

## Otrzymywanie i własności optyczne cienkich warstw układu ZnO-SnO<sub>2</sub>

### WSTĘP

Tlenki ZnO i SnO<sub>2</sub> są półprzewodnikami typu n z szeroką przerwą wzbronioną wynoszącą odpowiednio 3.3 eV i 3.4 eV. Domieszkowane wykazują wysokie przewodnictwo elektryczne przy zachowaniu dużej przezroczystości w całym zakresie widzialnym [1]. Związki te w postaci cienkich warstw znajdują szerokie zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych.

Od szeregu lat [2], [3] polikrystaliczne proszki ZnO i SnO<sub>2</sub> mieszane w różnych stosunkach wagowych wykorzystuje się do otrzymywania spieków ceramicznych. Spieki te posiadają nieliniowe charakterystyki prądowo-napięciowe, a opór ich można zmieniać w zakresie od 10<sup>3</sup> do 10<sup>10</sup> Ω cm zmieniając procentowy udział obu tlenków w spieku.

Dla układu tlenków ZnO-SnO<sub>2</sub> [4], [5] stwierdzono występowanie dwóch trwałych związków ZnSnO<sub>3</sub> i Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> o własnościach półprzewodnikowych. Ostatnio otrzymano kryształy związku Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> z fazy gazowej [6] i ciekłej [7] wykazujące własności półprzewodnikowe. Związek Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> okazał się przydatny jako materiał na czujniki do wykrywania obecności metanu [8].

Celem tej pracy jest otrzymanie cienkich warstw tlenkowych układu ZnO-SnO<sub>2</sub> techniką reaktywnego rozpylenia katodowego, badanie ich składu, struktury i własności optycznych.

## OTRZYMYWANIE, STRUKTURA I SKŁAD CIENKICH WARSTW

Szeroko rozpowszechniona obecnie technika rozpylania katodowego [ 9 ] pozwala na otrzymywanie cienkich warstw z różnych materiałów - metali, półprzewodników i dielektryków. Warstwy tlenków metali otrzymuje się ze spiekanych pod ciśnieniem tlenkowych katod rozpylając je w atmosferze gazu obojętnego techniką RF lub z katod metalicznych stosując rozpylanie DC w mieszaninie gazów zawierających tlen.

Warstwy tlenkowe otrzymywano w typowej aparaturze do katodowego rozpylania opisanej w pracy [ 10 ]. Katody wykonano z metalicznego cynku i cyny o czystościach 5N, ich skład podano w tabeli I. W pierwszym etapie prac wykonano szereg warstw tlenkowych prowadząc rozpylanie w atmosferze tlen-argon na podłoża umieszczone na stoliku podgrzewanym do temperatury 300°C, przy czym zmieniano takie parametry technologiczne jak skład atmosfery i napięcie rozpylania. Struktura warstw była badana metodą dyfrakcji rentgenowskiej Debye'a-Scherrera. We wszystkich przypadkach otrzymywano polikrystaliczne warstwy tlenkowe, które dla katod stopowych (od Nr 2 do Nr 7 w tabeli I) były mieszaniną tlenków, najczęściej z silnymi refleksami od  $\alpha$ -SnO i  $\beta$ -SnO i śladowymi refleksami pochodzącymi od  $Zn_2SnO_4$ . Ponadto warstwy te wykazywały teksturę, która uniemożliwiała prawidłową analizę fazową.

Przedstawione w dalszej części pracy wyniki dotyczyć będą badań warstw otrzymywanych w atmosferze tlenu na podłożach umieszczonych na chłodzonym wodą stoliku. Parametry rozpylania, przy których otrzymano warstwy, były następujące:

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| - napięcie rozpylania      | U = 1500 V                |
| - prąd                     | I = 50 mA                 |
| - ciśnienie                | p = $4 \times 10^{-4}$ Tr |
| - odległość katoda-podłoże | d = 30 mm                 |

Jako podłoża stosowano szkła Corning O211 i Corning 7059 o wymiarach 30x20x0,5 mm.

Rentgenowskie badania strukturalne warstw otrzymanych przy wyżej podanych warunkach wykazały, że warstwy otrzymane z katod o Nr 1 (100% Sn) i Nr 8 (100% Zn) posiadały drobno-polikrystaliczną strukturę  $\text{SnO}_2$  i  $\text{ZnO}$ , natomiast warstwy otrzymane z katod stopowych Sn-Zn (od Nr 2 do Nr 7 w tabeli I) o różnym składzie były amorficzne.

Przeprowadzone na mikrosondzie badania zawartości cynku i cyny pozwoliły określić stosunek atomowy  $(\text{Zn}/\text{Sn})_w$  w warstwach i porównać tę wartość z zawartością cynku i cyny w katodach, z których otrzymano warstwy. W tabeli I zestawiono skład procentowy i stosunek atomowy  $(\text{Zn}/\text{Sn})_k$  katod użytych do rozpylania, stosunek atomowy  $(\text{Zn}/\text{Sn})_w$  dla amorficznych warstw tlenkowych oraz szybkości nanoszenia warstw.

Tabela I

Skład katod			Charakterystyka warstw	
Nr	% wagowe	stosunek atomowy $(\text{Zn}/\text{Sn})_k$ w katodzie	stosunek atomowy $(\text{Zn}/\text{Sn})_w$ w warstwie	szybkość nanoszenia $\eta$ (Å/s)
1.	100%Sn	-	-	1.04
2.	25%Zn-75%Sn	0.60	0.22	1.03
3.	35.5%Zn-64.5%Sn	1.00	0.26	1.01
4.	40%Zn-60%Sn	1.21	0.24	0.92
5.	50%Zn-50%Sn	1.82	0.36	0.83
6.	52.4%Zn-47.6%Sn	2.00	0.37	0.78
7.	70%Zn-30%Sn	4.24	0.58	0.63
8.	100%Zn	-	-	0.44

Widać, że w wyżej wymienionych warunkach rozpylania najszybciej narastają warstwy tlenkowe z katody 100% Sn. Szybkość wzrostu warstwy z katody 100%Zn jest ponad 2 razy mniejsza. Szybkości wzrostu warstw z katod stopowych zawierają się pomiędzy wartościami szybkości wzrostu warstw

otrzymanych z katod cynowej i cynkowej. Szybkości te maleją ze wzrostem wartości stosunku  $(Zn/Sn)_k$  materiału katody. Wartość stosunku  $(Zn/Sn)_w$  dla warstw amorficznych jest znacznie niższa niż dla materiału katody, z której tę warstwę otrzymano. Z liniowego charakteru zależności pomiędzy stosunkiem  $(Zn/Sn)_w$  w warstwie a stosunkiem  $(Zn/Sn)_k$  w katodzie (rys. 1) można wyliczyć wartość współczynnika nachylenia krzywej  $\lambda$ , który dla warunków otrzymywania warstw w tej pracy wynosi 0.1. Zmniejszenie wartości  $(Zn/Sn)_w$  jest spowodowane słabym wbudowaniem się atomów Zn w warstwę, co można uzasadnić większą prężnością par cynku niż cyny w obszarze wyładowania jarzeniowego. Najwyższy ze stosunków  $(Zn/Sn)_w = 0.58$  w warstwie otrzymanej z katody, dla której  $(Zn/Sn)_k = 4.24$  (katoda 70%Zn-30%Sn), jest prawie o połowę mniejszy od wartości 1 i ponad 3 razy mniejszy od wartości 2 tych stosunków dla związków  $ZnSnO_3$  i  $Zn_2SnO_4$ . Taka obniżona wartość stosunku  $(Zn/Sn)_w$  niewystarczająca do utworzenia odpowiednich związków chemicznych przy niskiej temperaturze podłoża sprzyja powstawaniu struktur amorficznych.

## WŁASNOŚCI OPTYCZNE

### 1. Pomiar optyczne

Pomiary transmisji i odbicia przeprowadzono w niespolarzowanym świetle w temperaturze pokojowej na dwuzwiązkowym spektrofotometrze Zeiss UV-VIS w zakresie od  $1.3 \times 10^{-4}$  do  $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Pomiar odbicia wykonano stosując przystawkę odbiciową przystosowaną do spektrofotometru, w której kąt padania wiązki na próbkę był mniejszy niż  $4^\circ$ , dlatego w dalszych obliczeniach przyjęto zerowy kąt padania promienia świetlnego.

### 2. Obliczanie stałych optycznych

Do obliczenia stałych optycznych badanych warstw zastosowano metodę opisaną w pracy [11], uwzględniającą wpływ

rozpraszania światła na górnej powierzchni warstwy spowodowanego powierzchnicwą szorstkością i wpływ optycznej niejednorodności w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy. Równania (1):

$$\begin{aligned} R_{\text{exp}}(\lambda) - R(n_1, n_2, k, \lambda, d_w, \delta) &= 0 \\ T_{\text{exp}}(\lambda) - T(n_1, n_2, k, \lambda, d_w, \delta) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

gdzie:  $R_{\text{exp}}$ ,  $T_{\text{exp}}$  - eksperymentalne wartości odbicia i transmisji,

$n_1$  - współczynnik załamania przy górnej powierzchni warstwy,

$n_2$  - współczynnik załamania przy dolnej powierzchni warstwy,

$k$  - współczynnik ekstynkcji warstwy,

$d_w$  - grubość warstwy

przedstawione w pracy [ 11 ] wyprowadzono przy założeniu:

a) słabej absorpcji warstwy, tak że  $k^2 \ll (n_2^2 - n^2)$ ,  
gdzie:  $n$  - współczynnik załamania podłoża;

b) słabej optycznej niejednorodności warstwy danej przez zmianę  $n(z)$ , gdzie  $z$  - kierunek prostopadły do powierzchni warstwy, tzn. wewnętrzne odbicia na niejednorodnościach można zaniedbać biorąc pod uwagę jedynie wielokrotne odbicia na powierzchniach granicznych;

c) że wysokości nierówności na górnej powierzchni warstwy mają gaussowski rozkład ze średnią kwadratową  $\delta$ , przy czym spełniona jest nierówność  $\delta / \lambda \ll 1$ .

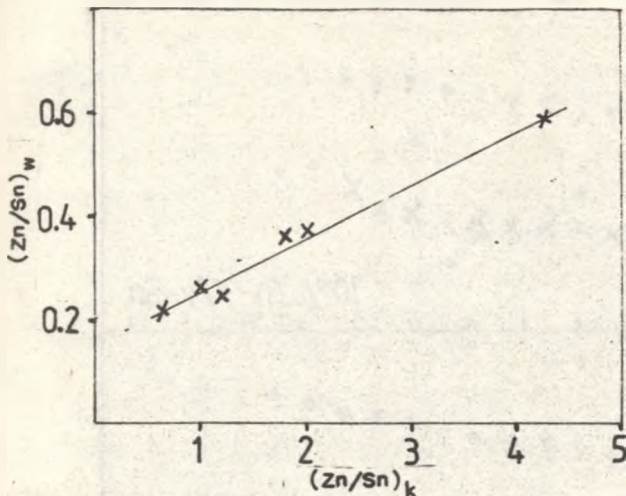
Miarą optycznej niejednorodności warstwy jest wartość różnicy  $n_2 - n_1$ . W obszarze silnej absorpcji przyjęto, że współczynnik załamania warstwy jest stały i równy  $n_2$ . Wartość parametru  $\delta$  wzięto z obliczeń w obszarze interferencyjnym. Wartość iloczynu  $\lambda d_w$ , gdzie  $\lambda$  jest współczynnikiem absorpcji, obliczono z równania (2):

$$(\langle T \rangle - T_{\text{exp}})^2 = 0 \quad (2)$$

gdzie:  $\langle T \rangle = (T_{\text{max}} + T_{\text{min}}) / 2$ ,  $T_{\text{max}}$  i  $T_{\text{min}}$  - wartości z górnej i dolnej obwiedni transmisji.

Zbliżona wartość stosunku  $(Zn/Sn)_w$  znalazła swoje odbicie

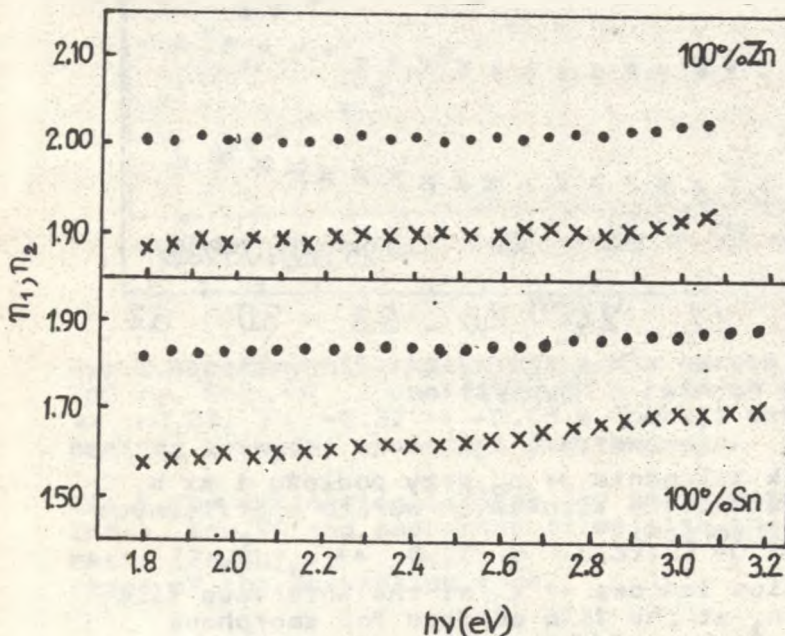
w niewiele różniących się wartościach współczynników  $n_2$ ,  $n_1$  i  $k$  badanych warstw. Na rys. 2 przedstawiono zależności  $n_2$  i  $n_1$  współczynników załamania, odpowiednio przy dolnej i górnej powierzchni warstwy, od energii dla warstw otrzymanych z katod o Nr 1 (100%Sn), Nr 2 (25%Zn-75%Sn), Nr 6 (52,4%Zn-47,6%Sn), Nr 7 (70%Zn-30%Sn) i Nr 8 (100%Zn). Wartości współczynników załamania przy podłożu dla warstw polikrystalicznych ZnO i Sn<sub>2</sub>O wynoszą odpowiednio 2.0 i 1.83 i są niższe od wartości współczynników załamania dla monokryształów tych związków, które wynoszą 2.1 i 2.0. Współczynniki załamania przy podłożu  $n_2$  dla warstw amorficznych z katod stopowych zawarte są w przedziale wartości od 2.05 do 2.1, natomiast odpowiednie współczynniki  $n_1$  przy górnej powierzchni warstwy są mniejsze i zmieniają się od 1.90 do 1.95. Dla obu typów warstw (polikrystaliczne i amorficzne) wystąpiła ta sama zależność współczynnika załamania  $n(z)$  w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy (zmniejszanie się współczynnika ze wzrostem grubości warstwy), co spowodowane jest warunkami nanoszenia warstw (oddziaływanie plazmy na powierzchnię rosnącej warstwy). Różnice  $n_2 - n_1$  są niewielkie dla wszystkich badanych warstw z wyjątkiem warstwy SnO<sub>2</sub>, dla której współczynnik  $n_1$  jest mniejszy od 1.7. Parametr  $\delta$  związany z nierównościami na górnej powierzchni warstwy był dla warstw polikrystalicznych jak i amorficznych prawie taki sam ze średnią wartością 12 nm. Współczynniki ekstynkcji  $k = k(h\nu)$  pokazano na rys. 3 dla warstw ZnO i SnO<sub>2</sub> - krzywe 1 i 8, otrzymanych odpowiednio z katod o Nr 1 i 8 oraz dla warstw amorficznych - krzywe 2, 6, 7, otrzymanych z katod o Nr 2, 6, 7. W obszarze poniżej krawędzi absorpcji podstawowej współczynniki  $k$  dla warstw amorficznych są o rząd wielkości mniejsze od wartości tych współczynników dla drobnopolikrystalicznych warstw ZnO i SnO<sub>2</sub>. Wyniki analizy współczynnika absorpcji dla kilku warstw amorficznych przedstawiono na rys. 4. Dobre dopasowanie uzyskano dla zależności  $\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_g)^2$  sto-



Rys.1. Stosunek atomowy  $(Zn/Sn)_w$  amorficznych warstw tlenkowych w funkcji stosunku atomowego  $(Zn/Sn)_k$  metalicznych katod stopowych Sn-Zn

Fig. 1. The atomic ratio  $(Zn/Sn)_w$  of amorphous oxide films as a function of atomic ratio  $(Zn/Sn)_k$  for various targets  $Zn_x Sn_{4-x}$

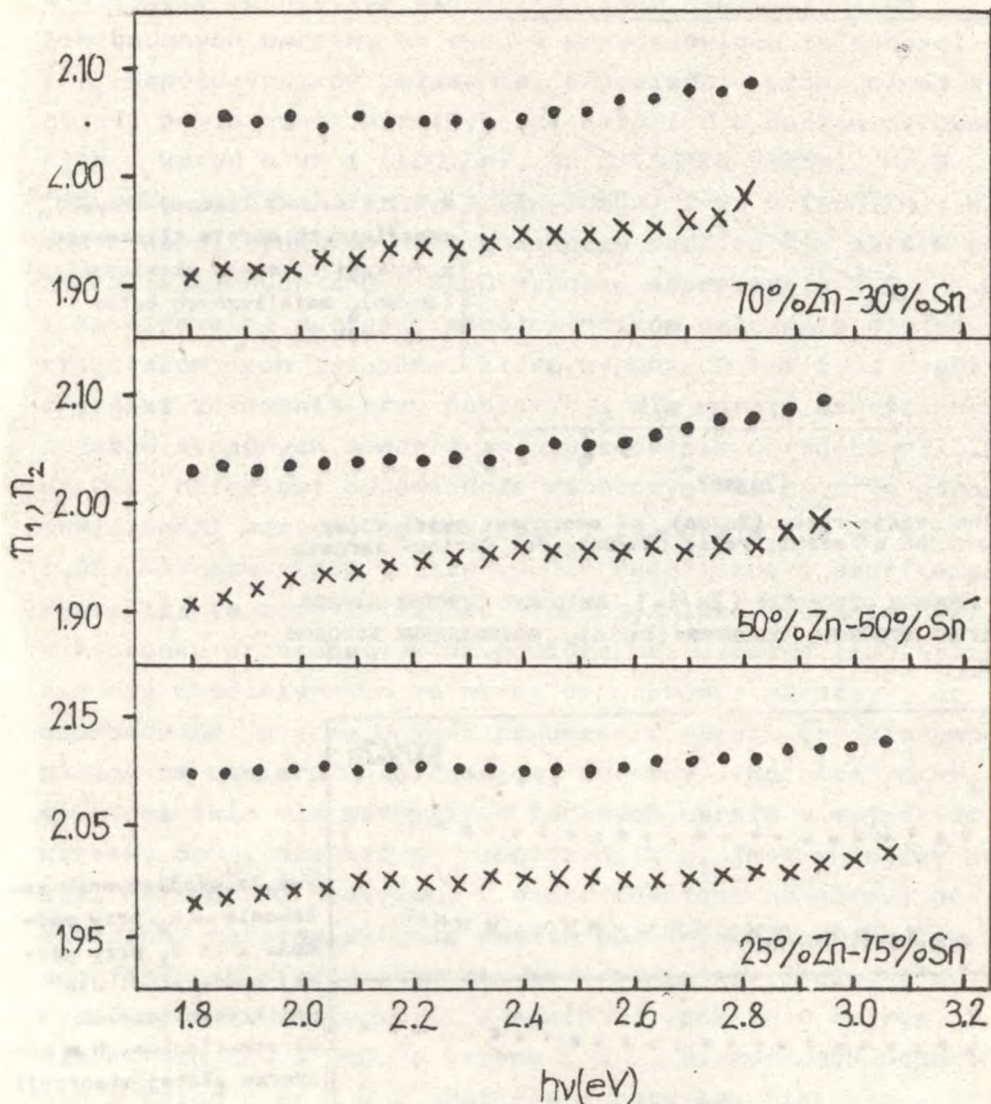
Рис. I. Атомное отношение  $(Zn/Sn)_w$  аморфных окисных пленок как функции атомного отношения  $(Zn/Sn)_k$  сплавленных катодов  $Zn_x Sn_{4-x}$ .



Rys. 2a. Współczynnik załamania  $n_2$  przy podłożu i  $n_1$  przy górnej powierzchni dla polikrystalicznych warstw tlenkowych w obszarze słabej absorpcji

Fig. 2a. The refraction indices  $n_2$  at the interface film-substrate and  $n_1$  at the film surface for polycrystalline oxide films in the region of interference fringes

Рис. 2a. Коэффициент преломления  $n_2$  при основе пленки и  $n_1$  при верхней поверхности для поликристаллических пленок в области слабой абсорбции

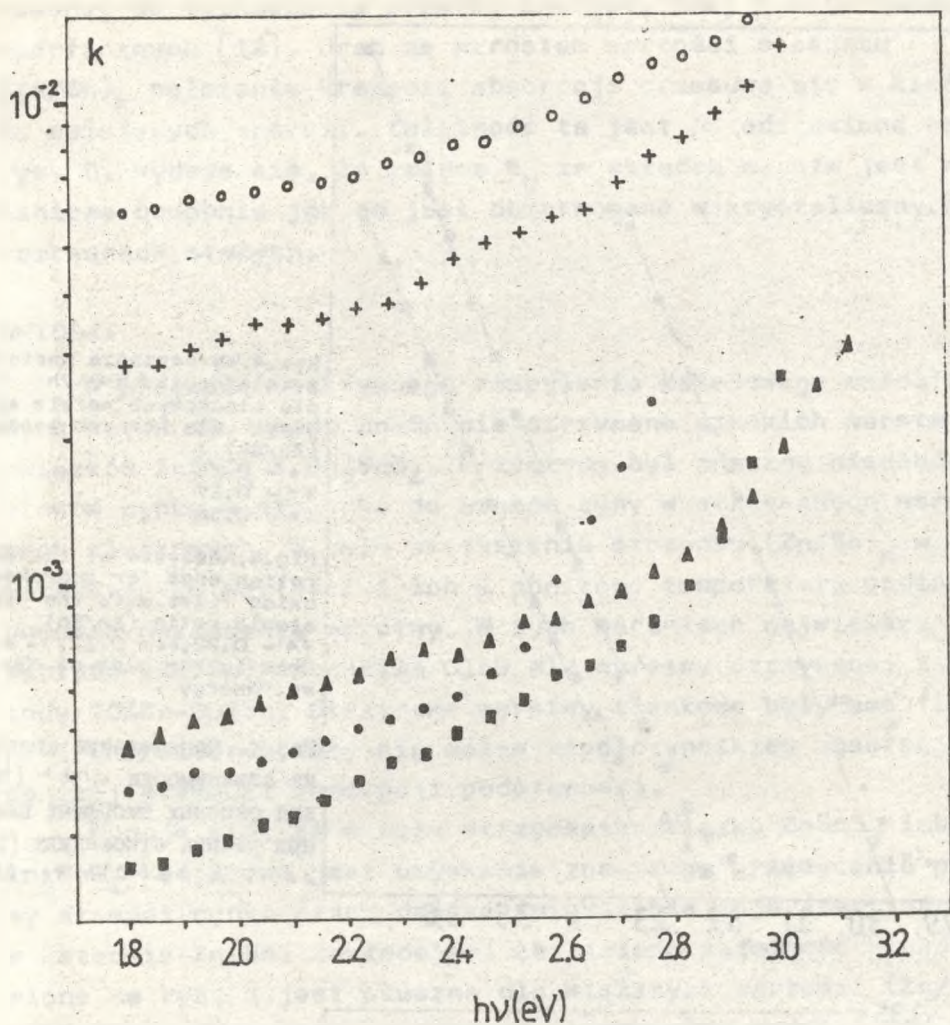


Rys.2b. Współczynnik załamania  $\bullet\bullet n_2$  przy podłożu i  $\times\times n_1$  przy górnej powierzchni dla tlenkowych warstw amorficznych w obszarze słabej absorpcji

Fig.2b. The refraction indices  $\bullet\bullet n_2$  at the interface film-substrate and  $\times\times n_1$  at the film surface for amorphous oxide films in the region of interference fringes

Рис.2б. Коэффициент преломления  $\bullet\bullet n_2$  при основе пленки и  $\times\times n_1$  при верхней поверхности для аморфных пленок в области слабой абсорбции

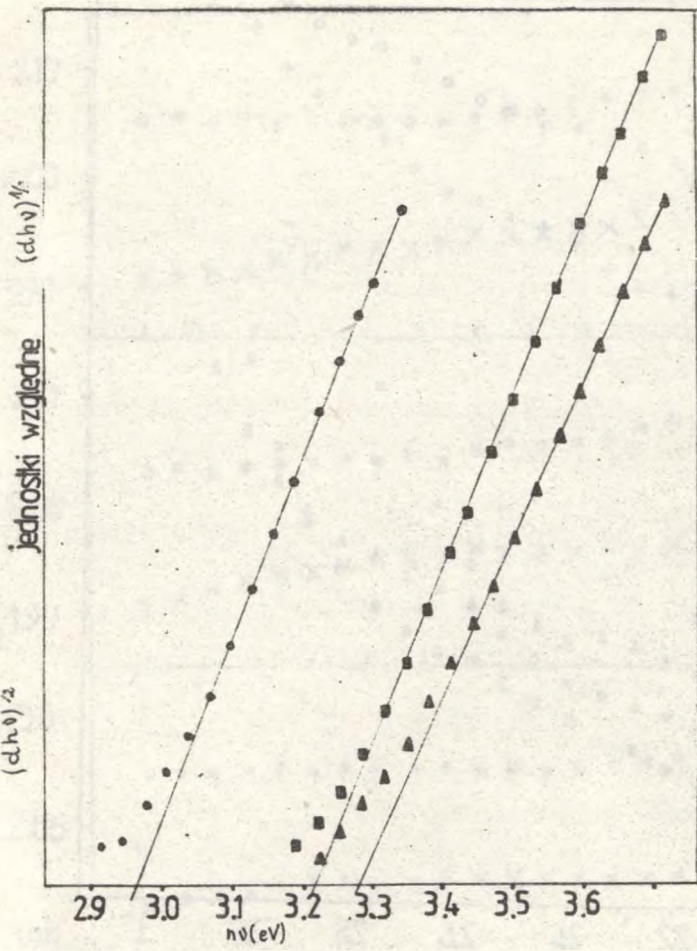




Rys.3. Współczynnik ekstynkcji  $k$  dla warstw polikrystalicznych  $ZnO$  ++,  $SnO_2$   $\circ\circ$ , i amorficznych o różnych stosunkach  $(Zn/Sn)_w$ :  $\Delta\Delta$  -0,22,  $\blacksquare\blacksquare$  -0,37  $\bullet\bullet$  -0,58 w funkcji energii w obszarze poniżej krawędzi absorpcji podstawowej.

Fig.3. The extinction indices for polycrystalline films:  $ZnO$  ++,  $SnO_2$   $\circ\circ$  and amorphous films with the various atomic ratio  $(Zn/Sn)_w$ :  $\Delta\Delta$  -0,22,  $\blacksquare\blacksquare$  -0,37,  $\bullet\bullet$  -0,58, in the energy range of the absorption edge

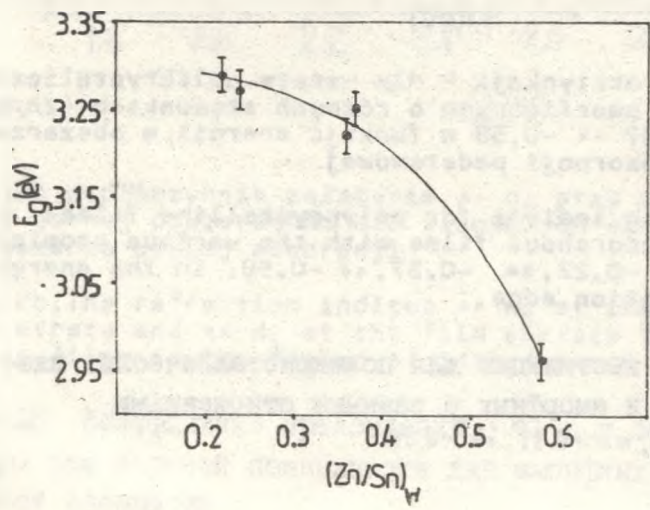
Рис.3. Коэффициент экстинкции для поликристаллических пленок  $ZnO$  ++,  $SnO_2$   $\circ\circ$  и аморфных с разными отношениями  $(Zn/Sn)_w$ :  $\Delta\Delta$  -0,22,  $\blacksquare\blacksquare$  -0,37,  $\bullet\bullet$  -0,58.



Rys.4. Wyznaczanie wartości  $E_g$  z zależności  $dhv \sim (hv - E_g)^2$  dla tlenkowych warstw amorficznych dla różnych stopów (Zn/Sn):  
 ▲▲ - 0.22  
 ■■ - 0.37  
 ●● - 0.58

Fig.4. Analysis of the absorption edge for amorphous oxide films with the various atomic ratio (Zn/Sn):  
 ▲▲ - 0.22, ■■ - 0.37, ●● - 0.58. Show is the plot of  $dhv \sim (hv - E_g)^2$  vs. energy

Рис.4. Определение значений  $E_g$  из зависимости  $dhv \sim (hv - E_g)^2$  для окисных аморфных пленок при разных отношениях  $(Zn/Sn)_w$ :  
 ▲▲ - 0.22, ■■ - 0.37, ●● - 0.58



Rys.5. Zmiana przerwy wzbronionej  $E_g$  w funkcji wartości  $(Zn/Sn)_w$  w amorficznych warstwach tlenkowych

Fig.5. The optical energy gap as a function of the atomic ratio (Zn/Sn)<sub>w</sub> for amorphous oxide films

Рис.5. Изменение запрещенного перерыва  $E_g$  как функции значения  $(Zn/Sn)_w$  в случае аморфных окисных пленок

sowanej do wyznaczania przerwy energetycznej w materiałach amorficznych [12]. Wraz ze wzrostem wartości stosunku  $(Zn/Sn)_w$  położenie krawędzi absorpcji przesuwają się w kierunku malejących energii. Zależność ta jest przedstawiona na rys. 5. Wydaje się, że zmiana  $E_g$  ze składem warstw jest nieliniowa podobnie jak to jest obserwowane w krystalicznych roztworach stałych.

## WNIOSKI

W procesie reaktywnego rozpylania katodowego metalicznych katod ze stopów Zn-Sn nie otrzymano cienkich warstw związków  $ZnSnO_3$  i  $Zn_2SnO_4$ . Przyczyną był znaczny niedobór atomów cynku w stosunku do atomów cyny w otrzymanych warstwach tlenkowych. W celu zwiększenia stosunku  $(Zn/Sn)_w$  w warstwach do wartości 1 lub 2 obniżono temperaturę podłoża podczas nakładania warstwy. W tych warunkach największa wartość  $(Zn/Sn)_w$  wynosiła 0.58 dla warstwy otrzymanej z katody 70%Zn-30%Sn. Otrzymane warstwy tlenkowe były amorficzne i charakteryzowały się małym współczynnikiem absorpcji poniżej krawędzi absorpcji podstawowej.

Wydaje się, że w celu otrzymania związku  $ZnSnO_3$  lub  $Zn_2SnO_4$  konieczne jest uzyskanie znacznego przesylenia plazmy atomami cynku przez dalsze zwiększenie jego zawartości w katodzie Zn-Sn. Zakładając, że liniowa zależność przedstawiona na rys. 1, jest słuszna dla większych wartości  $(Zn/Sn)_w$  i  $(Zn/Sn)_k$  udział cynku w katodach powinien wynosić 85% i 92% odpowiednio dla wartości  $(Zn/Sn)_w = 1$  i  $(Zn/Sn)_w = 2$ .

Pragnę podziękować prof. dr hab. A. Kisielowi za zainteresowanie pracą i dyskusję jej wyników.

Wpłynęło do Redakcji 30 września 1985r.

## Literatura

- [1] Chopra K.L., Major S., Pandys D.K., Thin Solid Films 102, 1 (1983).

- [2] Valejev H.S., Knjazev V.A., Elektrichestvo 4, 72 (1964).
- [3] Paria M.K., Mati H.S., J.Mater.Sci. 18, 2101 (1983).
- [4] Coffen W.W., J.Am.Ceram.Soc. 36, 207 (1953).
- [5] Filippova N.A., Savina E.V., Korosteleva V.A., Zh.Neorg. Chim. 5, 1423 (1960).
- [6] Yoshida R., Yoshida Y., Yamai I., Kodaira K., Matsushita T., J.Cryst.Growth 36, 181 (1976).
- [7] Shimada S., Kodaira K., Matsushita T., J.Cryst. Growth. 59, 662 (1982).
- [8] Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 8170,45 (Cl.G01 N27/12).
- [9] Maisse L.L., Gland R., Handbook of Thin Films Technology, Mc.Graw Hill Book Company 1970.
- [10] Jachimowski M., Leja E., Szczeklik J., Zesz.Nauk.AGH 207,71 (1969).
- [11] Szczyrbowski J., Czapla A., J.Phys. D12, 1737 (1979).
- [12] Mott N.F., Davis E.A., Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Calrendon Press, Oxford 1971.

H. Czternastek

Preparation and optical properties of  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  thin films.

ABSTRACT

The amorphous  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  thin films were obtained by dc reactive sputtering of alloy targets  $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}$ . The atomic ratio  $(\text{Zn}/\text{Sn})_w$  was determined for films prepared from various targets. Optical constants  $n$  and  $k$  were calculated from the optical transmission and reflection spectra in visible region. Using the McLean method of analysis the absorption curves the optical energy gap have been estimated.

Г. Четрнастек

Приготовление и оптические свойства тонких пленок

РЕЗЮМЕ

Методом реактивного распыления сплавных катодов  $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}$  были получены аморфные окисные пленки системы  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ . Автором определено атомное отношение  $(\text{Zn}/\text{Sn})_w$  пленок, полученных с разных катодов. На основе спектров отражения и трансмиссии в видимой области были вычислены также оптические постоянные  $n$  и  $k$  как функции длины волны  $\lambda$ . Методом McLeana оценено значение оптического энергетического перехода.