

Синтез квазиодномерных наноматериалов и гетероструктур на основе оксидов цинка и меди

С.П. Мурзин
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
Венский технический университет
Вена, Австрия
murzin@ssau.ru

М.В. Блохин
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
m.v.blokhin@yandex.ru

Аннотация — ZnO-наноструктуры используют в оптической электронике и микроэлектронике, микросистемной технике. Характеристики материалов на основе ZnO улучшают путем получения гетеропереходов с оксидами других металлов, в том числе, с оксидом меди. Возможность увеличения удельной площади контакта гетероперехода предоставляет использование квазиодномерных структур. Исследования, нацеленные на изучение вопросов управления морфологией квазиодномерных оксидов, являются довольно немногочисленными, так что рассматриваемый в этой связи аспект продолжает оставаться весьма актуальным. В связи с этим продолжается поиск наиболее эффективных процессов синтеза, дающих не только большее высокую производительность, но и высокое качество и улучшенные свойства материала. Описан метод синтеза ZnO/CuO гетероструктуры на основе нанопроволок оксида цинка импульсно-периодическим лазерным воздействием. Совершенствование систем формирования лазерного излучения с элементами компьютерной оптики предоставляет возможность для управления процессами данного синтеза.

Ключевые слова — гетероструктура, квазиодномерный наноматериал, оксид цинка, лазерное воздействие

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка представляет собой полупроводниковое соединение, имеющее множество практических и весьма перспективных применений [1]. Изготовление 1D-наноструктур (нанопроволок, наностержней, нановолокон) является особенно актуальным [2]. Оксидноцинковые наноструктуры используют в оптической электронике и микроэлектронике, находят они применение в микросистемной технике.

В области оптической электроники достигнут прогресс в создании светозлучающих переходов р-п-типа на базе нанопроволок оксида цинка посредством их допирования [3, 4]. Нанопроволоки из оксида цинка п-типа используют также в сочетании с полупроводниками р-типа из кристаллических или полимерных материалов. Характеристики таких материалов на основе ZnO улучшают путем получения гетеропереходов с оксидами других металлов. В частности, можно увеличить фотокаталитическую активность за счет повышения поглощения излучения в материале, смещения поглощения в область видимого спектра и уменьшения рекомбинации фотоиндуцированных зарядовых носителей [5]. Создание таких материалов с улучшенными свойствами является востребованным для развития фотовольтаики [6]. Оксид меди CuO, который является непрямозонным полупроводником с р-типом проводимости, может быть успешно использован для получения гетероперехода с ZnO.

Основываясь на специфике модификаций кристаллов оксидов цинка (сингония: вюрцит, базисные вектора $a = 3,249 \text{ \AA}$, $b = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$) и меди (сингония: моноклинная, $a = 4,684 \text{ \AA}$, $b = 3,425 \text{ \AA}$, $c = 5,129 \text{ \AA}$), в работе [7] показано, что эпитаксиальные отношения выполняются для граней, образуемых векторами b и c . Так как, несоответствие этих параметров кристаллической решетки относительно малое, можно создать практически бездефектный гетеропереход.

2. КВАЗИОДНОМЕРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZnO И CuO

Согласно [8], формирование ZnO/CuO р-п-перехода способствует повышению активности фотокатализа вследствие улучшения спектральных характеристик создаваемых структур материалов и повышения эффективности разделения носителей зарядов. В работе [9] продемонстрирована активность самоочищения CuO/ZnO гетероструктуры в процессе фотокатализа. Увеличение фотокаталитической активности обусловлено более высоким значением эффективности разделения зарядовых носителей вследствие образования данной гетероструктуры. Для повышения эффективности фотоэлементов с ZnO/CuO гетеропереходом в работе [10] взамен тонких слоев ZnO было предложено использование квазиодномерных структур, дающих возможность увеличения удельной площади контакта гетероперехода.

Методами создания одномерных наноструктур являются химическое осаждение из газовой фазы (CVD), жидкофазные методы, а также темплатный синтез. Одним из распространенных методов выращивания одномерных микро- и нанокристаллов является осаждение из газовой фазы [11], в котором рост кристаллов осуществляется по механизму пар-жидкость-кристалл. Данный метод позволяет обеспечить большую продуктивность и достаточно высокое качество создаваемого материала при относительной доступности. В то же время, синтез квазиодномерных наноструктур предполагает создание специфичных условий выращивания. Поэтому проблема разработки надежных методов синтеза таких наноматериалов с предварительно заданными свойствами по-прежнему является актуальной.

К основным преимуществам жидкофазных методов получения 1D нанокристаллов относят высокую продуктивность, невысокую стоимость и простоту выполнения [12]. При этом для большинства материалов отличие в величине поверхностной энергии не является настолько значительным, чтобы приводить к формированию анизотропных структур, к которым относят нанопроволоки. Поэтому в раствор, в котором происходит реакция, добавляют поверхностно-активные

вещества. Молекулы поверхностно-активного вещества могут избирательно адсорбироваться на гранях нанокристалла, ингибируя его развитие в данных направлениях, что является существенным недостатком жидкофазных методов.

Темплатный метод имеет преимущества, которыми являются высокая точность и воспроизводимость синтезируемых 1D наноструктур в том числе тех материалов, которые другими методами трудно получить. Однако, как правило, созданные структуры имеют недостаточно высокое кристаллическое совершенство, кроме того, существует необходимость в последующем удалении темплата, в большинстве случаев, химическим травлением, что может негативно повлиять на качество создаваемых наноструктур.

В работе [13] представлены основные особенности создания наноструктурных элементов с регулируемой микроморфологией на электропроводящих металлических субстратах импульсно-периодическим лазерным излучением. Для создания ZnO/CuO гетероструктуры на основе ZnO нанопроволок предложено осуществлять такое воздействие на предварительно протравленную поверхность Cu-Zn сплава [14]. Совершенствование систем формирования лазерного излучения с элементами компьютерной оптики предоставляет возможность для эффективного управления термохимическими процессами за счет достижения предварительно заданного перераспределения плотности мощности. Возможные варианты реализации металлооксидных наноматериалов предусматривают создание многослойных структур, которые могут представлять определенный интерес также в качестве электроконтактных материалов.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики материалов на основе ZnO улучшают путем получения гетеропереходов с оксидами других металлов. Оксид меди CuO, который является непрямозонным полупроводником с р-типом проводимости, может быть успешно использован для получения гетероперехода с ZnO. Использование квазиодномерных структур предоставляет возможность увеличения удельной площади контакта гетероперехода.

Синтез квазиодномерных наноструктур предполагает создание специфичных условий выращивания, поэтому проблема разработки надежных методов синтеза таких наноматериалов с предварительно заданными свойствами по-прежнему является актуальной. Молекулы поверхностно-активного вещества могут избирательно адсорбироваться на гранях нанокристалла, ингибируя его развитие в данных направлениях, что является существенным недостатком жидкофазных методов. Структуры, полученные темплатным методом, имеют недостаточно высокое кристаллическое совершенство, кроме того, существует необходимость в последующем удалении темплата.

Описан метод синтеза ZnO/CuO гетероструктуры на основе нанопроволок оксида цинка импульсно-периодическим лазерным воздействием. Совершенствование систем формирования лазерного излучения с элементами компьютерной оптики предоставляет возможность для эффективного управления термохимическими процессами синтеза квазиодномерной ZnO структуры. Возможные варианты реализации таких материалов предусматривают создание многослойных структур на основе металлооксидов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Borysiewicz, M.A. ZnO as a functional material, a review / M.A. Borysiewicz // *Crystals*. – 2019. – Vol. 9(10). – 505. DOI: 10.3390/cryst9100505.
- [2] Hamzaoui, N. Investigation of some physical properties of ZnO nanofilms synthesized by micro-droplet technique / N. Hamzaoui, A. Boukhachem, M. Ghamnia, C. Fauquet // *Results in Physics*. – 2017. – Vol. 7. – P. 1950–1958. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.06.005.
- [3] Saha, R. Generation of oxygen interstitials with excess in situ Ga doping in chemical bath deposition process for the growth of p-type ZnO nanowires / R. Saha, N.R. Saha, A. Karmakar, G.K. Dalapati, S. Chattopadhyay // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30. – P. 8796–8804. DOI: 10.1007/s10854-019-01204-4.
- [4] Tsay, C.-Y. Improving the photoelectrical characteristics of self-powered p-GaN film/n-ZnO nanowires heterojunction ultraviolet photodetectors through gallium and indium co-doping / C.-Y. Tsay, I.-P. Hsiao, F.-Y. Chang, C.-L. Hsu // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2021. – Vol. 121. – 105295. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105295.
- [5] Kumari, V. Synthesis and characterization of heterogeneous ZnO/CuO hierarchical nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutant / V. Kumari, S. Yadav, J. Jindal, S. Sharma, K. Kumar, N. Kumar // *Advanced Powder Technology*. – 2020. – Vol. 31(7). – P. 2658–2668. DOI: 10.1016/j.apt.2020.04.033.
- [6] Tan, H. One-step fabrication and photocatalytic performance of sea urchin-like CuO/ZnO heterostructures / H. Tan, Z. Huang, Y. Wang, L. Sang, L. Wang, F. Jia, F. Sun, X. Wang // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – Vol. 46(33). – P. 16078–16089. DOI: 10.1039/d2nj01046a.
- [7] Adilov, S.R. Model of the formation of a polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction / S.R. Adilov, M.E. Kumeckov, S.E. Kumeckov, E.I. Terukov // *Semiconductors*. – 2013. – Vol. 47(5). – P. 655–656. DOI: 10.1134/S1063782613050035.
- [8] Li, Z. Synthesis and characterization of ZnO/CuO vertically aligned hierarchical tree-like nanostructure / Z. Li, M. Jia, B. Abraham, J.C. Blake, D. Bodine, J.T. Newberg, L. Gundlach // *Langmuir*. – 2018. – Vol. 34(3). – P. 961–969. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02840.
- [9] Upadhaya, D. Self-cleaning activity of CuO/ZnO heterostructure: A synergy of photocatalysis and hydrophilicity / D. Upadhaya, D. Dhar Purkayastha // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2022. – Vol. 132. – 104216. DOI: 10.1016/j.jtice.2022.104216.
- [10] Peshkova, T.V. Structures of nanowires with Zn-ZnO:CuO junctions for detecting ethanol vapors / T.V. Peshkova, D.T. Dimitrov, S.S. Nalimova, I.E. Kononova, N.K. Nikolaev, K.I. Papazova, A.S. Bozhinova, V.A. Moshnikov, E.I. Terukov // *Technical Physics*. – 2014. – Vol. 59(5). – P. 771–776. DOI: 10.1134/S1063784214050259.
- [11] Alameri, D. Controlled selective CVD growth of ZnO nanowires enabled by mask-free fabrication approach using aqueous Fe catalytic inks / D. Alameri, L.E. Ocola, I. Kuljanshvili // *Advanced Materials Interfaces*. – 2017. – Vol. 4(24). – 1700950. DOI: 10.1002/admi.201700950.
- [12] Cai, L. Enhanced performance of the tangerines-like CuO-based gas sensor using ZnO nanowire arrays / L. Cai, H. Li, H. Zhang, W. Fan, J. Wang, Y. Wang, X. Wang, Y. Tang, Y. Song // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2020. – Vol. 118. – 105196. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105196.
- [13] Murzin, S.P. Laser irradiation for enhancing mass transfer in the solid phase of metallic materials / S.P. Murzin // *Metals*. – 2021. – Vol. 11(9). – 1359. DOI: 10.3390/met11091359.
- [14] Murzin, S.P. Formation of ZnO/CuO heterostructure caused by laser-induced vibration action / S.P. Murzin, A.N. Kryuchkov // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 176. – P. 546–551. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.296.