

Нанотрубки оксида индия полученные методом радикало-лучевой эпитаксии

В.В. Кидалов, А.Ф. Дяденчук

Бердянский государственный педагогический университет, ул. Шмидта, 4, 71100 Бердянск, Украина

(Получено 04.06.2015; опубликовано online 20.10.2015)

В работе предлагается оригинальный метод получения встроенных нанотрубок оксида индия в пористую поверхность InP. В потоке атомарного кислорода проведен отжиг пористых образцов InP, полученных методом электрохимического травления. В результате отжига внутренняя поверхность стенок каждой поры покрывалась кислородом по всей её длине от основания (столбика фосфида индия) до поверхности образца, образуя кислородосодержащие нанотрубки, повторяющие форму пор. При помощи метода энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX) был изучен химический состав поверхности полученных образцов. Также методом рентгеновской дифракции изучалась структура полученных образцов.

Ключевые слова: Электрохимическое травление, Отжиг в потоке атомарного кислорода, Нанотрубки оксида индия, Метод энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей, Рентгеновская дифрактометрия.

PACS numbers: 78.30Fs, 78.55m

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы многие научные группы активно сосредоточены на получении наноструктурных оксидных полупроводников, таких как ZnO [1], SnO₂ [2], Ga₂O₃ [3] и In₂O₃ [4, 5] и изучению их свойств.

Одномерные структуры оксида индия вызывают большой интерес благодаря уникальным свойствам. In₂O₃ является полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,9 эВ, хорошо пропускает видимый свет, обладает низким электрическим сопротивлением и достаточной химической инертностью. В настоящее время оксид индия, широко применяется в оптоэлектронной технике: дисплеях и солнечных батареях. Также одномерные структуры In₂O₃ могут быть использованы для разработки беспроводных мобильных датчиков токсичного угарного газа. Сенсорный сигнал определяется химическими процессами на поверхности оксида индия и особенностями транспорта носителей заряда – эти свойства зависят от площади поверхности, поэтому особое внимание при создании газочувствительных материалов уделяется созданию наноструктур.

В работе предлагается оригинальный метод получения встроенных нанотрубок оксида индия в пористую поверхность InP.

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение нанотрубок осуществлялось в два этапа. На первом этапе получалась пористая поверхность InP. Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического *n*-InP, выращенные по методу Чохральского, концентрация примесей составляла $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пористая поверхность InP получена путем электрохимического травления. Перед экспериментом образцы очищались в ацетоне, изопропанол и метаноле. После очищения образцы помещались в электролитическую ванну. В качестве электролита нами был выбран раствор плавиковой кислоты, воды и этанола в отношении 1 : 1 : 2. Плотность тока выбиралась в диапазоне от 5 до 100 мА/см²,

время травления 5-15 минут. Эксперимент проводился при комнатной температуре в темноте.

На втором этапе, пористые образцы отжигали в течение 50 мин в потоке атомарного кислорода при температуре 400 °С.

Процессы отжига производились следующим образом. Пористый InP был загружен в проточную систему. С одной стороны в проточную систему подавали атомарный кислород, другая была подключена к турбомолекулярному насосу.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [6] нами исследована, морфологии поверхности *por*-InP, методом сканирующей электронной микроскопии. На микрофотографиях, приведенных в работе, видно, что после электрохимического травления монокристаллического фосфида индия поверхность образцов приобрела вид цилиндрических пор. Средний размер пор составил 50 нм.

На втором этапе проводился отжиг полученных образцов в потоке атомарного кислорода.

После отжига пористая поверхность претерпевает значительные изменения. При нагревании In₂O₃ фосфор испаряется в газовую фазу, а индий вытягивается (гетерируется) на поверхность (рис. 1)

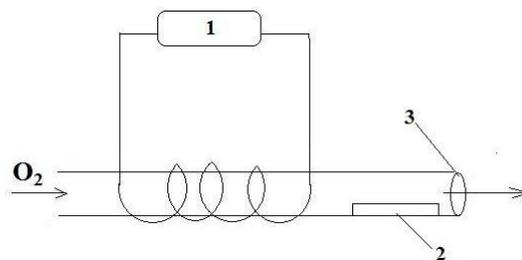


Рис. 1 – Схематическое изображение установки для проведения отжига: 1 – генератор УВЧ, 2 – пористый образец, 3 – турбомолекулярный насос

Если на пористую пленку падает поток атомарного кислорода, то на поверхности происходит образование оксида индия.

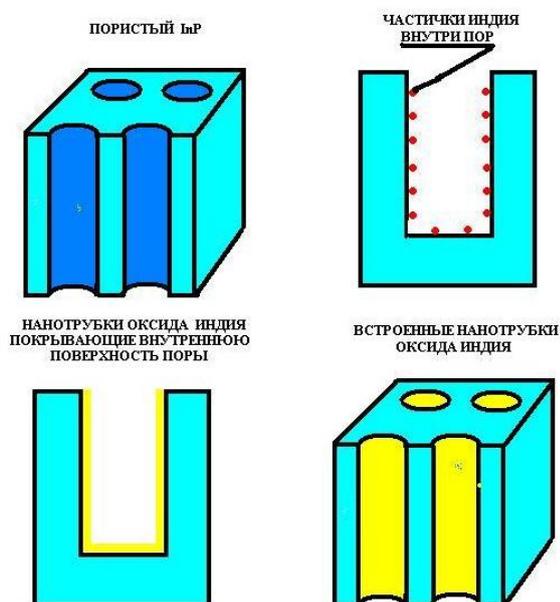
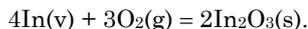


Рис. 2 – Схематическое изображение образования встроенных нанотрубок оксида индия

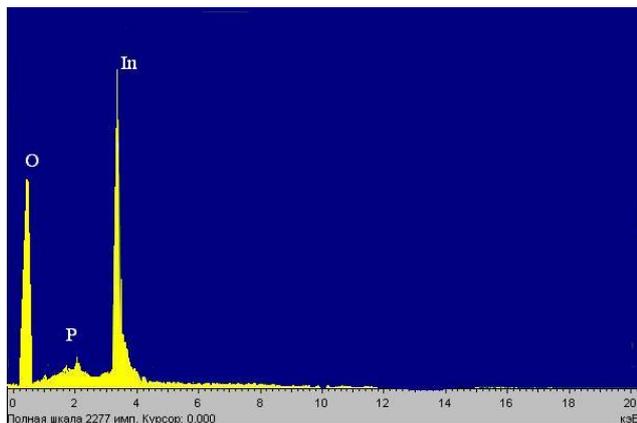


Рис. 3 – Химический состав встроенных нанотрубок оксида индия, полученный методом EDAX

Химический состав поверхности после отжига пористого InP в потоке атомарного кислорода был изучен при помощи метода энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX). По результатам этих данных можно (рис. 3) сделать вывод, что на поверхности пористого *p*-InP образовалась пленка, в состав которой входит кислород и индий.

Рентгеноструктурный анализ поверхности и отдельных кристаллов внутри пор позволяет утверж-

дать, что поры, образованные при электрохимическом травлении на поверхности InP, заполнены оксидом индия (атомы фосфида сохраняются в незначительном количестве).

В процессе отжига происходили процессы термического окисления поверхности: кислород диффундировал в глубину пор, а индий, входящий в состав пористого полупроводника, диффундировал на поверхность, где и формировались кристаллы оксида индия.

Структура полученных образцов изучалась методом рентгеновской дифракции. На рис. 4 приведены типовые результаты рентгеновской дифрактометрии полученных структур.

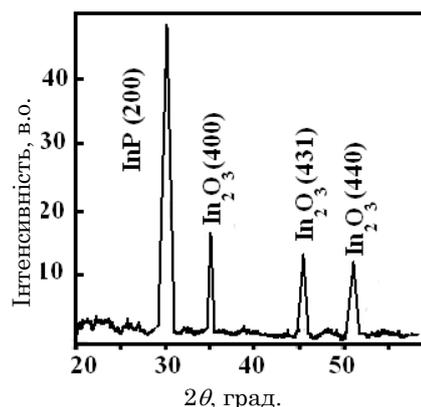


Рис. 3 – Результаты рентгеновской дифрактометрии встроенных нанотрубок оксида индия

Анализ спектров рентгено-структурного анализа свидетельствует, что кроме дифракционных пиков от плоскости (200) исходного InP наблюдаются пики $2\theta = 36,8^\circ$, $46,6^\circ$, $51,0^\circ$ которые соответствуют отражению от плоскостей (400), (431), (440) пленки In_2O_3 . Дифрактометрический анализ пленок In_2O_3 , полученных при различных температурах показал, что во всех исследованных пленках идентифицировалась только фаза In_2O_3 кубической модификации.

Интенсивная синяя фотолуминесценция с пиками при 416 и 439 нм наблюдалась при комнатной температуре. Синее излучение 416 и 439 нм [7] было связано с излучательной рекомбинацией между электронном на кислородной вакансии и дырки на центре вакансии индия-кислорода в наноконусах In_2O_3 .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами предложена модель образования нанотрубок оксида индия на пористой поверхности InP.

На основе проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

После отжига при температуре 400°C на поверхности и внутри пор формируются встроенные нанотрубки In_2O_3 .

Indium Oxide Nanotubes Obtained by Radical Beam Epitaxy

V.V. Kidalov, A.F. Dyadenchuk

Berdiansk State Pedagogical University, 4, Shmydta Str., 71100 Berdiansk, Ukraine

We propose an original method for producing indium oxide nanotubes embedded in a porous InP surface. Annealing of porous InP samples obtained by electrochemical etching is performed in a flux of atomic oxygen. After annealing the inner surface of the walls of each pore was covered with oxygen throughout its length from the base (indium phosphide column) to the sample surface forming oxygen-containing nanotubes which mimic the shape of pores. Chemical composition of the surface of the obtained samples was studied using the method of energy dispersive X-ray analysis (EDAX). Structure of the obtained samples was also studied by the X-ray diffraction method.

Keywords: Electrochemical etching, Annealing in a flux of atomic oxygen, Indium oxide nanotubes, Energy dispersive X-ray analysis, X-ray diffractometry.

Нанотрубки оксиду індію отримані методом радикало-променевої епітаксії

В.В. Кідалов, А.Ф. Дяденчук

Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

У роботі пропонується оригінальний метод отримання вбудованих нанотрубок оксиду індію в пористу поверхню InP. У потоці атомарного кисню проводиться відпал поруватих зразків InP, отриманих методом електрохімічного травлення. В результаті відпалу внутрішня поверхня стінок кожної пори покривалася киснем по всій її довжині від основи (стовпчика фосфіду індію) до поверхні зразка, утворюючи кисневмісні нанотрубки, що повторюють форму пор. За допомогою методу енергодисперсійного аналізу рентгенівських променів (EDAX) був вивчений хімічний склад поверхні отриманих зразків. Також методом рентгенівської дифракції вивчалася структура отриманих зразків.

Ключові слова: Електрохімічне травлення, Відпал у потоці атомарного кисню, Нанотрубки оксиду індію, Метод енергодисперсійного аналізу рентгенівських променів, Рентгенівська дифрактометрія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова, О.В. Гончарова и др., *ФХТТ* **6** № 1, 44 (2005) (V.B. Zaleskii, T.R. Leonova, O.V. Goncharova et al., *Phys. Chem. Solid State* **6** No 1, 44 (2005)).
2. Л.П. Амосова, М.В. Исаев, *ЖТФ* **84** № 10, 127 (2014) (L.P. Amosova, M.V. Isaev, *Techn. Phys.* **59** No 10, 1545 (2014)).
3. В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, В.А. Новиков и др., *ФТП* **47** № 5, 598 (2013) (V.M. Kalygina, A.N. Zarubin, V.A. Novikov, et al., *Semiconductors* **47** No 5, 612 (2013)).
4. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков, А.А. Иваненко и др., *ФТП* **47** № 4, 546 (2013) (I.A. Tambasov, V.G. Myagkov, A.A. Ivanenko et al., *Semiconductor* **47** No 4, 569 (2013)).
5. И.П. Смирнова, Л.К. Марков, А.С. Павлюченко и др., *ФТП* **48** № 1, 61 (2014) (I.P. Smirnova, L.K. Markov, A.S. Pavlyuchenko et al., *Semiconductor* **48** No 1, 58 (2014)).
6. Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **8** № 1, 91 (2010) (Ya.A. Sychikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* **8** No 1, 91 (2010)).
7. Dong, H.-X. Yang, He-Qing Yu, Jie Zhang, et al., *Acta Chimica Sinica* **66** No 13, 1604 (2008).