

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.315.592; 544.653.1

Майсюк
Игорь Александрович

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ОКСИДА
ЦИНКА**

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук

по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы
(в электронике)»

Научный руководитель
Чубенко Евгений Борисович
кандидат технических наук

Минск 2016

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время оксид цинка привлекает внимание специалистов электронной техники благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств. Оксид цинка (ZnO) является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ, большой величиной энергии связи экситона (60 мэВ) и высоким коэффициентом пропускания в видимом диапазоне спектра. Он используется в качестве материала каналов тонкопленочных транзисторов, для создания светоизлучающих приборов, прозрачных электродов в солнечных элементах и устройствах отображения информации, заменяя более дорогостоящие арсенид галлия и оксид индия-олова (ITO). Оксид цинка может быть получен различными методами, как в форме сплошных пленок, так и в виде массивов наноструктур.

Основной проблемой широкого применения оксида цинка в электронике является высокая себестоимость и малый размер (диаметр до 100 мм) доступных пластин кристаллического ZnO. Одно из возможных решений – гетероэпитаксиальное осаждение пленок ZnO на подложки монокристаллического кремния большого диаметра. Различие структурных и термомеханических свойств данных материалов может быть компенсировано формированием на поверхности кремниевой подложки буферных слоев пористого кремния, что уже было продемонстрировано на примере пленок алмаза, арсенида галлия и сульфида свинца. Кроме того, пористый кремний представляет собой естественную упорядоченную матрицу с ячейками нанометрового размера и при заполнении другими материалами является хорошей основой для создания композитных наноструктур с новыми свойствами.

Использование технологически совместимого с анодным формированием буферного слоя пористого кремния метода электрохимического осаждения ZnO в жидких средах отвечает принципу создания полностью электрохимического технологического маршрута изготовления завершенных полупроводниковых приборов, отвечающего требованиям малой себестоимости, экологичности и экономии энергоресурсов. Однако в настоящее время в научно-технической литературе практически отсутствует информация по электрохимическому формированию ZnO на пористом кремнии, что сдерживает практическое использование такого подхода.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является исследование закономерностей формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и пористого кремния электрохимическим методом и изучение их структурных, оптических и электрофизических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ состояния исследований процесса формирования нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и пористого кремния электрохимическим методом, механизмов их формирования, свойств и перспектив их применения в электронике;

- установить закономерности электрохимического осаждения оксида цинка из водных и неводных растворов электролита на подложки из пористого кремния, определить режимы осаждения, обеспечивающие формирование оксида цинка стехиометрического состава на пористом кремнии;

- исследовать оптические и электрофизические свойства нанокompозитных материалов на основе оксида цинка и пористого кремния.

Объектом исследования являются нанокompозитные материалы на основе оксида цинка, осажденного электрохимическим методом на пористый кремний
Предмет исследования – закономерности формирования нанокompозитных материалов оксид цинка/пористый кремний и их свойства.

Положения, выносимые на защиту

1. Электрохимическое осаждение оксида цинка стехиометрического состава с преобладающей кристаллографической ориентацией (0002) на пористый кремний в водных растворах нитрата цинка происходит в диапазоне катодных потенциалов от $-0,8$ до $-1,1$ В, а в безводных растворах на основе диметилсульфоксида и хлорида цинка в диапазоне потенциалов $-1,8$ до $-2,4$ В по двухстадийной реакции с промежуточным образованием гидроксида цинка.

2. При электрохимическом осаждении оксида цинка из безводных растворов электролита на основе диметилсульфоксида в пористый кремний, процесс заполнения пор полупроводниковым соединением определяется протяженностью (то есть, электрическим сопротивлением) кристаллитов, формирующих скелет пористого кремния: при толщине пористого слоя менее 2 мкм осаждение оксида цинка происходит преимущественно на внешней поверхности пористого

кремния; при толщине более 10 мкм оксид цинка заполняет поры, образуя слой нанокompозитного материала.

Новизна полученных результатов

Установленные закономерности электрохимического осаждения оксида цинка в матрицу пористого кремния из водных и безводных растворов электролита получены впервые и вносят вклад в научные знания об электрохимических методах формирования нанокompозитных материалов и массивов наноструктур из бинарных полупроводниковых соединений.

Полученные данные о морфологии, оптических и электрофизических свойствах нанокompозитных структур оксид цинка/пористый кремний обладают углубляют известные ранее знания о свойствах подобных материалов.

Связь работы с крупными научными программами и темами

Работа выполнялась на кафедре микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники в рамках задания 2.4.16 «Разработка процесса формирования массивов нанопроводов оксида цинка в пористых полупроводниковых и диэлектрических матрицах электрохимическими методами для создания перспективных оптоэлектронных приборов» ГПНИ «Функциональные и композитные материалы, наноматериалы» подпрограммы «Нанотехнологии и наноматериалы» 2014 – 2015 гг. (ГБЦ 14-3066, № ГР 20142668).

Апробация результатов диссертации

По материалам диссертации опубликован 1 тезис на 51-ой научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР «Микро- и наноэлектроника»

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из следующих разделов: введение, общая характеристика работы, четыре главы с описанием результатов исследований с выводами по каждой главе, заключение. Материал в главах диссертации изложен в следующей последовательности: анализ литературных данных по методам формирования оксида цинка на пористом кремнии с обоснованием цели работы, описание использованных методик исследования, результаты исследования процесса осаждения оксида цинка электрохимическим методом, ре-

зультаты исследования структурных, оптических и электрофизических свойств полученных композитных наноструктур на основе оксида цинка и пористого кремния.

Общий объем диссертационной работы составляет 82 страницы, из них 72 страницы основного текста, 32 рисунка на 25 страницах, 2 таблицы на 3 страницах, библиографический список из 67 наименований.

Библиотека БГУИР

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** и **общей характеристике работы** показана актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, изложены положения, выносимые на защиту.

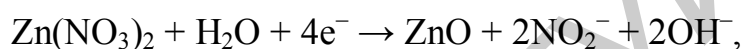
Первая глава посвящена анализу литературных данных о методах получения оксида цинка, используемых в настоящее время, кратко описаны основные физико-химические свойства и показаны возможные области применения данного полупроводникового соединения. Рассмотрены ключевые параметры базовых режимов и необходимое оборудование для осаждения оксида цинка методом химического осаждения из газовой фазы, молекулярно-лучевой эпитаксии, импульсного лазерного напыления, магнетронного распыления, химического осаждения из растворов и электрохимического осаждения. Более подробно рассмотрены результаты, полученные другими авторами при осаждении пленок и нанокристаллов оксида цинка на подложки из монокристаллического и пористого кремния. Проведено обоснование выбора метода электрохимического осаждения для синтеза оксида цинка на подложках из пористого и монокристаллического кремния. Показано, что основными недостатками вакуумных методов осаждения оксида цинка на пористый кремний являются высокие температуры нагрева подложек, приводящие к риску спекания слоя пористого кремния, и высокая себестоимость технологического оборудования. Электрохимическое осаждение, являясь низкотемпературным методом, лучше подходит для формирования пленок ZnO на подложках со слоем пористого кремния. Этот метод позволяет получать компактные структурированные поликристаллические пленки и отдельные нанокристаллы оксида цинка. Он также может быть легко совмещен в одном технологическом маршруте с формированием слоя пористого кремния, так как основным методом получения последнего является электрохимическое анодирование. Кроме того, в научных изданиях практически нет работ, содержащих систематизированную информацию по электрохимическому осаждению оксида цинка на кремниевые подложки со слоем пористого кремния.

Во **второй главе** описаны методики проведения экспериментов и конструкции, использованных в работе установок для электрохимического и химического осаждения оксида цинка. Приведены методики исследования морфологии и структуры нанокристаллов оксида цинка и композитных наноструктур на основе оксида цинка и пористого кремния, элементного и фазового состава, оптических и электрофизических свойств. Представлены условия проведения измерений, чувствительность оборудования и другие параметры.

В **третьей главе** представлены результаты исследования закономерностей электрохимического осаждения ZnO из водных и неводных растворов

электролитов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на монокристаллический и пористый кремний, а также исследования гальвано- и потенциостатического режимов осаждения ZnO. Для проведения ЦВА исследований использовались электроды со слоем пористого кремния толщиной 2 мкм и пористостью 55 %, сформированного на кремниевых подложках марки КЭС-0,01.

Вольтамперограммы, записанные на инертных платиновых и никелевых электродах, позволили исследовать процесс электрохимического восстановления оксида цинка в водном 0,1 М растворе $Zn(NO_3)_2$ при условиях, исключающих перенапряжения и ограничения на перенос носителей заряда, связанные с энергетическим барьером на границе раздела электрод/электролит. Были установлены особенности двухстадийной электрохимической реакции



приводящей к образованию ZnO, одним из условий протекания которой является наличие на поверхности рабочего электрода адсорбированных ионов цинка (рисунок 1), служащих в качестве катализатора для восстановления азота в нитрат-ионах с высвобождением кислорода, приводящего к образованию гидроксид-ионов. На заключительной стадии реакции происходит химическое взаимодействие между адсорбированными катионами цинка и гидроксид-ионами с образованием оксида цинка.

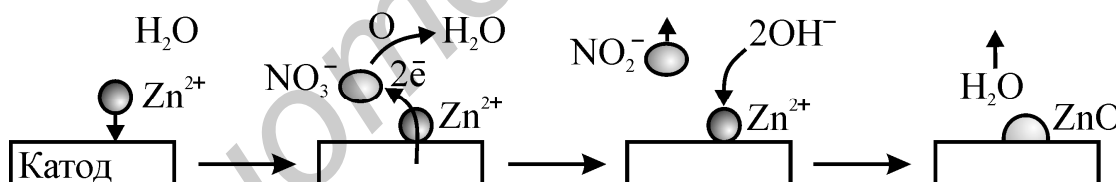


Рисунок 1 – Схематическое изображение процесса электрохимического осаждения оксида цинка из раствора на основе $Zn(NO_3)_2$

Отличительной особенностью электрохимического осаждения оксида цинка на электроды из монокристаллического и пористого кремния по сравнению с осаждением на инертные металлические электроды является меньшая скорость протекания электрохимической реакции образования ZnO и смещение диапазона потенциалов осаждения полупроводникового соединения в более отрицательную область (рисунок 2). В этом случае существенную роль также играет наличие энергетического барьера и поверхностных состояний на границе раздела электрод/электролит. Установлено, что электрохимическое катодное осаждение оксида цинка на пористый кремний в водных растворах нитрата цинка протекает по механизму сверхпотенциального осаждения по двухстадийной реакции с промежуточным образованием гидроксида цинка в диапазоне ка-

тодных потенциалов от $-0,8$ до $-1,1$ В, обеспечивающих получение стехиометрического состава формируемого соединения с преобладающей кристаллографической ориентацией (0002). При более отрицательных значениях потенциала происходит осаждение металлического цинка, при более положительных не происходит формирование оксида цинка.

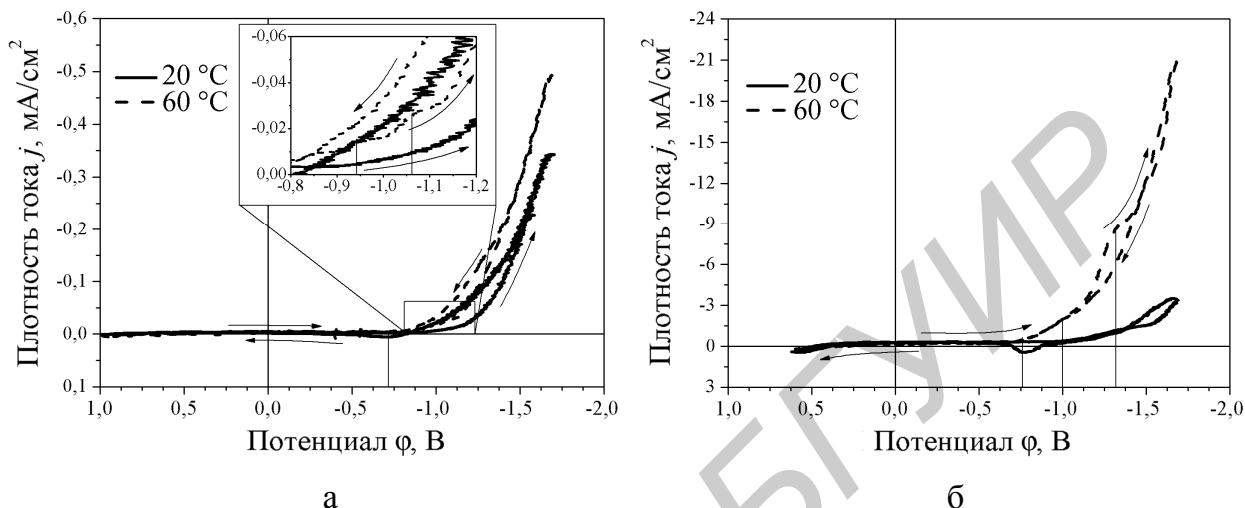


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы электрода из монокристаллического (а) и пористого кремния (б) в водном растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при различных температурах

Показано, что при осаждении ZnO из нагретых водных растворов электролита на подложки из пористого кремния из-за локального повышения pH в прикатодной области происходит окисление и разрушение последнего. Одним из способов предотвращения разрушения пористого слоя является осаждение тонких слоев (до 100 нм) никеля на поверхности пористого кремния.

Для электродов из пористого кремния, покрытого тонкими слоями никеля, были определены условия осаждения оксида цинка в гальвано- и потенциостатическом режимах. Было показано, что гальваностатический режим позволяет получать более однородные пленки ZnO даже при отсутствии в растворе поверхностно-активных веществ. Пленки оксида цинка, сформированные при плотностях тока $2,5 - 7,5\text{ mA}/\text{cm}^2$, имеют поликристаллическую структуру с преобладающей кристаллографической ориентацией (0002). По мере увеличения плотности тока осаждаемая растущая пленка полупроводникового соединения становится более плотной, с более гладкой поверхностью. При более высоких плотностях тока, механические напряжения в растущей пленке оксида цинка приводят к ее разрушению. На подложках из монокристаллического кремния разрушение осаждаемой пленки ZnO происходит при плотностях тока выше $5\text{ mA}/\text{cm}^2$. Адгезия пленки оксида цинка к поверхности пластины монокристаллического кремния ниже, чем к покрытому слою никеля пористому кремнию. Также было показано, что увеличение удельного сопротивления подложки, например, при переходе от подложек со слоем пористого кремния, покрытого ни-

келем, к подложкам монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 приводит к росту пленки оксида цинка с более развитой морфологией поверхности. То есть на подложках с высоким удельным сопротивлением возможно получение массива отдельных кристаллов оксида цинка (рисунок 3).

В качестве другого способа предотвращения разрушения пористого кремния вследствие окисления в процессе электрохимического осаждения оксида цинка было предложено использование неводных растворов электролита. Методом ЦВА были проведены исследования процесса осаждения оксида цинка в электролите на основе диметилсульфоксида (ДМСО), содержащем 0,03 М $ZnCl_2$ и 0,1 М KCl , позволившие установить параметры гальвано- и потенциостатического режимов осаждения ZnO в таких средах.

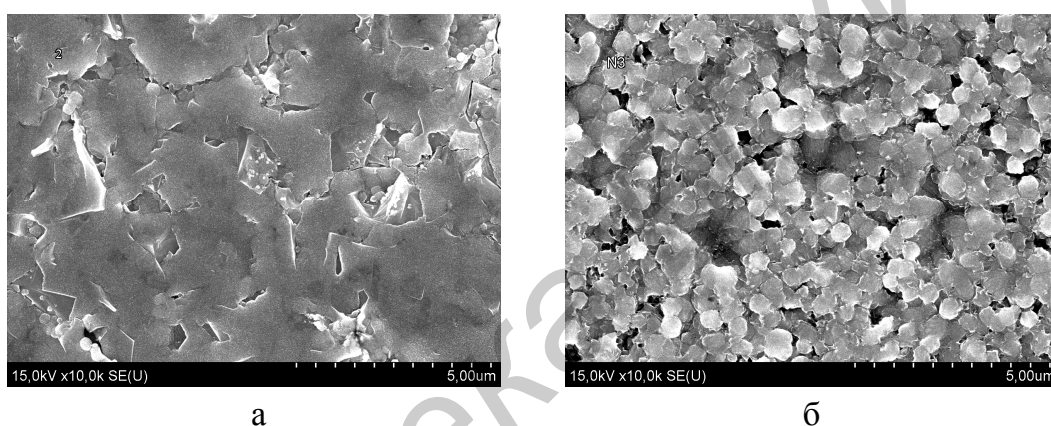


Рисунок 3 – Электронные фотографии поверхности пленок оксида цинка, осажденных электрохимическим методом в гальваностатическом режиме при плотности тока 5 mA/cm^2 на подложки из пористого кремния, покрытого тонким слоем никеля (а), и монокристаллического кремния (б)

При осаждении ZnO на кремниевые подложки со сформированным слоем мезопористого и макропористого кремния были получены зависимости изменения катодного потенциала во времени, анализ которых совместно с изучением морфологии полученных структур позволил установить закономерности процесса роста оксида цинка в порах пористого кремния в зависимости от протяженности пор и плотности катодного тока (рисунок 4).

Была показана возможность управления процессом осаждения оксида цинка на подложки со слоем пористого кремния изменением толщины слоя пористого кремния. В зависимости от соотношения сопротивления кремниевых кристаллитов, формирующих скелет пористого кремния, зависящего от их геометрических размеров и удельного сопротивления исходной подложки, и сопротивления электролита в каналах пор пористого кремния осаждение ZnO может происходить либо на поверхности пористого кремния, либо в глубине пор. То есть, изменяя толщину слоя пористого кремния (меняя его сопротивле-

ние), можно получать либо композитный материал ZnO/пористый кремний, либо сплошную пленку ZnO на поверхности (рисунок 5).

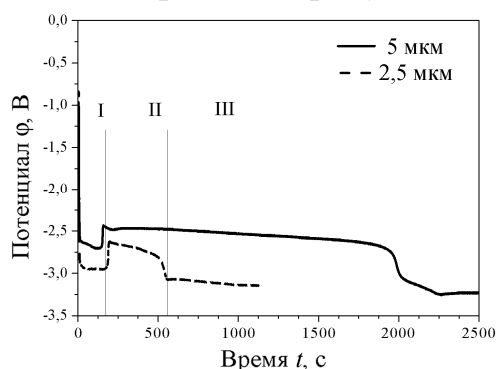


Рисунок 4 – Изменение катодного потенциала во времени при осаждении ZnO из неводного раствора ZnCl₂ в диметилсульфоксиде на подложки со слоем пористого кремния толщиной 2,5 и 5 мкм

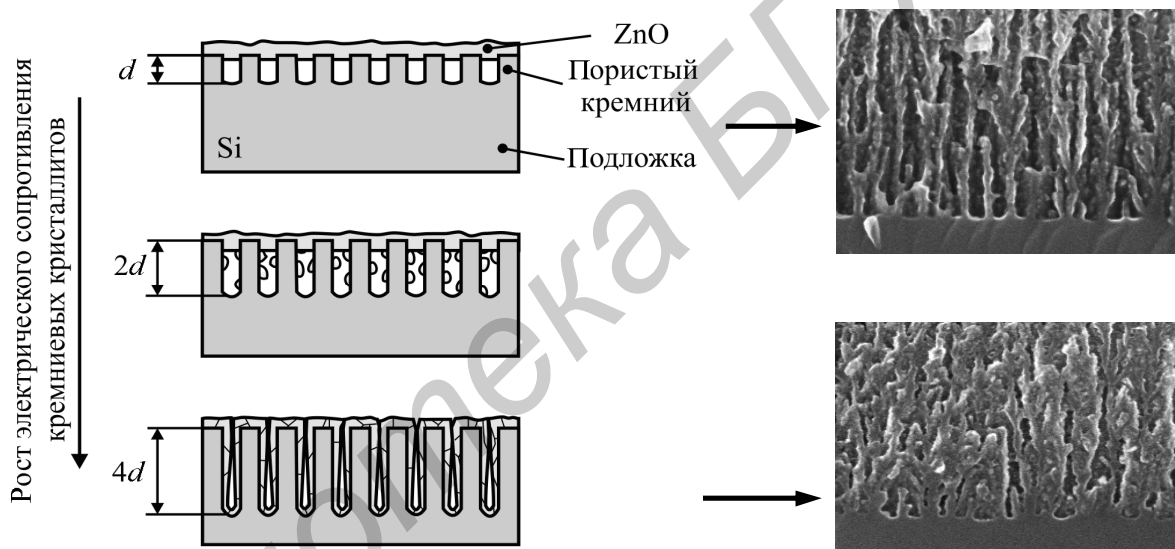
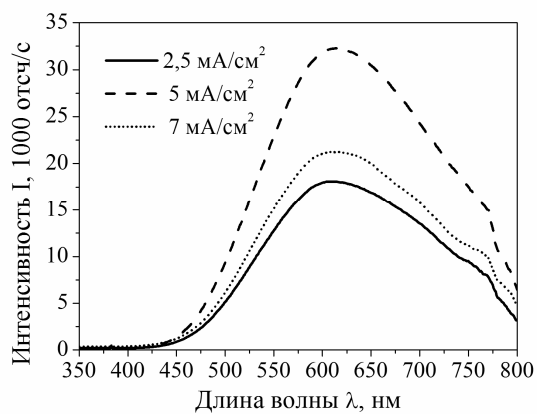
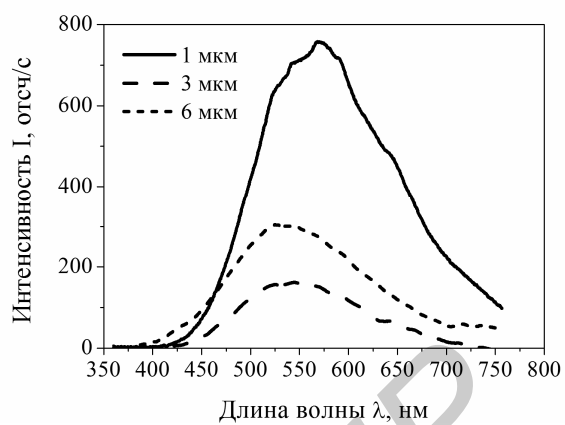


Рисунок 5 – Заполнение пористого кремния оксидом цинка в процессе электрохимического осаждения оксида цинка из электролита

В четвертой главе представлены результаты исследования оптических и электрофизических свойств полученных композитных наноструктур на основе оксида цинка и пористого кремния. Поликристаллические пленки оксида цинка, сформированные электрохимическим методом, демонстрируют интенсивные полосы фотолюминесценции, связанные с кислородными дефектами кристаллической решетки. Обнаружено, что в зависимости от методики получения, пленки оксида цинка характеризуются различными спектрами фотолюминесценции. На рисунке 6 отображены спектры фотолюминесценции для пленок оксида цинка, осажденных на буферный слой никеля и спектры фотолюминесценции пленок оксида цинка, осажденных в слой пористого кремния различной толщины.



а



б

Рисунок 6 - Спектры фотолюминесценции пленок оксида цинка, осажденных на буферный слой никеля (а), и нанокompозитных структур оксид цинка/пористый кремний различной толщины (б)

Библиотека БГУИР

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К основным научным результатам, полученным в ходе выполнения настоящей работы, можно отнести следующие:

1. Методом циклической вольтамперометрии исследованы закономерности процесса электрохимического катодного осаждения оксида цинка из водных растворов нитрата цинка и неводных растворов на основе диметилсульфоксида и хлорида цинка на подложки из монокристаллического и пористого кремния. Полученные закономерности позволили разработать методику осаждения электрохимическим методом оксида цинка стехиометрического состава с преобладающей кристаллографической ориентацией (0002) на подложки из пористого кремния в гальваностатическом и потенциостатическом режимах.

2. Разработан способ формирования однородных поликристаллических пленок оксида цинка на пористом кремнии электрохимическим методом в водных растворах нитрата цинка, при котором не происходит растворения слоя пористого кремния благодаря тонкому подслою никеля, сформированному электрохимическим методом на поверхности пористого кремния.

3. Разработана методика получения композитных наноструктур пористый кремний/оксид цинка электрохимическим осаждением оксида цинка из растворов электролита на основе диметилсульфоксида и хлорида цинка в пористый кремний пористостью 60 – 80 %, сформированный в подложках монокристаллического кремния электронного типа проводимости. Данная методика позволяет управлять процессом осаждения оксида цинка в поры путем изменения структурных параметров пористого слоя, определяющих электрическое сопротивление кремниевых кристаллитов. Показано, что при толщине слоя пористого кремния менее 2 мкм осаждение слоя оксида цинка происходит преимущественно на внешней поверхности пористого кремния, а при толщине более 10 мкм оксид цинка осаждается в поры пористого кремния.

4. Установлено, что поликристаллические пленки и слои нанокompозитных материалов на основе оксида цинка, сформированные электрохимическим методом в водных и неводных растворах электролита, демонстрируют только полосы фотолюминесценции в области спектра с максимумами около 550 – 650 нм, связанные с кислородными дефектами кристаллической решетки оксида цинка. Термический отжиг полученных структур на воздухе позволяет пассивировать часть дефектов, связанных с вакансиями кислорода, но не приводит к появлению фотолюминесценции в ближней УФ-области, соответствующей прямым межзонным переходам.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Майсюк, И. А. Формирование нанокompозитных материалов на основе пористого кремния и оксида цинка / И.А. Майсюк //51-я научно-техническая конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР «Микро- и наноэлектроника». – Минск, 2015.

Библиотека БГУИР