

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПРОСТЫХ И БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПРОВОДОВ В МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. Лозовенко<sup>1</sup>, В. С. Федосенко<sup>1</sup>, М. Иджи<sup>1</sup>,  
Г. Г. Горох<sup>1</sup>, И. А. Таратын<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, г. Минск, gorokh@bsuir.by

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, mnt@bntu.by

*Разработаны и исследованы методики формирования массивов нанопроводов Bi, Sb и InSb в матрицах модифицированного анодного оксида алюминия с большим аспектным отношением (>100) с воспроизводимой микроструктурой и заданным составом.*

Полупроводниковые нанопровода находят широкое применение в перспективных функциональных устройствах благодаря присущим им уникальным электрофизическим свойствам [1]. Единичные нанопровода могут использоваться как отдельные элементы в квантовых генераторах, а массивы нанопроводов могут найти применение в термо-электрических преобразователях и фотовольтаических устройствах [2, 3]. Существует два основных подхода в методиках формирования нанопроводов: один основан на использовании литографических методов [4], а второй на применении нанопористых масок [5]. Формирование нанопроводов в темплейтах путем их электрохимического заполнения отличается относительной простотой опера-

ций, высокой скоростью осаждения и воспроизводимостью, не требует дорогостоящего оборудования. В качестве темплейтов для осаждения наиболее часто используются диэлектрические матрицы анодного оксида алюминия (АОА) [6].

В настоящей работе представлены методики формирования массивов нанопроводов из Bi, Sb и InSb методом электрохимического осаждения в модифицированные матрицы АОА. Приведены исследования их микроструктуры и состава. Нанопровода висмута и сурьмы весьма перспективны для микротермоэлектрических устройств [7], а нанопровода из антимонида индия благодаря своим электронным свойствам незаменимы в оптоэлектронных приборах [6].

*Массивы нанопроводов висмута.* Для создания темплейтов для осаждения в них полупроводников использовали матрицы АОА со сквозными порами, металлизированные с одной стороны 1 мкм слоем Cu. Матрицы АОА толщиной 40 мкм получали двухстадийным анодированием алюминиевой фольги в 0,4 М растворе щавелевой кислоты при 40 В. Детально методика приготовления темплейтов описана в [6].

Электрохимическое осаждение Bi в поры АОА осуществляли из водного раствора 0.13 М BiCl<sub>3</sub>, 1.2 М NaCl и 1 М HCl в гальваностатическом режиме при плотности тока  $j = 19.2 \text{ мА/см}^2$  при 20 °С в течение 40 мин. Площадь осаждения рассчитывалась исходя из площади оснований пор и составляла 30% от общей поверхности образца.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки сечений образцов, результаты исследований элементного состава и распределения элементов по глубине образцов.

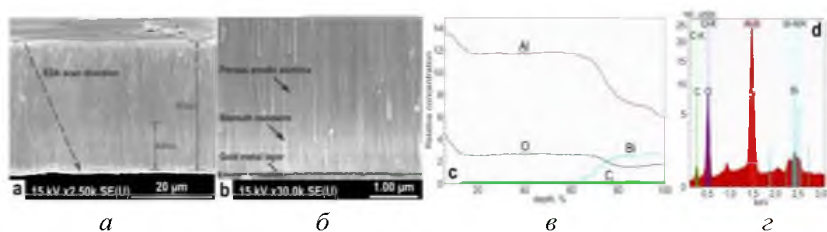


Рис. 1. СЭМ изображения сечения матриц АОА с Вi нанопроводами (а, б); профиль распределения элементов по глубине образца (в); EDX спектр, иллюстрирующий присутствие элементов в составе нанопроводов (г)

Исследования морфологии сформированных структур показали, что длина нанопроводов Вi не превысила 9,84 мкм. Скорость роста составила 0,246 мкм/мин. Диаметры нанопроводов соответствуют 60 нм. Аспектное отношение составило 164.

Анализ спектров электронно-зондового рентгено-спектрального микроанализа нанопроводов Вi показал, что в спектре присутствуют линии, соответствующие: алюминию с максимумом 1,62 кэВ; кислороду с максимумом 0,51 кэВ; висмуту в различных формах (1,87, 2,52, 2,57 и 2,74 кэВ) с максимальной полосой 2,42 кэВ.

*Массивы нанопроводов сурьмы.* Электрохимическое осаждение Sb проводили из раствора, содержащего 0.16 М  $\text{SbCl}_3$ , 0.55 М  $\text{HCl}$  и 2 мг EDTA, при постоянной плотности тока  $10,7 \text{ mA/cm}^2$  в течение 40 мин при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические сечения образцов с нанопроводами из Sb, элементный состав и распределение элементов по глубине образцов.

Длина нанопроводов Sb в матрицах АОА составляет 8,04 мкм. Скорость роста определена как 0,201 мкм/мин.

Диаметры нанопроводов равны 112 нм. Аспектное отношение составило 72.

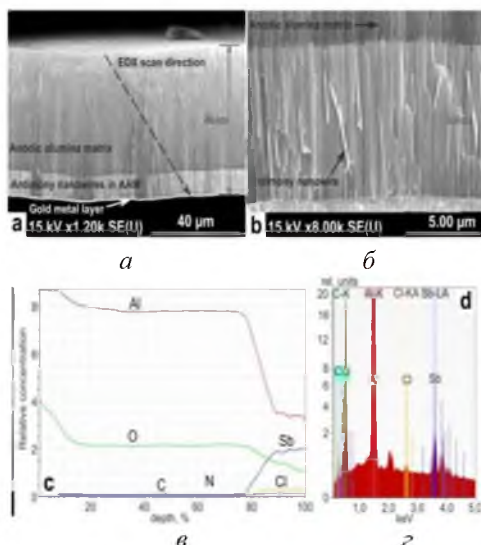


Рис. 2. СЭМ изображения сечения матриц АОА с нанопроводами Sb (а, б); профиль распределения элементов по глубине образца (в); EDX спектр, иллюстрирующий присутствие элементов в составе нанопроводов (г)

*Массивы нанопроводов антимонида индия.* Нанопровода InSb осаждали в матрицы АОА из водного раствора 0.1 М  $\text{SbCl}_3$ , 0.15 М  $\text{InCl}_3$ , 0.36 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , и 0.17 М  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , рН составляла 1.45. Процесс проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 1.84 В при температуре 20 °С в течение 60 мин. В результате в порах АОА образовались регулярные нанопровода. На рис. 3 показаны сечение матрицы АОА и массив свободно-стоящих нанопроводов InSb после селективного растворения матрицы, а также спектры рентгеноспектрального и рентгенодифракционного анализа.

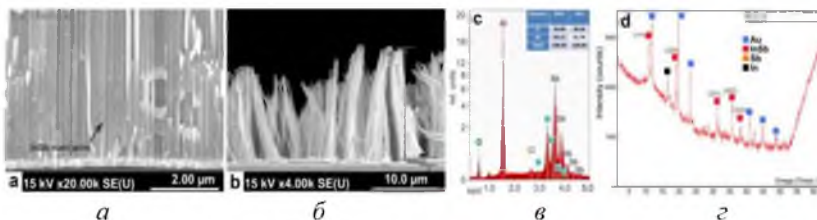


Рис. 3. СЭМ изображения сечения матрицы АОА с осажденными нанопроводами InSb (а); массив нанопроводов InSb (б); EDX спектр с таблицей соотношения элементов в проводах (в); рентгенодифракционный спектр (г)

Длина нанопроводов InSb составила 14,6 мкм, а скорость их роста – 0,243 мкм/мин. Диаметры проводов около 55 нм. Аспектное соотношение длины к диаметрам нанопроводов InSb составило 265.

В спектре рентгеноспектрального микроанализа (рис. 3, в) присутствуют линии, соответствующие алюминию в структуре АОА с максимумом 1,62 кэВ и кислороду с максимумом 0,51 кэВ. Электрохимически осажденные нанопровода в порах представлены несколькими линиями, соответствующими индию (2,87; 3,52; 3,72; 3,22 кэВ – максимальная полоса) и сурьме (3,20; 3,82; 4,60; 3,59 кэВ – максимальная полоса) в различных формах. Массовые и атомные соотношения индия и сурьмы (In : Sb) в составе нанопроволок составляли 36,89 : 63,11 мас.% и 38,26 : 61,74 ат.% соответственно. Согласно спектрам рентгенодифракционного анализа нанопроводов (рис. 3, г), InSb имеет поликристаллическую структуру с несколькими рефлексами от кристаллографических плоскостей: (111) –  $2\theta = 11,27^\circ$ , (220) –  $2\theta = 20,76^\circ$ , (331) –  $2\theta = 35,21^\circ$ , (422) –  $2\theta = 40,43^\circ$ , (333) –  $2\theta = 43,38^\circ$ . В образце наблюдалась фаза металлического индия, определяемая по дифракционному пику при  $2\theta = 17,68^\circ$ .

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность темплейтного метода для формирования массивов простых и бинарных полупроводников с большим аспектным соотношением в модифицированных матрицах АОА. В каждом конкретном случае при осаждении Bi, Sb или InSb для получения оптимального результата необходимо произвести выбор соответствующего состава электролита с определённой концентрацией и кислотностью раствора. Решающую роль для равномерного осаждения полупроводниковых наноструктур играют электрические режимы (плотность тока и напряжение) и температура раствора. Разработанные методики найдут применение в технологических процессах создания приборных устройств на основе полупроводниковых нанопроводов, таких как сенсоры и квантовые генераторы, фотовольтаические и термоэлектрические устройства.

## Литература

1. Mao J. Size effect in thermoelectric materials / J. Mao, Z. Liu, Z. Ren // *J. Quantum Materials*. – 2016. – Т. 1. – №. 1. – С. 1–9.
2. Dahiya A. S. High-performance printed electronics based on inorganic semiconducting nano to chip scale structures / A. S. Dahiya, D. Shakthive, Y. Kumaresan, A. Zumeit, A. Christou, R. Dahiya // *Nano Convergence*. – 2020. – Т. 7. – №. 1. – С. 1–25.
3. Обухов И. А. Нанопровод как активный элемент генератора СВЧ излучения / И. А. Обухов, Е. А. Смирнова // *Нано-и микросистемная техника*. – 2016. – Т. 18. – №. 8. – С. 509–517.
4. Choi Y. K. Fabrication of sub-10-nm silicon nanowire arrays by size reduction lithography / Y. Choi,

J. Zhu, J. Grunes, J. Bokor, G. A. Somorjai // *J. of Phys. Chem. B.* – 2003. – Т. 107. – №. 15. – С. 3340–3343.

5. Schmid H. Template-assisted selective epitaxy of III–V nanoscale devices for co-planar heterogeneous integration with Si / H. Schmid, M. Borg, K. Moselund, L. Gignac, C. M. Breslin, J. Bruley D. Cutaia, H. Riel // *Appl. Phys. Letters.* – 2015. – Т. 106. – № 23. – С. 233101.

6. Горох Г. Г. Массивы нанопроводов из антимонида индия для перспективных термоэлектрических устройств / Г. Г. Горох, И. А. Обухов, А. А. Лозовенко // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2015. – № 1. – С. 3–12.

7. Gorokh G. G., Lozovenko A. A., Bulat L. P. Thermoelectric battery based on bundles of Bi and Sb nanowires in anodic alumina matrices / G. G. Gorokh, A. A. Lozovenko, L. P. Bulat // *Semiconductors.* – 2017. – Т. 51. – №. 7. – С. 850–853.