

Управление морфологией и свойствами наноструктур оксида цинка, изготавливаемых методом импульсного электрохимического осаждения

Н.П. Клочко^{1,*}, Г.С. Хрипунов¹, Ю.А. Мягченко², Е.Е. Мельничук², В.Р. Копач¹, Е.С. Клепикова¹,
В.Н. Любов¹, А.В. Копач¹

¹ *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина*

² *Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60, 01033 Киев, Украина*

(Получено 02.09.2014; опубликовано online 29.11.2014)

В работе изучаются способы управления морфологией и свойствами наноструктур оксида цинка, изготавливаемых методом импульсного электрохимического осаждения. Демонстрируется воздействие перемешивания электролита, изменения формы прямоугольных импульсов потенциала катода-подложки, а также состава электролита и длительности процесса импульсного электроосаждения на морфологию, кристаллическую структуру и оптические свойства наноструктурированных массивов ZnO. Анализируются причины формирования посредством импульсного катодного электроосаждения без введения в электролит поверхностно-активных модификаторов роста массивов ZnO, состоящих из правильных шестигранных нанопластинок и их стопок с вертикальным или горизонтальным расположением относительно подложек, слоев из параболических наноструктур ZnO, а также одномерных массивов оксида цинка, ориентированных перпендикулярно к подложке. Методом атомной силовой микроскопии продемонстрировано изготовление указанных наноструктурированных массивов оксида цинка. Посредством рентгеновской дифрактометрии и оптической спектроскопии изучены структура и свойства наноструктур ZnO, изготовленных методом импульсного электрохимического осаждения.

Ключевые слова: Оксид цинка, Импульсное электроосаждение, Наноструктура, Атомная силовая микроскопия.

PACS numbers: 61.46.Km, 68.37.Ps

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу и применению наноструктурированных материалов, а именно, нанопроволок, нанолент, наноспиралей, наностержней, нанотетраподов, иерархических наноструктур, нанотрубок, пластинчатых и конусовидных наноструктурированных массивов, в последние годы стремительно растет благодаря уникальным электронным, оптическим и оптоэлектронным свойствам этих объектов. Наноструктурированный оксид цинка (ZnO) является особенно важным технологическим материалом благодаря своей доступности, невысокой цене, химической стабильности, биосовместимости и уникальному сочетанию химических и физических свойств. В частности, наноструктуры ZnO используются в конструкциях газовых датчиков, суперконденсаторов, твердотельных, гибридных и органических солнечных элементов, светоизлучающих диодов, инструментов для биохимического зондирования, ультрафиолетовых лазеров, высокопроизводительных наносенсоров, пьезоэлектрических наногенераторов, коротковолновых светоиспускающих оптоэлектронных наноприборов [1-13]. Электрохимическое осаждение в последние десятилетия стало важным методом получения наноструктурированных массивов ZnO благодаря технологичности, возможности осаждения на больших площадях, эффективности затрат, хорошему качеству пленок и низким температурам синтеза в сравнении с другими методами. Как указывают авторы [1,5-11, 13], в этом методе морфологию и толщину массивов, а также их кристаллическую струк-

туру и физико-химические свойства можно легко контролировать настройкой параметров осаждения, таких как плотность тока или электродный потенциал, состав и температура раствора, время электроосаждения. Авторы современных обстоятельных обзоров по электрохимическому осаждению ZnO [1, 6] отмечают, что постоянно-токовым электрохимическим методом могут быть изготовлены массивы вертикально ориентированных к подложке наностержней или нанопроволок ZnO, и что морфология ZnO чрезвычайно чувствительна к условиям синтеза. Во всех случаях электрохимического синтеза наноструктур оксида цинка важнейшим фактором, влияющим на их морфологию, структуру и свойства, признано [1, 6] соотношение между скоростью генерации на катоде гидроксильных групп (ОН⁻) и скоростью диффузии к катоду ионов цинка (Zn²⁺). Поэтому при постоянно-токовом электроосаждении геометрия одномерных (1D) массивов оксида цинка регулируется [1, 6] за счет использования в качестве электролитов более или менее концентрированных растворов солей цинка, анионы которых (хлорид, сульфат, нитрат или ацетат) обладают или нет специфической адсорбцией на определенных гранях кристаллической решетки ZnO, а также способны или нет восстанавливаться на катоде с образованием групп ОН⁻. Помимо этого, в качестве модификаторов роста массивов оксида цинка используют изменения температуры электролита, плотности катодного тока или потенциала катода-подложки. Для радикального изменения морфологии наноструктур, например, с целью получения

* klochko_np@mail.ru

нанопластинчатых массивов с вертикальным или горизонтальным расположением нанопластин или массивов конусовидных наноструктур, в электролиты при постоянно-токовом электроосаждении вводят поверхностно-активные хлориды или органические добавки (этилендиамин, гексаметилентетрамин) [1, 5-6], которые блокируют диффузию ионов цинка к определенным граням растущих кристаллов ZnO. Заметим, что поверхностно-активные добавки в процессе электроосаждения неизбежно вносят в наноструктуру ZnO примеси, которые могут оказывать негативное воздействие на качество приборов, изготавливаемых на их основе.

Процесс импульсного электрохимического осаждения, в отличие от постоянно-токового, характеризуется рядом дополнительных параметров, с помощью которых можно воздействовать на морфологию, структуру и свойства ZnO, не прибегая к использованию в электролите поверхностно-активных добавок.

Такой прием уже был продемонстрирован авторами [14] и в наших статьях по импульсному электроосаждению наноструктурированных массивов оксида цинка [7-8, 10-11]. Помимо этого, анализ литературы показал, что влиянию перемешивания в процессе электроосаждения ZnO не уделяется внимания, хотя авторами [1, 15] и описано электроосаждение 1D массивов оксида цинка на вращающемся дисковом электроде. Не принимается во внимание тот очевидный факт, что конвекция радикально изменяет условия массопереноса в электролите, а с другой стороны, соотношения между скоростью генерации на катоде гидроксильных групп и скоростью доставки к нему ионов цинка определяют морфологию электроосажденных массивов. С целью устранения существующего пробела в исследованиях, в данной работе демонстрируется воздействие перемешивания электролита, изменения формы прямоугольных импульсов потенциала катода-подложки, а также состава электролита и длительности процесса импульсного электроосаждения на морфологию, кристаллическую структуру и оптические свойства наноструктурированных массивов ZnO. Демонстрируется возможность изготовления посредством импульсного электроосаждения массивов с вертикальным или горизонтальным расположением нанопластин, слоев из конусовидных наноструктур, а также одномерных наноструктурированных массивов, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки без введения в электролит поверхностно-активных модификаторов роста ZnO.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изготовление массивов оксида цинка выполняли методом импульсного катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке с водным электролитом, содержащим 0.01-0.05 М Zn(NO₃)₂ и 0.1 М NaNO₃. В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали стеклянные пластины, покрытые прозрачными электропроводными слоями из легированного фтором оксида олова (SnO₂:F, или FTO) фирмы Pilkington, USA. Покрываемая массивами ZnO площадь по-

верхности подложки-анода составляла 1 см².

Противоэлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения – насыщенный хлор-серебряный электрод Ag/AgCl. Режимы импульсного электроосаждения исследуемых образцов ZnO приведены в таблице 1. Перемешивание электролита при электроосаждении образцов P48 и P49 выполняли с помощью магнитной мешалки ММ-03, остальные образцы изготавливали в неподвижных электролитах. Температура электролитов *t* составляла 60-70 °С. Для осуществления импульсного электролиза на подложку-катод с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного программатором ПР-8, подавали прямоугольные импульсы потенциала, так что нижний предел катодного потенциала относительно электрода сравнения U_{off} составлял – 0.8 В, а верхний предел U_{on} был – 1.2 В или – 1.4 В (потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgCl). Таким образом, амплитуда изменения потенциала катода при импульсном электролизе составляла 0.4 В или 0.6 В, соответственно. Величину устанавливаемого программатором рабочего цикла (*Dc*, duty cycle) рассчитывали по формуле:

$$Dc = T_{on}/(T_{on} + T_{off}) = T_{on} \cdot f, \quad (1)$$

где T_{on} – время при потенциале катода U_{on} , T_{off} – время при потенциале катода U_{off} , f – частота, то есть величина, обратная времени цикла T_c :

$$f = 1/(T_{on} + T_{off}) = 1/T_c. \quad (2)$$

При электроосаждении каждого отдельного образца в течение 10 или 60 минут частота импульсов *f* сохранялась постоянной.

Исследование оптических свойств слоев оксида цинка осуществляли с помощью спектрофотометра СФ-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания $T(\lambda)$ использовали подложки FTO / стекло фирмы Pilkington, USA. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g слоев оксида цинка определяли на основании соотношения [16]:

$$a = A \cdot (h\nu - E_g)^n / h\nu, \quad (3)$$

где a – коэффициент поглощения слоя полупроводника толщиной d , $a = -1/d \cdot \ln T$, A – константа, которая зависит от эффективной массы носителей заряда в материале, $h\nu$ – энергия оптических квантов, n – показатель степени, определяемый механизмом поглощения фотонов в полупроводнике ($n = 1/2$ для прямозонного полупроводника, каким является ZnO).

Поскольку, например, в случае формирования одномерных нанокристаллов точную толщину слоя оксида цинка установить было сложно, E_g определяли экстраполяцией линейного участка графика зависимости $[(-\ln T) \cdot h\nu]^2$ от $h\nu$ на ось энергий.

Разупорядочение структуры электроосажденных слоев оксида цинка оценивали, согласно [16], по величине энергии Урбаха E_o , исходя из того, что коэффициент

Таблица 1 – Режимы импульсного катодного электроосаждения и оптические характеристики наноструктурированных массивов ZnO

Образец	Состав электролита	Перемещение электролита	U относительно Ag/AgCl, В		t , °C	Время электроосаждения, мин.	Частота, f , Гц	D_c	Оптические характеристики		
			U_{off}	U_{on}					$T_{400-800}$, %	E_g , эВ	E_o , эВ
P18	Zn(NO ₃) ₂ – 0.05 М NaNO ₃ – 0.1 М	–	– 0.8	– 1.4	70	60	200	0.4	16	3.11	0.50
P34		–	– 0.8	– 1.4	60	60	2	0.6	48	3.32	0.16
P35		–	– 0.8	– 1.4	68	60	2	0.4	55	3.39	0.15
P48		+	– 0.8	– 1.4	65	10	2	0.4	33,62,72	3.34	0.29
P49		+	– 0.8	– 1.4	70	10	2	0.4	35	3.37	0.19
P51		–	– 0.8	– 1.4	76	10	2	0.4	80	3.37	0.10
P60	Zn(NO ₃) ₂ – 0.01 М	–	– 0.8	– 1.4	70	10	2	0.4	66	3.21	0.41
P58	NaNO ₃ – 0.1 М	–	– 0.8	– 1.2	70	10	2	0.4	44	3.22	0.45

поглощения вблизи запрещенной зоны характеризуется экспоненциальной зависимостью от энергии фотонов:

$$a = a_0 \cdot \exp(h\nu/E_0), \quad (4)$$

где a_0 – константа.

Значение энергии Урбаха для электроосажденных массивов оксида цинка определяли по углу наклона линейного участка зависимости $\ln[-\ln T]$ от $h\nu$.

С целью анализа структурных и субструктурных параметров массивов ZnO рентгеновские спектры (XRD) регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-4М в излучении $CoK\alpha$ ($\lambda_{CoK\alpha} = 1.7889 \text{ \AA}$) или $NiK\alpha$ ($\lambda_{NiK\alpha} = 1.65784 \text{ \AA}$) (образец P60). Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу-Брентано (θ - 2θ). Обработка полученных рентген-дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ и др.), а также расчет параметров профиля дифракционных линий выполнялись с помощью программ «New_Profile v.3.4 (486)» и «OriginPro v.7.5». Наличие кристаллических фаз выявлялось путем сравнения данных экспериментальных рентген-дифрактограмм с базой эталонных данных JCPDS с помощью программы «PCPDFWIN v.1.30». Оценка областей когерентного рассеивания (coherent scattering regions, CSRs) и величин микронапряжений $\Delta d/d$ (где d – период кристаллической решетки согласно JCPDS, Δd – разница между экспериментальным и эталонным значениями периода кристаллической решетки) в массивах ZnO производилась путем анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов, с учетом наличия инструментального уширения методом аппроксимаций Вильямсона-Холла согласно [17-19]. Параметры кристаллической решетки a и c гексагональной фазы оксида цинка рассчитывали по положению двух последних проиндексированных линий рентген-дифрактограмм методом графической экстраполяции по Нельсону-Рилли и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с помощью программы «UnitCell» с использованием всех зарегистрированных отражений рентгеновских дифрактограмм в соответствии с [17-19]. Остаточные напряжения σ в

массивах оксида цинка рассчитывали на основании данных о параметрах решетки электроосажденных c и эталонных c_{bulk} ($c_{bulk} = 5.207 \text{ \AA}$) образцов с использованием значений констант упругости материала в различных направлениях, согласно [18]:

$$\sigma = -233 \cdot (c - c_{bulk}) / c_{bulk}. \quad (5)$$

Для исследования текстуры электроосажденных массивов оксида цинка по методу Харриса [19] использовали значения интегральных интенсивностей рентген-дифрактометрических пиков I_i . Для каждого пика рассчитывали значение полной плотности P_i , которая характеризует вероятность, с которой нормаль к поверхности кристаллита совпадает с нормалью к плоскости (hkil), то есть определяет количество кристаллитов, у которых плоскости (hkil) параллельны поверхности образца, по соотношению [19]:

$$P_i = N \cdot (I_i/I_{0i}) / \sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}, \quad (6)$$

где I_{0i} – интегральная интенсивность i -го рентген-дифрактометрического пика по данным JCPDS, N – число рентген-дифрактометрических пиков.

Полусные плотности определяли для всех зарегистрированных рентген-дифрактометрических пиков, значение $P_i > 1$ приписывали оси текстуры.

Исследование морфологии поверхности массивов оксида цинка производили полуконтактным методом атомной силовой микроскопии (АСМ, atomic force microscopy AFM) на установке «НаноЛаборатория Нтегра Прима NT-MDT».

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показал рентген-дифрактометрический анализ электроосажденных в импульсном режиме слоев оксида цинка (рис. 1), все они являются однофазными и имеют характерную для данного материала [1, 6] гексагональную структуру ZnO модификации вюрцит (JCPDS 36-1451). В таблице 2 приведены структурные и субструктурные характеристики электроосажденных массивов ZnO. Как можно видеть из рис. 1 и табл. 2, все электроосажденные массивы оксида цинка были нанокристаллическими (их области

когерентного рассеивания не превышали десятков или одной – двух сотен нанометров), как правило, характеризовались увеличенными параметрами кристаллических решеток по сравнению с эталонным ZnO (в соответствии с JCPDS 36-1451, $a = 3.250 \text{ \AA}$, $c = 5.207 \text{ \AA}$), а также незначительными микронапряжениями $\Delta d/d$ и остаточными напряжениями σ сжатия. В то же время, различия в текстуре образцов были существенными, а текстура, как известно [1, 5-13], тесно связана с морфологией наноструктурированных массивов оксида цинка. Как указывается в [6], для ZnO со структурой вюрцита характерна текстура (0002), то есть рост полярных плоскостей с высокой энергией, образованных Zn^{2+} и O^{2-} , принадлежащих семейству $\pm(0001)$, вдоль оси c . Объясняется текстура (0002) тем, что при формировании новых зародышей ZnO прекурсоры Zn^{2+} и OH^- в равновесных условиях преимущественно адсорбируются на полярных плоскостях с противоположным зарядом. Благодаря этому наблюдается быстрый рост кристаллитов в направлении $\langle 0001 \rangle$ по сравнению с наращиванием их неполярных плоскостей, например, $\{1\bar{1}00\}$ и $\{2\bar{1}10\}$. Таким образом формируются 1D наноструктуры. Авторы [1] указывают, что в условиях электрохимического осаждения, в случаях, когда массоперенос ионов цинка является более медленной стадией по сравнению с генерацией гидроксильных групп за счет восстановления нитрат-ионов и воды, диффузия Zn^{2+} лимитирует процесс образования ZnO, обеспечивая формирование одномерных наноструктур этого материала в форме

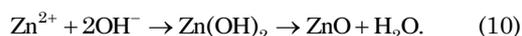
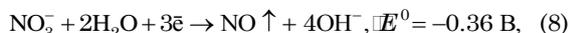
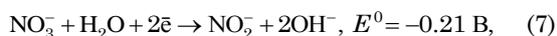
удлиненных гексагональных призм с осью c , ориентированной перпендикулярно к подложке. Если же скорости диффузия Zn^{2+} и генерации ионов OH^- одного порядка величин, формируются утолщенные наностержни ZnO, поскольку рост происходит как вдоль продольной оси c , так и в поперечных направлениях. При очень больших скоростях диффузии, например, в концентрированных растворах солей цинка, формируются сплошные пленки оксида цинка. В [1] продемонстрировано также, что в условиях блокирования образованных Zn^{2+} положительно заряженных плоскостей из семейства (0001), например, за счет специфической адсорбции отрицательно заряженных хлорид-ионов, преимущественным становится рост ZnO в направлении $(10\bar{1}0)$ в виде массивов шестигранных нанопластин, расположенных боковой поверхностью перпендикулярно к подложке.

Импульсное электрохимическое осаждение позволило за счет изменения длительности импульсов и пауз T_{on} и T_{off} , соответственно, т.е. путем варьирования частоты импульсов f и рабочих циклов D_c влиять на преимущественные ориентировки нанокристаллических массивов ZnO. Как описывалось нами ранее в [7], исходя из термодинамических ограничений процессов электрохимического осаждения, на катоде могут протекать только те электрохимические реакции, стандартный потенциал которых E^0 более положительнее, чем потенциал катода U , и поэтому за время паузы T_{off} , то есть при $U_{off} = -0.8 \text{ В}$ ионы NO_3^-

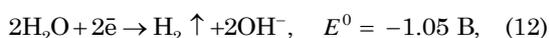
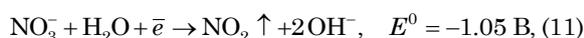
Таблица 2 – Структурные и субструктурные характеристики электроосажденных массивов ZnO

Образец	Область когерентного рассеивания CSR , нм	Микронапряжение $\Delta d/d \cdot 10^3$	Остаточные напряжения σ , ГПа	Параметры решетки, \AA				Текстура	
				Метод Нельсона-Рилли		МНК		Полусная плотность, P_{hkl}	$h k l$
				a	c	a	c		
P18	20-70	6.4-7.9	0.18	3.265	5.179	3.260	5.202	2.01 1.45	(0002) ($10\bar{1}3$)
P34	40-80	0.4-1.6	-0.49	3.256	5.219	3.257	5.217	1.90 1.71 1.07	($10\bar{1}2$) ($10\bar{1}3$) (0002)
P35	70-200	0.7-1.7	-0.45	3.256	5.223	3.257	5.216	6.24	(0002)
P48	30-50	0.2-3.5	-0.22	3.249	5.203	3.255	5.211	2.80 1.98	($10\bar{1}0$) ($11\bar{2}0$)
P49	70-200	0.6-1.5	-0.67	3.248	5.225	3.255	5.221	3.89 1.00 1.00	(0002) ($10\bar{1}2$) ($10\bar{1}3$)
P51	110-200	0.6-1.4	-0.40	3.249	5.225	3.252	5.215	4.24 1.28 1.10	(0002) ($10\bar{1}3$) ($20\bar{2}1$)
P60	40-60	0.2-1.9	-0.36	3.249	5.221	3.251	5.214	3.62	(0002)
P58	60-140	0.6-1.4	-0.18	3.252	5.208	3.253	5.210	2.29 1.36 1.23	($10\bar{1}3$) ($10\bar{1}2$) (0002)

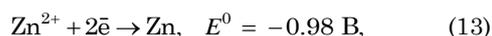
и Zn^{2+} диффундируют к катоду для образования на его поверхности ZnO в результате взаимодействия ионов цинка с гидроксильными группами по реакциям (7), (8), (9) и (10):



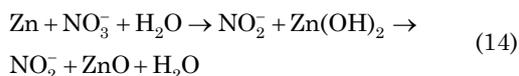
За время импульса потенциала T_{on} , то есть при $U_{on} = -1.4 \text{ В}$ в дополнение к реакциям (6-10) осуществляется также образование гидроксильных групп по реакциям (11) и (12):



а также происходит катодное восстановление цинка по реакции:



за которым при следующей паузе (при U_{off}) следует гетерогенная химическая реакция:



В результате, при импульсном электролизе по сравнению с постояннотоковым электроосаждением скорость наращивания массивов оксида цинка увеличивается. Кроме того, при высоких частотах f и при относительно длительных импульсах (при больших рабочих циклах Dc) наблюдаются значительные отклонения процесса образования ZnO от равновесного. На рис. 2 представлены полученные методом атомной силовой микроскопии снимки поверхности изготовленного при повышенной частоте $f = 200 \text{ Гц}$ образца P18 (рис. 2а), а также электроосажденного при увеличенном рабочем цикле ($Dc = 0.6$) образца P34 (рис. 2б) и полученного при малой частоте $f = 2 \text{ Гц}$ и более коротком рабочем цикле ($Dc = 0.4$) образца P35 (рис. 2в) с характерным одномерным преимущественным ростом перпендикулярно поверхности подложки, которому соответствует совершенная текстура этого образца $P_{(0002)} = 6.2$ (табл. 2). Форма показанного на рис. 2а массива ZnO в виде правильных шестигранных нанопластинок, по нашему мнению, объясняются тем, что в случае импульсного электролиза на катоде наряду с процессом электрохимического восстановления (фарадеевский процесс) имеет место процесс заряда-разряда двойного электрического слоя (емкостной процесс) [21]. По данным [21], влияние емкостного процесса проявляется в виде искажения формы и уменьшения амплитуды импульсов по мере увеличения их частоты. Как оказалось, увеличение частоты импульсов потенциала катода до $f = 200 \text{ Гц}$ приводит к усилению влияния

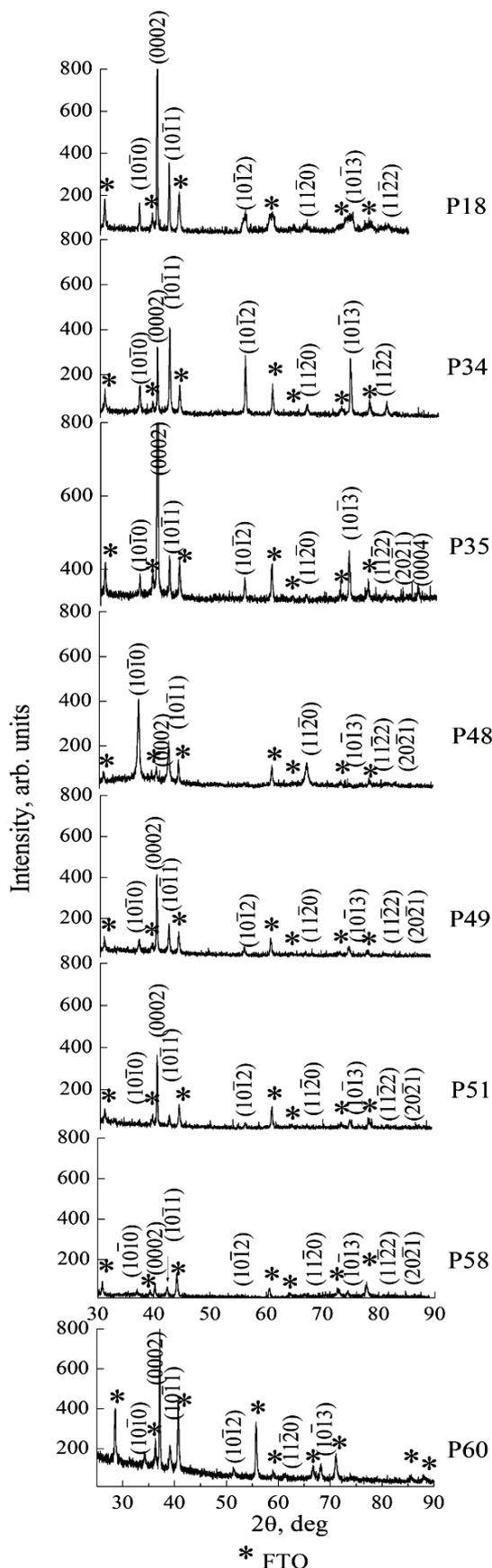


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы наноразмерных массивов оксида цинка, электроосажденных на подложки FTO/стекло

емкостного процесса, в результате чего уменьшается генерация гидроксильных групп на катоде, она становится соизмеримой со скоростью диффузии к нему Zn^{2+} , что проявляется на структуре и свойствах массивов оксида цинка в виде торможения роста плоскости (0002), а следовательно – в уменьшении совершенства текстуры в направлении $\langle 0001 \rangle$. Изображенный на рис. 2а образец P18 имеет две слабые преимущественные ориентировки: $P_{(0002)} = 2.01$ и $P_{(10\bar{1}3)} = 1.45$ (рис. 1, табл. 2).

Демонстрируемые рис 2б стопки шестигранных нанопластин, ориентированных боковыми поверхностями перпендикулярно к плоскости подложки, по внешнему виду подобны показанным в [1, 6] наноструктурам ZnO, выращенным различными жидкофазными методами при специфической адсорбции поверхностно-активных веществ.

Вероятно, при $Dc = 0.6$, то есть когда длительность импульса превышает длительность паузы, на поверхности растущего кристалла ZnO, особенно на плоскостях из семейства (0001) при $U_{on} = -1.4$ В адсорбируются пузырьки водорода, образующегося по реакции (12). Поскольку импульсный электрохимический процесс имеет периодический характер, наблюдается периодичность в механизмах роста ZnO, из-за чего наноструктурированные массивы на рис. 2б имеют вид набора стопок шестигранных пластинок, ориентированных боковыми поверхностями к подложке. Как видно из табл. 2, образец P34 почти в равной степени текстурирован в двух направлениях: $P_{(10\bar{1}2)} = 1.90$ и $P_{(10\bar{1}3)} = 1.71$.

Ранее [7-8, 11, 20] нами было доказано, что для преимущественного роста массивов оксида цинка модификации вюрцит в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, то есть вдоль оси c , необходимо устранять адсорбцию на плоскости (0002) газообразных веществ, в частности, пузырьков водорода, образуемых в ходе электрохимического катодного осаждения ZnO. В работах [7-8, 11, 20] с помощью рентген-дифрактометрических исследований удалось продемонстрировать, что таким требованием отвечает частота импульсов потенциала $f = 2$ Гц, которая благоприятствует электроосаждению массивов оксида цинка с совершенной текстурой в направлении $\langle 0001 \rangle$, что вероятно, связано с быстрой десорбцией газообразных продуктов реакции в процессе электроосаждения массивов оксида цинка. С другой стороны, электрохимические и диффузионные стадии при электрохимическом выращивании массивов оксида цинка в импульсном режиме регулируются рабочим циклом Dc за счет управления длительностью T_{on} и T_{off} . Наши исследования [7-8, 11, 20] показали, что 1D наноструктурированные массивы ZnO могут быть сформированы только при $Dc = 0.40$, чему еще одним подтверждением является рис. 2.

Оптические исследования электроосажденных в различных импульсных режимах наноструктурированных массивов ZnO (табл. 1, рис. 3) выявили, что прозрачность в видимом диапазоне выше у образцов с совершенной текстурой (0002). Оптическая ширина запрещенной зоны E_g соответствует значению для массивного оксида цинка ($E_{gbulk} = 3.36$ эВ). Существенно

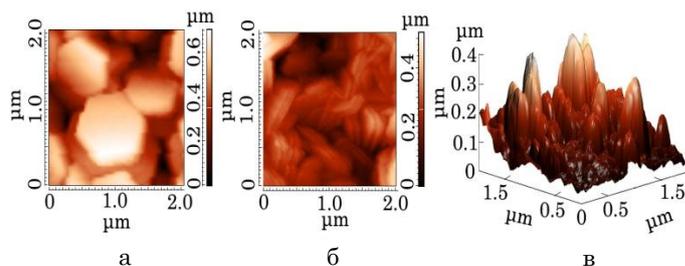


Рис. 2 – АСМ-изображения поверхности наноструктурированных массивов ZnO: P18 (а), P34 (б), P35 (в)

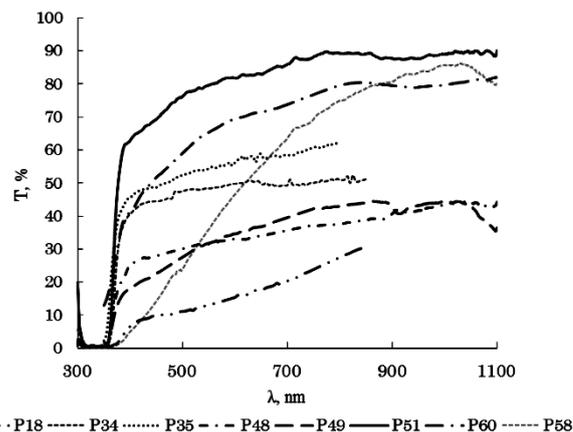


Рис. 3 – Спектры оптического пропускания наноструктурированных массивов ZnO, электроосажденных в различных импульсных режимах

более низким значением $E_g = 3.11$ эВ характеризуется изготовленный при повышенной частоте образец P18, вероятно, из-за его структурного разупорядочения (самые малые области когерентного рассеивания $CSR = 20-70$ нм и самая большая энергия Урбаха $E_0 = 0.5$ эВ).

Таблицы 1 и 2, а также рис. 4 демонстрирует, что при уменьшении длительности процесса электроосаждения в условиях, оптимальных для образования одномерных наноструктур ZnO ($Dc = 0.40$, $f = 2$ Гц), формируются более прозрачные слои из укороченных 1D наностержней с текстурой (0002) (образец P51, рис. 4а).

Как показали наши исследования по модифицированию процесса массопереноса при импульсном электроосаждении ZnO за счет конвекции, перемещение электролита оказывает разупорядочивающий эффект на рост наноразмерных массивов ZnO, проявляющийся в уменьшении областей когерентного рассеивания, увеличении остаточных напряжений, ослаблении текстурированности массивов в направлении $\langle 0001 \rangle$, уменьшении прозрачности в видимом диапазоне и в увеличении энергии Урбаха. Образцы P48 и P49, электроосажденные с использованием перемешивания электролита магнитной мешалкой, характеризовались неравномерностью покрытия поверхности подложки. В таблице 1 приведены три значения $T_{400-800}$ для образца P48, измеренные на разных его участках. На рис. 4б, с продемонстрирована морфология наноструктурированных массивов ZnO, электроосажденных в условиях конвективного массопереноса, демонстрирующая наноразную неравномерность слоев ZnO.

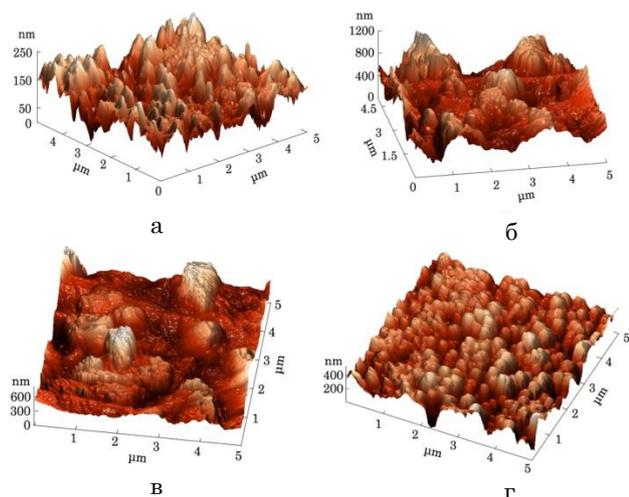


Рис. 4 – АСМ-изображения поверхности наноструктурированных массивов ZnO: P51 (а), P48 (б), P49 (в), P58 (г)

По нашему мнению, негативное воздействие конвекции электролита на морфологию наноструктур объясняется слишком быстрым, а главное – неравномерным поступлением ионов цинка к поверхности роста ZnO на катоде-подложке, что приводит к нарушению упорядоченности этого роста.

Уменьшение концентрации соли цинка $Zn(NO_3)_2$ в электролите с 0.05 М до 0.01 М закономерно замедляло диффузию Zn^{2+} по сравнению с генерацией на катоде OH^- , процесс становился более равновесным, поэтому при $Dc = 0.4$ и $f = 2$ Гц формировались наноструктурированные 1D массивы оксида цинка, которые были образованы из удлинённых шестигранных призм, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки и имели текстуру $P_{(0002)} = 3.6$ (образец P60 на рис. 1 и в табл. 2). Уменьшение величины потенциала импульса до $U_{on} = -1.2$ В при $Dc = 0.4$ и $f = 2$ Гц (образец P 58) сохраняло тенденцию к росту

1D наноструктур ZnO, однако верхушки ориентированных перпендикулярно к подложке наностержней теряли вид шестигранных призм, приобретая форму, близкую к конусообразной (рис. 4г), что фиксировалось рентген-дифрактометрическим анализом как ослабление текстуры (0002). Снижение U_{on} до -1.2 В и одновременное уменьшение амплитуды изменения потенциала при импульсном электроосаждении образца P58 приводило, кроме того, к утонению слоя ZnO, то есть к уменьшению высоты 1D наноструктур и приданию им параболической формы, чему соответствует снижение интенсивности всех пиков ZnO на XRD (рис. 1).

На рис. 3 показан нетипичный спектр оптического пропускания образца P58. Заметим, что в работе [10] нами впервые была продемонстрирована возможность создания методом импульсного электрохимического осаждения из водных электролитов наноразмерных массивов оксида цинка с параболическим профилем выступов.

4. ВЫВОДЫ

В работе проанализированы причины формирования посредством импульсного катодного электроосаждения массивов ZnO, состоящих из правильных шестигранных нанопластин и их стопок с вертикальным или горизонтальным расположением относительно подложек, слоев из параболических наноструктур ZnO, а также одномерных массивов оксида цинка, ориентированных перпендикулярно к подложке без использования в электролите поверхностно-активных модификаторов роста. Методом атомной силовой микроскопии продемонстрировано изготовление указанных наноструктурированных массивов оксида цинка. Посредством рентгеновской дифрактометрии и оптической спектроскопии изучены кристаллическая структура и свойства массивов оксида цинка, изготовленных методом импульсного электрохимического осаждения.

Control of Morphology and Properties of Zinc Oxide Nanostructures Manufactured by Pulsed Electrochemical Deposition

N.P. Klochko¹, G.S. Khrypunov¹, Y.O. Myagchenko², E.E. Melnychuk²,
V.R. Kopach¹, K.S. Klepikova¹, V.M. Lyubov¹, A.V. Kopach¹

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21, Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine

² National Taras Shevchenko University, 60, Volodymyrska Str., 01033 Kyiv, Ukraine

In this paper we study ways to control the morphology and properties of zinc oxide nanostructures, which are produced by pulsed electrochemical deposition. The effect of mixing of electrolyte, changes in the shape of rectangular pulses of the cathode-substrate potential, as well as the electrolyte composition and duration of the pulsed electrodeposition process on the morphology, crystal structure and optical properties of nanostructured ZnO arrays has been demonstrated. The reasons for the formation by pulsed cathodic electrodeposition without introducing of surfactant growth modifiers into the electrolyte of ZnO arrays, consisting of regular hexagonal nanoplates and their stacks with vertical or horizontal arrangement with respect to the substrates, layers of paraboloid ZnO nanostructures, as well as one-dimensional arrays of zinc oxide, oriented perpendicular to the substrate were analyzed. It was demonstrated by the atomic force microscopy the manufacture of these nanostructured zinc oxide arrays. By the X-ray diffraction and optical spectroscopy the structure and properties of ZnO nanostructures fabricated by pulsed electrochemical deposition were studied.

Keywords: Zinc oxide, Pulse electrodeposition, Nanostructure, Atomic force microscopy.

Управління морфологією і властивостями наноструктур цинк оксиду, які виготовляються методом імпульсного електрохімічного осадження

Н.П. Клочко¹, Г.С. Хрипунов¹, Ю.О. Мягченко², Є.Є. Мельничук², В.Р. Копач¹, К.С. Клепікова¹, В.М. Любов¹, А.В. Копач¹

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

² Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна

У роботі вивчаються способи управління морфологією і властивостями наноструктур цинк оксиду, що виготовляються методом імпульсного електрохімічного осадження. Демонструється вплив перемішування електроліту, зміни форми прямокутних імпульсів потенціалу катода-підкладки, а також складу електроліту і тривалості процесу імпульсного електроосадження на морфологію, кристалічну структуру та оптичні властивості наноструктурованих масивів ZnO. Аналізуються причини формування за допомогою імпульсного катодного електроосадження без введення в електроліт поверхнево-активних модифікаторів росту масивів ZnO, що складаються з правильних шестиграних нанопластин і їх стопок з вертикальним або горизонтальним розташуванням щодо підкладок, шарів з параболоїдних наноструктур ZnO, а також одновимірних масивів цинк оксиду, орієнтованих перпендикулярно до підкладки. Методом атомної силової мікроскопії продемонстровано виготовлення зазначених наноструктурованих масивів цинк оксиду. За допомогою рентгенівської дифрактометрії та оптичної спектроскопії вивчені кристалічна структура та властивості наноструктур ZnO, виготовлених методом імпульсного електрохімічного осадження.

Ключові слова: Цинк оксид, Імпульсне електроосадження, Наноструктура, Атомна силова мікроскопія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Skompska, K. Zarębska, *Electrochim. Acta* **127**, 467 (2014).
2. Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, C.-A. Lin, Y.-A. Dai, J.-H. He, *J. Mater. Chem.* **20**, 8134 (2010).
3. C. Battaglia, J. Escarré, K. Söderström, M. Charrière, M. Despeisse, F.-J. Haug, C. Ballif, *Nat. Photonics* **5**, 535 (2011).
4. J. Huang, Q. Wan, *Sensors* **9**, 9903 (2009).
5. A. Arslan, E. Hür, S. Pican, Y. Caglar, M. Caglar, *Spectrochim. Acta A* **128**, 716 (2014).
6. S. Xu, Z.L., *Nano Res.* **4** No 11, 1013 (2011).
7. N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, Yu.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, E.S. Klepikova, V.M. Lyubov, and A.V. Kopach, *Semiconductors* **46** No 6, 825 (2012).
8. N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, E.S. Klepikova, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, *Functional Mater.* **19** No 2, 276 (2012).
9. V.-M. Guérin, J. Rathousky, Th. Pauporté, *Sol. Energ. Mater. Sol. C* **102**, 8 (2012).
10. N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, K.S. Klepikova, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, *Semiconductors* **48** No 4, 531 (2014).
11. N.P. Klochko, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, E.S. Klepikova, V.N. Lyubov, G.S. Khrypunov, A.V. Kopach, *Semiconductors* **47** No 8, 1123 (2013).
12. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.-J. Choi, *Functional Materials* **12** No 5, 323 (2002).
13. D. Dimova-Malnovska, P. Andreeva, M. Sendova-Vassileva, H. Nicheva, K. Starbova, *Energ. Procedia* **2**, 55 (2010).
14. K. Nomura, N. Shibata, M. Maeda, *J. Cryst. Growth* **235**, 224 (2002).
15. A. Goux, T. Pauporte, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochim. Acta* **50**, 2239 (2005).
16. N. Shakti, P.S. Gupta, *Appl. Phys. Res.* **2**, 19 (2010).
17. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).
18. С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, *Введение в структурный анализ нанокристаллов: Учеб. пособие* (Новосибирск: НГУ: 2008).
19. *Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум: Учеб. пособие* (Ред. проф. д-ра физ.-мат. наук Л.С. Палатник) (Київ: Вища школа: 1983).
20. G. Khrypunov, N. Klochko, N. Volkova, V. Kopach, V. Lyubov, K. Klepikova, *World Renewable Energy Congress (WREC 2011)*, 2853 (Linköping: Linköping University Electronic Press: 2011).
21. M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanum *Electrochim. Acta* **53**, 3313 (2008).