

¹З.Ю. Готра, ²Дж. Тейт, ³Р. Кікінеші, ¹З.А. Дутчак, ²А.А. Закутаєв,
¹Л.М. Ракобовчук, ²Б.М. Яворський

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра електронних приладів,

²Державний університет штату Орегон, (США),
 кафедра фізики,

³Державний університет штату Орегон, (США),
 кафедра матеріалознавства

СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОЗОРИХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ BaCuTeF

© Готра З.Ю., Тейт Дж., Кікінеші Р., Дутчак З.А., Закутаєв А.А.,
 Ракобовчук Л.М., Яворський Б.М., 2007

Z. Hotra, J. Tate, R. Kykyneshi, Z. Dutchak, A. Zakutaev,
 L. Rakobovchuk, B. Yavorsky

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF TRANSPARENT CONDUCTING BaCuTeF FILMS

© Hotra Z., Tate J., Kykyneshi R., Dutchak Z., Zakutaev A.,
 Rakobovchuk L., Yavorsky B., 2007

Методом імпульсного лазерного напилення отримано плівки BaCuTeF. Досліджено вплив температури відпалу на їхню структуру та оптичні властивості. У результаті досліджень показано можливість застосування BaCuTeF для отримання високоякісних прозорих електропровідних плівок р-типу.

BaCuTeF films were prepared by the pulsed laser deposition method. The influence of the annealing temperature on the structure and optical properties was investigated. As a result of this research the possible application of BaCuTeF for creating high-quality transparent conducting p-type thin films was shown.

Вступ

Усі матеріали, які є водночас оптично прозорими у видимому діапазоні спектра та достатньо електропровідні, можна поділити на три основні категорії: чисті дуже тонкі метали; високолеговані органічні полімери; леговані до виродження оксиди та халькогеніди з великою шириною забороненої зони [1]. Можливі застосування прозорих електропровідних матеріалів можна також розділити на: пасивні: енергоощадні вікна (основні матеріали для цієї технології – SnO₂, TiN, SnO₂ легований F); напівактивні: електроди для плоских дисплеїв, колекторні електроди сонячних елементів, електроди на вікнах літаків та автомобілів для розмороження (основні матеріали для цих технологій – ZnO, In₂O₃ легований Sn, SnO₂ легований F) [2]; активні: прозорі діоди та транзистори (основні матеріали – ZnO, Zn₂Sn₂O₅, In₂O₃ легований Sn) [3] Усі перелічені матеріали активно використовуються і є напівпровідниками n-типу. Тому великий інтерес становить розроблення методів отримання прозорих провідних матеріалів р-типу та покращання їхніх характеристик. Це відкриває можливості для створення нової галузі – прозорої електроніки.

Донедавна у літературі можна було знайти дуже невелику кількість робіт пов'язаних із розробленням методів отримання нових прозорих напівпровідників р-типу. Проте за останні декілька років ситуація істотно змінилася. Було отримано та досліджено плівки таких матеріалів,

як, наприклад, CuAlO_2 , CuSrO_2 [4, 5], ZnO легованийий Ni або Ga [6, 7]. Для отримання таких плівок сьогодні найчастіше використовують такі методи, як радіочастотне магнетронне напилення, електронно-променеве напилення та імпульсне лазерне напилення.

Методика отримання плівок

Тонкі прозорі електропровідні плівки р-типу BaCuTeF отримували за допомогою методу імпульсного лазерного напилення із подальшим відпалом. Метод лазерного напилення вибирали з міркувань можливості стехіометричного розпилення матеріалу[8].

Кристалічна ґратка матеріалу BaCuTeF , як і інших матеріалів групи BaCuQF ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), складається із послідовно розміщених шарів BaF і CuTe [9]. Відповідно як мішені використовували пресований порошок, який складався із BaF_2 - прозорого діелектрика та $\text{Cu}_x\text{Te}_{1-x}$ – металу.

Плівки BaCuTeF наносились на полікристалічну кварцову підкладку розміром $3 \times 3 \text{ см}$. Перед напиленням підкладка проходила тріступеневе очищення в ультразвуковій ванні. Для очищення використовували ацетон, метанол та деіонізовану воду. Крім того, після встановлення підкладки у вакуумну камеру її відпалювали при температурі 300°C для десорбції атмосферних газів, що могли знаходитися у поверхневому шарі полікристалічного кварцу. Для розпилення матеріалу мішені використовувався ексимерний KrF лазер із довжиною хвилі 248 нм . Густина потоку лазерного випромінювання на поверхні мішені під час напилення становила 1 Дж/см^2 . Для запобігання локальному перегріву і забезпечення рівномірності товщини плівки мішень, як і підкладка, оберталися. Плівка була напилена у вакуумі із залишковим тиском 10^{-6} Тор при відстані від мішені до підкладки 6 см . Для забезпечення необхідної товщини та рівномірності плівки напилення проводилось з частотою лазерних імпульсів 7 Гц протягом 238 хв . Напилення проводилося на підкладку при кімнатній температурі.

Внаслідок напилення було отримано тонку напівпрозору аморфну плівку зі слабким зеленувато-жовтуватим відтінком. Після цього підкладка з плівкою були розділені на 6 частин для проведення термічного відпалу і дослідження залежностей властивостей плівки від температури.

Методика структурних та оптичних досліджень

Для отримання кристалічної структури проводили відпал на установці для швидкого термічного відпалу в атмосфері аргону. Відпал було проведено при температурах $300, 400, 500, 550, 600$ і 700°C . Тривалість процесу відпалу становила 10 хв з попередньою прокачкою аргону при кімнатній температурі протягом 10 хв . і поступовим охолодженням після відпалу.

Товщина отриманих плівок була виміряна за допомогою профілометра.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися на апараті D-5000. Як джерело рентгенівського випромінювання використовували трубку з мідним анодом $\text{CuK}\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Реєстрація дифракційної картини проводилась в області кутів $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$.

Поверхню отриманих після відпалу плівок досліджували на атомному силовому мікроскопі.

Оптичні властивості плівок було досліджено за допомогою спектрометра із подвійним монохроматором і кремнієвим детектором. Плівки опромінювалися стабілізованою галогеновою лампою. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання та відбивання були зняті в діапазоні довжин хвиль $300-900 \text{ нм}$.

Результати експерименту та їх обговорення

Внаслідок відпалу плівки візуально незначно змінили свій вигляд – стали прозорішими і світлішими. Товщина плівок, які оброблялися при температурі меншій від 550°C , становила приблизно 150 нм і майже не залежала від температури. А для плівок, відпал яких проводився при вищих температурах, товщина різко зменшилася до $90-100 \text{ нм}$.

Як видно з рентгеноструктурних даних (рис. 1), плівки BaCuTeF , отримані при температурі відпалу 500°C , мають полікристалічну структуру на відміну від аморфної структури плівок, яка була отримана після напилення. При збільшенні температури відпалу до 550°C дифрактограма

різко змінюється. Порівняно із 500°C зменшується інтенсивність піків, що відповідають фазі BaCuTeF . Наявність різкого піку при 27° вказує на присутність у структурі плівки кристалів BaF_2 .

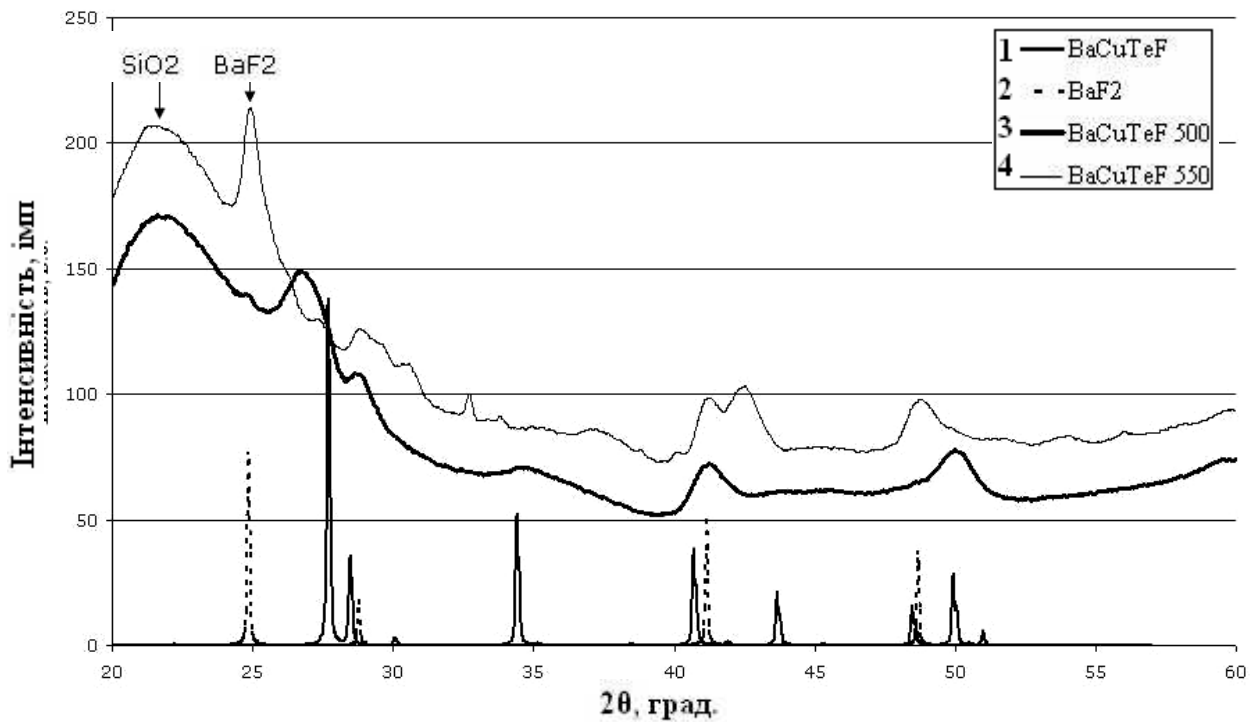


Рис. 1. Дифрактограми плівок: 1 – BaCuTeF (теоретичні дані [10]);
2 – BaF_2 (теоретичні дані); 3 – BaCuTeF , відпалених при температурі 500°C ;
4 – BaCuTeF , відпалених при температурі 550°C

Аналізуючи зображення плівок, отриманих за допомогою атомного силового мікроскопу (рис. 2 а, б), можна помітити наявність кристалів розміром ~ 100 нм. Отже, структура поверхні плівок, відпалених при 500°C , є дійсно полікристалічною. Цей факт підтверджує висновки, зроблені з рентгеноструктурного аналізу

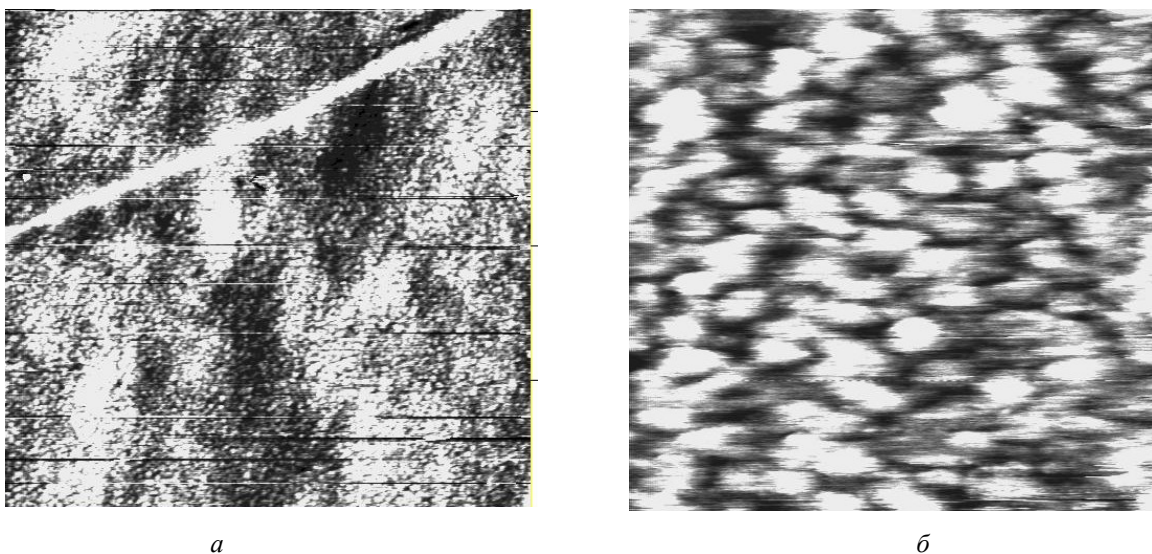


Рис. 2. Мікрофотографії, отримані за допомогою атомного силового мікроскопу:
а – площа сканування $10 \mu\text{m}^2$; б – площа сканування $1 \mu\text{m}^2$

Як показник прозорості плівок використовувався нормалізований коефіцієнт пропускання T_n із врахуванням втрат на відбивання. Він був розрахований за формулою $T_n = T / (1 - R)$, де T – коефіцієнт пропускання, R – коефіцієнт відбивання.

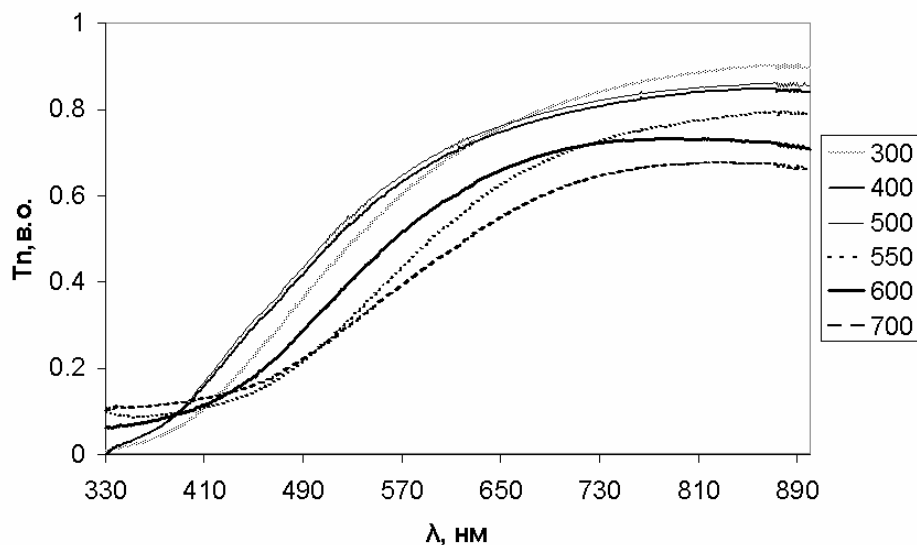


Рис. 3. Спектральні залежності нормалізованого коефіцієнта пропускання із врахуванням втрат на відбивання для плівок $BaCuTeF$, відпалених при різних температурах ($^{\circ}C$)

Як видно з рис. 3, прозорість у діапазоні 450–800 нм для плівок, відпалених при температурах, менших за $550^{\circ}C$, знаходиться у межах 70–80%. Для плівок, відпалених при температурах $550^{\circ}C$ і вище, прозорість є нижчою і знаходиться у межах 50–55% (рис. 3). Прозорість, можна припустити, зменшується за рахунок збільшення поглинання внаслідок утворення більш впорядкованих полікристалічних фаз, BaF_2 і Cu_xTe_{1-x} , у структурі $BaCuTeF$. Як відомо, Cu_xTe_{1-x} – метал. Це і є причиною збільшення поглинання. Крім того, внаслідок комп'ютерного аналізу отриманих даних, наведених на рис. 3, можна зробити висновок, що коефіцієнт заломлення плівок становить $\sim 2,3$ і в середньому мало залежить від довжини хвилі у видимому діапазоні.

Висновок

Методом імпульсного лазерного напилення отримані аморфні плівки $BaCuTeF$. Досліджено вплив температури відпалу на структуру та оптичні властивості плівок. У результаті рентгеноструктурних та спектроскопічних досліджень було виявлено:

1. При температурах відпалу від $300^{\circ}C$ до $500^{\circ}C$ плівки $BaCuTeF$ покращують свої структурні та оптичні властивості – стають полікристалічними і прозорішими.
2. Показник заломлення плівок $BaCuTeF$, відпалених при температурах від $300^{\circ}C$ до $700^{\circ}C$, мало залежить від довжини хвилі у видимому діапазоні.
3. Прозорість у діапазоні 450–800 нм для плівок $BaCuTeF$, відпалених при температурах, менших за $500^{\circ}C$, лежить у межах 70–80%. Підвищення температури відпалу до $550^{\circ}C$ і вище зменшує прозорість за рахунок утворення більш впорядкованих полікристалічних фаз BaF_2 і Cu_xTe_{1-x} , які безумовно впливають на оптичні властивості плівок.

Отже, можна зробити висновок, що отримані методом імпульсного лазерного напилення плівки $BaCuTeF$ із подальшим відпалом у атмосфері аргону при температурах 300 – $500^{\circ}C$ мають полікристалічну структуру, достатньо високу прозорість і можуть бути використані як високоякісні прозорі електропровідні плівки р-типу.

1. David C. Paine, Hyo-Young Yeom, Burag Yaglioglu. *Transpsrent conducting oxide materials and technology*. – Flexible Flat Panel Displays. – John Wiley & Sons, Ltd. – 2005. – P. 79–98. 2. Roy G.

Gordon. // *MRS Bulletin*. – 2000. – 8. – P. 52–57 3. Norris B. J., Wager J. F. // *Applied Physics Letters*. – 2003. – 82. – P. 733–735. 4. Kawazoe H. // *Kotai Butsuri*. – 1998. – 33. – P. 937. 5. Kawazoe H. // *Tomei Dodenmaku no Shintenkai*. – 1999. – P. 47. 6. Yamamoto T., Katayama-Yoshida H. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1999. – 38. – P. L166. 7. Katayama – Yoshida H., Nishimatsu T., Yamamoto T., Orita N. // *Materia*. – 1999. – 38 – P. 134. 8. McLaughlin M., Sakeek H. F., Maguire P. // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – 14. – P. 1865. 9. Yanagi H., Tate J. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – 82. – P. 2814. 10. Park C., Kykyneshi R., Tate J., Keszler D. // *J. Solid State Chem.* – 2007 – in press.

УДК 546:548.736

О.І. Заремба, Р.Є. Гладшевський

Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра неорганічної хімії

ВПЛИВ ЧАСТКОВИХ ЗАМІЩЕНЬ КОМПОНЕНТІВ НА КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ СПОЛУК СЕРІЇ $M_2Cu_2O_3-CuO_2$

© Заремба О.І., Гладшевський Р.Є., 2007

O.I. Zaremba, R.E. Gladyshevskii

THE INFLUENCE OF PARTIAL SUBSTITUTION ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE $M_2Cu_2O_3-CuO_2$ SERIES COMPOUNDS

© Zaremba O.I., Gladyshevskii R.E., 2007

Синтезовано шаруваті купрати серії $(Ca,Sr)_2Cu_2O_3-CuO_2$ з частковим заміщенням Ca та Sr на Gd, Dy, Er або Yb(Y). Методом рентгенівського дифракційного аналізу полікристалічних зразків виявлено, що розчинність рідкісноземельних металів у сполуці $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$ є обмеженою (до вмісту 2–4 атоми на формульну одиницю), як і Sb, Sn, In, Ge та Ga (до вмісту 0,24 атома на формульну одиницю). У структурі сполуки $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$ атоми Cu можна замінити на атоми Ni до складу $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$, тоді як при заміщенні на Co граничним є склад $(Ca_6Sr_8)Cu_{18}Co_6O_{41}$, при якому спостерігається ущільнення атомних шарів у структурі та видовження ланцюгів квадратів CuO_4 .

The layered cuprates of $(Ca,Sr)_2Cu_2O_3-CuO_2$ series with partial substitution of Ca and Sr by Gd, Dy, Er or Yb(Y) were obtained. X-ray powder diffraction analysis indicated that solubility of rare-earth metals in $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$ compound is limited (up to 2-4 atoms per unit cell), as well as Sb, Sn, In, Ge and Ga (up to 0,24 atom per unit cell). The Cu atoms in the structure of $(Ca_6Sr_8)Cu_{24}O_{41}$ compound can be replaced by Ni atoms up to composition $(Ca_6Sr_8)Cu_{23}Ni_1O_{41}$, whereas at substitution by Co the limited composition is $(Ca_6Sr_8)Cu_{18}Co_6O_{41}$, where the compression of the atomic layers and extension of chains of CuO_4 squares take place.

Вступ

Сполуки гомологічної серії $M_2Cu_2O_3-CuO_2$ є складними оксидами із структурами, спорідненими до структур високотемпературних надпровідників. Після відкриття першого представника цієї серії у 1988 році [1] і до сьогодні ці сполуки розглядають як перспективні надпровідники. Їхні