

СТОЛБЧАТАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С.В. Чертопалов^{1,2}, А.Н. Троцан¹, А.И. Бажин¹, Ц. Йошида²

¹Донецкий национальный университет

Украина

²Гифу университет

Япония

Поступила в редакцию 21.09.2010

В статье продемонстрирована возможность создания столбчатой структуры оксида цинка с различными параметрами, используя метод электрохимического осаждения из водного раствора. Было исследовано влияние концентрации хлорида цинка $ZnCl_2$ в растворе на состояние пленок (размер кристаллов, фотолюминесценция, спектры оптического пропускания). Показана возможность получения текстурированных пленок оксида цинка с направлением $\langle 0001 \rangle$ в зависимости от времени осаждения. При концентрации $ZnCl_2$ меньше чем 1 ммоль размер кристаллитов не зависит от концентрации. Увеличение размера кристаллитов и преобладание ориентации $(0001) \parallel$ подложке приводит к красному сдвигу в спектре фотолюминесценции.

Ключевые слова: оксид цинка, столбчатая структура, текстура, электрохимическое осаждение, фотолюминесценция.

В статті продемонстровано можливість створення стовбчастої структури оксиду цинку з різними параметрами, використовуючи метод електрохімічного осадження з водного розчину. Було досліджено вплив концентрації хлориду цинку $ZnCl_2$ в розчині на стан плівок (розмір кристалів, фотолюмінесценція, спектри оптичного пропускання). Показана можливість отримання текстурованих плівок оксиду цинку з напрямом $\langle 0001 \rangle$ в залежності від часу осадження. При концентрації $ZnCl_2$ менш ніж 1 ммоль розмір кристалітів не залежить від концентрації. Збільшення розміру кристалітів і переважання орієнтації $(0001) \parallel$ підкладці приводить до червоного зміщення в спектрі фотолюмінесценції.

Ключові слова: оксид цинку, стовбчаста структура, текстура, електрохімічне осадження, фотолюмінесценція.

In this paper we demonstrate the possibility to make the ZnO columnar structure with different parameters using electrochemical deposition method from acquire solution. The influence of concentration of $ZnCl_2$ on the condition (crystal size, photoluminescence, transmission spectra) of films has been investigated. With different time of deposition there is possibility to fabricate the textured structure with direction $\langle 0001 \rangle$. At $ZnCl_2$ concentration lower than 1 mM the crystal size is equivalent. The increasing of columns size and domination of orientation $001 \parallel$ substrate causes to red shift of photoluminescence spectrum.

Keywords: zinc oxide, columnar structure, texture, electrochemical deposition, photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) является хорошо изученным прозрачным полупроводником с широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), большой энергией связи экситона (~60 мэВ), прямыми межзонными переходами и низким удельным сопротивлением [1 – 3]. Интенсивные исследования ZnO в настоящее время можно объяснить огромными потенциальными возможностями его применения в качестве материала для фотосопротивлений, полупроводниковых светодиодов, прозрачных контактов, солнечных элементов и других элементов для

прозрачной тонкопленочной электроники и оптоэлектроники [4 – 6].

Для получения наноструктурного оксида цинка применяются различные физические и химические методы [7 – 12]. Особый интерес к использованию метода электрохимического осаждения для получения структур оксида цинка обусловлен значительным экономическим потенциалом метода, благодаря дешевизне технологического процесса, применению экологически безопасных веществ, отсутствию необходимости использовать высококачественные материалы, а также низкой темпе-

ратуре синтеза (до 100 °С) и возможности контролируемого получения микро- и наноструктур с заданными параметрами.

Структура, морфология и свойства оксида цинка существенно зависят от условий и технологии его получения. При использовании оксида цинка для солнечных элементов, сенсибилизированных красителями, актуальным является получение столбчатой структуры с диаметром столбцов от 5 до 50 нм [13 – 16]. Такая структура будет служить коллектором электронов с очень большой площадью поверхности. Для твердотельных структур солнечных элементов необходимо получение столбцов большего диаметра.

В данной работе представлены результаты исследования влияния концентрации водного раствора хлорида цинка на структуру, морфологию и оптические свойства пленок оксида цинка, полученных электрохимическим осаждением из водного раствора $ZnCl_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В качестве подложек использовали стекло с проводящим прозрачным слоем оксида индия, легированного оксидом олова ИТО (Asahi U, 10 Ом/), толщиной ИТО 250 – 300 нм. Подложки предварительно промывали в водном растворе Na_2CO_3 , деионизованной воде, изопропиловом спирте.

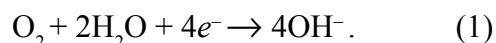
Столбчатая структура оксида цинка была получена потенциостатическим электрохимическим осаждением при потенциале -0.95 В (vs. SCE) из водного раствора $ZnCl_2$, используя разные концентрации $ZnCl_2$ (5, 1, 0.5, 0.1 ммоль) [4], в течение 5 минут. Электрохимические исследования проводили на автоматическом потенциостате Hokuto Denko HSV-100. В качестве фонового электролита использовали раствор KCl (0.1 моль). Предварительно перед осаждением фоновый электролит насыщали кислородом путем продувки через него кислорода в течение 30 мин. при температуре раствора 70 °С, а также проводили преэлектролиз в течение 30 минут. Применяли метод вращающегося электрода и скорость вращения составляла 500 об./мин.

Спектры оптического пропускания снимали на спектрофотометре Hitachi U-4000. Спектры фотолюминесценции измеряли при

помощи спектрофотометра Hitachi F-4500. Для исследования морфологии, сколов, толщины и структуры полученных пленок использовали растровый электронный микроскоп FE-SEM (Hitachi S4800) и рентгеновский дифрактометр XRD (RINT Ultima II/PC) с излучением CuK_{α} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, б приведены хроноамперограммы для полученных пленок оксида цинка с разной концентрацией $ZnCl_2$ (5, 1, 0.5, 0.1 ммоль). В насыщенном кислородом фоновом электролите KCl проводили преэлектролиз. В этом случае проходит следующая электрохимическая реакция



Энергия образования OH^- ($E_0(O_2/OH^-) = +0.202$ В vs. Ag/AgCl).

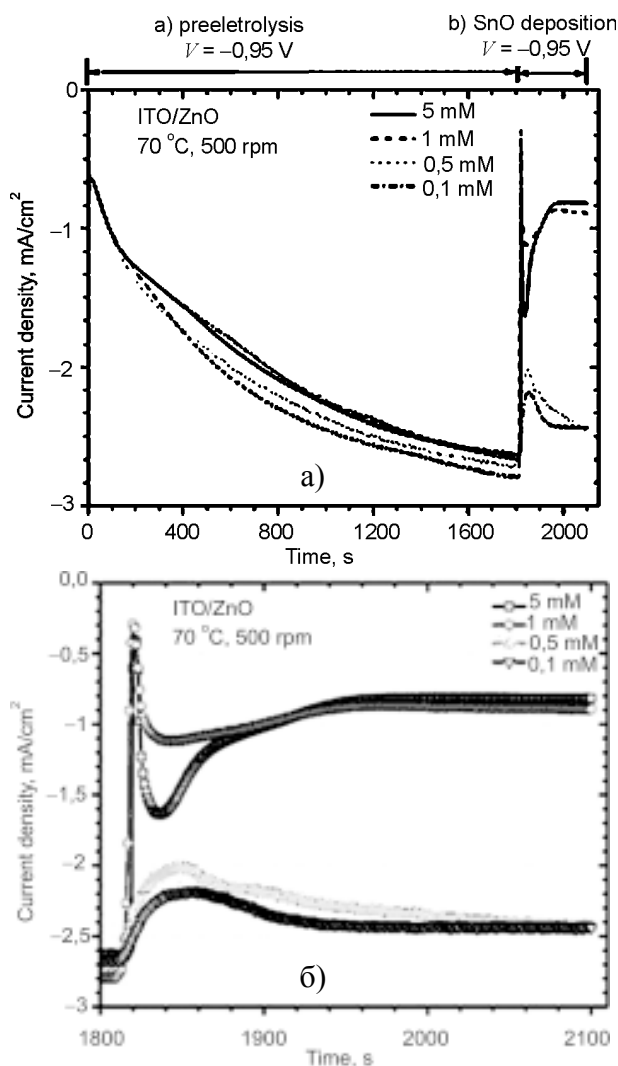
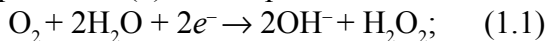


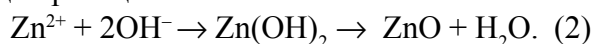
Рис. 1. Хроноамперограммы при получении пленок оксида цинка при разной концентрации $ZnCl_2$.

В результате реакции (1) на поверхности ИТО осаждаются ионы OH^- .

Уравнение (1) можно разбить на две части:



После насыщения поверхности гидроксильными ионами в течение 30 мин. в раствор добавляли раствор ZnCl_2 . В этом случае гидроксильные ионы OH^- вступают в реакцию с ионами цинка Zn^{2+} и на поверхности происходит образование оксида цинка по следующей реакции:



Из рис. 1б видно, что при большей концентрации (1 ммоль и 5 ммоль) хлорида цинка наблюдается уменьшение плотности тока, что может быть связано с уменьшением вклада процессов, которые соответствуют уравнению (1.2).

При использовании концентраций хлорида цинка, больших 5 ммоль, наблюдается восстановление частиц цинка на подложке. Сле-

дует также отметить различие начального процесса формирования оксида цинка на поверхности ИТО в интервале времени 1800 – 1880 с. при разных концентрациях ZnCl_2 , что проявляется в поведении кривых в этом диапазоне времени (рис. 1б).

На рис. 2 приведены электронномикроскопические изображения подложки стекло/ИТО в исходном состоянии перед электрохимическим осаждением (рис. 2а, б) и после осаждения в течение 5 мин. (рис. 2в – е). Пленка ИТО является поликристаллической, что подтверждается дифрактограммой (рис. 3), размер ее кристаллитов составляет 20 – 50 нм. Установлено, что плотность заполнения поверхности столбчатыми кристаллитами зависит от концентрации хлорида цинка в водном растворе.

Установлено, что наибольший размер столбиков оксида цинка наблюдается для концентрации 5 ммоль (высота ~300 нм, диаметр ~170 – 300 нм), тогда как для концентраций 1, 0.5 и 0.1 ммоль размер кристаллитов

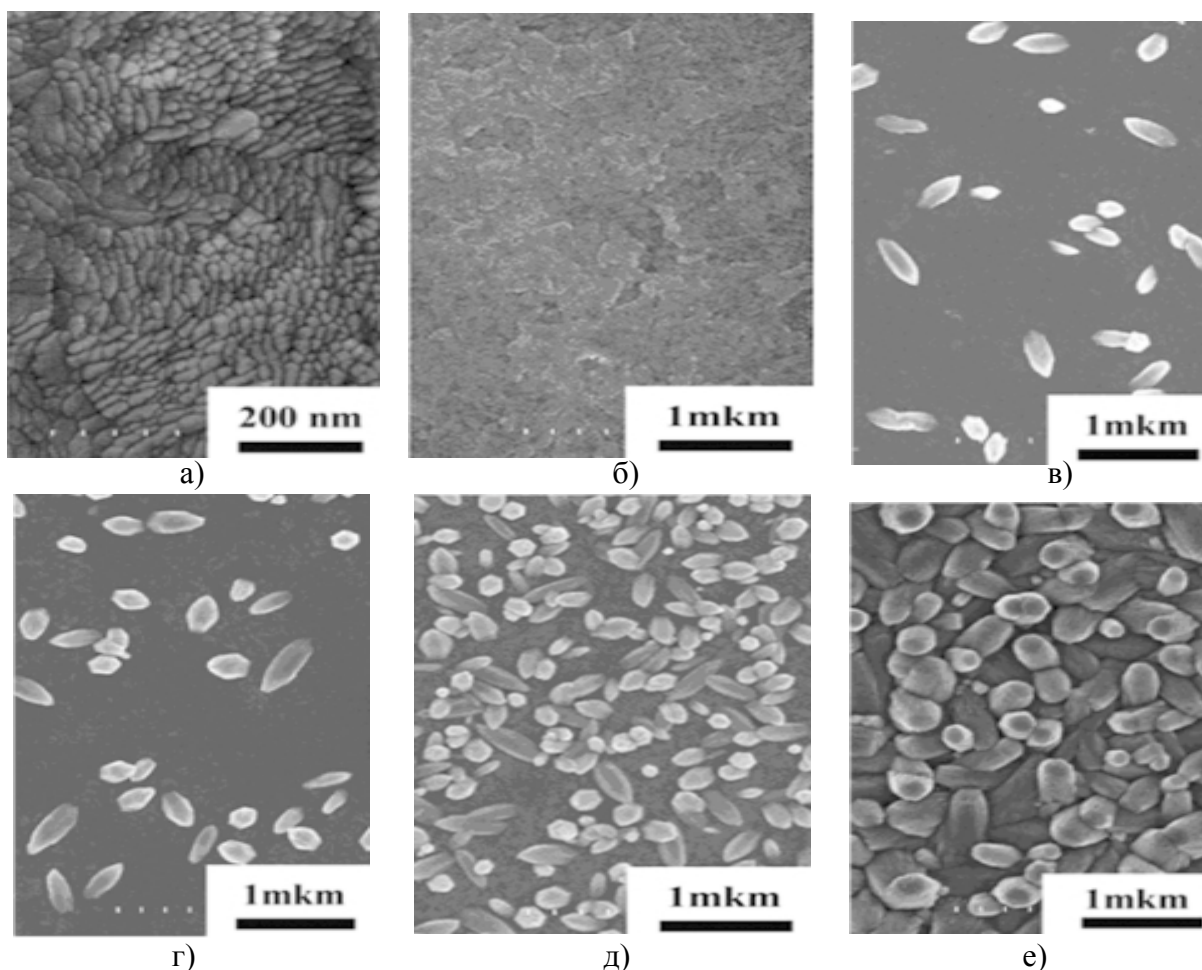


Рис. 2. Электронномикроскопические (РЭМ) изображения пленки ИТО (а, б) и оксида цинка (в – е), осажденного при разной концентрации ZnCl_2 в растворе.

меньший (высота ~ 300 нм, диаметр $\sim 90 - 200$ нм) и не зависит от концентрации $ZnCl_2$ в водном растворе.

Из рис. 2 видно, что столбики оксида цинка по-разному ориентированы относительно подложки. С увеличением концентрации $ZnCl_2$ увеличивается доля столбиков, ориентированных базисной плоскостью (0001) параллельно подложке, что подтверждают дифрактограммы, приведенные на рис. 3.

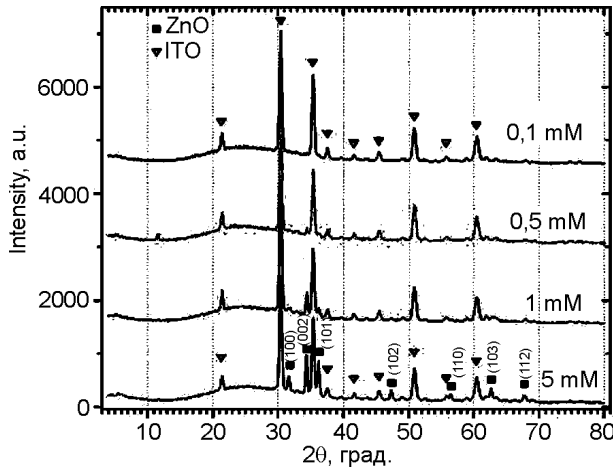


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы подложки и оксида цинка, осажденного при разных концентрациях $ZnCl_2$ в водном растворе.

Из рис. 3 видно, что при концентрации $ZnCl_2$ 0,5 ммоль появляется только один дифракционный максимум оксида цинка – слабый дифракционный максимум 0002. С ростом концентрации $ZnCl_2$ интенсивность этого максимума нарастает, оставаясь наибольшей для дифракционной картины оксида цинка, свидетельствуя о сохранении тенденции преобладания ориентировки стержней оксида цинка $\langle 0001 \rangle$ перпендикулярно подложке. Необходимо отметить, что при времени осаждения 10 мин. и более степень совершенства текстуры поликристаллического оксида цинка $(0001)ZnO||$ подложке увеличивается.

Анализ дифрактограммы показал, что полученный оксид цинка является гексагональной фазой типа вюрцита. Ширина дифракционного максимума 0002 на половине высоты составляет 0,2р, что свидетельствует о достаточно высоком качестве структуры ZnO .

На рис. 4а приведены спектры пропускания подложки стекло/ITO и подложки с оксидом цинка, осажденным при разных концентрациях хлорида цинка. Видно, что пленка для

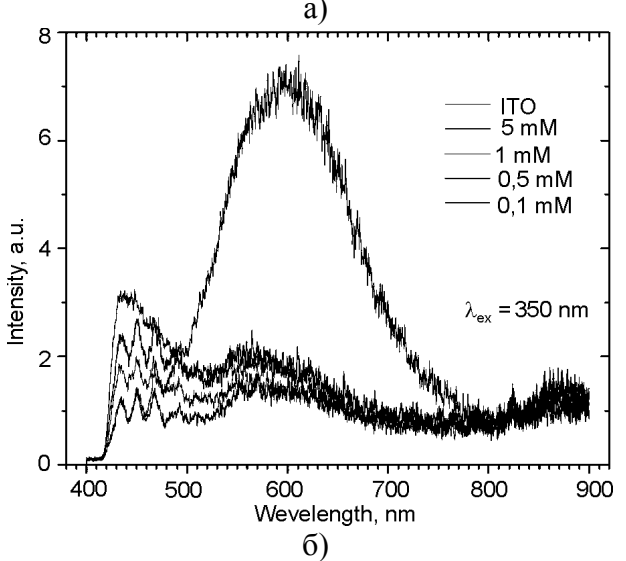
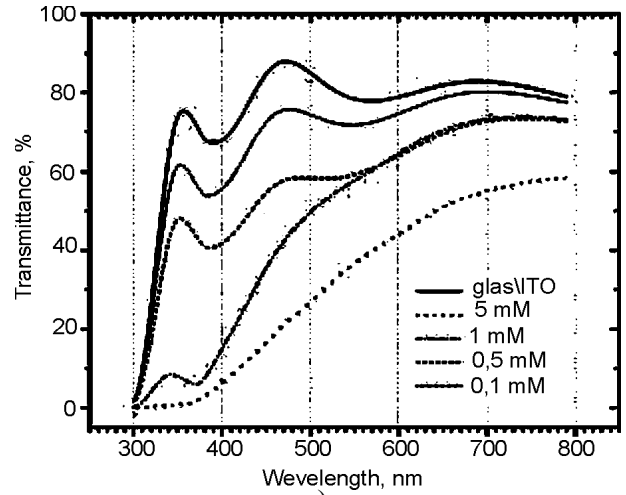


Рис. 4. Спектры оптического пропускания – а) и фотолюминесценции – б) подложки с пленкой ITO и осажденного оксида цинка, полученного при разных концентрациях $ZnCl_2$ в водном растворе.

наибольшей из исследованных концентраций (5 mM) максимально рассеивает свет и имеет край собственного поглощения в районе 350 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны оксида цинка. Анализ спектров фотолюминесценции (рис. 4б) показывал, что фотолюминесценция оксида цинка не наблюдается для образцов, полученных при концентрациях хлорида цинка 0,1 ммоль и 0,5 ммоль, при которых покрытие поверхности подложки столбиками оксида цинка незначительное (рис. 2в, г). Она появляется, когда покрытие поверхности подложки столбиками оксида цинка достигает 80% (рис. 2д) при осаждении из раствора с концентрацией хлорида цинка в 1 ммоль. При этом наблюдается слабый размытый пик фотолюминесценции в области от 520 нм до 670 нм с мак-

симумом при 550 нм, что соответствует зеленой полосе.

Существенное усиление фотолюминесценции оксида цинка со столбчатой структурой наблюдается при полном покрытии поверхности подложки столбиками оксида цинка, которое достигается при концентрации хлорида цинка в 5 ммоль (рис. 2е). При этом наблюдается не только усиление интенсивности фотолюминесценции, но и уширение видимого свечения за счет роста вклада длинноволновой части спектра. Широкая полоса видимой люминесценции охватывает 3 подобласти: зеленую, желто-оранжевую и красную. Максимум фотолюминесценции сместился в сторону длинных волн (605 нм).

В работе [17] показано, что в зависимости от кристаллического совершенства и типа точечных собственных дефектов нелегированного оксида цинка в его спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает экситонное (с максимумом при 3,246 эВ), или зеленое (с максимумом при 2,43 эВ) или красное (с максимумом при 1,9 эВ). Природа видимого свечения оксида цинка остается дискуссионной. Зеленую полосу люминесценции связывают с донорно-акцепторной рекомбинацией [18], когда переходы электронов осуществляются внутри донорно-акцепторной пары, где донором является вакансия кислорода, а акцептором – примесный или собственный дефект (дырка, образовавшаяся в валентной зоне при поглощении фотона). Сильным акцептором является кислород, внедренный в подрешетку цинка (O_{Zn}) [19]. Источником зеленого свечения может быть медь [20]. Оранжевая и красная полосы свечения ассоциируются с переходами с глубоких уровней, связанных с примесными или собственными дефектами. В частности, литий [21] и железо [22] приводят к люминесценции в оранжевой и красной областях, соответственно. В работе [23] люминесценцию оксида цинка в оранжево-красной области связывают с избытком кислорода, при котором отсутствует зеленое свечение.

Чистота использованных в работе реагентов позволяет исключить влияние примесей на наблюдавшуюся фотолюминесценцию.

Установленное смещение пика фотолюминесценции в сторону длинных волн может быть связано со снижением вклада зеленой эмиссии. Такое снижение возможно из-за увеличения размеров столбиков оксида цинка при повышении концентрации хлорида цинка в водном растворе и доли столбиков с ориентацией $(0001)ZnO||$ подложке. Снижение зеленого свечения при увеличении диаметра наностержней оксида цинка было установлено в работе [24], авторы которой связали это явление с уменьшением соотношения поверхность/объем, приводящим к снижению числа поверхностных состояний, ответственных за зеленое свечение, кроме того, в работе [25] максимальное зеленое свечение наблюдали вдоль направления, перпендикулярного оси c ($\langle 0001 \rangle$). Авторы работы [25] установили доминирование оранжево-красного свечения с увеличением вклада красного от кристаллитов оксида цинка с базисной ориентацией $(0001)ZnO||$ подложке.

Таким образом, задавая определенную концентрацию хлорида цинка в водном растворе для электрохимического осаждения оксида цинка, можно варьировать параметры пленок оксида цинка в зависимости от их функционального назначения, например как коллекторный материал или буферный слой для солнечных элементов. Преобладание оранжево-красного свечения при фотолюминесценции оксида цинка со столбчатой структурой может быть связано как с текстурой пленки $(0001)ZnO||$ подложке, так и с избытком кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kenanakis G., Androulinaki M., Koudoumas E., Sauvakis C., Katsarakis N. Photoluminescence of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique//Superlattices and Microstructures. – 2007. – Vol.42. – P. 473-478.
2. Омельченко Г., Грузинцев А., Кулаков А., Самаров Э., Карпов И., Редькин А., Якимов Е. Бартхоу К. Люминесценция наностержней оксида цинка//ФТП. – 2007. – Т. 41, Вып. 2. – С. 182-185.
3. Чубенко Е.Б., Бондаренко В.П., Balucani M. Видимая фотолюминесценция пленок ZnO, сформированных электрохимическим методом на кремниевых подложках//Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, Вып. 24. – С. 74-80.

4. Yoshida T., Zhang J., Komatsu D. et. al. Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films// *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – Vol. 19, № 1. – P. 17-34.
5. Guo H., Zhou J., Lin Z. ZnO nanorod light-emitting diodes fabricated by electrochemical approaches//*Electrochemistry Communications.* – 2008. – Vol. 10. – P. 146-150.
6. Nadarajah A., Word R.C., Meiss J., Konenkamp R. Flexible inorganic nanowire light-emitting diode//*Nano Letters.* – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 534-537.
7. Elias J., Tena-Zaera R., Levy-Clement C. Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer//*Thin Solid Films.* – 2007. – Vol. 515. – P. 8553-8557.
8. Choi B.K., Chang D.H., Yoon Y.S., Kang S.J. Optical characterization of ZnO thin films deposited by Sol-gel method//*J. Mater. Sci: Mater. Electron.* – 2006. – Vol. 17. – P. 1011-1015.
9. Lincot D. Electrodeposition of semiconductors//*Thin Solid Films.* – 2005. – Vol. 487. – P. 40-48.
10. Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Виллямс Р.Т., Вилкинсон Дж., Усер К.Б., Хионг Г., Воронов В.В. Лазерное напыление ZnO на кремниевые и сапфировые подложки//*Квантовая электроника.* – 2003. – Т. 33, № 11. – С. 955-980.
11. Banerjee D., Lao J.Y., Wang D.Z., Huang J.Y., Steeves D., Kimball B., Ren Z.F. Synthesis and photoluminescence studies on ZnO nanowires//*Nanotechnology.* – 2004. – Vol. 15. – P. 404-409.
12. Zhang Q., Pan G., Deng N., Liu W., Xue Z., Wu J. Fabrication of ultrathin ZnO nanowires and their photoluminescence properties//[Optoelectronics, Proceedings of the Sixth Chinese Symposium.](#) – 2003. – P. 86-90.
13. Cembrero J., Busquets-Mataix D. ZnO crystals obtained by electrodeposition: statistical analysis of most important process variables//*Thin Solid Films.* – 2009. – Vol. 517. – P. 2859-2864.
14. Shinagawa T., Otomo S., Katayama J., Izaki M. Electroless deposition of transparent conducting and <0001>-oriented ZnO films from aqueous solutions//*Electrochimica Acta* – 2007. – Vol. 53. – P. 1170-1174.
15. Gu C., Li J., Lian J., Zheng G. Electrochemical synthesis and optical properties of ZnO thin film on the In₂O₃:Sn (ITO)-coated glass//*Applied Surface Science.* – 2007. – Vol. 253. – P. 7011-7015.
16. Tena-Zaera R., Elias J., Levy-Clement C., Mora-Sero I., Luo Y., Bisquert J. Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays//*Physica Status Solidi. A.* – 2008. – Vol. 205, №10. – P. 2345-2350.
17. Bagnall D.M., Chen Y.F., Shen M.Y., Zhu Z., Goto T., Yao T. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE//*J. Cryst. Growth.* – 1998. – Vol. 184/185. – P. 605- 609.
18. Qiu Z., Wong K.S., Wu M., Lin W., Xu H. Microcavity lasing behavior of oriented hexagonal ZnO nanowhiskers grown by hydrothermal oxidation//*Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 2739-2741.
19. Lin B., Fu Z., Jia Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrate//*Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 943-945.
20. Garces N.Y., Wang L., Bai L., Giles N.C., Halliburton L.E., Gantroell G. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals//*Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – P. 622-624.
21. Sekiguchi T., Miyashita S., Obara K., Shishido T., Sakagami N. Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization//*J. Cryst. Growth.* – 2000. – Vol. 214-215. – P. 72-76.
22. Monteiro T., Voemax C., Soares M.J., Rita E., Alves E. Photoluminescence and damage recovery studies in Fe-implanted ZnO single crystals//*J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 8995-9000.
23. Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е. Фотоэлектрические свойства пленок ZnO, легированных акцепторными примесями меди и серебра//*ФТП.* – 2003. – Т. 37, Вып. 3. – С. 275-278.
24. Andelman T., Gong Y., Neumark G., O'Brien S. Diameter Control and Photoluminescence of ZnO Nanorods from Trialkylamines//*J. of Nanomaterials.* – 2007. – Vol. Article ID 73824. – 4 p.
25. Furlong M.J., Froment M., Bernard M.C., Cortes R., Tiwari A., Krejci M., Zogg H., Lincot D. Aqueous solution epitaxy of CdS layers on CuInSe₂//*J. Cryst. Growth.* – 1998. – Vol. 193. – P. 114-122.