

## ВЛИЯНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА В ВАКУУМЕ НА СТРУКТУРУ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ZnO:Al ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.В. Сидский<sup>1</sup>, А.В. Семченко<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>, А.С. Ханна<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

<sup>2</sup>Индийский технологический институт Бомбей, Мумбаи

## EFFECTS OF ADDITIONAL VACUUM ANNEALING ON THE STRUCTURE, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO:AI FILMS SYNTHESIZED BY SOL-GEL

В.В. Sydsky<sup>1</sup>, А.В. Semchenko<sup>1</sup>, В.Е. Gaishun<sup>1</sup>, Д.Л. Kovalenko<sup>1</sup>, А.С. Khanna<sup>2</sup>

<sup>1</sup>F. Scoring Gomel State University

<sup>2</sup>Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai

Определено влияние дополнительного отжига в вакууме на структуру, электрофизические и оптические свойства ZnO:Al пленок, синтезированных золь-гель методом. Дополнительный отжиг в вакууме при температуре 350° С приводит к повышению содержания кристаллической фазы в пленках, наблюдается существенное уменьшение значений ширины запрещенной зоны, что хорошо согласуется с данными предыдущих исследований структурных свойств пленок ZnO, полученных золь-гель методом.

**Ключевые слова:** оксид цинка, золь-гель метод, вакуумный отжиг, кремниевые солнечные элементы, пропускание, поглощение, дифракция.

The effect of additional annealing in vacuum on the structure, electrical and optical properties of ZnO:Al films synthesized by sol-gel method is determined. Additional annealing in vacuum at the temperature of 350° C leads to the increasing of the content of the crystalline phase in the films. There significant decreasing of the widths of the forbidden gap is observed, which is in good agreement with the data of previous studies of the structural properties of ZnO:Al films.

**Keywords:** zinc oxide, sol-gel method, vacuum annealing, silicon solar cells, transmission, absorption, diffraction.

### Введение

В течение последнего десятилетия резко возрос интерес к наноструктурированным прозрачным проводящим покрытиям. Это объясняется их уникальными функциональными возможностями для последующего применения в опто- и наноэлектронике, в солнечных элементах типа CIGS, фотовольтаических и электрохромных устройствах («умные» оконные покрытия, дисплеи, элементы солнечных батарей), свето-диодов (LED, OLED) и пр. [1].

В последнее время значительный интерес проявляется к покрытиям на основе оксида цинка из-за возможности прикладного использования [1]. Данный материал имеет высокую химическую, радиационную и термическую стойкость и обладает высоким потенциалом для использования при создании различных элементов прозрачной электроники [2]. Благодаря соединению уникальных электрических, пьезоэлектрических и оптических свойств, ZnO может применяться в устройствах генерации поверхностных акустических волн, газовых сенсорах, фотодиодах, фотонных кристаллах. Кроме того, оксид цинка является перспективным катодолюминофором. Обладающие достаточно широкой запрещённой

зоны, полупроводники ZnO ( $E_g = 3,37$  эВ) можно использовать в качестве детекторного материала для регистрации ультрафиолетового излучения [3].

В качестве метода синтеза авторами выбран золь-гель метод. Золь-гель метод широко используется при синтезе неорганических смешанных оксидов из-за многочисленных преимуществ, в первую очередь простоты технологического процесса. Золь-гель процесс является одним из привлекательных методов осаждения тонких пленок ZnO из-за низкой стоимости оборудования, низкой температуры обработки, простоты введения легирующих добавок, а также возможностью подготовки покрытий на большой площади.

### 1 Методика эксперимента

Для получения золь-гель методом слоёв на основе ZnO:Al требуемой толщины и хорошей однородности использовался метод центрифугирования (spin-coating). Установлена корреляция между параметрами коллоидного раствора и дополнительного вакуумного отжига на основе ZnO:Al. Для изучения влияния дополнительного вакуумного отжига на структуру, электрические

и оптические свойства ZnO:Al плёнок после нанесения золя на поверхность пластин монокристаллического кремния их помещали в печь, где они отжигались до температуры 350° С пошагово с интервалом в 20° С в течение 10 мин. Процесс нанесения и сушки повторялся до получения нужной толщины. На последней стадии подложки помещали в печь и нагревали до 550° С пошагово с интервалом 20° С в течение 50 мин. Затем был проведен дополнительный вакуумный отжиг при температуре 350° С при предельном остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

Изучение фазового состава синтезированных плёнок на основе оксида цинка с примесью алюминия, полученных золь-гель методом проведено путём рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в режиме отражения (геометрия Брэгга – Брентано).

Измерение спектров пропускания проведено на спектрофлуориметре «СОЛАР» СМ 2203 ЗАО «Солар» (Беларусь), обеспечивающем высокочувствительные и стабильные измерения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

## 2 Результаты и их обсуждение

На рисунке 2.1 приведены дифрактограммы плёнок оксида цинка с примесью алюминия, осаждённых на стеклянную подложку.

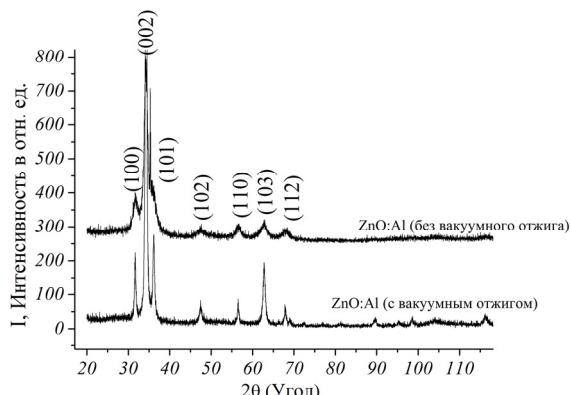


Рисунок 2.1 – Рентгенограммы ZnO:Al-плёнок, полученных золь-гель методом с вакуумным отжигом и без

Присутствие чётких дифракционных пиков указывает на наличие у осаждённой плёнки кристаллической структуры. При сравнении интенсивности пиков и их положение относительно углов дифракции  $2\theta$  со значениями, приведенными в JCPDS для рентгеновской дифракции оксида цинка, было установлено, что осаждённая плёнка имеет гексагональную решётку типа вюрцита. При этом доминирующим по интенсивности пиком во всех случаях является пик (002), что свидетельствует о наличии в полученных пленках ярко выраженной текстуры роста. Тонкая пленка оксида цинка с примесью алюминия после дополнительного вакуумного имеет

дифракционный пик (002) наибольшей интенсивности. Это указывает на то, что дополнительный отжиг в вакууме при температуре 350° С приводит к улучшению кристаллической структуры пленок.

На рисунке 2.2 представлены спектры пропускания стекла и плёнок легированного алюминием оксида цинка на стеклянной подложке. Можно выделить две области: в первой области  $\lambda < 400$  нм энергия квантов падающего излучения больше, чем ширина запрещенной зоны ZnO:Me, в этом диапазоне поглощение света резко увеличивается.

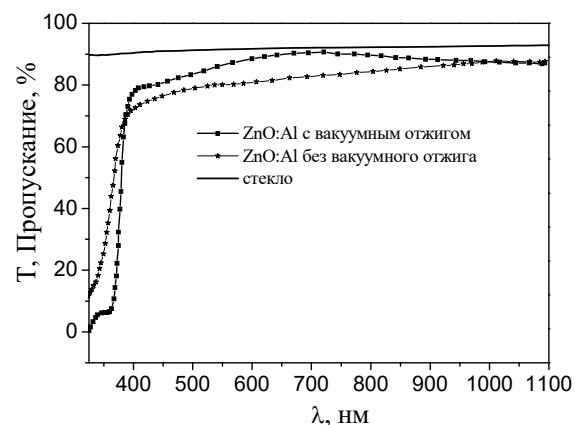


Рисунок 2.2 – Спектры пропускания ZnO:Al-плёнок, полученных золь-гель методом с отжигом в вакууме и без дополнительной обработки

Вторая область лежит в интервале длин волн ( $400 \text{ нм} < \lambda < 1000 \text{ нм}$ ), здесь энергия падающих фотонов низка, и в результате пленки ZnO:Me практически прозрачны для этого диапазона длин волн, и, соответственно, поглощение света минимально. Как следует из рисунка 2.2, в области длин волн от 400 нм до 700 нм наибольшим коэффициентом пропускания (порядка 75%) обладает пленка ZnO:Al с дополнительным отжигом в вакууме, для пленки без дополнительной обработки этот параметр лежит в диапазоне от 65% до 75%. В области длин волн более 700 нм коэффициент пропускания для всех пленок практически одинаков и составляет 80–85%. Небольшой разброс по значению пропускания может быть обусловлен структурой плёнки, в частности, размером зёрен, уменьшение размера зерна за счёт дополнительной обработки в вакууме приводит к улучшению оптических свойств плёнок [3].

На рисунках 2.3–2.4 представлены спектры поглощения ZnO:Al-плёнок, полученных золь-гель методом с отжигом в вакууме и без и определены ширины запрещённых зон слоёв на основе ZnO:Al.

Из рисунков можно заметить существенное уменьшение значений ширины запрещённой зоны с применением дополнительной обработки в вакууме температурой отжига, что хорошо

согласуется с данными предыдущих исследований структурных свойств плёнок ZnO:Al, полученных золь-гель методом. Предполагаемой причиной уменьшения ширины запрещённой зоны является уменьшение концентрации дефектов при дополнительном отжиге в вакууме.

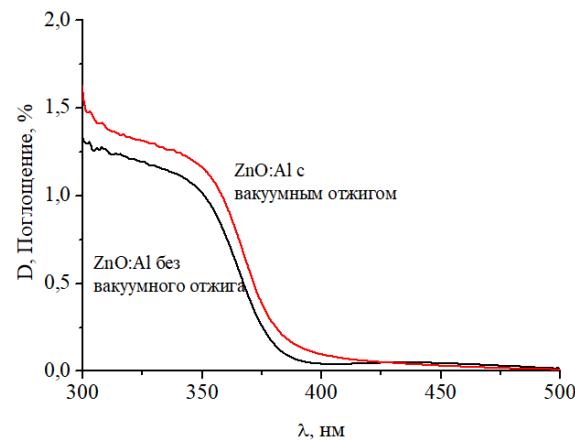


Рисунок 2.3 – Спектры поглощения ZnO:Al-плёнок, полученных золь-гель методом, с отжигом в вакууме и без дополнительной обработки

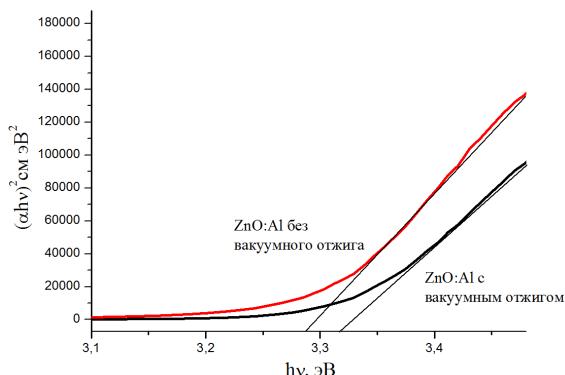


Рисунок 2.4 – Определение ширины запрещённой зоны ZnO:Al-плёнок, полученных золь-гель методом, с отжигом в вакууме и без дополнительной обработки

## Заключение

Определено влияние дополнительного отжига в вакууме на структуру, электрофизические и оптические свойства ZnO:Al пленок, синтезированных золь-гель методом. Дополнительный отжиг в вакууме при температуре 350° С приводит к повышению содержания кристаллической фазы в пленках, наблюдается существенное уменьшение значений ширины запрещенной зоны, что хорошо согласуется с данными предыдущих исследований структурных свойств плёнок ZnO, полученных золь-гель методом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application* / J. Poortmans, V. Arkhipov // Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC, 2006. – 471 p.
2. *The springer handbook of electronic and photonic materials* / S. Kasap, P. Capper // Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.
3. *Structure and technology problems of A2B6 semiconductor films* / P.A. Panchekha // Functional materials. – 2000. – Vol. 7, № 2. – P. 1–5.
4. Свойства пленок ZnO: Er<sup>3+</sup>, полученных золь-гель методом / В.В. Малютина-Бронская [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51/3. – С. 409–413.

Исследование выполнено при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т17ИНДГ-007.

Поступила в редакцию 09.11.18.