

## Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов

© А.А. Бобков\*, А.И. Максимов\*, В.А. Мошников\*<sup>†</sup>, П.А. Сомов\*, Е.И. Теруков\*<sup>‡</sup>

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup> Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, 173003 Великий Новгород, Россия

<sup>‡</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 марта 2015 г. Принята к печати 26 марта 2015 г.)

Представлены результаты по получению наноструктурированных слоев оксида цинка. Базовым методом являлся метод гидротермального синтеза. Показана возможность управления структурой и морфологией получаемых слоев. Отмечена значительная роль операции формирования зародышевого слоя. Полученные ограниченные гексагональные нанопризмы перспективны для получения солнечных элементов на оксидных гетероструктурах, а легированные алюминием слои оксида цинка с лепестковой морфологией для антиотражательного слоя. Разработки совместимы и перспективны в области гибкой электроники.

Оксид цинка в течение многих лет широко применялся в различных научно-технических областях. Но с развитием нанотехнологий наблюдается резкое повышение интереса к оксиду цинка, на основе которого могут быть созданы новые наноматериалы, обладающие уникальными свойствами [1,2]. Это обусловлено тем, что оксиду цинка присущи полупроводниковые, пьезо- и пироэлектрические свойства. Используя особенности кристаллической структуры (три быстрых направления роста и две полярные поверхности), можно эффективно управлять морфологией растущих нанобъектов [3,4]. В настоящее время для различных технических применений, включающих наногенераторы, газовые сенсоры, полевые эмиттеры, светоизлучающие диоды, устройства спинтроники, используются такие формы получаемых структур оксида цинка как спирали, нанодиски, наноремни, нанопровода, нанореакторы, наносферы, нанотрубки, тетраподы и др. [1,4–10].

Оксид цинка перспективен для замены нитрида галлия в оптоэлектронике как материал с близким значением ширины запрещенной зоны, но несколько большим значением энергии связи экситона. На основе этого материала, используя наноструктурированные слои, а также иерархические структуры из тетраподов, уже созданы быстродействующие высокочувствительные газовые сенсоры [11–13].

Для солнечной энергетики важнейшими свойствами являются прозрачность слоев ZnO в видимом диапазоне и совместимость с традиционными электродными материалами, такими как ИТО, а также возможность улучшения эффективности преобразования солнечного излучения в ультрафиолетовой области спектра. Кроме того, наноструктурированные слои оксида цинка могут быть использованы в качестве эффективных антиотражающих покрытий оптических и оптоэлектронных систем [14].

Наконец ZnO относится к биосовместимым материалам, а наноструктурированные слои на его основе можно получать достаточно недорогими методами при низких температурах [1,3].

Накоплен большой экспериментальный материал по изменению каталитических и сенсорных свойств оксида цинка путем легирования различными примесями и создания нанокompозитов [15–24].

Активно развиваются приемы иерархического строения приборных структур, а также гибридных структур, в сочетании как с неорганическими, так и с органическими материалами [25–28].

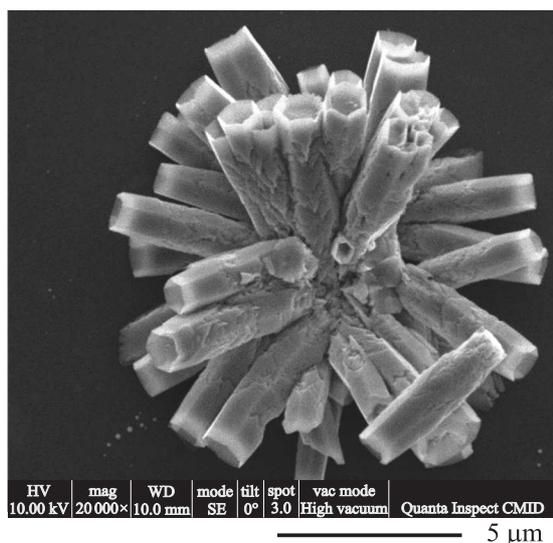
Для солнечной энергетики перспективность гетероструктур  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$  впервые была отмечена в работе [29]. Особенности создания и функционирования таких гетероструктур исследовались в работах [30–32].

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка технологических приемов, обеспечивающих создание гетероструктур  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ , сформированных на основе нанобъектов оксида цинка с хорошо организованными гранями (10–10). Требование высокой площади поверхности может быть обеспечено путем получения наноструктурированных слоев в виде ограниченных наностержней. Эта задача также привлекательна для внедрения в технологические процессы гибкой электроники. В отличие от традиционных монокристаллических гетероэпитаксиальных слоев сплошность гетероэпитаксиальной нанокompозиции не нарушается при механических изгибах подложки в случае, если наностержни надежно закреплены.

Цель настоящей работы — создание массивов ограниченных наностержней оксида цинка для использования в качестве одного из материалов при создании гетероструктур  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ .

Одномерные наноструктуры на основе оксида цинка могут быть синтезированы с помощью широкого круга

<sup>‡</sup> E-mail: vamooshnikov@mail.ru



**Рис. 1.** РЭМ изображения наностержней ZnO на кремниевой подложке без зародышевого слоя.

методик: химическими методами, осаждением из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (MOCVD), молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ), распылением и даже травлением (технология „top-down“). Среди этих методов, химические методы, в частности гидротермальный метод, являются наиболее привлекательными по следующим причинам: низкая стоимость, синтез при относительно низких температурах, возможность использования гибких подложек, простота контроля параметров морфологии и свойств получаемого материала.

В настоящей работе метод синтеза наностержней оксида цинка состоял из двух стадий: нанесения слоя зародышей на подложки монокристаллического кремния и выращивания наностержней мягким гидротермальным методом. Зародышевый слой формировался с помощью золь–гель метода [33], при этом в качестве прекурсоров были выбраны хлорид цинка ( $ZnCl_2$ ) и тетраэтоксисилан (ТЭОС), причем хлорид цинка являлся источником зародышевых частиц оксида цинка, а тетраэтоксисилан необходим для создания условий закрепления этих частиц на поверхности подложки. Далее на этих подложках выращивались наностержни из эквимольных водных растворов 6-водного нитрата цинка ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) и гексаметилентетрамина (ГМТА) в термостате при  $85^\circ C$  в течение 2 ч.

На рис. 1 представлены изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), образца на кремниевой подложке, на которой отсутствовал зародышевый слой. Образец представляет собой неравномерно распределенные образования, состоящие из гексагональных стержней, растущих из единого центра зародышеобразования. Как видно из рис. 1, характерные размеры стержней составили 5 мкм в длину и 1 мкм в диаметре. Средний размер массивов гексагональных стержней 10 мкм.

При температурах, близких к комнатным, оксид цинка кристаллизуется в структуре вюрцита, относящегося к гексагональной сингонии, и имеет полярные базисные грани и неполярные боковые. Определяющую роль в процессе роста наностержней оксида цинка из растворов играют именно полярные грани (области с присутствием локального заряда).

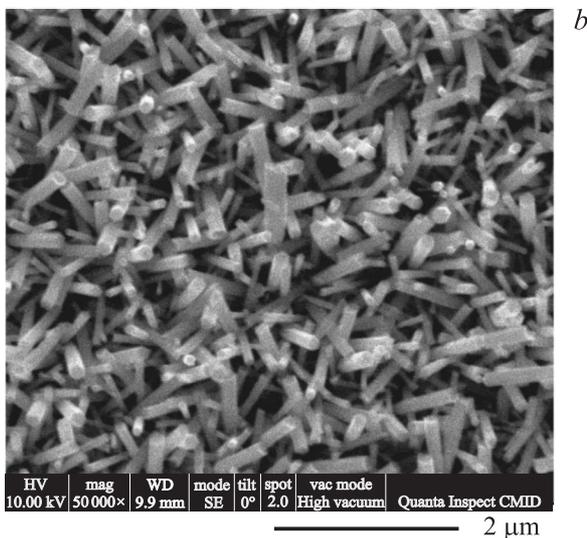
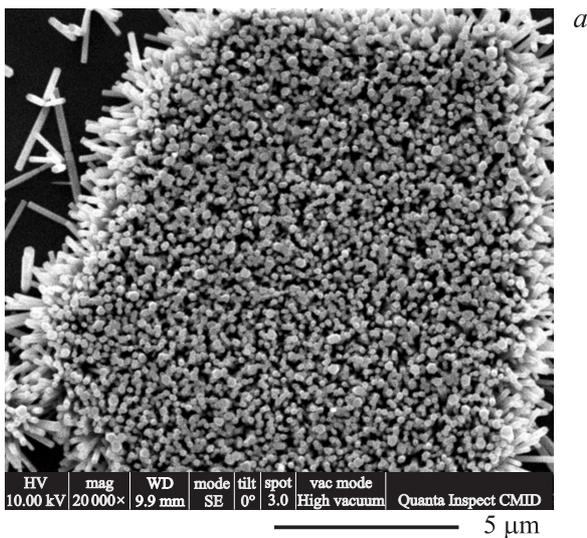
Следует отметить основные особенности роста одномерных структур оксида цинка: возникновение центров зародышеобразования на кремниевой подложке в условиях отсутствия зародышевого слоя происходит в локальных местах выхода дислокаций (существующий пространственный заряд способствует преимущественной адсорбции ионов  $Zn(OH)^+$  и образованию первичного зародыша). Направление роста соответствует направлению полярной оси  $[0001]$ , огранка полученных кристаллов свидетельствует о высоком структурном совершенстве нанообъектов. Преимущественный рост верхней части наностержней в форме „стаканов“ наблюдается у объектов с большими площадями боковых граней. Причиной этого является основной механизм диффузии адсорбированных из раствора ионов по поверхности боковых граней. Нанесение зародышевого слоя на подложку приводит к более равномерному распределению центров зародышеобразования, которые предопределяются локальными заряженными участками поверхности подложки.

На рис. 2, а представлены РЭМ изображения наностержней оксида цинка, выращенных на кремниевой подложке с предварительно нанесенным зародышевым слоем. Как видно из рисунка, нанесение зародышевого слоя изменяет условия роста наностержней и позволяет получить более равномерно распределенные массивы наностержней. При этом сохраняется форма монокристаллической гексагональной призмы при значительном уменьшении их характерных размеров. Такие наностержни имеют меньшие размеры (длина 1.5 мкм, диаметр 200 нм), чем в системе без предварительного нанесения зародышевого слоя.

Установлено, что улучшение упорядоченности покрытия носит немонотонный характер и зависит от толщины буферного слоя. С ростом толщины зародышевого слоя наблюдается ухудшение равномерности покрытия и разупорядочивание по направлению роста наностержней.

В качестве рабочей гипотезы разумно предположить, что при малых толщинах зародышевый слой растет псевдоморфно (как в случае гетероэпитаксии). Увеличение толщины слоя приводит к накоплению упругой энергии механических напряжений. При достижении некоторого критического значения толщины энергетически выгодным становится процесс релаксации механических напряжений, вносящий разупорядочение в ориентации зародышей и, как следствие, в строение слоя наностержней (рис. 2, б).

Дальнейшее увеличение толщины зародышевого слоя приводит к неустойчивости процесса роста нанообъек-



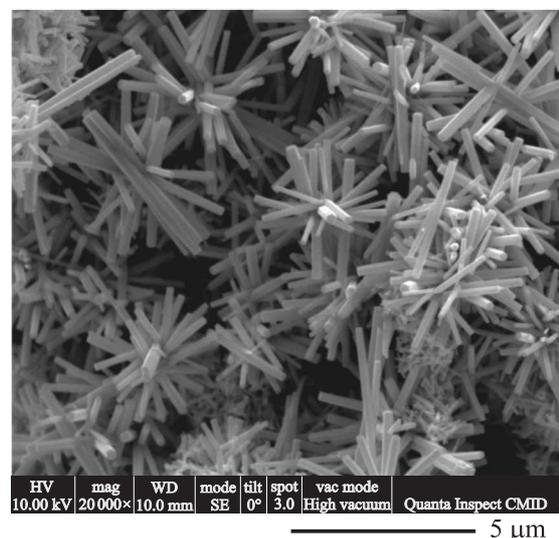
**Рис. 2.** РЭМ изображения наностержней ZnO на кремниевой подложке с разной толщиной зародышевого слоя. Масштаб, мкм: *a* — 5, *b* — 2.

тов вблизи поверхности подложки, при этом образуются объемные поверхностные нанокристаллы неупорядоченно расположенные по отношению к плоскости поверхности (рис. 3). На рис. 3 изображено строение слоя после трехкратного нанесения золь для формирования зародышевой прослойки методом spin-coating (центрифугирования). Зародышеобразование оказывается менее равномерным, так как в объеме золь-гель слоя образуются полярные кластеры. Плотность центров зародышеобразования оказывается значительно выше, поэтому, в рамках модели диффузионно-лимитированного роста, поступление материала происходит с меньшей эффективной площади. Происходит формирование зародышей меньших размеров. При этом в результате роста образуются массивы наностержней, неравномерно распределенные в приповерхностной области подложки.

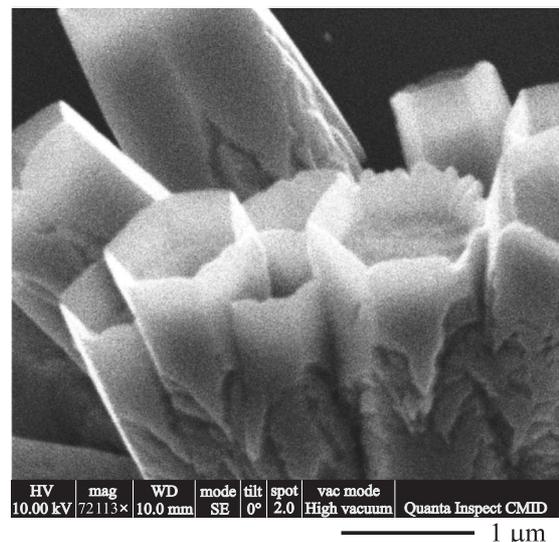
Изменение термодинамических и кинетических условий получения и обработки материала (изменение температуры, концентрации прекурсоров, стимуляция светом, изменение концентрации примеси) позволяют эффективно управлять формой и размером растущих нанообъектов и системы в целом.

Форма „стакана“ (рис. 4) может представлять самостоятельный интерес для локального размещения фотосенсибилизаторов или катализаторов для различных приборных разработок. Подобные структуры ранее были выращены при более высоких температурах и без „привязки к подложке“ [34].

В случае нанотравы (nanograss) слои могут быть покрыты *p*-слоем CuO (рис. 2, *b*) с образованием гетероструктур, наиболее эффективных для фотовольтаики



**Рис. 3.** РЭМ изображение наностержней с трехкратным нанесением зародышевого слоя.



**Рис. 4.** РЭМ изображение наностержней ZnO в форме „стакана“.

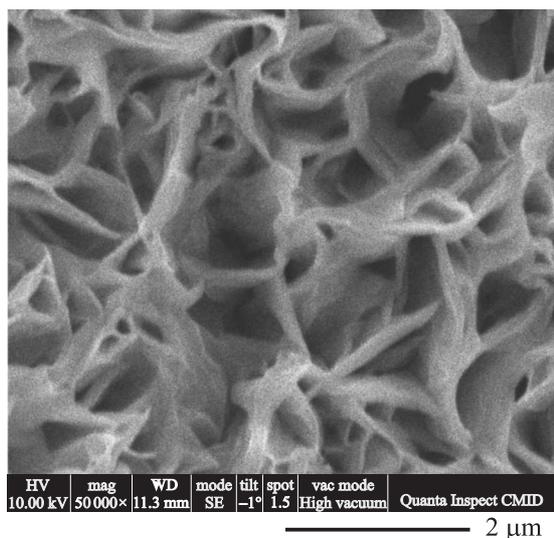


Рис. 5. РЭМ изображение слоя ZnO, легированного алюминием.

согласно выводам, полученным в работах [30–32]. При этом наклонное расположение наностержней и адгезия с подложкой на малой площади обеспечивают перспективы применения таких слоев для гибкой электроники в отличие от монокристаллических слоев, которые при деформациях подложки теряют сплошность. Наностержни с вертикальным расположением (рис. 2, а), растущие ограниченными объектами, представляют интерес для пьезотронных наногенераторов.

При легировании алюминием слоев оксида цинка форма растущих нанообъектов существенно изменяется и напоминает „капустный лист“ (см. рис. 5). Такие проводящие слои перспективны для антиотражательных фотовольтаических слоев.

Таким образом, при использовании однослойных золь–гель покрытий в качестве зародышевых слоев для формирования одномерных кристаллических систем на основе оксида цинка удастся синтезировать массивы наностержней, которые представляют интерес для создания элементов солнечной энергетики нового поколения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00327).

## Список литературы

[1] Z. Ali, D.J. Kang. *Characterization and Reliability* (N.Y., Nova Science Publ. Inc.) v. 2, 461 (2014).  
 [2] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).  
 [3] C.F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. *Zinc Oxide* (Springer Berlin Heidelberg, 2010).  
 [4] M.W. Zhu, N. Huang, J. Gong, B. Zhang, Z.J. Wang, C. Sun, X. Jiang. *Appl. Phys. A*, **103**, 159 (2011).

[5] J. Liu, W. Wu, S. Bai, Y. Qin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4197 (2011).  
 [6] P. Feng, Q. Wan, T.H. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 2131111 (2005).  
 [7] Z.L. Wang, J.H. Song. *Science*, **312**, 242 (2006).  
 [8] T.T. Pham, K.Y. Lee, J.H. Lee, K.H. Kim, K.S. Shin, M.K. Gupta, B. Kumar, S.W. Kim. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 841 (2013).  
 [9] J. Song, S.A. Kulinich, J. Yan, Z. Li, J. He, C. Kan, H. Zeng. *Adv. Mater.*, **25**, 5750 (2013).  
 [10] K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X.L. Mo, G. Chen. *Mater. Sci. Eng. B*. **166**, 104 (2010).  
 [11] N. Vorobyeva, M. Romyantseva, D. Filatova, E. Konstantinov, D. Grishin, A. Abakumov, S. Turnerc, A. Gaskov. *Sensors Actuators B*, **182**, 555 (2013).  
 [12] J.-J. Delaunay, N. Kakoiyama, I. Yamada. *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 141 (2007).  
 [13] D. Gedami, I. Paulowicz, S. Kaps, O. Lupan, S. Wille, G. Haidarchin, Y.K. Mishra, R. Adelung. *Adv. Mat.* **26**, 1541 (2014).  
 [14] Н.П. Клочко, Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, В.Р. Копач, В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач. *ФТП*, **49** (2), 219 (2015).  
 [15] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, A.I. Maximov, S.S. Karpova, A.A. Ponomareva. *J. Non-Cryst. Sol.*, **356** (37–40), 2020 (2010).  
 [16] Л.К. Крастева, Д.Ц. Димитров, К.И. Папазова, Н.К. Николаев, Т.В. Пешкова, В.А. Мошников, И.Е. Грачева, С.С. Карпова, Н.В. Канева. *ФТП*, **47** (4), 564 (2013).  
 [17] С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева. *ФТП*, **47** (8), 1022 (2013).  
 [18] С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина. *ФТП*, **47** (3), 369 (2013).  
 [19] I.A. Pronin, N.V. Kaneva, A.S. Bozhinova, I.A. Averin, K.I. Papazova, D.Ts. Dimitrov, V.A. Moshnikov. *Kinetics and Catalysis*, **55**, 167 (2014).  
 [20] N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, C.D. Dushkin. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 8113 (2011).  
 [21] А.С. Божинова, Н.В. Канева, И.Е. Кононова, С.С. Налимова, Ш.А. Сюлейман, К.И. Папазова, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ФТП*, **47** (12), 1662 (2013).  
 [22] C. Ge, C. Xie, S. Cai. *Mater. Sci. Eng. B*, **137**, 53 (2007).  
 [23] B. Donkova, D. Dimitrov, M. Kostadinov, E. Mitkova, D. Mehandjiev. *Mater. Chem. Phys.*, **123** (2–3), 563 (2010).  
 [24] I.A. Pronin, D.T. Dimitrov, L.K. Krasteva, K.J. Papazova, I.A. Averin, A.S. Chanachev, A.S. Bojinova, A.Ts. Georgieva, N.D. Yakusheva, V.A. Moshnikov. *Sensors Actuators A: Physical*, **206**, 88 (2014).  
 [25] M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puz-zovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha, L. Zanotti. *Sensors Actuators B*, **137**, 164 (2009).  
 [26] A.S. Komolov, P.J. Møller, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, J. Mortensen. *Surf. Sci.*, **586** (1–3), 129 (2005).  
 [27] S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.S. Komolov. *Phys. Low-Dim. Structur. (PLDS)*, № 11–12, 211 (2001).  
 [28] A.S. Komolov, Yu.G. Aliaev. *Phys. Low-Dim. Structur. (PLDS)*, № 5–6, 37 (2001).  
 [29] Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 940 (1990).

- [30] Б.М. Верменичев, О.Л. Лисицкий, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков, Е.И. Теруков, С.Ж. Токмолдин. *ФТП*, **41** (3), 298 (2007).
- [31] О.Л. Лисицкий, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков, Е.И. Теруков. *ФТП*, **43**, 794 (2009)
- [32] Ш.Р. Адиллов, М.Е. Кумеков, С.Е. Кумеков, Е.И. Теруков. *ФТП*, **47** (5), 642 (2013)
- [33] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. *Основы золь–гель технологии нанокompозитов* (СПб., Элмор, 2007).
- [34] Bin Liu, Hua Chun Zeng. *Nano Res.*, **2**, 177 (2009).

Редактор А.Н. Смирнов

## Nanostructured materials based on zinc oxide for heterostructure solar cells

A.A. Bobkov\*, A.I. Maximov\*, V.A. Moshnikov\*+•, P.A. Somov\*, E.I. Terukov\*♦

\* St. Petersburg Electrochemical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

+ St. Petersburg State Polytechnic University (SPBSTU), 195251 St. Petersburg, Russia

• The Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, 173003 Veliky Novgorod, Russia

♦ Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In this paper the results of nanostructured zinc oxide layers formation are presented. The hydrothermal synthesis was used. The ability to control the structure and morphology of the layers has been demonstrated. A significant role of skin-layer for nanocrystal formation was noted. Hexagonal nanoprisms obtained with faceted forms are promising to construct oxide heterostructures solar cells. Aluminum doped zinc oxide layers have a petal morphology and promising for the anti-reflective layer. These developments are consistent and promising direction in flexible electronics.