Химикотехнологичен и металургичен университет департамент по физико-математични и

ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ

КАТЕДРА "ФИЗИКА"

инж. Веселин Вълков Желев

ТЪНКИ СЛОЕВЕ ОТ SnO₂ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В ПОЗИЦИОННОЧУВСТВИТЕЛНИ ФОТОДЕТЕКТОРИ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен "доктор" по научна специалност 4.1. Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Научен ръководител: Проф. д-р инж. Пламен Петков

Научно жури:

- 1. Доц. д-р Ружа Харизанова –председател, рецензент
- 2. Проф. дфн Дориана Малиновска рецензент
- 3. Проф. д-р инж. Пламен Петков
- 4. Доц. д-р Ирина Стамболова
- 5. Доц. д-р Георги Авдеев

Дисертационният труд е написан на 116 страници, съдържа 57 фигури и 12 таблици. Цитирани са 102 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра ".Физика", състояло се на 18.03.2019.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 25.07.2019 от 10.00 часа в Заседателна зала 210, етаж 2, сграда "А" на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на XTMУ и в отдел "Научни дейности", стая 406, етаж 4, сграда "А" на XTMУ.

въведение

В създаването на прибори на основата на тънкослойни материали голям интерес се проявява към тънките прозрачни електропроводящи слоеве от метални оксиди и в частност към слоевете от SnO₂. В зависимост от състава и легиращите добавки в тях, те изменят в широк диапазон електричното си съпротивление и оптичните си характеристики, с което удовлетворяват изискванията за разнообразни приложения.

В резултат на отклонения в стехиометричния състав и легирането със съответни примеси, слоевете придобиват високо пропускане във видимата област на спектъра, високо отражение в близката инфрачервена област и голяма почти метална проводимост. Това уникално съчетаване на тези оптични и електрични свойства позволяват тези слоеве да се използват в технологията на слънчеви елементи като прозрачен електрод, като функционален материал за оптоелектронни прибори, антирефлексни покрития, електроди в течно-кристални индикатори и дисплеи. В последно време интересът към тях силно нараства и във връзка със създаването на сензори, фото- и електролуминисцентни прибори. Особено перспективни и с възможности за широко приложение се явяват позиционночувствителните фотодетектори (ПЧФ), действието на които се основава на латералния фотоефект. Тези прибори ca със структура ,,полупроводник-тънък диелектрик-прозрачен проводящ слой", като например: "Si-SiO₂-метален оксид". Основно изискване към металоксидния слой в тези структури е много висока електропроводимост (близка до металната) и високо оптично пропускане във видимата област на спектъра (над 80%).

Понастоящем най-високо оптично пропускане и най-ниско електрично съпротивле е постигнато при слоевете от In₂O₃. Индият обаче е скъп и рядък елемент, което налага търсенето на алтернатива. В този аспект подходящ се явява SnO₂. Прозрачните проводящи слоеве от SnO₂ се

3

доближават по електрични и оптични параметри до тези на In_2O_3 , с предимството че SnO_2 слоевете са химически резистентни към атмосферни влияния, притежават голяма механична здравина и термична устойчивост и много добра адхезия към стъклени , кварцови, силициеви и керамични подложки. Всичко това обяснява големия научен интерес в последно време към методите и технологиите за получаване и приложение на прозрачните проводящи слоеве от SnO_2 . От използваните методи най подходящ е методът на спрей пиролизата (SP). Той се характеризира с опростено оборудване (липса на вакуумни системи), възможност за отлагане на слоеве върху сравнително голями площи, при прецизен контрол на технологичните параметри, възможност за лесно легиране, както и използването на достъпни и евтини изходни материали и легиращи съединения.

Използването на тънки слоеве от SnO₂ като елемент от структурата на позиционно чувствителен фотодетектор стимулира научните изследвания в следните посоки:

Изследвания за получаване на много тънки слоеве с дефинирани структура, състав и електрофизични свойства, хомогенни по дебелина и с много добра адхезия към силициеви и стъклени повърхности. Важени моменти от тези изследвания са създаването на подходящи апаратура и технология за отлагането на чисти слоеве от SnO₂ и легирането на слоевете цел постигане на нужните за сензора висока прозрачност С И електропроводимост. Тези свойства за други приложения на слоевете съгласно литературни данни се постигат чрез легиране с антимон или флуор. Заместването на калая в кристалната решетка на SnO₂ с антимон обаче, създава структурни дефекти, поради значителното несъответствие на йонните им радиуси, водещо до влощаване на прозрачността. Освен това ниски стойности на електричното съпротивление се постигат при слоеве със значителна дебелина /над 300nm/, което също влошава прозлачността.

4

Относно използването на флуор като легиращ примес съществуват също проблеми, свързани с голямата агресивност и токсичност на флуороводорода, като легиращо съединение и с неконтролируемото ецване на окислената силициева повърхност от флуороводорода в горещия аерозол при отлагането на слоя от SnO₂, което влошава възпроизвосимостта на параметрите на позиционночувствителната структура. Възмажност 3a решаване на проблемите е легирането с арсен. Изследванията за легиране с арсен са твърде ограничени. Причина за това е високата токсичвост на арсеновите съединения и технологичните трудности при въвеждането на допанта в слоя при различните методи за получаване на слоевете. Прецизно контролируемо легиране с арсен би могло да се осъществи по метода на спрей пиролизата, където е възможно използването на много ниски концентрации от водоразтворимо по-слабо токсично арсеново съединение, каквото е As_2O_5 . Друго съществено предимство е възможноста за отлагане на легирани слоеве върху сравнително големи площи. Реализирането на тази идея е обект на настоящите изследвания.

Друга насока представляваща интерес в научните изследвания е получаване на позиционночувствителни структури функциониращи на основата на латерален фотоефект от типа "Si-SiO₂-прозрачен проводящ метален оксид" и в частност "Si-SiO₂-SnO₂".

Изследванията в тази насока са също твърде оскъдни. Малкият брой публикации по създаването на такива структури с физични митоди (например реактивно магнетронно разпрашване) не се отнасят за използване на слоеве от SnO₂. Проблеми при тези физични методи са трудности в легирането, ниски скорости на растеж на слоевете и ограничения в площта на създаваните структури. Метод който не внася ограничение в площта на позиционно чувствителните структури е спрей пиролизата. В условията на този метод елоевете израстват със скорост задоволяваща изискванията за практическо приложение, лесно осъществимо е легирането чрез

контролируемо въвеждане на водоразтворимо съединение на легиращ примес в разтворите за пулверизиране. В условията на този метод при подходящо подбрани технологични условия, може да се установи влиянието на допанта върху проводимостта на слоевете за широка гама от концентрации и се намери оптималното съчетание от проводимост и прозрачност, осигуряващо ефективно действие на детектора.

Решаването на редицата проблеми свързани с подобряването на оптичните и електрични свойства на прозрачните проводящи слоеве от SnO₂ чрез легиране с арсен в условията на спрей пиролизата, както и възможностите за приложение на слоевете в позиционночувствителни структури са мотивация за изследванията в настоящия дисертационен труд.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящата работа е да се получат прозрачни проводящи слоеве от SnO₂ легирани с арсен по метода на спрей пиролизата, подходящи за приложение в позиционно чувствителни структури, действащи на основата на латерален фотоефект.

За реализирането на поставената цел бе необходимо да се решат следните задачи:

1) Да се създаде апаратура за получаване на тънки слоеве от метални оксиди (In_2O_3 , ZnO, SnO_2) по метода на спрей пиролизата и се разработи технология за отлагане на чисти и легирани слоеве от SnO_2 върху подложки от силиций и стъкло.

2) Да се установи влиянието на технологичните условия (температура на подложката, концентрация на разтвора за пулверизиране, скорост на аерозолния поток, разстояние от пулверизиращата дюза до подложката и др.) върху свойствата и качеството на слоевете.

3) Да се проведат експерименти за легиране с арсен като се изследва влиянието на технологичните фактори върху параметрите на легираните слоеве. На тази база да се постигне оптимално съчетание на високо оптично пропускане и ниско електрично съпротивление, което да удовлетворява изискванията за приложение в позиционночувствителни фотодетектори с латерален фотоефект.

4) Да се усвоят и приложат методики за охарактеризиране на слоеве – измерване на дебелина, оптично пропускане, листово електрично съпротивление, структура, микроструктура, подвижност и концентрация на токоносителите и да се установи зависимостта на тези параметри от технологичните условия на получаване на слоевете. За целта да се приложат съвременни методи като SEM, AFM, XRD, XPS за определяне на състава, микроструктурата и структурата на слоевете, определящи в голяма степен свойствата им.

5) Да се създадат структури от типа Si-SiO₂-SnO₂:Аѕ чрез отлагане на легирани слоеве върху подложки от монокристален силиций с окислена повърхност и се измерят позиционните характеристики на структурите, както и да се оцени влиянието на някои технологични условия на получаване върху вида на характеристиката - нейната линейност, наклон и позиционна чувствителност.

6) От анализа на получените резултати да се оцени легирането на слоевете с арсен в условията на спрей пиролизата, за което данни в литературата почти липсват, както и възможността тези слоеве отложени върху монокристален силициши да бъдат използвани за създаване на позиционно чувствителни фотодетекторни структури, функциониращи на основата на латерален фотоефект.

7

ПОЛУЧАВАНЕ НА ПРОЗРАЧНИ ПРОВОДЯЩИ СЛОЕВЕ ОТ SnO₂

За получаване на чисти и легирани слоеве от SnO₂ беше създадена апаратура схематично представена на фиг.1.



Фиг 1. Схематично представяне на апаратурата за отлагане на слоеве от SnO₂ по метода на спрей пиролиза

Апаратурата се състои от следните основни части:

- подложкодържател изработен от неръждаема стомана с диаметър 10ст и дебелина 2ст, с електросъпротивително нагряване и канал за термодвойка хромел алумел, въведена в близост до повърхността с подложките. Термодвойката е свързана с електронна система за контрол и поддържане на температурата с точност ± 0,1°C. Предвидена е възможност подложкодържателят да се фиксира под различни ъгли спрямо аерозолния поток;
- резервоар за разтвора, подлежащ на пулверизиране, с устройство за отчитане на скоростта на изтичане на течността;

- дюзов пулверизатор тип 1/4J на фирмата "Spraying Systems Co", свързан с газ под налягане (бутилка с чист азот или аргон с манометър за задаване на нужното налягане);
- кварцова тръбна камера, достигаща до зоната с подложките, на входа на която е вместен дюзовият пулвелизатор;
- термокамера, В която e поместена цялата система 3a пулверизационно нанасяне на слоевете. Предвидена е възможност за въвеждане на инертен газ и аспирация на отделящите се по време на процеса газообразни продукти, както и подвижен сегмент над зоната с подложкодържателя, който се отваря и затваря при зареждане и изваждане на подложката. Предвидена е също защита на подложките с подвижен екран по време на нагряването им до работната температура.

Така създадената апаратура дава възможност да се извършва пулверизиране на разтвора в следния диапазон от условия: скорост на пулверизация 1 - 10 ml/min, температура на подложката 180 - 500 °C, ъгъл на пулверизиране 30 - 120° и разстояние между дюзата и подложката 20 -40 cm. Насочването на аерозолния облак се осъществява с кварцова тръбна камера. Стените на реактора ограничават страничното разсейване на аерозола и загубата на работен разтвор. Температурното поле в зоната на реактора позволява да се темперира аерозола при неговото придвижване към подложката в диапазона 60 \div 120 °C, така че да не се създават резки температурни градиенти при формирането на слоя. Технологичните параметри и условия на получаване на тънки слоеве от SnO₂ използвани в настоящата работа са:

Концентрация на SnCl ₄	0,25М и 0,5М
Концентрация на As ₂ O ₅	0,5 – 5 mol.%
Разтворител Н ₂ О:С ₂ Н ₅ ОН	$H_2O; H_2O:C_2H_5OH = 3:1$
Температура на подложката	400 – 480°С /изследван интервал/
Ъгъл на пулверизация	45°
Разстояние дюза – подложка	25 – 30cm
Газ /азот или аргон/	1,4 – 1,8 атм /изследван интервал/
Скорост на потока разтвор	4 – 6 ml/min /изследван интервал/
Време на пулверизиране	2s с прекъсване от 1s.
Дебелина на слоя	90 – 300 nm /в зависимост от
	условията/

За подложки бяха използвани:

- монокристален n-Si(111) със специфично съпротивление ρ = 1,19-1,61 Ω.cm, диаметър d = 76,2 mm и дебелина 366 μm, Германия;
- монокристален n-Si(100) със специфично съпротивление ρ = 3,6-5,4
 Ω.ст, диаметър d = 76,7 mm, дебелина 366 μm, Германия;
- стъклени пластини 40 х 40 mm, производител фирма Корнинг N 7059.

Чисти и легирани слоеве от SnO_2 бяха получени от 0,25M и 0,5M разтвори на $SnCl_4$, приготвени чрез разтваряне на съответните количества течен или твърд $SnCl_4$ в дейонизирана вода и етанол в определено съотношение. За предотвратяване на хидролизата в разтвора бяха добавяни няколко капки концентрирана солна киселина.

Формирането на слоевете от SnO_2 се осъществяваше чрез пулверизиране на разтрора от $SnCl_4$ върху нагрята при определена температура подложка. При контакт на аерозола с нагрятата повърхност на подложката протичат хидролизна и пиролизна реакции, водещи до формрането на тънък слой от SnO_2 :

SnCl₄ + 4HOH → Sn(OH)₄ + 4HCl (1)
Sn(OH)₄
$$\xrightarrow{T}$$
 SnO_{2(слой)} + 2H₂O (2)

За легиране с арсен към чистия разтвор от $SnCl_4$ се добавяше съответното количество 0,25М воден разтвор на As_2O_5 .

Предварителни експерименти показаха, че качеството на слоевете зависи от следните технологични условия:

- температурата на подложката;
- съставът на разтвора за пулверизиране и концентрацията на реагентите в него;
- газодинамичните условия в работната камера;
- скоростта на пулверизация и др.

Бяха изследвани три типа разтворители: чист етанол, етанол-водна смес и чиста бидестилирана вода.

На фиг.2 са показани зависимостите на скоростта на растеж на слоевете от температурата на подложката за разтворител чиста вода, етилов алкохол и смес $C_2H_5OH:H_2O=1:3$. Експериментите са проведени с разтвори на SnCl₄ с концентрация 0,25M.



Фиг.2 Зависимост на скоростта на растеж на слоя от температурата на подложката при разтвори на SnCl₄ с концентрация 0,25M за разтворители: чиста вода, етилов алкохол и смес C₂H₅OH:H₂O=1:3

Както се вижда от фигурата, скоростта на растеж на слоевете нараства с увеличаване на температурата на подложката, като за различните разтворители е различна. Тя е най-малка при разтворител чист етанол (слоевете са много тънки, процесът е неефективен). При разтворител чиста вода скоростта на растеж е висока, слоевете са нехомогенни по дебелина и съдържат много дефекти. Най-добри резултати са постигнати при разтворител смес от етанол и вода в съотношение 1:3. С този състав са проведени всички следващи експерименти.

Получените при различните експерименти слоеве имаха огледално гладка повърхност, много добра адхезия към силициева и стъклена подложка, без видими дефекти и прекъсвания и равномерност на дебелината по цялата площ на подложката. Те притежаваха в зависимост от условията дебелини в границите 50 – 300nm.

ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СЛОЕВЕТЕ ПО ОТНОШЕНИЕ НА ДЕБЕЛИНА, ЕЛЕКТРИЧНИ И ОПТИЧНИ СВОЙСТВА

Дебелина на слоевете от SnO₂

Дебелината на слоевете от SnO₂ отложени върху силициеви подложки беше определяна по тегловен метод, при който подложката се претегля с много голяма точност преди и след отлагането на слоя. Разликата в теглата дава масата на отложения слой "m". Дебелината се определя по формулата:

$$\delta = \Delta m/s.\gamma, \tag{3}$$

където δ е дебелината на слоя, Δm е разликата в теглото на пластината приди и след отлагането, s е площта на образеца в cm², а γ е плътността на веществото на слоя в g/cm³.

За определяне на дебелината на слоеве отложени върху стъклени подложки беше използван оптичен метод, основаващ се на спектъра на пропускане и формулата:

$$\delta = (\lambda_1 \cdot \lambda_2) / (2n (\lambda_1 - \lambda_2)), \tag{4}$$

където n = 2,1 (показател на пречупване) за SnO₂, а λ_1 и λ_2 са максималната и минималната дължини на вълната във видимата област.

Електрични и електрофизични свойства на слоевете от SnO₂

Електрично съпротивление

Електричното съпротивление на слоевете беше измерено по четирисондов методи по метода на Ван дер Пау. Беше установено, че слоевете са с п-тип на проводимост. Тъй като SnO₂ е полупроводник с голяма ширина на забранената зона (над 3eV) електричното съпротивление на нелегираните тънки слоеве в тяхната стехиометрична форма е много високо. Факторите, които влияят на проводимостта на слоевете, са дебелината им, отклоненията от стехиометричния състав и легирането с примеси. Зависимостта на листовото електрично съпротивление (Rs) от дебелината бе изследвана за слоеве от SnO_2 , отложени върху подложка от силиций при температура 450°C за две концентрации на $SnCl_4$ (0,25M и 0,5M) (фиг.3 а,б).



Фиг.3 Зависимост на листовото електрично съпротивление на слоеве от SnO₂ от дебелината на слоя: (a) SnCl₄ 0,5M, темпрература 450°C; (б) SnCl₄ 0,25M, темпрература 450°C

Както се вижда от фигурите при много малки дебелини (под 50nm) електричното съпротивление на слоевете е много високо, до 90-100nm то рязко намалява, след което постепенно намалява до и след 300nm.

По-ниските стойности на листовото електрично съпротивление при повисоката концентрация на SiCl₄ може да се обясни с по бързото формиране на слоя, при което хемисорбцията на кислород е по-слаба и дефицитът на кислород предизвиква отклонение в стехиометрията (поява на кислородни ваканции).

Освен дебелината върху специфичното съпротивление оказва влияние и температурата на отлагане на слоя. При постоянна дебелина и други постоянни технологични условия връзката между листовото съпротивление, специфичното съпротивление и температурата на подложката е показана в табл. 1.

Таблица 1. Зависимост на Rs и р от температурата за слоеве от SnO₂ върху Si подложки за дебелини на слоя в интервала 200 - 210nm (средна сойност ± стандартно отклонение)

	Дебелина (200-210nm)		
Температура [°С]	Rs [Ω]	ρ x10 ⁻³ [Ω.cm]	
360	1075±35	23,1±1,5	
390	735±21	15,8±1,1	
420	480±14	10,3±0,7	
450	450±14	9,7±0,65	
480	1950±70	41,9±2,6	
500	2440±85	52,3±3,4	

Видно е, че при нарастване на температурата от 360 до 500°С специфичното съпротивление намалява, като достига минимална стойност при 450°С, след което бързо нараства. Намаляването на съпротивлението в интервала от 360 до 450°С може да се обясни с усъвършенстване на структурата (превръщането и от аморфна в поликристална), както и с промени в стехиометрията и скоростта на растеж при повишаване на температурата. Рязкото нарастване на специфичното съпротивление при повишаване на температурата кад 450°С може да се дължи на подобряване на стехиометрията, вследствие засилване на хемисорбцията на кислород по границите на кристалните зърна.

Както се вижда от фигура 3 а, б и таблици 1 електричното съпротивление на нелегираните слоеве е твърде голямо, за да удовлетвори изискванията за приложението им в технологията на позиционночувствителни сензори, действащи на основата на латерален фотоефект. Това налага легиране на слоевете с примес. Изхождайки от литературния обзор се оказа целесъобразно изследването на арсен като легираща добавка.

Легирането с арсен е слабо изследвано и то в условията на други методи. Методът на спрей пиролизата позволява контролируемо въвеждаве на As^{+5} в кристалната решетка на SnO_2 , където арсенът замествайки Sn^{+4} предизвиква генерация на електрони и кислородни ваканции и като резултат увеличаване проводимостта на слоя.

На фиг.4 е показана експериментално получената зависимост на листовото електрично съпротивление на слоевете от концентрацията на As₂O₅ в разтвора за пулверизиране при концентрация на SnCl₄ 0,25M. Слоевете са отложени при 450°C, скорост на пулверизиране 6 ml/min и налягане на носещия газ (азот) - 1,4 атм.



Фиг.4 Зависимост на листовото електрично съпротивление на слоевете от концентрацията на As₂O₅ за 0,25M SnCl₄, 450°C и дебелина 210nm

Както се вижда от фигурата чистите слоеве от SnO₂ притежават високо електрично листово съпротивление. С увеличаване на концентрацията на As₂O₅ в работния разтвор листовото съпротивление намалява и достига минимални стойности за диапазона 1,5 – 2,5mol% As₂O₅ (от порядъка на 50 – 90 Ω), след което бързо нараства. Това увеличение на листовото съпротивление вероятно се дължи на възникването на електрични и структурни дефекти в кристалната решетка на слоя от SnO₂, причинени от завишената концентрация на допанта, което намалява подвижността на токовите носители и създава нива в забранената зона на полупроводника. Освен това при по-големи концентрации на As_2O_5 в слоя се намалява оптичното му пропускане поради намалена подвижност на фононите и увеличено поглъщане на светлинната енергия. Най добри резултати (найниско електрично листово съпротивление и най-високо оптично пропускане) са постигнати при концентрация на As_2O_5 в диапазона 1,5 – 2,5mol%.

В таблица 2 са представени резултатите за влиянието на концентрацията на легиращото вещество върху електричното съпротивление за разтвори с концентрации 0,25M и 0,5M SnCl₄ при температура на силициевата подложка 450°C, скорост на пулверизация 6 ml/min и дебелини 200-210nm.

Таблица 2 Зависимост на листовото съпротивление (Rs), специфичното съпротивление (ρ) и и проводимостта (σ) от концентрацията на As_2O_5 в разтворите 0,25M и 0,5M SnCl₄.

Концентрация		0,5M SnCl ₄			0,25M SnC	l_4
на As ₂ O ₅						
[mol%]	Rs [Ω]	ρ x10 ⁻	$\sigma [\Omega^{-1}.cm]$	Rs	ρ x10 ⁻	$\sigma [\Omega^{-1}.cm]$
		$^{3}[\Omega.cm]$	1]	$[\Omega]$	$^{3}[\Omega.cm]$	1]
0,5	1980	41,6	24,0	2500	52,5	19,0
1	680	14,3	70,0	780	16,3	61,5
1,5	160	3,4	297,6	150	4,2	238,1
2	70	1,5	680,2	90	1,8	529,1
2,5	145	3,0	328,4	190	3,9	250,6
3	390	8,19	122,1	470	9,8	101,3
3,5	740	15,5	64,3	800	16,8	59,5
4	1100	23,1	43,2	1200	25,2	39,6
4,5	1450	30,4	32,8	1600	33,6	29,7

17

Концентрация и подвижност на токовите носители. Холови измервания

Електричният транспорт на токовите носители, респективно специфичното съпротивление, концентрацията на токовите носители и подвижността беше оценено с Холови измервания. Тези измервания бяха направени в Sun Yat-sen University, Гуанджоу Китай, катедра Физика на апарат Accent HL5500 Hall System, при следните експериментални условия: магнитно поле 0,320T, I=0,1mA DC, Targ.Vr=20mV, температура на околната среда около 35° C.

В таблица 3 са представени резултатите от измерванията за R_s, ρ, n и μ за слоеве от SnO₂ получени чрез спрей пиролиза върху Si при различни концентрации на As₂O₅ в разтвора и дебелина ~210nm.

Таблица 3 Резултати от измерванията за R_s , ρ , n и μ за слоеве от SnO₂, получени чрез спрей пиролиза при три концентрации на As_2O_5 в разтвора и дебелина ~210nm.

Концентраци			Концентраци	Концентраци	Подвижно
Я	Da	2	я на	я на	ст µ
на As ₂ O ₅	KS	ρ [O am]	токоносител	токоносител	$[\mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}]$
[mol%]	[[2]	[\2.cm]	ите n_{s} [cm ⁻²]	ите n [cm ⁻³]	1]
0	7780,0	$2,6x10^{-1}$	$-8,7x10^{10}$	$-5,5 \times 10^{18}$	4,4
1.5	122,5	$2,6x10^{-3}$	$-6,9 \times 10^{15}$	$-3,3x10^{20}$	20,9
2	43,6	0,9x10 ⁻³	$-3,1x10^{15}$	$-1,5 \times 10^{20}$	16,3
2.8	152,3	$3,2x10^{-3}$	$-2,9x10^{15}$	$-1,4x10^{20}$	14,2
1.5 стъкло	242,5	$5,9x10^{-3}$	$-1,7x10^{15}$	-0.8×10^{20}	14,8

Анализът на експеримнталните резултати показва че:

Слоевете от SnO₂, получени по метода на спрей пиролизата, са полупроводници от п-тип с основни токови носители електрони. За изследвания диапазон от дебелини 90 - 300nm, нелегираните слоеве имат много високо електрично съпротивление /около 8000Ω /. Легирането на слоевете с арсен чрез въвеждане на As₂O₅ в разтвора за пулверизиране подобрява чувствително проводимостта на слоевете. За интервала от 1 до 3mol% As₂O₅ с увеличаване концентрацията на допанта листовото съпротивление намалява, минава през минимум при 2mol% As₂O₅, където Rs=43,6 Ω , и много бавно нараства до 3mol% As₂O₅. След тази концентрация електрично съпротивление бързо нараства, което се дължи на появата ня електрични и структурни дефекти в кристалната решетка на слоя предизвикани от високата концентрация на примеса.

Слоевете, отложени върху стъклена подложка, са с по-високо електрично съпротивление спрямо тези върху силициева подложка. Това показва, че върху проводимостта на слоя оказва влияние химичната природа на подложката. За създаване на позиционночувствителна структура са подходящи слоевете с 2mol% As₂O₅, при които проводимостта е най-добра.

Оптични изследвания

Нелегирани и легирани с арсен слоеве от SnO_2 , отложени върху стъклени подложки, бяха подложени на оптични изследвания. Спектрите на оптично пропускане и отражение на слоевете беше изследван с двулъчев спектрофотометър SHIMADZU-UV 3600 за областта 300–1800nm. На фиг.5 са представени спектралните характеристики на оптично пропускане на чист нелегиран слой от SnO_2 и слой, легиран с 2,5mol% As₂O₅, с дебелина 230nm.

19



Фиг.5 Спектри на оптично пропускане на слой от SnO₂ с дебелина 230nm- (1) легиран с 2,5mol% As₂O₅ и (2) нелегиран

Както се вижда чистите нелегирани слоеве от SnO_2 притежават много високо оптично пропускане (над 95%) във видимата и близката инфрачервена области на електромагнитния спектър. Пропускането намалява (до 80%) с добавянето на As_2O_5 в разтвора за пулверизиране. Независимо от това, че примесът влошава оптичното пропускане, трансмисията на легираните с арсен слоеве остава достатъчно висока (над 80%), за да удовлетвори изискванията за приложение в позиционночувствителни фотодетекторни структури, действащи на основата на латерален фотоефект.

В таблица 4 е показано влиянието на концентрацията на легиращия примес As₂O₅ върху оптичното пропускане за диапазон от много близки дебелини.

Таблица 4. Влияние на концентрацията на легиращия примес As₂O₅ върху оптичното пропускане

Съдържание на	Оптично	Оптично	
As ₂ O ₅ в разтвора	пропускане	пропускане	
[mol%]	400-700nm	при 532nm	деоелина [ши]
Чист SnO ₂	98,6	95,4	264
1	88,3	84.8	281
1,5	87,3	83,6	245
2,5	84,6	82,5	236
3	83,8	81,8	243

Както се вижда от таблицата оптичното пропускане намалява с нарастване на концентрацията на примеса в разтвора (респективно в слоя). Дебелината се изменя в много тесен диапазон и не влияе върху наблюдаваната зависимост. Увеличаването на концентрацията на легиращото вещество води, както до нарастване на електричната проводимост, така и до абсорбция на светлината. Слоевете показват значителна абсорбция в инфрачервената област. При по-малките дължини на вълната характерни за видимата област, съществуването на инфрачервена абсорбция причинява едно синьо оцветяване на слоя и намалява неговата прозрачност до 80%. При други легиращи примеси, какъвто е антимона прозрачността се губи в поголяма степен (до 50-70%) и това е едно от предимствата при легирането с арсен. Наблюдаваната абсорбция се дължи на свободните електрони, доставени от заместването на калая с арсен в решетката на SnO₂.

Светопропускането на слоевете от SnO₂ във видимата част на спектъра се изменя в зависимост от дебелината на слоя.

Дебелината на слоя влияе на абсорбцията на светлината и колкото дебелината е по-малка, толкова светопропускането е по-голямо. С нарастване на дебелината на слоевете оптичният абсорбционен ръб на SnO₂ слоевете се измества към по-големите дължини на вълната.

При полупроводник с директен преход зависимостта на абсорбционния коефициент (α) от дебелината се дава с израза:

$$\alpha = (1/t).\ln(1/T)$$
 (5)

където, Т е коефициент на оптичното пропускане, а t е дебелината на слоя.

Оптичната ширина на забранената зона се получава от следната зависимост:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{0.5}$$
(6)

където hv е енергията на фотоните, а А е константа, свързана с материала.

Стойността на оптичната ширина на забранената зона се определя при построяване на графичната зависимост $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ чрез екстраполиране на линейната област на кривата до абсорбция 0 ((αhv)²=0). За изследваните образци от чист (нелегиран) SnO₂ е получена стойност Eg=3,9eV (фиг.5), която добре се съгласува с литературните данни.



Фиг.5 Графично определяне на ширина на забранената зона за образци от чист SnO₂ и SnO₂ слой легиран с 2,5mol% As₂O₅

За легираните с As_2O_5 слоеве от SnO_2 оптичната ширина на забранената зона е в границите 3,6- 3,8eV в зависимост от концентрацията на примеса. За слоевете легирани с 2,5mol% As_2O_5 Eg=3,75eV.

ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СЛОЕВЕТЕ ОТ SnO₂ ПО ОТНОШЕНИЕ НА СЪСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НА ПОВЪРХНОСТТА

XRD изследвания

Структурата на слоевете от SnO₂, отложени върху силициеви и стъклени подложки, е изучена с X-гау дифракционна техника с апарат Philips APD-15 чрез използване на CuK_α радиация с дължина на вълната λ =1,5417860Å. XRD данните са получени при стайна температура с постоянна стъпка от 0,02°.s⁻¹ при 2θ = 10 – 80°.

XRD изследванията показват, че получените слоеве (легирани и нелегирани) са поликристални с тетрагонална структура тип рутил, без наличие на SnO и Sn_3O_4 фази. Всички слоеве са изградени от наноразмерни кристални зърна и съдържат кристалографските стени (110), (101), (200), (211), (220), (310), съвпадащи с характеристичните пикове на SnO_2 тетрагоналната рутилна структура (JCPDS card no 41-1445).

Стойностите на полученото междуплоскостно разстояние d са сравнени също със стандартните и те съвпадат, което потвърждава каситеритната тетрагонална структура и са в съгласие с резултатите от изследванията на Babar и др. автори. Слоевете са текстурирани с преимуществена ориентация по (101). Тъй като слоевете са много тънки и се появяват рефлекси от подложката, по-детайлни изследвания са направени върху слоеве, отложени върху стъклена подложка. На фиг. 6 са представени дифрактограмите на чисти нелегирани и легирани с арсен слоеве от SnO₂ с дебелина 230nm, отложени върху силициева подложка



Фиг. 6 XRD дифрактограми на нелегиран и легиран SnO₂ слой с дебелина 230nm отложен върху силициева подложка (а) нелегиран, (b) легиран с 1.5mol% As₂O₅ и (c) легиран с 3 mol% As₂O₅ в разтвора.

На фиг. 7 (а,б,в,) са представени дифрактограмите на слоеве от SnO₂ с дебелина 190-200nm при три концентрации на легиращ примес арсен (1, 2 и 3mol% As₂O₅ в разтвора).



Фиг.7 Дифрактограми на слоеве от SnO₂ отложени върху стъклена подложка при температура 450°C и легирани с As: (a) 1mol% As₂O₅ в разтвора и дебелина 200 nm; (б) 2mol% As₂O₅ в разтвора и дебелина 190 nm; (в) 3mol% As₂O₅ в разтвора и дебелина 200nm.

От дифрактограмите се вижда, че количеството на въведения примес оказва влияние върху преимуществената ориентация на кристалитите, изграждащи слоя. При 1 и 2mol% As₂O₅ в разтвора слоевете са текстурирани с пробладаваща ориентация по (110), при 2 мол.% нараства относителният дял на кристалитите по (110) за сметка на (101) и (200), а при 3 мол.% доминираща става ориентацията по (200). Подобни резултати за влиянието на концентрацията на легиращия примес в слоя върху преимуществената ориентация на кристалитите са наблюдавани при легиране на слоеве от SnO₂ с антимон [23, 39]. При по–ниските концентрации на легиращ примес за легираните с арсен слоеве благоприятна се явява ориентацията (110), тъй като плътността на атомите в нея е най-голяма в сравнение с останалите кристалографски стени на рутилната кристална структура и повърхностната енергия на (110) е най-малка. По-високата концентрация на легиращ примес започва да влияе върху механизма на зараждане и растеж на слоя което се отразява на преимуществената му ориентация. По данни от изследването при 3mol% As₂O₅ ориентацията по (200) е не по-малка от 30%.

От дифрактограмите (фиг. 7 а,б и в) са определени параметрите на кристалната решетка по отношение на доминиращия пик, които са съпоставени със стандартните за каситерит (фиг. 8).



Природен Каситерит

Фиг. 8 Каситеритна структура (https://en.wikipedia.org/wiki/Cassiterite)

Параметрите на кристалната решетка на получените тънки слоеве са както

следва:
за 1 мол.%
$$As_2O_5 \phi$$
иг.(а): а/Å 4.722(3)
b/Å 4.722(3)
c/Å 3.170(3)
за 2 мол.% $As_2O_5 \phi$ иг.(б) а/Å 4.722(3)
b/Å 4.722(3)
c/Å 3.170(3)
за 3 мол.% $As_2O_5 \phi$ иг.(с): а/Å 4.7289(9)
b/Å 4.7289(9)
c/Å 3.1888(7)

На фиг.9 е представено схематично положението на кристалното зърно спрямо подложката при приимуществени ориентации (110) и (200).





Фиг.9 Преимуществена ориентация на кристалитите по (110) за 1mol% $As_2O_5 u$ (200) за 3mol% As_2O_5

Средният размер на кристалните зърна (D) е изчислен от най-високия пик (110) или (200) чрез използване формулата на Шерер:

$$D = 0.9.\lambda/(\beta.\cos\theta), \tag{7}$$

където D е усреднен размер на кристалните зърна, λ е дължината на вълната на рентгеновото лъчение (1,5405Å), β е полуширината на максималния пик (FWHM) в радиани, а θ е ъгълът на Брег.

За изследваните образци средният размер на кристалитите варира в границите от 13-15nm за преимуществените ориентации (110) и (200).

СЕМ изследвания

Морфологията на повърхността на слоевете е изследвана със сканираща електронна микроскопия /СЕМ/ с апарат Philips 515. На фиг.10А,С са показани микрофотографиите на слоеве от SnO₂, легирани с арсен, отложени върху подложки от силиций при две дебелини на слоя – 210 и 230nm, а на фиг. 10 B,D са показани напречни разрези на слоевете, които показват разпределението на кристалните зърна в дълбочина до подложката и са използвани като допълнителен метод за контрол на дебелината на слоевете.

Както се вижда от фигурата слоевете са с поликристална структура, равномерни по дебелина, с морфология на гладка, хомогенна повърхност. Структурата е изградена от нанокристални зърна, плътно прилепени едно към друго, без пори, остри дупчици (pin-hols) и други дефекти.

Средният размер на кристалните зърна зависи от дебелината на слоя и температурата на подложката. Размерът се увеличава с нарастване на дебелината (фиг.10 A-D) и температурата на подложката за изследвания диапазон 400 – 480°C.



Фиг.10 СЕМ микрофотографии на слой от SnO₂, легиран с 2 mol% As₂O₅ с дебелина 210nm (A) и напречен разрез на слоя под наклон от 45° (B), и слой с дебелина 230nm (C) и напречен разрез (D)

На фиг.11А-В е показана морфологията на легирани с арсен слоеве с приблизително еднаква дебелина /около 250nm/ отложени върху силициева подложка при различна температура.



(А) Температура на подложката 400°С, дебелина 250nm, 2mol% As₂O₅



(Б) Температура на подложката 450°С, дебелина 245nm, 2mol% As₂O₅



(В) Температура на подложката 480°С, дебелина 250nm,2mol% As₂O₅

Фиг. 11 Морфология на повърхността на слоеве от SnO₂ отложени при различни температури на подложката: (А) 400°С, (Б) 450°С, (В) 480°С

Видно е, че с увеличаване на температурата на подложката морфологията търпи промени, изразяващи се в промяна на размера и формата на кристалните зърна. Под 400°С слоят е неплътен и се състои от кристални зърна със сферична форма (фиг.11 А).

Броят на кристалните зародиши върху единица площ е сравнително голям, а подвижността на адсорбираните атоми малка. При 400°С (фиг.11 A) слоят е плътен, със ситнозърнеста структура. При по-високата температура 450°С подвижността на адсорбираните атоми е по-голяма, слоят се заражда от по-малък брой кристални зародиши, които са равномерно разпределени и се разрастват предимно чрез повърхностна дифузия, присъединявайки атоми мигриращи по повърхността. Така се образуват различно ориентирани кристалити, нарастващи до островчета, които коалесцират до плътен поедрокристален слой (фиг.11 Б). При 480°С вследствие на по-високата подвижност и проява на рекристализация, повърхността е по-заравнена, изградена от едри кристалити с ясно очертани междузърнови граници (фиг.11 В). Присъствието на големи и фасетирани нанокристалити показва, че плътния слой е формиран главно чрез повърхностна дифузия и коалесценция на островчетата.

С нарастване на температурата расте едрината на кристалните зърна (респективно дебелината на слоевете), специфичното им съпротивление нараства, прозрачността се влошава и електрофизичните свойства на слоевете се доближават до тези на обемния материал.

Върху морфологията на повърхността на слоевете, респективно на размера на кристалните зърна, оказва влияние концентрацията на легиращия примес (фиг. 12).

31



Фиг. 12 Зависимост на едрината на кристалните зърна от концентрацията на легиращия примес: (А) Температура на подложката 450°С, дебелина 254nm, 2mol% As₂O₅ и (Б) Температура на подложката 450°С, дебелина 250nm, 3mol% As₂O₅

АFM изследвания

АFM дава възможност да се визуализира микроструктурата на получаваните слоеве.

Микроструктурата на чисти и легирани с арсен слоеве от SnO_2 е изследвана със сканиращ микроскоп (scanning probe microscope Multimode V на фирмата Bruker, ex Veeco Santa Barbara CA). AFM изображенията са направени в привличащ режим на работа (in tapping mode), като всеки образец е изследван в много точки от повърхността. Изработването на изображението е направено чрез специализиран софтуер SPIPtm 6.1.0.

На фиг.13 са показани 2D, а на фиг.14 - 3D топографии на слой от SnO_2 отложен върху силиций, с дебелина 210nm, легиран с арсен от 2 mol% As_2O_5 в разтвора, при температура на подложката 450°C.



Фиг. 13 AFM 2D изображение на топографията на слой от SnO₂, легиран с 2 mol% As₂O₅ и дебелина 210nm npu (A) 3x3µm наблюдавана площ и (B) 1x1µm



Фиг. 14 AFM 3D изображение на топографията на слой от SnO₂, легиран с 2 mol% As_2O_5 и дебелина 210nm

Изследванията с AFM разкриват гранулирана микроструктура. Средният размер на частиците е приблизително 70nm. Стойността на осреднената грапавост е около 14nm, изчислена от 1x1µm площ на образеца.

XPS изследвания

Тези изследвания позволиха да се анализира съставът на легираните с арсен SnO_2 слоеве и да се оцени доколко арсенът, въведен като mol% As_2O_5 в пулверизирания разтвор, се възпроизвежда в отложения слой, както и да се идентифицира химичното състояние на калая, свързан в оксид.

Беше изследван слой, получен от спрей пиролизата на разтвор, съдържащ 3mol% As_2O_5 . Измерванията бяха проведени с AXIS Supra electronspectrometer (Karlos Analitycal Ltd.) с използване на AlKa излъчване с енергия на фотоните 1486,6 eV. Калибрирането на енергията беше проведено чрез нормализиране на C1s линията на адсорбирани случайни хидрокарбонати на 284 eV. Свързващата енергия беше определяна с точност от ±0,1 eV.

На фиг.15 е показан сканирания спектър на изследвания слой.



Фиг.15 XPS общо сканиран спектър на слой от SnO₂ легиран с As, отложен върху силициева подложка при 450°C от разтвор с 3mol% As₂O₅.

Съставът и химическото състояние на елементите на слоя бяха определени въз основа на площите и свързващите енергии на C1s, O1s, Sn3d_{5/2} и As2p_{3/2} пиковете.

Теснолентов XPS спектър на Sn3d състоянието е показано на фиг.16.



Фиг.16 Теснолентов XPS спектър на Sn3d състояние

На спектъра се виждат добре различими дублети на $Sn3d_{3/2}$ и $Sn3d_{5/2}$ съответстващи на енергии на свързване 486 и 495 eV. Енергията на свързване на $Sn3d_{5/2}$ съответства на четиривалентното състояние на калаят / Sn^{4+} връзката/, което показва че калая е под формата на SnO_2 .

Наблюдаван е пик на C1s с енергия на свързване 284.6 eV, представен на фиг. 17



Фиг. 17 Теснолентов XPS спектър на C1s състоянието

Присъствието на C1s пика в спектъра (фиг.49) може да се дължи на замърсявания, идващи от излагането на образците на въздух преди XPS измерванията.

Теснолентовият XPS спектър на O1s състоянието е показан на фиг.18.



Фиг.18 Теснолентов XPS спектър на O1s състоянието

Енергията на свързване на пика O1s от 530eV се отдава на решетъчен кислород.

Установеният пик на As2p_{3/2} състоянието е при енергия на свързване 1327eV (фиг.19).



Фиг. 19 Теснолентов XPS спектър на As2p_{3/2} състоянието

Чрез използване на софтуер за анализ на данни на Kratos Analytical Ltd. е определена концентрацията на различните химични елементи (в ат.%), чрез нормализиране площите на фотоелектронните пикове към техните относително чувствителни фактори. Резултатите са показани в табл.5.

Табл. 5 Концентрация на химичните елементи съставляващи слоя

С (ат.%)	О (ат.%)	Sn (ar %)	As (ar.%)
27,6	47,2	23,0	2,2

Данните показват, че вложеният в разтвора арсен не се възпроизвежда напълно, а част от него се губи при формирането на слоя.

Съгласно Babar и съавт. подобно намаление на легиращия примес в слоя спрямо вложения в работния разтвор е наблюдавано и при получаването на слоеве от SnO₂ легирани с антимон в условията на спрей пиролизата.

ПОЛУЧАВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОЗИЦИОННОЧУВСТВИТЕЛНИ СТРУКТУРИ СЪС СЛОЕВЕ ОТ SnO₂, ЛЕГИРАНИ С АРСЕН

Получаване на позиционночувствителни структури

Латералният фотоефект /LPV/ беше изследван върху двудименсионални позиционночувствителни структури, получени чрез отлагане на легирани с арсен слоеве от SnO₂ върху монокристална силициева подложка с окислена повърхност. За целта бяха използвани слоеве с високо оптично пропускане във видимата област на спектъра /над 80%/ и ниско електрично съпротивление (Rs =40 – 90 Ω), получени от разтвори на SnCl₄ съдържащи As₂O₅ в концентрации 1,5 – 2,5mol%, с дебелини от 100 до 300nm.

Образците за изследване бяха изготвени чрез нарязване на окислената силициева пластина със слоя от SnO_2 на правоъгълни пластинки с различна големина и създаване със сребърна паста на два срещулежащи лентови електрода върху повърхността на металоксидния слой на разстояние от 5 до 25mm. Видът на структурата в напречен разрез и поглед отгоре е показан на фиг. 20 а, б.



Фиг. 20 Позиционночувствителна структура на основата на Si-SiO₂-SnO₂:As (a) напречен разрез и (б) поглед отгоре.

Принципна схема за отчитане на позицията на светлинното петно е представена на фиг. 21.



Фиг.21 Принципна схема за отчитане на позицията

Тъй като позиционночувствителните структури са чувствителни по цялата повърхност, отчитането на позицията се осигурява от разделянето на фототока, генериран от светлинния лъч. Принципът на измерването се състои в определянето на централната позиция на светлинната сонда, като разлика от фототоковете на противоположните контакти. Фототокът тече от мястото на облъчване успоредно на повърхността на сензора до събирателните електроди Р и V. Фототокът се определя от формулите:

$$I_1 = I_o.(L-X_A)/2L,$$
 (7)
 $I_2 = I_o.(L+X_A)/2L,$ (8)

където X_A е мястото на падане на светлинния лъч - позицията, която се определя от разликата между I₁ и I_{2.}

На фиг.22 е представена позиционната характеристика на структура Si-SiO₂-SnO₂:As, в която слоят от SnO₂ е легиран с арсен с концентрация 2,5mol% As₂O₅ в разтвора на SnCl₄. Слоят е с дебелина 210nm, листово електрично съпротивление 90 Ω и подложка от n-Si(111), ρ =1,98 Ω /sq.



Фиг. 22 LPV във функция от положението на лазерното петно върху повърхността на легиран с арсен слой от SnO₂

Както се вижда от фигурата латералното фотонапрежение намалява линейно и равномерно при движението на лазерното петно от единия до другия електрод. В средата на разстоянието между двата електрода (X=0) знакът на фотонапрежението се променя и започва равномерно да нараства, достигайки максимална стойност в близост до другия електрод. Следователно когато светлинната сонда се намира точно в средата между двата електрода на пластината, възникват два противоположни потока от токоносители и фотопотенциалът (U_ф) се нулира.

При слабо осветяване и едномерен надлъжен фотоефект изменението на U_{ϕ} по оста х е линейно, като при двата електрода стойността му е максимална и с противоположни знаци. Работната област на ПЧФ е в линейния участък на характеристиката (фиг.22).

Получени са симетрични криви за слоеве от SnO₂, легирани с арсен за диапазона от концентрации 1,5 -2,5mol% As_2O_5 , дебелина 210 - 230nm и листово съпротивление Rs=40 - 90 Ω .

Двата важни критерия за LPV са светочувствителност и линейност.

За получаването на добър латерален фотоефект е необходима голяма светочувствителност, респективно – висок фотопотенциал, в близост до електродите и много добра линейност, което от своя страна дефинира стръмен наклон и висока разделителна способност.

В настоящата работа е постигната LPV светочувствителност около 36,1 mV/mm, което е добра възможност за практическо приложение.

В хода на изследванията беше установено, че дебелината на слоя влияе върху вида и параметрите на позиционната характеристика.

На фиг.23 са представени позиционните характеристики на образци с легирани слоеве от SnO₂ с различни дебелини, получени при еднакви други условия.



Фиг.23 LPV в зависимост от позицията на лазерното петно (по X) при Y=0 за слоеве от SnO₂ с различна дебелина, получени при 450°C и 2mol% As₂O₅, при разстояние между електродите 7mm. Дебелини : (1) – 200nm, (2) – 250nm и (3) –300nm

В табл.6 е показана зависимостта на позиционната светочувствителност на изследваните образци от дебелината на слоя.

N⁰	Дебелина	Rs	Ux
	[nm]	[Ω]	[mV/mm]
1	200	50	36,1
2	250	45	21,8
3	300	45	17,5

Табл. 6 Зависимост на позиционната светочувствителност на три изследвани образеца от дебелината на слоя

От фиг. 23 и табл.6 се вижда, че постигнатата максимална позиционна светочувствителност е 36,1 mV/mm. С увеличаване на дебелината на слоя от SnO₂ позиционната светочувствителност намалява. При слой с дебелина

300nm тя е 17,5 mV/mm, което се дължи на намаляване на оптичното пропускане на слоя от SnO_2 с увеличаване на дебелината му. При дебелини над 300nm освен този ефект се добавя и ефекта от нарастване на листовото електрично съпротивление, свързано с уедряване на кристалните зърна на микроструктурата, причиняващо разсейване на светлинното петно и загуба на светлинна енергия.

При дебелини под 200nm позиционната светочувствителност остава почти същата, но поради това че електричното съпротивление на слоя от SnO₂ е високо проводимостта се влошава и резултатите стават невъзпроизводими.

На фиг. 24 е представена зависимостта на LPVот позицията на лазерния лъч по X при Y=0 за слоеве от SnO₂ с близки дебелини при различно съдържание на As_2O_5 в разтвора (2, 2,5 и 3mol%), получени при 450°C, за образци с разстояние между електродите 7mm.



Фиг.24 Зависимост на LPV от позицията на лазерния лъч по X при Y=0 за слоеве от SnO₂ с близки дебелини при съдържание на As₂O₅ съответно: (1) 2mol%, (2) 2,5 mol% и (3) 3 mol% и разстояние между електродите 7mm

В табл.7 е представена позиционната светочувствителност за образци получени от разтвори от SnCl₄ с различна концентрация на As₂O₅ в разтвора.

N⁰	Концентрация	Ux [mV/mm]
	$As_2O_5 \text{ [mol\%]}$	
1	2,0	36,1
2	2,5	32,3
3	3,0	25,4

Табл. 7 Зависимост на позиционната светочувствителност на три изследвани образци с различно съдържание на As₂O₅ в разтвора

Както се вижда от фиг. 24 и табл. 7 с увеличаване на съдържанието на As₂O₅ в слоя позиционната светочувствителност намалява, което се дължи на поглъщане на светлината от примеса в слоя и разсейване на светлината от дефекти на кристалната му структура, възникващи при увеличаване ва концентрацията на допанта.

Максимално постигнатата LPV светочувствителност в настоящата работа е 36mV/mm, което е потенциална възможност за създаване на позиционночувствителен сензор на основата на структура Si-SiO₂-SnO₂:As.

ИЗВОДИ

- Създадената апаратура и технология за отлагане на слоеве по метода на спрей пиролизата дават възможност да се получават при възпроизводими и добре контролируеми условия чисти и легирани слоеве от SnO₂, равномерни по дебелина, хомотенни по състав и структура и с много добра адхезия към стъклени и силициеви подложки.
- 2. Легирането на слоевете от SnO_2 с арсен по метода на спрей пиролизата, чрез въвеждането на много малки количества водоразтворим As_2O_5 в разтвора на $SnCl_4$, позволи да се получат слоеве с дебелини под 300nm, съчетаващи ниско електрично съпротивление (под 100 Ω) с високо оптично пропускане във видимата област над 80%.
- XPS анализът доказа, че химичната форма на съществуване на калаения оксид в слоя е SnO₂, и че арсенът се включва в състава на слоя с намалено съдържание спрямо вложеното в разтвора за пулверизиране.
- 4. Изследванията показват, че нелегираните и легирани слоеве от SnO_2 са поликристални, с тетрагонална структура тип рутил, изградена от нанокристални зърна, ориентирани дадено кристалографско В Преимуществената направление (текстура). ориентация на кристалитите зависи от дебелината на слоя, химичната природа на подложката (силиций,стъкло), от температурата на подложката и концентрацията на легиращия примес.
- 5. Изследванията със SEM и AFM доказват, че слоевете имат морфология на гладка хомогенна повърхност без пори, прекъсвания и други дефекти. Структурата на слоевете е изградена от нанокристални зърна, плътно прилепнали едно до друго, средният размер на които зависи от

дебелината на слоя и температурата на подложката.За диапазона 400 - 480°С, с увеличаване на дебелината и температурата размерът на кристалните зърна нараства.

- 6. Измерванията по метода на Хол показват, че получените слоеве от SnO₂ са полупроводници n-тип на проводимост с висока концентрация и подвижност на токовите носители.Електричното съпротивление намалява с увеличаване на дебелината на слоя и легирането му с As. За слоевете с дебелини под 300nm, каквито са нужни за позиционночувствителните структури понижаването на електричното съпротивление се постига единствено чрез легирането с As.
- Създадените образци на позиционночувствителни структури Si-SiO₂-SnO₂:As притежават позиционна характеристика с висока позиционна светочувствителност и линейност. Максималната постигната позиционна светочувствителност е 36 mV/mm.
- 8. Върху позиционната светочувствителност оказват влияние дебелината на слоя от SnO₂ и легирането с As₂O₅. С нарастване на дебелината в диапазона 90 – 300nm оптичното пропускане намалява, при което намалява индуцираното фотонапрежение при електродите. Същият ефект се наблюдава и с увеличаване на концентрацията на легиращият примес.

В заключение, полученият латерален фотоефект може да бъде използван за създаване на датчици за детекция на много малки и големи отмествания и е перспективен за производството на позиционночувствителни фотодетектори.

НАУЧНИ ПРИНОСИ

- Изследвани са електрофизичните, оптичните и електрични свойства на прозрачни проводящи слоеве от SnO₂ легирани с арсен, получени от алкохоловодни разтвори на SnCl₄ с дабавки от As₂O₅ по метода на спрей пиролизата. Установено е влиянието на температурата, концентрациите на SnCl₄ и As₂O₅, дебелината на слоя и други технологични фактори, върху електричните и оптични свойства на слоевете.
- 2) С използването на съвременни физични методи /XRD, SEM, AFM, XPS, оптични и Хол измервания/ са охарактеризирани получените нелегирани и легирани с арсен слоеве от SnO₂ по отношение на състав, структура, прозрачност, проводимост, концентрация и подвижност на токови носители, като е установено влиянието на технологичните фактори върху тях, което разширява сведенията относно легирането с арсен в условията на спрей метода от една страна и от друга постигането на позиционночувствителни структури от типа Si-SiO₂-SnO₂:As функциониращи на основата на латерален фотоефект.
- 3) Получена и изследвана е позиционночувствителна структура от типа "Si-SiO₂-металооксиден слой", функционираща на базата на латерален фотоефект, в която металооксидния слой е SnO₂ легиран с арсен, получен по метода на спрей пиролизата.
- 4) Изследвана е позиционната характеристика на фотодетекторната структура Si-SiO₂-SnO₂:As, като са оценени латералното фотонапрежение и позиционната светочувствителност в зависимост от дебелината на слоя от SnO₂ и легирането му с арсен. Определен е

диапазон от технологични условия за отлагане на легирани слоеве върху монокристален силиций с подходящи параметри, осигуряващи латерален фотоефект и годност за практическо приложение.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

- Създадени са апаратура и технология за получаване на чисти и легирани слоеве от SnO₂ по метода на спрей пиролизата, като е приложен иновативен подход за легиране с арсен, чрез въвеждане на As₂O₅ в разтвора за пулверизиране от SnCl₄, в резултат на което са постигнати слоеве с уникално съчетание на високо оптично пропускане във видимата област на спектъра и много ниско електрично съпротивление за диапазон от дебелини под 300nm.
- 2) Слоевете от SnO₂ отложени въху силициева подложка са използвани за първи път за изготвяне и изследване на позиционночувствителни структури от типа Si-SiO₂-SnO₂:As, на които са заснети позиционните характеристики и оценени възможностите за приложение във фотодетектори действащи на основата на латерален фотоефект.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

 Zhelev V., P. Petkov, P. Shindov, I. Bineva, S. Vasilev, V. Ilcheva, T. Petkova. As-doped SnO₂ thin films for use as large area position sensitive Photodetector. *Thin Solid Films* 653 (2018) 19-23 IF 1.939

2. Zhelev, V., Petkov, P., Markova, Iv., Petrov, T.. Thin films of metal oxides for preparing of a position sensitive photodetector. Bulgarian Chemical Communications, 42, (2015) 5 **IF:0.34**

3. Shindov, P., Jelev, V., Petkov, P.. Thin metal-oxide films deposited by spray-pyrolysis technique. Advances in Natural Science: Theory & Applications, 4, 2 (2015), ISSN:1715-7862 (printed version); 1715-7870 (online version), DOI:http://dx.doi.org/10.12732/ansta.v4i2.2, 57 – 63

4. Шиндов П., В. Желев П. Петков Получаване на тънки металоксидни слоеве чрез спрей-пиролизата. Научни трудове на Съюза на учените в България – Пловдив, Серия В. Техника и технологии,том XIII (2016) 199-203, ISSN 1311-9419

ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТИРАНИЯ

- Hao Y., S. Guo, D. Weller, M. Zhang, Ch. Ding, K. Chai, L. Xie, R. Liu (2018) Position-Sensitive Array Photodetector Based on Comb-Like CdS Nanostructure with Cone-Shape Branches, Adv. Funct. Mater., 1805967 (1-7)
- Chao D., L. Wei, L.Yan, W. Lin-Lin, C. Yun, P. Pei-Feng (2018) First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO, Acta Physica Sinica,67, 1, 213102 (1-7), DOI: 10.7498/aps.67.20181228

Цитирана статия: Zhelev V., P. Petkov, P. Shindov, I. Bineva, S. Vasilev, V. Ilcheva, T. Petkova. As-doped SnO2 thin films for use as large area position sensitive Photodetector. Thin Solid Films 653 (2018) 19-23

УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

Международни конференции

[1] Jelev V., P. Petkov, P. Shindov Transparent and conductive SnO₂ films deposited by spray pyrolysis, 3-rd International Conference on Oxide and Nonoxide Materials for Optoelectronics and Energy Applications 01.12.2015 -04.12.2015, Borovetz, Bulgaria.

[2] Jelev V., P.Petkov, P. Shindov. Preparation and characterization of transparent and conductive SnO_2 thin films by spray pyrolysis, ICTFTA 2016: 18th International Conference on Thin Film Technology and Applications, 27-28 June 2016, Copenhagen, Denmark.

[3] Zhlelev V., P.Petkov, P.Shindov, T.Petkova. Thin films of In₂O₃ and SnO₂ for position sensitive sensors. IV-th International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics and Energy Application (ICONOMO-4), 16-19 March 2017, Borovetz, Bulgaria.

[4] Zhlelev V., P.Petkov, T.Petkova, Position sensitive photodetectors on the base of silicon and SnO₂ and In₂O₃ films. International Conference on Advanced Optical Materials and Technologies 27-29 April 2018, Borovetz Bulgaria.

Национални и университетски научни форуми

 [1] Zhlelev V., P.Petkov, T.Petkova..Deposition Rate of SnO₂ thin films obtained by spray pyrolysis method. XIII научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти 20.05.2016, XTMУ, София.

[2] Желев В., П. Петков, П. Шиндов, Т. Петкова Прозрачни проводящи тънки слоеве от In₂O₃ и SnO₂ отложени по метода на спрей пиролизата, XVI Национална конференция по химия за студенти и докторанти 17-19 май 2017, София. [3] Желев В., П. Петков, П. Шиндов, Т. Петкова Тънки слоеве от In₂O₃ и SnO₂
за приложение в позиционно чувствителни структури, XVII Национална конференция по химия за студенти и докторанти 16-18 май 2018г., София.
[4] Желев В., П. Петков, П. Шиндов, Т. Петкова Латерален фотоефект в SnO₂-SiO₂-Si полупроводникови структури. XV Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, XTMУ, 23 май 2018 – Грамота и награда
[5] Желев В., П. Петков, П. Шиндов, Т. Петкова, Прозрачни, проводящи слоеве от метални оксиди за приложение в позиционно чувствителни структури. ЮБИЛЕЙНА НАУЧНА СЕСИЯ – ЮНСНТУР 2018 65 години XTMУ" 15 юни 2018, София, България