

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.315.592; 544.4

Герасименко  
Иван Игоревич

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО  
ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание степени магистра технических наук  
по специальности 1-41 80 01 Твердотельная электроника, радиоэлектронные  
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Научный руководитель  
кандидат технических наук  
Чубенко Е.Б.

Минск 2019

## **КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ**

Большой теоретический и практический интерес представляют исследования гетероструктур на основе широкозонных полупроводников с целью оценки возможностей их применения в функциональной электронике, оптоэлектронике, микроэлектронике.

Такие исследования до настоящего времени не проводились, хотя значение их для выяснения механизма формирования омических контактов, создания «прозрачных» для оптического излучения невыпрямляющих металлических покрытий к полупроводникам очень велико.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Связь работы с научными программами (проектами) и темами**

Работа выполнялась на кафедре микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники в рамках задания 2.21 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» ГБЦ 16-3026 № госрегистрации 20162689 «Формирование композитов на основе нанокристаллов оксида цинка с перспективой их использования в светоизлучающих приборах» и задание 1.15 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» ГБЦ 16-3062 № госрегистрации 20163737 «Полупроводниковые магнитные материалы на основе тонких пленок и наноструктур оксида цинка для перспективных устройств функциональной электроники».

### **Цель и задачи исследования**

Целью данной работы является исследование закономерностей гидротермального осаждения ориентированных нелегированных и легированных атомами переходных металлов массивов наноструктур ZnO на кремниевые подложки.

Объекты исследования: монокристаллический кремний, собственный ZnO, легированный атомами Ni и Co ZnO.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи:

– разработать способы синтеза нано- и микрочастиц ZnO, легированного и нелегированного атомами переходных металлов в форме стержней методом гидротермального осаждения;

- установить закономерности влияния температуры синтеза, длительности процесса, концентрации компонентов, а также селективность роста массивов наностержней на подложках;
- исследовать структурные, магнитные и оптические свойства полученных в различных режимах структур.

### **Положения, выносимые на защиту**

Установлено, что наибольшей интенсивностью фотолюминесценции в видимом диапазоне ZnO, сформированного методом гидротермального осаждения на подложках монокристаллического кремния, достигается при кислотности раствора 5,3, температуре синтеза 90 °С, и продолжительности процесса 3 ч, что говорит о получении материала с наименьшей концентрацией структурных дефектов, приводящих к образованию уровней безызлучательной рекомбинации в запрещенной зоне оксидного полупроводника.

### **Личный вклад соискателя**

Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследований, выполнении всех экспериментальных работ, обработке и анализе полученных результатов, и подготовке и оформлении материалов работы.

### **Апробация результатов диссертации**

Результаты работы были представлены на следующих международных конференциях:

- Porous Semiconductors Science and Technology conference (PSST-2018) (11 – 16 марта 2018 г., Ла Гранд Мот, Франция);
- E-MRS Spring Meeting and Exhibit 2018 (18 – 22 июня 2018 г., Страсбург, Франция);
- 15<sup>th</sup> International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN18) (3 – 6 июля 2018 г., Салоники, Греция);
- 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (9 – 14 сентября 2018 г., Затока, Украина);
- Актуальные проблемы физики твердого тела (24 – 28 сентября 2018 г., Минск, Беларусь);
- International Conference Nanomeeting-2019 (21 – 24 мая 2019 г., Минск, Беларусь).

### **Опубликованность результатов исследования.**

По теме диссертации опубликовано 5 тезисов докладов и статей в сборниках материалов научных конференций и 1 статья в научно-техническом журнале.

### **Характеристика помощи, полученной со стороны руководителей**

Постановка цели и задач исследований, предоставление материалов, ознакомление с лабораторным оборудованием и руководство научной работой осуществлялось в.н.с. НИЛ 4.3 НИЧ БГУИР, к.т.н. Чубенко Е.Б.

### **Объем работы и ее структура**

Данная работа включает 3 раздела: аналитический обзор современного состояния исследований формирования и свойств наноструктур ZnO (5 подразделов), методики проведения экспериментов (4 подраздела), закономерности гидротермального осаждения ZnO (5 подразделов).

Общий объем работы составляет 66 страниц, включая титульный лист, оглавление, общую характеристику работы, введение, основной текст, заключение, графическую часть, список использованных источников из 61 наименования на 6 с и 6 публикаций автора на 1 с.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы поиска новых перспективных материалов и структур с новыми свойствами и возможностями применения их в микроэлектронике. Особый интерес в этом отношении представляют широкозонные полупроводники группы  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ . Актуальной задачей является управление данными параметрами посредством изменения условий синтеза.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассмотрены основные физико-химические свойства ZnO. Приведен анализ современного состояния и тенденций развития методов синтеза наноструктурированных пленок ZnO: молекулярно-лучевой эпитаксии, осаждение из газовой фазы при термическом, лазерном или магнетронном распылении, электроосаждения и золь-гель метода.

**Во второй главе** рассматриваются методики проведения экспериментов. Представлены схема установки для проведения исследований для снятия спектров люминесценции (оптической спектрофотометрии), а также принципиальная схема растрового электронного микроскопа для исследования состава и структуры образцов.

**В третьей главе** представлены результаты исследования процесса осаждения ZnO из базового раствора нитрата цинка, а также с добавлением солей, содержащих легирующие примеси – никель и кобальт. Методом оптической спектроскопии по равномерности и однородности полученного осадка были определены наиболее оптимальные режимы осаждения оксида цинка (ZnO).

Показано, что наноструктурированные пленки ZnO обладают различием в спектрах фотолюминесценции. Интенсивность фотолюминесценции существенно снижается при введении легирующих примесей в раствор. В случае кобальта она полностью подавляется, что связано с образованием центров безызлучательной рекомбинации в полупроводнике.

По результатам сканирующей электронной микроскопии можно отметить неравномерность распределения легированных нанокристаллов ZnO по кремниевой подложке, что связано с наличием ионов примесных металлов в реакционной среде, так как при осаждении нелегированного ZnO происходит формирование упорядоченных массивов ZnO.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В диссертации проведены исследования особенностей процессов роста наностержней ZnO гидротермальным методом на подложках кремния. Найдены оптимальные условия (концентрации прекурсоров, температура синтеза, время процесса) для гидротермального синтеза массивов наностержней.

Была опробована методика гидротермального синтеза наностержней ZnO на кремнии при относительно низкой температуре подложки  $T = 70 - 90$  °C. Это преимущество данного метода все чаще используется в настоящее время при получении наностержней на полимерных гибких подложках при разработке био- и хемосенсоров, солнечных элементов, а также пьезоэлектрических преобразователей механической энергии в электрическую.

Основные научные результаты, полученные во время проведенных в данной работе исследований, следующие:

– изучены закономерности влияния температуры синтеза, длительности процесса, концентрации компонентов раствора для осаждения, а также селективность роста массивов наноструктур на подложках;

– исследованы фотолюминесцентные свойства полученных в различных режимах структур нелегированного ZnO и ZnO, легированного атомами переходных металлов;

– исследованы состав и структурные свойства полученных образцов пленок методом растровой электронной микроскопии.

По результатам рентгеновского микроанализа установлено, что наибольший интерес представляют результаты, полученные в условиях, когда концентрация легирующего добавок – Ni или Co – в реакционной среде достаточно мала по сравнению с концентрацией соли цинка. При осаждении ZnO, легированного кобальтом, данный элемент не был обнаружен в концентрациях, которые могут быть обнаружены используемым методом. Концентрация никеля в полученных наноструктурах, определенная методом рентгеновского микроанализа составляет 0,03 – 0,04 ат. %, что является достаточно большой степенью легирования для полупроводникового материала. Однако можно отметить неравномерность распределения легированных нанокристаллов ZnO по монокристаллической подложке Si, что связано с тем, что наличие ионов примесных металлов в реакционной среде препятствует равномерному формированию нанокристаллов.

Установлено, что в случае нелегированных нанокристаллов ZnO спектры фотолюминесценции содержат полосу в области ближнего УФ-излучения, связанной с излучением экситонов, и широкой полосы в видимой области спектра, обусловленной наличием дефектов кристаллической решетки. Исследование спектров возбуждения фотолюминесценции показало, что процесс возбуждения связан с непосредственным переходом электронов валентной зоны в зону проводимости под воздействием излучения.

Установлено, что интенсивности фотолюминесценции нелегированных нанокристаллов ZnO увеличивается при росте температуры синтеза и продолжительности процесса, что связано с образованием материала с меньшей концентрации структурных дефектов, приводящих к безызлучательной рекомбинации и, в случае увеличения продолжительности процесса, к росту количества осажденного материала. Уменьшение кислотности среды приводит к увеличению концентрации гидроксида в формирующихся кристаллах ZnO и, как следствие, росту концентрации дефектов и уменьшению интенсивности фотолюминесценции.

Показано, что введение в раствор для осаждения ZnO прекурсоров, содержащих никель и кобальт, вызывает падение интенсивности фотолюминесценции, что косвенно указывает на встраивание ионов переходных металлов в кристаллическую решетку полупроводника и образованию центров безызлучательной рекомбинации. Данный эффект наблюдается также на образцах, полученных в растворах, содержащих кобальт, несмотря на то, что этот элемент не был обнаружен используемым методом рентгеновского энергодисперсионного анализа.

Полученные результаты по исследованию влияния технологических процессов формирования на электрофизические, оптические и другие свойства ZnO могут быть использованы при создании различных оптоэлектронных и фотовольтаических устройств.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

[1] Chubenko, E. Porous zinc oxide films doped with transitional metals for magnetic applications / E. Chubenko, I. Gerasimenko, A. Sherstnyov, V. Bondarenko // 2018 Porous Semiconductors Science and Technology conference (PSST-2018) (La Grande Motte, 11 – 16 March 2018, France): abstract book. – La Grande Motte, 2018. – P. 77–78.

[2] Chubenko E. Optical properties of transition metals doped ZnO nanocrystals synthesized by chemical hydrothermal method / E. Chubenko, I. Gerasimenko, V. Bondarenko // 15th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN18) (Thessaloniki, 3 – 6 July 2018, Greece). – Thessaloniki, 2018. – P.202.

[3] Chubenko, E. Liquid phase deposition of zinc oxide films doped with transitional metals / E. Chubenko, I. Gerasimenko, V. Bondarenko // 2018 E-MRS Spring Meeting and Exhibit (Strasbourg, 18 – 22 June 2018, France). – Strasbourg, 2018. – P.P1.25.

[4] Chubenko, E. Doping ZnO hydrothermally deposited nanocrystals with transitional metals / E. Chubenko, I. Gerasimenko, V. Bondarenko // 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (Zatoka, 9 – 14 September 2018, Ukraine). – Zatoka, 2018 – P.57.

[5] Чубенко, Е.Б. Осажденные гидротермальным методом текстурированные пленки оксида цинка, легированного атомами переходных металлов / Е.Б. Чубенко, И.И. Герасименко, В.П. Бондаренко // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 24 – 28 сентября 2018 г., Минск. в 3 т. Т. 1 / редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Мн.: Ковчег, 2018. – С. 222 – 224.

[6] Chubenko, E. Zinc oxide nanostructures doped with transitional metals: fabrication and properties / E. Chubenko, I. Gerasimenko, V. Bondarenko, D. Zhigulin // Int. J. Nanosci. – 2019. – Vol.18, No.3-4. – P.1940045.