

УДК 621.315.592

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.118725

## Дослідження впливу умов електрохімічного травлення на морфологію поруватого арсеніду галію

С. О. Вамболь, І. Т. Богданов, В. В. Вамболь, Я. О. Сичікова,  
Г. О. Лопатіна, Н. Ю. Цибуляк

*Проведено удосконалення способу формування поруватого арсеніду галію у розчині соляної кислоти. Досліджено основні закономірності формування поруватих просторів. Показано, що морфологічні властивості  $por-GaAs$  залежать від умов травлення. Досліджено вплив щільності струму, часу травлення та складу електроліту на поверхневу поруватість, товщину поруватого шару та діаметр пор*

*Ключові слова: арсенід галію, електрохімічне травлення, морфологія, поруваті напівпровідники, умови травлення*

### 1. Вступ

Наноструктуровані матеріали становлять значний інтерес для дослідників завдяки незвичайним властивостям у порівнянні з об'ємними чи тонкоплівковими аналогами [1, 2]. Багато з цих властивостей відкривають можливості застосування наноструктур матеріалів для електроніки, фотоніки, енергетики тощо [3, 4].

Напівпровідники, виготовлені у наномасштабі, демонструють різку зміну оптичних та електронних властивостей [5]. Ці зміни обумовлені, насамперед, квантоворозмірними ефектами, пов'язаними з квантуванням енергії носіїв заряду, рух яких обмежено в одному, двох або трьох напрямках [6, 7]. Властивості отримуваних наноструктур, в свою чергу, залежать від параметрів вихідного кристалу та методів синтезу [8].

Напівпровідники групи III–V мають перевагу над іншими напівпровідниками для мікроелектронних приладів завдяки [9, 10]:

- широкому і прямому смуговому проміжку;
- високій мобільності електронів;
- низькому теплову шуму;
- низькому енергоспоживанню.

Ці властивості III–V напівпровідників дозволяють використовувати для виготовлення оптоелектронних пристроїв, що працюють у широких спектральних діапазонах [11].

Проте властивості та застосування наноструктур залежать від методу синтезу [12, 13]. Існує кілька хімічних [14, 15] і фізичних методів, які успішно використовуються для виготовлення наноструктур різних матеріалів они хотят [16]. Популярними залишаються методи наплавлення на основі плазми, такі як [17, 18]:

- дуговий розряд;
- радіочастотне та магнетронне напилення;
- імпульсне лазерне осадження;
- модифіковані пристрої щільного плазмового фокусування (DPF) тощо.

Більшість із цих плазмових методів мають певні недоліки. Деякі з них вимагають підігріву або зміщення субстрату, надвисокого вакууму [19]. Часто за допомогою цих методів не можливо досягти високої щільності нанокристалітів на поверхні, проте формуються значні ямки травлення та спостерігається вихід дефектів на поверхню [20, 21]. Більшість з цих методів мають обмеження, а саме:

- повільні темпи осадження;
- забруднюючі речовини;
- велике споживання енергії;
- необхідність у надвисокому вакуумі тощо.

Актуальним є пошук оптимального методу синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників.

## **2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми**

Завдяки різноманіттю існуючих методів синтезу наноструктур, стає можливим формування безлічі варіацій форм наноповерхонь:

- квантові цятки [22, 23];
- нанокристали [24];
- нанотрубки [25];
- нанонитки [26, 27];
- поруваті напівпровідники [28, 29];
- текстуровані поверхні [30];
- віскери [31] тощо.

Утворення поруватих шарів на поверхні напівпровідників групи АЗВ5, як правило, відбувається при використанні хімічних [32, 33] та електрохімічних методів [34, 35]. Ці методи мають перевагу над іншими завдяки простоті і можливості регулювати умови процесу під час самого експерименту [36].

У роботі [37] отримували регулярні 3D нанопоруваті масиви шляхом електрохімічного травлення n-nP (100) у розчині соляної кислоти. Результати показали, що діапазони струму щільності та швидкість травлення впливають на морфологію пор. Показано, що швидкість травлення можливо змінювати за рахунок амплітудного потенційного коливання. Заряд за період і амплітуда можуть бути налаштовані підбором відповідних електрохімічних параметрів. Поруваті шари на поверхні GaAs р-типу було сформовано у розчині плавикової кислоти [38]. Було виявлено, що після електрохімічного травлення поруватий шар демонстрував значне зниження інтенсивності катодолюмінесценції, зміну хімічного складу та кристалічної фази. Зазначено, що утворений шар складається переважно з поруватого  $As_2O_3$ . Однак автори цих робіт обмежуються використанням лише одного електроліту: для InP – розчин HCl, для GaAs – розчин HF. Такий підхід не дозволяє оцінити внесок складу і концентрації електроліту у процес формування поруватих шарів.

Нанопоруватий InP (111) було сформовано методом мокро-електрохімічного травлення за допомогою допінгу [39]. Морфологія мембранної поверхні була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Було виявлено квазіоднорідну та самоорганізовану нанопорувату мережу, що складається з напівпровідникових островів. Спостерігалось збереження основних макродіелектричних властивостей. Визначення показника заломлення показало оптичну анізотропію для мембрани, яка сильно залежить від довжини хвилі падаючого світла, і демонструє цікаву інверсію (позитивна анізотропія до негативної). Інверсія оптичної анізотропії була пояснена сильно зниженою «металевою» поведінкою в мембрані. Однак робота не дає уявлення про механізми формування поруватого шару на поверхні фосфіду індію.

В роботах [40, 41] показано, що завжди існує мінімальне значення напруги анодизації, при якому стає можливим формування поруватого шару на поверхні напівпровідників групи АЗВ5. Для визначення цієї величини авторами роботи [41] було запропоновано метод, який характеризується поступовим збільшенням напруги під час травлення. Було встановлено, що ця величина являється індивідуальною для кожного окремого випадку і залежить від інших умов травлення. Проте, залишається невирішеним питання впливу кожного з факторів (склад травника, концентрації іонів в розчині електроліту, температури та часу травлення) на процес початкового зародження пор на поверхні напівпровідникового кристалу.

Таким чином, можна стверджувати, що електрохімічне травлення являється оптимальним методом для формування пор на поверхні напівпровідників групи АЗВ5. Більш того, цим методом отримують поруваті простори кремнію [42, 43], германію [44], оксиду цинку тощо [45]. Однак всі ці роботи не дають загального уявлення про механізми формування поруватого шару під час електрохімічної обробки. Така ситуація обумовлена тим, що більшість з досліджень зосереджені на дослідженні впливу якогось окремого чинника на процес пороутворення. Тоді як необхідним є врахування комплексу чинників і дослідження кореляції їх з морфологічними властивостями наноструктур. Кожний з параметрів поруватої структури (розмір пори, товщина поруватого шару тощо) може бути результатом дії не одного чинника, а їх сукупності. І навпаки, один чинник може корелювати відразу з декількома параметрами наноструктури. Також невирішеними залишаються питання – які саме умови травлення впливають на морфологічні властивості отримуваних поруватих структур. Досі недостатньо досліджено закономірності, що зумовлюють розмір пори та поверхневу поруватість наноструктур. Виявлені суперечності і невирішені питання обумовлені:

- великою кількістю модифікацій методу електрохімічного травлення;
- різноманітністю напівпровідників та їх вихідних параметрів, що використовуються для формування поруватого шару;
- широким діапазоном умов, що забезпечують пороутворення на поверхні кристалу;
- відсутністю комплексного підходу до оцінки кореляцій між умовами травлення та морфологічними властивостями наноструктур.

Арсенід галію має вагоме технологічне значення, адже він застосовується для виготовлення сенсорів [46], сонячних батарей [47], фотодетекторів [48] тощо. В свою чергу, поруватий арсенід галію (por-GaAs) теж знаходить широке застосування. Зокрема, порувата фаза може бути застосована у якості буферного шару для виготовлення нітридів на поверхні напівпровідників [49, 50]. Тому оптимізація процесу травлення з можливістю керування морфологічними властивостями por-GaAs є важливою науково-прикладною задачею.

### 3. Мета та завдання дослідження

Метою дослідження є встановлення кореляції між умовами електрохімічного травлення кристалів арсеніду галію і морфологією одержуваних низьковимірних структур.

Для досягнення мети було поставлено наступні задачі:

- удосконалити спосіб формування наноструктур на поверхні GaAs методом електрохімічного травлення;
- дослідити морфологічні та хімічні властивості одержаних наноструктур;
- встановити основні закономірності формування поруватого простору на поверхні монокристалічного арсеніду галію.

### 4. Матеріали й методи дослідження, що застосовувалися для формування por-GaAs

У експерименті використовували монокристалічні пластини арсеніду галію n-типу з орієнтацією поверхні (100). Зразки було вирощено за методом Чохральського і леговано сіркою. Діаметр зразків 5 см, товщина 1 мм. Пластини були відполіровані з обох сторін. Основні властивості GaAs наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Фізичні властивості арсеніду галію

| Властивість                       | Значення                                   |
|-----------------------------------|--|
| Ширина забороненої зони при 300 К | 1.424 eВ                                   |
| Ефективна маса електронів         | 0.067 $m_e$                                |
| Ефективна маса легких дірок       | 0.082 $m_e$                                |
| Рухливість електронів при 300 К   | 8500 $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ |
| Ефективна маса важких дірок       | 45 $m_e$                                   |
| Рухливість дірок при 300 К        | 400 $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  |
| Тип кристалічної ґратки           | Кубічна типу сфалериту                     |
| Температура плавлення             | 1240 °С                                    |
| Молярна маса                      | 144,64 г/моль                              |
| Стан                              | Темно-сірі кубічні кристали                |

Перед експериментом зразки очищували у три етапи:

- 1й етап: занурення зразків у розчин сірчаної кислоти на 20 с та промивання в ацетоні протягом 10 хв (для видалення жирних забруднювачів з поверхні);

– 2й етап: занурення зразків у 2 % розчин соляної кислоти протягом 2 хв та промивання деіонізованою водою протягом 5 хв (для видалення поверхневих окислів);

– 3й етап: сушка зразків у потоці атомарного азоту протягом 2 хв (для стабілізації властивостей).

Поруваті шари арсеніду галію формувалися методом електролітичного травлення в розчині соляної кислоти. Пристрій для електрохімічної обробки кристалів представлено на рис. 1.

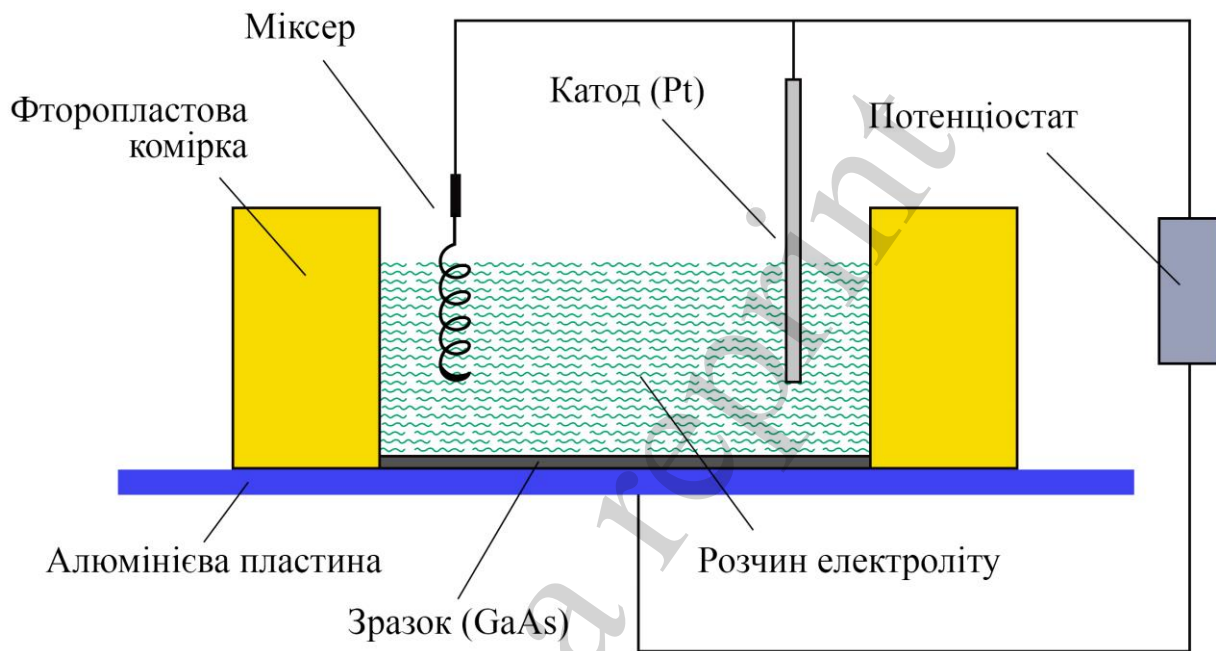


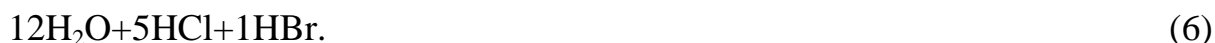
Рис. 1. Принципова схема для електрохімічного травлення напівпровідників

Експериментальний зразок приклеюється двостороннім вуглецевим скотчем до дону електролітичної фторопластової комірки. Дно комірки виготовлено з алюмінієвої пластини. У якості катоду використовується пластина платини. Під час травлення було застосовано режим перемішування травника. Така процедура забезпечує більш рівномірне надходження іонів електроліту до поверхні зразків та допомагає уникненню утворення бульбашок на напівпровідниковій пластині. Перемішування відбувалося завдяки використанню міксера, робоча частина якого виготовлена з тефлону.

Для визначення кореляції морфологічних властивостей поруватого арсеніду галію з умовами травлення, експеримент проводився з трьома групами пластин.

Перша група піддавалася електрохімічній обробці з фіксованим часом травлення ( $t=15$  хв) і значенням щільності струму ( $j=200$  мА/см<sup>2</sup>). Для цієї групи використовували різні розчини електроліту:





Для другої групи незмінними були час травлення ( $t=20$  хв) і концентрація електроліту ( $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$ ). Щільність струму обиралася в діапазоні від 25 до 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

Для виявлення залежності морфології  $\text{rog-GaAs}$  від часу травлення, третя група піддавалася обробці у розчині електроліту  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$  з фіксованим значенням щільності струму ( $j=250$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Діапазон термінів обробки знаходився у інтервалі 2...30 хв.

Після експерименту зразки піддавалися відпалу в потоці азоту. Морфологію одержаних зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу, хімічний склад визначали методом EDAX.

## **5. Результати досліджень формування наноструктур на поверхні арсеніду галію**

### **5. 1. Кореляція між морфологією наноструктур і концентрацією та складом електроліту**

Швидкість травлення кристалу визначається рядом факторів:

- по-перше, властивостями самого напівпровідникового матеріалу;
- по-друге, властивостями травника: його складом, концентрацією компонентів, наявністю домішок в розчині, а також температурою і швидкістю перемішування розчину.

Застосовувані травники повинні [51]:

- володіти селективністю, тобто здатністю активно вступати в реакцію з основним технологічним шаром;
- не утворювати продуктів реакції (сильне газовиділення, утворення оксидної плівки і кластерів складних з'єднань);
- допускати можливість підбору оптимальної для даних умов швидкості травлення, що забезпечує мінімальну щільність дефектів отриманого поруватого шару.

Швидкість процесу травлення можна регулювати, вводячи різні добавки у електроліт. Сповільнювачем реакції є оцтова кислота. Оцтова кислота, введена в травник, зменшує діелектричну постійну розчину і тим самим пригнічує дисоціацію кислоти на іони. Крім того, вона сама дисоціює з виділенням великої кількості іонів  $\text{H}^+$ . В результаті катодні реакції сповільнюються. Відбувається пасивація поверхні воднем під час самого процесу травлення. Адсорбовані атоми при цьому можуть вириватися з поверхні кристала і йти в розчин, однак цей

процес протікає досить повільно і вимагає більш тривалого режиму. На рис. 2 продемонстровано морфологію зразка, який піддавався електрохімічній обробці в розчині соляної кислоти з додаванням оцтової.

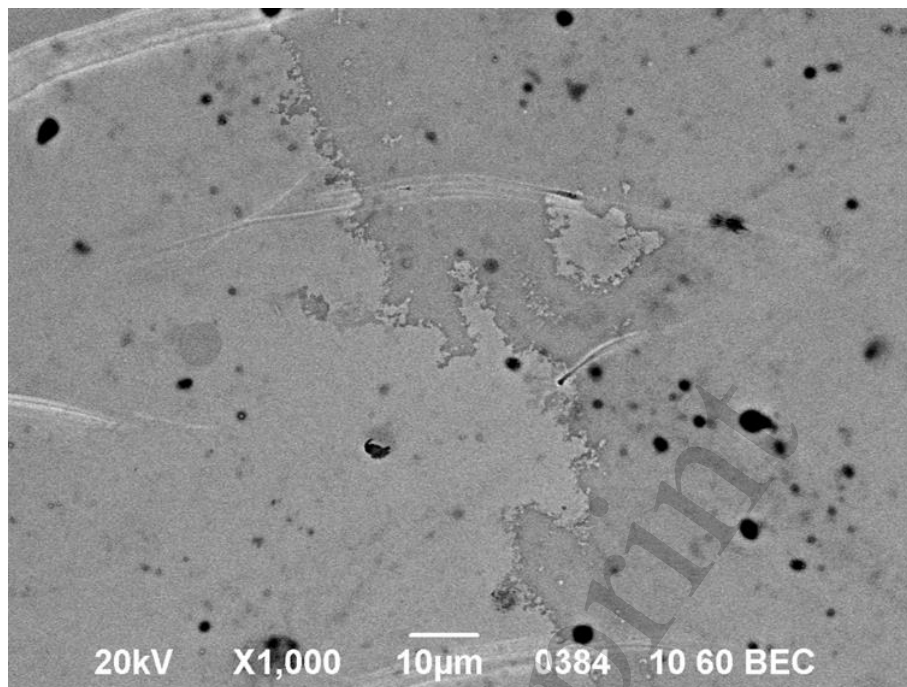


Рис. 2. Поверхня арсеніду галію після обробки у електроліті  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{CH}_3\text{COOH}$ , час травлення  $t=15$  хв, щільність струму  $j=200$   $\text{mA}/\text{cm}^2$

На рис. 2 видно поодинокі ямки травлення. Поруватий шар не було сформовано, частина зразка вкрилася нерозчинною оксидною плівкою.

Бром являється прискорювачем реакції електрохімічного розчинення кристалів. При введенні в розчин травника бром можна побачити, що в перший момент реакція травлення сповільнюється. Потім він захоплює електрон з кристалу і стає негативно зарядженим іоном  $\text{Br}^-$ . Віддаючи електрон кислоті (у випадку  $\text{HCl}$ ) і переходячи в розчин у вигляді нейтрального іона, бром прискорює дисоціацію соляної кислоти і сприяє протіканню катодних реакцій. При цьому зростає кількість дірок в арсеніді галію і швидкість травлення зростає.

Рис. 3 демонструє сітку пор з різним діаметром – від 50 до 200 нм. Зустрічаються великі ямки травлення діаметром до 500 нм. Поява таких ямок свідчить про розтравлювання поверхневих дефектів. Форма пор близька до круглої. Спостерігається формування пор вздовж ліній сегрегації. Композиційна неоднорідність, що проявляється у вигляді суттєвих коливань концентрації домішки в смугах сегрегації, визиває появу дислокацій ґратки. Зниження рівня термодинамічних напружень послаблює активність джерел дислокацій та понижує однорідність розподілу домішки в об'ємі кристалу.

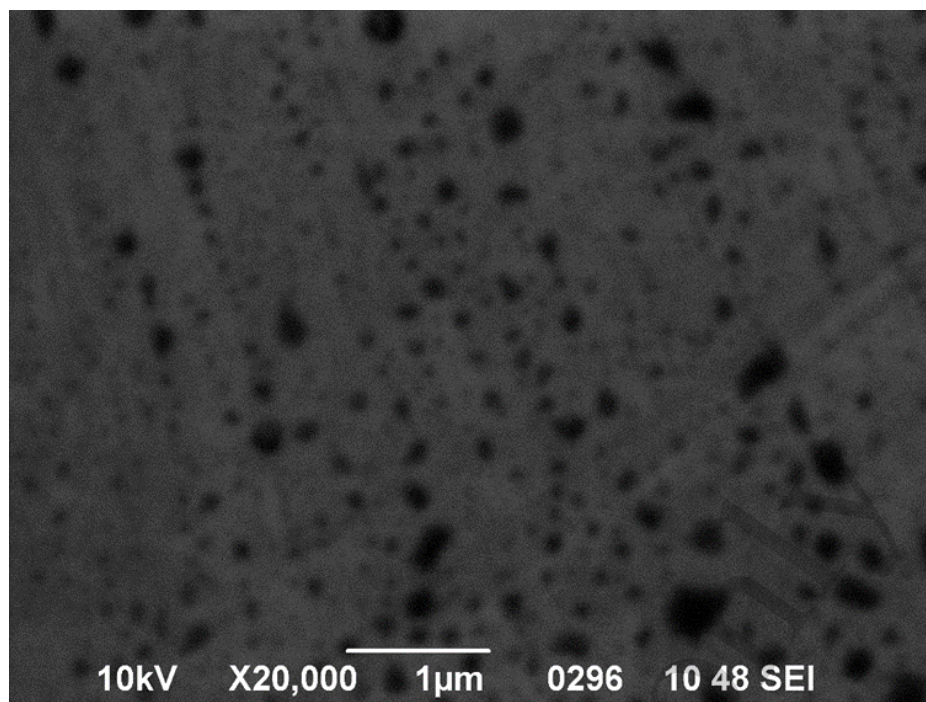


Рис. 3. Морфологія пор- $\text{GaAs}$ . Умови отримання: електроліт  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$ ; час травлення  $t=15$  хв, щільність струму  $j=200$   $\text{mA}/\text{cm}^2$

Концентрація кислоти в електроліті визначає ступінь поруватості отриманих структур (табл. 2). Під поверхневою поруватістю розуміється відношення площі всіх пор на поверхні до площі зразка.

Таблиця 2

Залежність поверхневої поруватості пор- $\text{GaAs}$  від концентрації кислоти в електроліті ( $t=15$  хв,  $j=200$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

| Електроліт                                     | Поверхнева поруватість, % |
|--|---------------------------|
| $12\text{H}_2\text{O}+1\text{HCl}$             | 12                        |
| $12\text{H}_2\text{O}+1\text{HCl}+1\text{HBr}$ | 25                        |
| $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$ | 40                        |
| $12\text{H}_2\text{O}+3\text{HCl}+1\text{HBr}$ | 80                        |
| $12\text{H}_2\text{O}+5\text{HCl}+1\text{HBr}$ | 30                        |

З табл. 2 видно, що при мінімальній концентрації кислоти в травнику ( $12\text{H}_2\text{O}+1\text{HCl}$ ) пори починають формуватися, але аніонів в електроліті недостатньо, щоб просувати фронт травлення вглибину зразка. Сформовані пори свідчать лише про витравлювання поверхневих дефектів. Найбільш рівномірний поруватий шар було сформовано в розчині  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$ . При цьому спостерігається формування пор практично однакових за розміром (рис. 4).



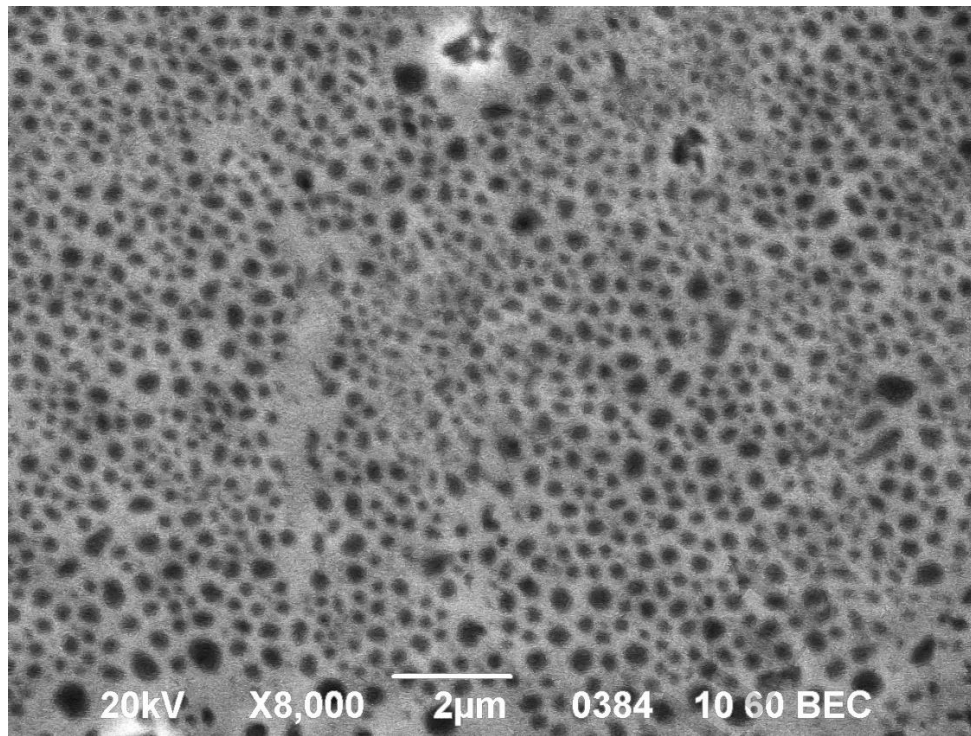


Рис. 4. Морфологія por-GaAs:  $12\text{H}_2\text{O}+3\text{HCl}+1\text{HBr}$ , електроліт  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$ ; час травлення  $t=15$  хв, щільність струму  $j=200$   $\text{mA}/\text{cm}^2$

При перевищенні порогу концентрації соляної кислоти у розчині спостерігається уповільнення процесу травлення і кількість вхідних отворів пор зменшується. Це може бути пов'язано з тим, що більш висока концентрація електроліту призводить до підвищення Н-пасивації, що поступово зменшує провідність і діелектричну постійну електроліту. Як результат, процес травлення уповільнюється.

## 5. 2. Дослідження впливу щільності струму анодизації на морфологію поруватого шару арсеніду галію

Мікроструктура шару por-GaAs корелює з величиною струму формування, що впливає з результатів досліджень поперечного відколу арсеніду галію з шаром поруватого GaAs на поверхні. Товщина шару por-GaAs збільшується з 15 мкм при щільності струму формування  $50$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  до 50 мкм при  $250$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  (час формування 20 хв). При цьому морфологія por-GaAs переходить від слабковпорядкованої до чітко витягнутої (рис. 5). Рис. 5 демонструє взаємопаралельні довгі канали пор.

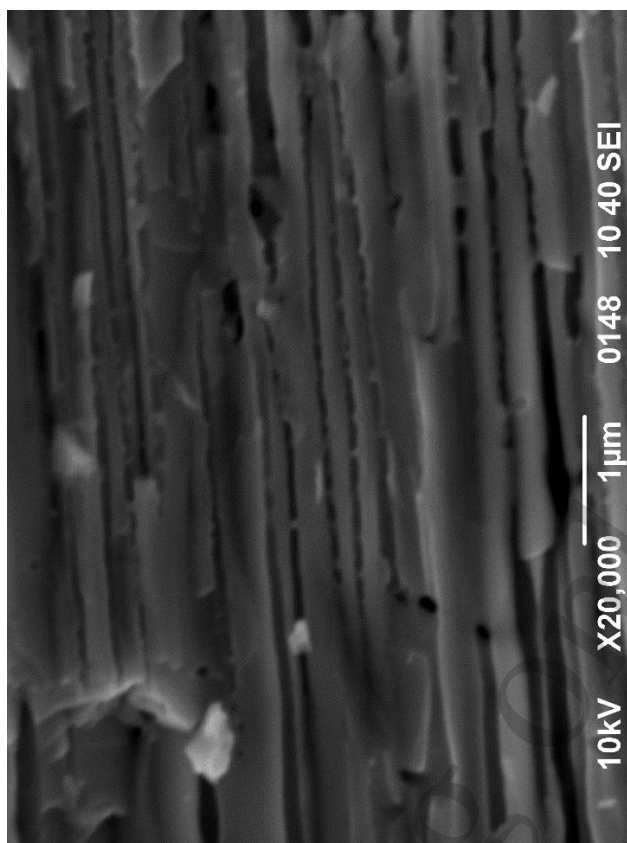


Рис. 5. РЕМ-зображення поперечного перерізу пор-GaAs:  $j=250\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $t=20$  хв; електроліт  $12\text{H}_2\text{O}+3\text{HCl}+1\text{HBr}$

При низьких значеннях щільності струму ( $j < 25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) формування поруватого шару не спостерігалось. При щільності струму в межах від  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  до  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  процес електрохімічного травлення відбувається з активним утворенням пор. Пори, в залежності від прикладеного струму анодизації, мають різний діаметр і глибину проростання. Однак при певному критичному значенні щільності струму (більш ніж  $250 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) поруватий шар відокремлюється від підкладки. При цьому поверхня пластини арсеніду галію має нерівномірну структуру з множинними буграми і ямами. Тобто можна зробити висновок, що існує мінімальне та максимальне значення щільності струму, при якому формуються наноструктури на поверхні арсеніду галію. Діапазон цей визначається окремо для різних електролітів. Шари поруватого арсеніду галію необхідно формувати при максимально можливій щільності струму (верхня межа діапазону). У цьому випадку досягається як максимальна швидкість росту поруватого простору, так і оптимальна площинність кордону пор-GaAs/ mono-GaAs.

### 5. 3. Вплив часу травлення на морфологію поруватого арсеніду галію

Незаперечним є той факт, що морфологія поруватих структур значним чином залежить від часу травлення. Правильний підбір терміну електролітичної реакції відіграє вирішальну роль в отриманні наноструктур. Час травлення виявляє чітку кореляцію з глибиною проростання поруватого шару та поруватістю отриманих структур.

Рис. 6 демонструє графік залежності поверхневої поруватості  $\text{por-GaAs}$  від часу травлення.

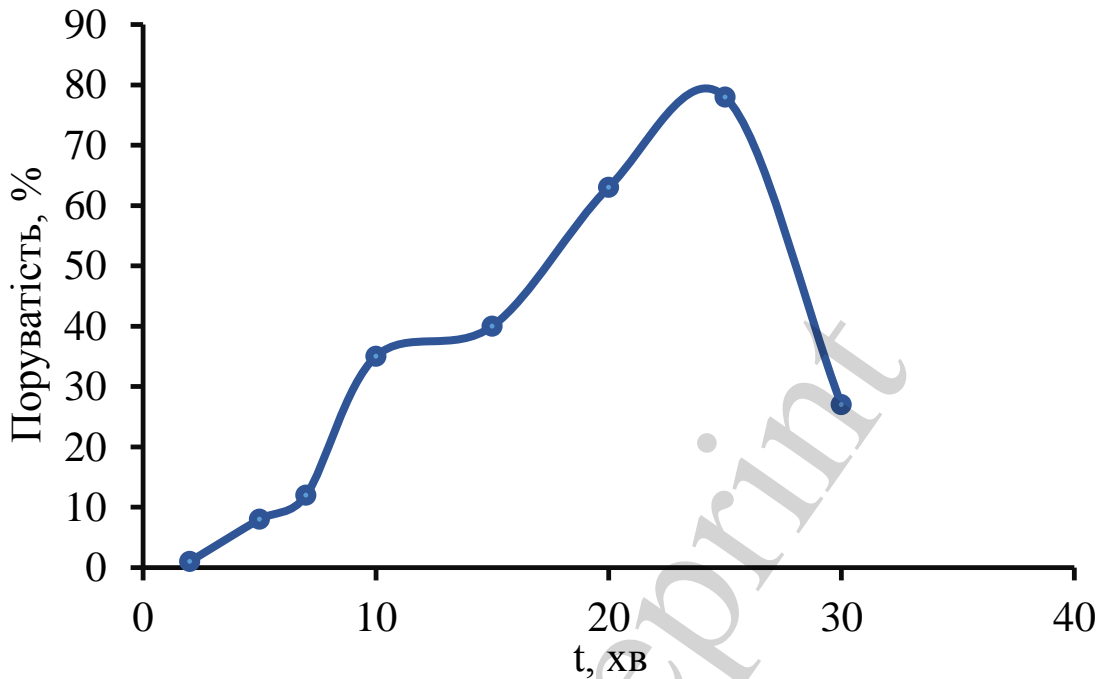


Рис. 6. Залежність поверхневої поруватості  $\text{por-GaAs}$  від часу травлення при щільності струму  $250 \text{ mA/cm}^2$ , електроліт  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$

З рис. 6 чітко видно, що поруватість  $\text{por-GaAs}$  знаходиться в прямій кореляції від умов травлення: дана величина тим вище, чим більшим є час анодування зразків.

Такий ефект можна пояснити тим, що на самому початку травлення пори формуються на пильгових місцях поверхні напівпровідника, якими є дефекти, дислокації, мікротріщини і нерівності рельєфу. На наступному етапі травлення відбувається посівне пороутворення – ямки травлення починають зароджуватися по всій оброблюваній поверхні. Такі пори розташовуються хаотично і гілкуються під поверхнею зразка. Далі відбувається збільшення діаметрів вже утворених пор та продовжується зародження нових (рис. 7).

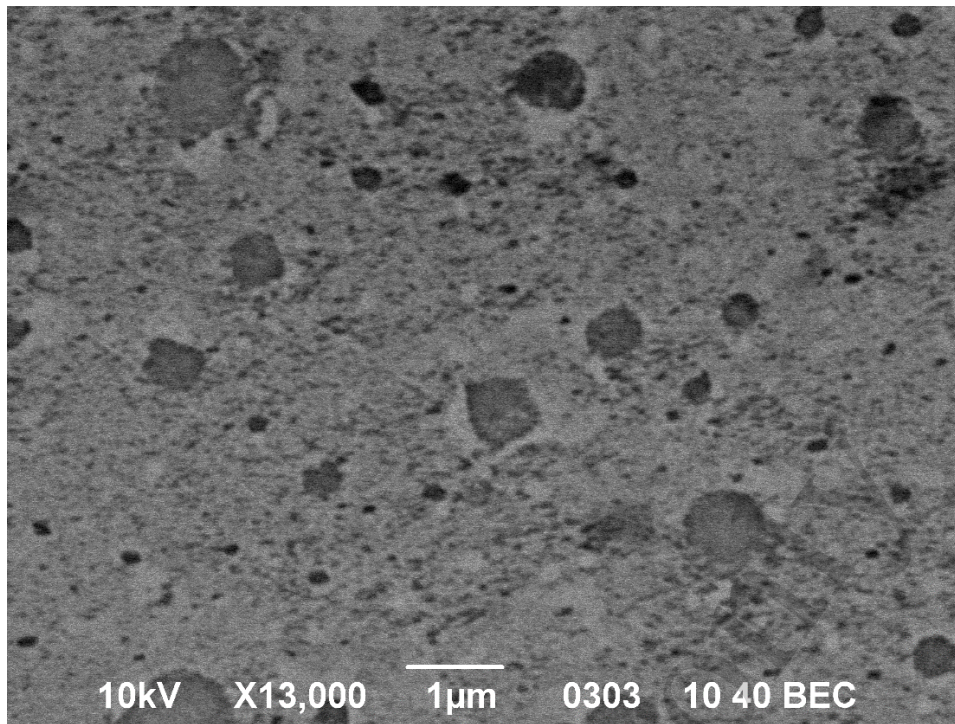


Рис. 7. РЕМ-зображення морфології пор-GaAs:  $j=250$  мА/см<sup>2</sup>, електроліт  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$ ;  $t=10$  хв

При використанні розчинів галогенів активний початок процесу пороутворення на поверхні n-GaAs спостерігається приблизно через п'ять хвилин після початку травлення. При обробці кристалу протягом 10...20 хвилин спостерігається утворення рівномірного поруватого шару у широкому діапазоні щільності струму та при різних складах електроліту. При збільшенні часу травлення до 30 хв і більше імовірними стають декілька сценаріїв перебігу подальшого електролітичного процесу:

- припинення зростання поруватого шару внаслідок ефекту пасивації;
- утворення суцільних нерозчинних плівок на поверхні зразка;
- збіднення травника до критичного значення при якому для подальшого зародження пор вже не вистачає аніонів електроліту;
- значне розтравлювання поверхні, при якому отримані зразки характеризуються сильно порушеною морфологією;
- повне або часткове розчинення продуктів реакції, поруватий шар «розсипається» в процесі електролізу.

Ці сценарії можуть проявлятися одночасно або один з них буде переважати над іншими.

Залежність товщини поруватого шару від часу травлення представлена у табл. 3 (за даними мікрофотографій, отриманих за допомогою скануючої електронної мікроскопії). Рис. 8 демонструє схематичне зображення процесу розтравлювання кристалу з часом

Таблиця 3

Залежність товщини поруватого шару арсеніду галію від часу травлення ( $j=250 \text{ мА/см}^2$ , електроліт  $12\text{H}_2\text{O}+2\text{HCl}+1\text{HBr}$ )

| Час травлення, хв | Товщина поруватого шару, мкм |
|-------------------|------------------------------|
| 2                 | 0                            |
| 5                 | 0,8                          |
| 10                | 3,5                          |
| 15                | 22,6                         |
| 20                | 44                           |
| 25                | 45                           |
| 30                | 38                           |

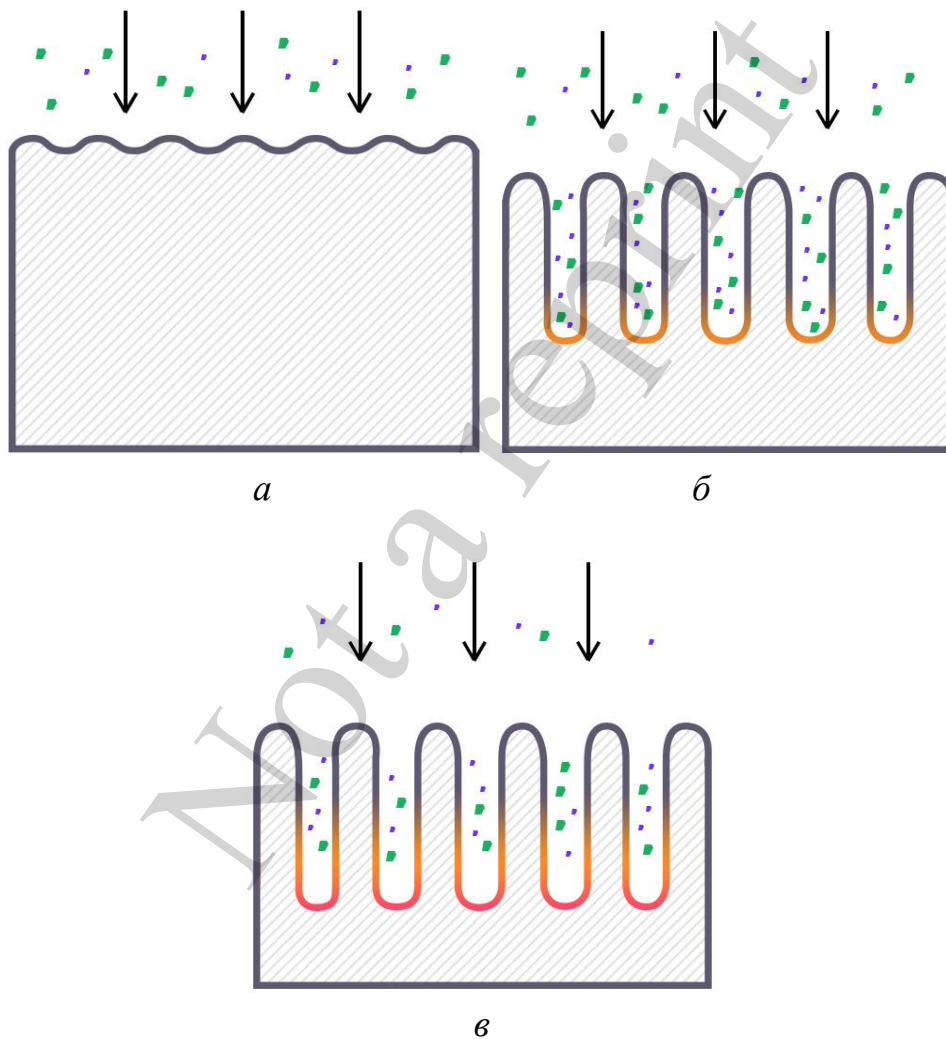


Рис. 8. Схематичне зображення процесу пороутворення під час електрохімічного травлення арсеніду галію: *а* – перший етап (0...10 хв), формування затравкових пор та ямок травлення; *б* – другий етап (10...20 хв), просування фронту травлення вглиб кристалу; *в* – третій етап (понад 20 хв) – сповільнення швидкості травлення

З табл. 3 видно, що перші 10 хвилин пори майже не просуваються у глибину кристалу – на цьому етапі формується сітка поверхневих ямок травлення та стравлювання тонкого нерівномірного шару. Наступний етап (10...20 хвилин) характеризується просуванням фронту травлення у глибину кристалу. Далі можна спостерігати різке уповільнення росту пор в товщу зразка за рахунок ускладнення попадання електроліту на дно пори. Крім того, верхній шар починає активно стравлюватися і зразок тоншає. На цьому етапі також має місце збіднення електроліту іонами і підлужнення середовища. Цей фактор теж сприяє уповільненню процесу утворення пор.

## 6. Обговорення результатів дослідження електрохімічного травлення арсеніду галію

Дослідження хімічного складу отриманих поруватих зразків показало, що у процесі травлення не відбувалося заростання поверхні арсеніду галію суцільною плівкою оксиду (рис. 9). Кисень присутній лише у невеликій концентрації (до 18 %). Це свідчить про утворення поодиноких кластерів оксидів галію. Спостерігається порушення стехіометрії зразків: галій присутній у більшій концентрації. Це відбувається через більш швидке витравлювання підґратки атомів арсену (табл. 4). Взагалі, для напівпровідників групи А3В5 більш швидке витравлювання елементів третьої групи є поширеним явищем. У роботі [52] показано, що при травленні фосфіду індію спостерігається порушення стехіометрії у бік надлишку атомів індію.

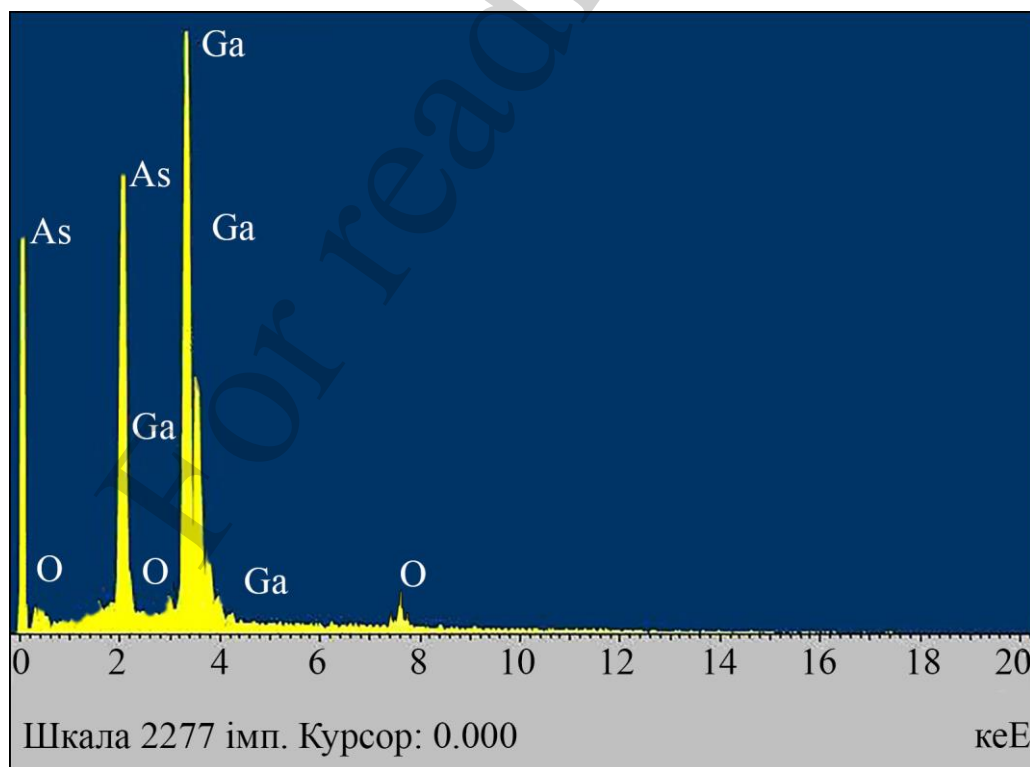


Рис. 9. Хімічний склад поверхні поруватого GaAs, отриманий за допомогою методу EDAX

Таблиця 4

Компонентний склад поверхні поруватого арсеніду галію (спектри зняті у 3х точках), отриманий методом EDAX

| Спектри  | Компоненти |       |       |
|----------|------------|-------|-------|
|          | O          | As    | Ga    |
| Спектр 1 | 14.28      | 25.31 | 60.41 |
| Спектр 2 | 5.66       | 23.46 | 70.88 |
| Спектр 3 | 13.80      | 31.05 | 55.15 |

У проведеному дослідженні продемонстровано вплив умов травлення арсеніду галію на формування поруватого шару на поверхні кристалу. Однак, необхідно враховувати, що на морфологію отримуваних поруватих шарів також впливають параметри вихідного кристалу:

- орієнтація поверхні;
- кількість і природа дефектів;
- рівень легування та елементний склад домішок;
- тип провідності тощо.

Так, в роботі [53] показано, що орієнтація поверхні кристалу зумовлює форму пори. Рівень легування відіграє визначальну роль у конфігурації наноструктур [54]. Від наявності точкових дефектів залежить кількість ямок травлення на поверхні кристалу [55]. Крім того, необхідно враховувати, що під час електрохімічної обробки будь-яких напівпровідників мають місце процеси самоорганізації. Виникнення когерентності у вихідному хаотичному середовищі вважається головним атрибутом самоорганізації [56]. В результаті самоорганізації система «напівпровідник/електроліт» набуває нових колективних властивостей, якими не володіли елементи. Ці властивості проявляються у вигляді кореляцій, тобто створюються та підтримуються взаємовідносини між видаленими частинами системи. Таким чином, процеси самоорганізації з одного боку, зумовлюють різноманіття наноструктур, з іншого – ускладнюють керування процесами пороутворення на поверхні напівпровідників. Саме через це досі не розроблено оптимізовані умови отримання поруватих напівпровідників із заданими властивостями. Це породжує велику кількість досліджень і публікацій з цієї тематики та зумовлює подальші пошуки шляхів керування процесами пороутворення. Існує необхідність розроблення єдиної математичної моделі, що враховувала би параметри вихідних кристалів, умов пороутворення та процеси самоорганізації, які відбуваються на межі розділу «напівпровідник-електроліт».

## 7. Висновки

1. Представлено удосконалений спосіб отримання наноструктур на поверхні арсеніду галію. Шари  $\text{por-GaAs}$  формували електрохімічним травленням у розчині соляної та бромистої кислот. Перемішування електроліту під час травлення дозволяє уникнути появи бульбашок на поверхні кристалу і сприяє формуванню рівномірного поруватого шару.

2. Морфологія поруватих шарів арсеніду галію представляє собою ансамбль пор, які мають круглу форму. Пори ростуть довгими взаємопаралельними каналами. Товщина поруватого шар може досягати 50 мкм, поверхнева поруватість – до 80 %. Морфологічні властивості пор-GaAs знаходяться у кореляції з умовами травлення. Хімічний аналіз отриманих наноструктур свідчить, що підгратка арсену витравлюється сильніше, ніж підгратка галію.

3. Встановлено основні закономірності формування поруватого простору на поверхні монокристалічного арсеніду галію. Так, кількість пор зумовлюється часом травлення та складом електроліту. Від травника також залежить швидкість травлення кристалу. Товщина поруватого шару знаходиться у кореляції з часом анодування та прикладеним струмом. Діаметр пор є функцією густини струму. Поєднання різних умов травлення визначає морфологію поруватих зразків. Розуміння цих процесів дає змогу керувати процесом травлення і формувати наноструктури із заданими властивостями.

### **Подяки**

Робота була виконана 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 0116U006961).

### **Література**

1. Langa, S. Uniform and Nonuniform Nucleation of Pores during the Anodization of Si, Ge, and III-V Semiconductors [Text] / S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, K. Steen, S. Frey, I. M. Tiginyanu, H. Föll // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152, Issue 8. – P. C525. doi: 10.1149/1.1940847

2. Naddaf, M. Nanostructuring-induced modification of optical properties of p-GaAs (100) [Text] / M. Naddaf, S. Saloum // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2009. – Vol. 41, Issue 10. – P. 1784–1788. doi: 10.1016/j.physe.2009.06.086

3. Naddaf, M. Novel optical and structural properties of porous GaAs formed by anodic etching of n+-GaAs in a HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O electrolyte: effect of etching time [Text] / M. Naddaf, M. Saad // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2013. – Vol. 24, Issue 7. – P. 2254–2263. doi: 10.1007/s10854-013-1087-4

4. Khrypunov, G. Increasing the efficiency of film solar cells based on cadmium telluride [Text] / G. Khrypunov, S. Vambol, N. Deyneko, Y. Sychikova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 6, Issue 5 (84). – P. 12–18. doi: 10.15587/1729-4061.2016.85617



5. Mangla, O. A study on aberrations in energy band gap of quantum confined gallium arsenide spherical nanoparticles [Text] / O. Mangla, S. Roy // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 143. – P. 48–50. doi: 10.1016/j.matlet.2014.12.083
6. Lebib, A. Structural and luminescent characteristics of porous GaAs [Text] / A. Lebib, E. Ben Amara, L. Beji // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 188. – P. 337–341. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.04.023
7. Suchikova, Y. Provision of environmental safety through the use of porous semiconductors for solar energy sector [Text] / Y. Suchikova // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – Vol. 6, Issue 5 (84). – P. 26–33. doi: 10.15587/1729-4061.2016.85848
8. Dubey, R. S. Electrochemical Fabrication of Porous Silicon Structures for Solar Cells [Text] / R. S. Dubey // *Nanoscience and Nanoengineering*. – 2013. – Vol. 1, Issue 1. – P. 36–40.
9. Suchikova, Y. A. Blue shift of photoluminescence spectrum of porous InP [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, A. A. Konovalenko, G. A. Sukach // *ECS Transactions*. – 2010. – Vol. 25, Issue 24. – P. 59–64. doi: 10.1149/1.3316113
10. Beckemper, S. Generation of Periodic Micro- and Nano-structures by Parameter-Controlled Three-beam Laser Interference Technique [Text] / S. Beckemper // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. – 2011. – Vol. 6, Issue 1. – P. 49–53. doi: 10.2961/jlmn.2011.01.0011
11. Md Taib, M. I. Improvement of Porous GaAs (100) Structure through Electrochemical Etching Based on DMF Solution [Text] / M. I. Md Taib, N. Zainal, Z. Hassan // *Journal of Nanomaterials*. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–7. doi: 10.1155/2014/294385
12. Tiginyanu, I. Metallized Porous GaP Templates for Electronic and Photonic Applications [Text] / I. Tiginyanu, E. Monaico, V. Sergentu, A. Tiron, V. Ursaki // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2014. – Vol. 4, Issue 3. – P. P57–P62. doi: 10.1149/2.0011503jss
13. Suchikova, Y. A. Influence of the Carrier Concentration of Indium Phosphide on the Porous Layer Formation [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2010. – Vol. 2, Issue 4. – P. 142–147.
14. Rajendran, V. Development of Nanomaterials from Natural Resources for Various Industrial Applications [Text] / V. Rajendran // *Advanced Materials Research*. – 2009. – Vol. 67. – P. 71–76. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.67.71
15. Efros, A. L. Origin and control of blinking in quantum dots [Text] / A. L. Efros, D. J. Nesbitt // *Nature Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 11, Issue 8. – P. 661–671. doi: 10.1038/nnano.2016.140
16. Suchikova, Y. A. Influence of type anion of electrolyte on morphology porous inp obtained by electrochemical etching [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2009. – Vol. 1, Issue 4. – P. 111–118.
17. Mangla, O. GaN nanostructures by hot dense and extremely non-equilibrium plasma and their characterizations [Text] / O. Mangla, M. P. Srivastava //

Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 48, Issue 1. – P. 304–310. doi: 10.1007/s10853-012-6746-y

18. Malhotra, Y. Extremely non-equilibrium synthesis of luminescent zinc oxide nanoparticles through energetic ion condensation in a dense plasma focus device [Text] / Y. Malhotra, S. Roy, M. P. Srivastava, C. R. Kant, K. Ostrikov // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – Vol. 42, Issue 15. – P. 155202. doi: 10.1088/0022-3727/42/15/155202

19. Srivastava, A. Study of hafnium oxide deposited using Dense Plasma Focus machine for film structure and electrical properties as a MOS device [Text] / A. Srivastava, R. K. Nahar, C. K. Sarkar, W. P. Singh, Y. Malhotra // Microelectronics Reliability. – 2011. – Vol. 51, Issue 4. – P. 751–755. doi: 10.1016/j.microrel.2010.12.002

20. Mangla, O. Lanthanum oxide nanostructured films synthesized using hot dense and extremely non-equilibrium plasma for nanoelectronic device applications [Text] / O. Mangla, A. Srivastava, Y. Malhotra, K. Ostrikov // Journal of Materials Science. – 2013. – Vol. 49, Issue 4. – P. 1594–1605. doi: 10.1007/s10853-013-7842-3

21. Suchikova, Y. A. Influence of dislocations on the process of pore formation in n-InP (111) single crystals [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45, Issue 1. – P. 121–124. doi: 10.1134/s1063782611010192

22. Lodahl, P. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures [Text] / P. Lodahl, S. Mahmoodian, S. Stobbe // Reviews of Modern Physics. – 2015. – Vol. 87, Issue 2. – P. 347–400. doi: 10.1109/piers.2016.7735045

23. Beattie, N. S. Analysis of InAs/GaAs quantum dot solar cells using Suns- $V_{oc}$  measurements [Text] / N. S. Beattie, G. Zoppi, P. See, I. Farrer, M. Duchamp, D. J. Morrison et. al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2014. – Vol. 130. – P. 241–245. doi: 10.1016/j.solmat.2014.07.022

24. Mei, L. Gas Sensing of SnO<sub>2</sub> Nanocrystals Revisited: Developing Ultra-Sensitive Sensors for Detecting the H<sub>2</sub>S Leakage of Biogas [Text] / L. Mei, Y. Chen, J. Ma // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4, Issue 1. doi: 10.1038/srep06028

25. Shukla, S. Dye removal using electrochemistry and semiconductor oxide nanotubes [Text] / S. Shukla, M. A. Oturan // Environmental Chemistry Letters. – 2015. – Vol. 13, Issue 2. – P. 157–172. doi: 10.1007/s10311-015-0501-y

26. Monaico, E. Formation of InP nanomembranes and nanowires under fast anodic etching of bulk substrates [Text] / E. Monaico, I. Tiginyanu, O. Volciuc, T. Mehrtens, A. Rosenauer, J. Gutowski, K. Nielsch // Electrochemistry Communications. – 2014. – Vol. 47. – P. 29–32. doi: 10.1016/j.elecom.2014.07.015

27. Gerngross, M.-D. Electrochemical growth of Co nanowires in ultra-high aspect ratio InP membranes: FFT-impedance spectroscopy of the growth process and magnetic properties [Text] / M.-D. Gerngross, J. Carstensen, H. Föll // Nanoscale Research Letters. – 2014. – Vol. 9, Issue 1. – P. 316. doi: 10.1186/1556-276x-9-316

28. Suchikova, Y. A. Preparation of nanoporous n-InP(100) layers by electrochemical etching in HCl solution [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // Functional Materials. – 2010. – Vol. 17, Issue 1. – P. 131–134.

29. Vambol, S. Research into regularities of pore formation on the surface of semiconductors [Text] / S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, Y. Suchikova, O. Kondratenko, O. Hurenko, S. Onishchenko // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 3, Issue 5 (87). – P. 37–44. doi: 10.15587/1729-4061.2017.104039
30. Suchikova, Y. A. Texturation of the Phosphide Indium Surface [Text] / Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, O. S. Balan, G. A. Sukach // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2010. – Vol. 2, Issue 1. – P. 50–53.
31. Lazarenko, A. S. Model of Formation of Nano-Sized Whiskers Out of Channels of the Triple Junctions of Grain Boundaries of Polycrystal [Text] / A. S. Lazarenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2011. – Vol. 3, Issue 4. – P. 59–64.
32. Koshevoi, V. L. Study of producing sensors based on porous layers of GaP: Te semiconductors with the use of electrodiffusion contacts [Text] / V. L. Koshevoi, A. O. Belorus // *2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconrus)*. – 2017. doi: 10.1109/eiconrus.2017.7910833
33. Makhnij, V. P. Optical properties of microporous n-GaAs [Text] / V. P. Makhnij, I. I. German, V. M. Sklarchuk // *Telecommunications and Radio Engineering*. – 2015. – Vol. 74, Issue 16. – P. 1467–1472. doi: 10.1615/telecomradeng.v74.i16.60
34. Monaco, E. Porosification of III–V and II–VI Semiconductor Compounds [Text] / E. Monaco, G. Colibaba, D. Nedeoglo, K. Nielsch // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2014. – Vol. 9, Issue 2. – P. 307–311. doi: 10.1166/jno.2014.1581
35. Vambol, S. Analysis of the ways to provide ecological safety for the products of nanotechnologies throughout their life cycle [Text] / S. Vambol, V. Vambol, Y. Sychikova, N. Deyneko // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 1, Issue 10 (85). – P. 27–36. doi: 10.15587/1729-4061.2017.85847
36. Wloka, J. Pore Morphology and Self-Organization Effects during Etching of n-Type GaP(100) in Bromide Solutions [Text] / J. Wloka, K. Mueller, P. Schmuki // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2005. – Vol. 8, Issue 12. – P. B72. doi: 10.1149/1.2103507
37. Chai, X. Tunable Electrochemical Oscillation and Regular 3D Nanopore Arrays of InP [Text] / X. Chai, Z. Weng, L. Xu, Z. Wang // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162, Issue 9. – P. E129–E133. doi: 10.1149/2.0341509jes
38. Bioud, Y. A. Chemical Composition of Nanoporous Layer Formed by Electrochemical Etching of p-Type GaAs [Text] / Y. A. Bioud, A. Boucherif, A. Belarouci, E. Paradis, D. Drouin, R. Arès // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11, Issue 1. doi: 10.1186/s11671-016-1642-z
39. Steele, J. A. Optical reflectance studies of highly specular anisotropic nanoporous (111) InP membrane [Text] / J. A. Steele, R. A. Lewis, L. Sirbu,

M. Enachi, I. M. Tiginyanu, V. A. Skuratov // *Semiconductor Science and Technology*. – 2015. – Vol. 30, Issue 4. – P. 044003. doi: 10.1088/0268-1242/30/4/044003

40. Ulin, V. P. Electrochemical pore formation mechanism in III–V crystals (Part I) [Text] / V. P. Ulin, S. G. Konnikov // *Semiconductors*. – 2007. – Vol. 41, Issue 7. – P. 832–844. doi: 10.1134/s1063782607070111

41. Sychikova, Ya. A. Dependence of the threshold voltage in indium-phosphide pore formation on the electrolyte composition [Text] / Ya. A. Sychikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – Vol. 7, Issue 4. – P. 626–630. doi: 10.1134/s1027451013030130

42. Dzhafarov, T. Silicon Solar Cells with Nanoporous Silicon Layer [Text] / T. Dzhafarov; A. Morales-Acevedo (Ed.) // *Solar Cells – Research and Application Perspectives*. – 2013. doi: 10.5772/51593

43. Heidari, M. Ultraprecision surface flattening of porous silicon by diamond turning [Text] / M. Heidari, J. Yan // *Precision Engineering*. – 2017. – Vol. 49. – P. 262–277. doi: 10.1016/j.precisioneng.2017.02.015

44. Hooda, S. Nanopores formation and shape evolution in Ge during intense ionizing irradiation [Text] / S. Hooda, S. A. Khan, B. Satpati, A. Uedono, S. Sellaiyan, K. Asokan et. al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 225. – P. 323–330. doi: 10.1016/j.micromeso.2016.01.006

45. Ching, C. G. Fabrication of porous ZnO via electrochemical etching using 10wt% potassium hydroxide solution [Text] / C. G. Ching, P. K. Ooi, S. S. Ng, M. A. Ahmad, Z. Hassan, H. Abu Hassan, M. J. Abdullah // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – Vol. 16, Issue 1. – P. 70–76. doi: 10.1016/j.mssp.2012.06.017

46. Hamann, E. Performance of a Medipix3RX Spectroscopic Pixel Detector With a High Resistivity Gallium Arsenide Sensor [Text] / E. Hamann, T. Koenig, M. Zuber, A. Cecilia, A. Tyazhev, O. Tolbanov et. al. // *IEEE Transactions on Medical Imaging*. – 2015. – Vol. 34, Issue 3. – P. 707–715. doi: 10.1109/tmi.2014.2317314

47. Takamoto, T. Application of InGaP/GaAs/InGaAs triple junction solar cells to space use and concentrator photovoltaic [Text] / T. Takamoto, H. Washio, H. Juso // *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. – 2014. doi: 10.1109/pvsc.2014.6924936

48. Dai, X. GaAs/AlGaAs Nanowire Photodetector [Text] / X. Dai, S. Zhang, Z. Wang, G. Adamo, H. Liu, Y. Huang et. al. // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14, Issue 5. – P. 2688–2693. doi: 10.1021/nl5006004

49. Jin, Z. Epitaxial growth of GaN on porous Si (111) substrate [Text] / Z. Jin, L. Guo, L. Xiao, R. Liang, J. Wang // *2016 5th International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE)*. – 2016. doi: 10.1109/isne.2016.7543306

50. Suchikova, Y. A. Synthesis of indium nitride epitaxial layers on a substrate of porous indium phosphide [Text] / Y. A. Suchikova // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2015. – Vol. 7, Issue 3. – P. 03017-1–03017-3.

51. Trindade, T. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives [Text] / T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett // Chemistry of Materials. – 2001. – Vol. 13, Issue 11. – P. 3843–3858. doi: 10.1021/cm000843p
52. Suchikova, Y. O. Sulfide Passivation of Indium Phosphide Porous Surfaces [Text] / Y. O. Suchikova // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol. 9, Issue 1. – P. 01006-1–01006-4. doi: 10.21272/jnep.9(1).01006
53. Yana, S. Porous Indium Phosphide: Preparation and Properties [Text] / S. Yana // Handbook of Nanoelectrochemistry. – 2015. – P. 283–305. doi: 10.1007/978-3-319-15266-0\_28
54. Bechambi, O. Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity [Text] / O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar, S. Sayadi // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 347. – P. 414–420. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.049
55. Wu, X. S. Surface Spot Defects Inspection of Multi-Crystalline Silicon Wafers Based on HALCON [Text] / X. S. Wu, R. Miao, Y. D. Si, C. M. Lou, D. X. Xu, X. N. Chu // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1081. – P. 241–245. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1081.241
56. Vikhrov, S. P. Growth processes of noncrystalline semiconductors from positions of the self-organizing theory [Text] / S. P. Vikhrov, N. V. Bodyagin, T. G. Larina, S. M. Mursalov // Semiconductors. – 2005. – Vol. 39, Issue 8. – P. 953–959.