

## Формування ниткоподібних оксидних структур на поверхні монокристалічного арсеніду галію

С.О. Вамболь<sup>1</sup>, І.Т. Богданов<sup>2</sup>, В.В. Вамболь<sup>1</sup>, Я.О. Сичікова<sup>2,\*</sup>, О.М. Кондратенко<sup>1</sup>,  
Т.П. Несторенко<sup>1</sup>, С.В. Онищенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний університет цивільного захисту України, вул. Чернишевська, 94, 61023 Харків, Україна

<sup>2</sup> Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

(Одержано 11.07.2017, опубліковано online 24.11.2017)

У роботі представлено метод формування ниткоподібних оксидних нанокристалітів на поверхні монокристалічного арсеніду галію. Нанодропи було сформовано методом електрохімічного травлення у розчині соляної та бромистої кислот. Оцінено морфологічні властивості отриманих структур та показано можливість застосування їх у якості газових сенсорів. Стабільність властивостей нанодропів забезпечується наявністю оксидної фази на їх верхівках та по поверхні. Нахил нанодропів пояснюється виходячи з стійкості кристалографічних площин їх граней.

**Ключові слова:** Арсенід галію, Напівпровідники, Нанодропи, Електрохімічне Травлення, Електроліт.

DOI: 10.21272/jnep.9(6).06016

PACS numbers: 61.43Gt, 78.30Fs, 78.55m

### 1. ВСТУП

Наноструктурування напівпровідників та інших кристалів стало потужним інструментом сучасної індустрії. Наноматеріали знаходять своє широке застосування у якості сировини для виготовлення сонячних елементів, суперконденсаторів, пристроїв інтегральної електроніки, сенсорів, буферних шарів тощо.

Одновимірні наноструктури привертають увагу дослідників завдяки можливості їх використання у фотovoltaїці та фотоніці [1, 2]. До одновимірних наноструктур традиційно відносять: віскери [3], нитки, нанодропи [4], нанострижні [5], нанотрубки [6]. Зазвичай вважається, що довжина віскерів і нанострижней менше довжини нанониток і нанодропів [7]. Назви «віскер» і «нитки» вживають протягом вже досить тривалого часу по відношенню до одновимірних структур з діаметром в діапазоні від декількох нанометрів до кількох сотень мікрон [8, 9]. Навпаки, терміни «нанодропи» і «нанострижні» з'явилися в літературі порівняно недавно і вони переважно починають одномірні структури з діаметром, що не перевищує кілька сотень нанометрів [10]. Однак всі ці структури можна умовно віднести до одного загального терміну – «ниткоподібні наноструктури» [11].

Для росту і формування одновимірних структур запропоновано велике число різних методів, які умовно можна розділити на дві групи: «згори донизу» [12] та «знизу догори» [13, 14]. До останньої групи методів можна віднести спонтанну кристалізацію, яка зазвичай призводить до утворення монокристалічних нанодропів або нанострижней уздовж вісі переважного зростання [15]. Напрямок цієї вісі залежить від кристалічної структури речовини і властивостей поверхні матеріалу [16]. Різними групами науковців було отримано наноструктури завдяки використанню методів літографії [17-19], шаблонного росту [20], фізичного та хімічного осадження [21], синтезу з розчину [22], термічного окислення [23], травлення [24] тощо. Автори роботи [25] пропонують

використовувати комбінований підхід утворення одномірних наноструктур, що являє собою синтез методів «згори донизу» та «знизу догори». Не дивлячись на величезну кількість досліджень методів отримання ниткоподібних наноструктур, на сьогодні не виявлено загального механізму їх формування. Ця суперечність пояснюється різноманітністю методів та матеріалів і зумовлює пошук оптимальних режимів синтезу для кожного окремого випадку.

У даному дослідженні показано можливість формування ниткоподібних оксидних структур на поверхні монокристалічного арсеніду галію методом електрохімічного травлення.

### 2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для експерименту було обрано монокристалічні злитки арсеніду галію n-типу з орієнтацією поверхні (111). Структури було сформовано методом електрохімічного травлення. Перед експериментом зразки хімічно полірували та очищували у водно-аміачному розчині.

Зазвичай для селективного травлення кристалів групи  $A_3B_5$  використовують розчини соляної, плавикової, азотної кислот [26]. При цьому на поверхні кристалів утворюється поруватий шар, що складається з мезо- та макропор [27-29]. Для формування одновимірних структур було обрано електроліт, що представляє собою водний розчин соляної і бромистої кислот ( $5H_2O+1HCl+1HBr$ ). Час травлення – 10-60 хв, щільність струму  $j = 25-100$  мА/см<sup>2</sup> (табл. 1).

Температура електроліту 50 °С. Підігрів електроліту застосовується для прискорення швидкості реакції електролітичного розчинення кристалу. Крім того, це покращує проникність іонів розчину до витравлених ділянок на поверхні зразка. Для рівномірності розподілу електроліту застосовується його перемішування під час травлення. Це також зумовлює відведення «відпрацьованих» шарів розчину від

\* yo\_suchikova@bdu.org

поверхні кристалу. Після експерименту зразки витримували на відкритому повітрі протягом трьох діб. Дослідження морфології проводили за допомогою скануючої електронної спектроскопії на мікроскопі JEOL. Хімічний склад визначався за допомогою метода EDAX.

Таблиця 1 – Умови експерименту

Зразок	Час травлення, хв	Щільність струму, мА/см <sup>2</sup>
1	10	25
2	10	50
3	10	100
4	20	25
5	20	50
6	20	100
7	30	25
8	30	50
9	30	100
10	40	25
11	40	50
12	40	100
13	50	25
14	50	50
15	50	100
16	60	25
17	60	50
18	60	100

### 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

У результаті експерименту було з'ясовано, що травлення в хлорно-бромистому розчині призводить до формування поруватої структури на поверхні кристалів арсеніду галію. При низьких щільностях струму (25 мА/см<sup>2</sup>) травлення протікає дуже повільно, поверхня кристалу текстурється без утворення чітко виражених пор. Анодування при щільності струму 100 мА/см<sup>2</sup> протягом 10-60 хв зумовлює формування розгалуженої системи пор, а протягом 30-60хв – електрохімічне полірування кристалу. Полірування відбувається завдяки тому, що поруватий шар відділяється від поверхні зразка.

Травлення у режимі 50 мА/см<sup>2</sup> призводить до формування розгалуженої системи пор. Морфологію зразків обумовлює час травлення. При травленні n-GaAs (111) кристалів у нагрітому хлорно-бромистому електроліті протягом 50 хв на поверхні утворилися одновимірні наноструктури (рис. 1). При травленні кристалів протягом 20 хв на поверхні арсеніду галію було сформовано поруватий рівномірний шар. При збільшенні часу травлення до 30 хвилин, щільність пор досягла критичного значення – 85 % і стінки пор почали руйнуватися. Нанодроги було сформовано при 50-хвилинній обробці кристалу. Збільшення часу травлення призвело до руйнування наноструктури – нанодроги «осипалися» в електроліт. Довжина нанодрогів складає 25 мкм, товщина – 100 нм.

Для утворення одновимірних структур необхідною умовою є анізотропне зростання. Ріст кристала уздовж певного напрямку повинен відбуватися швидше, ніж уздовж інших напрямків. Однорідні за розміром (одного діаметру уздовж всієї довжини)

нанодроги, можуть бути отримані, якщо зростання кристала відбувається уздовж одного напрямку, а в інших напрямках кристал не росте. Тобто утворення нахилених нанодрогів пояснюється виходячи з стійкості кристалографічних площин цих граней (рис. 2).

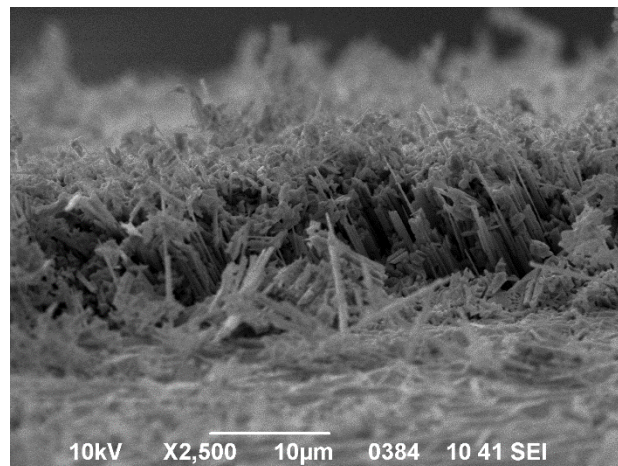


Рис. 1 – Нанодроги, сформовані на поверхні n-GaAs (111) методом електрохімічного травлення

Кінетику процесу можна пояснити наступним чином. При коротких термінах травлення (до 20 хв) на поверхні кристалу формуються отвори пор у місцях поверхневих дефектів. Зі збільшенням часу травлення кількість пор становиться більшою, а діаметр міжпорових стінок – меншим. З часом стінки зовсім тоншають і частина їх розсипається під дією електроліту.

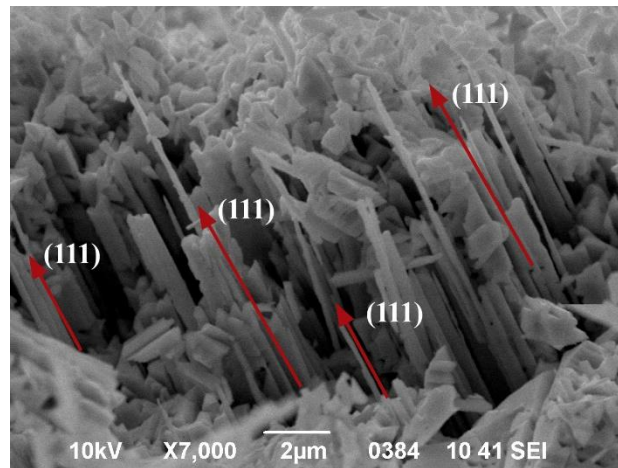
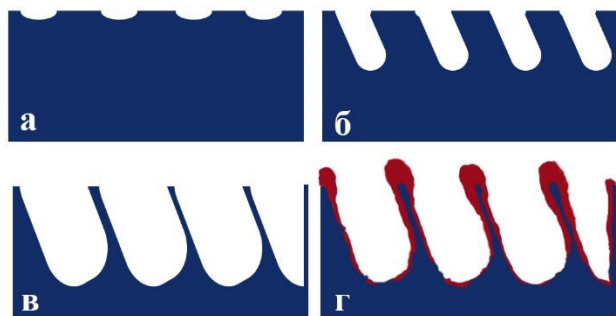


Рис. 2 – Нахил нанодрогів GaAs (111), що зумовлений кристалографічною орієнтацією кристалу

Одночасно з цим процесом на піках утворених стінок починає формуватися власний оксид (рис. 3). Таким чином, нанодроги «ростуть» відразу у двох напрямках – вглибину кристалу за рахунок просування електрохімічного розчинення до дону пор і, навпаки, у протилежному напрямку за рахунок осадження оксиду на верхівках. Цей процес підсилюється підігріванням електроліту за рахунок дифузії аніонів, що приймають участь у реакції розчинення.

Наявність оксидної фази на верхівках нанодрогів підтверджується хімічним аналізом, що було проведено



**Рис. 3** – Схематичне зображення формування нанодотів на поверхні арсеніду галію методом електрохімічного травлення: а) зародження пор; б) просування пор вглибину кристалу вздовж кристалографічних напрямків; в) стоншення міжпорових простінок – формування нанодотів; г) формування оксидної плівки на верхівках нанодотів

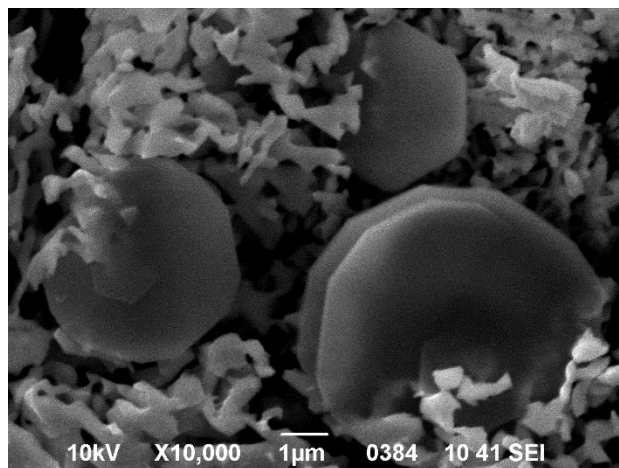
методом EDAX (табл. 2). Спектри було знято в чотирьох точках. Крім того, спостерігається порушення стехіометрії кристалу у бік надлишку атомів галію. Вочевидь, підгратка арсену витравлюється значно швидше, і на її місці формується власний оксид галію. Крім того, після закінчення процесу електрохімічної обробки, зразки окислюються на повітрі. Видалення цього оксиду – задача дуже складна за своєю технічною реалізацією. Разом із шаром окислу видалається і нар нанодотів, так як він представляє собою дуже крихку структуру.

**Таблиця 2** – Процентний склад елементів на поверхні наноструктурованого арсеніду галію, отриманий за допомогою методу EDAX

Компонент \ Спектр	O	Ga	As
Спектр 1	22.16	54.12	23.72
Спектр 2	18.56	33.48	47.96
Спектр 3	23.80	48.18	28.02
Спектр 4	19.45	50.86	29.69

На деяких ділянках утвореної наноструктури можна спостерігати утворення масивних кристалітів, що представляють собою оксидні структури (рис. 4). Такі структури можуть формуватися в місцях виходу дислокацій на поверхню або місцях скупчення точкових дефектів. Із-за наявності дефектів потенціал у цих точках значно вищий, і електрохімічне розчинення кристалу відбувається за іншим механізмом.

Отримані у дослідженні наноструктури можна застосовувати у якості газових сенсорів. Пристрій на їх основі буде володіти рядом переваг в порівнянні з традиційними газовими сенсорами, отриманими магнетронним напиленням або золь-гель методом. Це пов'язано з тим, що при надзвичайно високому співвідношенні поверхня-об'єм отримана наноструктура являється монокристалічним матеріалом, що володіє мінімальною кількістю дефектів. Мінімальна кількість дефектів у цьому випадку обумовлена процесами



**Рис. 4** – Оксидні кристаліти на поверхні нанотекстурованого арсеніду галію

витравлювання поверхневих та об'ємних дефектів під час електрохімічної обробки. Завдяки цьому даний матеріал характеризується високою стабільністю хімічних та електрофізичних характеристик. Додаткова стабільність властивостей забезпечується наявністю окислу, що вкриває верхівки та поверхню нанодотів. Одним із найсуттєвіших недоліків традиційних металооксидних сенсорів є висока робоча температура, а, отже, і високе енергоспоживання. Структури на основі нанонитевидних кристалів здатні подолати цей недолік.

#### 4. ВИСНОВКИ

У роботі запропоновано метод формування ниткоподібних структур на поверхні монокристалічного арсеніду галію, а саме надотів. Нанодоти було сформовано методом електрохімічного травлення при додаткових режимах – підігрівання та перемішування електроліту. Представлений метод формування ниткоподібних кристалітів на поверхні арсеніду галію є простим за технічною реалізацією. Він дозволяє формувати нанодоти довжиною до 25 мкм. Однак, такий метод володіє і рядом недоліків, серед яких особливо слід виділити недостатню контрольованість процесу. Це обумовлює необхідність дослідження цього питання та подальших наукових пошуків удосконалення режимів травлення. В перспективі представлений метод можна узагальнити і для інших кристалів, що проявляють здатність до пороутворення, зокрема кристалів групи  $A_3B_5$  та  $A_2B_6$ .

#### ПОДЯКА

Робота була виконана у межах наукового держбюджетного дослідження «Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми» (державний реєстраційний номер 0116U006961).

## Формирование нитевидных оксидных структур на поверхности монокристаллического арсенида галлия

С.А. Вамболь<sup>1</sup>, И.Т. Богданов<sup>2</sup>, В.В. Вамболь<sup>1</sup>, Я.А. Сичикова<sup>2</sup>, А.Н. Кондратенко<sup>1</sup>,  
Т.П. Несторенко<sup>1</sup>, С.В. Онищенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный университет гражданской защиты Украины, ул. Чернышевская, 94, 61023 Харьков, Украина*

<sup>2</sup> *Бердянский государственный педагогический университет, ул. Шмидта, 4, 71100 Бердянск, Украина*

В работе представлен метод формирования нитевидных оксидных нанокристаллитов на поверхности монокристаллического арсенида галлия. Нанопровода были сформированы методом электрохимического травления в растворе соляной и бромистой кислот. Оценены морфологические свойства полученных структур и показана возможность применения их в качестве газовых сенсоров. Стабильность свойств нанопроводов обеспечивается наличием оксидной фазы на их пиках и по поверхности. Наклон нанопроводов объясняется исходя из устойчивости кристаллографических плоскостей их граней.

**Ключевые слова:** Арсенид галлия, Полупроводник, Нанопровода, Электрохимическое Травление, Электролит.

## Formation of Filamentary Structures of Oxide on the Surface of Monocrystalline Gallium Arsenide

S.O. Vambol<sup>1</sup>, I.T. Bohdanov<sup>2</sup>, V.V. Vambol<sup>1</sup>, Y.O. Suchikova<sup>2</sup>, O.M. Kondratenko<sup>1</sup>, T.P. Nestorenko<sup>1</sup>,  
S.V. Onyschenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *National University of Civil Defense of Ukraine, 94, Chernyshevskaya, Str., 61023 Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup> *Berdyansk State Pedagogical University, 4, Schmidt Str., 71100 Berdyansk, Ukraine*

The method of forming filamentary oxide nanocrystals on a surface of monocrystalline gallium arsenide. Nanowires were formed by electrochemical etching in hydrochloric acid and methyl. Reviewed morphological properties of the structures and the possibility of their use as gas sensors. The stability properties of nanowires is ensured by the oxide phase at their tops and on the surface. The slope of the nanowires is explained on the basis of the stability of crystallographic planes of their faces.

**Keywords:** Gallium Arsenide, Semiconductor, Nanowires, Electrochemical Etching, Electrolyte.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, H Yan, *Adv. Mater.* **15**, 353 (2003).
2. A. Asenjo-Garcia, J.D. Hood, D.E. Chang, H.J. Kimble, *Phys. Rev. A* **95**, 033818 (2017).
3. Y. Jiao, X. Yang, C. Jiang, C. Tian, Z. Yang, J. Zhang, *J. Catalysis.* **332**, 70 (2015).
4. Q. Zhang, J. Wang, D. Xu, Z. Wang, X. Li, K. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2**, 3865 (2014).
5. H. Chen, L. Shao, Q. Li, & J. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679 (2013).
6. L. Vayssieres, *Adv. Mater.* **15**, 464 (2003)
7. K. Doudrick, J. Chinn, J. Williams, N. Chawla, K. Rykaczewski, *Microelectron. Reliab.* **55**, 832 (2015).
8. S. Gong, *Nature Comm.* **5**, 4406 (2014).
9. X. Xia, D. Chao, Z. Fan, C. Guan, X. Cao, H. Zhang, H.J. Fan, *Nano lett.* **14**, 1651 (2014).
10. S. Peng, L. Li, H.B. Wu, S. Madhavi, & X.W.D. Lou, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401172 (2015).
11. T. Wada, K. Yubuta, H Kato, *Scripta Mater.* **118**, 33 (2016).
12. H. Al-Qahtani, M.S. Boutilier, R. Ramakrishnan, R. Karnik, *MRS Adv.* **1** (2017).
13. S. Vambol, V. Vambol, Y. Suchikova, N. Deyneko, *East-Europ. J. Enterprise Tech.* **1**, 27 (2017).
14. S. Yana, *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques* (2016).
15. S. Kababya, A. Gal, K. Kahil, S. Weiner, L. Addadi, A. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 990 (2015).
16. C. Kupitz, I. Grotjohann, C.E. Conrad, S. Roy-Chowdhury, R. Fromme, *Phil. Trans. R. Soc. B* **369** 20130316 (2014).
17. Q. Hao, L. Chen, C. Xu, *ACS Appl. Mater. Interf.* **6**, 10107 (2014).
18. D.P. Singh, A. George, R.V. Kumar, J.E. Ten Elshof, M. Wagemaker, *J. Phys. C. Chem.* **117**, 19809 (2013).
19. C. Yue, Y. Yu, J. Yin, T. Wong, Y. Zang, J. Li, J. Kang, *J. Mater. A. Chem.* **1**, 7896 (2013).
20. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, *Nat. Mater.* **5**, 567 (2006).
21. R.S. Devan, R.A. Patil, J. Lin, Y. Ma, *Mater.* **22**, 3326 (2012).
22. X. Xia, Y. Zhang, D. Chao, C. Guan, Y. Zhang, L. Li, X. Ge, I.M. Bacho, J. Tu, H.J. Fan, *Nanoscale.* **6**, 5008 (2014).
23. L. Liao, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 113106 (2009).
24. Y.A. Sychikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *J. Surf. Invest.* **7**, 626 (2013).
25. P. Fan, M. Zhong, B. Bai, G. Jin, H. Zhang, *RSC Adv.* **6**, 45923 (2016).
26. I. Tiginyanu, E. Monaico, V. Sergentu, A. Tiron, V. Ursaki, *ECS J. Solid State Sci. Tech.* **4**, 57 (2015).
27. V.P. Ulin, S.G. Konnikov, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **41** No7, 854 (2007).
28. V.P. Ulin, N.V. Ulin, F.Y. Soldatenkov, *Semiconductors.* **51**, 458 (2017).
29. Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, A.A. Konovalenko, G.A. Sukach, *ECS Transactions.* **33**, 73 (2011).