

Структура и свойства электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокompозитов ZnO/Ag на их основе

© В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, В.Е. Корсун,
В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61000 Харьков, Украина

E-mail: klochko_pr@mail.ru

(Получена 26 апреля 2016 г. Принята к печати 24 июня 2016 г.)

Исследованы структура, морфология поверхности и оптические свойства электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO, а также осажденных из коллоидных растворов наночастиц Ag и нанокompозитов ZnO/Ag на их основе. По результатам исследований вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик проведен анализ электронных и электрических параметров массивов ZnO и нанокompозитов ZnO/Ag. Определены оптимальные режимы изготовления стабильных и высокочувствительных по отношению к ультрафиолетовому излучению гетероструктур ZnO/Ag в качестве перспективных материалов фотодетекторов, газовых датчиков и фотокатализаторов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44206.8303

1. Введение

Оксид цинка является перспективным материалом оптоэлектроники и электроники, в том числе фотовольтаики и сенсорики, благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как широкая запрещенная зона ($E_g = 3.37$ эВ), большая энергия связи экситона (60 мэВ), доступность, дешевизна и биосовместимость [1–7]. Особенностью ZnO является возможность его синтеза с использованием большого количества пригодных для массового производства методов с целью создания самых разнообразных наноструктур, обладающих уникальными свойствами. Нами было показано ранее [4–8], что импульсный режим электроосаждения обеспечивает наилучшим образом управляемый рост наноструктур ZnO, в том числе обладающих антиотражающим эффектом и высокой гидрофобностью, которая обратимо устраняется под воздействием ультрафиолетового (УФ) облучения, сменяясь гидрофильностью. Эффекты изменения электропроводности наноструктур ZnO в определенных газовых средах и под воздействием УФ нашли свое применение в создании газовых сенсоров и датчиков ультрафиолетового излучения [1–2, 9–11]. Более того, как сообщается в [9], путем легирования электроосажденных наноструктур оксида цинка серебром за счет введения в электролит в процессе их выращивания ионов серебра удается получать усовершенствованные характеристики УФ наносенсоров и газовых датчиков, принцип функционирования которых основывается на обратимом уменьшении электросопротивления нанопроволок ZnO:Ag под воздействием ультрафиолета и в атмосфере водорода. Авторы [9] объясняют этот эффект формированием в оксиде цинка точечных дефектов замещения акцепторного типа Ag_{Zn} , которые снижают концентрацию N_d нескомпенсированной донорной при-

меси в ZnO. Помимо этого, ионы серебра оказывают воздействие на количество ловушек и адсорбционных центров на поверхности ZnO (увеличивают число поверхностных ловушечных состояний для дырок) и в целом на поверхностные процессы, которые определяют высокую каталитическую, газо- и фоточувствительность наноструктур ZnO, обладающих огромной удельной поверхностью. Согласно [9], Ag служит катализатором для процесса ионизации кислорода, адсорбированного на поверхности наностержней ZnO, благодаря чему возрастает поверхностный потенциальный барьер ϕ и увеличивается ширина обедненного подвижными носителями заряда приповерхностного слоя ω . Из-за этого сужается электропроводный канал внутри наностержней оксида цинка, а следовательно, увеличивается электросопротивление материала.

По мнению [10,11], наиболее перспективной концепцией для модификации чувствительности наноструктур ZnO является синтез нанокompозитных систем ZnO/Ag путем осаждения на поверхность оксида цинка наночастиц серебра. Согласно [10–13], при освещении наночастиц Ag, расположенных на поверхности ZnO, возникают плазмоны — коллективные колебания электронов проводимости, локализованных внутри металла. Эти плазмонные колебания становятся резонансными при прямом УФ освещении. Наблюдаемое явление называется поверхностный плазмонный резонанс. В результате такого взаимодействия наночастиц Ag с ультрафиолетом он эффективно поглощается наноструктурами ZnO/Ag. Авторы [11] объясняют модификацию газочувствительности нанокompозитов ZnO/Ag синергетической комбинацией наноструктурированного ZnO и наночастиц Ag, которые, помимо присущей серебру каталитической активности, способствуют также усилению разделения носителей заряда на межфазной поверхности металл/оксид.

Таким образом, связь между потенциальными барьерами ϕ в наноструктурах ZnO и ZnO/Ag и их электронными и электрическими свойствами, управляемыми воздействием газов и УФ, является неоспоримой. Поэтому с целью модификации электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов оксида цинка под требования наносенсорики в данной работе проводится анализ структуры, оптических и электрических свойств как ZnO, так и наночастиц Ag, изготовленных в водных коллоидных растворах серебра, а также образованных нанесением наночастиц Ag на поверхность ZnO наноконпозитов ZnO/Ag.

2. Методика эксперимента

Изготовление массивов оксида цинка выполняли методом катодного электрохимического осаждения в трех-электродной электрохимической ячейке с перемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.1 М NaNO₃ и 0.01 М Zn(NO₃)₂, при температурах 50–85°C в течение 10–30 мин. В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали стеклянные пластины марки TEC 7 фирмы Pilkington (USA), покрытые прозрачными электропроводными слоями легированного фтором оксида олова (FTO). Противозлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. Используемые в данной работе импульсные режимы электроосаждения ZnO подробно описаны в [8]. По мере увеличения длительности осаждения и температуры электролита толщина t полученных наноструктурированных массивов оксида цинка возрастала от 0.89 до 1.10 мкм.

В соответствии с рецептом, предложенным в [14], для приготовления золя серебра, т.е. коллоидного раствора наночастиц Ag, первоначально 12 мг AgNO₃ растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Раствор в стакане нагревали до кипения, помещали на подогреваемую магнитную мешалку и интенсивно перемешивали. Затем в 10 мл дистиллированной воды растворяли 50 мг тринатрийцитрата (Na₃C₆H₅O₇ · 5.5H₂O) и этот раствор капельно добавляли в раствор AgNO₃. По мере введения по каплям раствора тринатрийцитрата в горячий (80°C) перемешиваемый раствор AgNO₃ образовывался коллоидный желтый раствор, содержащий наночастицы серебра. После добавления всего раствора тринатрийцитрата к раствору AgNO₃ перемешивание продолжали еще в течение 15 мин с целью стабилизации свойств золя серебра. Осаждение наночастиц серебра на пластины из стекла К8 осуществлялось путем использования от 10 до 30 циклов погружения стеклянных подложек в этот золь на 30 с при температуре 75°C и последующего высушивания на воздухе. Создание наноконпозитов ZnO/Ag проводили посредством аналогичной обработки в серебряном золе образцов наноструктурированных массивов ZnO на подложках FTO.

Исследование оптических свойств наноструктурированных массивов ZnO, наночастиц Ag на стекле К8, а также наноконпозитов ZnO/Ag выполняли с помощью спектрофотометра СФ-2000, оснащенного приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания $T(\lambda)$ для ZnO и ZnO/Ag использовали подложки FTO, а для наночастиц Ag — пластины из стекла К8. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g массивов ZnO и наноконпозитов ZnO/Ag определяли аналогично [5,8] посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости $[-\ln(T)hv]^2$ от hv . Степень разупорядочения структуры ZnO оценивали по величине энергии Урбаха E_0 , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости $\ln[-\ln(T)]$ от hv . Фактор светорассеяния (Hf , Haze factor) рассчитывали в соответствии с [5,8] как отношение диффузного отражения к полному отражению R (сумме диффузного и зеркального отражений). Спектры поглощения (оптической плотности) $A(\lambda)$ слоев наночастиц Ag были рассчитаны аналогично [7] с использованием соотношения $A = -\lg(T)$.

С целью анализа кристаллической структуры ZnO и ZnO/Ag на подложках FTO, а также пленки наночастиц Ag, осажденной на стекле К8 за 30 циклов обработки в серебряном золе, исследовались рентгеновские спектры (XRD) указанных объектов, которые регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН-4 в излучении CoK_{α} ($\lambda_{CoK_{\alpha}} = 1.7889 \text{ \AA}$). Сканирование проводилось при фокусировке по Брэггу–Брентано ($\theta-2\theta$). Обработка полученных рентген-дифрактограмм выполнялась с использованием программ „New_Profile v.3.4 (486)“ и „OriginPro v.7.5“. С помощью программы „PCPDFWIN v.1.30“ сопоставляли экспериментальные результаты с базой эталонных данных JCPDS. Оценка размера областей когерентного рассеивания D (coherent scattering domain) наноструктур ZnO проводилась посредством анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов методом аппроксимаций Вильямсона–Холла аналогично [4–8]. Средний размер D наночастиц Ag рассчитывали, в соответствии с [15], из рентгеновской дифрактограммы для слоя наночастиц серебра на стекле К8 по уравнению Шеррера:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения CoK_{α} , β — ширина дифракционного пика Ag на его полувысоте, θ — угол, соответствующий положению этого пика.

Исследование морфологии поверхности массивов оксида цинка проводили полуконтактным методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на установке „Нано-Лаборатория Интегра Прима NT-MDT“.

С целью изучения электрических и электронных параметров электроосажденных на подложки FTO массивов оксида цинка и наноконпозитов ZnO/Ag на их основе

были изготовлены металлические контакты из алюминия. Алюминий был выбран в качестве контактного материала, поскольку благодаря соотношению работы выхода Al ($\Phi_{Al} = 4.06-4.26$ эВ) и электронного сродства ZnO ($\chi_{ZnO} = 4.2$ эВ) он, согласно [1,16], обеспечивает формирование омических контактов с оксидом цинка. Во избежание шунтирования, вакуумное напыление Al проводили под углом 75° к подложкам со слоями ZnO, ZnO/Ag и FTO на их ограниченных участках площадью S_c (от $2 \cdot 10^{-2}$ до $7.5 \cdot 10^{-2}$ см²) через теньевую маску из алюминия. Затем на поверхность алюминиевой металлизации наносили электропроводный клей с серебряным наполнителем „Контактол“, обеспечивающий возможность обеспечения гальванического контакта с металлизацией гибких выводов в виде медных микропроводов. Изготовленные таким способом тестовые образцы Al/FTO/ZnO/Al и Al/FTO/(ZnO/Ag)/Al были использованы для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и вольт-фарядных характеристик (ВФХ) массивов ZnO и ZnO/Ag соответственно.

Вольт-амперные характеристики регистрировались методом характеристики [17] при подключении тестовых образцов к измерителю параметров полупроводниковых приборов Л2-56, обеспечивающему визуализацию ВАХ на его экране. Полярность смещающего напряжения U соответствовала отрицательному потенциалу на FTO и положительному — на ZnO или ZnO/Ag.

Из ВАХ, измеренной в случае расположения обоих алюминиевых контактов на поверхности слоя FTO, получали значение полного сопротивления этого слоя $R_t = U/I$, после чего удельное сопротивление ρ_{FTO} прозрачного электропроводного слоя FTO рассчитывали по формуле

$$\rho_{FTO} = R_t S_{FTO} / w, \tag{2}$$

где S_{FTO} — произведение длины алюминиевого контакта и толщины слоя FTO; w — ширина щели между двумя параллельными полосчатыми алюминиевыми контактами, расположенными поверх FTO.

Полученное нами с помощью ВАХ значение $\rho_{FTO} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ Ом · см, соответствует данным сертификата для FTO марки TEC7 фирмы Pilkington, USA. Расчет удельного сопротивления наностержней оксида цинка ρ , основанный на результатах измерения ВАХ в области ее омичности при размещении алюминиевых контактов на верхушках наностержней оксида цинка и на FTO, выполнялся согласно соотношению

$$\rho = (U/I - \rho_{FTO}L/S_{FTO})S_c/(\xi t), \tag{3}$$

где U — напряжение, соответствующее омическому участку ВАХ; I — ток, соответствующий этому напряжению; L — расстояние между параллельными полосчатыми контактными электродами равной площади S_c на верхушках наностержней оксида цинка и на FTO; t — средняя длина наностержней ZnO ($0.89 \leq t \leq 1.10$ мкм); ξ — коэффициент, учитывающий суммарную площадь пустот между верхушками наностержней ZnO ($\xi > 1$).

Если оба параллельных полосчатых контакта располагались на верхних концах наностержней оксида цинка, то для расчета ρ по омическому участку измеренной ВАХ использовалось соотношение

$$\rho = (U/I - \rho_{FTO}l/S_{FTO})S_c/(2\xi t), \tag{4}$$

где l — расстояние между центрами параллельных полосчатых контактных электродов равной площади.

Световые вольт-амперные характеристики массивов наностержней ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag измеряли при их облучении ближним УФ излучением с $365 \leq \lambda \leq 370$ нм и удельной мощностью на фотоприемной поверхности около 0.5 Вт/см².

Измерение и анализ ВФХ массивов ZnO и ZnO/Ag выполняли для тех же тестовых образцов Al/FTO/ZnO/Al и Al/FTO/(ZnO/Ag)/Al, которые исследовались методом ВАХ. Для измерения ВФХ использовался „Измеритель L,C,R цифровой E7-12“ при частоте 1 МГц и амплитуде измерительного напряжения 0.03 В. Величина постоянного смещающего напряжения U , подаваемого на тестовый образец от внутреннего источника в прямом или обратном направлениях, регулировалась в пределах $0 \leq |U| \leq 1.5$ В. Значения удельной емкости C для наностержней ZnO и ZnO/Ag получали делением измеренной емкости на площадь S_c/ξ контакта алюминиевой металлизации с верхушками наностержней ZnO. Для анализа ВФХ применяли методику, предложенную в [18] и использованную в [12,19] при описании электрических свойств и электронных параметров поликристаллических полупроводников и варисторов на основе ZnO. Данная методика исходит из модели возникновения двойных симметричных барьеров Шоттки высотой ϕ в зернограничных областях ZnO.

Согласно [19], концентрация нескомпенсированной ионизированной донорной примеси N_d в зернах ZnO и высота барьера ϕ на границе зерен определялись соответственно из тангенса угла наклона прямолинейного отрезка к оси смещающего напряжения U и точки пересечения с осью U продолжения этого отрезка на графике зависимости $(1/C - 1/(2C_0))^2$ от U , которая в соответствии с [18] описывается соотношением

$$(1/C - 1/(2C_0))^2 = 2p^2(\phi + U/p)/(q\epsilon_0\epsilon N_d), \tag{5}$$

где C_0 — удельная емкость границы зерен при напряжении $U = 0$, q — абсолютное значение заряда электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная, $\epsilon \approx 8.5$ [18] — относительная диэлектрическая проницаемость оксида цинка, $p = t/D_g$ — число барьеров между зернами вдоль длины наностержня ZnO. Плотность состояний на границе зерен N_{SS} и ширину обедненного подвижными носителями заряда слоя w по обе стороны от границы зерен рассчитывали, используя известные из [18] соотношения

$$N_{SS} = (2\epsilon_0\epsilon N_d \phi / q)^{1/2}, \tag{6}$$

$$w = N_{SS} / N_d. \tag{7}$$

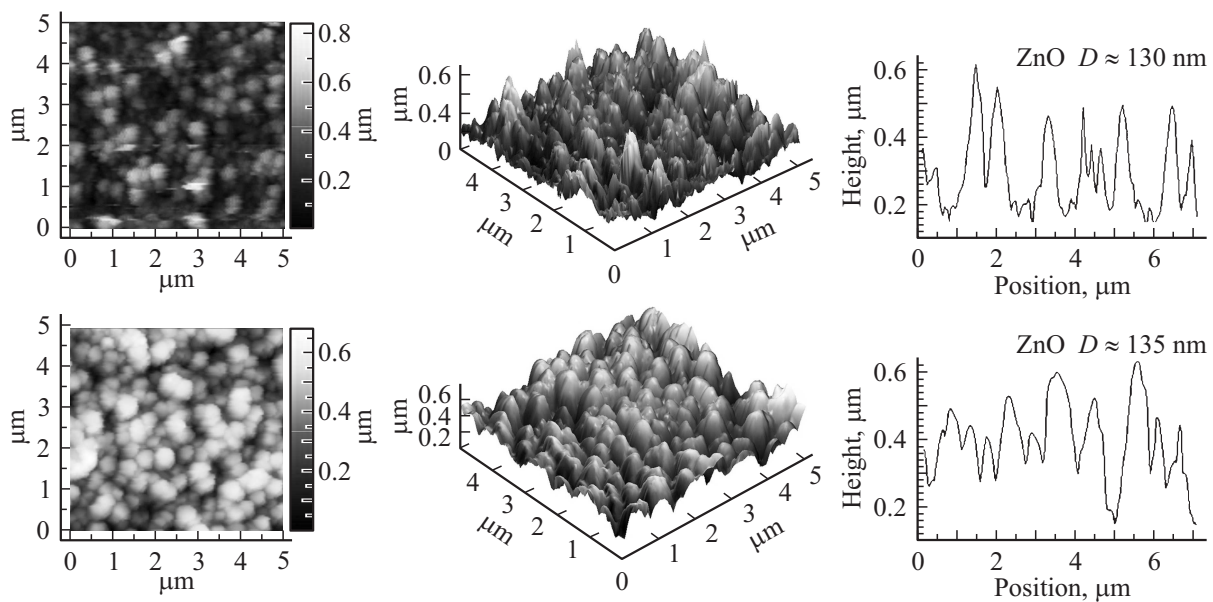


Рис. 1. АСМ-изображения и профили двух типичных массивов наностержней ZnO, полученных методом электрохимического осаждения в импульсном режиме.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены полученные методом атомной силовой микроскопии снимки типичных наноструктурированных массивов ZnO, изготовленных методом электрохимического осаждения в импульсном режиме в течение 30 мин, в том числе даны изображения их профилей. Можно видеть, что эти массивы состоят из наностержней со средним диаметром от 200 до 600 нм. Рентгеновские дифрактограммы этих и еще трех массивов ZnO, электроосажденных в импульсном режиме в течение 10–13 мин, приведены на рис. 2. Их анализ показывает, что все образцы являются однофазными, поликристаллическими и имеют гексагональную структуру ZnO модификации вюрцит (JCPDS 36-1451). Расчет областей когерентного рассеяния D методом аппроксимаций Вильямсона–Холла с использованием уширения рентгеновских дифракционных максимумов показал, что размер D увеличивается от 30 до 135 нм при нагреве электролита от 50 до 85 °С и по мере возрастания длительности электроосаждения в интервале 10–30 мин. Тем не менее в условиях данного эксперимента размер D никогда не достигал величин, соответствующих диаметрам наностержней ZnO на рис. 1. Следовательно, каждый отдельный наностержень ZnO не является идеально монокристаллическим, а содержит определенное количество p областей когерентного рассеивания, разделенных их границами.

Несмотря на то что наличие наночастиц серебра на поверхности массивов оксида цинка наблюдается визуально в виде серо-коричневого окрашивания, на XRD нанокompозитов ZnO/Ag (см. вставки на рис. 2) отсутствуют пики серебра или его соединений, нет суще-

ственных деформаций кристаллической решетки оксида цинка и не обнаружено сдвигов дифракционных пиков, которые могли бы соответствовать образованию твердого раствора $Zn_{1-x}Ag_xO$. В качестве контрольного эксперимента было использовано осаждение наночастиц Ag из золя серебра на стеклянные пластины. Рис. 3, *a* демонстрирует спектры оптического поглощения $A(\lambda)$ слоев наночастиц серебра, осажденных путем 10, 20 и 30 циклов обработки стеклянных пластин в золе серебра. Наблюдаемые в ультрафиолетовой и фиолетовой областях спектра пики соответствуют плазмонному поглощению, которое, согласно [11,14,20–22], характерно для наночастиц серебра размером не более 30 нм. Как можно видеть на рис. 3, *a*, по мере увеличения числа циклов обработки стеклянных пластин в золе серебра плазмонный пик поглощения становится более интенсивным, но при этом не сдвигается в сторону больших длин волн, что, согласно [11,22], свидетельствует о стабильности размеров наночастиц Ag. В то время как в нанокompозитах ZnO/Ag, изготовленных путем 10 циклов обработки ZnO в золе серебра, наночастицы Ag не обнаруживаются методом рентгеновской дифрактометрии (см. вставки на рис. 2), XRD слоя серебра, осажденного на стеклянную подложку за 30 циклов погружения в золь, имеет (рис. 3, *b*) характерные для кубической модификации Ag пики (111) и (200) (JCPDS 04-0783). Согласно расчету по уравнению Шеррера, этому пику соответствует размер D серебряных наночастиц около 15 нм. Плазмонное поглощение, характерное для мелких наночастиц серебра в изготовленных нами нанокompозитах ZnO/Ag, подтверждается также результатами исследования оптических свойств ZnO и ZnO/Ag, а именно спектрами поглощения $A(\lambda)$

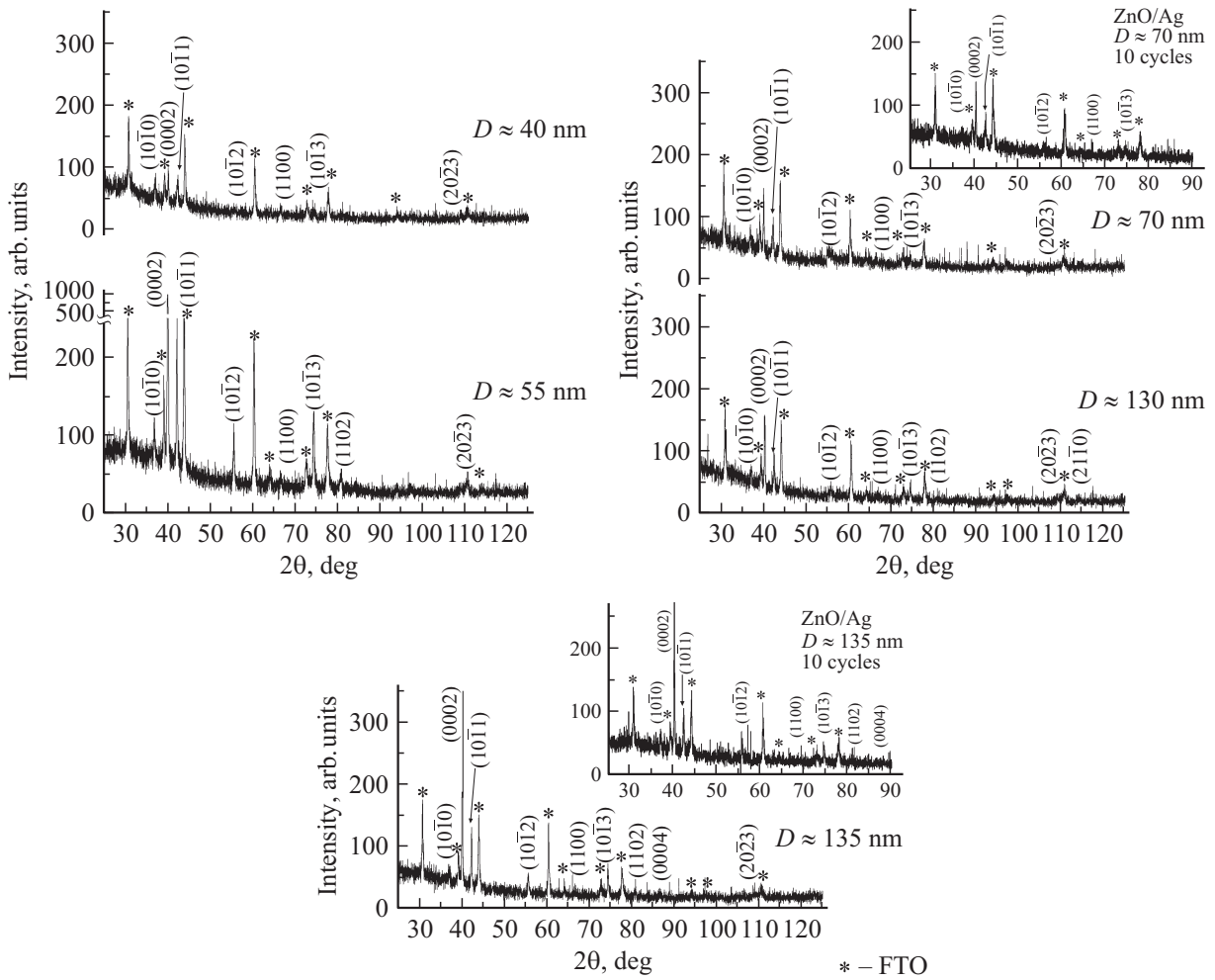


Рис. 2. XRD электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и соответствующие им значения областей когерентного рассеяния D . На вставках — XRD нанокомпозитов ZnO/Ag, изготовленных нанесением наночастиц Ag на поверхность ZnO за 10 циклов обработок в золе серебра.

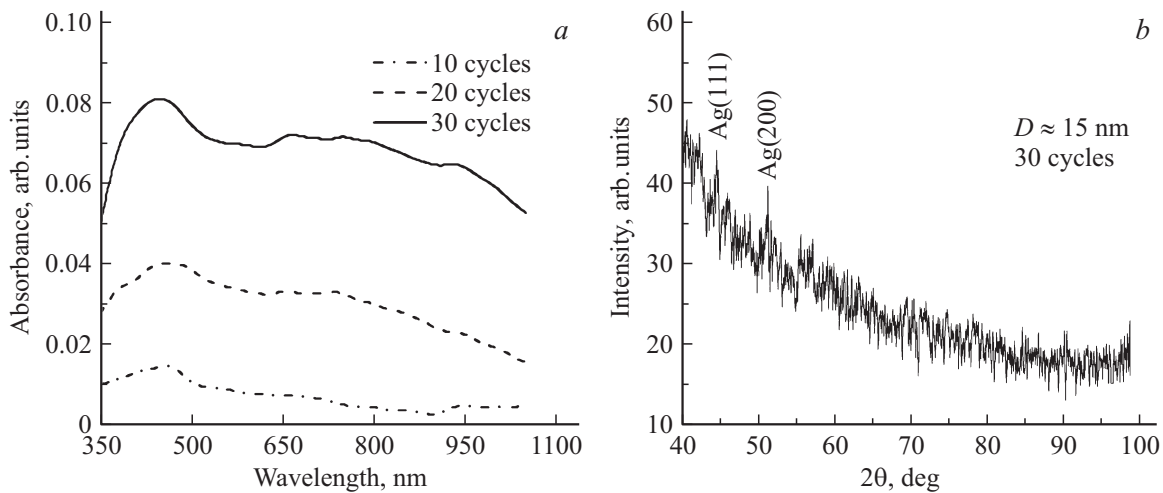


Рис. 3. Спектры оптического поглощения слоев наночастиц Ag, осажденных на стеклянные пластины обработкой в золе серебра за 10, 20 и 30 циклов (а). Рентгеновская дифрактограмма слоя наночастиц серебра, осажденного на подложку К8 за 30 циклов ее обработки в золе серебра (б).

Электронные и электрические параметры электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag на их основе

Длина наностержней ZnO, l , нм	Образец	Размеры областей когерентного рассеяния D , нм	Высота барьера φ , эВ	Количество барьеров, p	Концентрация нескомпенсированной ионизированной донорной примеси, N_d , см^{-3}	Плотность поверхностных состояний, N_{SS} , см^{-2}	Ширина области обеднения, w , нм
890	ZnO	30–50	0.06	22	$2.4 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{10}$	480
1100	ZnO	40–70	0.17	20	$1.3 \cdot 10^{16}$	$1.6 \cdot 10^{11}$	97
1100	ZnO	70–190	0.84	9	$5.6 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{12}$	38
890	ZnO/Ag	40–100	0.24	13	$3.4 \cdot 10^{16}$	$2.8 \cdot 10^{11}$	82
1100	ZnO/Ag	70–200	0.25	8	$4.3 \cdot 10^{14}$	$3.2 \cdot 10^{10}$	740

(рис. 4, *a*) и фактора светорассеяния $Hf(\lambda)$ (см. вставку на рис. 4, *b*). Как видно из рис. 4, *b*, значения оптической ширины запрещенной зоны электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag на их основе находятся в пределах 3.24–3.32 эВ, что очень близко к значению $E_g = 3.37$ эВ для массивного монокристалла ZnO. Нанокомпозит ZnO/Ag имеет $E_g = 3.32$ эВ. Энергия Урбаха E_0 составляет от 0.24 до 0.35 эВ для электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO, а для нанокомпозитов ZnO/Ag на их основе $E_0 = 0.40$ эВ.

Результаты исследования электрических свойств продемонстрировали уменьшение удельного электросопротивления массивов ZnO по мере укрупнения кристаллических зерен от $D \approx 30$ нм до $D \approx 135$ нм, а также повышенные значения ρ у нанокомпозитов ZnO/Ag (рис. 5, *a*). График зависимости удельной емкости при нулевом смещении C_0 от D (рис. 5, *b*) имеет максимум при размерах областей когерентного рассеяния ZnO в интервале 70–85 нм. Таким образом, для электроосажденных в импульсном режиме массивов ZnO реализуется описанное в [12] формирование двойных барьеров Шоттки в зернограничной области, в том числе наблюдается перекрытие соседних двойных барьеров Шоттки при $D < 70$ нм и уменьшение емкости за счет укрупнения зерен ZnO при $D > 85$ нм. На рис. 5, *c* и *d* показаны зависимости удельной емкости C от смещающего напряжения U для электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag соответственно. По данным рис. 5 были построены графики (рис. 6), с помощью которых определены электронные и электрические параметры ZnO и ZnO/Ag, приведенные в таблице. Анализ этих параметров подтверждает, что по мере укрупнения областей когерентного рассеяния в наноструктурированных массивах оксида цинка концентрация нескомпенсированной ионизированной донорной примеси N_d увеличивается от $2.4 \cdot 10^{14}$ до $5.6 \cdot 10^{17}$ см^{-3} . Согласно [1,2], значения $N_d \sim 10^{16}$ см^{-3} являются типичными для номинально нелегированного ZnO с характерным n -типом проводимости, обусловленным мелкими донорными дефектами в виде вакансий кислорода и межузельного

цинка. Увеличение с D значений N_d сопровождается ростом высоты φ двойных барьеров Шоттки на границах областей когерентного рассеяния и уменьшением ширины области обеднения w . Для массива ZnO с D в диапазоне 30–50 нм материал почти полностью находится в „состоянии плоских зон“, его барьеры на границах D минимальны ($\varphi \approx 0.06$ эВ), зерна максимально обеднены носителями заряда. Тем не менее эти наностержни ZnO не являются однородными диэлектриками, поскольку, как видно на рис. 5, *c*, их емкость зависит от напряжения смещения. У массива ZnO, имеющего размеры областей когерентного рассеяния в диапазоне 40–70 нм, ширина области обеднения w , обусловленной барьерами Шоттки на их границах, также превышает размер D , поэтому барьеры невелики ($\varphi \approx 0.17$ эВ). В случае же, когда массив ZnO имеет наибольшие D (в диапазоне 70–190 нм) и узкие области обеднения ($w \approx 38$ нм), выполняется условие $w \leq 1/2 \cdot D$, поэтому материал имеет высокие двойные барьеры Шоттки на границах областей когерентного рассеяния ($\varphi \approx 0.84$ эВ), что хорошо согласуется с его минимальным сопротивлением ρ (рис. 5, *a*) и с наивысшим значением N_d (см. таблицу).

Анализ электронных и электрических параметров нанокомпозитов ZnO/Ag, приведенных в таблице, показывает, что наночастицы серебра на поверхности ZnO за счет относительного увеличения ширины области обеднения w увеличивают электросопротивление материала (рис. 5, *a*). В нанокомпозите ZnO/Ag с D в диапазоне 40–100 нм небольшое увеличение высоты двойных барьеров Шоттки φ проявляется в значительном росте удельной емкости (рис. 5, *b*). Нанокомпозит ZnO/Ag с большими областями когерентного рассеяния (D в диапазоне 70–200 нм) имеет почти в 20 раз более широкую область обеднения ($w \approx 740$ нм) и на 3 порядка меньшую концентрацию нескомпенсированной ионизированной донорной примеси ($N_d \approx 4.3 \cdot 10^{14}$ см^{-3}), чем аналогичный по режимам получения и размерам областей когерентного рассеяния массив наностержней ZnO. Все образцы ZnO и ZnO/Ag характеризуются высокой плотностью поверхностных состояний N_{SS} от $1.1 \cdot 10^{10}$ до $2.1 \cdot 10^{12}$ см^{-2} , что подтверждает значительную разориентацию областей когерентного рассеяния.

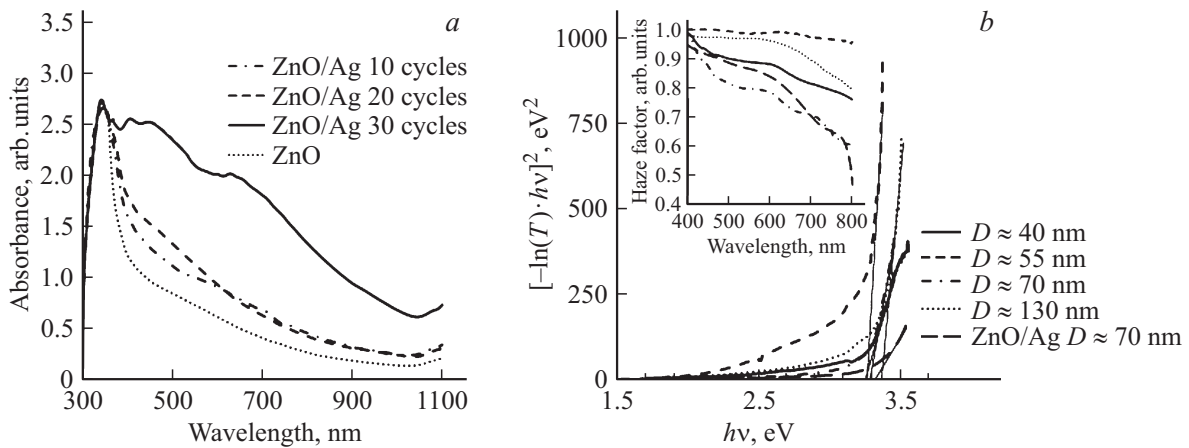


Рис. 4. Спектры оптического поглощения (a) и графики для определения E_g для прямых оптических переходов (b) электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag. На вставке — соответствующие спектры фактора светорассеяния ZnO и ZnO/Ag.

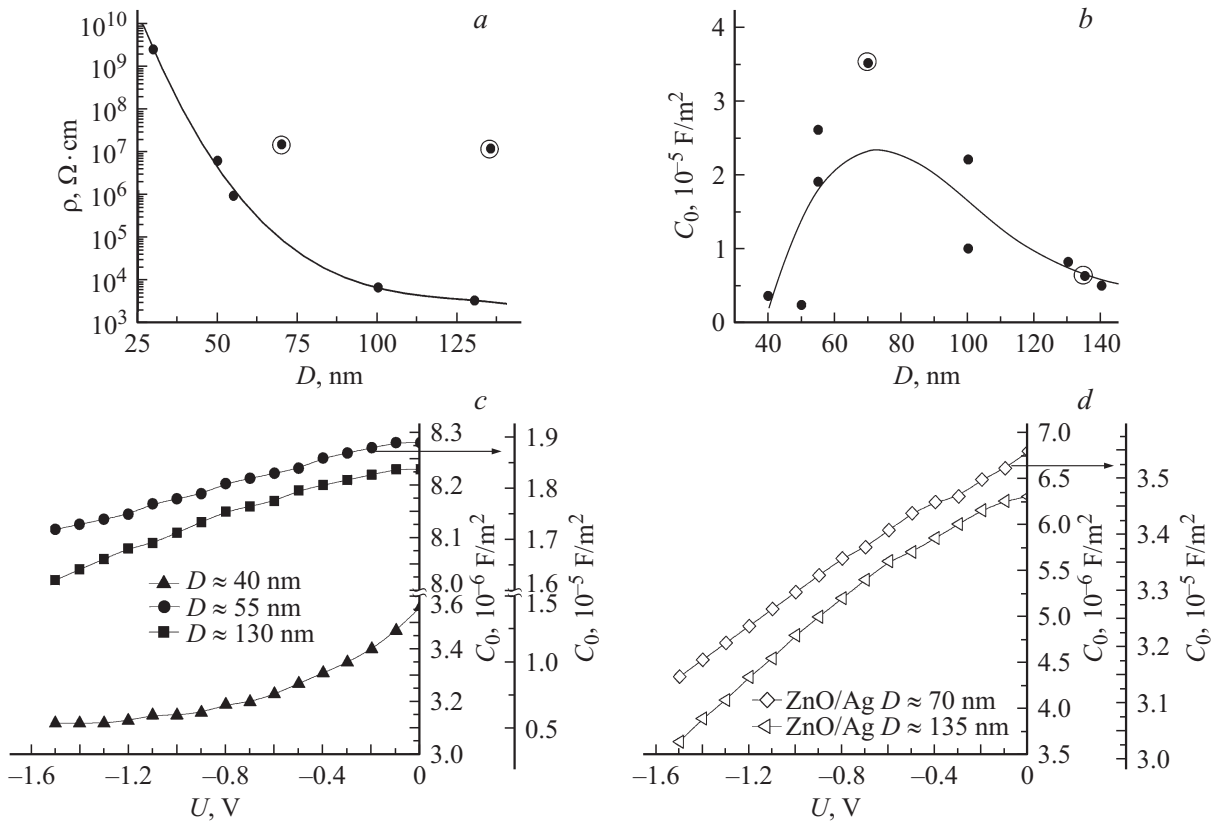


Рис. 5. Удельные электросопротивления ρ электроосажденных в импульсном режиме массивов ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag с разными размерами областей когерентного рассеяния D (a). Зависимости удельной емкости при нулевом смещении C_0 от D (b). Зависимости от смещающего напряжения U удельной емкости электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO (c) и нанокомпозитов ZnO/Ag (d).

Анализ ВАХ тестовых образцов Al/FTO/ZnO/Al и Al/FTO/(ZnO/Ag)/Al с массивами ZnO и нанокомпозитами ZnO/Ag на их основе соответственно, зарегистрированных в темноте и под воздействием ультрафиолетового облучения (рис. 7), показал, что они являются симметричными относительно полярности при-

кладываемого напряжения U . Показанные на рис. 7, a ветви ВАХ массива ZnO с $D \approx 40$ нм имеют омический характер при $0 \leq |U| < 0.4$ В, а при $|U| > 0.4$ В — суперлинейный, что в качественном отношении типично для поликристаллических цинк-оксидных пленочных и массивных варисторов с омическими контактами и

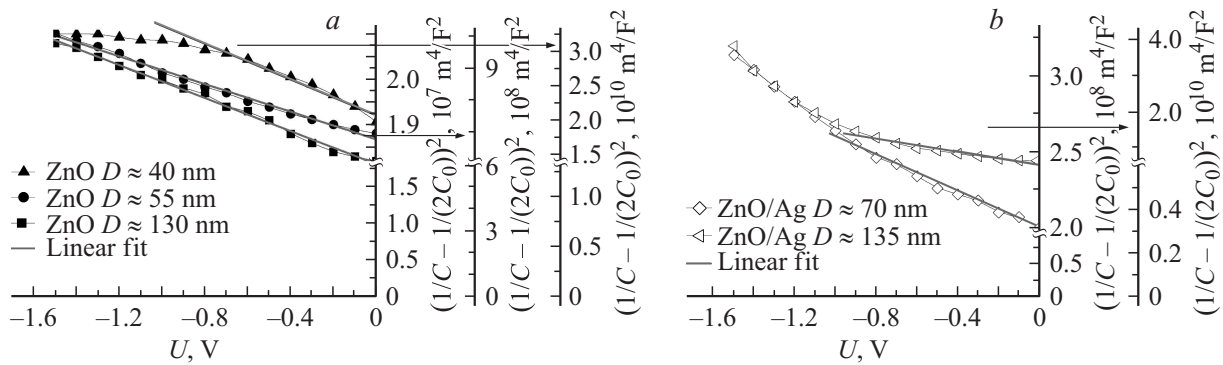


Рис. 6. Графики для определения электрических параметров электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокомпозитов ZnO/Ag на их основе.

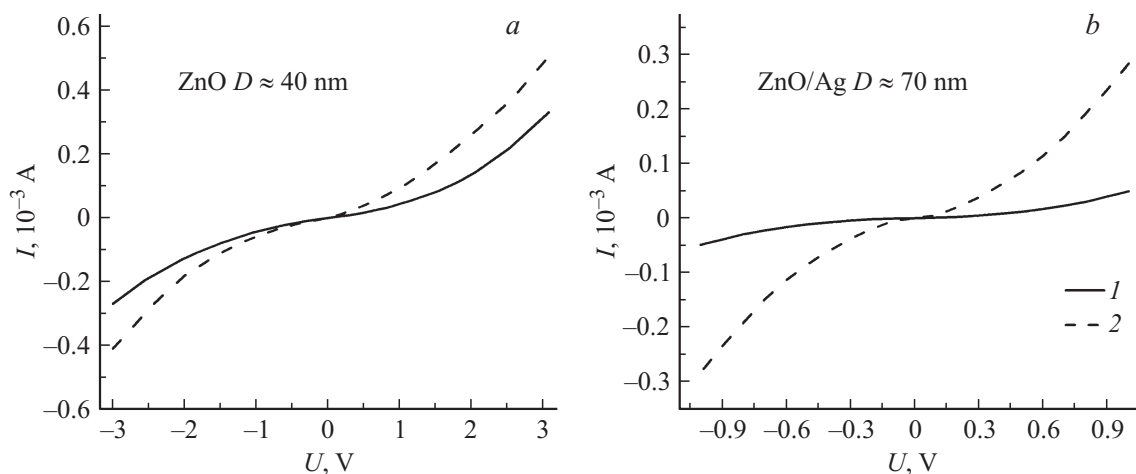


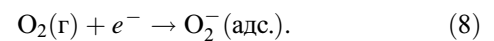
Рис. 7. ВАХ тестовых образцов Al/FTO/ZnO/Al (a) и Al/FTO/(ZnO/Ag)/Al (b) в темноте (1) и под воздействием УФ излучения (2) ($365 \leq \lambda \leq 370$ нм, удельная мощность освещения 0.5 Вт/см^2).

двойными барьерами Шоттки на межзеренных границах [23–25]. Вольт-амперные характеристики нанокompозита ZnO/Ag с $D \approx 70$ нм сохраняют омический характер в темноте и только в диапазоне $0 \leq |U| < 0.3$ В. Под воздействием ультрафиолетового освещения наиболее значительное увеличение тока для тестовых образцов Al/FTO/ZnO/Al зафиксировано для электроосажденных в импульсном режиме массивов ZnO с наименьшими D . Чувствительность к ультрафиолету нанокompозитных тестовых образцов Al/FTO/(ZnO/Ag)/Al гораздо значительнее, чем у Al/FTO/ZnO/Al, как это можно видеть на рис. 7, b на примере нанокompозита ZnO/Ag с $D \approx 70$ нм.

4. Обсуждение

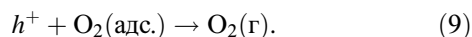
Согласно общепринятой трактовке явления чувствительности наноструктур оксида цинка к ультрафиолету [1,2,9], фотоотклик ZnO имеет две составляющие — быструю и медленную. Быстрая реакция ZnO на УФ связана с характерными для этого прямозонного полупроводника межзонными, или экситонными переходами, в

то время как медленная реакция регулируется процессами адсорбции–десорбции кислорода на его поверхности и процессами рекомбинации, связанными с дефектами в объеме этого материала. В поликристаллических пленках оксида цинка, а тем более в наноструктурированном материале ZnO, медленная компонента фотоотклика является доминирующим процессом [1,2,9]. Медленный процесс при фотоотклике поликристаллического и наноструктурированного ZnO в основном обусловлен взаимодействием свободных носителей заряда (электронов) с поверхностными состояниями и границами зерен. В темноте кислород из атмосферы адсорбируется на поверхностных состояниях ZnO n -типа проводимости (например, на кислородных вакансиях) и после захвата свободного электрона из ZnO превращается в отрицательно заряженный ион по реакции



Таким образом, вблизи поверхности и по границам областей когерентного рассеяния ZnO формируется область истощения и создаются изгибы зон (наблюдаемые нами барьеры Шоттки), что приводит к уменьшению электро-

проводности пленок и наноструктур оксида цинка. При ультрафиолетовом облучении в ZnO возникают неравновесные носители заряда, и фотогенерируемые дырки направляются электрическим полем в приповерхностные области обеднения и нейтрализуют отрицательный ион кислорода, обеспечивая фотодесорбцию O₂ обратно в окружающее пространство по реакции



В результате пространственного разделения свободных носителей, генерируемых при фотоэлектрически активном поглощении ZnO, электропроводность пленок и наноструктур оксида цинка увеличивается. Это явление проявляется на ВАХ ZnO (рис. 7, а) в виде возрастания электрического тока I при приложении к тестовому образцу Al/FTO/ZnO/Al смещающего напряжения U любой направленности. Оно хорошо объясняет наблюдаемое нами усиление фоточувствительности электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO по мере уменьшения D , т.е. с увеличением их удельной поверхности. К сожалению, недостатком наноструктур с большой удельной поверхностью являются их метастабильность, а также высокая скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда. Поэтому более перспективным для детектирования УФ и для осуществления ряда фотохимических реакций, а также для создания газовых сенсоров представляется вариант использования наноконструктов ZnO/Ag [9,11,20,21,26–33]. Согласно [26,28,31], благодаря возникновению в наночастицах Ag локализованного поверхностного плазмонного резонанса интенсифицируется захват света гетероструктурой ZnO/Ag. Наночастицы Ag с помощью резонансного переноса передают плазмонную энергию наностержням ZnO, вызывая возникновение дополнительных электронно-дырочных пар в ZnO. Помимо этого, поскольку работы выхода ZnO и Ag составляют 5.2 и 4.26 эВ соответственно, в месте контакта Ag и ZnO возникает барьер Шоттки, вследствие чего осуществляется эффективное разделение и перенос носителей заряда. Благодаря перечисленному выше нам удалось достигнуть, как показывает рис. 7, б, высокой фоточувствительности наноконструкта ZnO/Ag, созданного на основе массива наностержней оксида цинка со средним значением $D \approx 70$ нм, т.е. термодинамически более стабильного наноструктурированного материала.

5. Заключение

Исследование структуры, морфологии поверхности и оптических свойств электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO, а также осажденных из коллоидных растворов наночастиц Ag позволило оптимизировать условия изготовления наноконструктов ZnO/Ag. Анализ электронных и электрических параметров массивов ZnO и наноконструктов

ZnO/Ag на их основе способствовал определению оптимальных режимов изготовления стабильных и высокочувствительных по отношению к ультрафиолетовому излучению гетероструктур ZnO/Ag в качестве перспективных материалов фотодетекторов, газовых датчиков и фотокатализаторов.

Список литературы

- [1] *Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications*, ed. by C.W. Litton, D.C. Reynolds, T.C. Collins (United Kingdom, John Wiley & Sons, Ltd., 2011).
- [2] Н. Morkoç, Ü. Özgü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009).
- [3] M. Skompska, K. Zarębska. *Electrochim. Acta*, **127**, 467 (2014).
- [4] Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **48** (4), 549 (2014).
- [5] 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).
- [6] N.P. Klochko, K.S. Klepikova, I.I. Tyukhov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, G.S. Khrypunov, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, V.V. Starikov, M.V. Kirichenko. *Solar Energy*, **117**, 1 (2015).
- [7] N.P. Klochko, K.S. Klepikova, I.I. Tyukhov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, G.S. Khrypunov, V.M. Lyubov, A.V. Kopach. *Solar Energy*, **120**, 330 (2015).
- [8] Н.П. Клочко, Е.С. Клепикова, В.Р. Копач, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **50** (3), 357 (2016).
- [9] O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, M. Ahmadi, B.R. Cuenya, L. Chow, I. Tiginyanu, B. Viana, T. Pauporté, R. Adelung. *Sensors Actuators B*, **223**, 893 (2016).
- [10] Q. Simon, D. Barreca, D. Bekermann, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Comini, V. Gombac, P. Fornasiero, O.I. Lebedev, S. Turner, A. Devi, R.A. Fischer, G. Van Tendeloo. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 15527 (2011).
- [11] Md.A. Islam, I. Khan. *Int. J. Advancements Res. Technol.*, **1** (5), 1 (2012).
- [12] И.В. Рожанский, Д.А. Закгейм. *ФТП*, **39** (5), 608 (2005).
- [13] F.J. Beck, S. Mokkapati, K.R. Catchpole. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **18**, 500 (2010).
- [14] J. Bonsak *Chemical synthesis of silver nanoparticles for light trapping applications in silicon solar cells. Thesis of master of science* (Oslo, Materials Physics Faculty of Mathematics and Natural Sciences University, 2010).
- [15] N. Budhiraja, A. Sharma, S. Dahiya, R. Parmar, V. Vidyadharan. *Int. Lett. Chemistry, Physics and Astronomy*, **19**, 80 (2013).
- [16] L.J. Brillson, Y. Lu. *J. Appl. Phys.*, **109**, 121301 (2011).
- [17] F.F. Mazda. *Electronic Instruments and Measurement Techniques* (Cambridge, Cambridge University Press, 1987).
- [18] K. Mukae, K. Tsuda, I. Nagasawa. *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475 (1979).
- [19] M.A. Ramírez, J.F. Fernández, J. Frutos. *Mater. Res.*, **13** (1), 29 (2010).
- [20] Z. Han, L. Ren, Z. Cui, C. Chen, H. Pan, J. Chen. *Appl. Catalysis B: Environmental*, **126**, 298 (2012).

- [21] T.L. Temple, G.D.K. Mahanama, H.S. Reehal, D.M. Bagnall. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **93**, 1978 (2009).
- [22] D.D. Evanoff, G. Chumanov. *ChemPhysChem*, **6**, 1221 (2005).
- [23] *Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics (Ceramic Transactions)* ed. by L.M. Levinson, S.-I. Hirano (Ohio, The American Ceramic Society, 1994) v. 41.
- [24] J. Kurimský. *Electrotehnică, Electronică, Automatică*, **62** (2), 74 (2014).
- [25] *Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применение*, под ред. Г. Харбеке (М., Мир, 1989).
- [26] Y. Liu, S. Wei, W. Gao. *J. Hazardous Mater.*, **287**, 59 (2015).
- [27] L. Xu, G. Zheng, L. Zhao, S. Pei. *J. Luminesc.*, **158**, 396 (2015).
- [28] H. Liu, Y. Hu, Z. Zhang, X. Liu, H. Jia, B. Xu. *Appl. Surf. Sci.*, **355**, 644 (2015).
- [29] T.N. Xu, L. Hu, S.Q. Jin, B.P. Zhang, X.K. Cai, H.Z. Wu, C.H. Suib. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 5886 (2012).
- [30] J.-C. Bian, F. Yang, Z. Li, J.-L. Zeng, X.-W. Zhang, Z.-D. Chen, J.Z.Y. Tan, R.-Q. Peng, H.-Y. He, J. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 8548 (2012).
- [31] Z. Han, L. Ren, Z. Cui, C. Chen, H. Pan, J. Chen. *Appl. Catalysis B: Environmental*, **126**, 298 (2012).
- [32] L. Wang, X. Hou, F. Li, G. He, L. Li. *Mater. Lett.*, **161**, 368 (2015).
- [33] J. Jadhav, S. Biswas. *Superlat. Microstr.*, **91**, 8 (2016).

Редактор Г.А. Оганесян

Structure and properties of the nanostructured ZnO arrays electrodeposited in a pulsed mode and ZnO/Ag nanocomposites based thereon

V.R. Kopach, K.S. Klepikova, N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, V.E. Korsun, V.M. Lyubov, M.V. Kirichenko, A.V. Kopach

National Technical University „Kharkiv Polytechnic Institute“, 61000 Kharkiv, Ukraine

Abstract Structure, surface morphology and optical properties of the electrodeposited in a pulsed mode ZnO nanostructured arrays, as well as Ag nanoparticles precipitated from colloidal solutions and ZnO/Ag nanocomposites based thereon were investigated. With the help of current-voltage and capacity-voltage characteristics we have analyzed electronic and electrical parameters of ZnO arrays and ZnO/Ag nanocomposites. Optimal modes were determined for a manufacturing of stable and highly sensitive with respect to ultraviolet radiation ZnO/Ag heterostructures as advanced materials for photocatalysts, gas sensors and photodetectors.