

## Перспективы импульсного электроосаждения иерархических наноструктур оксида цинка

© Н.П. Клочко<sup>¶</sup>, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, Г.С. Хрипунов, А.В. Копач

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,  
61002 Харьков, Украина  
Киевский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,  
03680 Киев, Украина

(Получена 1 ноября 2012 г. Принята к печати 21 ноября 2012 г.)

Исследования влияния режимов импульсного электроосаждения на структурные и субструктурные параметры, морфологию и оптические свойства массивов кристаллитов оксида цинка позволили выделить режимы, оптимальные для образования наностержней этого материала, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки: температура электролита 70–85°C, рабочий цикл 40%, частота следования импульсов 2 Гц. Размеры наностержней можно варьировать путем нагревания или охлаждения электролита в указанных выше пределах, благодаря чему мелкие наностержни могут осажаться на поверхности более крупных, формируя иерархические наноструктуры. Посредством изменения рабочего цикла модифицируется морфология поверхности массивов вплоть до образования мезопористых сетей оксида цинка, которые совместно с наностержнями ZnO способны формировать иерархические наноструктуры, обладающие большой удельной поверхностью.

### 1. Введение

Наноструктурированные слои оксида цинка (ZnO) известны в качестве объектов, используемых в таких областях, как оптоэлектроника, катализ, сенсорики и гелиоэнергетика [1–9]. В частности, наностержни (nanorods) и нанопроволоки ZnO являются альтернативой пористому диоксиду титана (TiO<sub>2</sub>) в сенсублизированных красителями гибридных солнечных элементах (dye sensitized solar cells, DSSC) [1,2,9]. Несмотря на то что в настоящее время конструкция стандартных гибридных солнечных элементов (СЭ) основаны на мезопористых сетях из спеченных нанокристаллов диоксида титана, замена этих сетей на одномерные наноструктуры ZnO обещает увеличение эффективности СЭ, поскольку таким способом обеспечивается снижение количества границ зерен, что уменьшает плотность электронных ловушек в широкозонных полупроводниковых фотоанодах. Помимо этого, поскольку подвижность электронов в ZnO на 2–3 порядка выше, чем в анатазе TiO<sub>2</sub> [2], потенциальными преимуществами оксида цинка в конструкциях гибридных солнечных элементов будут не только быстрый перенос электронов, но и эффективные сбор и передача носителей заряда. В то же время массивы одномерных нанокристаллов оксида цинка имеют существенный недостаток в виде их невысокой удельной поверхности по сравнению с наноструктурами TiO<sub>2</sub> [1], из-за чего снижается количество адсорбированного красителя-сенсублизатора, что закономерно приводит к уменьшению эффективности преобразования солнечной энергии в гибридных СЭ. Одним из наиболее продуктивных путей увеличения удельной поверхности массивов одномерных нанокристаллов ZnO для повышения иммобилизации красителя на фотоанодах и для обеспечения быстрого собирания

носителей заряда является создание многомасштабных иерархических наноструктур этого материала. Иерархический подход состоит в комбинировании одномерных (1D) наноструктур оксида цинка с его еще более мелкими наночастицами или с нанопористыми слоями ZnO [2,10]. В работе [10] представлен синтез разнообразных иерархических наноструктур оксида цинка, изготовленных методом вакуумной конденсации смеси порошков оксида цинка и графита при температурах ~ 1000°C. Однако, как сообщают сами авторы [10], в результате такого синтеза одновременно образуются смеси различных наноструктур с сильно различающейся морфологией. Для контролируемого выращивания иерархических наноструктур оксида цинка методом электрохимического катодного осаждения при температурах ниже 100°C из водных растворов в работе [2] было предложено проводить электроосаждение ZnO при постоянном катодном потенциале на вращающиеся катоды-подложки в две стадии, т.е. со сменой составов электролитических ванн. Как показали более ранние наши исследования [11], метод импульсного электрохимического осаждения позволяет выращивать одномерные наноструктуры оксида цинка без вращения катода. В [11] нами была выявлена возможность изготовления массивов нитевидных нанокристаллов ZnO различной геометрической формы, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, путем изменения частоты импульсов катодного потенциала. В настоящей работе в качестве первого этапа исследований по созданию иерархических наноструктур ZnO анализируется возможность управления морфологией электроосажденных массивов кристаллитов оксида цинка в одной и той же гальванической ванне путем варьирования режимов катодного импульсного электрохимического осаждения ZnO без вращения подложек и изменения состава электролитов.

<sup>¶</sup> E-mail: klochko\_np@mail.ru

## 2. Методика эксперимента

Изготовление массивов кристаллитов оксида цинка выполняли методом катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке с перемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.05 М  $Zn(NO_3)_2$  и 0.1 М  $NaNO_3$ . В качестве подложек (катодов, или рабочих электродов) использовали стеклянные пластины, покрытые прозрачными электропроводящими слоями легированного фтором оксида олова ( $SnO_2 : F$ , или FTO) фирмы Pilkington, USA. Противэлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод  $Ag/AgCl$ . С помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного программатором ПР-8, для осуществления импульсного электролиза на подложку-катод подавали прямоугольные импульсы потенциала, так что нижний предел катодного потенциала относительно электрода сравнения составлял  $U_{off} = -0.8$  В, а верхний предел был  $U_{on} = -1.4$  В (потенциалы приведены относительно электрода сравнения  $Ag/AgCl$ ). Таким образом, амплитуда изменения потенциала катода при импульсном электролизе составляла 0.6 В. Параметры импульсного электроосаждения определяли в соответствии с [12]. Рабочий цикл (duty cycle, Dc) рассчитывали по формуле

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

где  $T_{on}$  — время при потенциале катода  $U_{on}$ ,  $T_{off}$  — время при потенциале катода  $U_{off}$ ,  $f$  — частота, т.е. величина, обратная времени цикла  $T_c$ ,

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

При электроосаждении каждого отдельного образца в течение 1 ч частота импульсов  $f$  сохранялась постоянной и находилась в пределах от 2 Гц до 1 кГц.

Исследование оптических свойств осажденных слоев оксида цинка осуществлялось в спектральном диапазоне 350–850 нм с помощью спектрофотометра СФ-46. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров коэффициента оптического пропускания  $T$  использовали подложки FTO/стекло фирмы Pilkington, USA. Оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g$  слоев оксида цинка определяли посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости  $[-\ln(T)hv]^2$  от энергии фотона  $hv$  аналогично тому, как это выполнялось в [11]. Разупорядочение структуры электроосажденных слоев оксида цинка оценивали по величине энергии Урбаха  $E_0$ , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости  $\ln[-\ln(T)]$  от  $hv$ , согласно [11].

С целью анализа структурных и субструктурных параметров слоев ZnO рентгеновские спектры регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН-4 в излучении  $CoK_\alpha$  (длина волны  $\lambda_{CoK_\alpha} = 1.7889$  Å). Сканирование

осуществлялось при фокусировке по Брэггу–Брентано ( $\theta-2\theta$ ). Обработка полученных рентгеновских дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета  $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$  и др.), а также расчет параметров профиля дифракционных линий выполнялись с помощью программ New\_Profile v.3.4 (486) и OriginPro v.7.5 [11]. Наличие кристаллических фаз выявлялось путем сравнения данных экспериментальных рентгеновских дифрактограмм с базой эталонных данных JCPDS с помощью программы PCPDFWIN v.1.30. Оценка областей когерентного рассеяния (coherent-scattering region, CSR) и величин микронапряжений  $\Delta d/d$  (где  $d$  — период кристаллической решетки согласно JCPDS,  $\Delta d$  — разность экспериментального и эталонного значений периода кристаллической решетки) в массивах кристаллитов оксида цинка проводилась путем анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов, с учетом наличия инструментального уширения, методом аппроксимаций Вильямсона–Холла, как это было описано в [11]. Параметры кристаллической решетки  $a$  и  $c$  гексагональной фазы оксида цинка рассчитывали по положению двух последних проиндексированных линий рентгеновских дифрактограмм. Для исследования текстуры электроосажденных слоев оксида цинка по методике, описанной в [11], использовали значения интегральных интенсивностей дифрактометрических пиков.

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

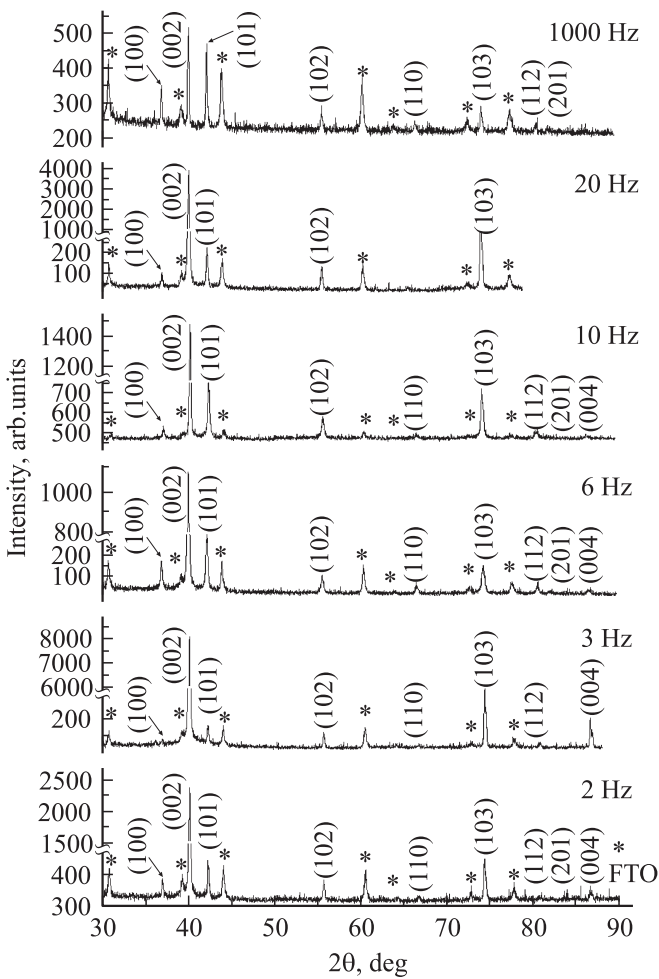
## 3. Экспериментальные результаты

### 3.1. Влияние частоты импульсов на структуру и оптические свойства массивов нанокристаллов ZnO

Анализ рентгеновских дифрактограмм электроосажденных массивов кристаллитов оксида цинка позволил заключить, что все они имели однофазную гексагональную структуру ZnO модификации вюрцит (JCPDS 36-1451). Исследования влияния частоты следования импульсов потенциала катода  $f$  на структурные и субструктурные параметры ZnO выявили (рис. 1, табл. 1), что частота импульсов не оказывала заметного влияния на величины параметров кристаллических решеток, на размер кристаллитов и на микронапряжения в массивах кристаллитов оксида цинка. Малые области когерентного рассеяния проявились в уширении дифракционных пиков на рис. 1. Расчеты показали, что все электроосажденные слои оксида цинка были нанокристаллическими (их области когерентного рассеяния не превышали десятков или сотен нанометров), характеризовались немного увеличенными параметрами кристаллических решеток по сравнению с эталонным ZnO (в соответствии с JCPDS 36-1451  $a = 3.250$  Å,  $c = 5.207$  Å) и незначительными микронапряжениями

**Таблица 1.** Структурные и субструктурные характеристики электроосажденных массивов кристаллитов ZnO

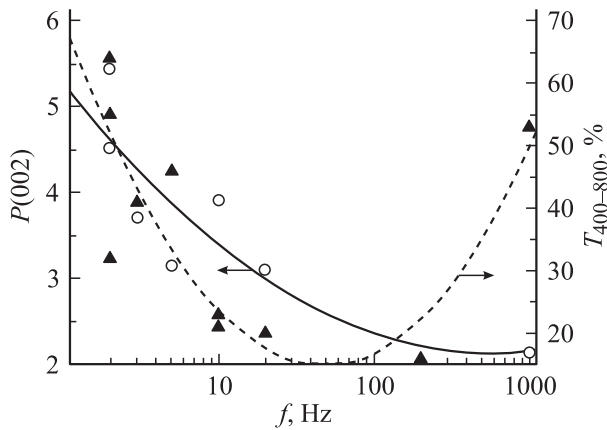
Параметры электроосаждения			Полосная плотность $P(hkl)$	CSR, нм	$10^3 \Delta d/d$	Период решетки, Å	
$t, ^\circ\text{C}$	$f, \text{Гц}$	Dc, %				$a$	$c$
60	1000	40	(002) — 2.13	60–100	0.3–0.6	3.253	5.215
70	20	40	(002) — 3.12	73–163	0.3–0.6	3.253	5.220
70	10	40	(002) — 3.39	40–75	0.9–1.4	3.257	5.218
70	6	40	(002) — 4.91	73–150	0.1–0.8	3.258	5.215
70	3	40	(002) — 5.27	> 200	–	3.259	5.217
70	2	40	(002) — 5.43	60–80	0.5–0.8	3.256	5.215
50	2	60	(100) — 1.35; (102) — 1.33	20–30	0.9–1.9	3.258	5.211
30	2	60	(002) — 2.14; (100) — 1.52	20–30	1.3–2.4	3.259	5.217
60	2	60	(102) — 1.90; (103) — 1.71	40–70	0.6–1.1	3.255	5.218
85	2	40	(002) — 4.00	60–100	0.2–0.4	3.256	5.213
70	2	20	(002) — 3.21	65–105	0.3–0.5	3.256	5.214
70	2	60	(002) — 1.53; (102) — 1.51	60–100	1.2–1.6	3.259	5.220
70	2	80	(002) — 3.21	40–65	0.3–1.1	3.257	5.212



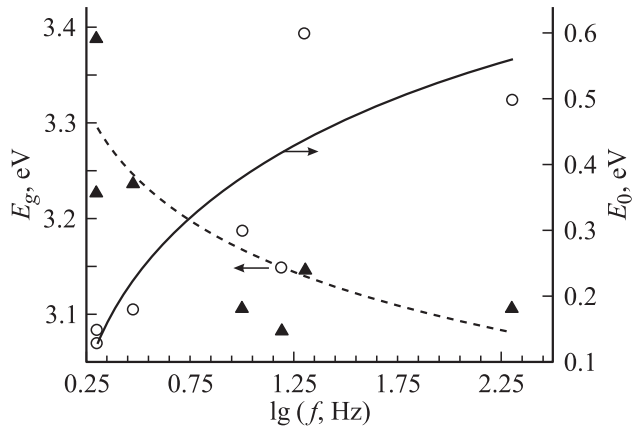
**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы массивов кристаллитов ZnO, осажденных на подложки FTO/стекло при  $t = 70^\circ\text{C}$ , Dc = 40% и различных частотах  $f$ .

сжатия. К сожалению, для образца, осажденного при частоте  $f = 3 \text{ Гц}$ , оказалось невозможным использовать метод аппроксимаций для разделения размерного и деформационного вкладов в уширение дифракционных максимумов, поскольку рассчитанные величины CSR превышали значения, допустимые в пределах данного метода. Поэтому в табл. 1 для него отсутствуют данные о микронапряжениях и CSR. Увеличение частоты импульсов выше 2 Гц приводило к нарушению текстуры в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Данная текстура проявлялась на дифрактограммах (рис. 1) интенсивными пиками, соответствующими плоскостям (002) и (004). На рис. 2 показано, как с ростом  $f$  снижается полосная плотность  $P(002)$  в слоях ZnO. Ранее в [11] нами было показано, что при частотах ниже 2 Гц также наблюдается нарушение текстуры в направлении  $\langle 001 \rangle$ , регистрируемое в виде уменьшения  $P(002)$ .

Анализ зависимости оптических свойств осажденных слоев оксида цинка от частоты импульсов катодного потенциала выявил (рис. 2), что в диапазоне  $f = 2\text{--}200 \text{ Гц}$  прозрачность ZnO в видимой области с ростом частоты снижается. При дальнейшем увеличении  $f$  до 1 кГц массивы кристаллитов становятся аномально прозрачными, однако объясняется это не совершенством их кристаллической структуры, а пониженной толщиной выращенных при больших частотах слоев оксида цинка, подтверждаемой малой интенсивностью дифракционных пиков на рис. 1, поскольку, в соответствии с [13], в режимах электроосаждения при высоких частотах большая часть электрического заряда, прошедшего через электролит, расходуется не на фарадеевские процессы окисления на аноде и восстановления на катоде, а на перезарядку электродных двойных электрических слоев. Увеличение частоты импульсов потенциала выше 2 Гц вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g$  и увеличение энергии Урбаха  $E_0$  (рис. 3), т.е. этот полупроводниковый материал становится более узкозонным



**Рис. 2.** Зависимости от частоты импульсов  $f$  полюсной плотности,  $P(002)$  и усредненного коэффициента оптического пропускания в видимом диапазоне,  $T_{400-800}$ , массивов кристаллитов ZnO, осажденных при  $t = 70^\circ\text{C}$  и  $Dc = 40\%$ .



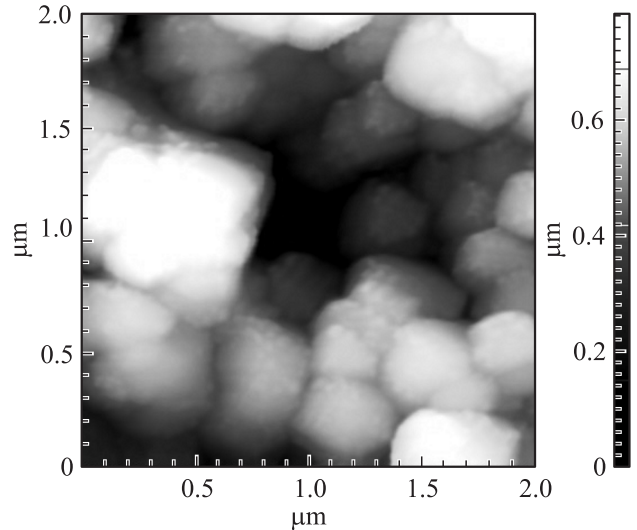
**Рис. 3.** Зависимости от частоты импульсов  $f$  ширины запрещенной зоны  $E_g$  и энергии Урбаха  $E_0$  слоев ZnO, осажденных при  $t = 70^\circ\text{C}$  и  $Dc = 40\%$ .

и более разупорядоченным. Поскольку для использования в гибридных солнечных элементах рекомендуется применять как можно более прозрачные в видимой области спектра одномерные наноструктуры, образованные наноразмерными монокристаллами, хорошо текстурированными в направлении  $\langle 001 \rangle$  [2,9], в дальнейшем мы подвергали исследованиям массивы кристаллитов ZnO, осажденные при частоте импульсов потенциала катода  $f = 2$  Гц.

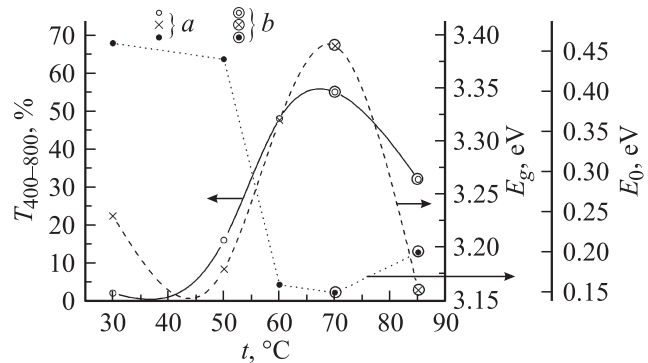
### 3.2. Зависимость морфологии наноструктур ZnO от температуры электролита и от величины рабочего цикла

Импульсное электроосаждение оксида цинка при температурах ниже  $60^\circ\text{C}$  не обеспечивало формирования хорошо структурированных массивов кристаллитов. Изготовленный методом атомно-силовой микроскопии снимок (рис. 4) показывает выращенные при температуре

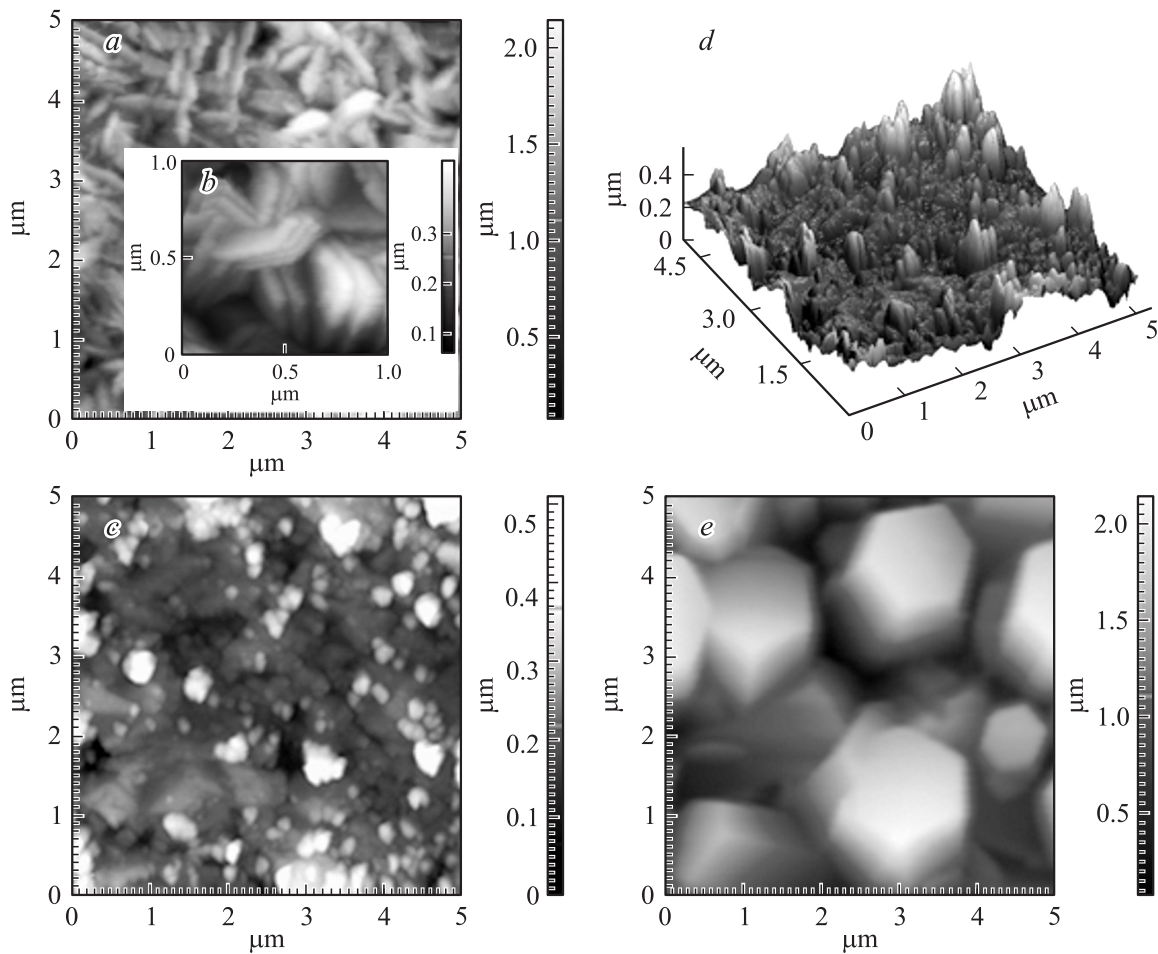
электролита  $50^\circ\text{C}$  беспорядочно расположенные сфероидальные образования диаметром  $200-600$  нм. Рентгеновские дифрактометрические исследования показали (табл. 1), что такой слой ZnO сформирован нанокристаллитами с очень малыми областями когерентного рассеяния ( $CSR = 20-30$  нм) и не имеет текстуры, т.е. в нем очень мелкие нанокристаллиты беспорядочным образом слеплены в довольно крупные „комья“. Коэффициент оптического пропускания в видимой области спектра для электроосажденного при температуре  $50^\circ\text{C}$  образца не превышал 29%, ширина запрещенной зоны была небольшой,  $E_g = 3.18$  эВ, а служащая критерием разупорядоченности кристаллической структуры энергия Урбаха, напротив, аномально высокой,  $E_0 = 0.44$  эВ (рис. 5). В случае, когда температура электролита была только  $30^\circ\text{C}$ , слой ZnO был не только практически нетекстурированным, но характеризовался наличием относительно больших микронапряжений (табл. 1), его



**Рис. 4.** АСМ-снимок поверхности слоя ZnO, осажденного при  $t = 50^\circ\text{C}$ ,  $Dc = 60\%$  и  $f = 2$  Гц.



**Рис. 5.** Зависимости от температуры электролита  $t$  усредненного коэффициента оптического пропускания в видимом диапазоне,  $T_{400-800}$ , ширины запрещенной зоны,  $E_g$ , и энергии Урбаха,  $E_0$ , слоев ZnO, осажденных при  $f = 2$  Гц,  $Dc = 60$  (a) и  $40\%$  (b).



**Рис. 6.** АСМ-снимки поверхности слоев ZnO, осажденных при различных температурах электролита  $t = 60$  (a, b),  $70$  (c, d),  $85^\circ\text{C}$  (e).  $f = 2$  Гц; Dc =  $60$  (a, b),  $40\%$  (c, d, e).

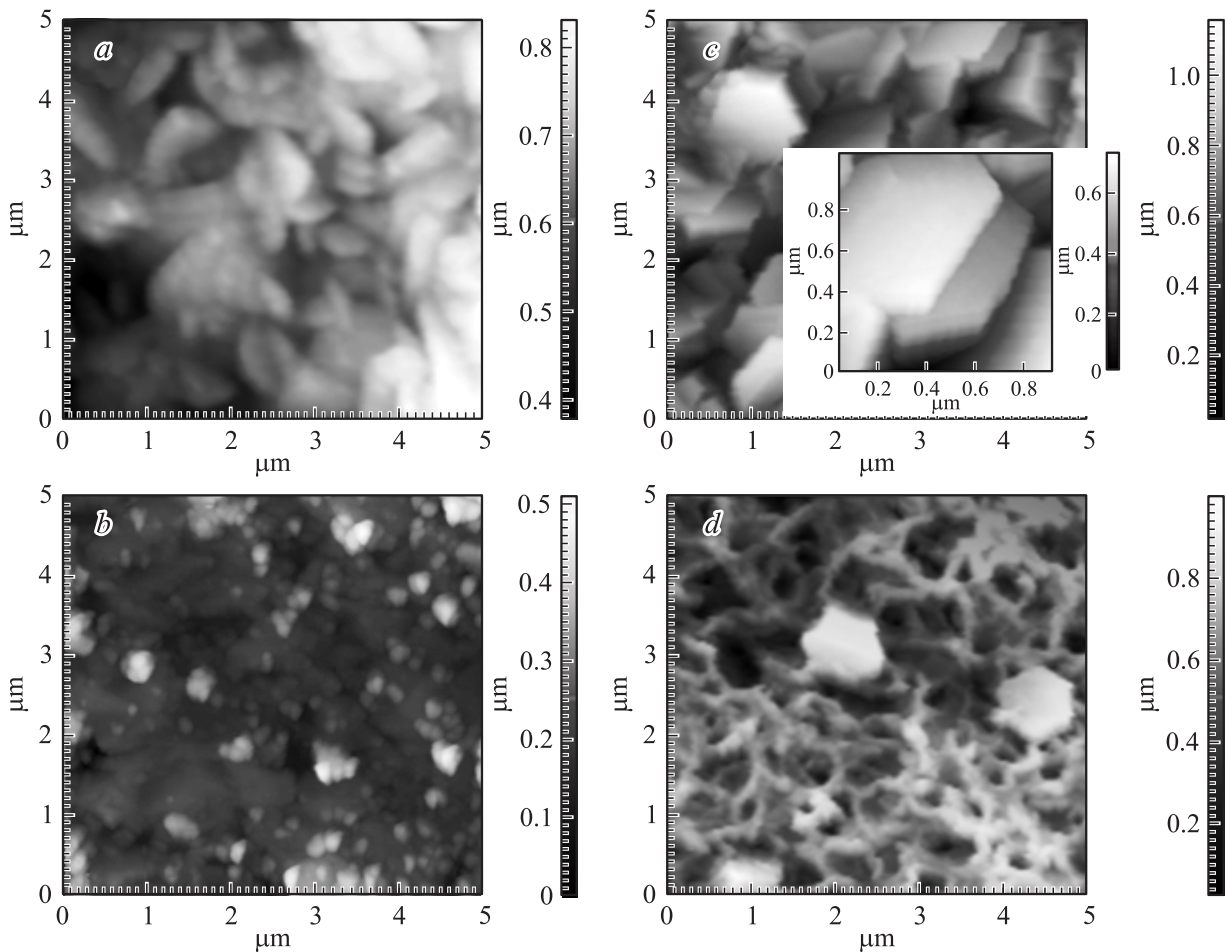
прозрачность не превышала 3%,  $E_g$  составляла 3.23 эВ, а  $E_0$  равнялась 0.46 эВ (рис. 5). Увеличение температуры электролита в диапазоне от  $t = 60$  до  $85^\circ\text{C}$  приводило к росту областей когерентного рассеяния и к текстурированию массивов кристаллитов оксида цинка (табл. 1). При этом образец, выращенный при  $t = 60^\circ\text{C}$ , был очень слабо текстурирован в направлениях  $\langle 102 \rangle$  и  $\langle 103 \rangle$ , что проявилось в его морфологических особенностях, которые можно видеть на АСМ-снимках, представленных на рис. 6, a, b. Массивы оксида цинка, осажденные при  $t = 70$  и  $85^\circ\text{C}$ , показанные на рис. 6, c, d и 6, e соответственно, состояли из наностержней, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки, поскольку имели совершенную текстуру в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Как можно видеть на рис. 6, наностержни укрупнялись с ростом температуры электролита, диаметр их шестигольных оснований увеличивался от 100 нм ( $t = 70^\circ\text{C}$ ) до 1.5 мкм ( $t = 85^\circ\text{C}$ ). Анализ оптических свойств электроосажденных слоев ZnO показал (рис. 5), что в интервале температур электролита  $t = 30\text{--}70^\circ\text{C}$  наблюдается рост прозрачности, увеличение оптической ширины запрещенной зоны и уменьшение энергии Урбаха, однако

в случае нагрева электролита до  $t = 85^\circ\text{C}$  уменьшается прозрачность слоя оксида цинка, материал становится более узкозонным и разупорядоченным.

Для влияния на морфологию электроосажденных слоев оксида цинка мы использовали не только изменение температуры электролита, но и такой фактор, как рабочий цикл. Оказалось, что при одной и той же температуре электролита  $t = 70^\circ\text{C}$  можно за счет изменения рабочего цикла изменять текстуру, размер областей когерентного рассеяния (табл. 1) и в целом морфологию осажденных массивов кристаллитов оксида

**Таблица 2.** Оптические характеристики слоев ZnO

Параметры электроосаждения			$T_{400-800}, \%$	$E_g, \text{эВ}$	$E_0, \text{эВ}$
$t, ^\circ\text{C}$	$f, \text{Гц}$	Dc, %			
70	2	20	68	3.38	0.14
		40	55	3.39	0.15
		60	20	3.18	0.42
		80	16	3.18	0.44



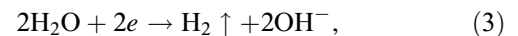
**Рис. 7.** АСМ-снимки поверхности слоев ZnO, осажденных при  $f = 2$  Гц,  $t = 70^\circ\text{C}$  и рабочих циклах  $D_c = 20$  (a), 40 (b), 60 (c), 80% (d).

цинка (рис. 7). Из табл. 2 видно, что с точки зрения оптических свойств предпочтительны малые величины рабочего цикла,  $D_c = 20\text{--}40\%$ . Результаты АСМ-исследований, приведенные на рис. 7, показывают возможность изменения в широких пределах морфологических особенностей массивов кристаллитов оксида цинка, благодаря чему, например, при  $D_c = 20\%$  образуются „листочки“ диаметром до 1 мкм и толщиной до 100 нм (рис. 7, a), при  $D_c = 40\%$  вырастают ориентированные перпендикулярно плоскости подложки нанострежни оксида цинка диаметром 100 нм (рис. 7, b), при  $D_c = 60\%$  образуются стопки двухмерных шестиугольных нанопластинок толщиной до 50 нм и диаметром 600–1000 нм (рис. 7, c), а при  $D_c = 80\%$  формируются трехмерные сети этого материала с толщиной перегородок 100 нм и диаметром шестиугольных ячеек 200–600 нм (рис. 7, d).

#### 4. Обсуждение

Как ранее было показано нами в [11], особенность импульсного катодного электроосаждения массивов кри-

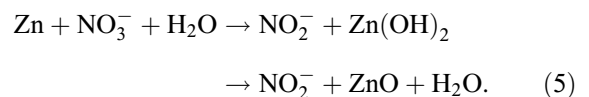
сталлитов оксида цинка состоит в возможности осуществления режима, когда при менее отрицательном катодном потенциале  $U_{\text{off}}$  восстанавливаются нитрат-ионы с образованием гидроксильных групп, взаимодействие которых с катионами цинка в прикатодной области приводит к образованию ZnO, а при более отрицательном потенциале катода  $U_{\text{on}}$  не только более интенсивно идут вышеперечисленные процессы, но, кроме того, происходит восстановление воды с выделением водорода,



и восстановление ионов цинка,



за которым при  $U_{\text{off}}$  следует гетерогенная химическая реакция, приводящая к формированию дополнительного количества оксида цинка:



Ранее [11,14] нами было доказано также, что для преимущественного роста кристаллитов оксида цинка модификации вюрцит в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, т.е. вдоль оси  $c$ , необходимо устранять адсорбцию на плоскости (002) газообразных веществ, в частности пузырьков водорода, образуемых в ходе электрохимического катодного осаждения ZnO. В настоящей работе с помощью рентгеновских дифрактометрических и оптических исследований удалось показать, что таким требованиям отвечает частота импульсов потенциала  $f = 2$  Гц, которая благоприятствует электроосаждению слоев с совершенной текстурой в направлении (001), высокой прозрачностью и приемлемыми оптическими характеристиками ZnO в видимой области спектра, что, вероятно, связано с быстрой десорбцией газообразных продуктов реакции в процессе электроосаждения. Результаты исследований, представленные в настоящей работе, показали также, что с целью обеспечения десорбции газов с поверхности растущих кристаллитов оксида цинка для формирования текстурированных в направлении (001) наностержней ZnO электролит следует нагревать до температур не менее  $70^\circ\text{C}$ . При этом, чем сильнее нагрет электролит, тем крупнее формируемые одномерные наноструктуры, что объясняется ускорением диффузии и интенсификацией электрохимических процессов с повышением температуры. С другой стороны, это означает, что посредством охлаждения электролита в процессе электроосаждения от  $85$  до  $70^\circ\text{C}$  можно выращивать на поверхности крупных наностержней мелкие наностержни оксида цинка, а при дальнейшем снижении температуры электролита до  $60^\circ\text{C}$  формировать на поверхности наностержней тонкие (толщиной  $100$  нм) слоистые шестиугольные пластинки, как на рис. 6,  $b$ , и таким образом создавать иерархические наноструктуры.

Еще одним инструментом, позволяющим управлять морфологией поверхности массивов кристаллитов оксида цинка для создания иерархических наноструктур, оказался рабочий цикл, поскольку за счет управления длительностью  $T_{\text{on}}$  и  $T_{\text{off}}$  регулируются электрохимические и диффузионные стадии, из которых состоит процесс электрохимического выращивания массивов кристаллитов оксида цинка в импульсном режиме. Например, наши исследования показали, в частности, что наностержни могут быть сформированы только при  $Dc = 40\%$ , а структуры с большой удельной поверхностью в виде мезопористых сетей, как на рис. 7,  $d$ , образуются при  $Dc = 80\%$ . Следовательно, с помощью простого и доступного приема, а именно путем изменения режима электроосаждения с помощью программатора, которым укомплектован потенциостат, поверхность наностержней ZnO можно „обволакивать“ мезопористыми сетями того же материала, прочно связанными с наностержнями как механически, так и электрически, и таким способом на основе наностержней оксида цинка формировать иерархические наноструктуры.

## 5. Заключение

Исследования влияния режимов импульсного электроосаждения на структурные и субструктурные параметры, морфологию и оптические свойства массивов кристаллитов оксида цинка позволили выделить режимы, оптимальные для образования наностержней этого материала, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки: температура электролита  $t = 70\text{--}85^\circ\text{C}$ , рабочий цикл  $Dc = 40\%$ , частота следования импульсов  $f = 2$  Гц. Было обнаружено, что размеры наностержней можно варьировать путем нагревания или охлаждения электролита в указанных выше пределах, благодаря чему, в частности, мелкие наностержни могут осажаться на поверхности более крупных, формируя тем самым иерархические наноструктуры. Помимо этого, посредством изменения рабочего цикла в сторону больших и меньших значений можно модифицировать морфологию поверхности массивов вплоть до выращивания мезопористых сетей оксида цинка, которые совместно с наностержнями ZnO будут формировать обладающие большой удельной поверхностью иерархические наноструктуры этого материала.

## Список литературы

- [1] A. Wagner, A. Behrends, A. Waag, A. Bakin. *Thin Sol. Films*, **520**, 4637 (2012).
- [2] V.-M. Guérin, J. Rathousky, Th. Rauporté. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **102**, 8 (2012).
- [3] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich. *Appl. Surf. Sci.*, **156**, 1895 (2010).
- [4] J. Chen, H. Ye, L. Aé, Y. Tang, D. Kieven, T. Rissom, J. Neuendorf, M.Ch. Lux-Steiner. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **95**, 1437 (2011).
- [5] T. Singh, D.K. Pandya, R. Singh. *Thin Sol. Films*, **520**, 4646 (2012).
- [6] S. Fernández. O.de Abril, F.B. Naranjo, J.J. Gandia. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **95**, 2281 (2011).
- [7] R. Thangavel, Y.-C. Chang. *Thin Sol. Films*, **520**, 2589 (2012).
- [8] J.-W. Chen, D.-C. Perng, J.-F. Fang. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **95**, 2471 (2011).
- [9] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporté. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **211**, 65 (2010).
- [10] J.Y. Lao, J.Y. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren. *J. Mater. Chem.*, **14**, 770 (2004).
- [11] Н.П. Ключко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **46**, 845 (2012).
- [12] В.Р. Копач, Н.П. Ключко, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, Е. С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *Техн. электродинамика. Силовая электроника и энергоэффективность*, (2012) ч. 2, с. 204.
- [13] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanum. *Electrochim. Acta*, **53**, 3313 (2008).

- [14] G. Khrypunov, N. Klochko, N. Volkova, V. Kopach, V. Lyubov, K. Klepikova. *World Renewable Energy Congress* (Linköping, Sweden, 2011) 1002PV.

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Prospects of pulse electrodeposited zinc oxide hierarchical nanostructures**

*N.P. Klochko, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk,  
V.R. Kopach, E.S. Klepikova, V.M. Lyubov,  
G.S. Khrypunov, A.V. Kopach*

National Technical University  
„Kharkiv Polytechnic Institute“,  
61002 Kharkiv, Ukraine  
National Taras Shevchenko University,  
03680 Kyiv, Ukraine

**Abstract** Studies of effects of the pulse electrodeposition regimes on structural and substructural parameters, morphology and optical properties of zinc oxide crystallite arrays made it possible to identify modes that are optimal for the formation nanorods of this material oriented perpendicular to the substrate surface: the bath temperature 70–85°C, duty cycle 40%, the pulse frequency 2 Hz. The nanorods sizes can be varied by heating or cooling of the electrolyte in the above-mentioned range, small nanorods can be deposited on the surface of larger ones and thus hierarchical nanostructures are formed. By changing the duty cycle, the surface morphology of arrays is modified up to the formation of zinc oxide mesoporous networks which together with ZnO nanorods can form hierarchical nanostructures with large specific surface areas.