

# Otrzymywanie cienkich warstw SnO<sub>2</sub> dla fotowoltaicznych materiałów elektrodowych przy użyciu techniki zol-żel

Agnieszka MARTYŁA, Łukasz MAJCHRZYCKI – Instytut Metali Nieżelaznych O/Poznań, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw; Piotr MARCINIAK – Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM; Bogna SZTORCH – Innosil Sp. z o.o.; Maciej KOPCZYK – Instytut Metali Nieżelaznych O/Poznań, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw; Robert PRZEKOP – Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, Uniwersytet im. A. Mickiewicza oraz Innosil Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 12, 1207–1216

## Wstęp

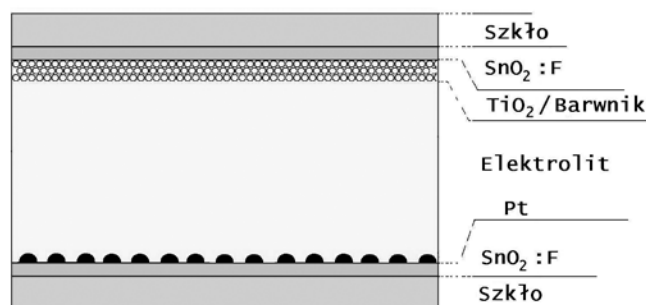
Modyfikacja powierzchni szkła różnymi metodami stanowi aktualnie jeden z najpopularniejszych sposobów poprawy parametrów wyrobów szklanych oraz rozszerzenia ich funkcjonalności. Najczęstszym sposobem modyfikacji jest w tym przypadku naniesienie na powierzchnię cienkich warstw o różnym składzie i właściwościach. Mogą to być warstwy tlenków metali lub metaliczne, a także powłoki amorficzne nieorganiczne lub modyfikowane związkami organicznymi. Warstwy powierzchniowe z reguły posiadają odmienny skład chemiczny niż podłoże. Aby wytworzony układ szkło-warstwa był trwały, powłoki muszą się charakteryzować dobrą przyczepnością do podłoża, a ich obecność nie może generować naprężeń osłabiających parametry mechaniczne wyrobu. Kwestia przyczepności uwarunkowana jest składem chemicznym powłoki, warunkami jej nakładania oraz właściwościami samej powierzchni szkła. Najlepszą przyczepność uzyskuje się, gdy pomiędzy podłożem a warstwą utworzą się wiązania chemiczne; jednak oddziaływania typu fizycznego są także w wielu przypadkach wystarczające dla uzyskania wymaganej przyczepności. Innym rozwiązaniem może być wytworzenie dodatkowej, cienkiej warstwy pośredniczącej i wiążącej szkło z warstwą oporową lub przewodzącą.

Warstwy transmisyjne w zakresie promieniowania widzialnego o przewodności elektrycznej, najczęściej otrzymuje się bazując na związkach indu, cyny i cynku domieszkowanych tlenkiem cyny (IV) w przypadku In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub SnO<sub>2</sub>, gdy matrycę stanowi SnO<sub>2</sub>. Ilość domieszki zwykle nie przekracza 10%. Najniższe rezystancje uzyskuje się w przypadku warstw tlenku indu domieszkowanych tlenkiem cyny i są one najpowszechniejsze, lecz, ze względu na wysoką cenę indu, duże znaczenie ma poszukiwanie tańszych, równie efektywnych zamienników. W handlu dostępne są szkła przewodzące o rezystywności 10 Ω • m i mniej przy 75–85% przepuszczalności dla światła widzialnego oraz wysokiej jednorodności przewodności na powierzchni. Tego typu szkła znajdują zastosowanie głównie w urządzeniach elektronicznych, jako elementy wszelkiego typu wyświetlaczy, ekranów, elektrod do rozmrażania w szybach samochodowych, anten, ekranów elektrostatycznych [1], czujników gazowych [2, 3]. Innym, nie mniej ważnym obszarem zastosowań są ogniwa fotowoltaiczne [4]. Obszar zastosowań szkła o przewodności elektronowej i o wysokiej transparentności wzrasta rokrocznie. Zależność pomiędzy transmisyjnością, a przewodnictwem jest ze sobą ściśle skorelowana. W opisanych zastosowaniach istotna jest wysoka przewodność powłoki, której – ze względu na wzrost pochłaniania światła – nie można podnieść poprzez proste zwiększenie grubości tej warstwy, zarówno z powodów spadku efektywności pracy ogniwa jak i czynników ekonomicznych [4]. Zatem, poszukiwanie nowych materiałów mogących znaleźć zastosowanie jako transmisyjne elektrody, ma bardzo duże znaczenie praktyczne.

Pośród przewodzących materiałów tlenkowych, tlenek cyny (IV) w postaci cienkich warstw znalazł szerokie zastosowanie ze względu

na dobrą wydajność, wysoką odporność mechaniczną, chemiczną i środowiskową, stabilność oraz niski koszt. SnO<sub>2</sub> jest półprzewodnikiem o tetraedrycznej strukturze krystalicznej, a jego właściwości półprzewodnikowe są determinowane przez szeroką przerwę energetyczną (3,5–4 eV) [5–7]. Sam tlenek cyny (IV) stosunkowo słabo przewodzi prąd elektryczny, dlatego w rozwiązaniach praktycznych stosuje się go w postaci domieszkowanej fluorem lub antymonem. Domieszkowanie fluorem prowadzi do podstawienia części jonów tlenu O<sup>2-</sup> jednowartościowym fluorem F. Skutkuje to niedoborem elektronów, i materiał wykazuje przewodnictwo dziurowe typu p [8]. Modyfikacja antymonem w postaci jonów Sb<sup>3+</sup> polega na podstawieniu części jonów cyny Sn<sup>4+</sup>, w wyniku czego w sieci tlenkowej występuje nadmiar elektronów i materiał wykazuje przewodnictwo elektronowe typu n [9, 10]. SnO<sub>2</sub> jest materiałem nietoksycznym i stosunkowo tanim, a jego warstwy charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do szkła i wysoką odpornością mechaniczną po obróbce termicznej.

Jednym z rodzajów ogniw fotoelektrochemicznych są ogniwa barwnikowe (Dye-Sensitized Solar Cells – DSSC). W strukturach tych zjawisko fotowoltaiczne nie zachodzi w tradycyjnym rozumieniu. Dwie funkcje, jakie pełni zwykle półprzewodnik np. krzem, są tutaj rozdzielone. Fotoelektrony dostarczane są przez cząsteczki barwnika organicznego, a warstwa półprzewodnika, lub jego nanocząstek, służy do separacji ładunków. W typowym ogniwie barwnikowym oświetlaną elektrodę stanowi przewodzące szkło z warstwą nanocząstek szerokopasmowego półprzewodnika i zaadsorbowanymi na ich powierzchni cząsteczkami barwnika organicznego, który pełni rolę sensybilizatora. Powszechne zastosowanie znajduje tu tlenek tytanu (IV) TiO<sub>2</sub>, który jako półprzewodnik o szerokiej przerwie energetycznej 3,2 eV, w wysokim stopniu absorbuje promieniowanie ultrafioletowe, ale zaledwie w kilku procentach widzialne. Materiały budujące oświetlaną elektrodę osadzone są na szkłe, które jest przezroczyste dla padającego światła słonecznego i posiada warstwę przewodzącą ITO (indium tin oxide) lub tańszą i bardziej stabilną FTO (fluorine tin oxide). Przeciwelektroda jest zazwyczaj także ze szkła z warstwą FTO, pokryta platyną, na której zachodzi reakcja redukcji elektrolitu (Rys.1).



Rys. 1. Schemat barwnikowego ogniwa słonecznego (ang. Dye Sensitized Solar Cell)

Jako prekursor tlenku cyny (IV) w technologii cienkich warstw stosuje się zarówno związki nieorganiczne, głównie chlorek cyny (II), chlorek cyny (IV) [11, 12] oraz cynę metaliczną (w technikach naparowywania połączonego z jednoczesnym utlenianiem warstwy) oraz szereg związków organicznych. W przypadku syntez z zastosowaniem techniki zol-żel, zole przygotowuje się z alkoksylanów cyny (IV), takich jak etanolan [13–15], propylan [16, 17], butanolan cyny [18] lub bardziej złożone układy [19, 20]. Warstwy  $\text{SnO}_2$  mogą być otrzymywane wieloma drogami, co często prowadzi do wytworzenia powłok o różnych walorach użytkowych. Celem badań jest opracowanie metodyki otrzymywania i regulowania parametrów cienkich warstw tlenku cyny, o optymalnych właściwościach elektrycznych i mechanicznych w oparciu o procesy zol-żel z zastosowaniem octanu cyny (IV) jako prekursora tlenku cyny (IV) [21, 22]. Obecnie stosowane nieorganiczne związki cyny jako prekursor  $\text{SnO}_2$ , można zastąpić organiczną pochodną cyny, eliminując emisję chlorowodoru powstającego w wyniku depozycji warstw  $\text{SnO}_2$  przy użyciu  $\text{SnCl}_2$  czy  $\text{SnCl}_4$ . Ponadto, octan cyny (IV) o bardzo wysokiej czystości, w przeciwieństwie do innych stosowanych prekursorów tego metalu, nie zawiera atomów chloru czy fluoru, zarówno w samej strukturze cząsteczki, czy jako zanieczyszczenia po syntezie, a także innych, niepożądanych z punktu widzenia chemii materiałowej domieszek (kationowych), np. sodu, potasu. Dzięki temu staje się możliwe wyeliminowanie wpływu tych pierwiastków podczas interpretacji badań właściwości cienkich warstw, np: przewodności elektrycznej. Podjęcie badań w wyznaczonym tu kierunku będzie prowadzić do wyeliminowania anionów nieorganicznych w trakcie syntezy warstw. Stwarza to możliwość otrzymania cienkich warstw o bardzo wysokiej jakości mechanicznej, wysokiej transmisyjności w zakresie UV-Vis, a także na obniżenie kosztów produkcji elementów wykorzystujących tlenek cyny (IV).

Do uzyskania cienkich warstw na szkle wykorzystano technikę *dip coating* (nanoszenie zanurzeniowe), która pozwala uzyskiwać warstwy jednorodne, ale wymaga wielokrotnego nakładania, gdyż pojedyncza warstwa jest stosunkowo cienka i nie jest ciągła na całej powierzchni, co zwykle prowadzi do braku przewodzenia. W rozwiązaniu tego problemu posłużyło otrzymywanie tlenku za pomocą techniki zol-żel, dzięki której można uzyskać warstwy o dużej spójności i ciągłości, zawierające niewielkie defekty. Osadzanie powłok z fazy ciekłej metodą zol-żel, w porównaniu do technologii CVD i PVD, wymaga znacznie mniej skomplikowanych urządzeń, mniejszych nakładów finansowych. Ponadto, możliwa jest większa dostępność prekursorów i możliwość ich modyfikacji, możliwość kontroli reaktywności prekursorów, nietoksyczność otrzymanych materiałów, dobre własności mechaniczne otrzymanych powłok, niska temperatura procesu, stabilność termiczna oraz możliwość wymieszania komponentów organicznych i nieorganicznych [23].

## Część eksperymentalna

### Preparatyka

**Otrzymywanie  $\text{SnO}_2$  za pomocą techniki zol-żel.** Prekursorem dla tlenku cyny (IV) otrzymywanego na drodze syntezy zol-żel był octan cyny (IV). Do  $150 \text{ cm}^3$  metanolu zawierającego 0,25% (v/v) wody oraz 0,1% (v/v) glikolu etylenowego dodawano 3 gramy octanu cyny (IV) i ogrzewano przez 4 godziny pod chłodnicą zwrotną w temp.  $50^\circ\text{C}$ . Otrzymany opalizujący zol używano do nanoszenia na substraty szklane. Żel  $\text{SnO}_2$  do analizy termogravimetrycznej oraz badań TEM otrzymano przez suszenie  $10 \text{ cm}^3$  zolu opisanego powyżej, na szalce Petrie'go, w temperaturze pokojowej, przez 2 dni.

**Przygotowanie podłoża szklanego.** Jako podłoża dla warstw  $\text{SnO}_2$  użyto szkła sodowo-wapniowego o wymiarach  $25 \times 76 \text{ mm}$  i grubości 1,5 mm. Płytki oczyszczano stosując rozpuszczalniki organiczne: metanol, heksan, aceton. Płytki umieszczano w naczyniu szklanym, w łaźni ultradźwiękowej na czas 5 minut, w poszczególnych rozpusz-

czalnikach, susząc je następnie w strumieniu azotu. W celu aktywacji powierzchni szkła (otrzymania grup silanolowych Si-OH) płytki poddawano następującej procedurze: po umieszczeniu ich w roztworze 3:1 kwasu siarkowego i perhydrolu ( $60 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 - 20 \text{ cm}^3 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ ), w naczyniu teflonowym, ogrzewano w temp.  $80^\circ\text{C}$  przez 2 godziny. Po czym przepłukiwano je wodą redestylowaną, acetonem i suszono w strumieniu azotu.

**Otrzymywanie warstw  $\text{SnO}_2$  na podłożu szklanym.** Na przygotowane płytki, o hydrofilowej powierzchni, nanoszono drogą zanurzeniową zol  $\text{SnO}_2$ . Nakładanie warstwy techniką zanurzania składało się z etapów: zanurzenie (1), wynurzenie (2), początek ociekania (formowanie warstwy) (3), odparowanie rozpuszczalnika (4). Po naniesieniu i wyschnięciu warstwy żelu prowadzono kalcynację podłoża z naniesioną warstwą w temp.  $500^\circ\text{C}$ , w atmosferze powietrza przez 10 minut. Przygotowano serię próbek zawierających od 1. do 12. warstw naniesionego  $\text{SnO}_2$ .

W odrębnym eksperymencie zbadano przebieg procesu schnięcia przy pomocy techniki spektroskopii FT-IR, z zastosowaniem przystawki ATR (SPECAC) Na powierzchnię kryształu diamentu nanoszono metanolowy zol  $\text{SnO}_2$ . Rejestrację widm absorpcyjnych prowadzono w odstępach 5-sekundowych (łączny czas z rejestracją jednego widma w zakresie  $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Charakterystyka fizykochemiczna

Badania kinetyczne schnięcia filmu składającego się z zolu  $\text{SnO}_2$  w metanolu przeprowadzono przy użyciu spektrometru FT-IR (Bruker, TENSOR) z przystawką ATR (SPECAC). Rozdzielczość pomiarowa wynosiła  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Identyfikację fazową warstwy naniesionej na podłożu szklane oraz wpływ kalcynacji na krystaliczność fazy  $\text{SnO}_2$  na podłożu szklanym przeprowadzono przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) na dyfraktometrze proszkowym (Philips, PW 1050) z zastosowaniem promieniowania lampy  $\text{CuK}\alpha$  i filtra Ni. Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kątowym  $15-60$  [20]. Pomiary były prowadzone dla serii układów zawierających od 1. do 12. warstw. Obrazowanie powierzchni otrzymanych warstw wykonano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (model Philips 515 SEM).

Identyfikację składu pierwiastkowego, oraz ich rozmieszczenie dla warstw na podłożu szklanym, wykonano za pomocą techniki SEM-EDS, z wykorzystaniem optycznego spektroskopu emisyjnego (OES) GDS500A firmy LECO, Neophot 32.

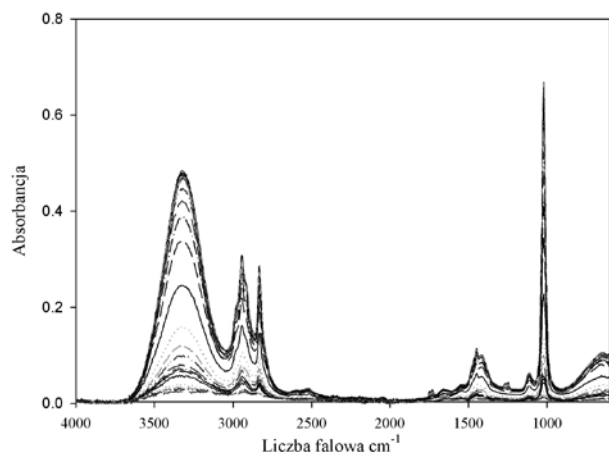
Analizę termiczną żelu  $\text{SnO}_2$  przeprowadzono, za pomocą termoanalyzera różnicowego (Netzsch STA 409C 3F) w atmosferze azotu ( $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) i powietrza ( $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Badania UV-Vis wykonano na spektrofotometrze MERCK (model SPECTROQUANT Pharo 300).

### Omówienie wyników

Badania czasowo-rozdzielcze z wykorzystaniem techniki FT-IR (ATR) pozwoliły na określanie czasu schnięcia i formowania się warstwy w temperaturze pokojowej. Na Rysunku 2 zaprezentowano widma absorpcyjne dla formującej się warstwy. Obserwujemy na nim pasma charakterystyczne dla metanolu (głównego składnika zolu) – szerokie pasmo  $3319 \text{ cm}^{-1}$  od drgań O–H, pasma  $2943, 2831 \text{ cm}^{-1}$  od wiązania C–H oraz silne pasmo O–C przy  $1022 \text{ cm}^{-1}$ . W widmie obserwowane są ponadto znacznie mniej intensywne pasma charakterystyczne –  $1249 \text{ cm}^{-1}$  od drgań rozciągających O–C, oraz dla kwasu octowego  $1748 \text{ cm}^{-1}$  pochodzące od grupy karbonylowej kwasu octowego C=O.

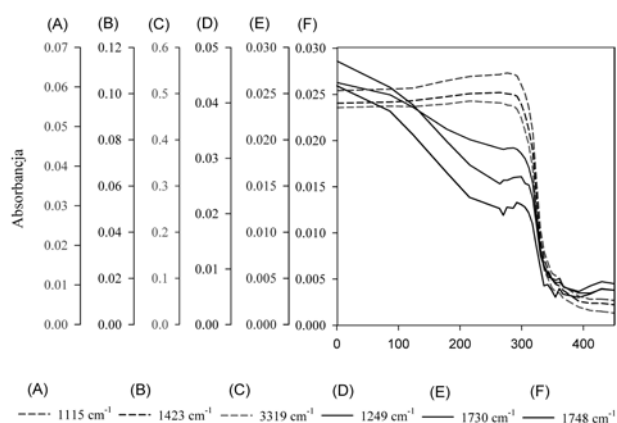
Technika odbiciowa [24] jest szczególnie przydatna w badaniach formowania się warstw, dzięki temu, że obserwacji poddawany jest obszar międzyfazowy (styk powierzchni kryształu i formującej się warstwy). Daje to możliwość stwierdzenia, które ze składników matrycy ulegają dyfuzji do powierzchni odparowującego filmu, a które prze-

mieszczają się do jego dolnej części. Dodatkową zaletą tej techniki jest precyzyjne określenie końcowego punktu schnięcia i formowania warstwy na podłożu (w tym przypadku następował on po ok. 370 s).



Rys. 2. Badania czasowo-rozdzielcze procesu schnięcia naniesionej warstwy SnO<sub>2</sub>, mierzone techniką FT-IR (ATR)

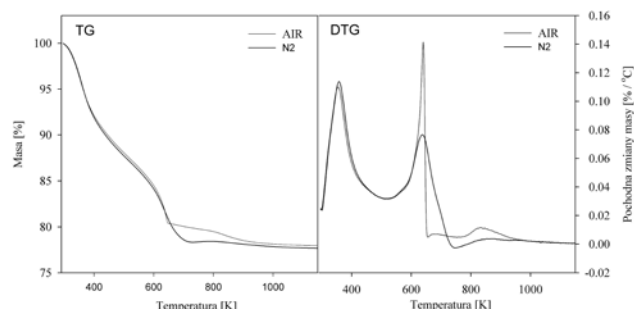
Efekt ten został przedstawiony szczegółowo na zestawieniu dla poszczególnych pasm, pochodzących od kwasu octowego i metanolu (głównych składników prekursora warstwy) (Rys. 3). Kwas octowy (pasma D, E, F), który powstał z hydrolizy grup octanowych octanu cyny (IV) ulega w pierwszej fazie procesu schnięcia dyfuzji do warstwy przypowierzchniowej filmu, obserwowane jest również znaczne zmniejszenie jego stężenia od 0 do 150 sekundy procesu. Ok. 335 sekundy trwania procesu zaobserwowano gwałtowny spadek intensywności dla wszystkich pasm, związany z ostatecznym odparowaniem metanolu (pasma A, B, C) i uformowaniem się żelowego filmu. Stwierdzono również, że pewna część kwasu octowego nie ulega odparowaniu, ale nadal znajduje się w strukturze żelu.



Rys. 3. Kinetyka zaniku pasm charakterystycznych dla metanolu (A, B, C) oraz kwasu octowego (D, E, F) w formującej się warstwie żelu SnO<sub>2</sub>

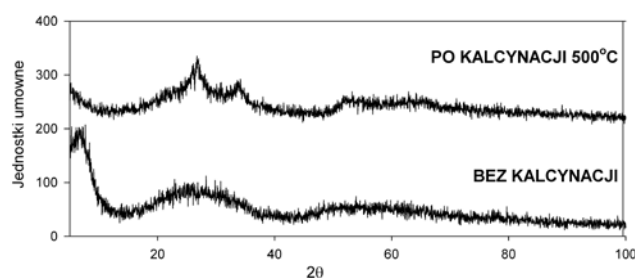
Obecność pozostałości organicznej w strukturze materiałów otrzymywanych na drodze procesów zol-żel jest znana i dobrze udokumentowana w literaturze [21]. W celu zobrazowania procesu usuwania tej pozostałości, w trakcie termicznego formowania warstwy SnO<sub>2</sub> na powierzchni substratu, przeprowadzono badania termogravimetryczne w warunkach utleniających (powietrze) oraz obojętnych (azot) (Rys. 4). W trakcie obróbki materiału w warunkach utleniających, początkowo (do 480K) obserwujemy proces usuwania fizycznie (słabo) związanych cząsteczek rozpuszczalnika. W dalszym etapie (powyżej 600 K), obserwujemy gwałtowny ubytek masy z maksimum szybkości procesu w temp. 625K. Druga przemiana, najprawdopodobniej o charakterze głównie egzotermicznym jest związana z utlenieniem związków organicznych pochodzących od prekursora cyny (IV) [25].

Proces usuwania rozpuszczalników organicznych z sieci żelu prowadzony w atmosferze obojętnej, ma w pierwszej fazie podobny przebieg, jednak dla wyższych temperatur (powyżej 600 K) jest zdecydowanie bardziej łagodny, nie ma tak gwałtownego przebiegu. Obróbka w warunkach obojętnych wymaga również zastosowania wyższej temperatury w celu całkowitego usunięcia pozostałości organicznych.



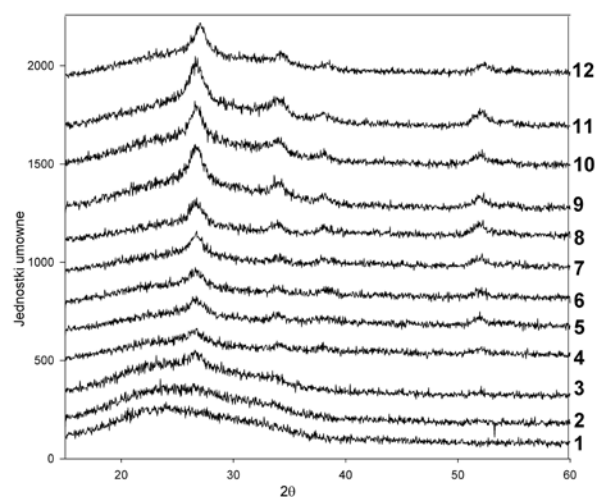
Rys. 4. Analiza termogravimetryczna żelu SnO<sub>2</sub>

Badania strukturalne dla otrzymanego żelu SnO<sub>2</sub> pozwalają stwierdzić, że po suszeniu układu w temperaturze pokojowej, materiał wykazuje cechy amorficzne (Rys. 5). Obróbka wysokotemperaturowa (773 K, 30 minut) powoduje zmianę obrazu dyfrakcyjnego, która wskazuje na niewielki udział struktury krystalicznej w otrzymanym żelu cynowym. Szerokie refleksy, o niskiej intensywności, położone przy 2θ = 26 i 33° (Rys. 5), odpowiadają refleksom charakterystycznym dla tlenku cyny(IV) (kasyteryt) [26].



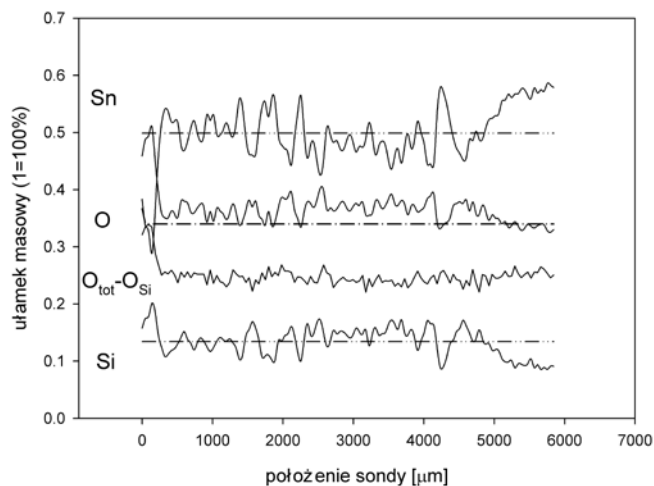
Rys. 5. Dyfraktogramy żelu SnO<sub>2</sub> przed i po kalcynacji

Za pomocą analizy rentgenograficznej zobrazowano również proces nanoszenia kolejnych warstw SnO<sub>2</sub> na podłożu szklane (Rys. 6). Wyraźnie zaznaczoną obecność refleksów pochodzących od SnO<sub>2</sub> można zaobserwować od czwartej warstwy tlenku. Warstwy od pierwszej do trzeciej dają amorficzny obraz. Jak należało się spodziewać, wraz ze wzrastającą liczbą nałożonych warstw, intensywność pasm rośnie, choć nie jest zjawisko regularne.



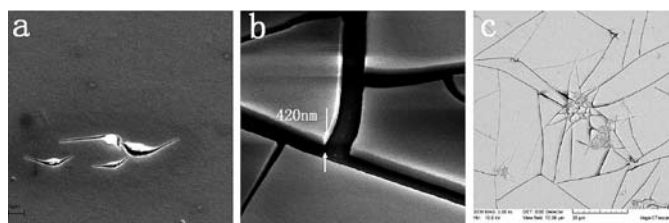
Rys. 6. Zestawienie dyfraktogramów SnO<sub>2</sub> otrzymanego na powierzchni szklanej, zawierających od jednej do dwunastu warstw, po kalcynacji w atmosferze powietrza

Zaproponowana metoda pozwala na uzyskanie ciągłych, jednorodnych warstw o niskim stopniu zdefektowania. W pierwszej kolejności poddano analizie ciągłość i skład otrzymanej warstwy techniką SEM-EDS. Próbka poddana badaniom to trzy warstwy żelu cynowego naniesione na płytkę szklaną, po kalcynacji w temp. 500°C, w atmosferze powietrza. Skład pierwiastkowy warstw na szkło został potwierdzony (Rys. 7). Główny składnik, to SnO<sub>2</sub>, sygnał Si pochodzi od podłoża szklanego.



Rys. 7. Profile rozkładu pierwiastków na powierzchni uzyskanych warstw (na podstawie SEM EDS)

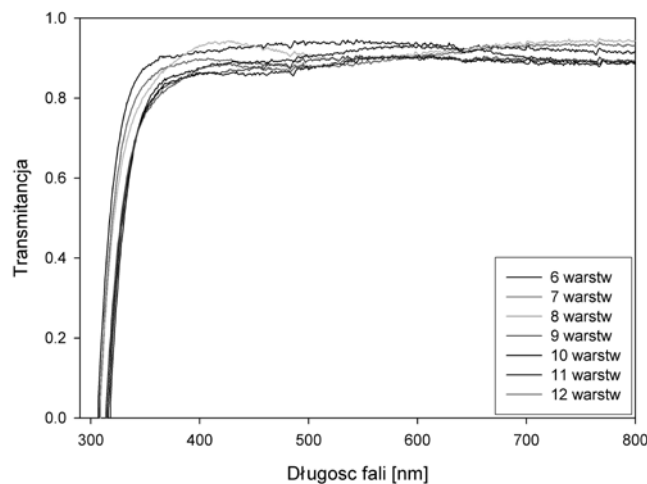
Wykonane zdjęcia SEM (Rys. 8 a, b, c) pokazują defekty warstw na powierzchni szklanej, spowodowane metodą suszenia żelu cynowego. Otrzymany w warunkach otoczenia żel jest suszony, a następnie wygrzewany do temp. 500°C. W czasie obróbki termicznej następuje kontynuacja reakcji polikondensacji, wydzielanie wody i rozpuszczalnika, utlenianie części organicznych oraz zagęszczanie żelu. Przeprowadzenie obróbki termicznej powinno zagwarantować, by mimo ogromnego skurczu żelu podczas ogrzewania, nie uległ on spękaniu pod wpływem działających wewnątrz porów sił napięcia powierzchniowego. Jak można łatwo zaobserwować, etap ten wymaga dopracowania.



Rys. 8. Zdjęcia mikroskopowe pojedynczej warstwy SnO<sub>2</sub> na powierzchni szklanej (SEM – a, b, c)

Technika *dip-coating* pozwala uzyskiwać warstwy jednorodne, jednak wymaga wielokrotnego nakładania, gdyż pojedyncza warstwa jest stosunkowo cienka i nie jest ciągła na całej powierzchni, co zwykle prowadzi do braku przewodzenia. Wraz z ilością nałożonych warstw rośnie całkowita grubość powłoki i maleje rezystancja. Każdorazowe nałożenie powłoki wiąże się jednak z wypalaniem w zakresie 400–550°C, co istotnie podraża koszty wytwarzania tego typu pokryć [1]. Dodatkowo niekorzystnym zjawiskiem, pojawiającym się wraz z rosnącą liczbą nałożonych warstw, jest pogorszenie parametrów optycznych otrzymanej elektrody. Jest to szczególnie niepożądane z punktu widzenia możliwości zastosowania warstw SnO<sub>2</sub> na podłożu szklanym dla fotowoltaiki. W przypadku zaproponowanej metody uzyskujemy materiał elektrodowy o wysokiej jakości optycznej. Zostało to potwierdzone badaniami spektrosko-

powymi (Rys. 9). Dla układów zawierających od 6. do 12. warstw tlenku cyny (IV) stwierdzono transmisyjność na poziomie 90%.



Rys. 9. Transmisyjne widmo UV/VIS dla podłoży szklanych zawierających od sześciu do dwunastu warstw SnO<sub>2</sub>

Wydaje się że głównym powodem tak dobrych wyników jest jednorodność budowy warstwy, w tym jej jednorodna powierzchnia [27].

#### Podsumowanie i wnioski

Zaproponowana metoda otrzymywania cienkich warstw tlenku cyny (IV) pozwala na uzyskanie materiału o dużej jednorodności powierzchni. Optymalizacja warunków suszenia warstwy pozwoliła na otrzymywanie materiału o niskim stopniu zdefektowania, a co za tym idzie o wysokich parametrach optycznych. Wykazano użyteczność techniki FT-IR w pomiarach kinetyki schnięcia warstw, w szczególności do określenia końcowego punktu formowania warstwy. Dalszym krokiem w pracach badawczych będzie wprowadzenie atomów fluoru do struktury uzyskiwanych warstw w celu zwiększenia ich przewodnictwa. Dużą atrakcyjność zaproponowanej metody otrzymywania warstw tlenku cyny (IV) na podłożach szklanych potwierdza intensywne współpracę ze spółką Innosil w zakresie badań i wdrożenia metod otrzymywania przewodzących substratów szklanych dla optoelektroniki. Równolegle prowadzone są poszukiwania partnerów z innych jednostek naukowych w celu rozszerzenia studium aplikacyjnego otrzymanych materiałów na inne dziedziny nauki i techniki.

Badania zostały sfinansowane w ramach działalności statutowej IMN O/ Poznań CLAIO nr 7001.06/BM/2012.

Specjalne podziękowania kierujemy dla Pana Prof. Piotra Kirszenstejna z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

#### Literatura

- Nocuń M.: *Transparentne powłoki przewodzące*. Świat Szkła 2008, 5.
- Tetrycz H.: *Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazów na bazie dwutlenku cyny*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005, ISBN 83-7085-874-0.
- Gopel W., Schierbaum K.D.: *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*. Sensors and Actuators B: Chemical 1995, 26/27 Issue 1-3, 1.
- Buller B.: *Thin Film Technology: the pathway to Grid Parity*. www.2008.thinfilconference.org
- Manificier J.C., Zepessy L.D., Bresser J.F., Perotin M.: *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:(Sn) and SnO<sub>2</sub>:(F) films – application to solar energy conversion part II – Electrical and optical properties*, Mater. Res. Bull., 1979, 14, 163.
- Spence W.: *The UV Absorption Edge of Tin Oxide Thin Films*, J. Appl. Phys., 1967, 38, 3767.

7. Hsu Y.S., Gandhi S.K.: *The Effect of Phosphorus Doping on Tin Oxide Films Made by the Oxidation of Phosphine and Tetramethyltin II. Electrical Properties* J. Electrochem. Soc. II: Sol. State Sci. Technol., 1980, 127, 1592.
8. Banerjee A. N., Maity R., Kundoo S., Chattopadhyay K. K.: *Poole-Frenkel effect in nanocrystalline SnO<sub>2</sub>:F thin films prepared by a sol-gel dip coating technique*, Phys. Stat. Sol. (a), 2004, 201 No. 5, 983.
9. Nakahara T., Koda H.: *Chemical Sensor Technology* edited by N. Emazoe, Elsevier
10. New York, 1991, Vol. 3, 19.
11. Bodawy W.A., Afify H.H., Elgiar E. M.: *Optical and Photovoltaic Characteristics of In Modified SnO<sub>2</sub> Thin Films*, J. Electrochem. Soc., 1990, 137, 1592.
12. Stilwell D.E., Park S.M.: *Studies on Photoelectrochemical Properties of SnO<sub>2</sub> Films Prepared from Organic Resinate Solution*, J. Electrochem. Soc., 1982, 129, 1501.
13. Hiratsuka R. S., Pulcinelli S. H., Santilli C. V.: *Formation of SnO<sub>2</sub> gels from dispersed sols in aqueous colloidal solutions*, J. Non-Cryst. Solids, 1990, 121, 76.
14. Maddalena A., Del Machio R., Dire S., Racanelli A.: *Electrical conductivity of tin oxide films prepared by the sol-gel method*, J. Non-Cryst. Solids, 1990, 121, 365.
15. Chatelon J. P., Terrier C., Bernstein E., Berjoan R., Roger J.A.: *Morphology of SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel technique*, Thin Solid Films, 1994, 247, 162.
16. Terrier C., Chatelon J.P., Berjoan R., Roger J.A.: *Sb-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique*, Thin Solid Films, 1995, 263, 37.
17. Mattox M.: *Sol-gel derived, air-baked indium and tin oxide films*, Thin Solid Films, 1991, 204, 25.
18. Takahashi Y., Wada Y.: *Dip Coating of Sb Doped SnO<sub>2</sub> Films by Ethanolamine Alkoxide Method*, J. Electrochem. Soc., 1990, 137, 267.
19. Giuntini J.C., Granier W., Zanchetta J.V., Taha A.: *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990, 9, 1383.
20. Gonzales-Oliver C. J. R.: *Sn(Sb)-oxide sol-gel coatings on glass*, J. Non-Cryst. Solids, 1986, 82, 400.
21. Park S.S., Mackenzie J. D.: *Sol-gel-derived tin oxide thin films*, Thin Solid Films, 1995, 258, 268.
22. Kirszenstejn P., Szymkowiak A.: *Thermal analysis of binary system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> obtained by sol-gel technique: Part I. Oxidative atmosphere*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81, Number 1, 35.
23. Kirszenstejn P., Szymkowiak A., Marciniak P., Martyla A., Przekop R.: *Texture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> binary oxides system obtained via sol-gel chemistry*, Applied Catalysis A: General, 2003, 245, Number 1, pp. 159.
24. Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D.: *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, 2011, Vol. 5.
25. Suzuki I., Yasui Y., Udagawa A., Kawate K.: *Drying process monitoring by rapid scanning FT-IR spectrometer*, Industrial Coating Research, 2004, 5, 107.
26. Kirszenstejn P., Tolińska A., Przekop R.: *Thermal analysis of gel-derived support for metallic catalyst Part II. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> system in reductive atmosphere*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 95 Nr 1, 93.
27. The Powder Diffraction File PDF4+ No 00-001-0657.
28. Dhere R.G., Moutinho H.R., Asher S., Li X., Ribelin R., Gessert T.: *Characterization of SnO<sub>2</sub> Films Prepared Using Tin Tetrachloride and Tetra Methyl Tin Precursors*. National Renewable Energy Laboratory, D. Young Colorado School of Mines, Golden, CO Presented at the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting Denver, Colorado, September 8-11, 1998.

Dr Agnieszka MARTYŁA jest absolwentką Wydziału Chemii UAM w Poznaniu (1999). Doktorat na tym samym Wydziale obroniła w 2004r. Obecnie pracuje w Zakładzie Zaawansowanych Materiałów w Pracowni Struktury IMN O/Poznań CLAiO. Zainteresowania naukowe: procesy zol-żel, kataliza heterogeniczna, ogniwa paliwowe. Jest autorką lub współautorką 10. artykułów w prasie naukowo technicznej i autorką lub współautorką 30. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.  
e-mail: agnieszka.martyla@clai0.poznan.pl, tel. 61 2797 815

Mgr inż. Łukasz MAJCHRZYCKI jest absolwentką Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej (2010). Obecnie pracuje w Zakładzie Zaawansowanych Materiałów w Pracowni Syntezy IMN O/Poznań CLAiO oraz jest słuchaczem III roku Studium Doktoranckiego przy Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Zainteresowania naukowe: skaningowa mikroskopia próbnikowa (AFM/STM) i jej zastosowania do badań materiałów węglowych.  
e-mail: lukasz.majchrzycki@clai0.poznan.pl, tel: 61 2797 820

Dr Piotr MARCINIAK jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (2000). Doktorat na tym samym Wydziale obronił w 2005 r. Obecnie pracuje w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji UAM. Zainteresowania naukowe: kataliza heterogeniczna, chemia procesów zol-żel. Jest autorem lub współautorem 12 publikacji naukowych, referatów i posterów konferencyjnych.  
e-mail: piotr.marciniak@ppnt.poznan.pl, tel: 61 827 97 64

Mgr Bogna SZTORCH jest absolwentką Wydziału Chemii UAM w Poznaniu (2012), od grudnia 2012 roku pracuje w Innosil Sp. z o.o. w Poznaniu.  
e-mail: info@innosil.pl, tel: 53 685 99 30

Dr inż. Maciej KOPCZYK tytuł doktora uzyskał w 1997 r. na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu. W latach 1991–2007 dyrektor Centralnego Laboratorium Akumulatorów i Ogniwo, od 2007 r. po konsolidacji z Instytutem Metali Nieżelaznych, dyrektor Oddziału. Zainteresowania naukowe: chemiczne źródła prądu, elektrochemia. Jest autorem lub współautorem kilkadziesiąt publikacji naukowych, referatów i posterów konferencyjnych.  
e-mail: maciej.kopczyk@clai0.poznan.pl, tel: 61 279 78 95

Dr Robert PRZEKOP jest absolwentem Wydziału Chemii UAM w Poznaniu (2002). Doktorat na tym samym Wydziale obronił w 2008r. W latach 2008–2010 był Zastępcą Dyrektora ds. Innowacji i Rozwoju Technologicznego w BHW WPH Sp. z o.o. Obecnie jest adiunktem w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zainteresowania naukowe: fizykochemia powierzchni ciała stałego, chemia procesów zol-żel, kataliza heterogeniczna. Jest autorem lub współautorem 17 artykułów w prasie naukowo technicznej i autorem lub współautorem 32 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.  
e-mail: rprzekop@amu.edu.pl, tel: 51 081 06 81

**CHEMIK nauka • technika • rynek**

**2014** PRENUMERATA

**CHEMIK nauka-technika-rynek, to m.in.:**

- publikacje naukowo-techniczne, problemowe, przeglądowe
- opinie ludzi nauki i przemysłu – warto wiedzieć, co inni mają do powiedzenia
- rzetelne źródło informacji o firmach, inwestycjach, konferencjach, targach naukowo-technicznych

**www.miesiecznikchemik.pl/prenumerata**