

# Управляемый рост одномерных наноструктур оксида цинка в режиме импульсного электролиза

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

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
61002 Харьков, Украина

\* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
03680 Киев, Украина

(Получена 15 ноября 2011 г. Принята к печати 21 ноября 2011 г.)

Наноструктуры оксида цинка являются объектом исследований в области оптоэлектроники, гелиоэнергетики, наносенсорики и катализа. С целью осуществления управляемого роста одномерных субмикрометровых структур оксида цинка в режиме импульсного электроосаждения методами рентгеновской дифрактометрии, оптической спектрофотометрии и атомной силовой микроскопии определено влияние параметров импульсного электролиза на морфологию слоев ZnO, их оптические свойства, структурные и субструктурные характеристики. Выявлена возможность изготовления массивов нитевидных нанокристаллов ZnO различной геометрической формы, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, путем варьирования частоты импульсов потенциала катода-подложки.

## 1. Введение

Благодаря своим уникальным оптическим и электрофизическим свойствам, а также склонности к образованию нитевидных одномерных (1D) субмикрометровых структур, а именно нанопроволок, наностержней, нанолент и нанотрубок оксид цинка (ZnO) является объектом интенсивных исследований ученых, работающих в области оптоэлектроники, гелиоэнергетики, наносенсорики и катализа. Наряду с такими дорогостоящими методами изготовления нитевидных кристаллов оксида цинка, как взрывное лазерное напыление [1] и высокочастотное вакуумное распыление [2], все больший интерес вызывают высокопроизводительные и недорогие химические [3] и физико-химические методы, среди которых наиболее популярно электрохимическое катодное осаждение массивов нанокристаллитов ZnO на электропроводящие подложки из водных растворов [4–11]. Объясняется успех метода электроосаждения тем обстоятельством, что его использование для изготовления наноструктур оксида цинка сочетает в себе такие преимущества, как простота технологического оборудования и пригодность для массового производства, с управляемостью процессом, что очень важно при изготовлении оптоэлектронных приборов, газовых наносенсоров, органических солнечных элементов и гибридных фотоэлектрических преобразователей (DSSC). С целью придания наноструктурам ZnO необходимой морфологии ученые широко исследуют влияние потенциала катода [4], состава электролита [10], температуры и времени осаждения, присутствия в растворе разнообразных органических добавок и комплексонов [5,6], последующих гидротермальных обработок [7], отжига [11] и даже гравитации [9] на структуру и свойства выращиваемых массивов субмикрометровых элементов оксида цинка. При этом процесс электролиза

осуществляется в потенциостатических условиях, т.е. при постоянном потенциале катода, и только в редких работах обращаются к электроосаждению в условиях импульсного изменения потенциала катода. Например, авторы [8] применяли импульсное электроосаждение для изготовления нанопроволок оксида цинка, легированных медью и марганцем, однако акцент делался не столько на морфологию поверхности, сколько на управление посредством импульсного режима электролиза содержанием в ZnO легирующих добавок. Вместе с тем более ранние наши исследования катодного электроосаждения диселенида меди и индия [12] выявили, что именно импульсный электролиз может обеспечить управляемый рост полупроводниковых наноструктур без угрозы их загрязнения органическими или иными примесями из электролита. Впоследствии в работе [13] нами было показано, что для преимущественного роста массивов нанокристаллов оксида цинка модификации вюрцита в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, т.е. вдоль кристаллографической оси *C*, необходимо устранить адсорбцию на плоскости (001) газообразного водорода, образующегося в ходе электрохимического катодного осаждения ZnO, что достигается при импульсном электролизе с прямоугольной формой импульсов катодного потенциала. Целью настоящего исследования стало определение влияния параметров импульсного электролиза на морфологию слоев ZnO, их структурные параметры и оптические свойства для осуществления в режиме импульсного электроосаждения управляемого роста одномерных субмикрометровых структур оксида цинка.

## 2. Методика эксперимента

Изготовление массивов наноэлементов оксида цинка выполняли методом катодного электрохимического осаждения в трехэлектродной электрохимической ячейке

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

с перемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.05 M  $Zn(NO_3)_2$  и 0.1 M  $NaNO_3$ , при температуре 70°C. 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. Противозлектродом 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 потенциостатического режима электроосаждения поддерживали постоянным потенциал катода  $U = -1.1$  В (здесь и далее потенциалы приводятся относительно хлорсеребряного электрода). Методом импульсного электролиза образцы изготавливались путем подачи на подложку-катод прямоугольных импульсов потенциала, так что нижний предел потенциала составлял  $U_{off} = -0.8$  В, а верхний предел равнялся  $U_{on} = -1.4$  В. Таким образом, амплитуда изменения потенциала катода при импульсном электролизе составляла 0.6 В. Сквозность импульсов (pulse ratio)  $Q$ , т.е. отношение суммарной длительности импульса и паузы к длительности импульса, во всех случаях равнялась 2.5. При электроосаждении каждого отдельного образца в течение 1 ч частота импульсов  $f$  сохранялась постоянной и находилась в пределах от 1 до 200 Гц.

Исследование оптических свойств массивов нанокристаллитов 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, используя соотношение [14]

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (1)$$

где  $A$  — константа, которая зависит от эффективной массы носителей заряда в материале,  $h\nu$  — энергия оптических квантов,  $\alpha$  — коэффициент поглощения слоя полупроводника толщиной  $d_0$ ,  $\alpha = -(1/d_0) \ln T$ ,  $n$  — показатель степени, определяемый механизмом поглощения фотонов в полупроводнике.

Ширину запрещенной зоны прямозонного полупроводника, каким является  $ZnO$  [14], определяли экстраполяцией линейного участка зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$  на ось энергий, а если толщину слоя оксида цинка установить было сложно, как, например, в случае формирования одномерных нанокристаллов,  $E_g$  определяли в соответствии с [5] посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости  $[(-\ln T)h\nu]^2$  от  $h\nu$ .

Разупорядочение структуры электроосажденных слоев оксида цинка оценивали, согласно [15], по величине энергии Урбаха  $E_0$ , исходя из того, что коэффициент

поглощения вблизи запрещенной зоны характеризуется экспоненциальной зависимостью от энергии фотонов:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right), \quad (2)$$

где  $\alpha_0$  — константа.

Ввиду отсутствия данных о толщине электроосажденных массивов наноструктур оксида цинка значение энергии Урбаха для них определяли по углу наклона линейного участка зависимости  $\ln[-\ln(T)]$  от  $h\nu$ .

С целью анализа структуры слоев регистрировались рентгеновские спектры с помощью дифрактометра ДРОН-4 в излучении  $CoK_{\alpha}$  (длина волны  $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ ). Сканирование проводилось в диапазоне углов  $2\theta$  от 30 до 80° при фокусировке по Брэггу–Брентано ( $\theta-2\theta$ ). Обработка полученных рентгеновских дифрактограмм (отделение фона, разделение дублета  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  и т.д.), а также расчет параметров профиля дифракционных линий выполнялись с помощью программ New\_Profile v.3.4 (486) и OriginPro v.7.5. Наличие кристаллических фаз выявлялось путем сравнения данных, получаемых из экспериментальных рентгеновских дифрактограмм, с базой эталонных данных JCPDS с помощью программы PCPDFMIN v.1.30. Оценка размеров зерен  $L$ , областей когерентного рассеяния (coherent scattering region, CSR) и величин микронапряжений  $\Delta d/d$  (где  $d$  — период кристаллической решетки согласно JCPDS,  $\Delta d$  — разность между экспериментальным и эталонным значениями периода кристаллической решетки) в массивах наноструктур оксида цинка производились путем анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов с учетом наличия инструментального уширения по уравнению Шерера [8] и методом аппроксимаций Вильямсона–Холла [16,17] соответственно. Параметры кристаллической решетки  $a$  и  $c$  гексагональной фазы оксида цинка рассчитывали по положению двух последних проиндексированных линий дифрактограмм в соответствии с [8]. Для исследования текстуры электроосажденных массивов наноструктур оксида цинка использовали значения интегральных интенсивностей дифрактометрических пиков  $I_i$ . Для каждого пика рассчитывали значение полюсной плотности  $P_i$ , характеризующей вероятность, с которой нормаль к поверхности кристаллита совпадает с нормалью к плоскости  $(hkl)$ , т.е. определяющей количество кристаллитов, в которых плоскости  $(hkl)$  параллельны поверхности образца, по отношению [18]

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})N}{\sum_1^N I_i/I_{0i}}, \quad (3)$$

где  $I_{0i}$  — интегральная интенсивность  $i$ -го дифрактометрического пика по данным JCPDS,  $N$  — число дифрактометрических пиков.

Полюсные плотности определяли для всех зарегистрированных пиков в рентгеновских дифрактограммах, значение  $P_i > 1$  приписывали оси текстуры.

Исследование морфологии поверхности слоев оксида цинка производили полуконтактным методом атомной силовой микроскопии (AFM) на установке „НаноЛаборатория Интегра Прима NT-MDT“.

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Оптические свойства

Электроосажденные пленки ZnO были полупрозрачными, характеризовались значительным диффузным рассеянием света и в отраженном свете выглядели белесыми. Исключением являлся образец, изготовленный в режиме импульсного электролиза при частоте  $f = 2$  Гц, который был почти прозрачным. Исследования спектров оптического пропускания в видимом диапазоне (рис. 1) показали, что для массивов нанокристаллитов оксида цинка, полученных в потенциостатическом режиме электролиза, максимальные значения коэффициента оптического пропускания достигали  $T = 46\%$ , а прозрачность массивов нанокристаллитов оксида цинка, изготовленных в импульсном режиме электролиза, зависела от частоты импульсов, уменьшаясь с увеличением  $f$ . Значения ширины запрещенной зоны для прямых оптических переходов  $E_g$  слоев ZnO, осажденных в потенциостатическом и импульсных режимах, находились в пределах 3.01–3.23 эВ (рис. 2), что хорошо коррелирует с литературными данными для массивных образцов оксида цинка [10]. Исследование зависимостей  $[-\ln(T)hv]^2$  от  $hv$  выявило, что край полосы поглощения не имеет четкой границы и растет экспоненциально с увеличением энергии фотонов в соответствии с правилом Урбаха [15]. Представленные на рис. 3 зависимости имеют пологие участки при энергиях вблизи  $E_g$ , что связано с несовершенством структуры оксида цинка, которое обуславливает появление экспоненциально распределенных состояний на хвостах зон, в результате

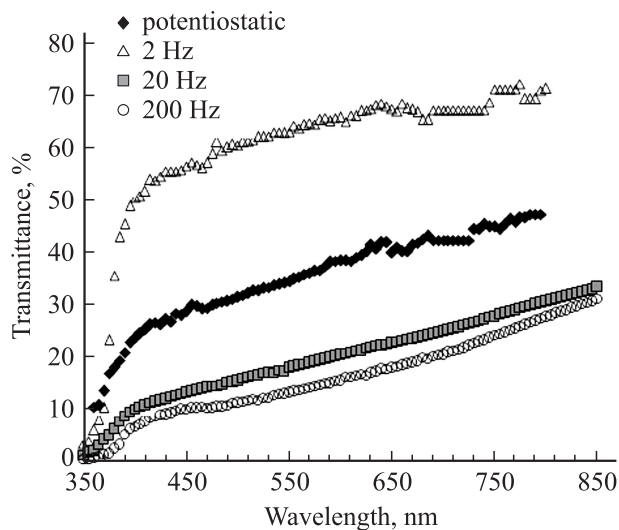


Рис. 1. Спектры коэффициента оптического пропускания слоев ZnO, электроосажденных в потенциостатическом и импульсных режимах.

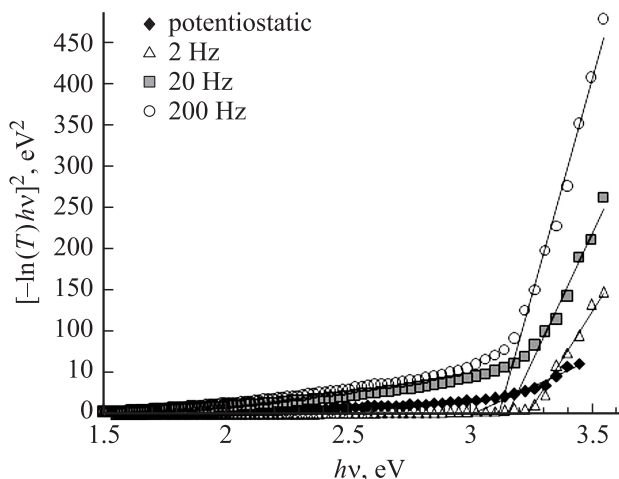


Рис. 2. Зависимости  $[-\ln(T)hv]^2$  от энергии квантов для слоев ZnO, осажденных в потенциостатическом и импульсных режимах.

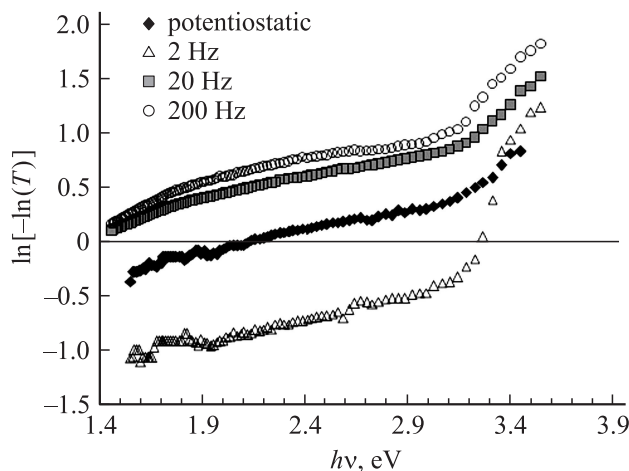


Рис. 3. Зависимости  $\ln[-\ln(T)]$  от энергии квантов для слоев ZnO, осажденных в потенциостатическом и импульсных режимах.

чего вблизи края полосы поглощения преобладают оптические переходы с участием этих состояний. Наклон хвостов зон определяется энергией Урбаха  $E_0$ , зависящий от степени разупорядочения структуры в слоях оксида цинка, являясь, таким образом, мерой этого разупорядочения. Как показали расчеты, наименьшую ширину запрещенной зоны и наименее упорядоченную структуру имеют слои ZnO, осажденные в потенциостатическом режиме ( $E_g = 3.01$  эВ,  $E_0 = 0.83$  эВ). Из рис. 4 можно видеть, что в случае импульсного осаждения оксида цинка ширина запрещенной зоны имеет тенденцию уменьшаться, а энергия Урбаха — увеличиваться с возрастанием частоты импульсов, хотя и не монотонно: в целом можно говорить о более значительном структурном упорядочении массивов нанокристаллитов ZnO, изготовленных в импульсном режиме по сравнению с полученными при постоянстве потенциала катода.

Структурные и субструктурные характеристики электроосажденных слоев ZnO

Режим электроосаждения	Направление текстуры, значение полюсной плотности $P_{hkl}$	$L$ , нм [8]	CSR, нм [16,17]	Микронапряжения $(\Delta d/d) \cdot 10^3$ [16,17]	Параметры кристаллической решетки, Å	
					$a$	$c$
Потенциостатический	$\langle 103 \rangle$ , 1.88 $\langle 001 \rangle$ , 1.46	135	130	0.3–1.1	3.257	5.221
Импульсный, $f = 2$ Гц	$\langle 001 \rangle$ , 4.52	206	–	–	3.256	5.218
Импульсный, $f = 20$ Гц	$\langle 001 \rangle$ , 3.12	156	120	0.3–0.6	3.253	5.220
Импульсный, $f = 200$ Гц	$\langle 001 \rangle$ , 2.01 $\langle 103 \rangle$ , 1.45	160	40	6.4–7.9	3.250	5.206

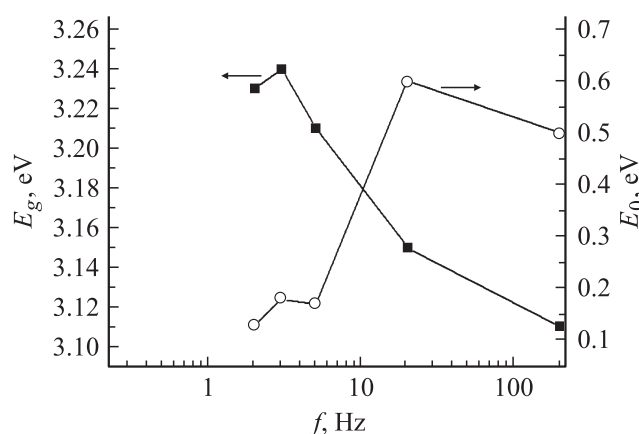


Рис. 4. Зависимости ширины запрещенной зоны и энергии Урбаха от частоты импульсов потенциала при осаждении слоев оксида цинка.

### 3.2. Структура

Рентгеновские дифрактометрические исследования структуры и фазового состава электроосажденных слоев оксида цинка выявили, что все дифракционные пики, за исключением относящихся к подложкам FTO/стекло, соответствуют гексагональной модификации ZnO типа вюрцит (рис. 5). Структурные и субструктурные характеристики электроосажденных слоев оксида цинка, рассчитанные по данным рентгеновской дифрактометрии, приведены в таблице. Из таблицы видно, что средние размеры кристаллитов  $L$  и областей когерентного рассеяния (CSR) имеют значения на уровне 100–200 нм. К сожалению, для образцов, осажденных при малых частотах ( $f = 1–5$  Гц), оказалось невозможным использование метода аппроксимаций для разделения размерного и деформационного вкладов в уширение дифракционных максимумов, поскольку рассчитанные величины CSR превышали значения, допустимые в пределах данного метода. Поэтому в таблице отсутствуют данные о микронапряжениях и CSR в слое ZnO, осажденном при частоте 2 Гц. В целом анализ данных рентгеновской дифрактометрии позволяет заключить, что осажденные в потенциостатическом и импульсном режимах слои оксида цинка являются наноструктурированными. Массивы

нанокристаллитов ZnO, осажденные при постоянном потенциале подложки, а также при частотах импульсов потенциала в интервале  $f = 1–20$  Гц, характеризуются незначительными микронапряжениями. Существенное уширение дифракционных пиков в случае образца, осажденного при частоте импульсов 200 Гц, объясняется как аномально большой дисперсностью кристаллитов, так и повышенными микронапряжениями в слое ZnO.

Рассчитанные в соответствии с [18] значения параметра кристаллической решетки  $a$  осажденных пленок ZnO близки к эталонным данным JCPDS № 36-1451 ( $a = 3.249$  Å). В то же время параметр решетки  $c$ , определенный в слоях оксида цинка, полученных в потенциостатическом режиме и в импульсных режимах элект-

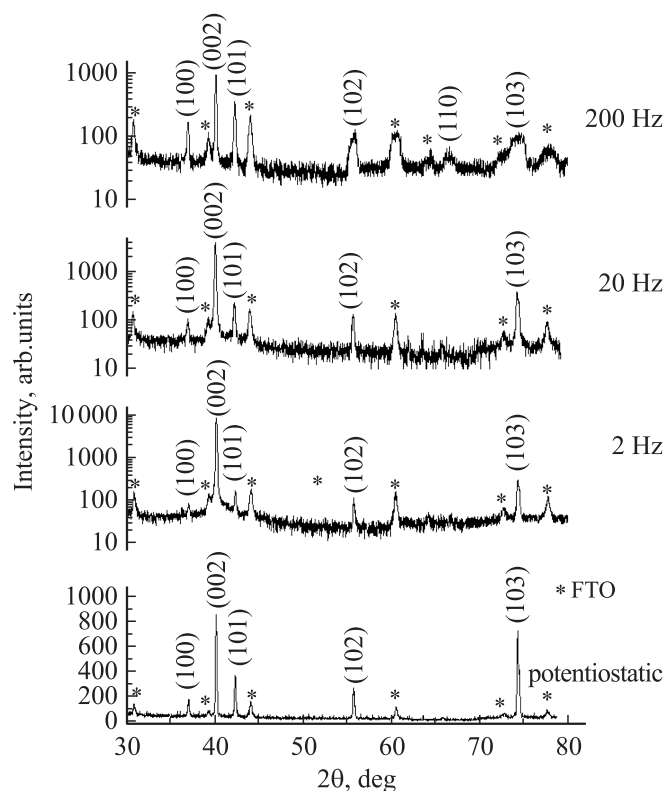
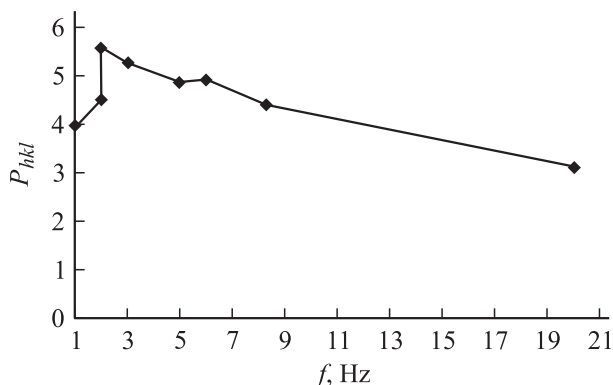


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы слоев ZnO, осажденных на подложки FTO/стекло в потенциостатическом и импульсных режимах.



**Рис. 6.** Зависимость полюсной плотности от частоты импульсов для слоев ZnO, текстурированных в направлении  $\langle 001 \rangle$ .

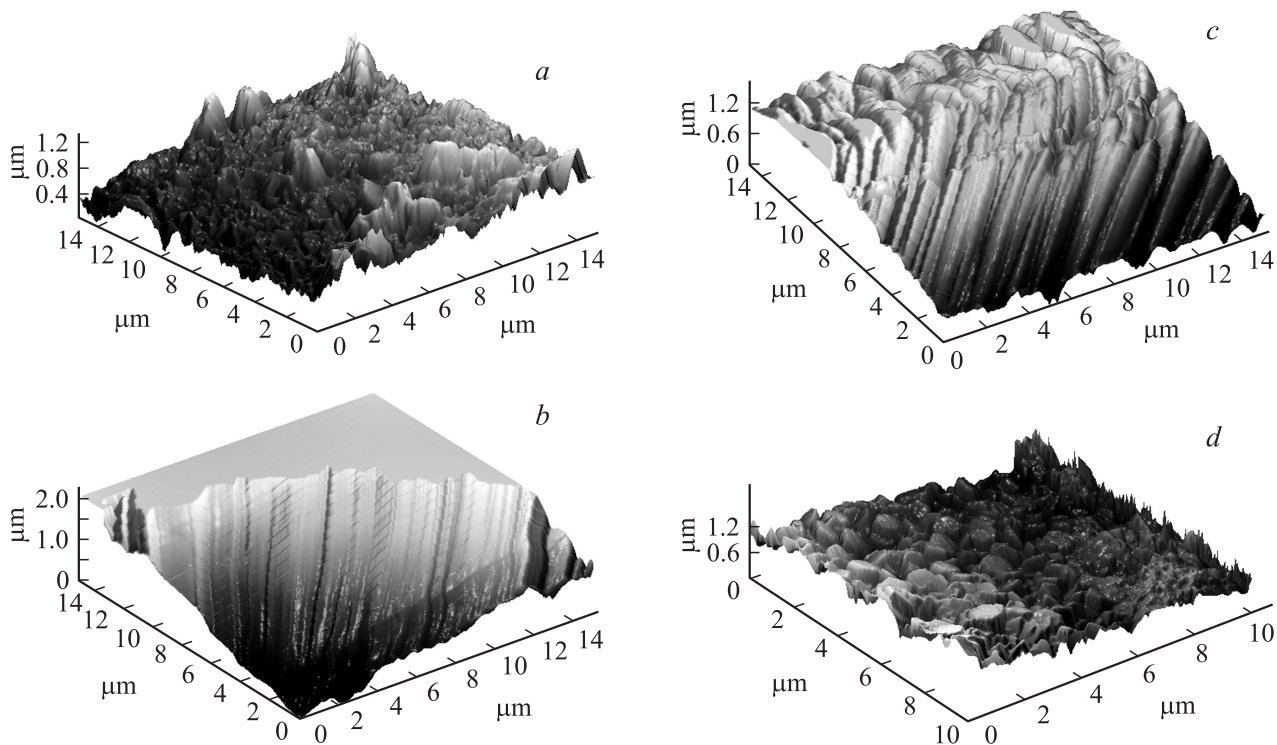
роосаждения при невысоких частотах ( $f = 1\text{--}20$  Гц), больше, чем эталонный (согласно JCPDS № 36-1451  $c = 5.207$  Å), что говорит о вытянутой вдоль оси  $c$  структуре элементов оксида цинка, характерной для нитевидных кристаллов. Напротив, в слоях, осажденных при частоте  $f = 200$  Гц, параметры решетки близки к эталонным.

Наш интерес к текстуре электроосажденных слоев ZnO был объясним тем обстоятельством, что, согласно [19], увеличение относительной интенсивности отражений (002) согласуется с формированием кристаллитов оксида цинка гексагональной модификации в виде наностержней, направленных вдоль оси  $c$ . Кроме

того, по данным [3,4,20], образование массивов одномерных наноструктур ZnO, растущих в направлении, перпендикулярном подложке, является результатом преимущественной ориентации этих кристаллитов в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Исследование текстуры электроосажденных слоев оксида цинка обнаружило, что слои ZnO, полученные при постоянном потенциале подложки, являются практически нетекстурированными, имеется незначительная преимущественная ориентация в плоскостях (103) и (002). В то же время слои, полученные в режиме импульсного электролиза при частотах 1–20 Гц, имеют значительную преимущественную ориентацию структурных элементов в плоскости (002), т.е. текстурированы вдоль оси  $c$ , перпендикулярной поверхности подложки. Зависимость полюсной плотности от частоты для текстуры (002) имеет максимум при  $f = 2$  Гц (рис. 6). С дальнейшим увеличением частоты импульсов часть кристаллитов с текстурой в направлении  $\langle 001 \rangle$  уменьшается. Массив нанокристаллитов оксида цинка, полученный при частоте 200 Гц, имеет две незначительные преимущественные ориентации в плоскостях (002) и (103).

### 3.3. Морфология поверхности

Использование метода атомно-силовой микроскопии не только обеспечило визуализацию структуры слоев ZnO, но также помогло согласовать между собой режимы электролиза, морфологию электроосажденных слоев оксида цинка и данные оптических и структурных

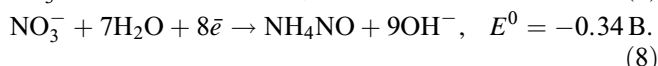
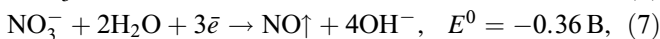
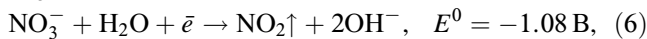
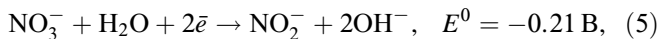
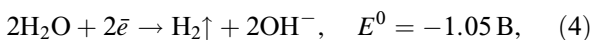


**Рис. 7.** АФМ-изображения поверхности слоев ZnO, осажденных в потенциостатическом (a) и импульсных режимах при частотах импульсов  $f = 2$  (b), 20 (c), 200 Гц (d).

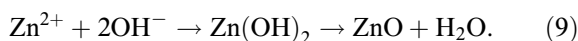
исследований. Рис. 7, *a* представляет собой изображение структурно неупорядоченной нетекстурированной нанозеренной пленки, осажденной в потенциостатическом режиме. В то же время на рис. 7, *b* и *c* показаны массивы одномерных наноструктур, растущих перпендикулярно поверхности подложки, которые были получены в импульсном режиме осаждения при частотах 2 и 20 Гц соответственно. При этом наиболее упорядоченный структурно по данным оптических исследований и максимально текстурированный в плоскости (002) по результатам рентгеновской дифрактометрии слой оксида цинка, изображенный на рис. 7, *b*, образован наиболее длинными и тонкими нанокристаллитами. Предполагается, что именно большая длина нанокристаллитов ZnO воспрепятствовала использованию метода аппроксимаций Вильямсона–Холла для анализа их субструктуры. С другой стороны, малый диаметр нитевидных нанокристаллов, изготовленных при частоте катодных импульсов  $f = 2$  Гц, является причиной аномально высокого коэффициента оптического пропускания в видимой области. Из рис. 7, *d* видно, что при частоте импульсов потенциала 200 Гц осаждаются кристаллиты оксида цинка гексагональной модификации в виде приземистых призм шириной вплоть до 700 нм с шестиугольными торцами. При этом некоторые торцы параллельны плоскости подложки (текстура (002)), а другие расположены к ней под углом, отвечающим текстуре (103). Заметим, что для массива кристаллитов оксида цинка, изготовленного при  $f = 200$  Гц, наблюдается наибольшее рассеяние света в видимой области, которому соответствуют самые низкие значения  $T$  на рис. 1, что легко объясняется соизмеримостью диаметров торцов кристаллитов с длиной световой волны.

#### 4. Обсуждение

Ранее мы обнаружили на основании исследования процесса электроосаждения оксида цинка из данного водного нитратного электролита [13], что, если потенциал катода-подложки постоянен и равен  $U = -1.1$  В, на поверхности могут протекать электрохимические реакции, стандартный потенциал которых  $E^0$  более положителен, чем  $U$ , а именно



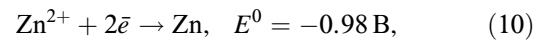
Согласно [13,21], в результате взаимодействия ионов цинка с гидроксильными группами на поверхности катода-подложки растут слои оксида цинка:



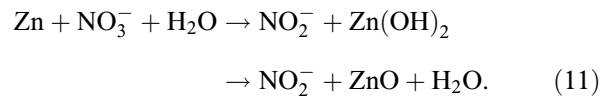
Преимущественному росту плоскости (002) при потенциостатическом режиме препятствует адсорбция на ней газообразного водорода. Поэтому образующиеся

массивы фрагментов ZnO являются разупорядоченными и нетекстурированными (рис. 7, *a*).

В режиме импульсного электролиза создаются благоприятные условия для формирования массивов нитевидных кристаллов, текстурированных в направлении  $\langle 001 \rangle$ , по следующим причинам. При  $U_{\text{off}} = -0.8$  В на катоде не выделяется водород, поэтому не происходит торможения роста плоскости оксида цинка (002), ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Zn}^{2+}$  диффундируют к катоду, в результате образуется ZnO по реакциям (5), (7), (8) и (9). Напротив, при  $U_{\text{on}} = -1.4$  В в дополнение к реакциям (4)–(9) осуществляется также катодное восстановление цинка по реакции



за которым при  $U_{\text{off}}$  следует гетерогенная химическая реакция



В результате при импульсном электролизе скорость наращивания массивов оксида цинка увеличивается, причем наблюдается преимущественный рост в плоскости (002) — образуются нитевидные кристаллы оксида цинка.

Заметим, что, согласно данным работы [13], а также приведенным выше результатам оптических и структурных исследований, не было обнаружено металлического цинка в слоях оксида цинка, выращенных в потенциостатическом режиме при  $U = -1.1$  В, а также в рассматриваемых здесь импульсных режимах. Отсюда можно заключить, что реакция (10) в использованном нами разбавленном по ионам цинка нитратном электролите осуществляется со значительным перенапряжением и поэтому катодный потенциал, при котором она может происходить, должен быть более отрицательным, чем  $U = -1.1$  В.

С другой стороны, при рассмотрении влияния частоты импульсов потенциала катода  $f$  на структуру, оптические свойства и морфологию поверхности слоев ZnO необходимо учитывать, что в случае импульсного электролиза на катоде наряду с процессом электрохимического восстановления (фарадеевский процесс) имеет место процесс заряда–разряда двойного электрического слоя (емкостной процесс) [22]. По данным [22], влияние емкостного процесса проявляется в виде искажения формы и уменьшения амплитуды импульсов по мере увеличения их частоты. Таким образом, чем выше  $f$ , тем менее отрицательным является действительный потенциал катода во время импульса. Таким образом, при малой частоте,  $f = 1$ – $2$  Гц, осаждение цинка происходит при самом отрицательном потенциале, близком к  $U_{\text{on}} = -1.4$  В, т.е. с максимальным катодным перенапряжением, а значит, в условиях возникновения большого количества центров кристаллизации [22,23], из-за чего толщина нитевидных нанокристаллов ZnO составляет не более сотни нанометров (рис. 7, *b*). При

увеличении частоты импульсов до  $f = 20$  Гц действительный потенциал катода при  $U_{\text{он}}$  становится более положительным (хотя и значительно превышает  $-1.1$  В), из-за чего число центров кристаллизации уменьшается, и результатом является утолщение ориентированных в направлении  $\langle 001 \rangle$  нитевидных кристаллов оксида цинка до нескольких сотен нанометров (рис. 7, *c*). Увеличение частоты импульсов потенциала катода до  $f = 200$  Гц приводит к усилению влияния емкостного процесса на потенциал катода, из-за чего действительный катодный потенциал при  $U_{\text{он}}$  незначительно превышает  $-1.1$  В. В результате образуется мало центров кристаллизации цинка и скорость роста ZnO по реакциям (10) и (11) становится низкой, что проявляется в структуре и свойствах массивов нанокристаллов оксида цинка в виде торможения роста плоскости (002), а следовательно — в уменьшении совершенства текстуры в направлении  $\langle 001 \rangle$ , и в утолщении кристаллов ZnO вплоть до 700 нм (рис. 7, *d*).

## 5. Заключение

Путем анализа электрохимических процессов в водном нитратном электролите, а также по результатам исследований методами рентгеновской дифрактометрии, оптической спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии выяснены закономерности роста одномерных субмикроскопических структур оксида цинка при их импульсном электрохимическом осаждении на катод-подложку. Методом импульсного электролиза осуществлен управляемый рост одномерных наноструктур оксида цинка без использования в электролите органических или иных поверхностно-активных добавок, т.е. без загрязнения материала примесями, которые со временем, по данным [24], могут вызывать деградацию свойств ZnO и даже разрушение массивов нанокристаллитов оксида цинка. Выявлена возможность изготовления путем варьирования частоты импульсов потенциала катода-подложки массивов нитевидных нанокристаллов ZnO различной геометрической формы, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки.

## Список литературы

- [1] А.М. Багамадова, Б.М. Атаев, В.В. Мамедов, А.К. Омаев, С.Ш. Махмудов. Письма ЖТФ, **36** (1), 76 (2010).
- [2] C.-Y. Lu, S.-P. Chang, S.-J. Chang, T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, Y.-Z. Chiou, I.-C. Chen. IEEE Sen. J., **9** (4), 485 (2009).
- [3] X. Hu, Y. Masuda, T. Ohji, R. Kato. J. Chem. Soc. Jpn., **116** (3), 384 (2008).
- [4] X. Ju, W. Feng, X. Zhang, V. Kittichungchit, T. Hori, H. Moritou, A. Fujii, M. Ozaki. Sol. En. Mater. Solar Cells, **93**, 1562 (2009).
- [5] D. Pradhan, K.T. Leung. J. Phys. Chem. C, **112**, 1357 (2008).
- [6] E. Michaelis, D. Wöhrle, J. Rathouy, M. Wark. Thin Sol. Films, **497**, 163 (2006).
- [7] 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).
- [8] M. Gupta, D. Pinisetty, J.C. Flake, J.J. Spivey. J. Electrochem. Soc., **157** (9), D473 (2010).
- [9] H. Osaki, H. Yasuda, T. Watatsuli, Y. Kanemitsu, Y. Fukunaka, K. Kuribayashi. Space Utiliz Res., **24**, 27 (2008).
- [10] A. Kathalingam, M.R. Kim, Y.S. Chae, J.K. Rhee. J. Korean Phys. Soc., **55** (6), 2476 (2009).
- [11] C. Coşkun, H. Güney, E. Gür, S. Tüzemen. Turkish J. Phys., **33** (1), 49 (2009).
- [12] N.P. Klochko. Func. Mater., **14** (3), 343 (2007).
- [13] G. Khrypurov, N. Klochko, N. Volkova, V. Kopach, V. Lyubov, K. Klepikova. World Renewable Energy Congress (Linköping, Sweden, 2011) 1002PV.
- [14] A. Janotti, C.G. Walle. Rep. Progr. Phys., **72** (12), 1 (2009).
- [15] N. Stakti, P.S. Gupta. Appl. Phys. Res., **2** (1), 19 (2010).
- [16] С.С. Горелик, Л.Н. Растургуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ (М., Металлургия, 1970).
- [17] С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. Введение в структурный анализ нанокристаллов (Новосибирск, НГУ, 2008).
- [18] Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум: Учеб. пособие, под ред. Л.С. Палатника (Киев, Вища школа, 1983).
- [19] K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, P. O'Brein. J. Mater. Chem., **14** (16), 2575 (2004).
- [20] C.X. Xu, X.W. Sun, Z.L. Dong, G.P. Zhu, Y.P. Cui. Appl. Phys. Lett., **88** (9), 093101 (2006).
- [21] Z. Chen, Y. Tang, L. Zhang, L. Luo. Electrochimica Acta, **51**, 5870 (2006).
- [22] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanum. Electrochimica Acta, **53**, 3313 (2008).
- [23] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Электрохимия (М., Высш. шк., 1987).
- [24] Y. Masuda, N. Kinoshita, K. Koumoto. J. Nanosci. Nanotechnol., **9**, 522 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

## Controlled growth of zinc oxide one-dimensional nanostructures in the pulse electrodeposition regime

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

National Technical University „Kharkiv Polytechnic Institute“, 61002 Kharkiv, Ukraine

\* National Taras Shevchenko University, 03680 Kyiv, Ukraine

**Abstract** Zinc oxide nanostructures are objects of researches in fields of optoelectronics, solar power engineering, nanosensors and catalysis. For the purpose of zinc oxide one-dimensional submicrometer structure controlled growth by use of pulse electrodeposition, we have investigated influence of pulse electrolysis parameters on ZnO layer surface morphology, optical properties, structure, and substructure characteristics by means of X-ray diffractometry, optical spectroscopy and atomic force microscopy. The possibility of obtaining of ZnO nanowires with different geometric shape by means of cathode potential pulse variation has been revealed.