

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

УДК 621.389

Янушкевич  
Константин Олегович

Формирование и свойства гетероструктур на основе оксида цинка и оксидов  
переходных металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание степени магистра технических наук  
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы»

---

Научный руководитель

Чубенко Е.Б.

канд. техн. наук, доцент

---

Минск 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные гетероструктуры из оксидов металлов являются обширной группой востребованных материалов в современной микро- и нанoeлектронике. Среди них гетероструктуры ZnO/NiO благодаря своим электрическим, магнитным, оптическим и газочувствительным свойствам, являются одними из самых перспективных и многофункциональных материалов. Уже сейчас на их основе создаются электрические и магнитные диоды и транзисторы, фотокаталитические материалы, газовые сенсоры.

Среди методов формирования слоев оксида цинка и оксида никеля широко используются методы мягкой химии и электрохимии. Из всего диапазона доступных методов, наиболее перспективными являются методы электрохимического и гидротермального осаждения, в меру простоты реализации, низкой стоимости расходных материалов и высокой воспроизводимости получаемых изделий.

Несмотря на прогнозы многих исследовательских групп, в настоящее время кремний все еще остается основным и незаменимым материалом микроэлектронной промышленности, благодаря чему формирование гетероструктур оксидов цинка и никеля на кремниевых подложках открывает возможности быстрого внедрения в уже имеющееся производство микроэлектроники.

Именно поэтому разработка технологических методов формирования и исследование гетероструктур на основе наноструктурированных тонких пленок оксида цинка, легированных никелем, и наночастиц оксида никеля на кремниевой подложке, обладающих магнитотвердым ферромагнетизмом, способностью к фотолюминесценции и фотокатализу представляет собой актуальное направление в сфере нанотехнологий и наноматериалов.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы магистерской диссертации* заключается в поиске эффективных материалов и структур для применения в оптоэлектронных, сенсорных и магнитных устройствах. Гетероструктура на основе оксида цинка и оксидов переходных металлов в силу своих уникальных оптических и физических свойств является одним из типов перспективных материалов, способных значительно повысить эффективность разрабатываемых на его основе приборов, по сравнению с классическими кремниевыми структурами.

*Целью научно-исследовательской работы* является установление закономерностей формирования гетероструктур на основе электрохимически сформированного оксида цинка, и оксидов переходных металлов, в частности оксида никеля, полученных методом гидротермального осаждения из водных растворов с последующими исследованиями их структурных и оптических свойств. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– на основе научно-технической литературы провести анализ актуальности разрабатываемой темы и возможностей ее реализации в условиях предприятия; анализ используемых методов и материалов для электрохимического и гидротермального синтеза оксида цинка и оксидов переходных металлов, соответственно (изучить этапы формирования, свойства получаемого материала и преимущества моделей синтеза);

– провести эксперименты по электрохимическому и гидротермальному синтезу соответствующих материалов и структур, исследовать закономерности процессов синтеза;

– исследовать оптические свойства гетероструктур на основе оксида цинка и оксидов переходных металлов: данные о свойствах полученного материала к пропусканию, поглощению, излучению и преобразованию электромагнитного излучения;

– исследовать магнитные свойства гетероструктур на основе оксида цинка и оксидов переходных металлов: данные о магнитном гистерезисе и положении точки Кюри;

*Объектом исследования* являются гетероструктуры ZnO/NiO, полученные методом электрохимического и гидротермального синтеза. *Предметом исследования* являются зависимости и закономерности процессов синтеза, а также результаты регистрации спектров люминесценции.

Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы».

В результате выполнения аналитических исследований были рассмотрены методы, режимы, принципы и физика процессов формирования оксида цинка электрохимическим методом и оксидов переходных металлов гидротермальным методом.

На защиту выносится следующее *положение*:

Формирование слоя наночастиц оксида никеля, синтезированного гидротермальным методом из раствора хлорида никеля с добавлением карбамида, поверх слоя тонкой наноструктурированной пленки легированного никелем оксида цинка, сформированного методом электрохимического осаждения из раствора нитрата никеля при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$  в течение 25 минут, позволяет получить стабильную люминесценцию в видимом диапазоне с максимумом около 600 нм и в УФ-диапазоне с максимумом около 370 нм, а также приводит к проявлению ферромагнитных свойств, что позволяет использовать полученную структуру в спинтронике и оптоэлектронике.

Все основные результаты и выводы получены соискателем самостоятельно. Разработка, расчеты и верификация полученных результатов проводилась соискателем лично. Во время работы над диссертацией соискателем проводились экспериментальные исследования для выполнения задач, поставленных в данной работе. Анализ экспериментальных результатов проводился совместно с научным руководителем кандидатом технических наук Чубенко Е.Б.

Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты прикладных исследований и разработок были не однократно представлены на республиканских и международных конференциях.

По теме исследования в период с 17.03.2020 г. по 31.12.2020 выполнялся грант Министерства Образования Республики Беларусь ГБЦ 20-3154.

Часть результатов диссертационной работы, относящиеся к исследованию электрохимического синтеза и легирования оксида цинка примесью никеля изложены в 3 опубликованных работах, 2 из которых представленных в материалах международных научно-практических и научно-технических конференций и 1 статья, опубликованная в журнале «Доклады БГУИР»

Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, введения, двух глав, заключения и списка использованных источников, включающего 61 наименований. Общий объем диссертации составляет 60 страниц.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определены основные направления исследований и обоснованы актуальность выбранного направления и темы исследования по формированию гетероструктур на основе оксида цинка и оксида никеля и исследованию их структурных, оптических и магнитных свойств.

В **первой главе** приведены результаты анализа научно-технической литературы по теме диссертации, который показывает, что большинство из современных методов формирования гетероструктур ZnO/NiO являются энергозатратными и требуют наличия сложного, дорогостоящего оборудования. К тому же их применение не всегда является гарантом получения пленок с требуемыми структурными и функциональными характеристиками. Поэтому способ получения тонких пленок, основанный на методах электрохимического и гидротермального осаждения из водных растворов, благодаря простоте аппаратной составляющей и возможности получения покрытий с контролируемыми свойствами выглядит более привлекательным.

Таким образом, целью настоящего дипломного проекта является исследование формирования электрохимическим методом пленок оксида цинка, легированного примесями переходных металлов на монокристаллах кремния, изучение и анализ свойств полученных пленок.

Во **второй главе** описаны методы и материалы, используемые для: подготовки подложек, электрохимического формирования на них наноструктурированного оксида цинка; гидротермального формирования наночастиц оксида цинка. Дано описание проводимых исследований, их теоретических принципов, а также используемого оборудования и программного обеспечения для проведения соответствующих исследований.

Представлены результаты исследований закономерностей электрохимического осаждения толстых и тонких наноструктурированных пленок оксида цинка. Установлено, что для получения наноструктурированных пленок необходимо снизить скорость химической реакции, что достигнуто путем снижения концентрации прекурсора нитрата цинка с 0,1М до 0,01М.

Для быстрой идентификации полученного материала использовался метод *рамановской спектроскопии*, с помощью которого было подтверждено наличие оксида цинка и оксида никеля.

*Рентгено-дифракционный анализ* использовался для идентификации фаз, исследования структуры и качества кристаллической решетки, размера зерен. Установлено, что, используя режимы с малой плотностью тока (0,5-1 мА/см<sup>2</sup>) удается получить кристаллическую структуру, а при плотностях тока превышающих 5 мА/см<sup>2</sup> формируются пленки поликристаллической структуры с размерами зерен порядка 10<sup>0</sup>-10<sup>2</sup> нм.

Исследования методами *оптической спектроскопии*, в частности фотолюминесценции, показали, что толстые пленки оксида цинка, вследствие поликристаллической структуры и большого количества дефектов, обладают интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне длин волн с максимум полосы излучения около 600 нм. Тонкие пленки, толщиной до 500 нм, обладают высокой кристаллическостью, что дало возможным проявлению экситонного взаимодействия при комнатной температуре и, как следствие, возникновению на спектрах фотолюминесценции полосы излучения с максимумом около 370 нм. Формирование гетероструктуры ZnO/NiO, на основе тонких пленок оксида цинка, привело к сохранению вида спектра фотолюминесценции и одновременному общему ослаблению интенсивности полос видимого и УФ излучения.

Представлены результаты *магнитных измерений*. Полевые измерения показали, что сформированные в работе гетероструктуры демонстрируют ферромагнетизм при комнатной температуре. Форма петли гистерезиса, а также величина коэрцитивной силы (0,25 Тл) указывают на магнитотвердый характер ферромагнетизма. Температурные измерения намагниченности образцов показали стабильность величины намагниченности образцов от температуры в диапазоне от 80 до 300К и направления внешнего магнитного поля. Среднее значение намагниченности образцов для параллельного и перпендикулярного поля составляет  $3,11 \cdot 10^{-6}$  emu/g.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К основным научным результатам, полученным в ходе выполнения настоящего исследования, можно отнести следующие моменты:

1. Установлены и исследованы закономерности, а также разработан технологический процесс формирования гетероструктур (композитных материалов) на основе легированного оксида цинка и оксида никеля на монокристаллическом кремнии методом электрохимии и гидротермального осаждения из водных растворов нитратов. Данная технология позволяет управлять процессом осаждения оксида цинка на подложку кремния, формируя структуры от толстых поликристаллических пленок до наноструктурированных тонких пленок.

2. Установлено, что гетероструктуры (композиты) на основе оксида цинка и оксида никеля, сформированные последовательно электрохимическим и гидротермальным методами из водных растворов электролитов, демонстрируют фотолюминесценцию характерную для наноструктурированного оксида цинка с двумя полосами с максимумами около 380 и 600 нм, а также ферромагнитные свойства, представленные петлей гистерезиса, наблюдающиеся при температуре выше комнатной.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Янушкевич, К. О. Формирование и оптические свойства осажденного электрохимическим методом легированного никелем оксида цинка / К. О. Янушкевич, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко // Доклады БГУИР. – 2020. – № 18(2). – С. 37–44.

### Тезисы на научных конференциях

2. Yanushkevich, K. Cathodic electrodeposition and optical properties of Ni-doped ZnO films / E. Chubenko, S. Yanushkevich // 21th Advanced Materials and Technologies, Palanga. 19 – 23 August 2019.

3. Янушкевич, К. О. Формирование и свойства осажденных методом катодного электроосаждения легированных никелем пленок оксида цинка / К. О. Янушкевич // СНТК55, Минск, Беларусь, 22 – 26 Апреля. – Минск, 2019. – С. 201.