

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Qq, 68.55.J-, 81.05.Rm, 81.65.Cf, 84.60.-h

## **Кореляція технологічних чинників синтезу пор-GaP та його набутих властивостей**

С. О. Вамболь<sup>1</sup>, І. Т. Богданов<sup>2</sup>, В. В. Вамболь<sup>1</sup>, Я. О. Сичікова<sup>2</sup>,  
С. С. Ковачов<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, Запорізька обл., Україна,*

Встановлено технологічні чинники для формування поруватого шару на поверхні монокристалічного фосфіду галію методом електрохімічного щавлення. Встановлено кореляцію цих чинників і морфологічних властивостей пор-GaP. Визначено критерій якості морфологічного складу поруватих шарів, сформованих на поверхні фосфіду галію. На підґрунті проведених досліджень запропоновано показники поруватої поверхні, відповідність яким уможливить віднести одержані зразки до стандартних.

Technological factors are established for formation of the porous layer on the surface of monocrystalline gallium phosphide using the method of electrochemical etching. To formulate technological factors ensuring the formation of porous layers of the prescribed level of quality, the duration of etching, current density, and electrolyte are referred. Correlation of these factors and morphological properties of por-GaP is established. As revealed, the porosity of gallium phosphide is almost linearly dependent on the duration of etching. In addition, correlation is observed with the current density, at which the anodization is carried out. As established, under too high current density, pore-formation almost does not occur. Instead, the electrochemical polishing of specimen surface takes place. Based on the results of studies, the criterion of quality of morphological composition of gallium-phosphide porous layers is proposed that takes in consideration all characteristic indices of the porous surface. According to this criterion, three examined specimens from twenty ones can be referred to the group of standards. However, for the establishment of level of quality of nanostructures, it is necessary to carry out the estimation using other criteria as well. The understanding of chemical composition of nanostructures is of the extreme importance, since a porous surface shows the ability to be overgrown with oxides. For industrial application of

nanostructures, the estimation of technological and economic criteria is also necessary. In addition, more and more researchers state about risks for the environment, which arise during the synthesis and usage of nanotechnological products, as well as ways to decrease their negative impact. Therefore, it is necessary to carry out a complex estimation of nanomaterials that should be based on the systems approach taking into account all criteria of quality of nanostructures.

Установлены технологические факторы для формирования пористого слоя на поверхности монокристаллического фосфида галлия методом электрохимического травления. Установлена корреляция этих факторов и морфологических свойств пор-GaP. Определён критерий качества морфологического состава пористых слоёв, сформированных на поверхности фосфида галлия. На основании проведённых исследований предложены показатели пористой поверхности, соответствие которым позволит отнести полученные образцы к стандартным.

**Ключові слова:** фосфід галію, електрохімічне щавлення, морфологія, поруваті напівпровідники, умови щавлення.

**Key words:** por-GaP, electrochemical etching, morphology, porous semiconductors, etching conditions.

**Ключевые слова:** фосфид галлия, электрохимическое травление, морфология, пористые полупроводники, условия травления.

*(Отримано 18 жовтня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

На заміну напівпровідниковій технології [1, 2] приходять технології, що засновані на наноструктуруванні поверхні напівпровідників [3, 4]. Такі технології, з одного боку, уможливають поліпшити наявні стандартні властивості напівпровідників [1], з іншого — надати напівпровідниковим пластинам нових, специфічних властивостей [2]. Це пов'язано, в першу чергу, зі значним збільшенням ефективної площі поверхні [3]. Пристрої, створені на основі таких напівпровідників можуть працювати набагато ефективніше [4]. Прикладом цього можуть слугувати сонячні елементи, створені на основі наноструктурованих напівпровідників [5]. Крім того, розмірне квантування, що виникає під час переходу до наномасштабів, уможливорює зсунути піки фотолюмінесценції у короткохвильову частину спектру [6]. Це уможливорює застосовувати такі структури у лазерних технологіях [7]. Великі перспективи наноматеріалів вбачаються у їх використанні для створення надчутливих сенсорів [8]. Зокрема, це стосується поруватих напівпровідників [9], поверхня і об'єм яких пронизані по-

рами, що можуть слугувати пасткою для йонів газів або променів світла визначеної довжини. Поруваті напівпровідники знайшли широке застосування і як буферні шари для створення на основі напівпровідників нітридів [10]. У цьому випадку поруватий шар являє собою м'яку підкладку, що уможливорює мінімізувати напруження, які виникають між ґратницями напівпровідникового кристалу та нітриду [11]. Крім того, поруватим напівпровідникам прогноують використання їх як підкладок суперконденсаторів [12]. Справа в тому, що на поверхні напівпровідників можливим стає формування поруватого простору з об'ємною поруватістю, достатньою для зберігання значної кількості електроліту.

Однак, не дивлячись на значні успіхи у цій галузі, наразі бракує адекватної характеристики наноматеріалів й досі не виділено основні критерії їхньої якості. Різноманіття форм і видів наноструктур зазвичай робить неможливим порівняння їх параметрів. Та якість наноматеріалу, яка буде корисна у одному випадку, буде зовсім незастосовною у іншому [13]. На міжнародному рівні ведуться зусилля щодо розробки списків ключових фізико-хімічних параметрів, які вважаються необхідними для адекватного визначення характеристик наноматеріалів [14]. Однак, на сьогоднішній день не досягнуто домовленості стосовно адекватного та відповідного базового набору таких параметрів. Тому важливим стає:

удосконалення метод синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників;

встановлення кореляцій між технологічними чинниками процесу формування наноструктур та набутими специфічними властивостями;

встановлення показників якості нанотехнологічної продукції.

Здатність до наноструктурування проявляють напівпровідники: групи  $A_2B_6$ , зокрема ZnSe, ZnS, CdS; групи  $A_3B_5$ , зокрема InP, GaP, GaAs; кремній, германій тощо. Авторами роботи [15] продемонстровано доцільність формування нанодотів германію з навмисною недосконалістю, як з точки зору межі, так і додаткових домішок у германійовому нанодоті. Вони показали, що це може бути корисним для оптичних, електричних й теплофізичних застосувань одержаних наноструктур. Автори роботи [16] повідомили про новий механізм введення допінгу в нанодоти GaAs, які вирощуються молекулярно-променевою епітаксією. За допомогою електронної голографії показано, що домішки *p*-типу Be, введені *in situ* під час росту епітаксії молекулярних пучків нанониток, були розподілені неоднорідно в поперечному перерізі нанонитки, перпендикулярно напрямку росту. Активні домішки показали чудовий азимутальний розподіл по пласкій верхівці нанодотів (111)В, що пояснюється переважним включенням у вигляді 3-

кратних симетричних усічених граней під краплею Ga. Авторами представлено дифузійний модель, який пояснює унікальну радіальну й азимутальну варіацію активних доповнювачів на нанодро-тах GaAs. Однак залишається незрозумілим, за якими критеріями оцінити якість нанодротів, вирощених цими методами.

У роботі [17] авторами продемонстровано сонячні елементи з одинарним осьовим  $p-i-n$ -переходом на основі InP. Структури було вирощено методом органічної парової епітаксії. Конформний шар  $\text{SiN}_x$  був нанесений на одиничні електронні сонячні батареї з використанням методи плазмового хемічного парового осадження (PECVD). Загальне підвищення ефективності сонячних батарей було досягнуто в пристроях з  $\text{SiN}_x$ -покриттям. Це пояснюється посиленням ефекту оптичної антени й ефективним пасивуванням поверхні через  $\text{SiN}_x$ -покриття. Ефективність пасивування наноструктурованих просторів InP продемонстровано також у роботі [18]. Показано, що під час халькогенідної пасивації  $\text{por-InP}$  відбувається видалення шару окислу; замість нього формується тонка кристалічна плівка хемічно інертного матеріялу. Встановлено, що оптимальний час для пасивації поруватого фосфіду індію у сульфідному розчині складає 10–15 хв. Крім того, доведено, що оброблення зразків поруватого фосфіду індію в сульфідах приводить до росту інтенсивності ФЛ та зменшення її деградації. Однак аналіза цих робіт не уможливорює зробити висновок про можливість застосування цієї методи поліпшення якісних характеристик наноструктурованих поверхонь для інших напівпровідників.

Нанодрооти CdS, CdSe та CdTe були підготовлені електроосадженням постійного струму в поруватому шаблоні анодного оксиду алюмінію з використанням неводного електроліту [19]. Результати SEM та TEM показують, що ці нанопроволоки мають високо анізотропну структуру нанодротів діаметром у 15–200 нм, які узгоджуються з діаметрами використовуваних шаблонів. Показано, що кристалічні структури цих нанодротів — це однорідні гексагональні монокристали. Авторами декларується, що цей підхід може бути використаний для виготовлення монокристаличних нанодротів з широкого спектру напівпровідників та інших матеріялів. Однак це потребує проведення досліджень щодо встановлення оптимальних умов синтези.

Крім того, представлені методи є технологічно складними та потребують високовартісного обладнання. Найбільш простою та дешевою методом формування наноструктур на поверхні напівпровідників залишається метода електрохемічного шавлення. Найбільшого поширення він здобув для формування поруватих структур на поверхні напівпровідників у розчинах кислот, солей та лугів [20]. Однак, не дивлячись на велику кількість досліджень, досі залишаються нерозкритими питання забезпечення

якості цих наноструктур, визначення структурної досконалості наноструктурованих поверхонь. Не для всіх напівпровідників зрозумілими являються кореляції між рецептурними чинниками пороутворення та параметрами сформованих поруватих шарів. Недостатніми також являються дослідження саме морфологічних властивостей наноструктур.

Метою роботи є встановлення залежностей між технологічними чинниками синтезу поруватого фосфіду галію та його набутими властивостями.

## 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для експерименту було обрано зразки монокристалічного фосфіду галію *n*-типу з орієнтацією поверхні (100), вирощеного за методом Чохральського. Пластини було відполіровано з обох боків. Перед експериментом зразки проходили очищення з метою видалення хемічних й фізичних забруднювачів.

Для формування поруватого шару на поверхні моно-GaP було обрано методу електрохімічного щавлення в розчині плавикової кислоти. Умови експерименту наведено у табл. 1.

ТАБЛИЦЯ 1. Умови експерименту з утворення поруватих шарів.<sup>1</sup>

№ зразка	Час щавлення <i>t</i> , хв.	Густина струму <i>j</i> , мА/см <sup>2</sup>	Електроліт
1	5	75	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
2	10	75	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
3	15	75	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
4	20	75	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
5	25	75	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
6	5	100	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
7	10	100	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
8	15	100	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
9	20	100	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
10	25	100	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
11	5	125	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
12	10	125	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
13	15	125	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
14	20	125	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
15	25	125	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
16	5	150	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
17	10	150	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
18	15	150	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
19	20	150	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
20	25	150	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1

Після експерименту зразки відпалювали у потоці азоту з метою пасивації поверхні та стабілізації властивостей.

Морфологію поверхні досліджували із використанням растрового електронного мікроскопа. Для аналізу морфологічних властивостей синтезованих наноструктур було застосовано програмне забезпечення ImageJ та Origin.

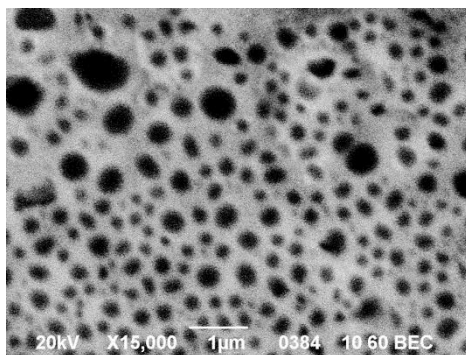
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Результати досліджень мікроморфології одержаних поруватих шарів

Для дослідження проведено серії експериментів з одержання наноструктури на поверхні фосфіду галію. За результатами растрової електронної мікроскопії (рис. 1) встановлено, що активне пороутворення на поверхні напівпровідника можна спостерігати лише з 10-ої хвилини щавлення. Для обраного типу кристалів (з орієнтацією поверхні (100)) спостерігається формування пор з круглим поперечним діаметром. Майже всі одержані зразки демонструють рівномірний розподіл пор по поверхні, окрім зразків №7, №11, №19, №20, які виявилися дефектними. Зразок №7 мав механічне ушкодження (подряпину), вздовж якої зосередилася значна кількість дрібних пор. Зразок №11 мав на поверхні протяжну дислокацію, яка зумовила формування масивних ямок щавлення. Зразки №19 та №20 щавилися без активного пороутворення, спостерігалось електрохімічне полірування поверхні.

Таким чином, при візуальній аналізі мікрофотографій зразків відразу були відбраковані:

зразки №1, №6, №12, №16 — через низьку щільність пор;



**Рис. 1.** Мікрофотографія porous-GaP, одержаного за умов синтезу: тривалість щавлення  $t = 20$  хв., густина струму  $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>, електроліт HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=2:1:1.<sup>2</sup>

зразки №3 та №12 — через наявність дефектів;  
зразки №19 та №20 — через електрохімічне полірування їхньої поверхні.

Всі інші зразки визначаємо як умовно якісні.

З метою детального дослідження морфології поверхні одержаного поруватого шару умовно якісних зразків на рис. 1 продемонстрована мікрофотографія одного з них — зразка №9.

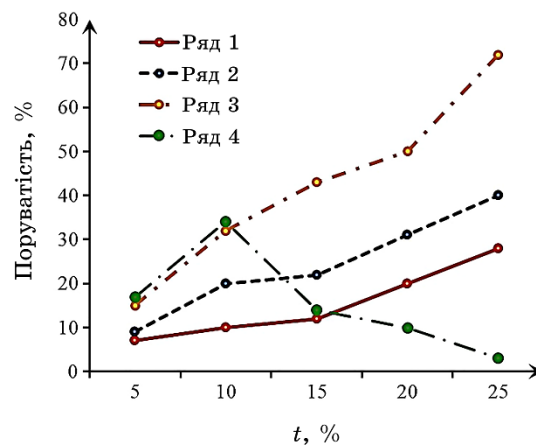
На мікрофотографії зразка №9 (рис. 1) бачимо сформований рівномірний поруватий шар на поверхні фосфіду галію. Майже на всіх ділянках пори рівновіддалені одна від одної, демонструють круглий переріз. Іноді спостерігається утворення масивних пор розміром більш ніж 300 мкм; однак їх кількість незначна. Оцінку поверхневої поруватости проводили безпосередньо із використанням растрового електронного мікроскопа.

За результатами оцінки поверхневої поруватости встановлено, що поруватість зразка №9 складає 31%. Аналогічно були досліджені всі зразки, які візуально визнані умовно якісними.

### 3.2. Встановлення кореляції технологічних чинників синтезу поруватого фосфіду галію та його набутих властивостей

Із використанням сканувальної електронної мікроскопії встановлено, що поверхнева поруватість корелює з тривалістю щавлення (рис. 2).

Аналіза рисунку 2 вказує на те, що поруватість фосфіду галію майже лінійно залежить від тривалости щавлення. Також коре-



**Рис. 2.** Залежність поверхневої поруватости фосфіду галію від тривалости щавлення для різних значень густини струму: ряд 1 —  $j = 75 \text{ мА/см}^2$ ; ряд 2 —  $j = 75 \text{ мА/см}^2$ ; ряд 3 —  $j = 75 \text{ мА/см}^2$ ; ряд 4 —  $j = 75 \text{ мА/см}^2$ .<sup>3</sup>

ляція спостерігається із густиною струму, при якій проводиться анодування. Однак можна побачити, що для зразків №18, №19, №20 ця залежність порушується. А отже, при занадто високій густині струму пороутворення майже не відбувається. Натомість, має місце електрохімічне полірування поверхні зразків. Це підтверджує зроблені раніше висновки під час візуальної аналізи мікрофотографій дослідних зразків.

Рисунок 3 демонструє змодельований об'єм зразка №9 у програмі ImageJ. Моделювання дає змогу побачити, що пори проростають у товщу кристалу вздовж ліній струму взаємно паралельними каналами. Цей факт підтверджується також іншими дослідженнями. Зокрема, у роботі [21] показано, що для кристалів

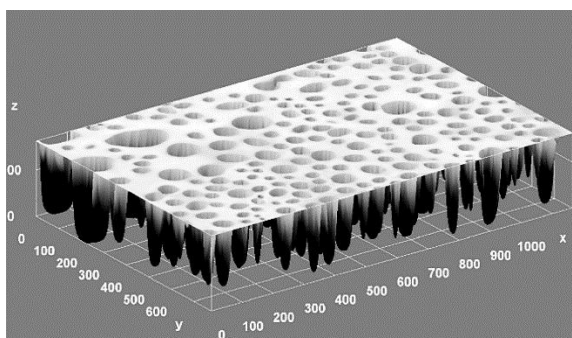


Рис. 3. Модель об'єму зразка №9, що демонструє проростання пор у глибину кристалу.<sup>4</sup>

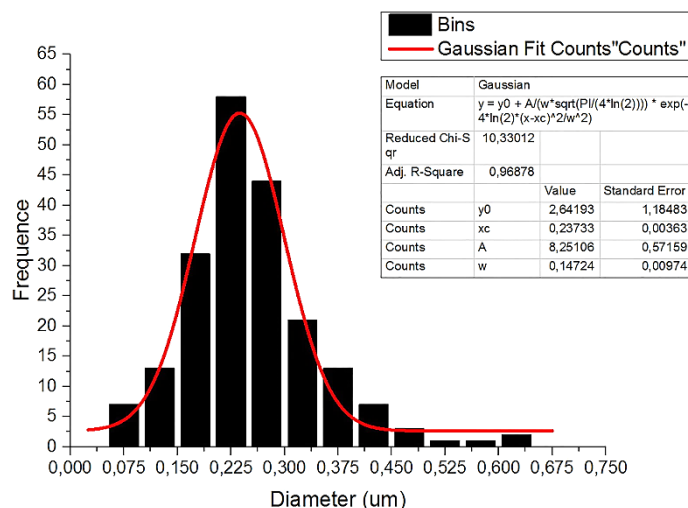


Рис. 4. Розподіл пор за діаметром.<sup>5</sup>



ТАБЛИЦЯ 2. Розподіл пор за діаметром.<sup>6</sup>

Характеристика, що атестується	Визначення одиниці фізичної величини	Інтервал допустимих атестованих значень	Відносна похибка атестованого значення ( $P = 0,95$ ), %
D10	нм	65–100	±7
D50	нм	200–250	±5
D90	нм	80–420	±7

групи  $A_3B_5$  з орієнтацією поверхні (100) характерне формування пор орієнтованих за струмом.

Проведене моделювання об'єму поруватого зразка дає змогу зрозуміти, що чим масивнішою є пора на поверхні, тим більш ймовірним є те, що вона найглибше проросте у товщу кристалу. Це відбувається тому, що йонам електроліту набагато легше проникнути у масивні отвори й просувати фронт щавлення у товщу кристалу, ніж у тонкі циліндричні канали пор. Довжина пор корелює з тривалістю щавлення та концентрацією електроліту.

Розподіл пор за діаметром проаналізовано із використанням програмного забезпечення ImageJ та Origin. Рисунок 4 демонструє розподіл пор на поверхні зразка №9 за діаметром.

З рисунку 4 бачимо, що значення діаметрів пор знаходяться у доволі вузькому діапазоні (табл. 2).

Аналогічні дослідження з оцінки розміру пор й розподілу пор за значенням їхнього діаметра були проведені для всіх зразків, яких візуально визнано умовно якісними.

Таким чином, оскільки встановлено кореляцію технологічних чинників синтезу поруватого фосфіду галію та його набутих властивостей, то має бути критерій якості, відповідність якому уможливить умовно якісні зразки перевести до групи стандартних.

### 3.3. Розробка критерію якості морфологічного складу поруватих шарів, сформованих на поверхні фосфіду галію

При розробці критерію слід враховувати результати чисельних попередніх досліджень, оскільки якість нанотехнологічної продукції можна оцінювати за кількома критеріями. Одним з таких є критерій якості морфологічного складу поруватих шарів фосфіду галію. Цей критерій поєднує такі властивості поруватої поверхні:

- поруватість (щільність пор);
- розмір пор;
- форма пор;

рівномірність розташування по поверхні;  
розподіл пор за розміром;  
товщина поруватого шару;  
орієнтація пор.

Важливим є те, що якість зразка за цими властивостями визначається залежно від його призначення, тобто подальшою експлуатацією. Адже вирішення певних завдань в одних випадках потребує наноструктур із мікропоруватою поверхнею, в інших — із макропоруватою. Аналогічно, є потреба у створенні наноструктур з низьким рівнем поруватості, середнім та високим. До якісних властивостей слід віднести рівномірність розташування пор по поверхні та їхню форму. Під середнім діаметром пор слід розуміти діаметер, який визначає межу, нижче якої знаходиться 50% пор.

З проведеного дослідження пропонується до стандартних зразків відносити такі, що мають показники, наведені у табл. 3.

Якісними можуть вважатися ті зразки, які задовольняють пропонованим показникам. За результатами проведеного експерименту й аналізу даних можна скласти таблицю відповідності показників дослідних синтезованих структур пропонованому критерію якості морфологічного складу (табл. 4).

Таким чином, встановленим вимогам якості відповідають 3 зразки: №5, №9, №12. Тобто для синтезу на поверхні *n*-GaP(100) поруватого простору з поруватістю 30% та середнім розміром пор

**ТАБЛИЦЯ 3.** Показники якості поруватих шарів фосфіду галію.<sup>7</sup>

Назва показника	Значення		
поруватість (щільність)	(30 ± 7)%		
середній розмір пор	макропори, 200–250 нм		
форма пор	кругла		
рівномірність розташування по поверхні	пори розташовані рівномірно по всій поверхні зразка		
розподіл пор за розміром	Характеристика, що атестується	Інтервал допустимих атестованих значень	Відносна похибка атестованого значення ( $P = 0,95$ ), %
	D10	75–100	±7
	D50	200–300	±5
	D90	75–400	±7
Товщина поруватого шару	не менш ніж 10 мкм		
орієнтація пор	за струмом (перпендикулярно поверхні зразка)		

**ТАБЛИЦЯ 4.** Морфологічні параметри синтезованих структур на поверхні фосфіду галію та їх відповідність пропонованому критерію якості.<sup>8</sup>

№ зразка	Поруватість, %	Рівномірність розташування по поверхні	Орієнтація пор	Форма пор	Товщина поруватого шару, мкм	Середній розмір пор та розподіл пор за розміром, нм	Відповідність заявленому рівню якості
1	7	Має місце утворення	поодиноких	ямок	щавлення	—	
2	10	Має місце утворення	поодиноких	ямок	щавлення	—	
3	12	Має місце утворення	поодиноких	ямок	щавлення	—	
4	20	+	За струмом	кругла	8,5	140–165	—
5	28	+	За струмом	кругла	15	190–245	+
6	9	Має місце утворення	поодиноких	ямок	щавлення	—	
7	20	—	За струмом	кругла	16,5	140–200	—
8	22	+	За струмом	кругла	24,3	160–220	—
9	31	+	За струмом	кругла	27,2	200–250	+
10	40	+	За струмом	кругла	28,4	200–260	—
11	15	—	За струмом	кругла	7,3	210–270	—
12	32	+	За струмом	кругла	20,6	195–250	+
13	43	+	За струмом	кругла	30,1	150–280	—
14	50	+	За струмом	кругла	32,7	175–330	—
15	72	+	За струмом	кругла	33,2	125–185	—
16	17	+	За струмом	кругла	9,1	140–185	—
17	34	+	За струмом	кругла	25,1	200–330	—
18	14	+	За струмом	кругла	7,1	70–180	—
19	10	Має місце утворення	поодиноких	ямок	щавлення та електрохімічне полірування поверхні	—	
20	3	Має місце утворення	поодиноких	ямок	щавлення та електрохімічне полірування поверхні	—	

необхідним є застосування таких рецептурних і технологічних умов щавлення, яких подано у табл. 5.

Встановлена кореляція між технологічними чинниками синтезу поруватого фосфіду галію та його набутими властивостями дає змогу керувати технологічним процесом синтезу наноструктур певної морфології. До того ж, цей підхід може бути застосованим для інших поруватих сполук. Оскільки якість нанопродукту визначається залежно від його призначення, то пропонований критерій якості морфологічного складу містить всі визначальні показники поруватості поверхні. Базуючись на проведених дослі-

**ТАБЛИЦЯ 5.** Зразки, які відповідають встановленим вимогам якості, та рецептурні й технологічні умови їх синтези.<sup>9</sup>

№ зразка	Тривалість щавлення $t$ , хв.	Густина струму $j$ , мА/см <sup>2</sup>	Електроліт
5	$25 \pm 7\%$	$75 \pm 5\%$	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
9	$20 \pm 7\%$	$100 \pm 5\%$	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1
12	$10 \pm 7\%$	$125 \pm 5\%$	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2:1:1

дженнях, запропоновано показники поруватої поверхні, відповідність яким уможливить віднести одержані зразки до стандартних.

Однак для встановлення рівня якості наноструктур необхідно проводити оцінку й за іншими критеріями. Вкрай важливим є розуміння хемічного складу наноструктур, адже порувата поверхня демонструє здатність до заростання оксидами [22]. Для промислового застосування наноструктур необхідною є оцінка технологічних та економічних критеріїв [23]. Крім того, все більше дослідників заявляють про ризики для навколишнього середовища, що виникають під час синтезу й експлуатації нанотехнологічної продукції, а також шляхи зменшення негативного впливу [24]. Тому необхідним є проведення комплексної оцінки наноматеріалів, яка має ґрунтуватися на системному підході та врахуванні всіх критеріїв якості наноструктур.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Під час проведення серії експериментальних досліджень одержано 20 дослідних зразків поруватих шарів на поверхні фосфіду галію  $n$ -типу методом електрохімічного щавлення. До рецептурних і технологічних чинників, які забезпечують формування поруватих шарів заданого рівня якості, віднесено тривалість щавлення, густина струму й електроліт.
2. За результатами оцінки поруватої поверхні вісім дослідних зразків було відбраковано, а інших віднесено до умовно якісних. Встановлено, що для умовно якісних зразків характерною є поруватість у межах  $(30 \pm 7)\%$ .
3. Виявлено, що поруватість фосфіду галію майже лінійно залежить від тривалості щавлення. До того ж кореляція спостерігається із густиною струму, при якому проводиться анодування. Встановлено, що при занадто високій густині струму пороутворення майже не відбувається. Натомість, має місце електрохімічне полірування поверхні зразків.
4. За результатами досліджень запропоновано критерій якості морфологічного складу поруватих шарів фосфіду галію, який

враховує всі визначальні показники поруватої поверхні. За цим критерієм три з двадцятьох досліджених зразків можуть бути віднесені до групи стандартних.

Роботу було виконано в рамках наукових держбюджетних досліджень:

«Наноструктуровані напівпровідники для енергоефективних екологічно безпечних технологій, що підвищують рівень енергозбереження та екологічної безпеки урбосистеми» (державний реєстраційний номер 0116U006961);

«Розробка технології оцінювання показників якості та безпеки продуктів нанотехнологій протягом життєвого циклу» (державний реєстраційний номер 0117U003860).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Monaico, I. Tiginyanu, O. Volciuc, T. Mehrrens, A. Rosenauer, J. Gutowski, and K. Nielsch, *Electrochem. Technol.*, **47**: 29 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.07.015>.
2. S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, Y. Suchikova, O. Kondratenko, O. Hurenko, and S. Onishchenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **3**, No. 5 (87): 37 (2017); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.104039>.
3. Y. Lee, H. Jung, J. Kim, and Y. Kang, *Appl. Catal. B—Environ.*, **224**: 594 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.068>.
4. H. Mammari, A. Benmansour, and F. Kerroumi, *Journal of Surface Science and Technology*, **34**, Iss. 1–2: 16433 (2018); <https://doi.org/10.18311/jsst/2018/16433>.
5. Y. Suchikova, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 5 (84): 26 (2016); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85848>.
6. S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, Y. Suchikova, H. Lopatina, and N. Tsybuliak, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 5 (90): 22 (2017); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118725>.
7. L. Li, *Advances in Laser Materials Processing*, March: 20 (2010); <https://doi.org/10.1533/9781845699819.1.20>.
8. P. Dwivedi, N. Chauhan, P. Vivekanandan, S. Das, D. S. Kumar, and S. Dhanekar, *Sensor Actuat. B—Chem.*, **249**: 602 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.154>.
9. Y. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *Semiconductors*, **45**, No. 1: 121 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1063782611010192>.
10. P. Dwivedi, S. Dhanekar, S. Das, and S. Chandra, *J. Mater. Sci. Technol.*, **33**, No. 6: 516 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.10.010>.
11. Y. Suchikova, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 3: 03017-1 (2015).
12. X. Geng, Y. Zhang, Y. Han, J. Li, L. Yang, M. Benamara, and H. Zhu, *Nano Lett.*, **17**, No. 3: 1825 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05134>.
13. S. Beckemper, J. Huang, A. Gillner, and K. Wang, *Laser Micro/Nanoeng.*,

- 6, No. 1: 49 (2011); <https://doi.org/10.2961/jlmn.2011.01.0011>.
14. *Nanotechnology Products Database* (NPD), <http://product.statnano.com/>.
15. S. Biswas, S. Barth, and J. Holmes, *Nano Res.*, **10**, No. 5: 1510 (2017); <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1430-9>.
16. M. H. Dastjerdi, E. M. Fiordaliso, E. D. Leshchenko, A. Akhtari-Zavareh, T. Kasama, M. Aagesen, and R. R. LaPierre, *Nano Lett.*, **17**, No. 10: 5875 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00794>.
17. Z. Zhong, Z. Li, Q. Gao, K. Peng, L. Li, and Z. Wang, *Nano Energy*, **28**: 106 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.032>.
18. Y. O. Suchikova, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **9**, No. 1: 1006-1 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(1\).01006](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01006).
19. D. Xu, D. Chen, Y. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, and Y. Tang, *Pure Appl. Chem.*, **72**, No. 1: 127 (2000); <https://doi.org/10.1351/pac200072010127>.
20. D. Yan, M. Hu, S. Li, J. Liang, Y. Wu, and S. Ma, *Electrochim. Acta*, **115**: 297 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.007>.
21. H. Föll, J. Carstensen, and S. Frey, *J. Nanomater.*, **2006**: 1 (2006); <https://doi.org/10.1155/JNM/2006/91635>.
22. V. P. Ulin and S. G. Konnikov, *Fiz. Tekhn. Poluprovodn.*, **41**, No. 7: 854 (2007).
23. V. Rajendran, *Adv. Mat. Res.*, **67**: 71 (2009); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.67.71>.
24. S. Vambol, V. Vambol, I. Bogdanov et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 10 (90): 57 (2017); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118213>.

<sup>1</sup>National University of Civil Defence of Ukraine,  
94 Chernyshevska Str.,  
61023 Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup>Berdiansk State Pedagogical University,  
4 Schmidt Str.,  
7110 Berdiansk, Zaporizhia region, Ukraine

<sup>1</sup> TABLE 1. Conditions of the experiment for formation of porous layers.

<sup>2</sup> Fig. 1. Microphotograph of por-GaP obtained under the following conditions of synthesis: duration of etching  $t = 20$  min, current density  $j = 100$  mA/cm<sup>2</sup>, electrolyte HF: H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 2:1:1

<sup>3</sup> Fig. 2. Dependence of gallium-phosphide surface porosity on the duration of etching for various values of current density: row 1— $j = 75$  mA/cm<sup>2</sup>; row 2— $j = 75$  mA/cm<sup>2</sup>; row 3— $j = 75$  mA/cm<sup>2</sup>; row 4— $j = 75$  mA/cm<sup>2</sup>.

<sup>4</sup> Fig. 3. A model of volume of the specimen No. 9 that demonstrates penetration of pores into the depth of the crystal.

<sup>5</sup> Fig. 4. A distribution of pores on the surface.

<sup>6</sup> TABLE 2. Distribution of pores by the diameter size.

<sup>7</sup> TABLE 3. Indices of quality of porous layers of gallium phosphide.

<sup>8</sup> TABLE 4. Morphological parameters of the synthesized structures on the surface of gallium phosphide and conformity to the proposed criterion of quality.

<sup>9</sup> TABLE 5. Specimens corresponding to the established requirements of quality and the prescribed and technological conditions of synthesis.