

УДК 684.4.05
doi:10.21685/2307-5538-2021-3-9

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ

Т. О. Зинченко¹, Е. А. Печерская², Г. В. Козлов³,
В. И. Кондрашин⁴, Ю. А. Вареник⁵, В. С. Александров⁶

^{1,2,3,5,6} Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

⁴ ООО «Парадигма», Пенза, Россия

¹ scar0243@gmail.com, ² pea1@list.ru, ³ gvkl17@yandex.ru,

⁴ vlad_kondrashin@mail.ru, ⁵ yurik_ru@mail.ru, ⁶ vsalexrus@gmail.com

Аннотация. *Актуальность и цели.* Целью исследования является анализ влияния параметров раствора на электрофизические параметры прозрачных проводящих оксидов при их синтезе методом спрей-пиролиза. *Материалы и методы.* В рассмотренной технологии синтеза прозрачных проводящих оксидов спрей-пиролизом использован метод гидролиза растворов хлорного олова удобен для апробации и подбора количества и вида легирующих добавок к SnO₂. Образование пленки оксида осуществляется на нагретой поверхности подложки посредством поверхностного гидролиза хлорида металла. *Результаты.* Показано, что на один из важных параметров качества прозрачных проводящих оксидов (удельное сопротивление, а следовательно, и проводимость) существенное влияние оказывают характеристики раствора (объем, примесь и ее концентрация, прекурсоры и их концентрация). *Выводы.* Результаты экспериментов и их анализ подтвердили, что с целью снижения поверхностного сопротивления ППО необходимо увеличить объем раствора, концентрацию примеси сурьмы, концентрацию прекурсоров. Атомы сурьмы, замещающая атомы олова в решетке, являются донорами и приводят к образованию избыточных свободных электронов и повышению проводимости.

Ключевые слова: параметры раствора, пентагидрат тетрахлорид олова, трихлорид сурьмы, прекурсор, примесь, удельное сопротивление, проводимость

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90044.

Для цитирования: Зинченко Т. О., Печерская Е. А., Козлов Г. В., Кондрашин В. И., Вареник Ю. А., Александров В. С. Анализ влияния характеристик раствора на электрофизические параметры прозрачных проводящих оксидов // Измерения. Мониторинг. Управление. Контроль. 2021. № 3. С. 73–79. doi:10.21685/2307-5538-2021-3-9

ANALYSIS OF THE EFFECT OF SOLUTION CHARACTERISTICS ON THE ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDES

T.O. Zinchenko¹, E.A. Pecherskaya², G.V. Kozlov³,
V.I. Kondrashin⁴, Yu.A. Varenik⁵, V.S. Alexandrov⁶

^{1,2,3,5,6} Penza State University, Penza, Russia

⁴ Paradigm LLC, Penza, Russia

¹ scar0243@gmail.com, ² pea1@list.ru, ³ gvkl17@yandex.ru,

⁴ vlad_kondrashin@mail.ru, ⁵ yurik_ru@mail.ru, ⁶ vsalexrus@gmail.com

Abstract. *Background.* The aim of the study is to analyze the effect of the solution parameters on the electrophysical parameters of transparent conducting oxides during their synthesis by spray pyrolysis. *Materials and methods.* In the considered technology for the synthesis of transparent conductive oxides by spray pyrolysis, the method of hydrolysis of solutions of chlorine tin is used. It is convenient for testing and selecting the amount and type of alloying additives to SnO₂. The formation of the oxide film is carried out on the heated surface of the substrate by surface hydrolysis of metal chloride. *Results.* It is shown that one of the important quality parameters of transparent conducting oxides (resistivity, and hence conductivity) is significantly affected by the characteristics of the solution (volume, impurity and its concentration, precursors and their concentration). *Conclusions.* The results of the experiments and their analysis confirmed

that in order to reduce the surface resistance of PPO, it is necessary to increase the volume of the solution, the concentration of antimony impurities, and the concentration of precursors. Antimony atoms, replacing tin atoms in the lattice, are donors and lead to the formation of excess free electrons and an increase in conductivity.

Keywords: solution parameters, tin tetrachloride pentahydrate, antimony trichloride, precursor, impurity, resistivity, conductivity

Acknowledgments: the research was carried out with the financial support of the RFBR as part of a scientific project № 20-38-90044.

For citation: Zinchenko T.O., Pecherskaya E.A., Kozlov G.V., Kondrashin V.I., Varenik Yu.A., Alexandrov V.S. Analysis of the effect of solution characteristics on the electrophysical parameters of transparent conductive oxides. *Izmereniya. Monitoring. Upravlenie. Kontrol' = Measurements. Monitoring. Management. Control.* 2021;(3):73–79. (In Russ.). doi:10.21685/2307-5538-2021-3-9

Введение

В работах [1–4] показано, что метод спрей-пиролиза позволяет синтезировать прозрачные проводящие оксиды (ППО) без применения вакуума. Кроме того, указанный метод имеет преимущества по технико-экономическим показателям, поскольку при меньших затратах на производство показатели качества прозрачных проводящих пленок не ухудшаются. В то же время распространение технологии спрей-пиролиза в промышленном производстве сталкивается с проблемой влияния множества факторов различной природы на свойства прозрачных проводящих оксидов. В частности, в статье [4] описаны результаты применения инструментов контроля качества к описанию влияния технологических режимов (температура нагрева подложки; расстояние от подложки до распылителя; геометрические параметры подложки; давление распылителя; объем раствора; скорость распыления раствора) на электрофизические, а также оптические и морфологические параметры синтезированных ППО.

В работе [5] представлены основные модели взаимосвязей между технологическими режимами и свойствами ППО:

- модель взаимосвязи между технологическими режимами спрей-пиролиза и свойствами ППО в виде ориентированного графа;
- математическая модель, описывающая влияние факторов на свойства ППО в виде системы дифференциальных уравнений;
- аналитические модели на основе регрессионного и корреляционного анализа зависимостей свойств оксидов от технологических параметров.

Экспериментальные исследования влияния объема раствора, концентрации примеси и прекурсоров на проводимость оксидов

В экспериментальных исследованиях применен раствор на основе прекурсоров – пентагидрат тетрагидрид олова и трихлорид сурьмы. Формирование оксидной пленки происходит за счет поверхностного гидролиза хлорида металла на нагретой поверхности подложки.

В данной статье детально рассмотрены функциональные зависимости электрофизических параметров ППО от объема раствора, а также концентрации прекурсоров (рис. 1–6).

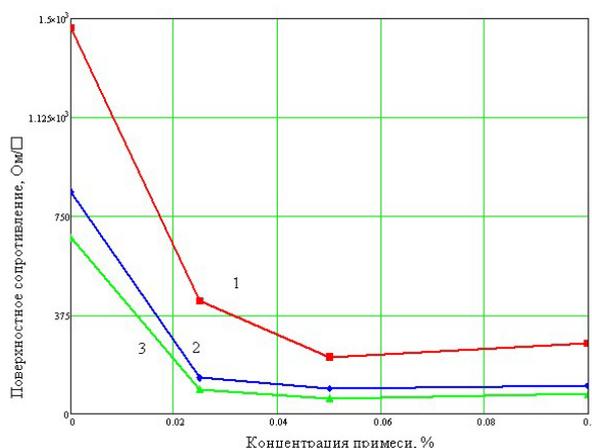


Рис. 1. Влияние концентрации примеси на поверхностное сопротивление ППО при разных значениях объема раствора V :
1 – объем раствора $V = 5$ мл; 2 – объем раствора $V = 10$ мл; 3 – объем раствора $V = 15$ мл

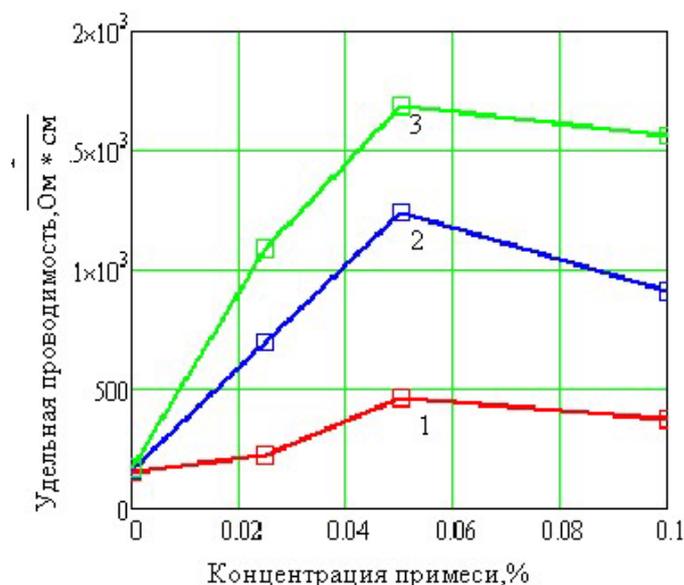


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости от концентрации примеси при разных значениях объема раствора V :

1 – объем раствора $V = 5$ мл; 2 – объем раствора $V = 10$ мл; 3 – объем раствора $V = 15$ мл

Результаты экспериментов (рис. 2) показывают, что с целью снижения поверхностного сопротивления ППО необходимо увеличить объем раствора, концентрацию примеси сурьмы, концентрацию прекурсоров. Атомы сурьмы, замещая атомы олова в решетке, являются донорами и приводят к образованию избыточных свободных электронов. Свыше определенного значения концентрации легирования наблюдается следующее: избыточные атомы сурьмы не занимают правильные позиции в решетке. Ввиду этого происходит нарушение структуры и, как следствие, увеличение поверхностного сопротивления.

Согласно графикам, представленным на рис. 3, удельное сопротивление снижается с ростом примеси, что также объясняется увеличением числа свободных электронов.

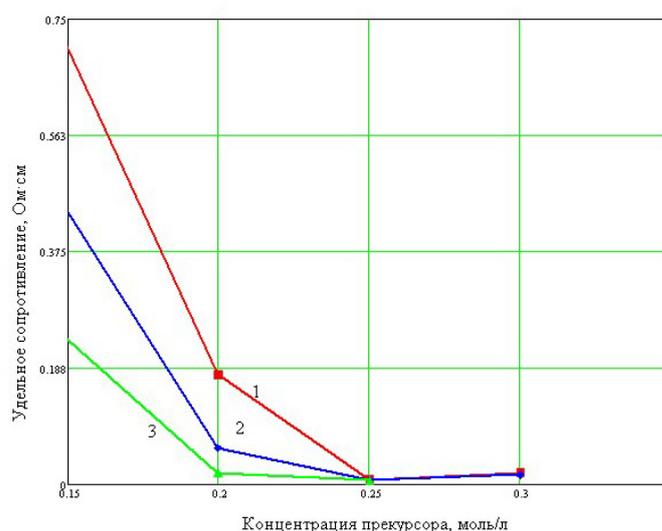


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от концентрации прекурсора при разных значениях объема раствора V :

1 – объем раствора $V = 5$ мл; 2 – объем раствора $V = 10$ мл; 3 – объем раствора $V = 15$ мл

С увеличением концентрации примеси, начиная с определенного значения, подвижность носителей заряда уменьшается (см. рис. 4), поскольку при этом возрастает рассеяние носителей заряда, приводящее к снижению подвижности.

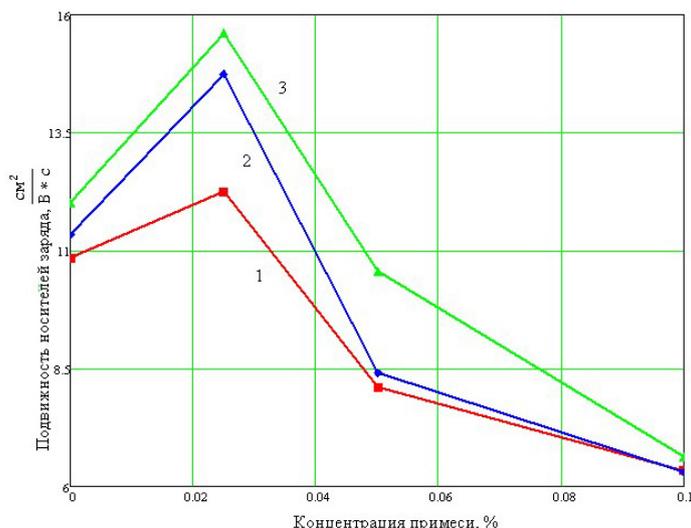


Рис. 4. Влияние концентрации примеси на подвижность носителей заряда при разных значениях объема раствора V :
1 – объем раствора $V = 5$ мл; 2 – объем раствора $V = 10$ мл; 3 – объем раствора $V = 15$ мл

На рис. 5 представлена зависимость длины свободного пробега от концентрации примеси. В результате при введении примеси до $0,05\%$ идет рост, в дальнейшем при увеличении процента легирования происходит понижение показателя. Это связано прежде всего с тем, что при концентрации примеси выше $0,05\%$ происходит нарушение структуры из-за большого количества примесных атомов, что приводит к рассеянию носителей заряда, что в свою очередь сказывается на длине свободного пробега.

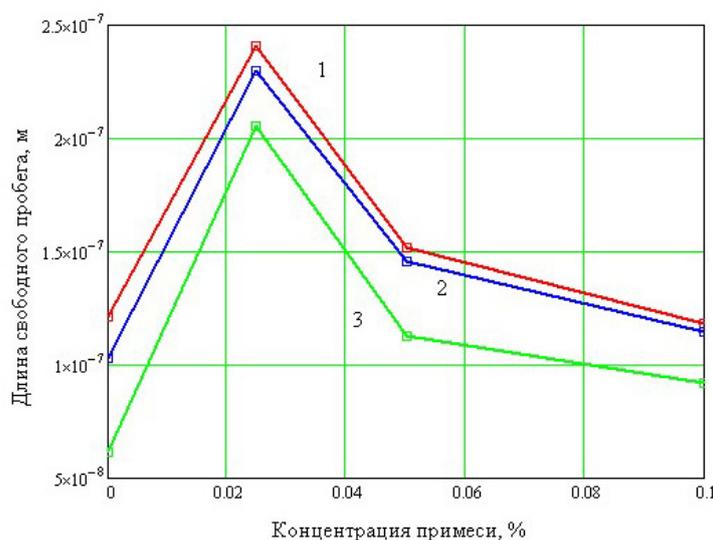


Рис. 5. Влияние концентрации примеси на длину свободного пробега при разных значениях объема раствора V :
1 – объем раствора $V = 5$ мл; 2 – объем раствора $V = 10$ мл; 3 – объем раствора $V = 15$ мл

Концентрация носителей заряда увеличивается с увеличением концентрации примеси сурьмы (рис. 6). Сурьма может находиться в состояниях Sb^{5+} или Sb^{3+} . При внесении в пленку сурьмы (Sb^{5+}) в качестве примеси атомы олова (Sn^{4+}) замещаются сурьмой в решетке [13]. В этом случае атомы сурьмы являются донорами, что приводит к появлению избыточных электронов и повышению концентрации носителей.

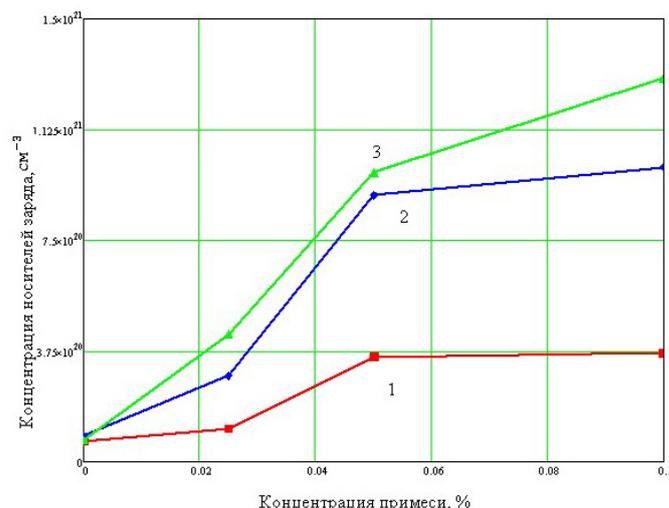


Рис. 6. Влияние концентрации примеси на объемную концентрацию носителей заряда при разных значениях объема раствора V :
 1 – объем раствора $V = 5$ мл; 2 – объем раствора $V = 10$ мл; 3 – объем раствора $V = 15$ мл

Заключение

Анализ зависимостей электрофизических параметров от концентрации примеси, концентрации прекурсора, объема раствора позволил установить следующие закономерности влияния факторов на технологические режимы синтеза ППО методом спрей-пиролиза с заданными свойствами:

- при увеличении концентрации примеси наблюдается снижение поверхностного сопротивления (рост проводимости);
- увеличение объема раствора способствует снижению поверхностного сопротивления;
- при увеличении концентрации легирования сурьмой имеет место повышение проводимости ППО, однако при превышении определенного значения концентрации примеси избыточные атомы сурьмы не занимают правильные позиции в решетке, что приводит к нарушению структуры, а следовательно, к снижению проводимости.

Список литературы

1. Зинченко Т. О., Печерская Е. А., Кондрашин В. И. [и др.]. Анализ факторов, влияющих на электрофизические свойства прозрачных проводящих покрытий // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. 2021. № 1. С. 64–72.
2. Печерская Е. А., Зинченко Т. О., Кравцов А. Н. [и др.]. Разработка технологии спрей-пиролиза для синтеза прозрачных проводящих покрытий на основе диоксида олова // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. 2020. № 4. С. 92–103.
3. Зинченко Т. О., Печерская Е. А., Кондрашин В. И. [и др.]. Анализ электрофизических параметров пленок прозрачных проводящих оксидов // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. 2020. № 1. С. 73–80.
4. Зинченко Т. О., Печерская Е. А., Печерский А. В. [и др.]. Анализ параметров качества технологического процесса синтеза прозрачных проводящих оксидов // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. 2020. № 2. С. 100–109.
5. Печерская Е. А., Зинченко Т. О., Антипенко В. В. [и др.]. Моделирование взаимосвязей технологических режимов и свойств оксидного покрытия, синтезированного методом спрей-пиролиза // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. 2020. № 3. С. 69–77.
6. Шамин А. А., Николаев К. О., Печерская Е. А., Купцов А. Н. Методики получения и исследование функциональных слоев солнечных элементов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2017. № 2. С. 279–286.
7. Dudnik E. V., Lakiza S. N., Tishchenko Y. S. [et al.]. Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials // Powder Metall. Met. 2014. Vol. 53. P. 303–311.

References

1. Zinchenko T.O., Pecherskaya E.A., Kondrashin V.I. [et al.]. Analysis of factors affecting the electrophysical properties of transparent conductive coatings. *Izmerenie. Monitoring. Upravlenie. Kontrol' = Measurement. Monitoring. Management. Control.* 2021;(1):64–72. (In Russ.)
2. Pecherskaya E.A., Zinchenko T.O., Kravtsov A.N. [et al.]. Development of spray pyrolysis technology for the synthesis of transparent conductive coatings based on tin dioxide. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Tekhnicheskie nauki = University proceedings. Volga region. Engineering sciences.* 2020;(4):92–103. (In Russ.)
3. Zinchenko T.O., Pecherskaya E.A., Kondrashin V.I. [et al.]. Analysis of electrophysical parameters of transparent conductive oxide films. *Izmerenie. Monitoring. Upravlenie. Kontrol' = Measurement. Monitoring. Management. Control.* 2020;(1):73–80. (In Russ.)
4. Zinchenko T.O., Pecherskaya E.A., Pecherskiy A.V. [et al.]. Analysis of the quality parameters of the technological process of synthesis of transparent conductive oxides. *Izmerenie. Monitoring. Upravlenie. Kontrol' = Measurement. Monitoring. Management. Control.* 2020;(2):100–109. (In Russ.)
5. Pecherskaya E.A., Zinchenko T.O., Antipenko V.V. [et al.]. Modeling of the interrelationships of technological modes and properties of an oxide coating synthesized by spray pyrolysis. *Izmerenie. Monitoring. Upravlenie. Kontrol' = .* 2020;(3):69–77. (In Russ.)
6. Shamin A.A., Nikolaev K.O., Pecherskaya E.A., Kuptsov A.N. Methods of obtaining and studying the functional layers of solar cells. *Modeli, sistemy, seti v ekonomike, tekhnike, prirode i obshchestve = .* 2017;(2):279–286. (In Russ.)
7. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Tishchenko Y.S. [et al.]. Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials. *Powder Metall. Met.* 2014;53:303–311.

Информация об авторах / Information about the authors

Тимур Олегович Зинченко

аспирант,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: scar0243@gmail.com

Timur O. Zinchenko

Postgraduate student,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Екатерина Анатольевна Печерская

доктор технических наук, доцент,
заведующий кафедрой информационно-
измерительной техники и метрологии,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: peal@list.ru

Ekaterina A. Pecherskaya

Doctor of technical sciences, associate professor,
head of sub-department of information
and measuring equipment and metrology,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Геннадий Васильевич Козлов

доктор технических наук, профессор,
директор Политехнического института,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: gvk17@yandex.ru

Gennady V. Kozlov

Doctor of technical sciences, professor,
director of the polytechnic institute,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Владислав Игоревич Кондрашин

генеральный директор
ООО «Парадигма»
(Россия, г. Пенза, ул. Кирова, 51)
E-mail: vlad_kondrashin@mail.ru

Vladislav I. Kondrashin

General director,
LLC "Paradigma"
(51 Kirova street, Penza, Russia)

Юрий Александрович Вареник

кандидат технических наук, доцент,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: yurik_ru@mail.ru

Yuriy A. Varenik

Candidate of technical sciences, associate professor,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Владимир Сергеевич Александров

студент,

Пензенский государственный университет

(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: vsalexrus@gmail.com

Vladimir S. Alexandrov

Student,

Penza State University

(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов /

The authors declare no conflicts of interests.

Поступила в редакцию/Received 21.09.2021

Поступила после рецензирования/Revised 28.09.2021

Принята к публикации/Accepted 29.09.2021