

УДК 621.315.592

## ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ НАНОСТРУКТУР ИЗ ЛЕГИРОВАННОГО И НЕЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДАМИ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Е.Б. ЧУБЕНКО, С.В. РЕДЬКО, В.А. ПЕТРОВИЧ, В.П. БОНДАРЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 13 июля 2015

Проведены исследования процессов формирования массивов легированных и нелегированных наноструктур из оксида цинка методами электрохимического и химического осаждения из жидкой фазы. Определены параметры процесса электрохимического осаждения, при которых происходит формирование массивов наноструктур оксида цинка, легированного эрбием. Изучено влияние параметров процесса химического гидротермального осаждения на структурные свойства массивов нанокристаллов нелегированного оксида цинка. Получены массивы наноструктур легированного и нелегированного оксида цинка, сформированных гидротермальным и электрохимическим методами, которые могут быть использованы в качестве функциональных слоев в фотовольтаических и оптоэлектронных приборах.

*Ключевые слова:* нанокристаллические структуры, оксид цинка, гидротермальное осаждение, электрохимическое осаждение, легирование.

### Введение

Широкозонные полупроводники представляют большой интерес для электроники в качестве материалов для изготовления светоизлучающих устройств синего и УФ-диапазонов, фотовольтаических и мощных электронных приборов [1]. К таким материалам относится оксид цинка (ZnO) – прямозонный бинарный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при 300 К [2]. По своим физическим свойствам ZnO сравним с широко применяемым в настоящее время другим полупроводником – нитридом галлия (GaN), однако обладает рядом преимуществ. Благодаря большей энергии связи экситона он является более эффективным материалом для светоизлучающих приборов [2]. Также ZnO в отличие от GaN может быть получен не только высокотемпературными вакуумными методами молекулярно-лучевой эпитаксии или химического осаждения из газовой фазы, но и низкотемпературными методами золь-гель, химического и электрохимического осаждения [2–4], которые позволяют одновременно обрабатывать подложки большой площади при низких затратах на технологическое оборудование. С учетом этого и высокого коэффициента пропускания в оптическом и ближнем ИК-диапазоне (не менее 80 %), ZnO рассматривается как перспективный материал для замены ПТО в тонкопленочных солнечных элементах [5]. В фотовольтаических приборах ZnO может играть роль прозрачных проводящих электродов [5] или, при легировании редкоземельными элементами, такими как эрбий (Er), функциональных ап-конверсионных слоев [6, 7]. Ионы Er способны поглощать излучение в ИК-диапазоне около 1,54 мкм, переизлучая поглощенную энергию в виде более высокоэнергетических фотонов, и расширяя, таким образом, спектр поглощаемого солнечным элементом излучения [8]. Методами химического и электрохимического осаждения также могут быть легко получены массивы наноструктур ZnO [3], позволяющие повысить эффективность работы фотовольтаических приборов за счет увеличения удельной площади поверхности активных *p-n*-переходов.

В настоящее время показана возможность формирования массивов наноструктур ZnO в жидкой фазе методом электрохимического и химического гидротермального осаждения [3, 4, 9–12], однако в опубликованных работах обычно рассматриваются частные случаи и не описываются общие механизмы, дающие представление, почему при данных условиях формируется та или иная структура [3, 12]. Более того, при очень близких условиях могут формироваться различные по своим свойствам структуры из ZnO [3].

Поэтому целью данной работы являлись исследования процессов осаждения ZnO, в том числе легированного Er, гидротермальным и электрохимическим методами из водных растворов, направленные на создание массивов нанокристаллов ZnO, предназначенных для использования в качестве функциональных слоев тонкопленочных солнечных элементов и компонентов других оптоэлектронных приборов.

### Методика проведения экспериментов

Для электрохимического осаждения ZnO использовались подложки монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 (100) и тонкие пленки никеля, сформированные на кремниевых пластинах марки КЭС-0,01 (111) электрохимическим методом, процесс получения которых подробно описан в [13]. Электрохимическое осаждение ZnO осуществлялось из водного 5 мМ раствора электролита на основе  $Zn(NO_3)_2$  с добавлением 0,1 М  $NaNO_3$  и 1 мМ  $Er(NO_3)_3$  для легирования ZnO. Формирование ZnO осуществлялось в гальваностатическом режиме при плотностях тока 1–7,5 мА/см<sup>2</sup>. Для проведения процессов электрохимического осаждения использовался потенциогальваностат Metrohm AUTOLAB PGStat 302N. Осаждение ZnO проводилось в стеклянной термостатируемой емкости, которая нагревалась на электрическом нагревателе с термодатчиком. Во время осаждения раствор постоянно перемешивался магнитной мешалкой со скоростью 120 об/мин. Подложка и платиновый вспомогательный электрод размещались вертикально на расстоянии около 1 см друг от друга. Для измерения потенциала рабочего электрода использовался стандартный хлорсеребряный Ag/AgCl электрод сравнения (далее все значения электродных потенциалов в настоящей работе приводятся относительно данного электрода). Погружение и извлечение подложек осуществлялось из нагретого до целевой температуры раствора. После завершения процесса осаждения подложки промывались деионизованной водой и сушились на воздухе.

Осаждение ZnO гидротермальным методом проводилось на подложках из монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 (111). Для этого использовался водный 0,1 М раствор  $Zn(NO_3)_2$ , в который добавлялся гексаметиленetetрамин  $(CH_2)_6N_4$  в концентрации 0,1 М; pH приготовленных растворов находился в пределах 3–4 и нормировался при комнатной температуре 20 °С добавлением  $HNO_3$ . Процесс осаждения проводился в стеклянном термостатируемом автоклаве объемом около 50 мл, для нагрева которого использовался электрический нагреватель с термодатчиком. Термодатчик погружался в раствор и располагался в непосредственной близости от подложек для более точного контроля температуры. Подложки размещались горизонтально лицевой стороной вниз на специальном фторопластовом держателе. Перед проведением процесса с поверхности кремния удалялся слой естественного  $SiO_2$  в 4,5%-м растворе HF. При выдержке в течение 15 мин достигалось не только удаление слоя  $SiO_2$ , но и водородная пассивация поверхности кремния, которая способствует формированию более плотных пленок ZnO [14]. Контроль пассивации поверхности осуществлялся по углу смачивания кремния деионизованной водой. Подготовленные таким образом подложки помещались в раствор при температуре 20 °С, после чего в течение 30 мин осуществлялся нагрев автоклава до целевой температуры, при которой он выдерживался заданное время. Извлечение подложек осуществлялось из нагретого раствора, далее они промывались деионизованной водой и сушились на воздухе.

Исследование структурных свойств полученных образцов со слоем ZnO проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-4800. Элементный состав образцов исследовался на энергодисперсионном спектрометре Bruker QUANTAX 200. Для исследования фазового состава использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М.

## Электрохимическое осаждение оксида цинка

На рис. 1 показаны циклические вольтамперограммы раствора для электрохимического осаждения ZnO, с добавлением Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, полученные при температуре 80 °С на металлическом платиновом и полупроводниковом электроде из монокристаллического кремния. Плотность катодного тока при одинаковом потенциале для платинового электрода выше, что обусловлено большей скоростью протекания электрохимических реакций ввиду более высокой проводимости металлического электрода по сравнению с кремниевым.

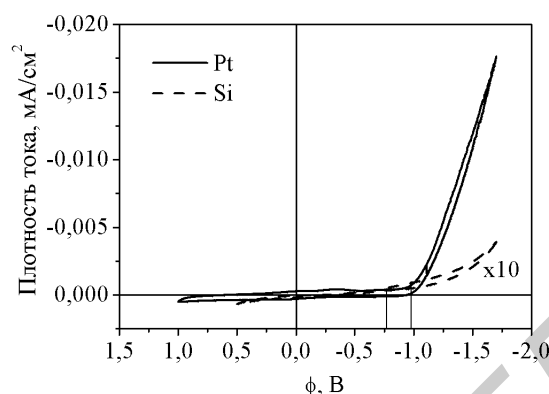
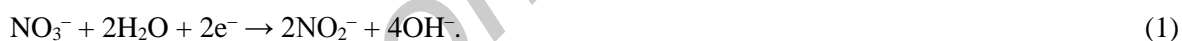


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы платинового и кремниевого электрода в водном растворе 5 мМ Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1 мМ Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0,1 М NaNO<sub>3</sub>, снятые при температуре электролита 80 °С и скорости сканирования 500 мВ/с

В области от  $-0,8$  до  $-1$  В на кривых присутствует характерное плато тока, связанное с формированием ZnO [15]. Электрохимический потенциал осаждения металлического Er равен  $-2,6$  В [16], поэтому в водных растворах его восстановление в чистом виде невозможно из-за прямого электролитического разложения воды с выделением молекулярного водорода, происходящего на катоде в водных растворах при потенциалах ниже  $-1$  В [16]. Однако в растворах на основе нитратов металлов возможно восстановление оксидов металлов с промежуточным образованием гидроксидов. Ионы кислотного осадка азотной кислоты при потенциале  $-0,189$  В [16] восстанавливаются до ионов кислотного осадка азотистой кислоты по электрохимической реакции с образованием гидроксид ионов OH<sup>-</sup>:



Возрастание pH в прикатодной области из-за образования большого количества ионов OH<sup>-</sup> приводит к образованию Er(OH)<sub>3</sub>, который затем разлагается на Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O [17]:



При сканировании в области потенциалов более отрицательных чем  $-1$  В было отмечено формирование Er(OH)<sub>3</sub> в прикатодной области в виде рыхлого осадка. Осаждение ZnO в использованном растворе на основе Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> происходит по такому же механизму [15]:



однако минимальный потенциал осаждения ZnO ограничен потенциалом формирования металлического Zn, равным  $-0,95$  В [15, 16]. Максимальное значение потенциала формирования ZnO ограничено величиной около  $-0,7$  В, что связано с низкой скоростью диффузии реагентов и малой величиной константы скорости реакции [15].

Так как в использованном растворе возможно выделение Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале потенциалов восстановления ZnO, то данный раствор был признан подходящим для осаждения системы ZnO/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии поверхности и поперечного скола пленок ZnO/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных при различной плотности катодного тока.

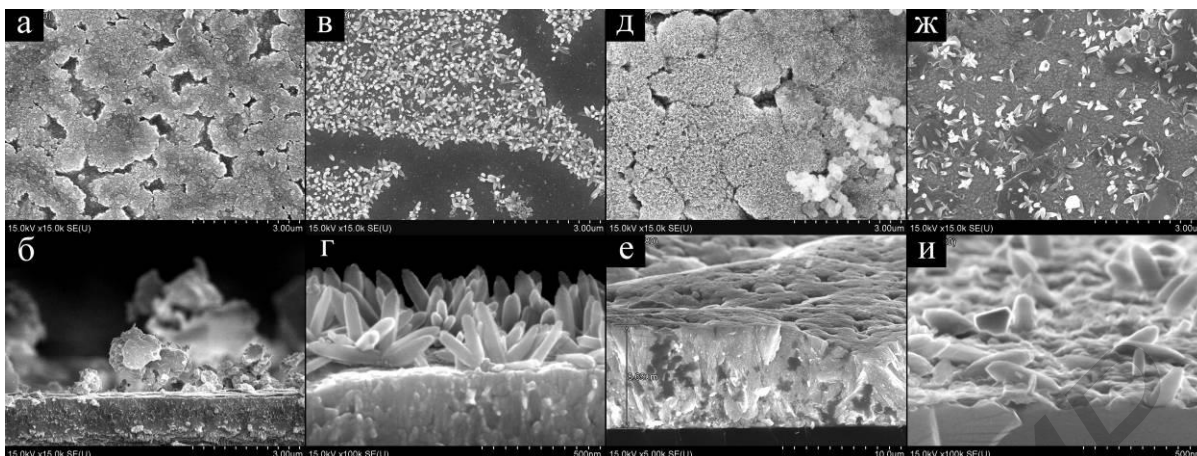


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности и поперечного скола образцов пленок  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$ , осажденных на никель при плотности тока  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (а, б) и  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (в, з) и на монокристаллический кремний при плотности катодного тока  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (д, е) и  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (ж, и)

При плотностях тока около  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  происходит формирование сплошной пленки  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$ , включающей по данным рентгеновского микроанализа 3–7 ат.% Er, находящегося в составе оксида или гидроксида. При плотностях тока  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и более происходит формирование отдельных кристаллов  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$ , диаметром 50–100 нм, с несколько меньшей концентрацией атомов Er 1,2–6 ат.%. Открытая поверхность подложки между отдельными кристаллами  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$ , осажденными при больших плотностях тока, покрыта тонким поверхностным слоем, лучше заметным на кремниевых подложках, состоящая из  $\text{Er}(\text{OH})_3$  и  $\text{ZnO}$  [17]. При этом характер изменения концентрации эрбия в пленках  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$  в зависимости от плотности тока для разных типов подложек различен (рис. 3). Для кремниевых подложек концентрация эрбия возрастает с увеличением плотности тока, а для металлических никелевых – уменьшается.

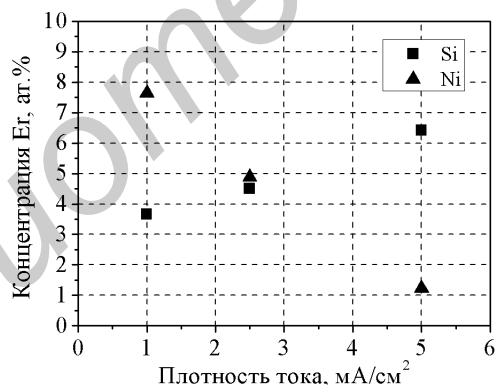


Рис. 3. Концентрация атомов Er в пленках  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$  в зависимости от плотности тока осаждения для кремниевых и никелевых подложек

Для никелевых подложек характерно более плотное расположение кристаллов  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$ , что связано с уменьшением критического диаметра зародышей с ростом проводимости подложки на начальных стадиях роста пленки  $\text{ZnO}$  [18]. Меньшая концентрация кристаллов  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$  на поверхности кремниевой подложки и, соответственно, большая площадь поверхностного слоя  $\text{Er}(\text{OH})_3/\text{ZnO}$ , в котором содержание Er может быть выше, чем в кристаллах  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$  [17], вероятно приводит к большей наблюдаемой концентрации эрбия в пленках  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$ , полученных на кремниевых подложках.

Отличия в морфологии формирующихся при малых и больших плотностях тока пленок  $\text{ZnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$  связаны с изменением скорости протекания электрохимических реакций. Так как процесс электрохимического осаждения оксидов металлов из водных растворов солей азотной кислоты протекает в несколько стадий, одна из которых является чисто химической и связана с непосредственным разложением образующегося в прикатодной области гидроксида металла с

образованием соответствующего оксида (реакции 2, 3), скорость которой не зависит от электрических параметров процесса осаждения, то при увеличении плотности тока возрастает скорость только электрохимической стадии процесса, в результате которой образуется гидроксид (1). Это приводит к тому, что большое количество образующихся гидроксидов Zn и Er не успевает разлагаться с выделением оксидов и блокирует подход реагентов к поверхности катода [17]. При этом формируются отдельные нанокристаллы. При низких плотностях тока образуется сплошная пленка ZnO с встроенными частицами Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Гидротермальное осаждение оксида цинка

На структурные свойства кристаллов ZnO, сформированных гидротермальным методом, влияет ряд факторов, ключевыми из которых является температура раствора и продолжительность процесса осаждения. На рис. 4 и 5 приведены электронные микрофотографии кристаллов ZnO, полученных при различных условиях.

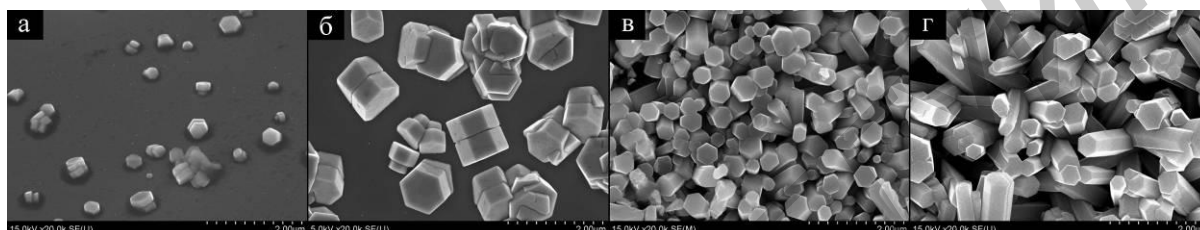


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности слоя нанокристаллов ZnO, сформированных в течение одинакового промежутка времени на кремниевых подложках при температуре: 65 °C (а), 75 °C (б), 85 °C (в), 95 °C (г)

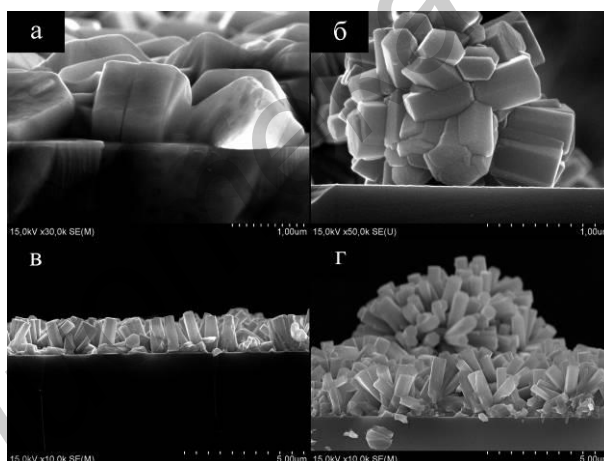


Рис. 5. Электронные микрофотографии поперечного скола кремниевых пластин со слоем нанокристаллов ZnO, сформированных при температуре 75 °C (а, б) и 95 °C (в, г) в течение 90 и 210 мин, соответственно (следует обратить внимание на различный масштаб изображений)

Диаметр кристаллов ZnO при увеличении температуры от 75 до 95 °C уменьшается от 800 до 500 нм (рис 6, а). При снижении температуры раствора до 65 °C диаметр кристаллов также уменьшается. Плотность расположения кристаллов ZnO возрастает с увеличением температуры, что связано с активацией большего количества центров зарождения кристаллов ZnO с возрастанием энергии системы. При увеличении продолжительности процесса толщина полученной пленки кристаллов ZnO ожидаемо возрастает (рис. 6, б). Диаметр кристаллов при этом не увеличивается. Однако при большой продолжительности процесса однородность пленки нарушается образованием крупных агломератов кристаллов ZnO (рис. 5). Образование данных агломератов объясняет не пропорциональное увеличение толщины слоя кристаллов ZnO с увеличением продолжительности процесса.

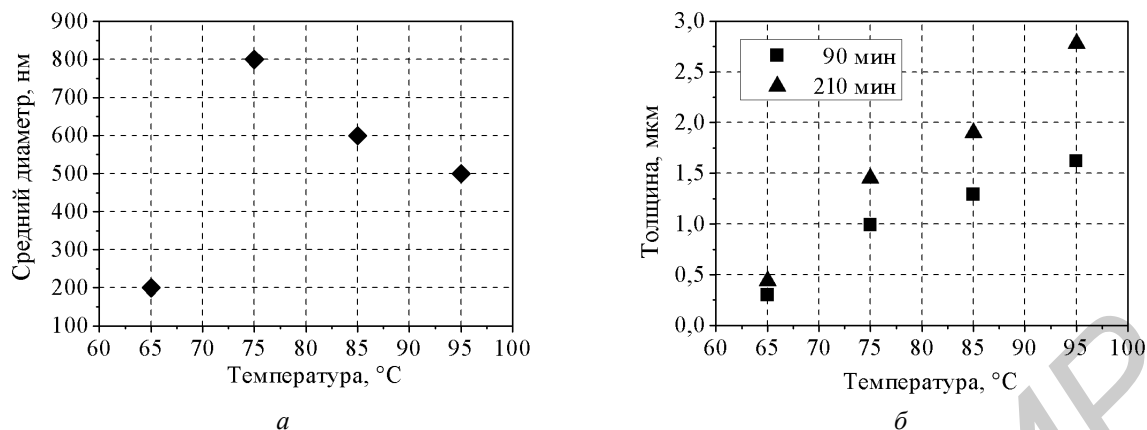
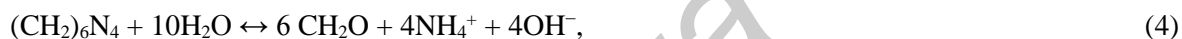


Рис. 6. Зависимость среднего диаметра (а) и толщины (б) слоя кристаллов ZnO в зависимости от температуры процесса гидротермального осаждения

Независимо от режима гидротермального осаждения сформированные кристаллы ZnO по данным рентгеновского микроанализа имели стехиометрический состав. Это связано с особенностями процесса гидротермального осаждения ZnO, в котором не может происходить формирование металлического Zn или встраивание ионов  $\text{OH}^-$  в растущие кристаллы ZnO [11].  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  в растворе в процессе осаждения ZnO разлагается с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ .  $\text{NH}_3$  растворяется в воде, образуя ионы  $\text{OH}^-$ , которые, в свою очередь, реагируют с катионами  $\text{Zn}^{2+}$ . В результате последней реакции образуется ZnO. Последовательность химических реакций может быть представлена следующим образом [11]:



На начальном этапе процесса гидротермального осаждения образование ZnO происходит с промежуточным формированием  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . С уменьшением концентрации катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и возрастанием pH  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  становится термодинамически нестабильным и растворяется. При этом процесс образования ZnO начинает протекать напрямую, без образования гидроксида [19].

Направленный рост кристаллов ZnO вдоль кристаллографического направления [0002], который был определен методом рентгеновской дифрактометрии, обусловлен присутствием  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  в растворе. Молекулы  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , являющегося неполярным хелатообразующим реагентом, избирательно присоединяются к неполярным плоскостям растущих кристаллов ZnO, перекрывая к ним доступ ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . При этом остается открытой только положительно заряженная полярная плоскость (0002), к которой происходит преципитация структурных элементов растущих кристаллов ZnO [11]. Отрицательно заряженная плоскость (000 $\bar{2}$ ) за счет сил кулоновского взаимодействия притягивает положительно заряженные гидратированные молекулы  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , на которые, в свою очередь, может происходить осаждение ZnO [20]. В этом случае кристалл ZnO начинает расти в двух направлениях одновременно, с образованием характерной линии раздела в месте стыка. Это объясняет сдвоенную форму кристаллов ZnO, наблюдаемую на образцах, полученных при низких температурах раствора (рис. 4, а, б).

### Заключение

В настоящей работе показано, что методы электрохимического и гидротермального осаждения из жидкой фазы позволяют сформировать однородные массивы нанокристаллов легированного и нелегированного ZnO. Массивы нанокристаллов ZnO, легированного эрбием, формируются электрохимическим методом при плотностях катодного тока осаждения больше  $5\text{ mA/cm}^2$ . При меньших плотностях тока образуются сплошные пленки ZnO/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методом гидротермального осаждения массивы нанокристаллов ZnO могут быть получены при температурах процесса выше 85 °C. При более низких температурах формируются отдельные крупные кристаллы ZnO, хаотично расположенные на подложке. Полученные однородные

массивы нанокристаллов ZnO могут быть использованы в качестве функциональных слоев в различных оптоэлектронных и фотовольтаических приборах.

Работа выполнялась в рамках задания 1.2.08 ГПНИ Республики Беларусь «Электроника и фотоника» и гранта БРФФИ X14MB-009.

## FORMATION OF DOPED AND UNDOPED ZnO NANOSTRUCTURE ARRAYS BY LIQUID PHASE DEPOSITION TECHNIQUES

E.B. CHUBENKO, S.V. REDKO, V.A. PETROVICH, V.P. BONDARENKO

### Abstract

The results of study of electrochemical and hydrothermal deposition of doped and undoped zinc oxide nanostructure arrays in liquid phase are presented in the article. The values of parameters of electrochemical deposition process at which formation of erbium doped zinc oxide nanostructures arrays occurs are determined. The influence of parameters of hydrothermal deposition process on structural properties of undoped zinc oxide is investigated. Obtained arrays of doped and undoped zinc oxide nanostructures deposited by hydrothermal and electrochemical methods can be used in photovoltaic and optoelectronic applications.

*Keywords:* nanocrystal structures, zinc oxide, hydrothermal deposition, electrochemical deposition, doping.

### Список литературы

1. Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices / Eds. K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. New York, 2007.
2. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., and et al. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. 041301.
3. Baruah S., Dutta J. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. Vol. 10. 013001.
4. Lincot D. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 487. P. 40–48.
5. Ohta H., Hosono H. // Mater. Today. 2004. Vol. 7, P. 42–51.
6. Liu B., Qiu S., Hu R., and et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. Vol. 259, P. 705–710.
7. Ivanova S., Pellé F. // J. Opt. Soc. Am. B. 2009. Vol. 26. P. 1930–1938.
8. Trupke T., Shalav A., Richards B.S., and et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. Vol. 90, P. 3327–3338.
9. Cembrero J., Busquets-Mataix D. // Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. P. 2859–2864.
10. Ashfold M.N.R., Doherty R.P., Ndifor-Angwafor N.G., and et al. // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 8679–8683.
11. Baruah S., Dutta J. // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 2549–2554.
12. Song J., Baek S., Lim S. // Physica B. 2008. Vol. 403. P. 1960–1963.
13. Chubenko E.B., Klyshko A.A., Bondarenko V.P., and et al. // Electrochim. Acta. 2011. Vol. 56. P. 4031–4036.
14. Liu C., Masuda Y., Wu Y., and et al. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 503. P. 110–114.
15. Yoshida T., Komatsu D., Shimokawa N., and et al. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 451–452. P. 166–169.
16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Ленинград, 1981.
17. Goux A., Pauporte T., Lincot D. // J. Electroanal. Chem. 2006, Vol. 587. P. 193–202.
18. Wellings J.S., Chaure N.B., Heavens S.N., and et al. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 3893–3898.
19. Musić S., Popović S., Maljković M., et al. // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 347. P. 324–332.
20. Wang B.G., Shi E.W., Zhong W.Z. // Cryst. Res. Technol. 1998. Vol. 33. P. 937–941.