

УДК 546.284-31

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АКТИВНЫХ СЛОЁВ $ZnO:Al:RE^{3+}$ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Семченко А.В.<sup>1\*</sup>, Сидский В.В.<sup>1</sup>, Залесский В.Б.<sup>2</sup>, Малютина-Бронская В.В.<sup>2</sup>,  
Гременок В.Ф.<sup>3</sup>, Зарецкая Е.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»  
ул. Советская, 104, Гомель, 246019, Беларусь

<sup>2</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь

<sup>3</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению  
ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

*Описано получение золь-гель методом активных слоёв  $ZnO:Al:RE^{3+}$  для солнечных элементов и приводятся результаты исследований морфологии поверхности в зависимости от состава исходного золя. Исследован фазовый состав, а также структурные, фотоэлектрические характеристики слоев  $ZnO:Al:RE^{3+}$ , полученных золь-гель методом.*

### ВВЕДЕНИЕ

Одними из самых перспективных тонкопленочных покрытий для солнечных элементов являются прозрачные проводящие покрытия на основе оксидов металлов (цинка, олова, индия). Прозрачные проводящие оксиды (transparent conductive oxide, TCO) принадлежат к классу полупроводников с широкой запрещенной зоной и находят все более широкое применение в производстве плоских дисплеев, прозрачных электродов и нагревательных элементов, в теплосберегающих технологиях и т.п. Легирование оксидов металлов различными химическими элементами (алюминием, галлием, фтором и т.д.) значительно улучшают электрофизические свойства напыляемых пленок. Однако оксид цинка рассматривается как наилучшая альтернатива дорогостоящим покрытиям на основе оксидов индия – олова. Наибольшее распространение получило легирование оксида цинка алюминием либо галлием, а оксида олова – фтором. Экспериментальные работы показали, что оксид цинка, легированный алюминием ( $ZnO:Al$ ) или галлием ( $ZnO:Ga$ ), обладает меньшим удельным сопротивлением и лучшими оптическими свойствами по сравнению с оксидом олова, легированным фтором ( $SnO:F$ ) [1].

Применение энергосберегающих технологий позволит снизить энергопотребление в домах до 60 % [2]. В качестве примера можно

отметить проект «2000 солнечных крыш» в Германии [3]. Идеальный метод нанесения солнечных элементов должен сочетать использование усовершенствованных материалов, обеспечение однородности и снижение себестоимости процесса. В последние годы наблюдается интерес к некогда широко распространенному методу нанесения покрытий – золь-гель технологии.

Золь-гель метод позволяет получать покрытия высокого оптического качества и, одновременно, более гибко контролировать свойства получаемых пленок по сравнению с другими существующими методами (вакуумного осаждения, коллоидными методами). Более того, золь-гель метод упрощает технологическую процедуру производства приборов.

Золь-гель метод получения пленок  $ZnO$  имеет такие преимущества как простота оборудования, низкая стоимость, гибкость технологии, экологическая безопасность. Активация пленки  $ZnO$  ионами редкоземельных элементов позволит придать им новые свойства, в частности, за счет расширения области поглощения в ИК либо УФ область.

Оптические и электрические характеристики  $ZnO$  пленок существенно зависят от способа их получения и легирования. При синтезе пленок на основе оксида цинка золь-гель методом появляется возможность управления оптическими и электрофизическими свойствами наноструктурированных

\* контактный автор [Semchenko@gsu.by](mailto:Semchenko@gsu.by)  
ХФТП 2013. Т. 4. № 4

тонких пленок. Дополнительное введение в пленку ZnO ионов алюминия позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны полупроводника и, соответственно, увеличить его проводящие свойства. Использование функциональных слоев на основе пленок  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$ , в частности, в солнечных элементах позволит совместить функцию прозрачнопроводящего электрода с свойством переизлучения для обеспечения улучшения параметров солнечных элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения золь-гель методом слоев на основе пленок  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$  за основу был взят метод центрифугирования (spin-coating). На основе теоретических расчётов химического состава золя проведён экспериментальным путём подбор химического состава золя. Для

получения пленок требуемой толщины и хорошей однородности установлена корреляция между параметрами коллоидного раствора и методом получения слоев на основе пленок  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$ . Разработана схема золь-гель метода (рис. 1) формирования слоев на основе пленок  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$ .

Пленкообразующий 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 ( $22 \pm 2$ ) °C 2–3 дня.

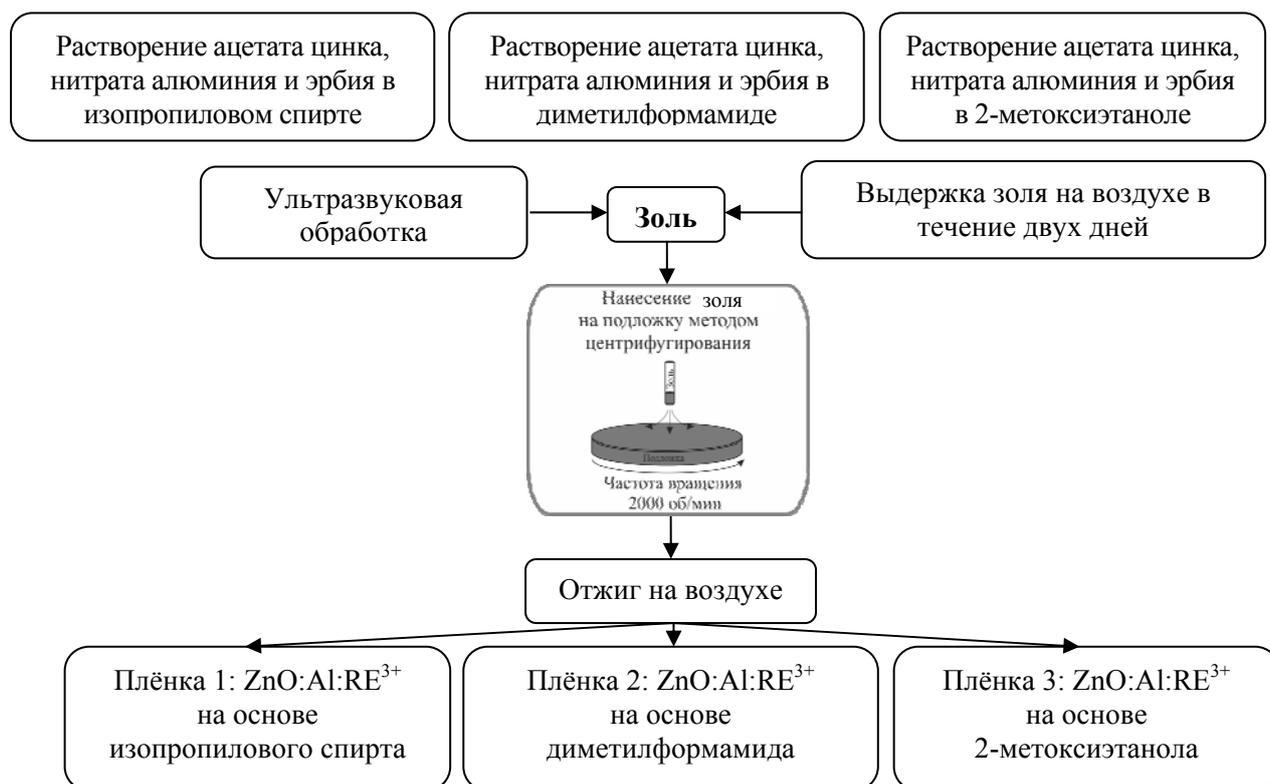


Рис. 1. Блок-схема синтеза золь-гель методом слоев на основе пленок  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$

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

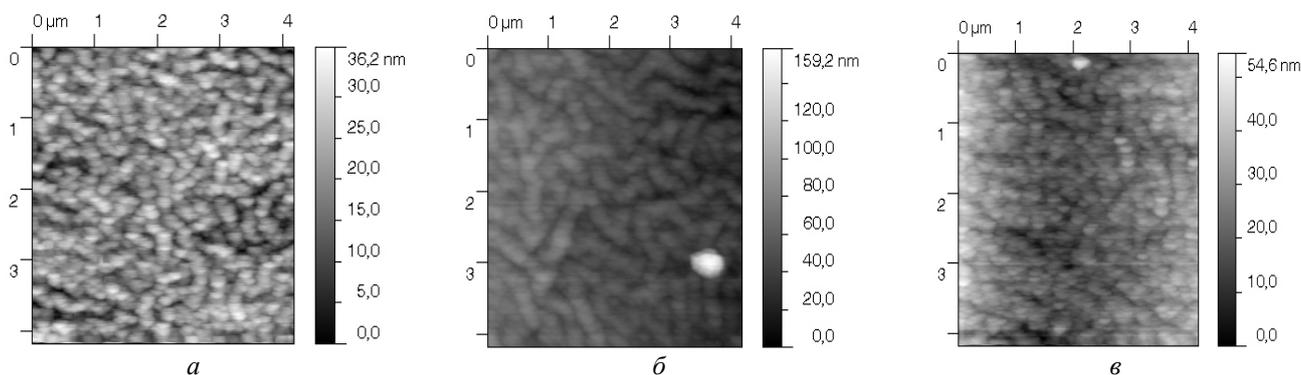
помешали в печь и нагревали пошагово с интервалом 20 °C до 550 °C.

Топография поверхности слоев  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$  исследовалась с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro 47 (производство фирмы «NT-MDT»). Для обработки изображений, полученных на

атомно-силовом и электронном микроскопах, использовалась модульная программа Gwyddion анализа данных сканирующей зондовой микроскопии. Gwyddion – бесплатное программное обеспечение, защищённое в соответствии с Лицензией GNU (GNU GPL) [4]. Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-7 с использованием CuK<sub>α</sub> – излучения. Измерение электрофизических свойства слоев ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> проводили при различном освещении образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлена статистика зёрен на поверхности плёнок ZnO:Al:RE<sup>3+</sup>, полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния на основе различных растворителей. Как видно из таблицы и рис. 2, при использовании в качестве растворителя изопропилового спирта средний размер частиц на поверхности плёнок ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> составляет около 19 нм, шероховатость 4.3 нм, а при использовании 2-метоксиэтанола и диметилформамида размер частиц и шероховатость увеличиваются.



**Рис. 2.** АСМ – изображения поверхности пленок ZnO:Al:RE<sup>3+</sup>, полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния из композита на основе: *а* – изопропилового спирта, *б* – 2-метоксиэтанола, *в* – диметилформамида

**Таблица.** Статистика зёрен на поверхности слоев на основе пленок ZnO:Al:RE<sup>3+</sup>, полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния: из композиций на основе изопропилового спирта, 2-метоксиэтанола, диметилформамида

Характеристика	Плёнка 1: ZnO:Al:RE <sup>3+</sup> на основе изопропилового спирта	Плёнка 2: ZnO:Al:RE <sup>3+</sup> - плёнка на основе 2-метоксиэтанола	Плёнка 3: ZnO:Al:RE <sup>3+</sup> на основе диметилформамида
число зёрен	495	291	406
шероховатость, R <sub>а</sub> , нм	4.3	13.1	6.5
средний размер зерна, нм	19.3	51.5	24.6

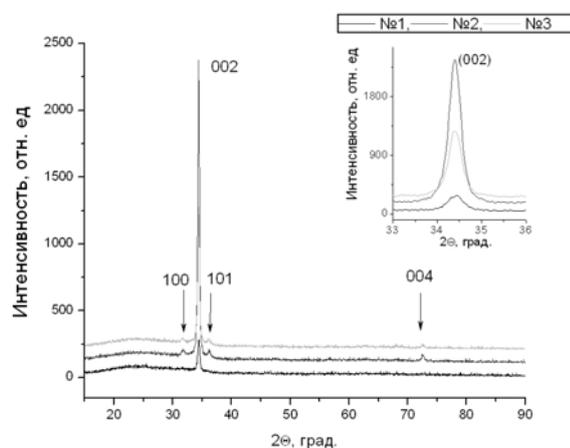
Как видно из рис. 3, пленки ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> кристаллизуются в гексагональной структуре вюрцита и являются поликристаллическими и однофазными; на дифрактограммах пленок ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> проявляется доминирующий рефлекс при 34.37°, соответствующий отражению от плоскости (002) ZnO гексагональной структуры. Существенным фактором, влияющим на структурное упорядочение слоев, является выбор реагентов.

Использование различных растворителей не оказало существенного влияния на фотоэлектронные свойства синтезированных

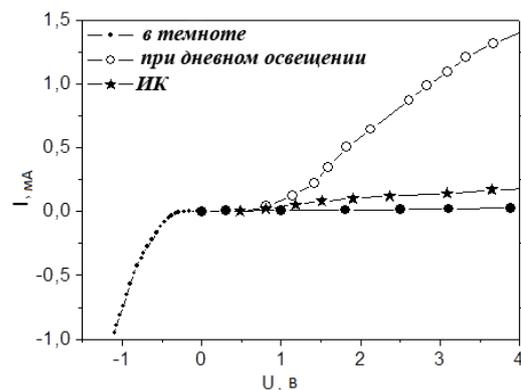
пленок. Из анализа вольтамперных характеристик следует, что синтезированные покрытия обладают fotocувствительными свойствами и могут быть использованы как активные слои солнечных элементов (рис. 4).

В результате проведенных исследований отработаны режимы нанесения золь-гель пленок методом центрифугирования. Установлен оптимальный диапазон частот вращения обрабатываемой подложки требуемого диаметра для формирования однородной пленки заданной толщины (для пластин 100–200 мм в

диаметре оптимальная частота вращения составляет 2000 об/мин).



**Рис. 3.** Дифрактограммы слоев на основе пленок  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$ , полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния из композиций на основе: 1 – 2-метоксизэтанола, 2 – изопропилового спирта, 3 – диметилформамида



**Рис. 4.** Вольтамперные характеристики золь-гель плёнок, содержащих  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$

Определены составы и необходимое количество пленкообразующего раствора для покрытия оптических деталей различного размера. При использовании в качестве растворителя изопропилового спирта, плёнка  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$  имеет более мелкозернистую структуру (средний размер зерна 19.3 нм), а на рентгенограмме проявляется доминирующий рефлекс при  $34.37^\circ$ , соответствующий отражению от плоскости (002)  $\text{ZnO}$  гексагональной структуры.

### Золь-гель синтез активних шарів $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$ сонячних елементів

Семченко А.В., Сидский В.В., Залесский В.Б., Малютіна-Бронська В.В.,  
Гременок В.Ф., Зарецька Є.П.

УО «Гомельський державний університет імені Франциска Скорини»  
вул. Радянська, 104, Гомель, 246019, Білорусь, Semchenko@gsm.by  
Інститут фізики ім. Б.І. Степанова НАН Білорусі  
пр. Незавісності, 68, Мінськ, 220072, Білорусь  
Науково-практичний центр НАН Білорусі з матеріалознавства  
вул. П. Бровкі, 19, Мінськ, 220072, Білорусь

Описується отримання золь-гель методом активних шарів  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$  для сонячних елементів і наводяться результати досліджень морфології поверхні залежно від складу золя. Досліджено фазовий склад, структурні і фотоелектричні характеристики шарів  $\text{ZnO:Al:RE}^{3+}$ , отриманих золь-гель методом.

## Sol-gel synthesis of active ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> layers for solar cells

Semchenko A.V., Sidsky V.V., Zaleski V.B., Malyutina-Bronskaya V.V.,  
Gremenok V.F., Zaretskaya E.P.

EE "Francisk Skorina Gomel State University"  
104 Sovetskaya Str., Gomel, 246019, Belarus, Semchenko@gsu.by  
Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus  
68 Nezavisimosti Pr., Minsk, 220072, Belarus  
Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus  
19 P. Brovki Str., Minsk, 220072, Belarus

*Sol-gel method of active ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> layers for solar cells is described and the results of dependence of the surface structure on the composition of the sol are discussed. The phase composition, structural and photovoltaic characteristics of sol-gel ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> layers are discussed.*

**Keywords:** *sol-gel synthesis, dopad zinc oxide, photovoltaic characteristics, transparent films, solar cells*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Szyszka B., Jiang X., Hong R.J. et al. Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – V. 442. – 2003. – P. 179–183.
2. Hestnes A. Advanced solar low-energy buildings // *Sun World*. – 1992. – V. 16. – P. 3–16.
3. Gregory J.A. Solar Review // *Sun World*. – 1992. – V. 16. – P. 13–18.
4. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software [Electronic resource] / David Nečas – Petr Klapetek, 2008. – Mode of access: <http://gwyddion.net>. – Data of access: 20.03.2012.

*Поступила 12.06.2013, принята 13.09.2013*