

# Двухэтапный синтез структурированных микросистем из наностержней оксида цинка с использованием ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального метода

© А.А. Рябко<sup>1</sup>, А.И. Максимов<sup>1</sup>, В.Н. Вербицкий<sup>2</sup>, В.С. Левицкий<sup>2</sup>, В.А. Мошников<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.a.ryabko93@yandex.ru

Поступила в Редакцию 13 июля 2020 г.

В окончательной редакции 20 июля 2020 г.

Принята к публикации 20 июля 2020 г.

Представлены особенности двухэтапного синтеза структурированных микросистем из наностержней оксида цинка с использованием ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального метода с подавлением нуклеации в объеме раствора. Показано, что использование двухэтапного синтеза обеспечивает управление размерами и аспектным отношением отдельных наностержней и структурой микросистемы из наностержней в целом. Предложено контролировать концентрацию собственных поверхностных дефектов по фотоотклику при облучении через узкополосные интерференционные светофильтры.

**Ключевые слова:** ZnO, наностержни, методы ультразвукового спрей-пиролиза и низкотемпературного гидротермального синтеза, поверхностные дефекты.

DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50098.9480

## 1. Введение

В настоящее время оксид цинка в виде наностержней, синтезируемых жидкостными методами, привлекает значительный интерес для таких практических применений, как фотокатализ [1,2], чувствительные слои резистивных газовых сенсоров с термо- и фотоактивацией [3,4], а также фотовольтаика [5].

Для фотовольтаики, которой в данной работе уделяется особый интерес, наиболее важно формировать сплошные слои, содержащие центры зародышеобразования, из которых в процессе роста образуются ограниченные наностержни оксида цинка. Формирование таких пористых микросистем из нанокристаллических стержней, выходящих из компактных тонких пленок, позволяет улучшать функциональные свойства слоев на основе оксида цинка [6–8]. В фотовольтаических элементах наностержни оксида цинка применяются в качестве широкозонного полупроводника ( $E_g \approx 3.37$  эВ при  $T = 300$  К)  $n$ -типа проводимости для формирования гетероструктуры с объемным гетеропереходом [9–11]. При этом для поглощения видимой и инфракрасной частей спектра особо перспективны коллоидные квантовые точки (ККТ), выбор которых обеспечивает возможность варьировать и расширять спектр поглощения фотовольтаической структуры [12–17]. Малое значение диффузионной длины носителей заряда (десятки-сотни нанометров) в слоях ККТ ограничивает его толщину [15,18,19]. В то же время для эффективного поглощения света (особенно ближней инфракрасной области) требуется увеличение толщины слоя ККТ.

Таким образом, формирование структуры из наностержней оксида цинка и коллоидных нанокристаллов увеличивает эффективную толщину слоя ККТ и эффективную площадь гетерограницы при сохранении разделения фотогенерированных носителей заряда.

Преимущество жидкостных методов синтеза по сравнению с газофазными обусловлено более низкой себестоимостью и возможностью к масштабированию технологий. Перспективность практического изготовления фотовольтаических элементов на основе ККТ связана с потенциальной возможностью создания недорогих модулей большой площади при поточном методе синтеза ККТ [20,21].

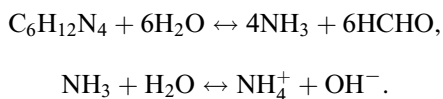
Одним из наиболее распространенных жидкостных методов синтеза наностержней оксида цинка является гидротермальный метод. Однако для формирования покрытий из наностержней ZnO гидротермальным методом необходимо использование затравочных слоев ZnO на поверхности подложки. Получение затравочных слоев возможно различными методами формирования тонких пленок, таких как золь-гель технология, методы послойного синтеза, а также газофазные методы осаждения. Однако одним из ключевых требований к методу формирования затравочного слоя в аспекте создания фотовольтаических структур больших площадей, безусловно, является масштабируемость процесса. Одним из методов получения тонких пленок оксида цинка, который пригоден для формирования покрытий больших площадей различной формы, является спрей-пиролиз, который основан на термическом разложении аэрозоля раствора. Возможность получения методом спрей-пиро-

лиза покрытий различных площадей, однородных по толщине, обеспечивается перемещением сопла распылителя над подложкой. К основным недостаткам данного метода следует отнести относительно высокие температуры ( $\sim 400^\circ\text{C}$  для  $\text{ZnO}$ ), что не позволяет использовать его для гибких полимерных подложек.

Цель настоящей работы — разработка методики формирования покрытий из наностержней оксида цинка, основанной на ультразвуковом спрей-пиролизе и последующем низкотемпературном гидротермальном синтезе с подавлением нуклеации в объеме раствора. Разработанная методика оценивалась путем анализа структурных и оптических свойств синтезированных наностержней.

## 2. Эксперимент

В гидротермальном методе использование источников гидроксильных групп снижает рабочую температуру синтеза до  $< 100^\circ\text{C}$ , что позволяет отказаться от автоклавов, а, следовательно, также масштабировать процесс на большие площади. В качестве источника гидроксильных групп наиболее успешным является применение гексаметилентетрамина (ГМТА)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , способного длительно поддерживать pH среды из-за взаимного влияния протекающих реакций [22]:



На аспектное отношение размеров единичных ограниченных нанокристаллов оксида цинка влияют концентрация источника цинка, отношение концентраций источника цинка и источника гидроксильных групп, а также наличие дополнительных поверхностно-активных веществ в составе растворов [22–26]. Наибольшее аспектное отношение для наностержней  $\text{ZnO}$ , синтезированных с использованием ГМТА и нитрата цинка ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) в работе [23], наблюдается при концентрации нитрата цинка  $\sim 0.02$  моль/л (при соотношении  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , равном 5) и при соотношении 1:1 (при концентрации  $0.04$  моль/л  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ). В наших исследованиях предварительный синтез наностержней оксида цинка с использованием нитрата цинка и ГМТА проводился при эквимолярной концентрации  $0.025$  моль/л в течение часа. Отношение длины к диаметру наностержней при этом составило  $\sim 7$ , что согласуется с данными работы [23]. Для увеличения аспектного отношения наностержней  $\text{ZnO}$  в низкотемпературном гидротермальном синтезе используются поверхностно-активные вещества, например полиэтиленимин (ПЭИ,  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}-]_n$ , где R — боковая цепь), которые адсорбируются на боковых гранях наностержней, тем самым замедляют латеральный рост.

В процессе нагрева раствора происходит как рост наностержней из центров зародышеобразования затравочного слоя, так и нуклеация нанокристаллов в объеме

раствора. Это приводит не только к уменьшению скорости роста наностержней, но и к закреплению агломератов наностержней, сформированных в объеме раствора, на поверхности образца. Это является осложнением для создания фотовольтаических структур.

Для подавления нуклеации в объеме раствора необходимо получить значительное снижение пересыщения по цинку, например, добавлением гидрата аммиака ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), который образует комплексы с ионами цинка, однако при этом значительно уменьшается скорость роста. Для решения этой задачи в раствор ГМТА и нитрата цинка возможно одновременное добавление ПЭИ и гидрата аммиака. В этом случае ПЭИ не только увеличивает аспектное отношение наностержней, но и позволяет снизить необходимую концентрацию гидрата аммиака для снижения пересыщения. При этом молекулы полиэтиленимина за счет стерического эффекта препятствуют достижению критического размера зародышей нанокристаллов  $\text{ZnO}$  в объеме раствора [24]. В наших исследованиях скорость роста при подавлении нуклеации за счет добавления ПЭИ и гидрата аммиака в раствор увеличилась в  $\sim 4$  раза [25].

Низкотемпературный гидротермальное синтез проводился в циркуляционном термостате (LOIP LT-208a), при температуре  $\sim 86^\circ\text{C}$ . В качестве раствора использовался водный раствор нитрата цинка и гексаметилентетрамина с эквимолярной концентрацией  $25$  ммоль/л. Для подавления нуклеации в объеме раствора добавлялись полиэтиленимин (разветвленный, среднемолекулярная масса  $M_w \sim 800$  г/моль, Sigma-Aldrich) с концентрацией  $\sim 0.005$  моль/л и гидрат аммиака с экспериментально подобранной концентрацией  $\sim 0.66$  моль/л. Для удаления органических соединений с поверхности нанокристаллов полученные образцы подвергались отжигу в муфельной печи ( $500^\circ\text{C}$ , 10 мин). Следует отметить, что изменением концентрации гидрата аммиака можно управлять процессом нуклеации и ростом наностержней в объеме раствора и на подложке. При отклонении от оптимального значения  $0.66$  моль/л до значений  $0.62$  моль/л и ниже наблюдается образование ежеподобных агломератов наностержней. Напротив, при повышении концентрации до  $0.70$  моль/л процессы роста резко снижаются и ежеподобные структурные единицы не возникают.

Формирование затравочного слоя для гидротермального синтеза однородных покрытий из наностержней оксида цинка осуществлялось методом ультразвукового спрей-пиролиза водного раствора ацетата цинка с концентрацией  $0.05$  моль/л. Использование воздействия акустических волн ультразвуковой частоты обеспечивало однородность капель аэрозоля по размерам и, соответственно, однородность кристаллитов пленки. Для термического разложения аэрозоля раствора и формирования пленки температура подложек составляла  $380^\circ\text{C}$ . В качестве материалов подложек использовался кремний (КЭФ-4.5 с ориентацией (111)) для исследования

морфологии образцов. Для определения оптической ширины запрещенной зоны микросистемы из наностержней тест-образцы формировали на кварцевом стекле. Для исследования зависимостей фотоотклика от длины волны падающего оптического излучения анализируемые структуры формировались на керамических подложках со встречно-штырьевыми электродами NiCr/Ni/Au (Sensor Platform, Tesla Blatna, a. s.). Ширина и расстояние между электродами на подложке составляли 25 мкм.

Оптическая ширина запрещенной зоны образцов определялась методом Тауца на спектрофотометре ПЭ-5400УФ. Коэффициент поглощения полупроводниковых образцов описывается степенным законом вида

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^r,$$

где  $h\nu$  — энергия облучения,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $r$  — показатель степени. Для прямозонного полупроводника  $r = 0.5$ . При этом значение ширины запрещенной зоны определяется путем экстраполяции линейного участка зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/r}$  от  $h\nu$  на ось энергий. Для образцов со структурой, образованной наностержнями, вместо значения коэффициента поглощения целесообразно использовать эффективное значение оптической плотности ( $A \propto \alpha$ ).

Таким образом, ширина запрещенной зоны покрытий из наностержней оксида цинка в данной работе определялась в координатах  $(Ah\nu)^2 = f(h\nu)$ .

Для подтверждения кристаллической структуры контрольный образец (при недостатке концентрации гидрата аммиака) был исследован методом рамановской спектроскопии (LabRam HR800, Horiba Jobin Yvon) с облучением образцов твердотельным Nd:YAG-лазером (Torus SLM) с длиной волны 532 нм. Измерение фототока образца на подложке с электродами производилось с помощью пикоамперметра (Keithley 6485) при облучении образца через узкополосные интерференционные светофильтры (405, 497, 707 нм). Для определения соотношения между значениями фототока при облучении образца через разные светофильтры спектры облучения были измерены, площади под ними проинтегрированы. Морфология затравочных слоев оксида цинка, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза, исследовалась методом атомно-силовой микроскопии с помощью зондовой нанолaborатории Интегра Терма (NT-MDT). Морфология образцов покрытий из наностержней оксида цинка исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (AIS 2300 C, Seron Technology).

### 3. Результаты и обсуждение

Как отмечалось выше, недостаточная концентрация гидрата аммиака приводит к нуклеации нанокристаллов оксида цинка в объеме раствора. Так, на рис. 1 представлен образец покрытия из наностержней оксида цинка, в процессе синтеза которого была инициирована

нуклеация нанокристаллов в объеме раствора. Как видно из рис. 1, образец в данном случае представляет собой однородное покрытие из наностержней, на поверхности которого обнаружены агломераты более крупных наностержней. Это связано с увеличением пересыщения по цинку в объеме раствора из-за постепенного испарения аммиака в процессе синтеза.

На рис. 2 представлены рамановские спектры исследованного образца. Для оксида цинка со структурой вюрцита активными модами являются  $E_2(\text{high})$  ( $438 \text{ см}^{-1}$ ),  $E_2(\text{low})$  ( $99 \text{ см}^{-1}$ ),  $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$  ( $333 \text{ см}^{-1}$ ),  $A_1(\text{LO})$  ( $574 \text{ см}^{-1}$ ),  $A_1(\text{TO})$  ( $378 \text{ см}^{-1}$ ), а также  $E_1(\text{LO})$  ( $590 \text{ см}^{-1}$ ) и  $E_1(\text{TO})$  ( $410 \text{ см}^{-1}$ ) [27]. Из рис. 2 видно, что в спектрах наблюдаются моды  $E_2(\text{low})$ ,  $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ ,  $E_1(\text{TO})$ ,  $E_2(\text{high})$  и  $A_1(\text{LO})$ , соответствующие нанокристаллам оксида цинка со структурой вюрцита. Узкая полоса  $E_2(\text{low})$  указывает на хорошую кристалличность образца, относительно широкая полоса моды  $E_2(\text{high})$

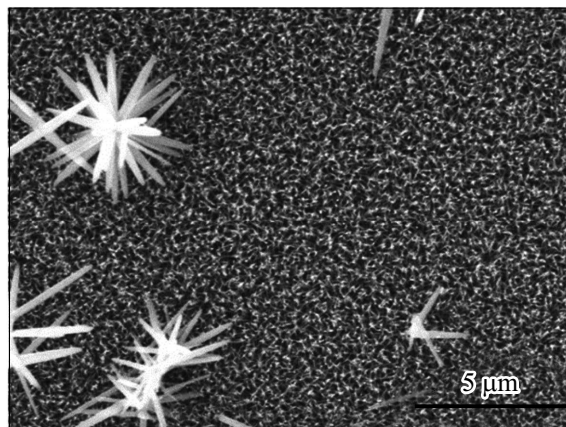


Рис. 1. РЭМ-изображение образца покрытия из наностержней оксида цинка, сформированного низкотемпературным гидротермальным методом с нуклеацией в объеме раствора.

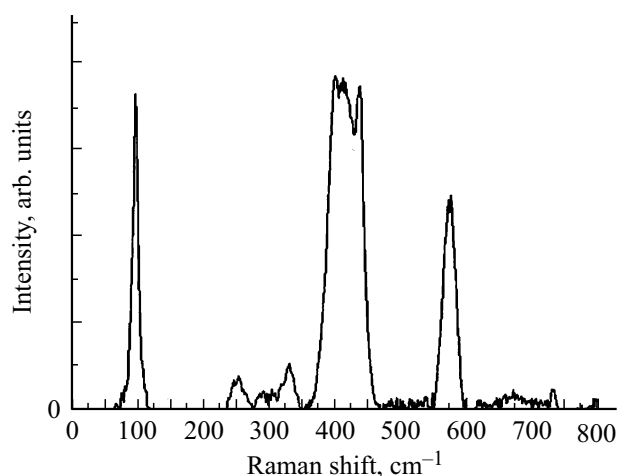


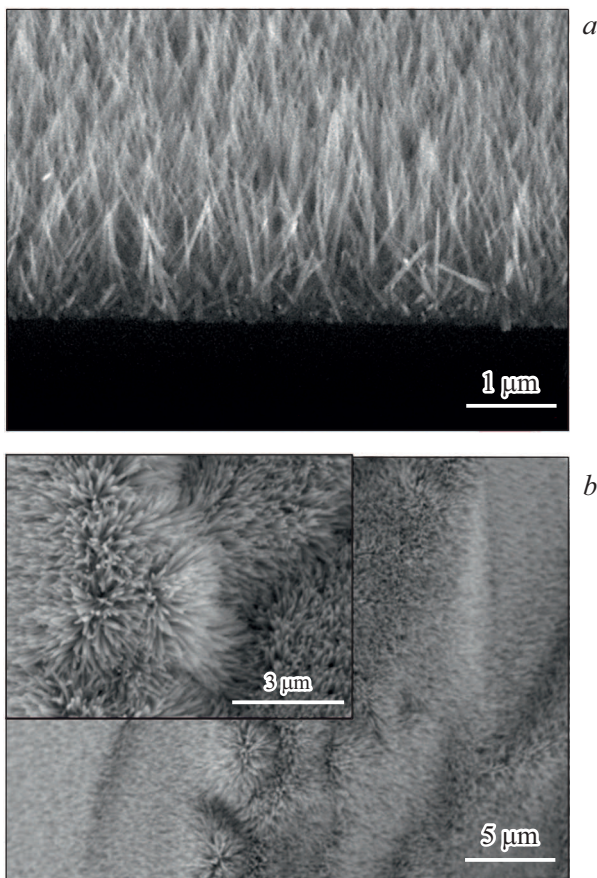
Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния образца покрытия из наностержней оксида цинка, сформированного низкотемпературным гидротермальным методом с нуклеацией в объеме раствора.

указывает на разупорядоченность наностержней. Разупорядоченность нанокристаллов может также обуславливать относительно высокое значение интенсивности моды  $A_1(LO)$ .

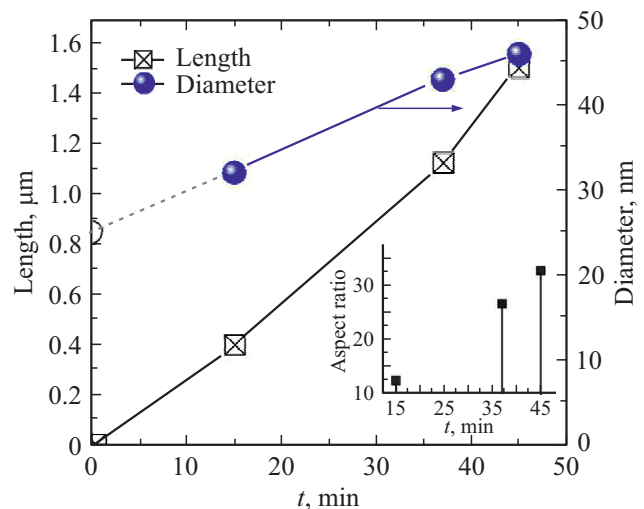
При концентрации гидрата аммиака  $\sim 0.66$  моль/л образец представляет собой структурированное покрытие из наностержней оксида цинка, растущих из центров сплошного затравочного слоя (рис. 3, *a*), при этом в системе наностержней отсутствуют ежеподобные агрегаты (рис. 3). Необходимо отметить, что при использовании ультразвукового спрей-пиролиза сплошное покрытие может быть сформировано на неплоских поверхностях (рис. 3, *b*).

Зависимость длины и диаметра от времени для наностержней оксида цинка в едином процессе низкотемпературного гидротермального синтеза представлена на рис. 4. Также для удобства анализа на вставке приведена зависимость аспектного отношения от времени синтеза.

Из рис. 4 видно, что зависимость изменения длины наностержня может быть аппроксимирована линейной зависимостью, соответствующей скорости роста ( $\sim 33$  нм/мин). Практически все стержни имели близкие значения длин (на 5% уровне значимости интервал разброса соответствует размерам экспериментальных



**Рис. 3.** РЭМ-изображения покрытий из наностержней ZnO, сформированных на поверхности (*a*) и сколе (*b*) кремниевой подложки.

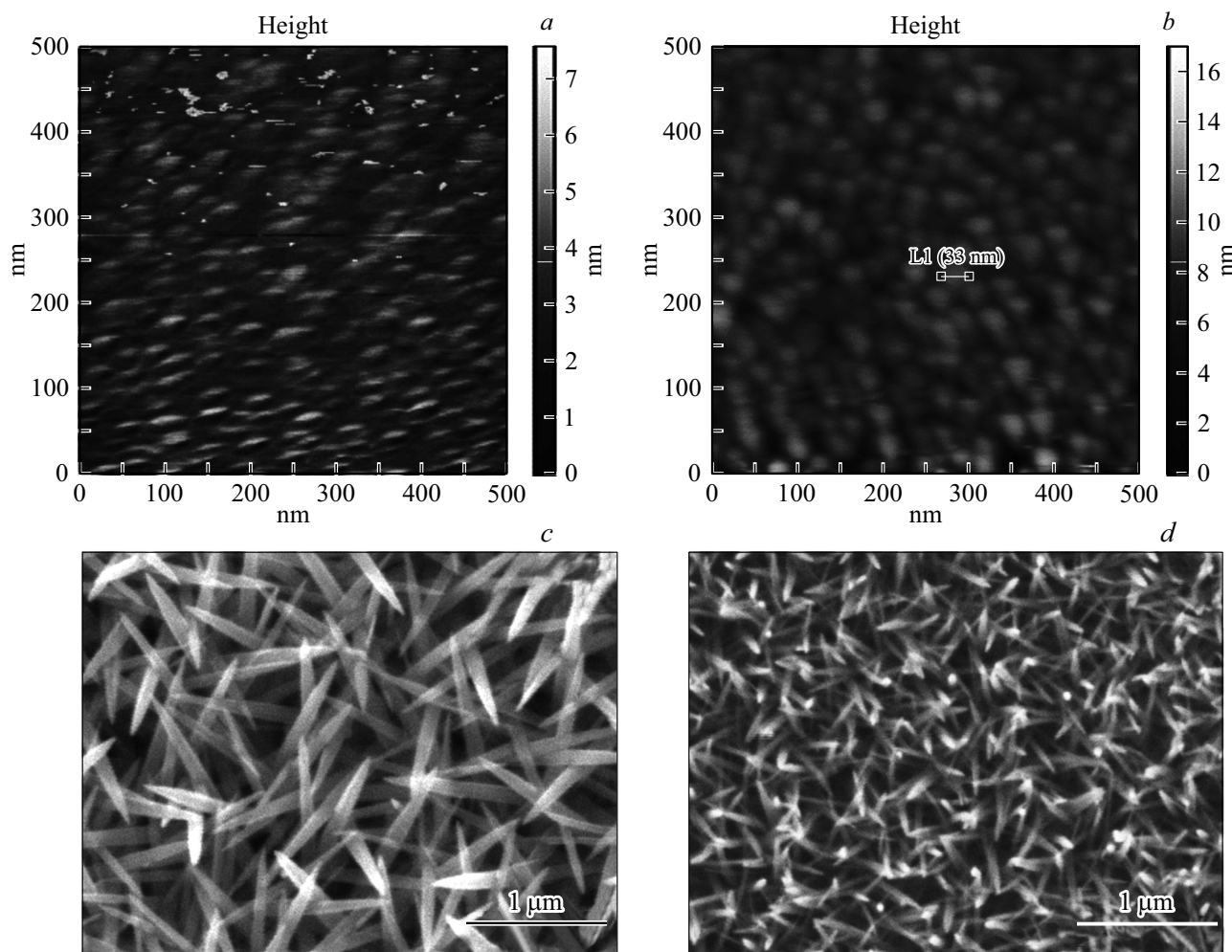


**Рис. 4.** Зависимость длины и диаметра, а также аспектного отношения наностержней оксида цинка, полученных в едином процессе низкотемпературного гидротермального синтеза. Открытый кружок — экстраполированное значение, соответствующее размерам кристаллитов затравочного слоя.

точек). Размеры нанокристаллитов затравочного слоя, определяющие значение диаметра растущего наностержня в начальные моменты роста, определялись методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 5, *b*) и соответствовали  $\sim 20$ – $30$  нм. Это хорошо согласуется также с общей тенденцией изменения диаметра растущих наностержней.

Безусловно, скорость роста наностержней в процессе гидротермального синтеза может значительно уступать скорости роста наностержней в газофазном синтезе [28,29]. Однако является достаточной для формирования покрытий из наностержней с длиной  $\sim 1$ – $2$  мкм в течение не более часа, необходимой для применения в фотовольтаических структурах с коллоидными нанокристаллами. Отсутствие операции откачки для достижения вакуума, как в газофазных методах, делает гидротермальный метод сопоставимым с газофазными по времени получения покрытий из наностержней длиной в единицы микрометров.

Из рис. 5, *a* и *b*, на которых приведены результаты АСМ затравочных слоев, видно влияние времени на сплошность покрытий, получаемых методом ультразвукового спрей-пиролиза. На рис. 5, *a* приведено АСМ-изображение несплошного покрытия при синтезе в течение 30 мин. При увеличении времени синтеза формируются сплошные покрытия. В качестве примера на рис. 5, *b* приведено АСМ-изображение затравочного слоя, синтезируемого в течение 60 мин. Из рис. 5, *b* видно, что на поверхности затравочного слоя существуют нанокристаллические области, являющиеся центрами зародышеобразования и роста наностержней оксида цинка. Полученные на данных затравочных слоях низкотемпературным гидротермальным методом покрытия из



**Рис. 5.** АСМ-изображения затравочных слоев ZnO (*a, b*), полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза, с несплошной (*a*) и сплошной структурой (*b*); РЭМ — микрофотографии покрытий из наностержней ZnO (*c, d*), полученных на несплошных (*c*) и сплошных (*d*) затравочных слоях, соответственно.

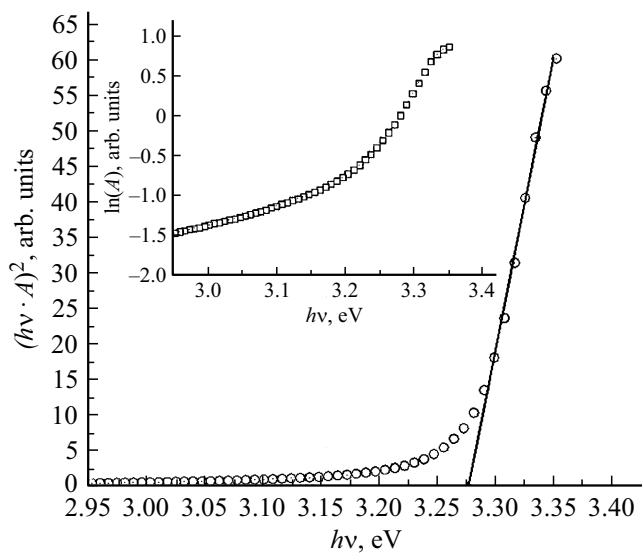
наностержней представлены на рис. 5, *c* и *d*, из которых видно, что при несплошной структуре затравочного слоя формируются покрытия из наностержней большего диаметра, что обусловлено диффузионно-лимитированным режимом формирования наностержней на подложке. Это также согласуется с результатами РЭМ на рис. 1, где диаметр наностержней оксида цинка на подложке значительно меньше, формируемых в объеме раствора.

Таким образом, изменение плотности затравочных нанокристаллитов в процессе ультразвукового спрей-пиролиза обеспечивает управление диаметром и аспектным отношением наностержней в последующем гидротермальном синтезе.

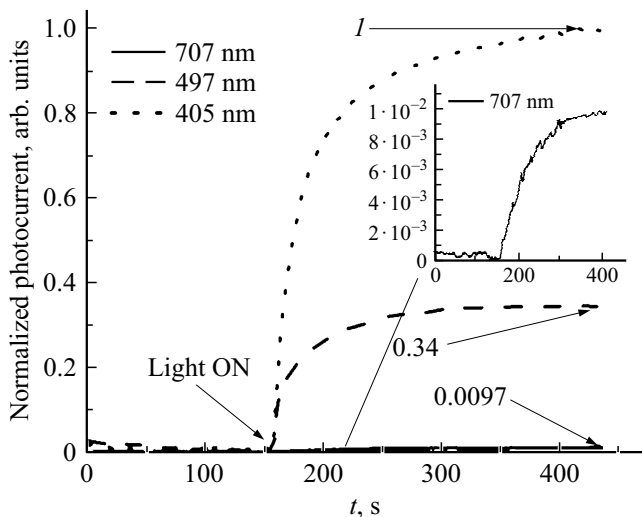
Значение ширины запрещенной зоны типичного образца наностержней оксида цинка, определенное методом Тауца, было равно  $E_g \approx 3.28$  эВ (рис. 6), что находится в хорошем согласии с литературными данными [30]. Оптическая плотность у края поглощения растет экспоненциально с увеличением энергии фотонов в соответствии с правилом Урбаха.

Несмотря на оптическую ширину запрещенной зоны, соответствующей излучению с длиной волны  $\sim 380$  нм, образцы, полученные на диэлектрической подложке со встречно-штырьевыми электродами, имеют фотоотклик на облучение в видимой части спектра. Как видно из рис. 7, время нарастания фотоотклика (от момента включения освещения до достижения 90% стационарного сигнала при освещении) образца на облучение составляет  $\sim 1.5$ – $2$  мин. Для оценки вклада в фототок процессов генерации электронно-дырочных пар при облучении в видимой части спектра, обусловленных переходами с дефектных уровней в запрещенной зоне оксида цинка, использовались узкополосные интерференционные светофильтры (405, 497, 707 нм).

Фотолюминесценцию в видимой части спектра наностержней оксида цинка, выращенных гидротермальным методом, как правило, связывают с поверхностными дефектами в виде вакансий цинка и одно-, двухзарядными вакансиями кислорода  $V_O^+$ ,  $V_O^{++}$ , с центральными значениями длин волн люминесценции зелено-желтого



**Рис. 6.** Спектр оптической плотности в координатах Тауца (и в логарифмическом масштабе, см. вставку) для типичного образца покрытия из наностержней оксида цинка, полученного низкотемпературным гидротермальным методом.



**Рис. 7.** Временные зависимости нормированного фототока через образец при облучении через узкополосные интерференционные светофильтры со значениями длин волн длиной волны в середине полосы пропускания 405, 497 и 707 нм.

цвета 483, 530, 580 нм соответственно [2]. Учитывая, что *n*-тип нелегированного ZnO связан с преобладающими вакансиями кислорода, анализ фототока при облучении микросистем из наностержней оксида цинка для возбуждения 530, 580 нм может служить методом детектирования относительной концентрации поверхностных кислородных вакансий. Этим объясняется различие значений стационарного насыщения при освещении.

Таким образом, при освещении  $\lambda = 405$  нм фототок связан как с возбуждением поверхностных состояний, так и с переходами в объеме материала, при освещении

с  $\lambda = 497$  нм основной вклад вносят только поверхностные состояния, что отражается в снижении стационарного значения фототока. При облучении  $\lambda = 707$  нм фототок незначителен, что согласуется с данными работы [2], в которой установлен широкий спектр фотолюминесценции с максимумом 580 нм и медленно спадающей интенсивностью в длинноволновую область.

Отметим, что генерация электронно-дырочных пар при облучении в видимой области спектра имеет важное значение для использования наностержней ZnO для фотокатализаторов, разлагающих органические соединения при воздействии солнечного излучения. Но в фотовольтаических структурах поверхностные дефекты существенно ухудшают вольт-амперные характеристики. В работе [15] установлено, что для увеличения напряжения холостого хода при незначительном уменьшении тока короткого замыкания могут эффективно использоваться тонкие туннельно-прозрачные пассивирующие слои. Другие авторы [31] успешно использовали методы для уменьшения дефектности поверхностных слоев наностержней за счет улучшения кристаллической структуры и уменьшения концентрации вакансий в подрешетке кислорода путем отжига на воздухе (550–600°C).

#### 4. Заключение

В работе показано, что использование двухэтапного синтеза структурированных микросистем из наностержней оксида цинка обеспечивает управление размерами и аспектным отношением отдельных наностержней и структурой микросистемы из наностержней в целом. На первом этапе формируется затравочный слой с использованием ультразвукового спрей-пиролиза. При этом выбором условий получения, возможно, является управление сплошностью слоя и размерами локальных областей активного роста наностержней. На втором этапе методом низкотемпературного гидротермального синтеза выращивается совокупность наностержней.

Установлен характер изменения диаметра наностержней и их длины в зависимости от времени синтеза.

Предложено контролировать концентрацию собственных поверхностных дефектов по фотоотклику при облучении через узкополосные интерференционные светофильтры. Обнаружено, что основным типом дефектов, предположительно, являются заряженные вакансии в подрешетке кислорода.

Предложенный комплекс методик обеспечивает контроль эффективности получения структурированных микросистем из наностержней оксида цинка как для целей фотокатализа (увеличение концентрации вакансий кислорода), так и для целей фотовольтаики (пассивация поверхностных дефектов).

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90088.



**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Список литературы**

- [1] O. Yukhnovets, A.A. Semenova, E.A. Levkevich, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov. IOP Conf. Ser. J. Phys. Conf. Ser., **993**, 012009 (2018).
- [2] Al-S. Jamal, B. Tanujjal, Al-A. Mohammed, D. Joydeep. Materials, **9**, 238 (2016).
- [3] A. Bobkov, A. Varezchnikov, I. Plugin, F. Fedorov, V. Trouillet, U. Geckle, M. Sommer, V. Go, V. Moshnikov, V. Sysoev. Sensors, **19**, 4265 (2019).
- [4] A.A. Bobkov, D.S. Mazing, A.A. Ryabko, S.S. Nalimova, A.A. Semenova, A.A. Maximov, E.A. Levkevich, V.A. Moshnikov. IEEE Int. Conf. Electron. Eng. Photonics, 219 (2018).
- [5] A.A. Бобков, А.И. Максимов, В.А. Мошников, П.А. Сомов, Е.И. Теруков. ФТП, **49**(10), 1402 (2015).
- [6] I.A. Pronin, N.V. Kaneva, A.S. Bozhinova, I.A. Averin, K.I. Papazova, D.T. Dimitrov, V.A. Moshnikov. Kinet. Catal., **55**(2), 167 (2014).
- [7] I.A. Pronin, B.V. Donkova, D.T. Dimitrov, I.A. Averin, J.A. Pencheva, V.A. Moshnikov. Semiconductors, **48**(7), 842 (2014).
- [8] D.T. Dimitrov, N.K. Nikolaev, K.I. Papazova, L.K. Krasteva, I.A. Pronin, I.A. Averin, A.S. Bojinova, A.Ts. Georgieva, N.D. Yakushova, T.V. Peshkova, A.A. Karmanov, N.V. Kaneva, V.A. Moshnikov. Appl. Surf. Sci., **392**, 95 (2017).
- [9] P. Ghamgosar, F. Rigoni, S. You, I. Dobryden, M.G. Kohan, A. Lucia, I. Concina, N. Almqvist, G. Malandrino, A. Vomiero. Nano Energ., **51**, 308 (2018).
- [10] Н.А. Лашкова, А.И. Максимов, А.А. Рябко, А.А. Бобков, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. ФТП, **50**(9), 1276 (2016).
- [11] D.H. Yeon, B.C. Mohanty, C.Y. Lee, S.M. Lee, Y.S. Cho. ACS Omega, **2**, 4894 (2017).
- [12] C.-H.M. Chuang, P.R. Brown, V. Bulović, M.G. Bawendi. Nature Mater., **13**(8), 796 (2014).
- [13] J. H. Song, S. Jeong. Nano Converg., **4**, 1 (2017).
- [14] А.А. Рябко. Вестн. НовГУ, **4**(116), 40 (2019).
- [15] S. Zang, Y. Wang, W. Su, H. Zhu, G. Li, X. Zhang, Y. Liu. Phys. Status Solidi RRL, **10**, 745 (2016).
- [16] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, E.V. Gushchina, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov. Organic Electron., **50**, 213 (2017).
- [17] D.J. Milliron. Nature Materials, **13**(8), 772 (2014).
- [18] D. Zhitomirsky, O. Voznyy, S. Hoogland, E.H. Sargent. ACS Nano, **7**(6), 5282 (2013).
- [19] R.W. Crisp, R. Callahan, O.G. Reid, D.S. Dolzhnikov, D.V. Talapin, G. Rumbles, J.M. Luther, N. Kopidakis. J. Phys. Chem. Lett., **6**(23), 4815 (2015).
- [20] В.А. Мошников, О.А. Александрова. *Наночастицы, наносистемы и их применение*. Ч. 1. Коллоидные квантовые точки (Уфа, Аэтерна, 2015).
- [21] J. Pan, A.O. El-Ballouli, L. Rollny, O. Voznyy, V.M. Burlakov, A. Goriely, E.H. Sargent, O.M. Bakr. ACS Nano, **7**(11), 10158 (2013).
- [22] S. Xu, Z.L. Wang. Nano Res, **4**(11), 1013 (2011).
- [23] S.-F. Wang, T.-Y. Tseng, Y.-R. Wang, C.-Y. Wang, H.-C. Lu, W.-L. Shih. Int. J. Appl. Ceram. Techn., **5**(5), 419 (2008).
- [24] C. Xu, P. Shin, L. Cao, D. Gao. J. Phys. Chem., **114**, 125 (2010).
- [25] А.А. Рябко, А.И. Максимов, В.А. Мошников. НовГУ, **6**(104), 42 (2017).
- [26] A.A. Semenova, O. Yukhnovets, A.I. Maximov, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, M.V. Zhukov. EAI Endorsed Trans. Energy Web, **6**(22), e5 (2019).
- [27] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan. Phys. Rev. B, **75**(16), 165202 (2007).
- [28] А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, А.Н. Грузинцев. ФТП, **47**(2), 216 (2013).
- [29] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов. ФТП, **53**(8), 1080 (2019).
- [30] Н.П. Ключко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова. ФТП, **46**(6), (2012).
- [31] Ш.З. Уролов, Р.Р. Жалолов, З.Ш. Шаймарданов, М.А. Маткосимов, А. Абдурахманов, С.С. Курбанов. Опт. и спектр., **127**(6), 999 (2019).

Редактор А.Н. Смирнов

## Two-stage synthesis of structured microsystems based on zinc oxide nanorods using ultrasonic spray pyrolysis and low-temperature hydrothermal method

A.A. Ryabko<sup>1</sup>, A.I. Maximov<sup>1</sup>, V.N. Verbitskii<sup>2</sup>, V.S. Levitskii<sup>2</sup>, V.A. Moshnikov<sup>1</sup>, E.I. Terukov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The features of a two-stage synthesis of structured microsystems based on zinc oxide nanorods using ultrasonic spray pyrolysis and a low-temperature hydrothermal method with suppression of nucleation in the bulk of the solution are presented. It is shown that the use of two-stage synthesis provides control over the size and aspect ratio of nanorods. It is proposed to control the concentration of intrinsic surface defects by measuring the photocurrent with irradiation through narrow-band interference light filters.