

## СТРУКТУРА, ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК $Zn_2SnO_4$ , ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПУЛЬСУЮЧОГО СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ

А.О. Салогуб, О.В. Климов, А.А. Возний, А.С. Опанасюк, О.П. Манжос  
Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007, Україна  
e-mail: [annkasalohub@gmail.com](mailto:annkasalohub@gmail.com), [opanasjuk\\_sumdu@ukr.net](mailto:opanasjuk_sumdu@ukr.net)

Станат цинку ( $Zn_2SnO_4$  або ZTO) з атомною структурою шпінелю  $AB_2O_4$  через високу радіаційну, хімічну та механічну стійкість є перспективним матеріалом сучасної електроніки. Завдяки унікальному поєднанню оптичних та електричних властивостей він знаходить широке використання для виготовлення газових сенсорів, літій-іонних батарей, енергозберігаючих вікон, фотодетекторів, фільтрів випромінювання, фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії тощо [1]. Слід відзначити, що майже всі тонкоплівкові сонячні елементи з рекордними параметрами на основі поглинаючих шарів CdTe та CIGS як прозорий струмопровідний контактний матеріал містять шари ZTO [2].

Для широкомасштабного застосування плівок ZTO, ключовим моментом є розробка простих та ефективних методів їх нанесення на різноманітні підкладки великої площі. На сьогоднішній день існує велика кількість методів отримання плівок станату цинку: магнетронне розпилення, метод хімічного осадження з газової фази, хімічне осадження з водного розчину, спрей-піроліз, золь-гель метод та ін. Однак метод пульсуючого спрей-піролізу, займає серед них ключове місце, адже є більш простим, економічним та зручним методом нанесення тонких плівок при низьких температурах у відсутності вакууму.

Для осадження тонких плівок методом пульсуючого спрей-піролізу, у ролі початкового прекурсору нами використовувалися наступні водні розчини: 2,5 М –  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , 5 М –  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  та декілька крапель  $HNO_3$ . Під час розпилювання, дисперсні частинки прекурсора при наближенні до нагрітої поверхні підкладки піддавалися піролітичним (ендотермічним) процесам розкладання, у результаті чого відбувалося подальше утворення плівок ZTO.

Для нанесення зразків, скляні підкладки були очищені та обезжирені ультразвуком протягом 16 хвилин, після чого промиті чистою водою й етанолом. В подальшому прекурсор розпорошували на нагріту до необхідної температури підкладку. Швидкість розпилення становила 0,2 мл/хв, а об'єм розчину необхідний для отримання зразка 6 мл. Відстань між соплом і поверхнею підкладки складала 23 см. Для транспорту диспергованих частинок використовувався потік повітря під тиском 0,2 МПа. Діапазон температур підкладки, що використовувалися при синтезі плівок становив  $T_s = (250 - 450) ^\circ C$  з кроком  $\Delta 50 ^\circ C$ . Більш детально технологія отримання плівок оксидів методом пульсуючого спрей-піролізу описана в [3].

Структурні дослідження нанесених шарів були виконані на автоматизованому рентгенодифрактометрі ДРОН-4-07 у Ni-фільтрованому  $K_\alpha$  випромінюванні мідного анода. Морфологія поверхні плівок, їх фрактограми, а також хімічний склад досліджувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопу Hitachi S-4800, що має детектор зворотного розсіювання рентгенівських променів Bruker та програму для мікроаналізу QUANTAX 400.

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок проводилися на спектрофотометрі Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжин хвиль  $\lambda = (300-1500)$  нм. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття  $R(\lambda)$  та пропускання  $T(\lambda)$ . Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась спеціальна приставка. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Рентгенівський аналіз показав, що отримані плівки мають полікристалічну структуру кубічної модифікації. Зі збільшенням температури підкладки, розмір кристалітів в зразках збільшувався.

За результатами аналізу елементного складу зразків нами знаходилися відношення атомних концентрацій компонентів  $C_{Zn}/C_{Sn}$ ,  $C_{Zn}/C_O$ ,  $C_{Sn}/C_O$ ,  $C_{Zn+Sn}/C_O$  у тонких шарах. Результати розрахунків наведені у таблиці 1.

Таблиця 1 Хімічний склад отриманих плівок

| $T_s$ ,<br>°C | Відношення атомних концентрацій компонентів сполуки |                         |                         |                            |
|---------------|---|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
|               | $\gamma_1 = C_{Zn}/C_{Sn}$                          | $\gamma_2 = C_{Zn}/C_O$ | $\gamma_3 = C_{Sn}/C_O$ | $\gamma_4 = C_{Zn+Sn}/C_O$ |
| 250           | 0,632   | 0,072                   | 0,114                   | 0,187                      |
| 300           | 0,515   | 0,013                   | 0,026                   | 0,039                      |
| 350           | 0,431   | 0,014                   | 0,031                   | 0,045                      |
| 400           | 0,309   | 0,009                   | 0,028                   | 0,037                      |
| 450           | 0,356   | 0,013                   | 0,036                   | 0,049                      |
| -             | <b>0,275</b>  | <b>1,022</b>            | <b>3,712</b>            | <b>4,734</b>               |

Результати дослідження показали, що зі збільшенням  $T_s$  атомна концентрація Sn у шарах зменшується від  $\gamma_1 = C_{Zn}/C_{Sn} = 0,632$  (250 °C) до  $\gamma_1 = 0,356$  (450 °C). В той же час відношення  $\gamma_4 = C_{Zn+Sn}/C_O$  (відомо, що Sn заміщує Zn у кристалічній ґратці) при низьких температурах ( $T_s = 250$  °C) становить 0,19 і зменшується до 0,37-0,49 при подальшому зростанні  $T_s$ . Цей результат може означати, що зразки перенасичені киснем або при дослідженні елементного складу електронний промінь, пройшовши плівку, дійшов до скляної підкладки, яка містить кисень.

Оптичні дослідження дозволили встановити, що при довжині хвилі більшій тієї, що відповідає краю полоси поглинання матеріалу ( $\lambda = 390$  нм), досліджені плівки мають високий коефіцієнт пропускання світла  $T = 78-89\%$ , щодо коефіцієнту відбивання випромінювання від тонких шарів, то він сягає значень  $R = 6,7-14,4 \%$ . Зі збільшенням температури отримання коефіцієнт відбивання дещо збільшується.

Для визначення ширини забороненої зони матеріала будувалися залежності  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ . Встановлено, що  $E_g$  змінюється в інтервалі 4,04-4,20 еВ. При цьому спостерігалася тенденція до зменшення ширини забороненої зони напівпровідника при збільшенні температури отримання плівок, що можна пояснити збільшенням розміру зерен у шарах від нано- до мікрокристалічних при підвищенні температури їх нанесення.

Завдяки високій пропускательній здатності та ширині забороненої зони, отримані шари можуть бути використані як вікна та струмопровідні шари тонкопліткових сонячних елементів на основі різних поглинаючих матеріалів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Saafi I., Dridi R., Mhamdi A. et al. Study of thickness effects on structural and optical properties of sprayed Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films // Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2015. – V.128. – P. 4382-4386.
2. Scheer R., Schock H.-W. Chalcogenide Photovoltaics. Physics, Technologies and Thin Films Devices. Wiley-VCH, 2011. - 368 p.
3. Dobrozhan O., Opanasyuk A., Kolesnyk M. et al. Substructural investigations, Raman and FTIR spectroscopies of nanocrystalline ZnO films deposited by pulsed spray pyrolysis // Phys. Status Solidi A – 2015. – V. 1-7. – P. 2915–2921.

Структура, хімічний склад та оптичні характеристики плівок  $Zn_2SnO_4$ , отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу [Текст] / А.О. Салогуб, О.В. Климов, А.А. Возний, А.С. Опанасюк, О.П. Манжос // Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016), м. Кременчук, 26-28 травня. - Кременчук, 2016. - С. 121-123.