

УДК 546.03

**М. Н. Ильина, Д. Н. Мухаметова, А. Н. Воропай****Исследование влияния морфологии наноструктурированных пленок оксида цинка на величину запрещенной зоны**

*Интерес к исследованию свойств наноструктур оксида цинка связан с возможностью применения его в различных областях науки и техники. Перспективы применения его в составе фотоэлектрических преобразователей связан с большой шириной запрещенной зоны, что позволяет оксиду цинка пропускать видимое излучение. В данной работе исследуется влияние морфологии пленки оксида цинка на его оптические свойства, в частности, на ширину запрещенной зоны. Также в работе продемонстрировано, что покрытия, имеющие двойную структуру (например, в образце присутствуют и наностержни и нанолепестки), имеют 2 полосы поглощения, и предложен способ разделения данных полос с определением ширины запрещенной зоны каждой структуры отдельно.*

*Ключевые слова:* оксид цинка, наностержни, нанолепестки, ширина запрещенной зоны.

**Об авторах**

**Ильина Мария Николаевна** – студент кафедры нанотехнологий и новых материалов государственного университета «Дубна». *E-mail:* almarakm@mail.ru. 141982, ул. Университетская 19/3.

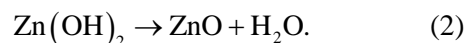
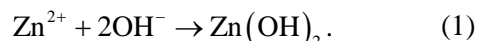
**Мухаметова Динара Назировна** – инженер ЗАО «МПОТК «ТЕХНОКОМПЛЕКТ». *E-mail:* dinarano@techno-com.ru.

**Воропай Александр Николаевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры нанотехнологий и новых материалов государственного университета «Дубна», руководитель направления в ЗАО «МПОТК «ТЕХНОКОМПЛЕКТ». *E-mail:* voropay@techno-com.ru.

Оксид цинка находит широкое применение во многих областях науки и техники, занимая важное место в оптоэлектронике, наноэлектронике и прозрачной электронике, благодаря своим особым физико-химическим свойствам, дающим возможность использовать его различные по морфологии структуры в качестве прозрачных проводящих покрытий [5].

Наноструктуры на основе оксида цинка могут быть синтезированы с помощью большого спектра методик: осаждением из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (MOCVD) [17], молекулярно-лучевой эпитаксией (MBE) [8], гидротермальным методом [11], травлением (технология «сверху вниз») [4], золь-гель методом [2; 6; 16] и методом электрохимического осаждения [9; 10; 12]. Среди жидкофазных методов особое внимание заслуживает метод импульсного электрохимического осаждения (ИЭХО), т.к. он позволяет дополнительно контролировать морфологию растущих на поверхности подложки кристаллов за счет управления концентрацией ионов электролита у поверхности

кристалла [13; 14; 18]. Основные реакции, протекающие в процессе электроосаждения ZnO, основаны на электрохимическом образовании гидроксил-иона на рабочем электроде с последующей его реакцией с ионами  $Zn^{2+}$  (1) для образования гидроксида цинка, который распадается при повышенной температуре на оксид цинка и воду [1]:



В данной работе рассматривается влияние морфологии покрытий, получаемых методом ИЭХО на основе оксида цинка, на их оптические свойства.

**Экспериментальная часть**

Для работы были использованы следующие реактивы:  $Zn(NO_3)_2$  6-водный ЧДА,  $NaNO_3$  ХЧ, дистиллированная вода. Растворы данных солей готовились при комнатной температуре. Для приготовления электролита навеску 2.376 г  $Zn(NO_3)_2$  и 6.8 г  $NaNO_3$  растворяли в 800 мл дистиллированной воды. Концентрация  $Zn(NO_3)_2$  в конечном растворе 0.01 моль/л, концентрация  $NaNO_3$  – 0.1 моль/л.

В качестве рабочего электрода использовались стеклянные пластины  $60 \times 50 \times 2$  мм, с нанесенным на их поверхность (с одной стороны) прозрачным проводящим слоем (изготовитель ООО «Политех», г. Санкт-Петербург) из оксида индия олова ( $90 \text{ wt\%/}10 \text{ wt\%}$  соответственно), с поверхностным сопротивлением  $10 \text{ Ом/кв.см}$  [15]. Пластины предварительно очищались в ультразвуке и кипятились в дистиллированной воде.

Для осуществления процесса импульсного электрохимического осаждения использовался потенциостат P20X8 фирмы Elins. Осаждение проводилось в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод Ag/AgCl, а в качестве противоэлектрода использовалась платиновая пластинка.

Значение потенциала на рабочем электроде менялось дискретно, принимая значение  $-1,4 \text{ В}$  на время  $t_1$  и  $-0,7 \text{ В}$  на время  $t_2$ . Период импульсов  $125\text{--}1000 \text{ мс}$ . Температура в реакторе поддерживалась с помощью водяной бани с точностью до  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Диапазон температур  $70\text{--}85 \text{ }^\circ\text{C}$ . Длительность процесса формирования пленки  $20 \text{ мин}$ .

Спектрофотометрические исследования покрытий из наноструктур оксида цинка были проведены с использованием спектрофотометра СФ-2000. Съёмка спектров проводилась в интервале длин волн  $190\text{--}1100 \text{ нм}$  с шагом  $0,1 \text{ нм}$ . Измерения проводились при нормальных условиях (комнатная температура, атмосферное давление). В качестве эталона применялся образец стекла с покрытием из оксида индия олова, которое использовалось в качестве рабочего электрода при получении образцов наноструктурированных покрытий оксида цинка. Данный оксид имеет ширину запрещенной зоны более  $3,75 \text{ эВ}$  [3], и потому может быть использован в качестве прозрачного электрода для оксида цинка.

Оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g$  массивов ZnO определяли посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$ .

Растровая электронная микроскопия проведена на растровом электронном микроскопе Supra 30 при напряжении  $10 \text{ кВ}$ .

### Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены микрофотографии наноструктур оксида цинка, полученные

при различных (различная длительность импульсов и температура) условиях ИЭХО (таблица). Видно, что при меняющейся на протяжении процесса температуре от  $70$  до  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  (образец ZnO-1) начинает формироваться аморфная структура, состоящая из деформированных нанолепестков и нановолокон оксида цинка толщиной  $20\text{--}40 \text{ нм}$  и островков наностержней оксида цинка диаметром  $100\text{--}400 \text{ нм}$ , которые, видимо, образовались при пониженной температуре в области  $70\text{--}75 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Образование аморфной структуры предположительно связано с динамикой процесса распада  $\text{Zn(OH)}_2$ , которая происходит не на поверхности рабочего электрода, а вблизи поверхности (высокая температура ускоряет процесс разложения гидроксида цинка), приводя к выпадению осадка из оксида цинка (в соответствии с уравнением реакции (2)) на рабочем электроде, который впоследствии обрастает оксидом цинка. Таким образом, мы полагаем, происходит формирование «губкоподобной» (аморфной) структуры, которая характеризуется низким значением работы выхода электрона (см. таблицу), рассчитанной из кривых зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  (рис. 2), из которого видно, что спектр имеет 2 характерных линии поглощения, что согласуется с наличием в морфологии данного образца двух различных структур. При разделении спектра  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  для образца ZnO-1 в области от  $3,1$  до  $3,7 \text{ эВ}$  на 2 участка (рис. 3а) получены значения ширины запрещенной зоны от «губкоподобной» структуры ( $2,73 \text{ эВ}$ ) и наностержней оксида цинка ( $3,08 \text{ эВ}$ ).

Образцы наноструктурированных покрытий в виде наностержней ( $200\text{--}300 \text{ нм}$  в диаметре), ориентированных перпендикулярно подложке (образец ZnO-2, рис. 1), характеризуется шириной запрещенной зоны в  $3,27 \text{ эВ}$  (см. таблицу) и «ровным» спектром  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  (см. рис. 2).

При укрупнении кристаллитов оксида цинка (образец ZnO-3, рис. 1) за счет увеличения времени импульсов на поверхности рабочего электрода начинает формироваться структура в виде микрочастиц неправильной формы, которая характеризуется шириной запрещенной зоны в  $3,34 \text{ эВ}$ , близкой к ширине запрещенной зоны крупнокристаллических образцов в  $3,37 \text{ эВ}$  [7].

## Условия получения образцов и значение ширины запрещенной зоны

Образец	$t_1$ , мс	$t_2$ , мс	Температура осаждения, °С	Значение ширины запрещенной зоны, эВ
ZnO-1	70	105	70–85	2.73/3.08
ZnO-2	90	135	70	3.27
ZnO-3	400	600	70	3.34
ZnO-4	50	75	78	3.24/3.48

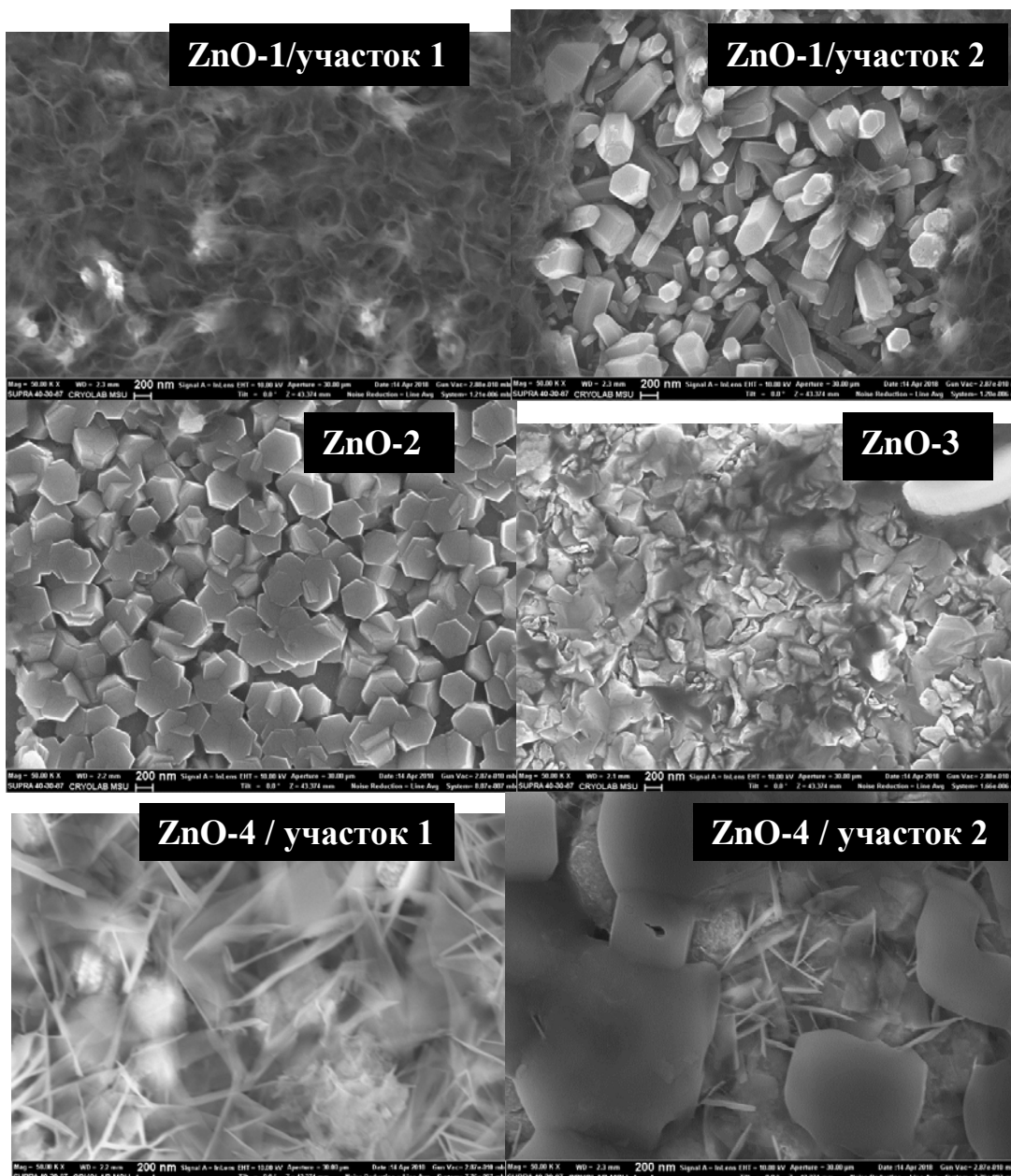


Рис. 1. РЭМ-фотографии экспериментальных образцов

При температуре 78 °С наблюдается формирование на поверхности рабочего электрода плоских наночастиц («ровные» нанолепестки по сравнению с «губкоподобной»

структурой у образца ZnO-1) оксида цинка толщиной 15–25 нм (рис. 1, образец ZnO-4/участок 1) наряду с крупными гладкими частицами оксида цинка (см. рис. 1, образец

ZnO-4/участок 2). Спектр  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  (рис. 2) для данного образца ZnO-4, как и для образца ZnO-1, характеризуется двумя линиями поглощения из-за наличия в нем двух различных по морфологии структур оксида цинка. При разделении спектра  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$ , как и в случае образца ZnO-1, на 2 участка определены значения ширины запрещенной

зоны для нанолепестков (3.24 эВ) и для крупных частиц (3.48 эВ). Предположение о том, что большее значение ширины запрещенной зоны соответствует крупным частицам оксида цинка, основано на том, что крупные частицы оксида цинка (как в случае с образцом ZnO-3) характеризуются шириной запрещенной зоны на уровне 3.3–3.5 эВ.

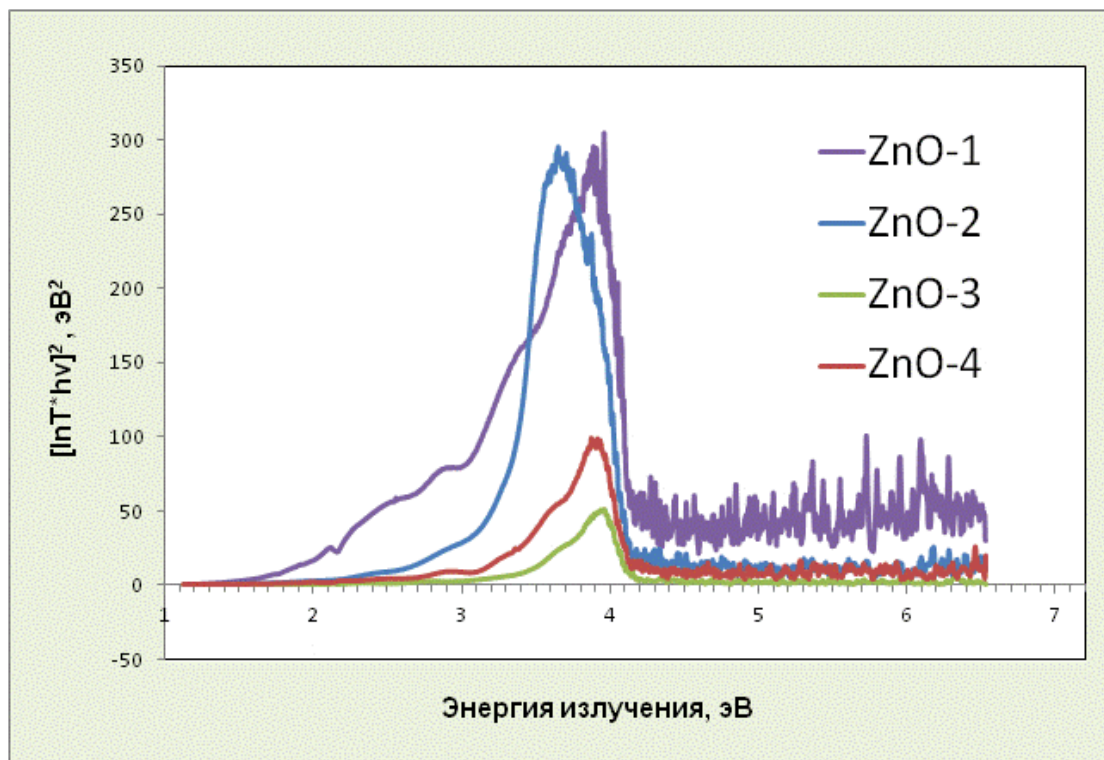


Рис. 2. Спектры зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$

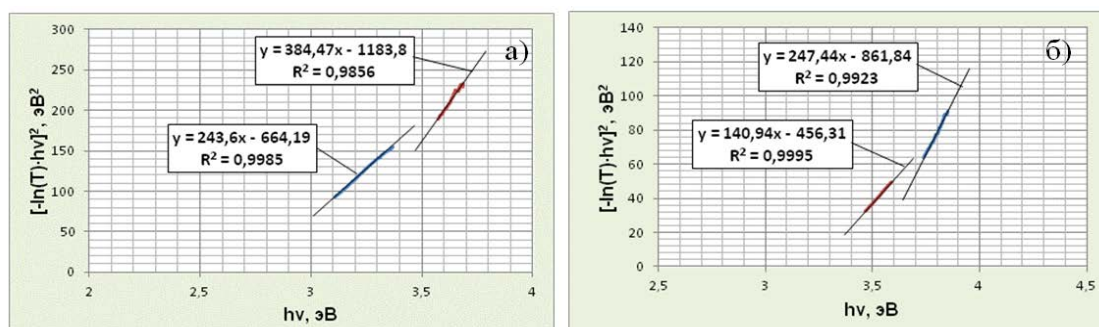


Рис. 3. Линейная аппроксимация отдельных участков спектра зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  для образцов ZnO-1 (а) и ZnO-4 (б)

Полученные в результате работы данные демонстрируют, что при формировании на поверхности рабочего электрода смешанных структур ZnO в области от 3.1 до 3.8 эВ на спектрах зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$

наблюдается наличие двух линейных участков, которые, видимо, соответствуют каждой своей структуре оксида цинка. При этом меньшая ширина запрещенной зоны со значением 2.7–2.8 эВ соответствует «губкоподобной» струк-

туре, в то время как наностержни и нанолепестки имеют ширину запрещенной зоны в области 3.0–3.3 эВ, а частицы оксида цинка микронного размера имеют ширину запрещенной зоны от 3.3 до 3.5 эВ. Таким образом, по форме спектров зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  и по рассчитанному из них значению ширины запрещенной зоны можно предположить морфологию покрытия оксида цинка, полученного методом ИЭХО.

### Заключение

В работе проведены исследования зависимости спектров  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  от морфологии поверхности покрытий на основе оксида цинка, полученных методом ИЭХО. Определено, что «губкоподобная» наноструктура оксида цинка, предположительно формирующаяся на поверхности рабочего электрода из-за высокой скорости разложения гидроксида цинка при высоких температурах, имеет низкое значение ширины запрещенной зоны (2.73 эВ), что рассчитано при линейной аппроксимации первого участка кривой зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$  в области от 3.15 до 3.35 эВ.

Таким образом, продемонстрирована взаимосвязь между морфологией поверхности покрытия из оксида цинка со спектрами зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$ . Определено, что ширина запрещенной зоны возрастает в ряду  $E_g$  («губкоподобная» наноструктура)  $< E_g$  (наностержни)  $\approx E_g$  («ровные» нанолепестки)  $< E_g$  (микрочастицы оксида цинка).

### Библиографический список

1. Антиотражающие наноструктурированные массивы оксида цинка, изготовленные методом импульсного электроосаждения / Н.П. Ключко, Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, В.Р. Копач, В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – С. 219–229.
2. Золь-гель технология микро- и наночастиц и наноконпозитов : курс лекций / О.А. Шилова [и др.] ; Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – Санкт-Петербург : Лань, 2013. – 304 с.
3. Магнетронное напыление прозрачных электродов ИТО из металлической мишени на холодную подложку / Л.П. Амосова, М.В. Исаев // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – С. 127–132.
4. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов / А.А. Бобков, А.И. Максимов, В.А. Мошников, П.А. Сомов, Е.И. Теруков // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49 – С. 1402–1406.
5. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов / Н.А. Лашкова, А.И. Максимов, А.А. Рябко, А.А. Бобков, В.А. Мошников, Е.И. Теруков // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – С. 1276–1282.
6. Столбчатые наноструктуры на основе оксида цинка, сформированные золь-гель методом / А.В. Семченко, Д.Л. Коваленко, В.В. Сидский, О.И. Тюленкова, Н.И. Тюленкова, В.А. Солодуха, А.Н. Петлицкий, Н.С. Ковальчук // Проблемы физики, математики и техники. – 2017. – Т. 32 – С. 28–31.
7. Электронная зонная структура и оптическое поглощение нанотрубчатого оксида цинка, допированного железом, кобальтом, медью / В.П. Жуков, В.Н. Красильников, Л.А. Переляева, И.В. Бакланова, И.Р. Шеин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 2331–2339.
8. Carrier transport mechanisms in the ZnO based heterojunctions grown by MBE / E. Płaczek-Popko, K.M. Paradowska, M.A. Pietrzyk, A. Kozanecki // Opto-Electronics Review. – 2017. – V. 25. – P. 181–187.
9. Development of gas-sensitive layers with nanorod arrays and hierarchical nanostructures of zinc oxide / V.V. Ivanov, G.V. Tsepilov, A.N. Voropai, D.A. Kazanov // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – V. 12. – P. 3312–3321.
10. Effect of nanograin sublayers on structure and properties of the electrodeposited ZnO arrays / V.V. Ivanov, G.V. Tsepilov, A.N. Voropai, I.V. Iyenyutin // Oriental Journal of Chemistry. – 2016. – V. 32. – P. 1075–1083.
11. Hydrothermal Synthesis of ZnO Structures Formed by High-Aspect-Ratio Nanowires for Acetone Detection / Zhen Cao, Yong Wang, Zhanguo Li, Naisen Yu // Nanoscale Research Letters. – 2016. – V. 11. – P. 347–352.
12. Multifunctional anti-reflective, self-cleaning and uv protection coatings made of electrodeposited nanostructured ZnO arrays in pulsed mode / V.V. Ivanov, G.V. Tsepilov, A.N. Voropai, N.V. Porfirov // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – V. 12. – P. 1126–1133.
13. Nucleant layer effect on nanocolumnar ZnO films grown by electrodeposition / M.D.R. Tolosa, L.C. Damonte, H. Brine, H.J. Bolink, M.A. Hernández-Fenollosa // Nanoscale Research Letters. – 2013. – V. 8. – P. 1–6.
14. Pulse electrodeposition of ZnO for thin absorber solar cells / L. Atourki, K. Bouabid, E. Ihalane, L. Alahyane, H. Kirou, E.El. Hamri, A. Ihlal, A. Elfanaoui, L. Laanab // Energy Procedia. – 2014. – Vol. 50. – P. 376–382.
15. Research of ITO and ITO/SnO<sub>2</sub> front

electrodes for flexible photoelectric converters based on sulphide and cadmium telluride / Y.A. Kryukov, D.O. Murygin, D.N. Mukhametova, A.N. Voropay // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – V. 12. – P. 3322–3327.

16. Sol-gel synthesis and characterisation of ZnO-based nanosystems / Lidia Armelao, Monica Fabrizio, Stefano Gialanella, Fiorenzo Zordan // Thin Solid Films. – 2001. – V. 394. – P. 90–96.

17. Stability and process parameter

optimization for a vertical rotating ZnO-MOCVD reaction chamber / Jian Li, Yi-feng Xu, Xue-jin Ma, Bing-feng Fan, GangWang // Vacuum. – 2018. – V. 149. – P. 60–68.

18. ZnO Nanostructured Layers Processing with Morphology Control by Pulsed Electrodeposition / M.D.R. Tolosa, J. Orozco-Messana, L.C. Damonte, M.A. Hernández-Fenollosa // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – V. 158. – P. 452–455.

---

*Поступила в редакцию  
06.12.2018*