

УДК 546.03

**М. Н. Ильина, А. Н. Воропай, И. Б. Немченко****Исследование свойств наноструктур оксида цинка, полученных методом импульсного электрохимического осаждения**

Свойства наноструктур оксида цинка позволяют применять его в различных областях науки и техники. Повышенный интерес к этому соединению вызван редкой комбинацией оптических и электрофизических свойств. Пленкам данного соединения присущи хорошие пьезоэлектрические и электролюминесцентные свойства, с помощью которых оксид цинка может применяться в качестве функциональных слоев в приборах на поверхностных акустических волнах, элементах нелинейной оптики. Перспективы применения его в составе фотоэлектрических преобразователей связаны с большой шириной запрещенной зоны, что позволяет оксиду цинка пропускать видимое излучение. В данной работе исследуется влияние условий получения покрытий методом импульсного электрохимического осаждения на ширину запрещенной зоны и энергию Урбаха покрытий на основе оксида цинка. Показано, что температура и скважность импульсов имеют большое значение при формировании покрытия, что объясняется кинетикой электрохимической реакции. Энергия Урбаха растет при уменьшении размера кристаллитов и увеличивается почти в 3 раза по сравнению с крупнокристаллическим образцом.

Ключевые слова: оксид цинка, тонкие полупроводниковые пленки, нанолепестки, наностержни, энергия Урбаха

**Об авторах**

**Ильина Мария Николаевна** – студент кафедры нанотехнологий и новых материалов, государственный университет «Дубна». E-mail: almarakm@mail.ru. 141980 Московская обл., г. Дубна, Университетская 19/3.

**Воропай Александр Николаевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры нанотехнологий и новых материалов государственного университета «Дубна», руководитель направления в ЗАО «МПОТК «ТЕХНОКОМПЛЕКТ».

**Немченко Игорь Борисович** – доктор химических наук, заведующий кафедры нанотехнологий и новых материалов государственного университета «Дубна».

Оксид цинка широко изучается в последние десятилетия благодаря своей доступности и наличию ряда важных полупроводниковых свойств, которые приобретают уникальные характеристики ввиду перехода к наноразмерным состояниям. Пленки ZnO обладают высокой химической инертностью, устойчивостью к атмосферному воздействию и пьезо- и пирозлектрическими свойствами. Одной из важнейших характеристик полупроводника является его ширина запрещенной зоны, которая для оксида цинка составляет 3.34 эВ у объемного образца и 3.24 эВ у пленки при 300 К [1]. Это дает возможность применения пленок оксида цинка в различных областях техники и в первую очередь в качестве прозрачных проводящих покрытий [2].

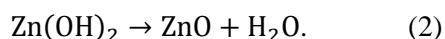
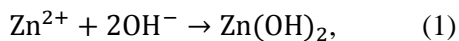
Покрытия на основе оксида цинка находят применение в качестве прозрачных элект-

рических контактов тонкопленочных солнечных элементов и устройств отображения информации, для изготовления элементов интегральной оптики, газовых сенсоров и др. Однако особый интерес представляет применение ZnO как базового материала для получения диодных и лазерных структур, излучающих в голубой и ультрафиолетовой области спектра. Широкое промышленное применение устройств на основе слоев ZnO, сопряженное со сложностью получения пленок оксида цинка с заданными функциональными характеристиками, дает стимулы для поиска новых и более перспективных с технической и экономической точек зрения способов получения различных по морфологии покрытий [3].

Существует большое количество методов получения нано- и микроразмерных частиц оксида цинка в виде порошка или пленок. Наиболее широко в настоящее время используются следующие методы: 1) гидротермальный метод; 2) травление (технология «сверху

вниз»); 3) золь-гель метод; 4) метод электрохимического осаждения.

Среди жидкофазных методов особого внимания 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 [4]. Основные реакции, протекающие в процессе электроосаждения ZnO, основаны на электрохимическом образовании гидроксид-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 (2):



В данной работе рассматривается влияние условий получения пленок на основе оксида цинка методом ИЭХО на их морфологию и основные физические свойства. Продемонстрировано, что ИЭХО дает возможность получения очень богатых по морфологии покрытий.

#### Экспериментальная часть

Для работы были использованы следующие реактивы:  $Zn(NO_3)_2$  б-вод. марка ЧДА,  $NaNO_3$  марки ХЧ, дистиллированная вода. Растворы данных солей готовились при комнатной температуре. Концентрация  $Zn(NO_3)_2$  в конечном растворе 0.01 моль/л концентрация  $NaNO_3$  – 0.1 моль/л.

Осаждение проводилось в импульсном режиме в трехэлектродной электрохимической ячейке. Для работы использовался потенциостат P20X8 фирмы Elins. В качестве электрода сравнения использовался хлор-серебряный электрод Ag/AgCl, а в качестве противоиэлектрода использовалась платиновая пластинка. В качестве рабочего электрода использовалась стеклянная пластина с нанесенным прозрачным электропроводящим покрытием из оксида индия олова с поверхностным сопротивлением 10 Ом/квадрат [5]. Пластины предварительно очищались в ультразвуке и кипятились в дистиллированной воде.

Значение потенциала на рабочем электроде менялось дискретно, принимая значение  $-1,4$  В (потенциал включения) и  $-0,7$  В (потенциал выключения). Скважность импульсов менялась от 2.3 до 2.5, а частота импульсов от 4 до 8 Гц. Осаждение проводилось в термостатируемых условиях при температуре от 50 до 85 °С. Длительность процесса осаждения 20 мин.

Спектрофотометрические исследования покрытий из наноструктур оксида цинка были проведены с использованием спектрофотометра СФ-2000. Съемка спектров проводилась в интервале длин волн 190–1100 нм с шагом 0.1 нм. Измерения проводились при нормальных условиях. В качестве эталона использовался образец стекла с покрытием из оксида индия олова, применявшимся в качестве рабочего электрода при получении образцов наноструктурированных покрытий оксида цинка. Данный оксид имеет ширину запрещенной зоны более 3.75 эВ [2] 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  $hv$ , а энергию Урбаха определяли по котангенсу угла наклона линейного участка зависимости  $\ln(-\ln(T))$  от  $hv$  вблизи края полосы поглощения.

Растровая электронная микроскопия проведена на растровом электронном микроскопе *Supra 30* при напряжении 10 кВ.

#### Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов. Видно, что изменение режима получения меняет морфологию пленки. При этом снижение температуры приводит к образованию сплошной пленки, состоящей из крупных кристаллов сложной формы (рис. 1а). Видимо скорость образования гидроксида цинка значительно превышает скорость его разложения, при этом скорость роста кристаллов оксида цинка протекает медленно, снижается концентрация оксида цинка, что также снижает скорость образования зародышей новой фазы, все это приводит к формированию крупных кристаллитов [6].

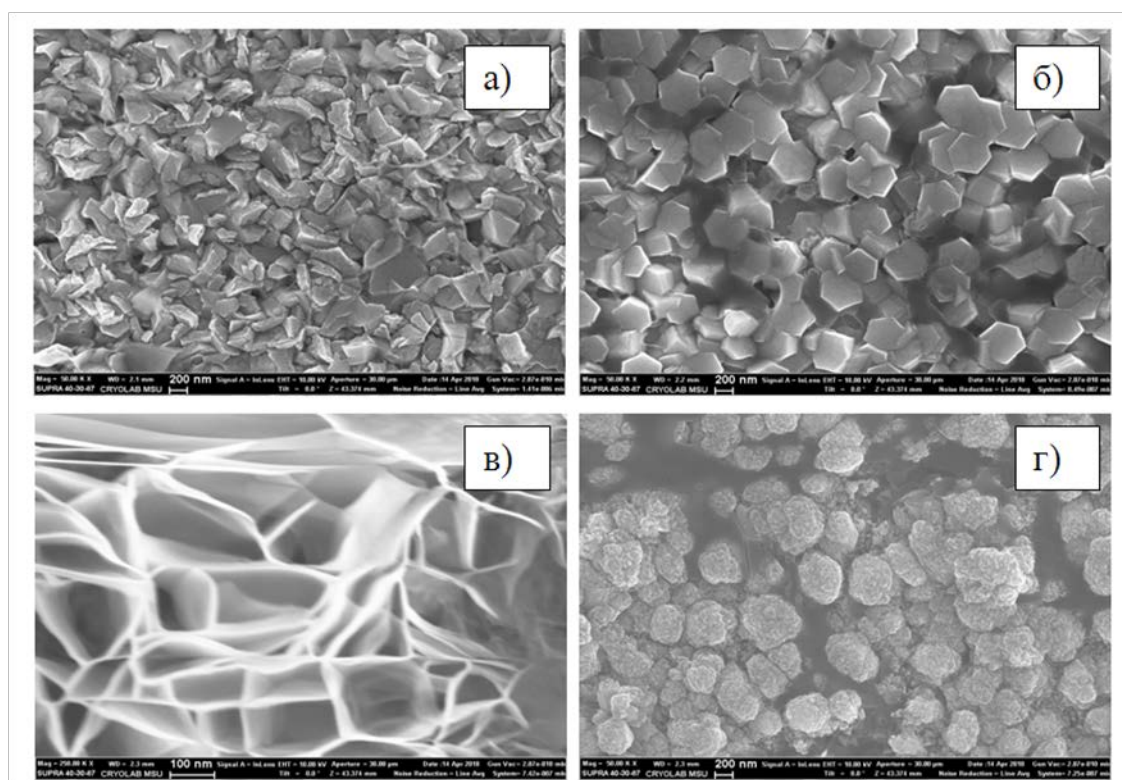


Рис. 1. Микрофотографии образцов покрытий оксида цинка: а) ZnO-1; б) ZnO-2; в) ZnO-3; г) ZnO-4

Повышение температуры приводит к образованию гексагональных стержней, преимущественно ориентированных перпендикулярно подложке (рис. 1б). Видимо, это связано с увеличением скорости роста кристаллов оксида цинка, а также с градиентом концентрации ионов цинка у грани (0001) и грани ( $\bar{1}100$ ). У грани ( $\bar{1}100$ ) больше соотношение концентраций гидроксил ионов к концентрации ионов цинка, а у грани (0001) оно меньше, что приводит к преимущественному росту в направлении (0001) [7].

Дальнейшее повышение температуры нарушает этот баланс и приводит к росту гексагональных нанотолщинных лепестков (толщина 10–30 нм; рис. 1в). Это может быть во многом связано с увеличением скорости образования зародышей новой фазы вблизи рабочего электрода. При этом рост кристаллов происходит в основном в направлении ( $\bar{1}100$ ), т.к. их ориентация становится случайной и это снимает ограничения, связанные с градиентом концентраций ионов никеля.

Изменение же скважности приводит к формированию мелкокристаллических агломератов на поверхности рабочего электрода (рис. 1г). В отличие от случая образования

крупных кристаллов (рис. 1а) в данном случае это не связано со снижением скорости роста, а напротив, с более высокой температурой увеличивается скорость образования новой фазы. Но стоит также брать во внимание, что в работе используется импульсное ЭХО, что ограничивает концентрацию вещества для поддержания роста кристалла в каждом цикле, поэтому ввиду ограничения концентрации оксида цинка в каждом цикле и высокой скоростью образования новой фазы ввиду высокой температуры на поверхности рабочего электрода формируется большое количество кристаллитов оксида цинка малых размеров.

На рис. 2 представлены спектры зависимости  $[-\ln(T) \cdot hv]^2$  от  $hv$ , где по краю полосы поглощения рассчитаны значения ширины запрещенной зоны (данные представлены в таблице) в соответствии с методикой, описанной в работе [8]. Видно, что с переходом от крупнокристаллической пленки к мелкокристаллической происходит снижение значения ширины запрещенной зоны, при этом значение энергии Урбаха возрастает, как видно из наклонов линейных участков хвостов края полосы поглощения (рис. 3) [9]. Как было показано ранее в наших работах, морфология пленки влияет

на ширину запрещенной зоны, однако, как показывают результаты оценки энергии Урбаха (таблица), ширина запрещенной зоны в явном

виде не связана с совершенством кристаллической структуры (рис. 4).

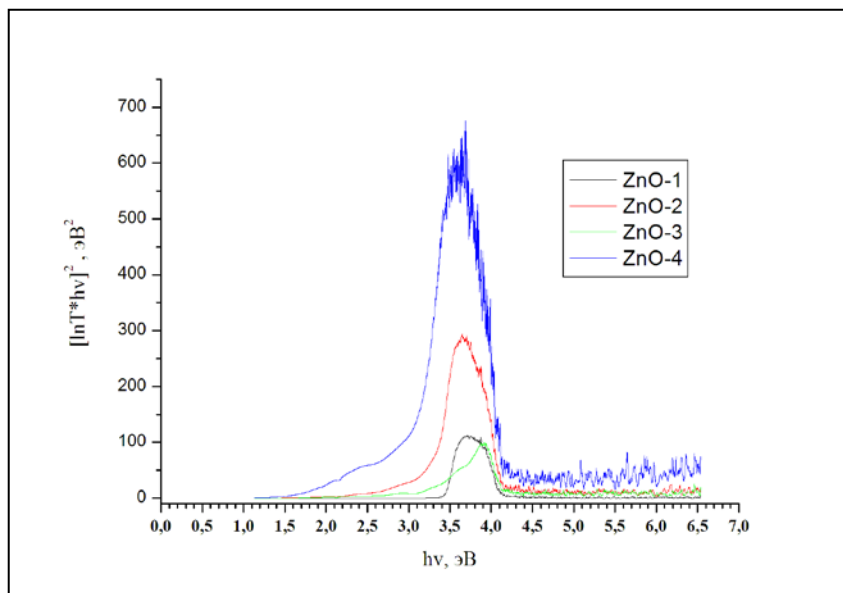


Рис. 2. Кривые зависимости  $[\ln\Gamma \cdot hv]^2$  от  $hv$  образцов покрытий ZnO

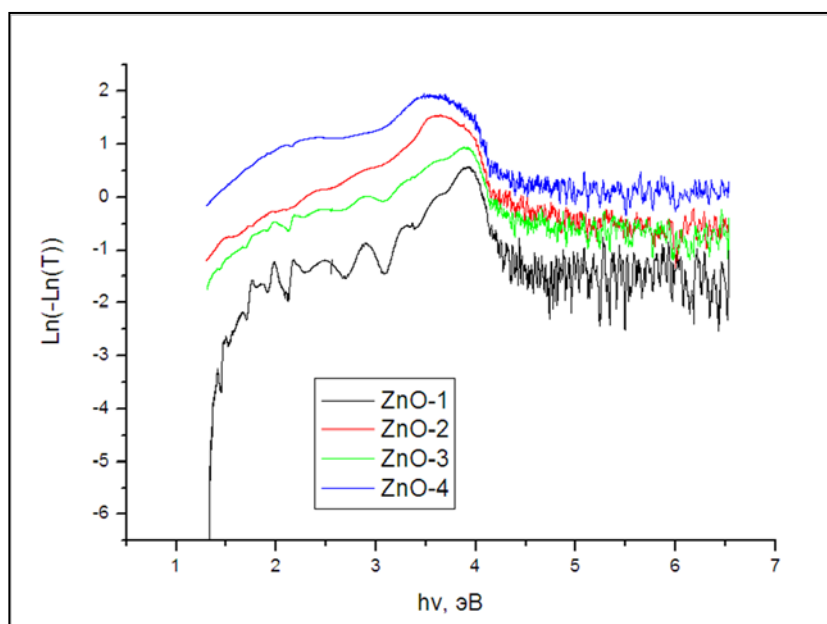


Рис. 3. Кривые зависимости  $\ln(-\ln T)$  от  $hv$  образцов покрытий ZnO

#### Значение ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха для образцов покрытий ZnO

Образец	$E_g$ , эВ	$E_{\text{Урбаха}}$ , эВ
ZnO-1	3.43	0.48
ZnO-2	3.27	0.48
ZnO-3	3.20	0.80
ZnO-4	3.06	1.47

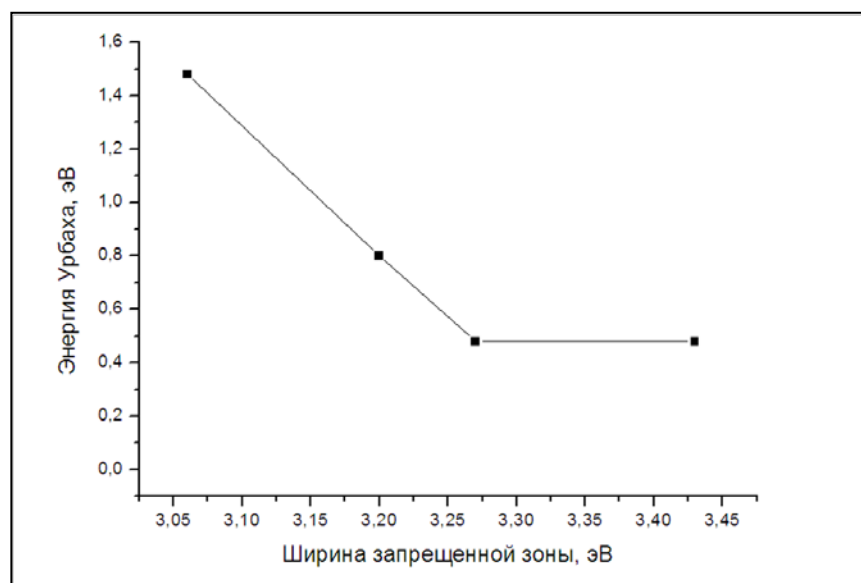


Рис. 4. Кривые зависимости энергии Урбаха от ширины запрещенной зоны образцов покрытий ZnO

Из рис. 4 видно, что образцы, имеющие крупные кристаллиты независимо от того, правильной ли они формы, имеют более совершенную кристаллическую структуру, чем образцы, имеющие малую толщину или же малый размер кристаллитов.

#### Заключение

Таким образом, в работе исследованы пленки, полученные методом импульсного электрохимического осаждения в нитратном электролите. Показано, что повышение температуры при неизменной скважности ведет к резкому изменению морфологии от крупных кристаллов к гексагональным стержням, а затем к гексагональным нанолепесткам.

Изменение скважности (даже незначительное) резко меняет морфологию пленки от гексагональных стержней к мелкокристаллическим агломератам. При этом энергия Урбаха резко возрастает (почти в 3 раза) у пленки, состоящей из мелкокристаллических агломератов, по сравнению с пленкой, состоящей из гексагональных стержней. В работе авторы не наблюдали явной зависимости между шириной запрещенной зоны и энергией Урбаха.

*Работа выполнена в рамках приоритетного НИР университета «Дубна» на 2019 г. «Исследование одномерных наноструктур оксида цинка для датчиков ближнего УФ, основанных на барьере Шоттки».*

#### Библиографический список

1. Достанко А.П., Агеев О.А., Голосов Д.А., Завадский С.М., Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е., Вакулов З.Е. Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. С. 1274–1279.
2. Амосова Л.П., Исаев М.В. Магнетронное напыление прозрачных электродов ITO из металлической мишени на холодную подложку // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. С. 127–132.
3. Бобков А.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. С. 1402–1406.
4. Ключко Н.П., Клепикова Е.С., Хрипунов Г.С., Копач В.Р., Любов В.Н., Кириченко М.В., Копач А.В. Антиотражающие наноструктурированные массивы оксида цинка, изготовленные методом импульсного электроосаждения // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. С. 219–229.
5. Kryukov Y.A., Murygin D.O., Mukhametova D.N., Voropay A.N. Research of ITO and ITO/SnO<sub>2</sub> front electrodes for flexible photoelectric converters based on sulphide and cadmium telluride // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. V. 12. P. 3322–3327.
6. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физикохимические основы неорганической технологии // Химия. 1985. С. 384.
7. Izaki M. Preparation of Transparent and Conductive Zinc Oxide Films by optimization of the Two-Step Electrolysis Technique // Journal of the Electrochemical Society. 1999. V. 146. P. 4517–4521.

8. Ivanov V.V., Tsepilov G.V., Kazanov D.A., Voropai A.N. Development of gas-sensitive layers with nanorod arrays and hierarchical nanostructures of zinc oxide // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. V. 12. P. 3312–3321.

9. Ильина М.Н., Мухаметова Д.Н., Воропай А.Н. Исследование влияния морфологии наноструктурированных пленок оксида цинка на величину запрещенной зоны // Вестник международного университета природы, общества и человека «Дубна». 2018. Т. 3. С. 24–29.

---

*Поступила в редакцию*  
16.12.2019