

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

С.А. Хахомов¹, А.В. Семченко¹, В.Е. Гайшун¹, Д.Л. Коваленко¹, В.В. Васькевич¹,
К.Д. Данильченко¹, А.А. Маевский¹, В.В. Малютина-Бронская²,
Ш.У. Юлдашев³, В. Верлан⁴

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника, Минск

³Центр Нанотехнологических разработок, Национальный университет Узбекистана, Ташкент

⁴Институт прикладной физики, Государственный университет Молдовы, Кишинев

LOW TEMPERATURE FORMING PROCESSES OF NANOCOMPOSITE FILMS FOR OPTOELECTRONICS

S.A. Khakhomov¹, A.V. Semchenko¹, V.E. Gaishun¹, D.L. Kovalenko¹, V.V. Vaskevich¹,
K.D. Danilchenko¹, A.A. Maevsky¹, V.V. Malyutina-Bronskaya²,
S.U. Yuldashev³, V. Verlan⁴

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Optics, optoelectronics and laser technology, Minsk

³Center of Nanotechnologies Development, National University of Uzbekistan, Tashkent

⁴Institute of Applied Physics, State University of Moldova, Chisinau

Аннотация. Разработана методика синтеза золь-гель пленок ИТО с внедренными нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$, Yb^{3+} (YAGG:Cr^{3+} , Yb^{3+}), проявляющими длительное послесвечение на поверхности фотоэлектрического солнечного элемента. Интенсивность люминесценции для золь-гель пленки с нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$, Yb^{3+} имеет интенсивность на порядок ниже, чем для пленок ИТО с нанокристаллами YAGG:Cr^{3+} , Yb^{3+} . Применение метода Печини обеспечивает интенсивность люминесценции пленок ИТО с нанокристаллами YAGG:Cr^{3+} , Yb^{3+} в 4 раза выше, чем метод химического осаждения. Нанокристаллы вводились в матрицу на основе ИТО. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ (ИТО) – полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,0–4,3 эВ, обеспечивающий высокое пропускание в видимой области света. Тонкие пленки ИТО используются в оптоэлектронике и микроэлектронике в качестве прозрачного проводящего контакта для ряда оптоэлектронных продуктов, включая солнечные элементы, светодиоды, лазерные диоды и плоские дисплеи.

Ключевые слова: синтез пленок, золь-гель метод, тонкие пленки, солнечные элементы, функциональные структуры.

Для цитирования: Низкотемпературные процессы формирования наноконкомпозитных пленок для оптоэлектроники / С.А. Хахомов, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, В.В. Васькевич, К.Д. Данильченко, А.А. Маевский, В.В. Малютина-Бронская, Ш.У. Юлдашев, В. Верлан // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 4 (57). – С. 48–52. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_48. – EDN: IRLYAF

Abstract. The technique for the synthesis of sol-gel ITO films with embedded $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$, Yb^{3+} (YAGG:Cr^{3+} , Yb^{3+}) nanocrystals exhibiting long-lasting afterglow on the surface of a photovoltaic solar cell has been developed. The luminescence intensity for a sol-gel film with $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$, Yb^{3+} nanocrystals is an order of magnitude lower than for ITO films with YAGG:Cr^{3+} , Yb^{3+} nanocrystals. The use of the Pechini method ensures the luminescence intensity of ITO films with YAGG:Cr^{3+} , Yb^{3+} nanocrystals is 4 times higher than the chemical deposition method. Nanocrystals were introduced into an ITO-based matrix. $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ (ITO) is a semiconductor with a band gap of 3.7–4.3 eV, providing high transmittance in the visible light region. ITO thin films are used in optoelectronics and microelectronics as a transparent conductive contact for a range of optoelectronic products, including solar cells, LEDs, laser diodes and flat panel displays.

Keywords: film synthesis, sol-gel method, thin films, solar cells, functional structures.

For citation: Low temperature forming processes of nanocomposite films for optoelectronics / S.A. Khakhomov, A.V. Semchenko, V.E. Gaishun, D.L. Kovalenko, V.V. Vaskevich, K.D. Danilchenko, A.A. Maevsky, V.V. Malyutina-Bronskaya, S.U. Yuldashev, V. Verlan // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 4 (57). – P. 48–52. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_48 (in Russian). – EDN: IRLYAF

Введение

Прозрачные проводящие пленки (TCF) десятилетиями использовались в оптоэлектронных устройствах в качестве прозрачного проводника

из-за их высокого оптического пропускания и электропроводности. Каждый материал TCF имеет разные оптические и электрические свойства, которые определяют характеристики

© Хахомов С.А., Семченко А.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л., Васькевич В.В., Данильченко К.Д., Маевский А.А., Малютина-Бронская В.В., Юлдашев Ш.У., Верлан В., 2023

устройства: высокая прозрачность в сочетании с низким удельным сопротивлением, как у индия. Тонкие пленки ИТО используются в оптоэлектронике и микроэлектронике в качестве прозрачного проводящего контакта для ряда оптоэлектронных продуктов, включая солнечные элементы, светодиоды, лазерные диоды и плоские дисплеи.

Стойкие люминесцентные материалы можно использовать для повышения эффективности солнечных элементов. Этот тип люминесценции может длиться до нескольких часов, обычно при комнатной температуре, после прекращения действия источников возбуждения. Наиболее приемлемый механизм можно качественно объяснить процессом захвата-высвобождения электрона, который возбуждается ультрафиолетовым или видимым светом.

Введение нанокристаллов $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, Yb^{3+} и $YAGG:Cr^{3+}$, Yb^{3+} с устойчивыми люминесцентными свойствами в золь ИТО при низкой температуре термообработки позволяет получить покрытия, проявляющие стойкое свечение на поверхности солнечного элемента, при этом покрытия имеют достаточную механическую стойкость для использования в солнечных батареях. Для получения таких покрытий нанокристаллы $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, Yb^{3+} и $YAGG:Cr^{3+}$, Yb^{3+} вводились в состав пленок на основе оксида индия-олова (ИТО).

В данной статье представлена методика получения прозрачных проводящих золь-гель пленок, содержащих легирующие добавки. В качестве таких добавок выбраны нанокристаллы с длительным послесвечением различного состава.

1 Методика получения золь-гель пленок, содержащих нанокристаллы $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, Yb^{3+} ($YAGG:Cr^{3+}$, Yb^{3+})

Нанокристаллы $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, Yb^{3+} ($YAGG:Cr^{3+}$, Yb^{3+}) были получены следующим методом. Оксиды галлия (Ga_2O_3) и иттрия (Yb_2O_3) растворяли в азотной кислоте (HNO_3), а затем кипятили до полного выпаривания, после чего солевой остаток разводили в дистиллированной воде. В полученный прозрачный раствор добавляли растворы ацетата цинка ($Zn(O_2CCH_3)_2$) и нитрата хрома ($Cr(NO_3)_3 - 3H_2O$) и перемешивали в течении часа при температуре $65-70^\circ C$ до получения прозрачного раствора. Данный раствор подвергали испарению и сушке при температуре $110^\circ C$ до состояния ксерогеля. Ксерогель прокаливали в муфельной печи в течении пяти часов при температуре $800^\circ C$. Далее аморфный порошок отжигали в печи при температуре $1000^\circ C$ десять часов. Полученный порошок нанокристаллов $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, Yb^{3+} ($YAGG:Cr^{3+}$, Yb^{3+}) остужали и размалывали в мельнице до однородного состояния. Далее порошок нанокристаллов вводился в состав оксида индия-

олова. Схема получения нанокристаллов $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, Yb^{3+} приведена на рисунке 1.1.

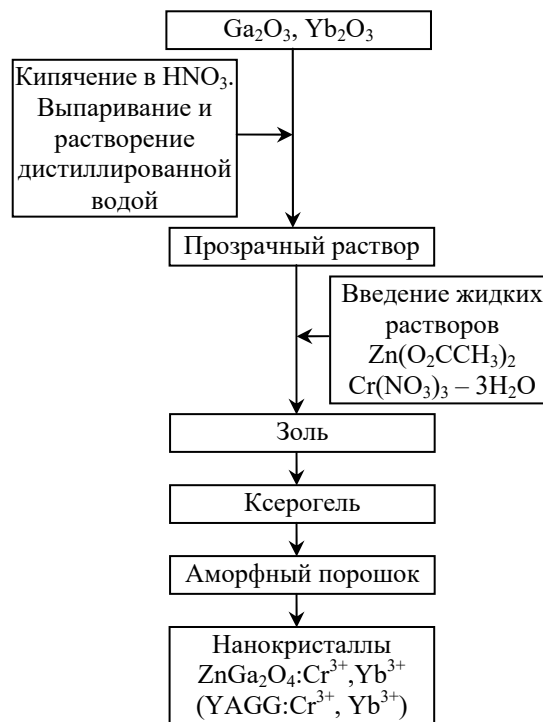


Рисунок 1.1 – Схема получения нанокристаллов $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, Yb^{3+} ($YAGG:Cr^{3+}$, Yb^{3+})

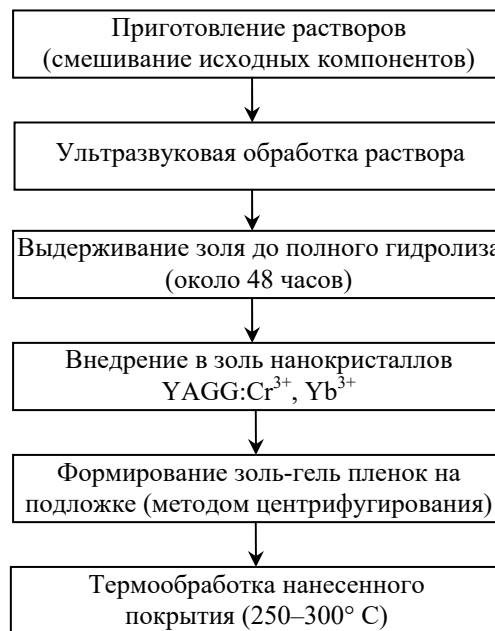


Рисунок 1.2. – Методика формирования золь-гель покрытий с введением нанокристаллов $YAGG:Cr^{3+}$, Yb^{3+}

Для приготовления состава оксида индия-олова (ИТО) использовались химически чистый хлористый ангидрид двухвалентного олова ($SnCl_2$), ацетат индия основной ($In(CH_3COO)_3$) и

изопропанол. На первой стадии SnCl_2 и $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ растворяли в изопропиловом спирте. Для однородного растворения прекурсоров раствор держали в ультразвуковой ванне до полного растворения. После этого золь выдерживался при комнатной температуре (около 20°C) в течение нескольких суток до полного гидролиза компонентов. Нанокристаллы $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} ($\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+}) внедрялись в золь в концентрации 5 масс. % после гидролиза основных компонентов, после чего состав наносился на поверхность солнечного элемента методом центрифугирования при скорости вращения подложки 6000 об/мин. Отжиг нанесенного покрытия проводился в муфельной печи при температуре $250\text{--}300^\circ\text{C}$ в течении 60 минут. Межслойный отжиг проводился при температуре 250°C . Состав был нанесен в количестве 5 слоев. Схема формирования золь-гель покрытий с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} приведена на рисунке 1.2.

2 Результаты и обсуждение

На рисунке 2.1 показаны спектры пропускания (T) пленок ИТО, нанесенных на стеклянную подложку, содержащую разное количество слоев, отожженных при разных температурах.

Пленки ИТО, нанесенные на стекло, обладают хорошим коэффициентом пропускания (75–85%) в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Более длительный отжиг при 550°C приводит к небольшому смещению края полосы основного поглощения в коротковолновую сторону за счет уплотнения пленки и улучшения ее кристаллической структуры. Также спектры пропускания имеют осциллирующий характер, характерный для возникающих интерференционных эффектов в многослойных тонкопленочных структурах.

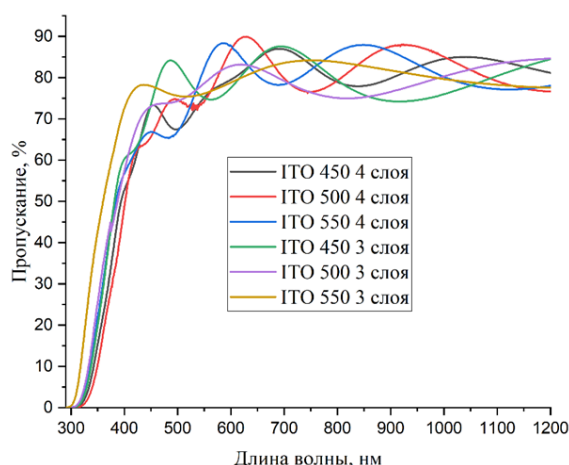


Рисунок 2.1 – Спектры пропускания слоев ИТО

На рисунке 2.2 представлены значения удельного поверхностного сопротивления различных покрытий в зависимости от параметров

их изготовления (температуры отжига и толщины пленок).

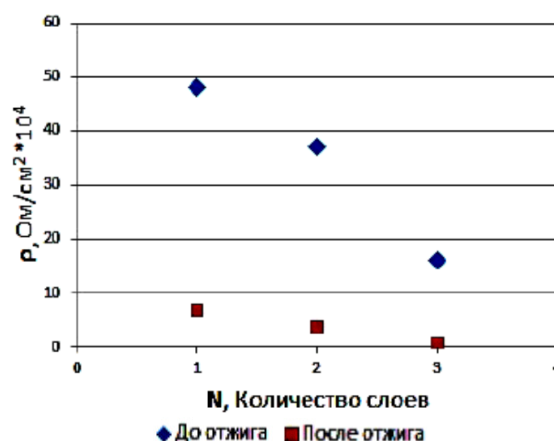


Рисунок 2.2 – Удельное сопротивление слоев ИТО в зависимости от температуры отжига и толщины слоя

Из рисунка 2.2 видно, что увеличение числа слоев и повышение температуры отжига приводят к незначительному снижению удельного поверхностного сопротивления. Заметное снижение удельного поверхностного сопротивления наблюдается при увеличении количества слоев и при дополнительном вакуумном отжиге при температуре 350°C . Дополнительный отжиг в вакууме при температуре 350°C приводит к уплотнению пленки и, как следствие, к уменьшению удельного поверхностного сопротивления.

На рисунке 2.3 представлены типичные АСМ-изображения поверхности образца ИТО (топография, фазовый контраст, зернистость), площадь сканирования 4×4 мкм.

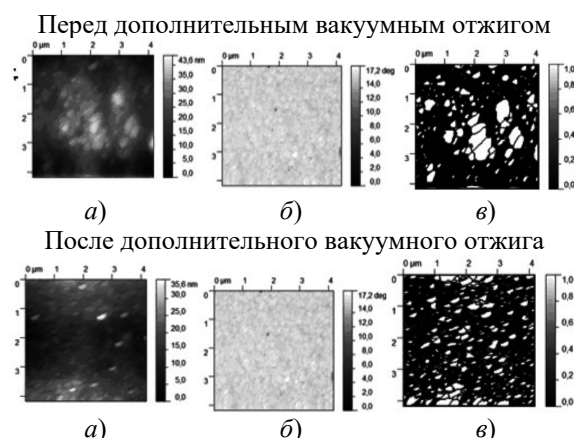


Рисунок 2.3 – АСМ-изображения поверхности образца ИТО: а) топография, б) – фазовый контраст, в) зернистость

Слой ИТО образован равномерно распределенными сферическими зёрнами с четкими границами между ними. Перед дополнительным ва-

куумным отжигом на поверхности многослойной пленки ИТО формируется плотный слой с характерным размером зерна 120 нм и субшероховатостью 5,5 нм. Для сравнения отметим, что субшероховатость слоя образца ИТО (6 слоев) на полированной поверхности кремния не превышает 3 нм. После дополнительного вакуумного отжига структура уплотняется, размер зерна уменьшается до 70 нм, а субшероховатость до 4,2 нм, что хорошо согласуется с измерениями удельного сопротивления. Синтезированные слои обладали высокой адгезией к поверхности подложек.

На рисунках 2.4–2.6 представлены спектры люминесценции композитов с нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$). Порошки, изготовленные методом Печини, характеризуются более интенсивной люминесценцией в диапазонах 510–580 нм и 700–750 нм, что, по-видимому, объясняется более сильной связью иона активатора с матрицей. Повышение концентрации легирующих нанокристаллов выше 0,5 масс. % снижало пропускание золь-гель пленки ниже чем до 80%, что является неприемлемым для прозрачного проводящего электрода.

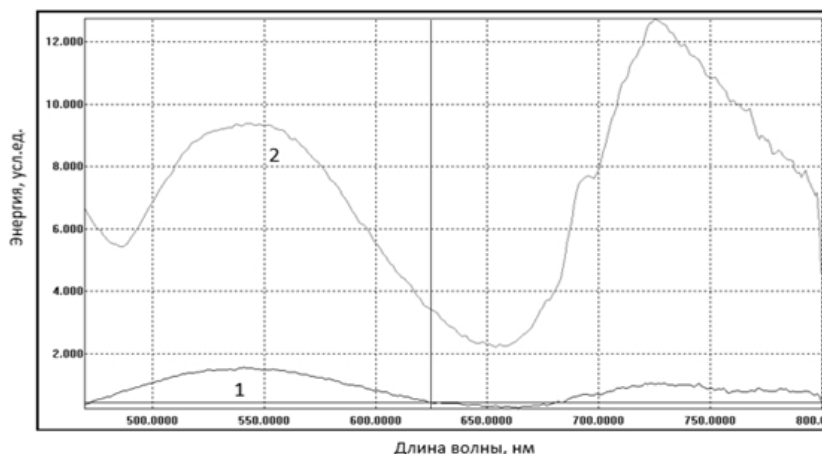


Рисунок 2.4 – Спектры люминесценции пленок ИТО с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (химическое осаждение): $\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм (1); $\lambda_{\text{возб}} = 435$ нм (2)

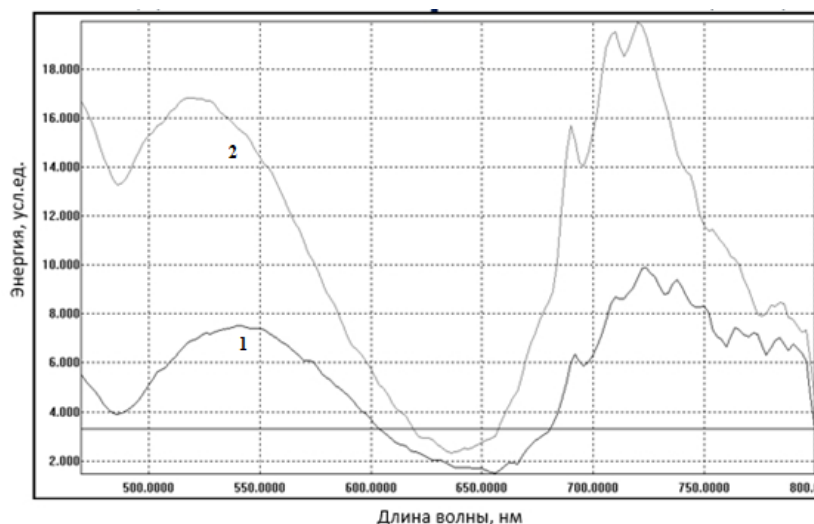


Рисунок 2.5 – Спектры люминесценции пленок ИТО с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 435$ нм): химическое осаждение (1); Печини (2)

На рисунке 2.6 показаны спектры люминесценции при отжиге пленки на температурах 700, 800 и 900° С. Из графика видно, что при увеличении температуры отжига растет интенсивность люминесценции композитов с нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Интенсивность люминесценции для золь-гель пленки с нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ имеет интенсивность на по-

рядок ниже, чем для пленок ИТО с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Метод Печини обеспечивает интенсивность люминесценции пленок ИТО с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ в 4 раза выше, чем метод химического осаждения.

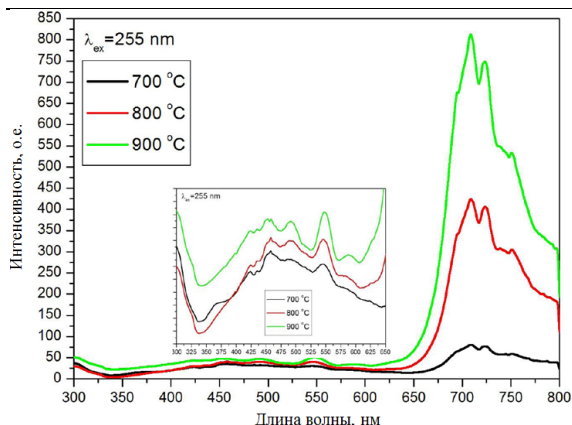


Рисунок 2.6 – Спектры люминесценции золь-гель пленок ИТО с нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$: $\lambda_{\text{возб}} = 255 \text{ нм}$

Ниже, на рисунке 2.7, представлены солнечные элементы с нанесенными на них люминесцентными покрытиями.

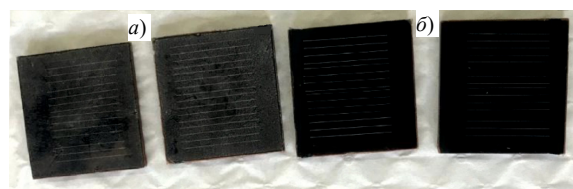


Рисунок 2.7 – Солнечные элементы с (а) и без люминесцентного покрытия (б)

При удалении внешнего источника света солнечные элементы с дополнительно нанесенным люминесцентным покрытием ИТО с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ сохраняли остаточное напряжение до 0,5 В в течение 30–60 минут.

Заключение

Разработана методика синтеза золь-гель пленок ИТО:С с внедренными нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$), проявляющими длительное послесвечение на поверхности фотоэлектрического солнечного элемента. Повышение концентрации легирующих нанокристаллов выше 0,5 масс. % снижало пропускание золь-гель пленки ниже чем до 80%, что является неприемлемым для прозрачного проводящего электрода. При увеличении температуры отжига до 900°C интенсивность люминесценции композитов с нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ возрастала. Интенсивность люминесценции для золь-гель пленки с нанокристаллами $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ имеет интенсивность на порядок ниже, чем для пленок ИТО с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Применение метода Печини обеспечивает интенсивность люминесценции пленок ИТО с нанокристаллами $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ в 4 раза выше, чем метод химического осаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золь-гель слои на основе ИТО для применения в оптоэлектронике и солнечной энергетике / А.В. Семченко [и др.] // Беларусь – Узбекистан: формирование рынка инновационной продукции. – 2023. – Т. 1. – С. 293–296.

2. Исследование физических свойств композиционных антистатических покрытий, синтезированных золь-гель методом / К.Д. Данильченко [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 4 (53). – С. 21–24.

3. Suer, B. Conducting fluorine doped tin dioxide (FTO) coatings by ultrasonic spray pyrolysis for heating applications / B. Suer, M. Ozenbas // Ceramics International. – 2021. – Т. 47, № 12. – С. 17245–17254.

4. Investigation of the Structural and Optical Properties of Silicon-Perovskite Structures with a Black Silicon Layer / G.Y. Ayvazyan [et al.] // Journal of Contemporary Physics. – 2022. – Vol. 57, № 3. – P. 274–279.

5. Photoactive Properties of Transport Sol-Gel Layers Based on Strontium Titanate for Perovskite Solar Cells / A.V. Semchenko [et al.] // Photonics. – 2023. – Vol. 10. – P. 845. – DOI: <https://doi.org/10.3390/photonics10070845>.

6. Nanoscale Piezoelectric Properties and Phase Separation in Pure and La-Doped BiFeO_3 Films Prepared by Sol-Gel Method / A.V. Semchenko [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 1694. – DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14071694>.

7. Sidsky, V.V. Photoactive and Structure Properties of $\text{ZnO}:\text{XMgO}$. Nanocomposite sol-gel films on the surface of silicon / V.V. Sidsky, V.V. Malyutina-Bronskaya (eds.) // In: Research and Education: Traditions and Innovations. INTER-ACADEMIA 2021. Lecture Notes in Networks and Systems. – Springer, Singapore. – 2022. – Vol. 422. – P. 227–235. – DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-19-0379-3_23.

8. Malyutina-Bronskaya, V.V. Structural, optical and photoelectric properties of Tb doped ZnO thin films for device applications / V.V. Malyutina-Bronskaya // Optical Materials. – 2022. – Vol. 127, № 60. – P. 112305. – DOI: [10.1016/j.optmat.2022.112305](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112305).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проекты T22УЗБ-074 и T22МЛД-003 и НАЦР Республики Молдова, проекты 20.80009.5007.14, 22.80013.5007.6В1.

Поступила в редакцию 04.09.2023.

Информация об авторах

Хахомов Сергей Анатольевич – д.ф.-м.н., доцент
Семченко Алина Валентиновна – к.ф.-м.н., доцент
Гайшун Владимир Евгеньевич – к.ф.-м.н., доцент
Коваленко Дмитрий Леонидович – к.ф.-м.н., доцент
Васьюкевич Василий Васильевич – ст. преподаватель
Данильченко Константин Дмитриевич – мл. науч. сотр.
Маевский Александр Артурович – мл. науч. сотрудник
Малютина-Бронская Виктория Владимировна – науч. сотр.
Юлдашев Шавкат Узгенович – д.ф.-м.н., профессор
Верлан Виктор Ион – д.ф.-м.н.