

PACS numbers: 61.05.cm, 68.37.Ps, 72.40.+w, 73.50.Pz, 78.67.Pt, 81.20.Fw, 82.70.Gg

Влияние температуры обработки на структурные и оптические свойства наноструктурированных ZnO:Al-плёнок, формируемых золь–гель-методом

В. В. Сидский, А. В. Семченко, И. Ю. Осипова, Е. П. Зарецкая*,
В. Ф. Гременок*, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская**

*УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»,
ул. Советская, 104,*

246019 Гомель, Беларусь

**НППЦ по материаловедению,*

ул. П. Бровки, 19,

220072 Минск, Беларусь

***Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,*

просп. Независимости, 68,

220072 Минск, Беларусь

Разработана методика синтеза золь–гель-методом плёнок состава ZnO:Al, предназначенных для использования в качестве активных слоёв в солнечных элементах. Выполнены исследования структурных и оптических свойств наноструктурированных золь–гель-плёнок состава ZnO:Al в зависимости от температуры синтеза.

Розроблено методіку синтезу золь–гель-методом плівок складу ZnO:Al, призначених для використання як активні шари в сонячних елементах. Виконано дослідження структурних та оптичних властивостей наноструктурованих золь–гель-плівок складу ZnO:Al залежно від температури синтезу.

Method is developed for sol–gel synthesis of the ZnO:Al films for use as active layers in solar cells. The investigations of structural and optical properties of nanostructured ZnO:Al sol–gel films, depending on the temperature of the synthesis.

Ключевые слова: золь–гель-метод, оксид цинка, прозрачные проводящие покрытия, структурные свойства, оптические свойства.

(Получено 21 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка ZnO ($E_g = 3,45$ эВ), обладающий уникальным сочетанием оптических, акустических и электрических свойств, широко применяется в ряде оптоэлектронных устройств: преобразователях акустических волн, оптических волноводах, лазерных отражателях, широкополосных фильтрах, жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементах [1]. Плёнки ZnO получают методами химического осаждения, спрей-пиролиза, вакуумного испарения и магнетронного напыления. Особый интерес вызывает исследование возможностей получения ZnO плёнок с управляемыми физическими характеристиками путём легирования различными металлами, в частности, алюминием, используя золь–гель-осаждение. Этот метод сочетает простоту технологического процесса и низкую стоимость используемого оборудования и материалов. В настоящей работе рассмотрено влияние температуры обработки на структурные и оптические свойства наноструктурированных ZnO:Al-плёнок, формируемых золь–гель-методом.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения золь–гель-методом слоёв на основе плёнок ZnO:Al за основу был взят метод центрифугирования (spin-coating). Для получения плёнок требуемой толщины и хорошей однородности установлена корреляция между параметрами коллоидного раствора и

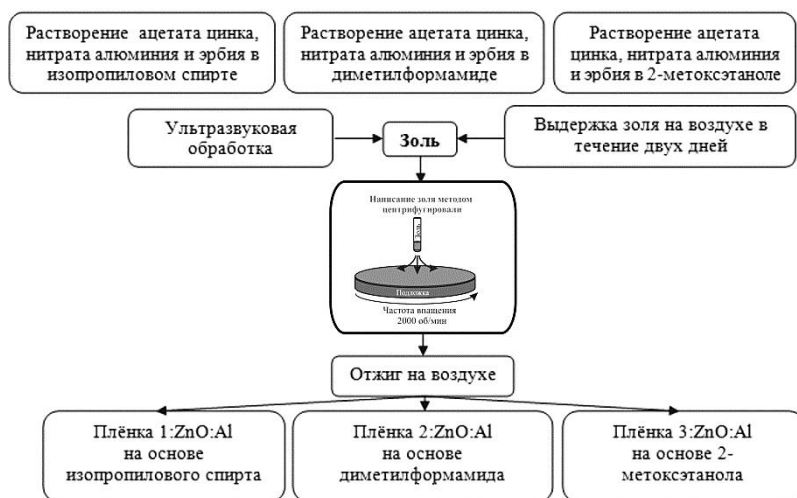


Рис. 1. Блок-схема синтеза золь–гель-методом слоёв на основе плёнок ZnO:Al.

методом получения слоёв на основе плёнок ZnO:Al. Плёнки ZnO:Al были синтезированы золь-гель-методом на основе изопропилового спирта с содержанием 1,5 ат. % нитрата алюминия по схеме, представленной на рис. 1.

Плёнкообразующий раствор был приготовлен следующим образом. Требуемое количество ацетата цинка, заливали абсолютным изопропиловым спиртом, деметилформамидом, 2-метоксиэтанолом (в зависимости от вида золя) и перемешивали. Затем растворы помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин. Полученную смесь перемешивали 30 мин. Для созревания раствора его выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2)°C в течение 2–3 дней.

После нанесения золя на поверхность пластин (стекла, монокристаллического кремния), они были помещены в печь, где нагревались 10 мин. пошагово с интервалом 20°C до температуры 350°C. Процесс нанесения и сушки повторялся до получения нужной толщины. На последней стадии подложки помещали в печь и нагревали пошагово с интервалом 20°C до 550°C.

Чтобы определить влияние температуры синтеза на структурные и оптические свойства плёнок ZnO:Al, полученные плёнки отжигали при температуре 350°C, 450°C, 500°C.

На рисунке 2 приведены дифрактограммы плёнок ZnO:Al на основе изопропилового спирта в зависимости от температуры отжига. Как и ранее, в образцах ZnO:Al, полученных при $T_{отж} = 350\text{--}500^\circ\text{C}$, при углах $2\theta = 34, 37^\circ$ обнаруживается сверхструктурный пик (200), что свидетельствует о наличии гексагональной структуры вюрцита. Пики (100), (200), (101) наблюдались у всех плёнок, что свидетельствует об их высокой степени кристалличности с преимущественной ориентацией вдоль *c*-оси, перпендикулярной поверхности под-

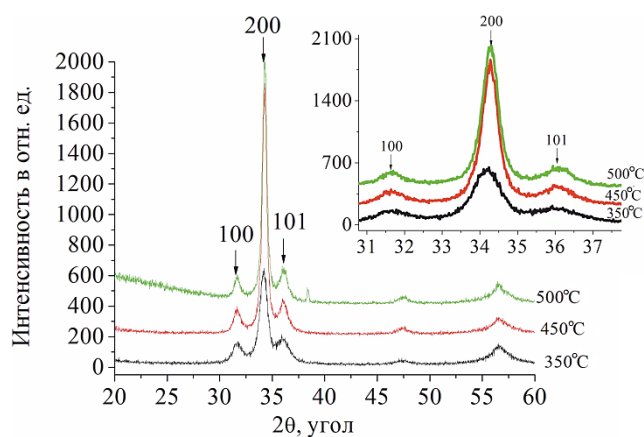


Рис. 2. Дифрактограммы плёнок ZnO:Al на основе изопропилового спирта в зависимости от температуры отжига.

ложки. Как следует из дифрактограмм, в плёнках ZnO:Al при температуре 350°C наблюдается начало кристаллизации. Можно предположить, что зародыши кристаллической фазы образуются уже при температуре 200°C (температура сушки после послойного нанесения плёнок методом центрифугирования) (дифрактограмма на рис. 2 не приведена). Плёнки ZnO:Al, полученные при температуре 350°C, имеют менее выраженную текстуру, о чём свидетельствует пониженная интенсивность рефлекса (002) и большее значение его полуширины (FWHM). Это свидетельствует о малом размере зёрен плёнкообразующих покрытий, как и было ранее показано при определении влияния выбора реагентов на структурные свойства полученных плёнок.

С увеличением температуры в пределах 450–500°C кристалличность плёнок увеличивается. И на дифрактограммах ZnO:Al-слоёв проявляется доминирующий рефлекс при 34,37°, соответствующий отражению от плоскости (002) гексагональной структуры ZnO, и рефлексы незначительной интенсивности от плоскостей (100), (101), а также от плоскости (002) второго порядка отражения. Это свидетельствует о снижении размера зерна в ZnO в направлении

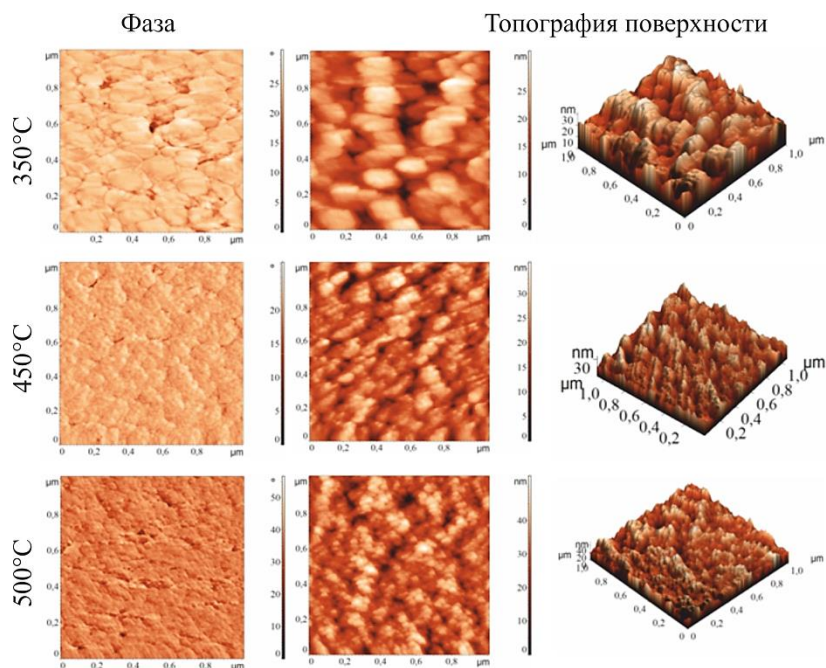


Рис. 3. АСМ-изображения ZnO:Al-плёнок (1×1 мкм) на основе изопропилового спирта в зависимости от температуры отжига, полученных золь-гель-методом на поверхности монокристаллического кремния: *а* — фаза, *б* — топография, *в* — трёхмерное изображение.

нормали к образцу поверхности (рис. 1). Угловое положение пиков согласуется с JCPDS-данными для номинально чистого оксида цинка (JCPDS card No. 89-0511). Итак, существенным фактором, влияющим на структурное упорядочение слоёв, является не только выбор реагентов, но и температура обработки.

Полученные данные хорошо согласуются с исследованием морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) ZnO:Al-плёнок, полученных золь-гель-методом на поверхности монокристаллического кремния в зависимости от температуры.

Для обработки изображений, как и в предыдущем случае, использовалась модульная программа анализа данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion. Для уменьшения погрешности статистической обработки анализ АСМ-изображений выполняли на площади поверхности 4×4 мкм в зависимости от температуры.

Как видно из АСМ-изображений (рис. 3, 4), рис. 5 и таблицы, температура отжига оказывает влияние на образования частиц на поверхности ZnO:Al-плёнок. При температуре отжига 350°C средний размер частиц на поверхности ZnO:Al-плёнок составляет около 89 нм при шероховатости 3,2 нм. При температуре отжига 450°C размер частиц и шероховатость увеличиваются, а при температуре 500°C размер частиц резко падает до 71 нм; при этом шероховатость

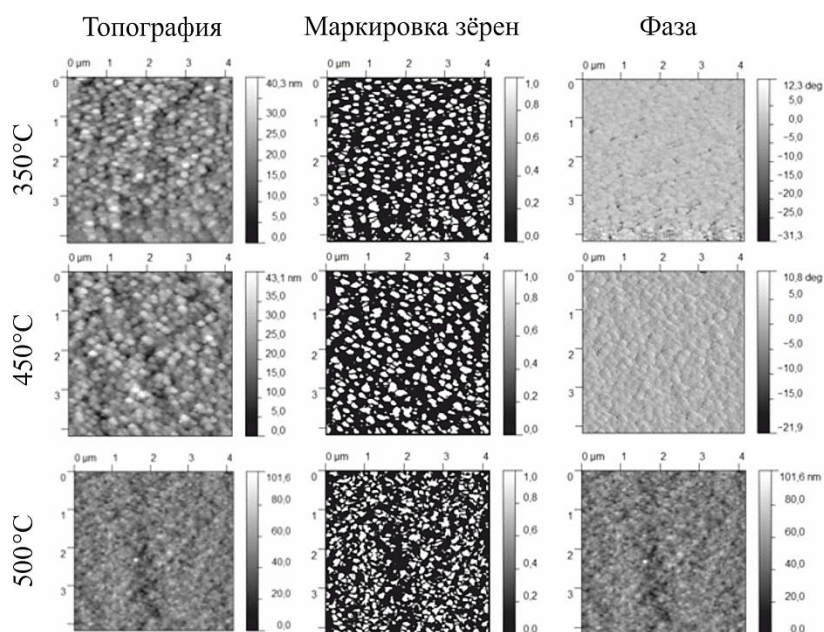


Рис. 4. АСМ-изображения ZnO:Al-плёнок (4×4 мкм) на основе изопропилового спирта в зависимости от температуры отжига, полученных золь-гель-методом на поверхности монокристаллического кремния.

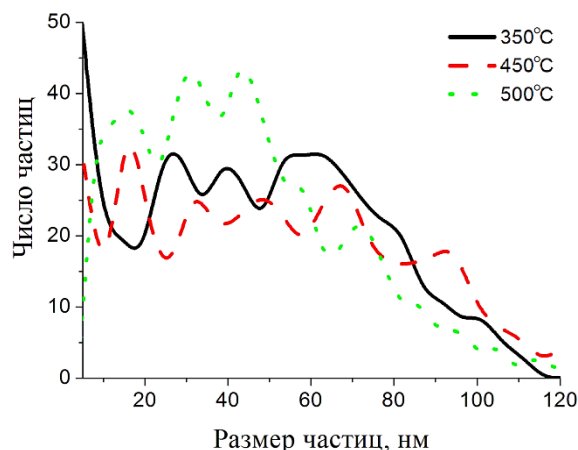


Рис. 5. Распределение частиц по размерам на поверхности ZnO:Al-плёнок на основе изопропилового спирта в зависимости от температуры отжига.

ТАБЛИЦА. Статистика зёрен на поверхности ZnO:Al:Re³⁺-плёнок, полученных золь-гель-методом на поверхности монокристаллического кремния на основе изопропилового спирта, в зависимости от температуры отжига.

| Характеристика | $T_{\text{отж}} = 350^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{отж}} = 450^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{отж}} = 500^{\circ}\text{C}$ |
|--------------------------|--|--|--|
| Число зёрен | 516 | 428 | 758 |
| Шероховатость R_a , нм | 3,2 | 3,5 | 6,4 |
| Средний размер зерна, нм | 89 | 97 | 71 |

увеличивается до 6,4. Как следует из приведённых данных, увеличение температуры приводит к уплотнению плёнки за счёт уменьшения зерна до 70 нм, что приводит к улучшению оптических свойств плёнок ZnO:Al.

Все плёнки, отожжённые при температуре 350–500°C, прозрачны в видимой и ближнем УФ-диапазоне (коэффициент пропускания более 80%) (см. рис. 6).

Полученные плёнки ZnO:Al характеризуются высокой ($\cong 88\%$) величиной пропускания в области 400–1000 нм и поглощением в коротковолновой области спектра. С увеличением температуры обработки пропускная способность плёнок ZnO:Al увеличивается. На рисунке 6 можно выделить две области: в первой области энергия квантов падающего излучения больше, чем ширина запрещённой зоны ZnO:Al ($\lambda < 400$ нм), и здесь поглощение света резко увеличивается; вторая область лежит в интервале длин волн $400 \text{ нм} < \lambda < 1000 \text{ нм}$ и здесь энергия падающих фотонов низкая, а в результате

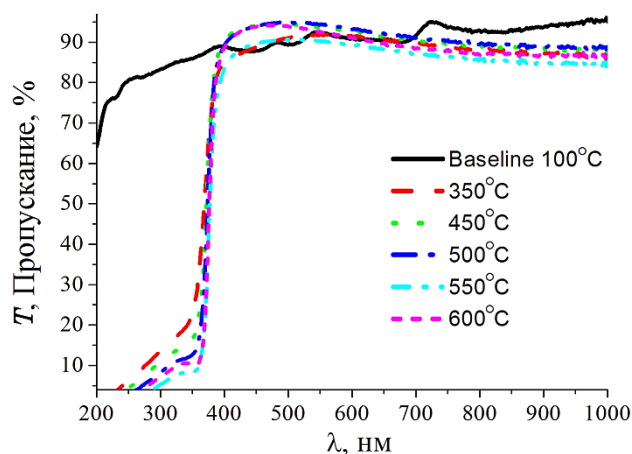


Рис. 6. Спектры пропускания в зависимости от температуры обработки плёнок ZnO:Al на основе изопропилового спирта.

плёнка ZnO:Al практически прозрачна для этого диапазона длин волн.

Итак, оптимальной температурой формирования золь–гель-методом плёнок ZnO:Al является 450°C. Эта температура формирования обеспечивает высокое пропускание в оптическом диапазоне, низкую шероховатость поверхности, высокую текстурированность. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к возрастанию степени кристалличности золь–гель-плёнок состава ZnO:Al, однако, микрорельеф их поверхности ухудшается.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф12РА-003).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА–REFERENCES

1. T. Nagase, T. Ooie, H. Kominami, Y. Nakanishi, and N. Mizutani, *Jap. J. Appl. Phys.*, **42**, No. 3: 1179 (2003).
2. D. Look, R. Jones, J. Szelove, N. Garces, N. Giles, and L. Halliburton, *phys. stat. sol. (a)*, **195**, No. 1: 171 (2003).