Бердянський державний педагогічний університет
Факультет фізико-математичної, комп'ютерної та технологічної освіти
Кафедра фізики та методики навчання фізики

Пояснювальна записка

до випускної кваліфікаційної роботи
на здобуття освітнього ступеня магістра
на тему: «**ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ОКСИДУВАННЯ ПОВЕРХНІ n-GaAs ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ ОБРОБЦІ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ»**

Виконав: студент 2 курсу, групи М2ПФН
Напрям підготовки (спеціальності)
105 Прикладна фізика та наноматеріали
Катерина ТИХОВОД
(прізвище та ініціали)
Керівник: Яна СИЧІКОВА
(прізвище та ініціали)
Рецензент: Ганна КОЛОМОЄЦЬ
(прізвище та ініціали)

Бердянськ – 2022 року

ЗМІСТ

ВСТУП

Електрохімічна обробка поверхні напівпровідників та металів – широко розповсюджений метод як наукових досліджень, так і промислового виробництва [1, 2]. Завдяки цьому методу було сформовано поруваті шари [3, 4], наноцятки [5], наноголки [6], тонкі плівки [7] тощо. Особливої популярності метод набув також для спостереження за ростовими дефектами напівпровідників [8]. Найкращі результати вдається отримувати для напівпровідників групи $A^{III}B^{V}$ та кремнію завдяки добре відпрацьованій технології та наявності великої кількості селективних травників [9].

Процес електрохімічного травлення GaAs включає в себе багато стадій, які умовно можна розділити на дві: окислення поверхневих атомів та розчинення продуктів реакції. Тому більшість електролітів включають в себе як окисник, так і відновлювач. У якості окисника використовують перекис водню, бром, воду, спирт [10]. У якості комплексоутворюючого агенту використовують кислоти та луги [11]. Такі розчини можуть використовуватися не тільки для електрохімічного травлення напівпровідника з метою формування на його поверхні мікро та макрорельєфу, а й для цілеспрямованого синтезу оксидних шарів та кристалітів [12].

Електрохімічне травлення GaAs у кислих розчинах електролітів часто супроводжується альтернативними процесами, а саме оксидуванням поверхні напівпровідника [13]. Це відбувається за рахунок осадження продуктів реакції на поверхню напівпровідникового зразка. У цьому сенсі доречно говорити про процеси електрохімічного оксидування, тобто створення оскидної плівки чи кристалітів на поверхні матеріалу в результаті окисно-відновлювальних реакцій. При цьому доволі часто формування структур відбувається з природнім наноструктуруванням [14].

Формування шарів власних оксидів на поверхні GaAs може істотно впливати на властивості матеріалу [15]. З іншого боку, власні оксиди можуть виступати у якості пасивуючої плівки, яка запобігає руйнуванню матеріалу в природньому та агресивному середовищах [16]. Крім того, більшість оксидів галію та арсену є напівпровідниками, що відкриває можливість синтезу гетероструктур оксид/GaAs та створювати гетеропереходи [17].

Для створення оксидних шарів та структур на поверхні GaAs метод електрохімічного травлення / осадження є найоптимальнішим завдяки наявним беззаперечним перевагам. Цей метод є доволі простим, дозволяє синтезувати як тонкі, так і товсті плівки на поверхнях різної форми. Метод має високу продуктивність та низьку вартість. При добре відпрацьованій технології метод дозволяє синтезувати структури із контрольваними та заздалегідь заданими властивостями. Наряду з цим необхідно зазначити високу залежність властивостей синтезованих покриттів від режимів обробки, стану поверхні вихідного матеріалу та складу електроліту. Це зумовлює необхідність в проведенні додаткових досліджень технологій електрохімічної обробки матеріалів, а також характеристик синтезованих покриттів.

Об'єктом дослідження є процеси оксидування поверхні арсеніду галію.

Предмет дослідження: оксидні наноструктури на поверхні монокристалічного арсеніду галію.

Мета дослідження: удосконалити технологію синтезу оксидних наноструктур на поверхні арсеніду галію та дослідити їхні характеристики

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання:**

1. Проаналізувати технології синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників та основні методи дослідження поверхні.
2. Удосконалити метод синтезу наноструктур на поверхні арсеніду галію
3. Дослідити морфологічні властивості сформованих періодичних наноструктур на поверхі арсеніду галію.
4. Запропонувати механізм утворення оксидних наноструктур на поверхні арсеніду галію.

Наукова новизна:

1. Удосконалено метод синтезу оксидних наноструктур на поверхні арсеніду галію шляхом використання технології електрохімічного осадження, що дозволило сформувати наноструктури високої якості.
2. Набули подальшого розвитку теоретичні аспекти механізму оксидування поверхні арсеніду галію під час електрохімічної обробки, зокрема утворення оксидної плівки пояснено механізмом Странського-Крастанова на поверхні напівпровідників, який

базується на уявлення про ковзання дислокацій в об’ємі кристалу та дозволяє розширити його на більший клас напівпровідників.

3. Вперше дано якісна оцінка та кількісна сфероподібних кристалітів, сформованих на поверхні арсеніду галію методом електрохімічного осадження.

Практична значимість:

Запропонований метод синтезу оксидних наноструктур дозволяє проводити пасивування поверхні арсеніду галію, що забезпечує хімічну та термічну стабільність напівпровідників та є важливим технологічним рішенням для промислового виробництва наноструктурованих напівпровідників.

Важливим практичним результатом є отримання патентів на корисну модель:

1. Патент на корисну модель № 150697 «Спосіб отримання високопоруватих шарів селеніду цинку» Богданов Ігор Тимофійович (UA); Сичікова Яна Олександрівна (UA); Ковачов Сергій Сергійович (UA); Лазаренко Андрій Степанович (UA); Шишкін Геннадій Олександрович (UA); Бондаренко Вікторія Володимирівна (UA); Піменов Дмитро Олексійович (UA); Тиховод Катерина Миколаївна (UA); Медведенко Олександр Миколайович (UA). Дата подання заявки: 11.08.2021; Дата, з якої є чинними права: 17.03.2022. Патент опубліковано 16.03.2022, бюл. № 11/2022;

2. Патент на корисну модель № 150656 «Спосіб отримання мезопоруватого шару на поверхні селеніду цинку» Сичікова Яна Олександрівна (UA); Ковачов Сергій Сергійович (UA); Богданов Ігор Тимофійович (UA); Лазаренко Андрій Степанович (UA); Шишкін Геннадій Олександрович (UA); Бондаренко Вікторія Володимирівна (UA); Піменов Дмитро Олексійович (UA); Тиховод Катерина Миколаївна (UA); Медведенко Олександр Миколайович (UA); Єфіменко Юрій Олександрович (UA). Дата подання заявки: 11.08.2021; Дата, з якої є чинними права: 17.03.2022. Патент опубліковано 16.03.2022, бюл. № 11/2022.

Публікації та апробація результатів дослідження. За результатами дослідження опубліковано 2 статті у журналах, які індексується наукометричною базою Scopus, отримано 2 патенти на корисну модель України, подано 3 статті у журнали, які індексуються Scopus та Web of Science, 5 матеріалів конференцій.

ВИСНОВКИ

Узагальнення результатів дослідження розробки технологій направленого оксидування поверхні арсеніду галію задля забезпечення автопасивування та поліпшення функціональних властивостей матеріалу свідчить про досягнення мети й вирішення завдань наукового пошуку та дає підстави до таких висновків.

1. Завдяки аналізу технологій синтезу наноструктур на поверхні напівпровідників було встановлено, що для синтезу оксидних наноструктурованих шарів доцільно застосовувати електрохімічні методи, які є простими в реалізації, не потребують високовартісного обладнання та вакууму і дозволяють створювати матеріали з контрольованими властивостями.

2. Удосконалено метод синтезу наноструктур на поверхні арсеніду галію Направлене оксидування поверхні n-GaAs проводили методом електрохімічного осадження в водно-спиртовому розчині соляної кислоти. Дослідження поляризаційних кривих дозволило встановити кінетику процесу та описати етапи зростання оксидних шарів. Так, було показано:

- при невеликих значеннях потенціалу відбувається протравлювання поверхні арсеніду галію, в результаті чого електроліт насичується атомами галію та арсену;
- при досягненні Фладе-потенціалу щільність струму має найвище значення, що свідчить про високу активність електрохімічного процесу, цей етап характеризується одночасним розтравлюванням поверхні та осадженням оксидного шару;
- після формування щільного оксидного шару на GaAs відбувається зменшення значень щільності струму, що зумовлено пасивуванням поверхні, на цьому етапі оксидна плівка починає розповзатися з формуванням сфероподібних острівців;
- при продовженні електрохімічної реакції відбувається пробій оксидного шару на верхівках острівців з формуванням ямок травлення;

- пробій оксиду з утворенням ямок травлення саме в верхівках пояснюється концентрацією мікронапружень в цих місцях.

3. Дослідження морфологічних характеристик сформованих структур показало, що після електрохімічної обробки на поверхні n-GaAs було сформовано систему щільноупакованих оксидних кристалітів – острівців:

• кристаліти переважно мають розмір в діапазоні від 1 до 5 мкм, середнє значення площі – 1,49 мкм^2, що свідчить про лівосторонню асиметрію розподілу;

• було досліджено Solidity (відношення площі кристаліту до площі convex hull) та Round острівців (відношення площі до квадрату більшої вісі), за результатами встановлено, що кристаліти мають еліпсоподібну форму з гладкими межами.

5. Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що оксидування поверхні GaAs відбувається за Stranski-Krastanov mechanism, який характеризується як layer-plus-island growth.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1.N. Guo, H. Xue, A. Bao, Z. Wang, J. Sun, T. Song, Q. Wang, Achieving superior electrocatalytic performance by surface copper vacancy defects during electrochemical etching process. Angewandte Chemie, 132(33), 13882-13888. (2020).

2.Zhuang, D., & Edgar, J. H. (2005). Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review. Materials Science and Engineering: R: Reports, 48(1), 1-46.

3. Monaico, E., Tiginyanu, I., & Ursaki, V. (2020). Porous semiconductor compounds. Semiconductor Science and Technology, 35(10), 103001.

4. Henni, A., Harfouche, N., Karar, A., Zerrouki, D., Perrin, F. X., & Rosei, F. (2019). Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant. Solid State Sciences, 98, 106039.

5. Vambol, S.O., Bohdanov, I.T., Vambol, V.V., ...Nestorenko, T.P., Onyschenko, S.V. Formation of filamentary structures of oxide on the surface of monocrystalline gallium arsenide. Journal of Nano- and Electronic Physics, 2017, 9(6), 06016

6. Kalygina, V. M., Zarubin, A. N., Nayden, Y. P., Novikov, V. A., Petrova, Y. S., Tolbanov, O. P., ... & Yaskevich, T. M. (2011). Ga2O3 films formed by electrochemical oxidation. Semiconductors, 45(8), 1097-1102.

7. Kalygina, V. M., Zarubin, A. N., Nayden, Y. P., Novikov, V. A., Petrova, Y. S., Tolbanov, O. P., ... & Yaskevich, T. M. (2011). Ga2O3 films formed by electrochemical oxidation. Semiconductors, 45(8), 1097-1102.

8. Zhou, L., Bo, B., Yan, X., Wang, C., Chi, Y., & Yang, X. (2018). Brief review of surface passivation on III-V semiconductor. Crystals, 8(5), 226.

9. Ong, B. L., Ong, S. W., Rusydi, A., & Tok, E. S. (2020). Important roles of native-oxides on the electronic band offsets at Ge-oxide/Ge (0 0 1) heterojunction in ambient environment. Applied Surface Science, 530, 147256.

10. Pinto, M. R., Costa, G. F., Machado, E. G., & Nagao, R. (2020). Self-Organization in Electrochemical Synthesis as a Methodology towards New Materials. ChemElectroChem, 7(14), 2979-3005.

11. Franchy, R. (2000). Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces. Surface Science Reports, 38(6-8), 195-294.

Suchikova, J.A., Kidalov, V.V., Sukach, G.A. Preparation of nanoporous n-InP(100) layers by electrochemical etching in HCI solution. Functional Materials, 2010, 17(1), pp. 131–134

12. Baskaran, A., & Smereka, P. (2012). Mechanisms of stranski-krastanov growth. Journal of Applied Physics, 111(4), 044321.

13. Возняк О. Курс «Електроніка та мікроелектроніка» [Електронний ресурс].- Дніпропетровський Національний університет залізничного транспорту ім. академіка В. Лазаряна. Львівська філія. - Режим доступу http://vozom.ho.ua/R1/index.html

14. Герасимов С.М. Физические основы электронной техники. / С.М. Герасимов, М.В. Белоус, В.А. Москалюк. - К.: Вища школа, 1981. -192-207 с.

15. Єжовський Ю.К. Поверхневі наноструктури - перспективи синтезу та використання / Ю.К. Єжовський // Сор. Образ. ж-л, 2000, 6(1). - С. 56-63.

16. Козлов В.А. Журнал «Фізика і техніка напівпровідників» / Козлов В.А., Рожков А.В., Кардо-Сисоев А.Ф. - С-Пб: ФТИ, 2003. - Т. 37, №12.-140 с.

17. Колонтаєвський Ю.П. Електроніка и мікросхемо техніка: [підручник. 2-е вид. / За ред. А.Г. Соскова] / Ю.П. Колонтаєвський, А.Г. Сосков. - К.:Каравела, 2009. - 416 с.

18. Кучерук І.М. Загальна фізика: Підручник. - 2-е вид., перероб. і допов./ І.М. Кучерук, І.Т. Горбачук. - К.: Вища школа, 1995. -151-166 с.

19. Дмитрук М.Л., Барлас Т.Р., Сердюк В.О. Пористі напівпровідники $A^{III}B^{V}$: технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості (Огляд): журнал Фізика і хімія твердого тіла № 1 (2010) С. 13-33.

20. Ніконова З.А. Твердотіла електроніка. Конспект лекцій для студентів напрямку «Електроніка» / З.А. Ніконова, О.Ю. Небеснюк. - ЗДІА/Запоріжжя: ЗДІА, 2002. - 99 с.

21. Погосов В.В. Елементи фізики поверхні, наноструктур і технологій / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч, А.В. Коротун. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2010. – 365 с.

22. Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навч. Посіб. / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.

23. Lee, S. H., Kang, J. S., & Kim, D. (2018). A mini review: Recent advances in surface modification of porous silicon. Materials, 11(12), 2557.

24. Фізичні основи електронної техніки: [підручник] / З.Ю. Готра, І.Є. Лопатинський, Б.А. Лукіянець, З.М. Микитюк, І.В. Петрович. - Львів: Бескид Біт, 2004. - 880 с.

25. Швець Є.Я. Інтерактивний лабораторний практикум з твердотілої електроніки: [навч. посібн.] / Є.Я. Швець, З.А. Ніконова. - Запоріжжя: ЗДІА, 2003. - 141 с.

26. Проценко І.Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: навчальний посібник/ Проценко І.Ю., Чорноус А.М., Проценко С.І.- Суми: Вид-во СумДУ, 2007.- 264с.

27. Закалик Л.І., Ткачук Р.А. Основи мікроелектроніки. - Тернопіль: ТДТУ ім. І. Пулюя, 1998. - 352 с.

28. Юхновський І.Р. Основи квантової механіки.- К.: Либідь,- 2002 р.,с.387-390

29.Лук'янець Б.А.,Товстюк К.К. Основи квантової теорії. - Львів:Видавництво „ Львівська політехніка”, 2000 р.

30. Готри З.Ю.,Лопатинсікий І.Є.,Лук'янець Б.А. та ін. Фізичні основи електроніки-Львів:Видавництво „Бескид Біт”- 2004 р.- с. 849-854.

31. Suchikova, J.A., Kidalov, V.V., Sukach, G.A. Blue shift of photoluminescence spectrum of porous InP. ECS Transactions, 2009, 25(24), pp. 59–64

32. Long, B., Yang, H., Li, M., Balogun, M. S., Mai, W., Ouyang, G., ... & Song, S. (2019). Interface charges redistribution enhanced monolithic etched copper foam-based Cu2O layer/TiO2 nanodots heterojunction with high hydrogen evolution electrocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, 243, 365-372.

33. Pei, D., Bao, J., Li, Y., Li, Y., Wang, H., Lu, H., & Wang, Z. (2022). Three-dimensional Co3O4/CoS hierarchical nanoneedle arrays electrode grown on nickel foam for high-performance asymmetric capacitors. Journal of Energy Storage, 51, 104483.

34. Meija, R., Lazarenko, V., Skrastina, A., Rublova, Y., Andzane, J., Voikiva, V., ... & Erts, D. (2022). The Electrochemical Characterization of Nanostructured Bi2Se3 Thin Films in an Aqueous Na Electrolyte. Batteries, 8(3), 25.

35. Bioud, Y. A., Boucherif, A., Myronov, M., Soltani, A., Patriarche, G., Braidy, N., ... & Arès, R. (2019). Uprooting defects to enable high-performance III–V optoelectronic devices on silicon. Nature communications, 10(1), 1-12.

36.Sychikova, Y. O., Bogdanov, I. T., & Kovachov, S. S. (2019). Influence of current density of anodizing on the geometric characteristics of nanostructures synthesized on the surface of semiconductors of A3B5 group and silicon. Functional Materials, 27(1), 29-34.