

# АНТИМОНИД ИНДИЯ, ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Минск, Республика Беларусь

Сочнева Е. В.

Позняк А. А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

Рассмотрены свойства, методы синтеза, традиционные и новые применения антимонида индия; методом электрохимического синтеза из раствора солей сурьмы и индия получен и идентифицирована фаза кристаллического  $InSb$ .

Изготовление наноразмерных структур в настоящее время привлекает огромное внимание благодаря их потенциальному использованию для высокоплотной магнитной памяти, одноэлектронных приборов, нанoeлектродов для прямого осаждения наночастиц из газовой фазы и оптических сред [1].

Заполнение диэлектрическими, металлическими и полупроводниковыми материалами диэлектрических матриц достаточно широко применяется для формирования различных наноструктур и является одной из разновидностей методов темплатного синтеза. Среди множества пористых материалов весьма перспективной матрицей является пористый анодный оксид алюминия (ПАОА), содержащий массив квазирегулярно расположенных вертикальных пор (рис. 1). Изготовление наноструктур на основе гексагонально-упорядоченного ПАОА в качестве маски или матричной структуры дешевле, чем изготовление подобных структур электронно-лучевой литографией [2]. Кроме того, возможность целенаправленного и воспроизводимого варьирования параметрами такой квазирегулярной ячеисто-пористой структуры в процессе формирования обуславливает пристальный интерес к этому материалу в связи с исключительными перспективами его использования в качестве диэлектрической матрицы (шаблона) для дальнейшего осаждения в неё материалов.

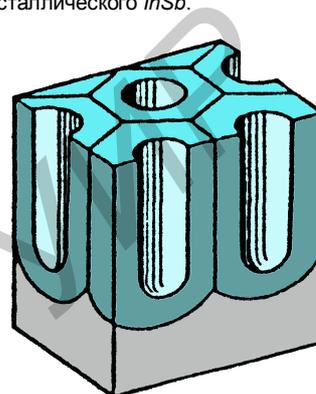


Рис. 1 – Схематическое изображение поперечного сечения  $Al_2O_3$  анодного [3]

При использовании шаблонов из ПАОА для новых применений в наноструктурах, поры должны быть заполнены проводящим, полупроводящим, оптически активным или иным, необходимым нам, материалом, например, путём электрохимического осаждения. В противоположность другим методам осаждения, таким как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), во время электрохимического осаждения рост наностолбиков начинается на дне поры и продолжается по направлению от дна поры к её устью, а морфологическая структура ПАОА и электрические режимы задают геометрические параметры осаждаемых объектов. Свойства полученных наноструктур в значительной мере определяются их геометрией и зависят от природы осаждаемого в матрицу материала. Так, большой интерес представляет получение регулярных одно- двух- и трёхмерных наноструктурированных массивов и нанопроводов различных материалов, в том числе полупроводников группы  $A^{III}B^V$  и, в частности, антимонида индия –  $InSb$ .

Антимонид индия – неорганическое бинарное химическое соединение индия и сурьмы, имеет вид тёмно-серого серебристого металла или порошка со стекловидным блеском [4, 5].  $InSb$  имеет кубическую кристаллическую структуру сфалерита с постоянной решётки 0,647877 нм [6], трёхмерная структурная модель показана на рис. 2. Это соединение выделяется из всей группы полупроводников типа  $A^{III}B^V$  своими уникальными свойствами. Антимонид индия является узкозонным прямозонным полупроводником [4] и имеет малую ширину запрещённой зоны  $E_g$  (0,2355 эВ при 0 K, 0,180 эВ при 298 K) [6], благодаря чему его электропроводность уже при температурах много ниже комнатной становится собственной. Энергия ионизации донорных примесей (S, Se, Te) очень мала. Вследствие малого значения  $E_g$   $InSb$  относится к вырожденным полупроводникам, особенностью которых является слабая зависимость основных характеристик от температуры [7]. Обладая электронным типом проводимости, характеризуется самой высокой подвижностью носителей заряда (около  $78000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ), а также имеет самую большую длину свободного пробега электронов (до 0,7 мкм при 300 K) среди всех известных полупроводниковых материалов, за исключением, возможно, углеродных материалов (графен, углеродные нанотрубки) [4].

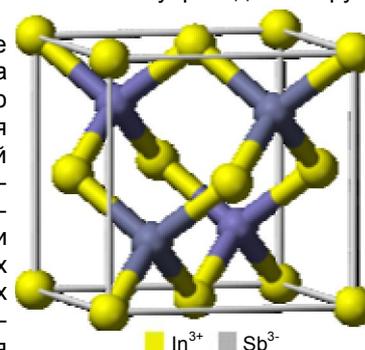


Рис. 2 – Трёхмерная модель кристаллической структуры  $InSb$  [4]

Традиционными способами антимонид индия получают сплавлением  $In$  со  $Sb$  в кварцевом контейнере в вакууме ( $\sim 0,1$  Па) при 800-850 °С. Очищают зонной плавкой в атмосфере водорода. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского в атмосфере инертного газа ( $Ar$ ,  $He$ ,  $N_2$ ) или  $H_2$  либо в вакууме ( $\sim 50$  кПа). Эпитаксиальные плёнки получают: осаждением из раствора  $InSb$  в расплаве  $In$  при 350-450 °С; методом молекулярно-лучевой эпитаксии (реакцией молекулярных пучков  $In$  и  $Sb$  в вакууме  $10^{-9}$  Па с последующим осаждением на нагретую до 400-500 °С подложку); методом вакуумного напыления (пары  $InSb$  в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па конденсируются на нагретой до 350-400 °С подложке из  $InSb$ ) [6]; одним из способов получения является также химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (англ. *Metalorganic chemical vapour deposition, MOCVD*) [4, 8]. Однако все эти способы малоприменимы для возможных нанотехнологических применений. В ряде работ сообщается об успешном электрохимическом синтезе антимонида индия из различных электролитов и на катодах раз-

личной природы [9, 10]. Особенно привлекают внимание работы, посвящённые осаждению *InSb* в матрицу ПАОА, например [11, 12]. Следует отметить, что в случае катодного осаждения с использованием ПАОА в качестве шаблона процесс синтеза материала сопряжён с одновременным формированием объектов с заданными с помощью матрицы формой и размерами, а электрохимический синтез полупроводникового соединения протекает в мягких условиях, не требует вакуумирования и достаточно безопасен для окружающей среды.

Антимонид индия применяется для изготовления туннельных диодов: по сравнению с германиевыми диоды из *InSb* обладают лучшими частотными свойствами при низких температурах. Биполярные транзисторы, работающие на частотах до 85 ГГц, были созданы из антимонида индия в конце 1990-х. Полевые транзисторы, работающие на частотах более чем в 200 ГГц, появились недавно (*Intel QinetiQ*). Полупроводники из антимонида индия также способны работать при напряжении в 0,5 В, что снижает их энергопотребление [4]. Кроме того, антимонид индия используют для изготовления фотоэлементов высокой чувствительности – фотодиодов, фоторезисторов, датчиков Холла, оптических фильтров, термоэлектрических генераторов и холодильников [5, 6]. Электрохимический синтез антимонида индия позволяет формировать полевые нанотранзисторы [10], фотонные кристаллы [13] и перспективен для создания других приборов, основанных на квантовых эффектах [11].

Известно, что на стехиометрию осаждённого *InSb* влияет состав электролита, *pH* раствора и потенциал осаждения [13]. С целью отработки условий воспроизводимого синтеза нами была осуществлена серия экспериментов по катодному осаждению *InSb* на ситалловую подложку СТ-50-1 с предварительно нанесённым на неё слоем меди, а также в матрицу ПАОА с медными наностолбиками, заранее сформированными на дне пор. Электрические режимы задавали с помощью потенциостата П-5827 М. Для регистрации электрических параметров осаждения служил цифровой вольтметр В7-54/2, соединённый с компьютером *GPiB* интерфейсом посредством многофункциональной *PCI* карты фирмы *National Instruments*. Электрохимический синтез антимонида индия осуществляли при температуре  $298 \pm 2$  К в электролите следующего состава: 0,22 М *SbCl<sub>3</sub>*, 0,22 М *InCl<sub>3</sub>*, 0,80 М *H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>* (лимонная кислота) и 0,37 М *Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>* (цитрат натрия) при *pH* = 2. Изображение поверхности осаждённого на медном подслое и высушенного на воздухе при комнатной температуре слоя антимонида индия, полученное с помощью микроскопа *MICRO-200* при увеличении 500×, показано на рис. 3. С помощью установки ДРОН-3 М с использованием *CuK<sub>α</sub>*

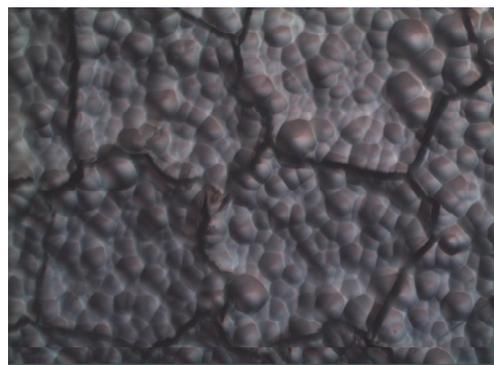


Рис. 3 – Оптическое изображение поверхности образца с осаждённым *InSb*

излучения и графитового фильтра были получены рентгенодифракционные спектры образцов (рис. 4). Антимонид индия был идентифицирован с помощью базы данных *International Centre for Diffraction Data* 2002 г. (файл № 89-3667). Совпадение положений пиков полученных нами образцов и эталона позволяет утверждать, что осаждённый нами антимонид индия обладает кубической решёткой с постоянной *a* = 6,479 Å. Полученные результаты и интерпретация рентгенодифракционных максимумов также хорошо согласуются с данными работ [10, 11, 13].

Список использованных источников:

1. AlMawlawi, D. Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size / D. AlMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 70, Iss. 8. – P. 4421-4425.

2. Nonlithographic Nano-Wire Arrays: Fabrication, Physics, and Device Applications / Dmitri Routkevitch [et al.] // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1996. – Vol. 43, № 10. – P. 1646-1657.

3. Bohler, H. Organisch gefärbte anodisch erzeugte Oxidschichten / H. Bohler // *Galvanotechnik*. – 1991. – Bd. 82, № 9. – S. 3048-3052.

4. Антимонид индия // Википедия. Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Антимонид\\_индия](http://ru.wikipedia.org/wiki/Антимонид_индия). – Дата доступа: 09.04.2012.

5. ИНДИЯ АНТИМОНИД // АКАДЕМИК. Словари и энциклопедии на Академике. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/ИНДИЯ>. – Дата доступа: 12.04.2012.

6. Мильвидский, М.В. Индия антимонид / М.В. Мильвидский // *Химическая энциклопедия*. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с. – С. 452.

7. ИНДИЯ АНТИМОНИД // Мегаэнциклопедия КИРИЛЛА и МЕФОДИЯ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.megabook.ru/Article.asp?AID=635042>. – Дата доступа: 12.04.2012.

8. Осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы // Википедия, свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Осаждение\\_металлоорганических\\_соединений\\_из\\_газообразной\\_фазы](http://ru.wikipedia.org/wiki/Осаждение_металлоорганических_соединений_из_газообразной_фазы). – Дата доступа: 12.04.2012.

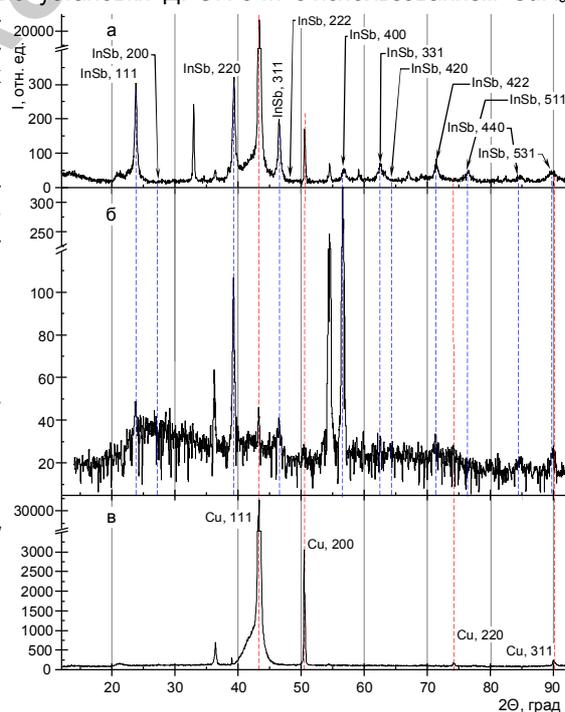


Рис. 4 – Рентгенограммы образцов: а) с *InSb*, осаждённым на подслое меди; б) с *InSb*, осаждённым в матрицу ПАОА; в) фрагмента исходной ситалловой подложки со слоем меди

9. Yang M.-H. Electrodeposition of Indium Antimonide from the Water-Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride/Tetrafluoroborate Ionic Liquid / M.-H. Yang, M.-Ch. Yang, I-W. Sun // Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – Vol. 150, Iss 8. – P. C544-C548.

10. Electrochemical Growth of InSb Nanowires and Report of a Single Nanowire Field Effect Transistor / M.I. Khan [et al.] // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2008. – Vol. 3. – P. 199-202,

11. Fabrication of Highly Ordered InSb Nanowire Arrays by Electrodeposition in Porous Anodic Alumina Membranes / X. Zhang, Y. Hao, G. Meng, L. Zhang // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152, Iss. 10. – P. C664-C668.

12. Mohammad, A. Electrodeposition of Indium Antimonide Nanowires in Porous Anodic Alumina Membranes / A. Mohammad [et al.] // 18<sup>th</sup> University Government Industry Micro/Nano Symposium: Proceedings of Symposium, West Lafayette, IN, 2010. [Electronic resource] / [S. I.], 2010. – P. 186-189. – Mode of access: <http://www.physics.purdue.edu/quantum/files/MicroNano%20symposium%20proc%20-%20Electrodeposition%20of%20In-Sb%20Nanowires.pdf>. – Date of access: 12.04.2012.

13. Fülöp, G.T. From Electrodeposited InSb to Photonic Crystals and Nanopatterned Molecular Templates: Dis. ... Dr. of Phil. / G.T. Fülöp. – Cleveland, 2004. – 156 Sheets.

## САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Минск, Республика Беларусь

Сорока Н. Д.

Соловей Н. П. – канд. техн. наук, доцент

Идею создания самоочищающихся материалов подсказала сама природа. Ослепительно красивое многолетнее водное растение лотос растет в загрязненных водах, но его листья, возвышающиеся на метры над водой, всегда выглядят безукоризненно. Капли воды на них переливаются неземным блеском, а дожди смывают с них грязь гораздо легче, чем со всех других растений. Наблюдая за подобными природными явлениями, ученые создают новые материалы и технологии.

Удивительная способность лотоса и некоторых других растений отталкивать грязь подвигла ученых к созданию ряда технологий самоочищения. Ботаник Вильгельм Бартлотт из Германии является открывателем и разработчиком "Эффекта лотоса". Он предположил, что свойство самоочищения листьев лотоса обусловлено сочетанием двух особенностей его поверхности: воскообразностью и покрывающими ее микробугорками, размерами в несколько микрометров (рисунок 1). Позже Бартлотт установил, что эффект самоочищения листьев лотоса обусловлен исключительной способностью их поверхности отталкивать воду (гидрофобностью).



Рис.1 – "Эффект лотоса": а – внешний вид растения, б – капля воды, скатывающаяся по листу лотоса, в – микрофотография поверхности листа лотоса

Гидрофобность или гидрофильность (смачиваемость водой) материала определяется краевым углом между твердой поверхностью и касательной к поверхности капли в месте ее контакта с твердой поверхностью. В случае гидрофильной поверхности краевой угол меньше  $90^\circ$ , а в случае гидрофобной поверхности он больше  $90^\circ$ . Бесчисленные микроскопические бугорки на воскообразной поверхности листа лотоса делают ее исключительно водоотталкивающей, т. е. сверхгидрофобной. Краевой угол смачивания может превышать  $150^\circ$ , т. е. вода на них образует почти сферические капли с очень малой площадью контакта, которые легко стекают по поверхности (рисунок 2). Грязь скапливается только на верхушках бугорков и легко смывается дождевой водой.

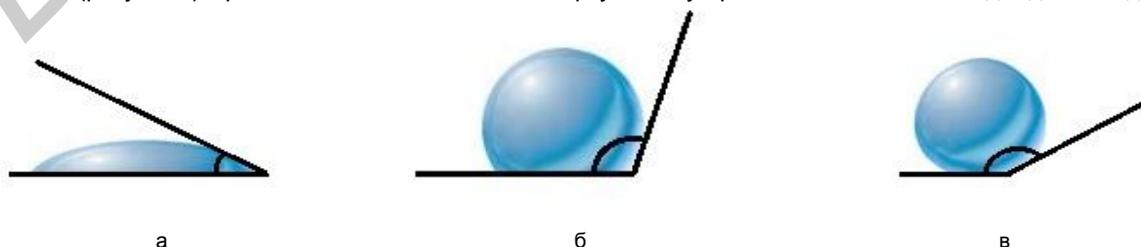


Рис. 2 – Краевые углы смачивания: а – гидрофильная поверхность (угол  $< 90^\circ$ ), б – гидрофобная поверхность (угол  $> 90^\circ$ ), в – сверхгидрофобная поверхность (угол  $> 150^\circ$ )

Придание поверхностям изделий свойств сверхгидрофобности с помощью "эффекта лотоса" было не-