

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ЦИНКА С ДОБАВЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ МЕДИ

Ткачёнок Н.М.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
г. Минск, Республика Беларусь

Чубенко Е.Б. – канд. техн. наук, доцент

В данной работе были исследованы закономерности формирования тонких пленок оксида цинка (ZnO) с примесью меди методом электрохимического осаждения на подложках из монокристаллического кремния. Полученные структуры были исследованы методом оптической спектрофотометрии. Полученные структуры демонстрируют широкую полосу фотолюминесценции в видимом диапазоне с максимумом на длине волны 590 нм, соответствующую излучательным переходам через обусловленные дефектами уровни в запрещенной зоне полупроводника. Были изучена фотокаталитическая активность в зависимости от режимов осаждения, при добавлении примеси меди (Cu) фотокаталитическая активность возрастает на 20%.

Оксид цинка (ZnO) полупроводник который обладает высокой термической и химической стабильностью, он является широкозонным полупроводником, с зоной равной 3,37 эВ при 300 К и большой энергией связи экситона (60 мэВ) [1], значительно превышающей величину теплового потенциала при комнатной температуре (25 мэВ). ZnO обладает коэффициентом пропускания в оптическом и ближнем инфракрасном диапазонах не менее 80 %, проявляет пьезоэлектрические и фотокаталитические свойства. Благодаря необычному их сочетанию в одном материале, ZnO широко используется форме наночастиц, тонких пленок и массивов наноструктур в оптоэлектронных и светоизлучающих устройствах, фотокаталитических покрытиях, фотовольтаических приборах и «прозрачной» электронике. Сам ZnO может использоваться и в других отраслях, как в электронике и оптоэлектронике, так как обладает излучающими способностями. Но из-за большого количества дефектов обладает проводимостью n-типа и для приобретения проводимости p-типа, требует сильного легирования для перекомбинации дефектов, что сильно может сказываться на быстродействии приборов на его основе. Поэтому путём легирования возможно изменение его физических свойств.

Вследствие чего изменение фотокаталитических свойств ZnO путём легирования иными материалами является приоритетной задачей. Так же, известно, что металлы группы IV, такие как серебро (Ag) и медь (Cu), являются быстро диффундирующими примесями в полупроводниковых соединениях. Диффузия Cu в ZnO может вызвать изменения в структуре его кристаллической решетки и, соответственно, его физических свойствах. Среди элементов IV группы Cu лучше всего подходит в качестве легирующей примеси для повышения эффективности фотокатализа и получения ZnO дырочного типа проводимости. Также было продемонстрировано, что эффективность излучения пленок ZnO в ультрафиолетовом диапазоне может быть значительно увеличена при легировании Cu. Однако легированные Cu плёнки ZnO практически не изучены, и механизм. Влияние легирования Cu на излучение, поглощение и связанные с этими процессами переходы электронов и экситонов в ZnO также требуют дальнейшего изучения [2].

Тонкие пленки ZnO, легированного Cu, были получены методом электрохимического катодного осаждения, так как данный метод позволяет получать плёнки с большой эффективной площадью поверхности и является наименее ресурсозатратным. В качестве подложек для формирования ZnO использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 (111). Для осаждения использовался водный раствор, содержащий 0,1M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 0,1 mM CuSO<sub>4</sub>. Процесс осаждения проводился в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока от 5 до 10 мА/см<sup>2</sup> в термостатированной двухэлектродной ячейке при температуре 80 °С. Продолжительность процесса осаждения составляла от 5 до 30 мин, при большем времени осаждение увеличивалась толщина плёнок и происходило их отслоение от подложки поверхности. Спектры фотолюминесценции были записаны на лазерном спектральном измерительном комплексе при использовании для возбуждения фотолюминесценции монохроматического излучения с длиной волны 345 нм, выделенного из спектра излучения ксеноновой лампы. Для регистрации спектров использовался оснащенный цифровой камерой монохроматор-спектрограф Solar TII MS 7504i.

Полученные спектры фотолюминесценции образцов тонких пленок ZnO представлены на рисунке 1, а. В зависимости от режимов процесса электрохимического осаждения ZnO не происходит изменение положения пика фотолюминесценции, но изменяется интенсивность излучения, при увеличении плотности тока, происходило увеличение интенсивности излучения. Основной пик излучения расположен в оптическом диапазоне на длине волны 595±2 нм., в оранжевой области, это демонстрирует, что процесс излучения происходит за счёт дефектов в кристаллической решётке, обусловленные вакансиями кислорода и кислородом в междоузлиях создающие излучение с наибольшей интенсивностью [3].

Процесс фотокатализа изучался путём разложения раствора метилен синего в течении 1 – 2 часов, облучая образец светом представленной выше ксеноновой лампы. Полученные зависимости разложившихся молекул метилен синего, при облучении образца светом, в зависимости от времени представлены на рисунке 1-б. При увеличении плотности тока осаждения с 5 до 10 мА/см<sup>2</sup> увеличивается фотокаталитическая активность плёнок, за счёт увеличения толщины плёнок и тем самым увеличением количества реагирующего вещества в процессе осаждения. Добавление примеси Cu увеличило фотокаталитическую активность на 20 %, что указывает на изменение фотокаталитических свойств за счёт добавления примеси и как следствие демонстрирующее встраивание Cu в кристаллическую решётку и изменение свойств полученных плёнок.

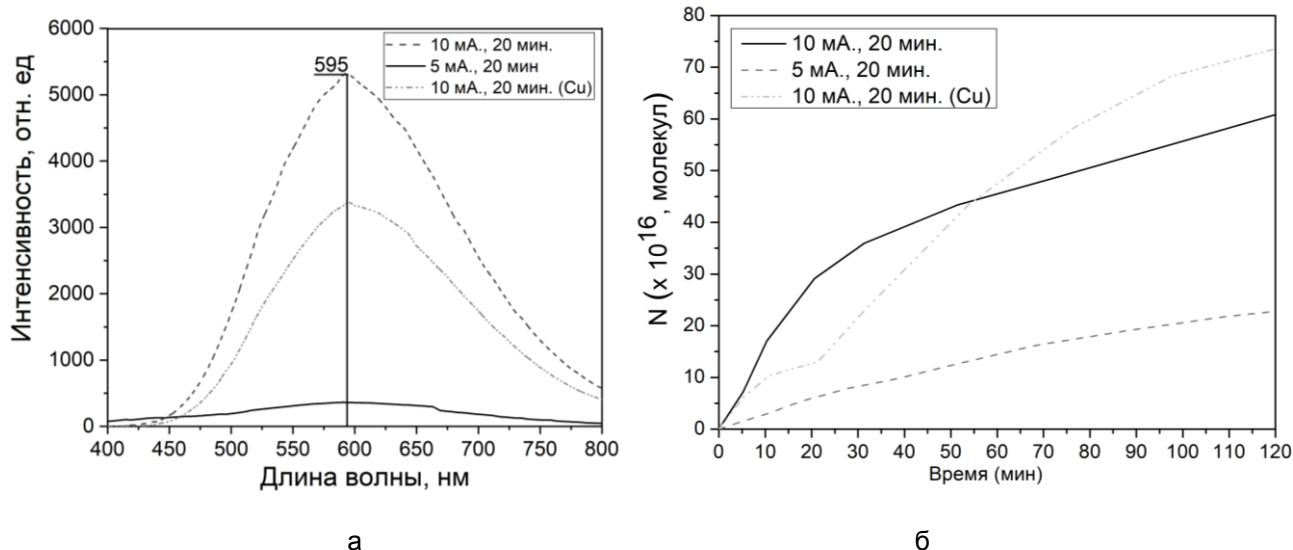


Рисунок 1 – Фотолюминесценция ZnO с добавлением примеси Cu и без (а), зависимость разложившихся молекул метилен синего в присутствии образца ZnO с примесью Cu и без при облучении светом (б)

Таким образом методом электрохимического осаждения были получены плёнки ZnO с примесью Cu, данные плёнки могут использоваться в процессах фотокатализа для разложения загрязнителей в воде. Сам процесс фотокатализ и фотолюминесценции обусловлен процессами излучательной рекомбинации через уровни в запрещенной зоне полупроводника, возникновение которых обусловлено вакансиями кислорода и атомами кислорода в междоузлиях кристаллической решетки ZnO, а также наличием примесных атомов Cu в полученных пленках. Дополнительная примесь в плёнках позволила увеличить эффективность фотокатализа на 20% и как следствие продемонстрировала возможность изменения свойств полупроводниковых плёнок за счёт легирующих примесей.

**Список использованных источников:**

1. Comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür [et al.] // *J. Appl. Phys.*, 2005. – P. 41-301.
2. Role of defects in one-step synthesis of Cu-doped ZnO nano-coatings by electrodeposition method with enhanced magnetic and electrical properties / K. Niranjan, [et al.] // *Appl. Phys. A.*, 2017. – pp. 250.
3. ZnO – nanostructures, defects, and devices / L. Schmidt-Mende [et al.] // *Materials Today*, 2007. – P. 40-48