

УДК 621.315.592; 544.653

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ОКСИДА ЦИНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.И. ШЕРСТНЁВ, Е.Б. ЧУБЕНКО, С.В. РЕДЬКО, В.А. ПЕТРОВИЧ,  
В.А. ПИЛИПЕНКО\*, В.П. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*\*НПЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»  
Корженевского, 12, Минск, 220108, Беларусь*

*Поступила в редакцию 16 ноября 2015*

Приведены результаты исследований процесса электрохимического осаждения оксида цинка в упорядоченные матрицы пористого кремния, сформированные в импульсном гальваностатическом режиме. Установлены закономерности роста нанокристаллов оксида цинка в зависимости от параметров электрохимического осаждения: плотности катодного тока, состава электролита, продолжительности процесса. Исследованы структурные и оптические свойства полученных наноккомпозитов пористый кремний/оксид цинка.

*Ключевые слова:* пористый кремний, оксид цинка, наноккомпозитный материал, электрохимическое осаждение, фотолюминесценция.

### Введение

Оксид цинка (ZnO) представляет собой широкозонный полупроводниковый материал, имеющий при комнатной температуре ширину запрещенной зоны 3,37 эВ [1]. В настоящее время проводятся активные исследования наноразмерных структур из ZnO – наночастиц, нанонитей, нанолент [2]. Прямозонная структура энергетических зон и устойчивая люминесценция наноструктур из ZnO при комнатной температуре позволяют использовать данный материал в светоизлучающих устройствах и фотодетекторах [3, 4]. Одним из способов получения массива наноструктур из ZnO является использование упорядоченных матриц пористого кремния (ПК), в которых диаметр пор задает размеры формируемых структур ZnO. Такие наноккомпозитные материалы на основе ПК и ZnO могут использоваться в качестве источников белого света [5], а также в качестве газовых сенсоров [6]. Заполнение пор ПК осаждаемым материалом зависит от структуры ПК и морфологии стенок пор, которые определяют конфигурацию областей пространственного заряда в полупроводниковом скелете ПК и пути протекания тока в нем [7]. Так, при использовании мезо-ПК с разветвленной структурой каналов пор, локальные сужения пор могут быть перекрыты формирующимися частицами ZnO, которые препятствуют дальнейшему осаждению материала в глубине пористой матрицы. Это приводит к преимущественному росту кристаллов ZnO на поверхности ПК [8]. Использование упорядоченных матриц ПК с однородными порами, направленными перпендикулярно поверхности, и имеющими гладкие стенки, может предотвратить преждевременное перекрытие каналов пор частицами ZnO и позволить добиться более полного заполнения матрицы ПК. Формирование таких матриц ПК может быть осуществлено методом импульсного электрохимического анодирования [9].

Осаждение ZnO в матрицы ПК может быть реализовано различными методами, одним из которых является электрохимическое осаждение. В данном методе среда, из которой

происходит осаждение полупроводникового соединения, может проникать в глубину пористой структуры, что должно способствовать увеличению коэффициента заполнения ПК. Однако при электрохимическом осаждении ZnO из обычных водных растворов солей цинка происходит образование гидроксидов ионов [10], при нагреве электролита вызывающих химическое растворение скелета ПК. Поэтому для того, чтобы избежать разрушения пористой матрицы, необходимо использовать безводные растворы на основе диметилсульфоксида (ДМСО) [11].

Целью настоящей работы являлось исследование процесса формирования электрохимическим методом нанокompозитных материалов на основе ПК и ZnO и изучение их структурных и оптических свойств.

### Методика проведения экспериментов

Для проведения экспериментов использовались пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости марки КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (100). Выбор пластин данного типа обусловлен двумя причинами. Во-первых, использование пластин кремния с высокой проводимостью (удельное сопротивление 0,01 Ом·см) обеспечивает равномерное распределение тока анодирования по пластине, что позволяет получать однородные слои ПК. Во-вторых, кремний электронного типа проводимости, благодаря высокой концентрации электронов, лучше подходит для электрохимического осаждения в него различных материалов.

Поверхность кремниевых пластин очищалась в насыщенном растворе оксида хрома в концентрированной серной кислоте. После этого пластины длительное время промывались в дистиллированной воде. Слой естественного оксида кремния удалялся с поверхности пластин в 4,5%-м водном растворе фтористоводородной кислоты (HF). Формирование упорядоченных матриц ПК проводилось в 9%-м водном растворе HF в режиме импульсного электрохимического анодирования с контролем тока [8] при плотности тока прямого импульса 120 мА/см<sup>2</sup>. Для электрохимического осаждения ZnO использовалась двухэлектродная фторопластовая ячейка с горизонтальным размещением рабочего электрода. В качестве источника тока использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT302N; ZnO осаждался в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0,1–0,5 мА/см<sup>2</sup> при температуре электролита 100 °С. В качестве электролита использовались безводные растворы на основе диметилсульфоксида (ДМСО), содержащие 0,03 М хлорида цинка ZnCl<sub>2</sub> и 0,1 М хлорида калия KCl (далее «базовый раствор»). В базовый раствор в некоторых случаях также дополнительно вводились полиоксиэтилен (ПОЭ) и пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После завершения процесса электрохимического осаждения ZnO образцы последовательно промывались в дистиллированной воде и изопропиловом спирте, и затем сушились в потоке теплого воздуха.

Исследование морфологии и структуры полученных образцов нанокompозитных материалов ПК/ZnO проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-4800. Состав полученных структур определялся методом рентгеновского микроанализа на анализаторе Bruker QUANTAX 200. Для исследования спектров фотолюминесценции использовалась установка на основе монохроматора Solar ТП MS 7504i. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось при помощи ксеноновой лампы мощностью 1 кВт. Для выделения монохроматических линий из широкого спектра лампы использовался монохроматор Solar ТП DM 160. Спектры регистрировались цифровой камерой с охлаждаемой кремниевой ПЗС-матрицей. Возбуждение фотолюминесценции для всех образцов структур ПК/ZnO осуществлялось монохроматическим светом с длиной волны 340 нм. Измерения проводилось при температуре 20 °С.

### Результаты и их обсуждение

Электронные микрофотографии поперечного скола образцов нанокompозитов, полученных электрохимическим осаждением ZnO в ПК в базовом растворе в течение 60 мин, представлены на рис. 1. В данном процессе формирование частиц ZnO происходило по всей толщине матрицы ПК, при этом при плотности катодного тока 0,3 мА/см<sup>2</sup> (рис. 1, а–в) количество сформированных частиц ZnO было больше, чем при плотности тока 0,5 мА/см<sup>2</sup>

(рис. 1, *з-е*). Это может быть связано с тем, что при больших плотностях тока ZnO формируется в виде частиц большего размера, которые закрывают входные отверстия пор, тем самым препятствуя дальнейшему проникновению раствора электролита в глубину ПК и, как следствие, формированию в них новых частиц. Для уменьшения концентрации частиц ZnO, осаждающихся на поверхность и в приповерхностном слое матрицы ПК, в раствор осаждения могут быть введены различные ингибиторы реакций, протекающих на поверхности ПК. В данной работе для этого был использован ПОЭ. Адсорбция молекул ПОЭ на поверхности слоя ПК должна приводить к замедлению реакции электрохимического осаждения ZnO и уменьшению количества и размера формирующихся в приповерхностной области частиц ZnO. Было предположено, что в процессе осаждения полупроводникового соединения это позволит входным отверстиям пор оставаться открытыми в течение более продолжительного промежутка времени, что должно привести к увеличению коэффициента заполнения пор осаждаемым веществом.

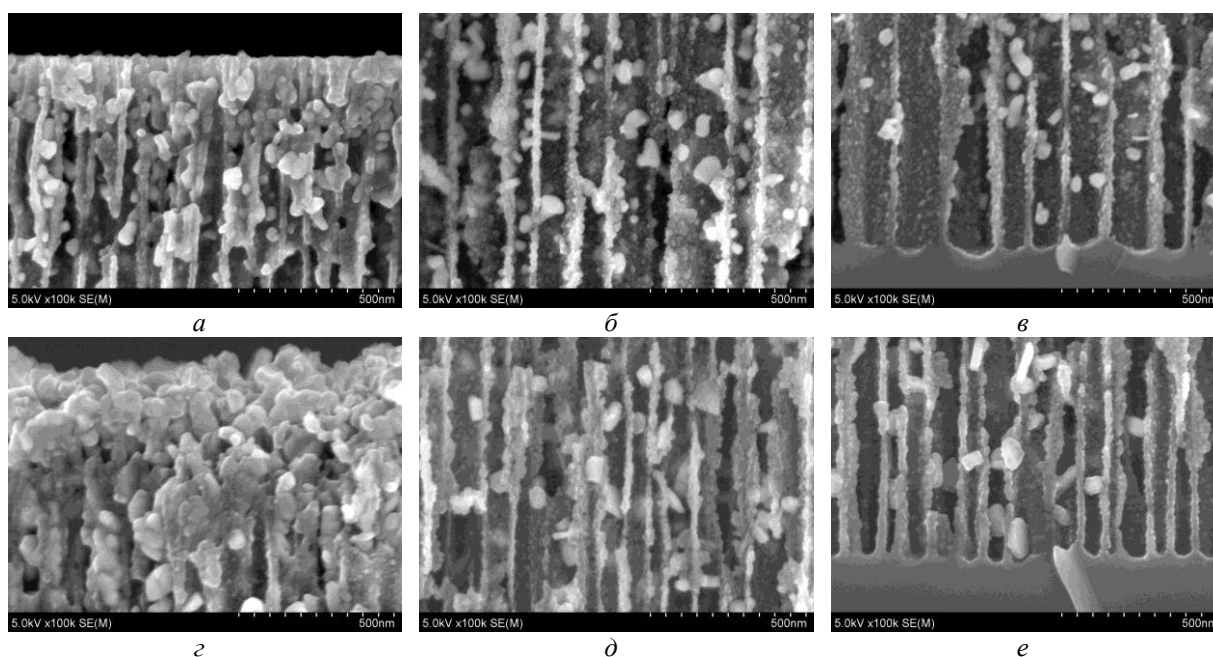


Рис. 1. Микрофотографии поперечного скола приповерхностной области (*а, з*), середины (*б, д*) и донной области (*в, е*) нанокompозитных структур ПК/ZnO, сформированных в базовом растворе при плотности катодного тока: *а, в, в* – 0,3 мА/см<sup>2</sup>; *з, д, е* – 0,5 мА/см<sup>2</sup>

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии поперечного скола образцов нанокompозитных структур на основе ПК и ZnO, полученных при осаждении в течение 60 мин ZnO из базового раствора, но с добавлением 0,01 г/л ПОЭ. В соответствии со сделанным предположением, добавление ПОЭ в базовый раствор позволило уменьшить количество частиц ZnO, формирующихся на поверхности и в приповерхностном слое ПК. Это способствовало лучшей, по сравнению с использованием базового раствора, циркуляции ионов в электролите вдоль каналов пор по всей глубине слоя ПК во время проведения процесса электрохимического осаждения.

По данным рентгеновского микроанализа при использовании базового раствора, в том числе и с добавлением ПОЭ, осажденные в ПК частицы ZnO имели нестехиометрический состав. Так, при плотности катодного тока 0,3 мА/см<sup>2</sup> концентрация цинка в них составляла 60,99 ат.%, кислорода – 39,01 ат.%. Избыток цинка в осадке указывает на недостаточное количество кислорода в растворе. Для увеличения концентрации кислородсодержащих ионов в базовый раствор с ПОЭ был дополнительно введен H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в количестве 5 мМ. На рис. 3 представлены электронные микрофотографии поперечного скола образцов нанокompозитных структур на основе ПК и ZnO, сформированные осаждением ZnO в течение 60 мин из базового раствора с добавлением ПОЭ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. На фотографиях, приведенных на рис. 3, видно, что в данном случае формирование частиц ZnO также происходило по всей толщине пористой матрицы.

Рентгеновский микроанализ образцов, полученных в базовом растворе с добавлением ПОЭ и  $H_2O_2$  показал, что соотношение цинка и кислорода в нанокompозитном материале ZnO/ПК, полученном при плотности катодного тока  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ , составляет 37,18 к 62,82 ат.%. Избыток кислорода обусловлен частичным окислением кремниевых кристаллитов, составляющих скелет матрицы ПК.

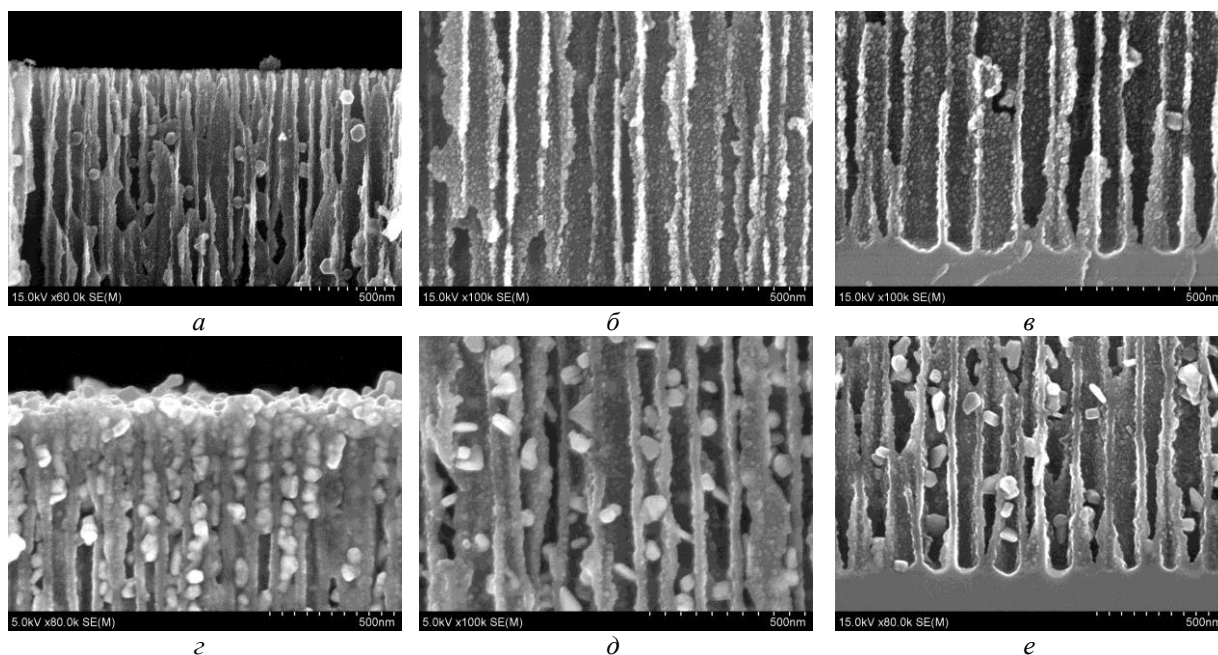


Рис. 2. Микрофотографии поперечного скола приповерхностной области (*a*, *z*), середины (*б*, *д*) и донной области (*в*, *е*) нанокompозитных структур ПК/ZnO, сформированных в базовом растворе с добавлением ПОЭ при плотности катодного тока: *a*, *б*, *в* –  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ; *z*, *д*, *е* –  $0,5 \text{ mA/cm}^2$

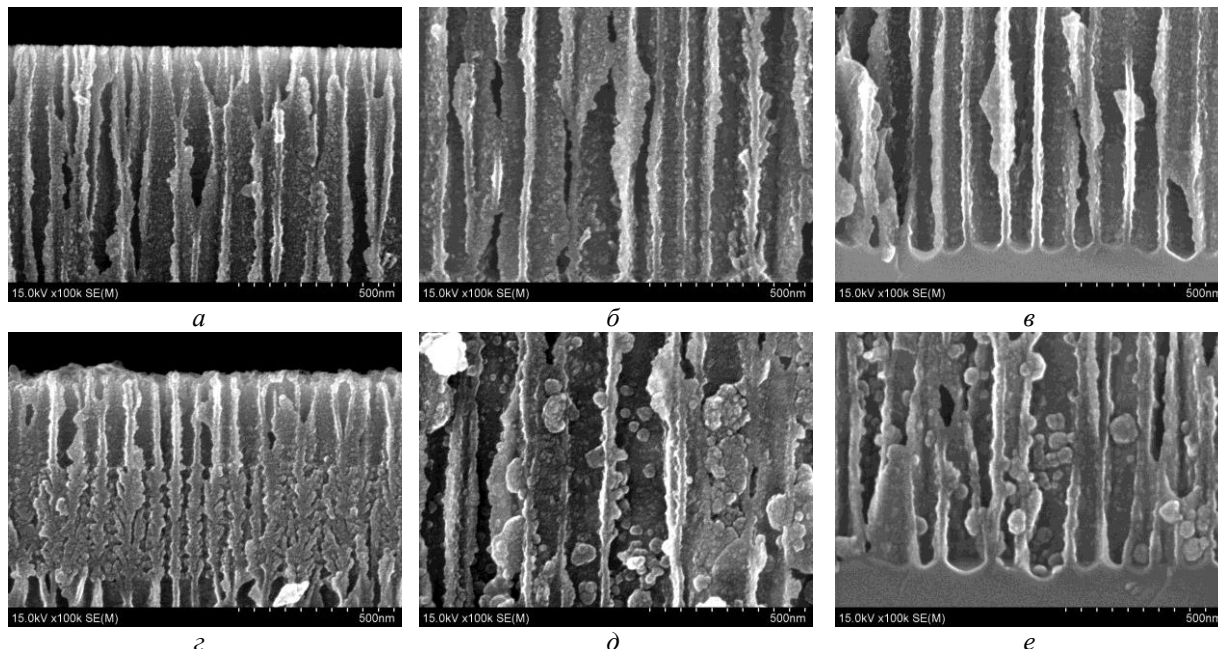


Рис. 3. Микрофотографии поперечного скола приповерхностной области (*a*, *z*), середины (*б*, *д*) и донной области (*в*, *е*) нанокompозитных структур ПК/ZnO, сформированных в базовом растворе осаждения с добавлением ПОЭ и  $H_2O_2$  при плотности катодного тока: *a*, *б*, *в* –  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ; *z*, *д*, *е* –  $0,5 \text{ mA/cm}^2$

Увеличение продолжительности процесса осаждения ZnO из базового раствора с добавлением ПОЭ и  $H_2O_2$  при сохранении постоянной плотности тока приводит к образованию бóльшего количества кристаллов полупроводникового соединения в глубине пористой матрицы и увеличению их размера (рис. 4). Было установлено, что коэффициент заполнения пор матрицы ПК и продолжительность процесса осаждения ZnO (рис. 5) связаны нелинейной

зависимостью. При большой продолжительности процесса наблюдается насыщение коэффициента заполнения, то есть замедление процесса роста частиц ZnO в глубине слоя ПК. Оно обусловлено постепенным перекрытием входных отверстий каналов пор растущими на поверхности и в приповерхностном слое ПК частицами ZnO. При увеличении времени осаждения должно произойти полное перекрытие входных отверстий каналов пор и процесс заполнения матрицы ПК прекратится. Предполагается, что большие значения коэффициента заполнения пористой матрицы частицами ZnO могут быть получены при увеличении концентрации ПОЭ в электролите.

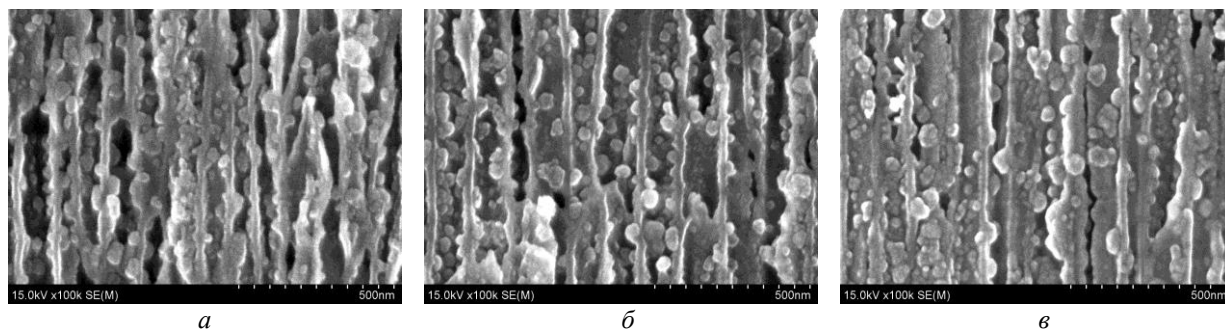


Рис. 4. Микрофотографии поперечного скола средней части слоев нанокompозита ПК/ZnO, сформированных в базовом растворе осаждения с добавлением ПОЭ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при плотности катодного тока 0,3 мА/см<sup>2</sup> и продолжительности процесса осаждения: *a* – 120 мин; *б* – 180 мин; *в* – 240 мин

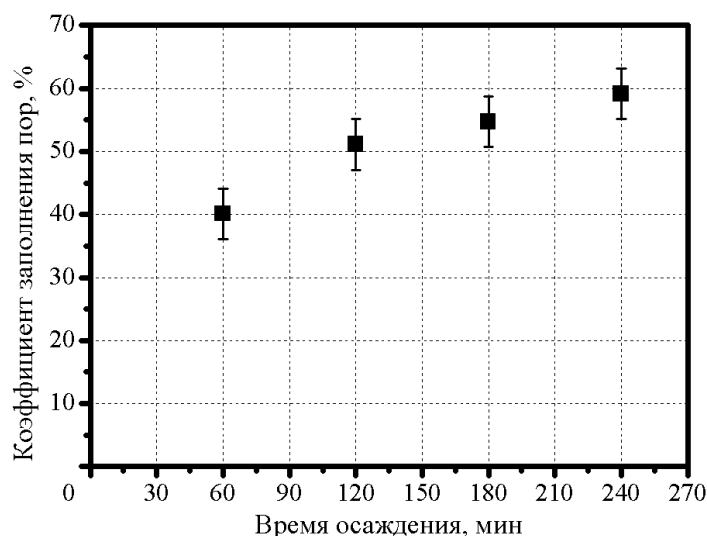


Рис. 5. Изменение коэффициента заполнения пор ПК в зависимости от продолжительности процесса осаждения ZnO при плотности катодного тока 0,3 мА/см<sup>2</sup>

Диаметр частиц ZnO, сформированных в течение одинакового промежутка времени, связан с плотностью катодного тока линейной зависимостью в соответствии с электрохимическим законом Фарадея (рис. 6).

На спектрах фотолюминесценции нанокompозитных структур ПК/ZnO, полученных при осаждении ZnO в базовом растворе с добавлением ПОЭ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение различных промежутков времени при одинаковой плотности тока, видны полосы фотолюминесценции, связанные с кислородными дефектами кристаллической решетки ZnO (рис. 7). Спектр фотолюминесценции исходной матрицы ПК имеет максимум в более длинноволновой области спектра на длине волны 850 нм. После осаждения ZnO фотолюминесценция ПК полностью исчезает из-за пассивации поверхности ПК и замещения групп Si-H связями Si-O. Образование последних подтверждается данными рентгеновского микроанализа, который показывает избыточную концентрацию кислорода в структурах ПК/ZnO по отношению к цинку. Избыток кислорода может быть связан с образованием оксида кремния в процессе электрохимического осаждения ZnO.

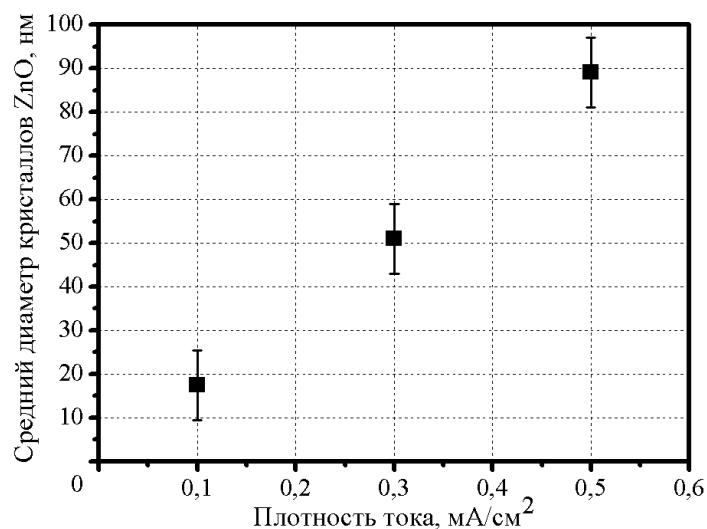


Рис. 6. Зависимость размеров частиц ZnO при одинаковой продолжительности процесса осаждения (60 мин) от плотности катодного тока

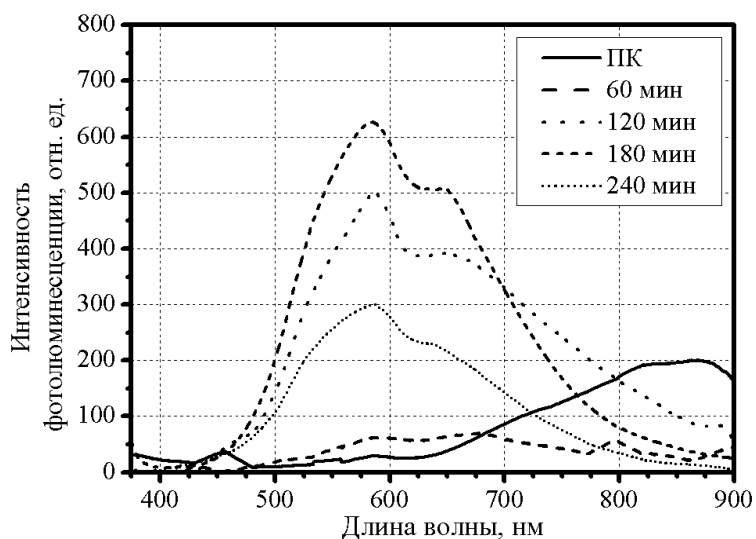


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции нанокompозитов ПК/ZnO

Максимумы полос фотолюминесценции ZnO расположены в области 580 нм и 650 нм. Данные полосы обусловлены излучательными переходами электронов через энергетические уровни в запрещенной зоне ZnO, наличие которых связано с вакансиями атомов кислорода в узлах кристаллической решетки и междуузельными атомами кислорода [5, 12]. Было установлено, что интенсивность пиков возрастает с увеличением продолжительности процесса осаждения, что связано с формированием большего количества ZnO на поверхности ПК.

### Заключение

В настоящей работе проведены исследования процесса электрохимического формирования нанокompозитных материалов на основе упорядоченных матриц ПК и ZnO. Изучено влияние состава электролита, электрических параметров и продолжительности процесса осаждения на коэффициент заполнения ПК частицами ZnO. Показано, что введение в состав электролита ингибиторов реакций, таких как ПОЭ, приводит к более медленному формированию ZnO на поверхности и в приповерхностной области ПК. Это способствует увеличению коэффициента заполнения матрицы ПК частицами полупроводникового соединения. Однако нелинейное изменение коэффициента заполнения ПК частицами ZnO в

зависимости от продолжительности процесса показывает, что через определенный промежуток времени входные отверстия каналов пор все равно будут перекрыты растущими частицами ZnO еще до полного заполнения матрицы ПК. Максимальная достигнутая величина коэффициента заполнения пор составила величину около 60 %. При уменьшении плотности тока скорость роста частиц ZnO в глубине пор ПК пропорционально уменьшается, т.е. уменьшается средний диаметр частиц, сформированных в течение одинакового промежутка времени. Добавление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в раствор электролита в качестве источника кислорода способствует более полному окислению осаждающегося цинка и формированию ZnO с составом, близким к стехиометрическому. Образцы нанокompозитного материала ПК/ZnO демонстрируют полосы фотолюминесценции с максимумами около 580 и 650 нм, обусловленные вакансиями и междоузельными атомами кислорода в кристаллической решетке ZnO. Полученные нанокompозитные материалы могут быть использованы в фотовольтаических приборах и источниках света видимого диапазона.

*Данная работа выполнялась в рамках задания 2.4.16 ГПНИ Республики Беларусь «Функциональные и композитные материалы, наноматериалы» и гранта министерства образования Республики Беларусь.*

*Авторы выражают благодарность Цыбульскому В.В. за помощь в проведении исследований образцов методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа.*

## **FORMATION OF NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON POROUS SILICON AND ZINC OXIDE BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUE**

A.I. SHERSTNYOV, E.B. CHUBENKO, S.V. REDKO, V.A. PETROVICH,  
V.A. PILIPENKO, V.P. BONDARENKO

### **Abstract**

The results of electrochemical deposition of zinc oxide into ordered porous silicon matrix, formed in a pulsed galvanostatic mode, are presented. Correlations between zinc oxide nanocrystals growth and electrochemical deposition parameters, such as cathode current density, electrolyte composition, process duration were determined. Structural and optical properties of porous silicon/zinc oxide nanocomposites were studied.

*Keywords:* porous silicon, zinc oxide, nanocomposite material, electrochemical deposition, photoluminescence.

### **Список литературы**

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. et al. // Appl. Phys. Rev. 2005. Vol. 98. P. 1–103.
2. Wang Z.L. // Materials Today. 2004. Vol. 7. P. 26–33.
3. Qiao Q., Li B.H., Shan C.X. et al. // Mater. Lett. 2012. Vol. 74. P. 104–106.
4. Law J.B., Thong J.T. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 1–4.
5. Singh R.G., Singh F., Agarwal V. et al. // Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 3090–3093.
6. Yan D., Hu M., Li Sh. Et al. // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 115. P. 297–305.
7. Hamilton B. // Semicond. Sci. Technol. 1995. Vol. 10. P. 1187–1207.
8. Balucani M., Nenzi P., Chubenko E. et al. // Nanopart. Res. 2011. Vol. 13. P. 5985–5997.
9. Чубенко Е.Б., Редько С.В., Шерстнев А.И. и др. // Докл. БГУИР. 2015. № 3 (89). С. 11–17.
10. Yoshida T., Komatsu D., Shimokawa N. et al. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 451–452. P. 166–169.
11. Gomez H., Riveros G., Ramirez D. et al. // Solid State Electrochem. 2012. Vol. 16. P. 197–204.
12. Zhang W.C., Wu X.L., Chen H.T. et al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 093718.