

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-4-209-213>

УДК 538.9

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ CuO МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ В ТРЕКОВЫХ СТРУКТУРАХ

А. Д. Акылбекова*, Т. Д. Ахмеди, Г. Г. Сарсехан

НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: aiman88_88@mail.ru

В работе представлен эффективный метод синтеза массивов нанокристаллов оксида меди (CuO) в трековых диэлектрических структурах методом электрохимического осаждения (ЭХО) и проведено комплексное изучение их структурных, морфологических и оптических свойств. Электроосаждение реализовано в специально подобранном электролите в потенциостатическом режиме, что обеспечило воспроизводимое и селективное заполнение наноканалов трековой матрицы. В качестве шаблона использовалась пористая структура, сформированная путём ионного облучения диоксида кремния с последующим травлением.

Метод ЭХО отличается рядом преимуществ: простота технологического процесса, его низкая энергоёмкость, экологическая безопасность, отсутствие необходимости в высокотемпературном отжиге и дорогостоящем вакуумном оборудовании, а также возможность осаждения на подложки со сложной геометрией. Морфология поверхности и топография пор заполненных и незаполненных каналов проанализированы с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фазовый состав и кристаллическая структура осаждённого материала исследованы методом рентгеновской дифракции (РД), подтвердив образование фазы CuO с моноклинной решёткой (пространственная группа C2/c).

Спектральные характеристики изучались методом фотолюминесцентной спектроскопии, в результате чего обнаружены характерные пики испускания в диапазоне 3,11–3,22 эВ, что соответствует фиолетовой области спектра. Эти пики обусловлены межзонными переходами и рекомбинацией носителей заряда через локализованные дефектные состояния в кристаллической структуре CuO. Отдельное внимание удалено влиянию геометрических параметров пор и условий осаждения на распределение и качество заполнения каналов.

Полученные результаты демонстрируют потенциал предлагаемого подхода для создания функциональных наноструктур CuO с заданными свойствами и геометрией. Разработанная методология может быть использована при создании сенсорных систем, элементов фотонной электроники, а также в технологии энергоэффективных устройств на основе оксидов переходных металлов.

Ключевые слова: оксид меди, электроосаждение, наноканалы, трековая мембрана, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид меди (CuO) представляет собой перспективный полупроводниковый материал р-типа с узкой запрещённой зоной (в пределах 1,5–2 эВ), благодаря чему он эффективно поглощает свет в видимом диапазоне.

Кристаллическая решётка CuO характеризуется высокой плотностью атомной решётки, наличием поверхностных дефектов и высокой химической активностью, что обуславливает его уникальные свойства и расширяет область возможных применений. В настоящее время CuO активно изучается в качестве функционального материала для гетерогенных катализаторов, газочувствительных сенсоров, оптических переключателей, элементов запоминающих устройств, эмиттеров, высокотемпературных сверхпроводников, а также в составе фотоэлектрических преобразователей и солнечных элементов нового поколения [1–7].

Особое значение приобретает синтезnanoструктуройированной формы CuO, такой как наночастицы, наностолбики, нанопроволоки и наноплёнки, поскольку при уменьшении масштаба существенно изменяются его электрические, оптические и фотонные свойства. Регулирование морфологии и размерных характеристик нанокристаллов обеспечивает целенаправленное

управление их функциональными свойствами, что имеет критическое значение для специализированных областей применения, включая фотолюминесценцию, газочувствительность, фотопроводимость и каталитическую активность в процессах фотокатализа.

В последние годы разработан широкий спектр методов синтеза nanoструктур CuO, включая гидротермальный синтез, осаждение из растворов, термическое окисление, золь-гель технологию, химическое осаждение из газовой фазы и ряд других подходов. Эти методы позволяют варьировать морфологические и фазовые характеристики nanoструктур с целью оптимизации их функциональных свойств [8–12].

Однако большинство перечисленных методов требует высоких температур, значительных временных затрат или применения сложного оборудования. В этой связи электрохимическое осаждение (ЭХО) представляет собой технологически привлекательную альтернативу: метод прост в реализации, экономичен, не требует высоких температур и позволяет направленно формировать nanoструктуры даже на подложках со сложной геометрией. Кроме того, ЭХО обеспечивает возможность селективного осаждения материала в локализованных объёмах, что делает его

особенно перспективным при использовании трековых пористых шаблонов, получаемых методом ионной модификации диэлектриков.

Тем не менее, несмотря на значительное количество публикаций, посвящённых синтезу CuO, исследования, ориентированные на получение нанокристаллов оксида меди методом ЭХО в организованных пористых матрицах, остаются ограниченными. В особенности недостаточно изучены закономерности заполнения трековых каналов, влияние условий осаждения на морфологию кристаллов и их оптические свойства.

Цель настоящей работы заключается в разработке и реализации метода электрохимического осаждения нанокристаллов оксида меди (CuO) в трековые пористые шаблоны, а также в комплексном исследовании морфологических, структурных и оптических характеристик полученныхnanoструктур. Особое внимание уделяется изучению влияния условий электроосаждения на полноту заполнения каналов, кристаллическую фазу осаждённого материала и особенностям фотолюминесцентного отклика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование трековой пористой структуры проводилось на подложках из монокристаллического кремния n-типа (ориентация $\langle 100 \rangle$) с удельным сопротивлением $\sim 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Вначале на поверхность подложек наносился диоксид кремния (a-SiO₂) путём термического окисления в атмосфере влажного кислорода при температуре 900 °C. В результате термического процесса формировался диэлектрический слой SiO₂ толщиной $\sim 700 \text{ нм}$, равномерно покрывающий всю поверхность образца.

Для создания треков в сформированном слое диоксида кремния образцы подвергались облучению тяжёлыми ионами ксенона (Xe). Выбор энергии облучения 200 МэВ обусловлен необходимостью формирования непрерывных латентных треков в слое SiO₂. Флюенс $1 \cdot 10^8 \text{ ион}/\text{см}^2$ обеспечивает статистически равномерное распределение каналов без их перекрытия, что является оптимальным для получения упорядоченной нанопористой структуры. В результате взаимодействия ионов с материалом в диэлектрике формировались скрытые повреждённые области – так называемые «латентные треки», ориентированные перпендикулярно поверхности подложки.

Для открытия пор и формирования системы ориентированных каналов трековые треки подвергались химическому травлению в водном растворе плавиковой кислоты (HF) низкой концентрации (обычно 2–4%) в течение заданного времени. При этом образовывались наноканалы конической формы, диаметр которых определялся временем травления и параметрами треков.

Электрохимическое осаждение CuO в поры трекового шаблона проводилось методом потенциостатического осаждения. Электролитический раствор включал следующие компоненты: медный купорос CuSO₄·5H₂O – 5 г/л, виннокаменную кислоту калий-натрий (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) – 18 г/л, и гидроксид на-

трия (NaOH) – 7 г/л. Значение pH рабочего раствора составляло 10, что обеспечивало стабильность комплекса меди в растворе и контролируемое осаждение. Электроосаждение осуществлялось при комнатной температуре ($18 \pm 1^\circ\text{C}$) в течение 30 минут при фиксированном потенциале 2,5 В относительно стандартного электрода сравнения (Ag/AgCl). Контакт с подложкой обеспечивался посредством токопроводящего клея на основе серебра.

По завершении осаждения образцы промывались деионизированной водой и сушились в потоке азота. Для анализа полученных nanoструктур применялись методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифрактометрии (РД) и фотolumинесцентной спектроскопии (ФЛ). Морфология, структура и спектральные характеристики осаждённого материала анализировались с целью установления взаимосвязи между условиями осаждения и полученными свойствами CuO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология nanoструктур CuO, осаждённых на трековые темплэты a-SiO₂/Si-n (аморфный SiO₂ на Si n-типа), была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На СЭМ-изображениях поверхности образцов после электроосаждения наблюдаются поры с различной степенью заполненности. Установлено, что часть наноканалов трекового шаблона остаётся незаполненной, их диаметр составляет примерно 340–380 нм (рисунок 1). В ряде каналов отмечается перерастекание осаждаемого материала за пределы пор, формируя выпуклые каплевидные образования («шапки») на поверхности с диаметром до 1,3 мкм.

Перераспределение материала указывает на неконтролируемый рост кристаллов CuO на поздних стадиях осаждения, что связано с эффектом локального перенасыщения и ионной диффузии в зону пор. Несмотря на частично незаполненные каналы, полученные данные демонстрируют высокую степень заполнения трековых пор, подтверждая эффективность предложенного метода электрохимического осаждения.

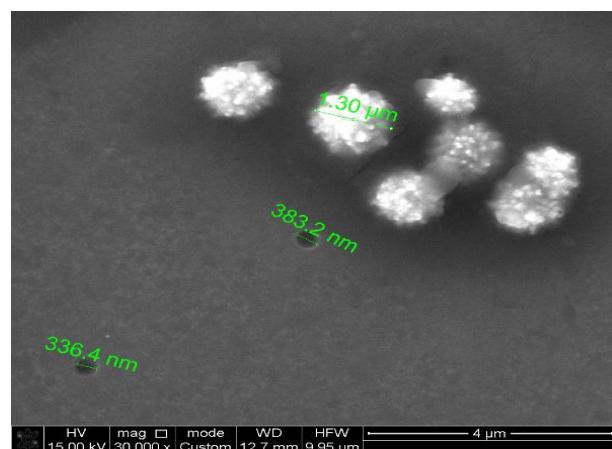


Рисунок 1. СЭМ-изображение поверхности образца CuO/SiO₂/Si после электрохимического осаждения в течение 30 мин при напряжении 2,5 В

Фазовый состав осаждённого материала был определён методом рентгеновской дифрактометрии (РД). При интерпретации рентгенодифракционных данных использована международная справочная база ICDD; фазовая идентификация выполнена с использованием стандартной PDF-карты CuO (PDF #41-0254), что позволило однозначно подтвердить формирование моноклинной модификации CuO. На полученных дифрактограммах регистрируются выраженные дифракционные пики, соответствующие моноклинной модификации CuO с пространственной группой симметрии C2/c (№ 15). Наиболее интенсивные пики наблюдаются в окрестностях углов $2\theta \approx 33^\circ$, $35,70^\circ$ и $35,79^\circ$, что соответствует плоскостям (110), (002) и (111) соответственно (рисунок 2). Расчёт межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки показал соответствие стандартным справочным данным, что подтверждает формирование фазо-чистого CuO без примесей оксида меди (I) или гидроксидных фаз.

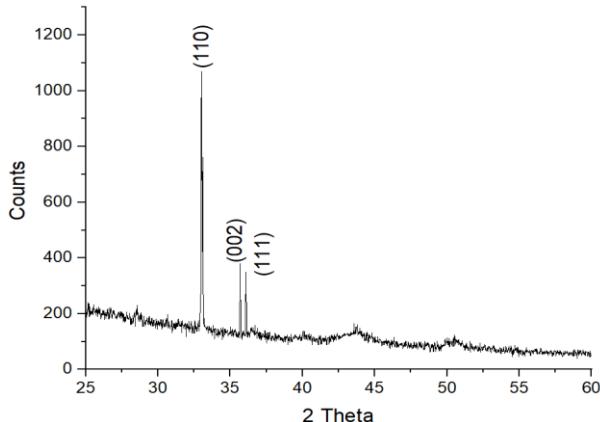


Рисунок 2. Рентгеновская дифрактограмма образцов CuO, полученных методом электрохимического осаждения в течение 30 мин при напряжении 2,5 В

Параметры кристаллической решётки CuO, определённые по положению дифракционных максимумов, составляют: $a = 4,7162 \text{ \AA}$, $b = 3,3582 \text{ \AA}$, $c = 5,1126 \text{ \AA}$ – что типично для моноклинной структуры. Это свидетельствует о том, что при выбранных условиях осаждения происходит направленный кристаллический рост без аморфизации материала.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов CuO были зарегистрированы с помощью спектрофлуориметра CM2203 при возбуждении ксеноновой лампой с длиной волны 250 нм. Излучение регистрировалось в диапазоне длин волн от 375 до 415 нм при комнатной температуре. Дифференциальный спектр ФЛ, полученный после проведения электрохимического осаждения, представлен на рисунке 3.

В спектре ФЛ регистрируются три выраженных пика с максимумами при энергиях 3,11 эВ, 3,18 эВ и 3,22 эВ, что соответствует фиолетовому диапазону спектра. Основной пик при $\sim 3,11$ эВ можно отнести к межзонной рекомбинации с участием запрещённых

прямых переходов, характерных для узкозонных полупроводников. Более высоконергетические пики (3,18 эВ и 3,22 эВ) интерпретируются как результат рекомбинации носителей заряда через локализованные дефектные состояния, возникающие в процессе осаждения и/или на границе раздела CuO–диэлектрик. Подобное поведение согласуется с литературными данными [13–16] и подтверждает наличие дефектно-опосредованных оптических переходов в структуре полученного материала.

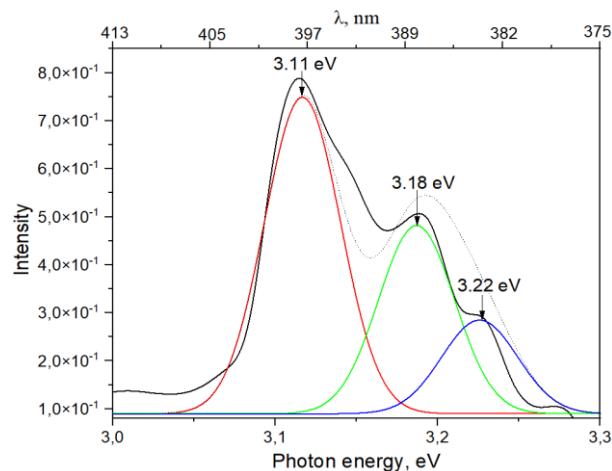


Рисунок 3. Дифференциальный спектр ФЛ после ЭХО при 2,5 В.

Таким образом, полученные морфологические, фазовые и спектральные данные свидетельствуют о высокой эффективности предложенного метода синтеза CuO в трековых структурах. Электрохимическое осаждение позволяет не только формировать массивы нанокристаллов с заданной ориентацией, но и варьировать их структурные и оптические характеристики за счёт изменения параметров осаждения. Эти результаты открывают перспективы для применения полученных структур в сенсорике, фотонике и других областях нанотехнологий.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе продемонстрирована возможность направленного синтеза нанокристаллов оксида меди (CuO) методом электрохимического осаждения в трековые пористые шаблоны, сформированные на основе оксидированных кремниевых подложек. Применение метода потенциостатического осаждения в щелочной среде ($\text{pH} = 10$) с использованием комплексного электролита позволило обеспечить воспроизводимое заполнение наноканалов с частичным выходом материала на поверхность.

Морфологический анализ показал формирование как полностью заполненных каналов, так и выпуклых каплевидных структур («шапок») на поверхности, обусловленных перерастеканием материала. Средний диаметр таких образований достигал $\sim 1,3$ мкм, тогда как диаметр исходных незаполненных пор составлял 340–380 нм, что свидетельствует о высокой

активности роста наноструктур в условиях локализованного ионного транспорта.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил формирование фазы CuO с моноклинной кристаллической решёткой (пространственная группа C2/c) без признаков примесей других фаз меди. Параметры элементарной ячейки соответствуют справочным данным, что указывает на высокую степень кристалличности полученного материала.

Фотолюминесцентные исследования выявили наличие характерных эмиссионных пиков в диапазоне 3,11–3,22 эВ, соответствующих фиолетовой области спектра. Анализ спектров показал, что люминесценция обусловлена как межзонными переходами, так и рекомбинацией носителей заряда через локализованные дефектные состояния, возникающие на границах кристаллитов и при взаимодействии с матрицей.

В ходе исследования подтверждён фазо-чистый характер синтезированного CuO, определены параметры его элементарной ячейки, охарактеризована морфология заполнения трековых каналов, а также идентифицированы фотолюминесцентные пики, природа которых связана как с межзонными переходами, так и с дефектными состояниями.

Таким образом, метод электрохимического осаждения проявил себя как эффективный и доступный способ получения структурированных наноматериалов CuO в упорядоченных трековых каналах. Простота и масштабируемость метода, а также возможность направленного контроля морфологии и фазового состава открывают широкие перспективы для практического применения полученных структур, включая создание сенсорных платформ, фотокатализических систем, элементов наноэлектроники и функциональных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Zhuang Z.J., Su X.D., Yuan H.Y., Sun Q., Xiao D., Choi M.M.F. Optical determination of copper oxide nanocrystals // Analyst. – 2008. – Vol. 133. – P. 126.
2. Gao P., Chen Y.J., Lv H.J., Li X.F., Wang Y., Zhang Q. Study of CuO nanostructures for hydrogen energy applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 3065–3071.
3. Zhang X.J., Wang G.F., Liu X.W., Wu J.J., Li M., Gu J., Liu H., Fang B. Synthesis and characterization of CuO nanocrystals // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112. – P. 16845–16849.
4. Zou G.F., Li H., Zhang D.W., Xiong K., Dong C., Qian Y.T. CuO nanowires prepared by solution route // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – P. 1632–1636.
5. Li Y., Kuai P.Y., Huo P.P., Liu C.J. Structural and optical properties of CuO nanocrystals // Materials Letters. – 2009. – Vol. 63. – P. 188–191.
6. Xu H.L., Wang W.Z., Zhu W. Synthesis and photocatalytic properties of CuO nanocrystals // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – P. 13829–13834.
7. Tang A.D., Xiao Y., Ouyang J., Nie S. Electrical and magnetic properties of CuO nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 457. – P. 447–451.
8. Lu C., Qi L., Yang J., Zhang D., Wu N., Ma J. Controlled growth of CuO nanorods // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – P. 17825–17829.
9. Zhang W., Wen X., Yang S. Synthesis of uniform CuO nanostructures // Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 42. – P. 5005–5008.
10. Huang L., Yang S., Li T., Gu B., Du Y., Lu Y., Shi S. Growth mechanism of CuO crystals // Journal of Crystal Growth. – 2004. – Vol. 260. – P. 475–480.
11. Wang W., Zhan Y., Wang X., Liu Y., Zheng C., Wang G. CuO nanocrystals: preparation and application // Materials Research Bulletin. – 2002. – Vol. 37. – P. 1093–1098.
12. Zhu R., Chen C., Hao L., Hu Y., Chen Z. Defect structure and magnetic properties of CuO nanocrystals // Solid State Communications. – 2004. – Vol. 130. – P. 681–684.
13. Ningthoujam R.S., Gajbhiye N.S., Ahmed A., Umre S.S., Sharma S.J. Synthesis and PL of CuO nanoparticles // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2008. – Vol. 8. – P. 3059–3064.
14. Singh L.R., Ningthoujam R.S., Sudarsan V., Singh S.D., Kulshreshtha S.K. Photoluminescence of CuO nanocrystals // Journal of Luminescence. – 2008. – Vol. 128. – P. 1544–1550.
15. Ningthoujam R.S., Sudarsan V., Kulshreshtha S.K. Optical behavior of CuO nanocrystals // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 127. – P. 747–752.
16. Hu J.Q., Bando Y. Growth and optical properties of single-crystal tubular ZnO whiskers // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 82. – P. 1401–1403.

ТРЕКТИ ҚҰРЫЛЫМДАРДА СиО НАНОКРИСТАЛДАРЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҮНДЫРУ ӘДІСІМЕН СИНТЕЗДЕУ

А. Д. Ақылбекова*, Т. Д. Ахмеди, Г. Г. Сарсекан

«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАК, Астана, Казахстан

* Байланыс үшін E-mail: aiman88_88@mail.ru

Осы жұмыста тректі диэлектрлік құрылымдарда электрохимиялық тұндыру (ЭХТ) әдісі арқылы мыс оксиді (CuO) нанокристалдарының массивтерін синтездеудің тиімді әдісі ұсынылып, олардың құрылымдық, морфологиялық және оптикалық қасиеттері кешенді түрде зерттелді. Электроосаждение арнайы таңдалған электролитте потенциостатикалық режимде жүргізіліп, тректік матрицадағы наноканалдарды селективті және қайталанбалы түрде толтыруға мүмкіндік берді. Шаблон ретінде иондық сәулелену және одан кейінгі химиялық өндөу арқылы түзілген кремний диоксидінің қеуекті құрылымы қолданылды.

ЭХТ әдісі технологиялық қарапайымдылығы, төмен энергия тұтынуы, экологиялық қауіпсіздігі, жоғары температурада отжигтің және қымбат вакуумдық жабдықтың қажет етілмеуі, сондай-ақ күрделі геометриялы подложкаларға тұндыру мүмкіндігімен сипатталады. Морфология мен қеуек топографиясы сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) арқылы, ал фазалық құрам мен кристалдық құрылымы рентгендік дифракция (РД) арқылы анықталды, нәтижесінде моноклинді CuO фазасының (C2/c кеңістіктік тобы) түзілуі растилды.

Фотолюминесценттік зерттеулер бойынша 3,11–3,22 эВ диапазонында эмиссиялық шындар анықталды, олар күлгін спектрге сәйкес келеді. Бұл шындар зоналық өтулер және локализденген дефектілік күй арқылы заряд тасуышылардың рекомбинациясымен байланысты. Қеуектердің геометриялық параметрлері мен тұндыру шарттары каналдардың толу дәрежесіне және сапасына айтарлықтай әсер ететіні атап көрсетілді.

Алынған нәтижелер берілген қасиеттері мен геометриясы бар функционалдық CuO наноқұрылымдарын жасау мүмкіндігін көрсетеді. Дамытылған әдістеме сенсорлық жүйелерді, фотондық электроника элементтерін және өтпелі металдардың оксидтеріне негізделген энергия үнемдейтін құрылыштарды әзірлеуде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: мыс оксиді, электрохимиялық тұндыру, наноканалдар, тректік мембрана, фотолюминесценция.

SYNTHESIS OF CuO NANOCRYSTALS BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION
IN TRACK STRUCTURES

А. Д. Ақылбекова*, Т. Д. Ахмеди, Г. Г. Сарсекан

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: aiman88_88@mail.ru

This work presents an efficient method for synthesising arrays of copper oxide (CuO) nanocrystals in track-etched dielectric structures via electrochemical deposition (ECD) and provides a comprehensive study of their structural, morphological, and optical properties. Electrochemical deposition was performed in a carefully selected electrolyte under a potentiostatic regime, enabling reproducible and selective filling of the nanocanals within the track matrix. The template consisted of a porous silicon dioxide structure formed by ion irradiation followed by etching.

The ECD method is characterised by technological simplicity, low energy consumption, environmental safety, the absence of high-temperature annealing and expensive vacuum equipment requirements, and the possibility of deposition on substrates with complex geometries. The surface morphology and pore topography were analysed using scanning electron microscopy (SEM), while the phase composition and crystal structure of the deposited material were confirmed by X-ray diffraction (XRD), revealing the formation of a monoclinic CuO phase (space group C2/c).

Photoluminescence studies revealed emission peaks in the 3.11–3.22 eV range, corresponding to the violet region of the spectrum. These peaks are attributed to interband transitions and recombination of charge carriers via localised defect states in the CuO crystal structure. The influence of pore geometry and deposition conditions on the distribution and quality of channel filling was also highlighted.

The obtained results demonstrate the potential of the proposed approach for creating functional CuO nanostructures with tailored properties and geometry. The developed methodology can be applied in the fabrication of sensor systems, photonic electronic components, and energy-efficient devices based on transition metal oxides.

Keywords: copper oxide, electrochemical deposition, nanopores, track membrane, photoluminescence.