

Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în special la procedee de obținere a nanostructurilor prin tratament electrochimic, care pot fi folosite în microelectronică, optoelectronică și nanoelectronică.

Nanofirele semiconductoare demonstrează un potențial evident pentru aplicații ca componente active în celule solare, fotodetectori, emițătoare de lumină, tranzistori și alte aplicații. Producerea masivelor de nanofire pe suporturi semiconductoare este foarte importantă pentru aplicații. În particular, nanofirele de oxid de galiu (Ga_2O_3) sunt utilizate pe larg în aplicații catalitice și la producerea nanodispozitivelor, precum ar fi tranzistoarele cu efect de câmp, senzorii de gaze și fotoreceptorii de radiație ultravioletă (UV) (S. Kumar, R. Singh. Nanofunctional gallium oxide (Ga_2O_3) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices, Phys. Status Solidi RRL, 2013, v. 7, nr. 10, p. 781–792; US 7182812 B2 2007.02.27).

Sunt cunoscute procedee de obținere a nanofirelor semiconductoare prin evaporarea fizică [1] sau tratament în plasmă cu microunde [2] cu utilizarea metalelor catalitice.

Dezavantajul major al acestor procedee constă în complexitatea procedeelelor și costul ridicat al materialelor și instalațiilor utilizate.

Este cunoscut un procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare (GaAs), care constă în decaparea chimică (de exemplu, într-o soluție de KMnO_4 și HF), asistată de nanoparticule catalitice metalice [3].

Dezavantajul major al procedeeului constă în complexitatea acestuia și costul ridicat, deoarece necesită depunerea unui film catalitic metalic (de exemplu, de Au) pe suprafața suportului de GaAs și formarea unei rețele nanostructurate cu aplicarea litografiei (de exemplu, litografiei soft).

Mult mai ieftine și mai versatile sunt procedeele de obținere a masivelor de nanofire semiconductoare prin decapare electrochimică a suporturilor semiconductoare.

Sunt cunoscute procedee de obținere a nanofirelor semiconductoare (GaAs) prin decapare electrochimică într-un electrolit, care conține HCl , HF , sau HNO_3 , cu aplicarea litografiei cu o mască de polisterenă pentru depunerea prealabilă a unui film metalic perforat pe suprafața unui suport semiconductor [4], sau cu aplicarea litografiei cu o mască de fotorezist pentru decaparea prealabilă a suprafeței suportului semiconductor într-o soluție de hidroxid de amoniu și peroxid de hidrogen, care rezultă în formarea unei rețele de germeni pentru decaparea electrochimică ulterioară [5].

Dezavantajul acestor procedee este, de asemenea, complexitatea tehnologiei cu câțiva pași tehnologici, inclusiv cu aplicarea litografiei, care este costisitoare.

Este cunoscut un procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare de GaAs într-un singur pas tehnologic, care include degresarea, spălarea în apă distilată, uscarea și scufundarea într-o soluție de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ cu un raport de 1:3 timp de 2 min a unui suport de $n\text{-GaAs}$ cu orientarea cristalografică (111)B, executarea unui contact electric din pastă de argint pe suport, instalarea acestuia pe un O-inel într-o celulă de Teflon și anodizarea lui într-un electrolit de 1M HNO_3 , la temperatura camerei, timp de 20 min, în regim potențiosstatic cu aplicarea tensiunii de 3,0...4,5 V [6].

Mai este cunoscut un procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare de InP într-un singur pas tehnologic, care include utilizarea unui suport de $n\text{-InP}$ cu concentrația electronilor de $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ cu orientarea cristalografică (100) și grosimea de 500 μm . Contactul electric este preparat cu pastă de argint. Anodizarea suportului de InP este efectuată într-o soluție apoasă de 5% HCl cu aplicarea tensiunii, utilizând o plasă cu suprafața de 6 cm^2 confecționată dintr-un fir de platină cu diametrul de 0,5 mm în calitate de contra-electrod [7].

Dezavantajul acestor procedee constă în producerea masivelor de nanofire semiconductoare pe suporturi cu compoziția chimică și structura cristalină identică compoziției și structurii nanofirelor.

Producerea nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe suporturi cu bandă interzisă îngustă ar lărgi considerabil aria de aplicare a nanofirelor, deoarece astfel de structuri reprezintă heterostructuri cu morfologie nanostructurată. O importanță deosebită pentru aplicații microelectronice o are producerea nanofirelor semiconductoare pe suporturi cu conductibilitate termică ridicată pentru o disipare eficientă a energiei generate în timpul funcționării heterostructurilor.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în obținerea nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe un suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă cu o conductibilitate termică bună.

Procedeu de obținere a nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă largă pe un suport semiconductor cu bandă interzisă îngustă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în fabricarea nanofirelor de GaAs sau InP prin metoda anodizării suportului semiconductor de $n\text{-GaAs}$ sau $n\text{-InP}$ în electrolit, după care suportul cu nanofirele fabricate se supune tratamentului termic la temperatura de 900°C, timp de 60 min, în atmosferă inertă de flux de Ar cu un conținut de oxigen de 3%, până la obținerea pe suportul de GaAs sau InP a nanofirelor de Ga_2O_3 sau In_2O_3 , corespunzător.

Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea nanofirelor semiconductoare cu bandă interzisă (E_g) largă (de exemplu, din Ga_2O_3 cu $E_g = 4,9 \text{ eV}$ sau In_2O_3 cu $E_g \sim 3 \text{ eV}$) pe suportul semiconductor cu bandă interzisă îngustă cu conductibilitate termică (λ) bună (de exemplu, din GaAs cu $E_g = 1,44 \text{ eV}$ și $\lambda = 52 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ sau InP cu $E_g = 1,34$ și $\lambda = 68 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), iar diametrul nanofirelor variază în diapazonul de 50...500 nm.

Avantajele procedeeului propus față de alte procedee deja existente constau în posibilitatea formării rețelelor de nanofire semiconductoare cu bandă interzisă largă pe suportul semiconductor cu bandă interzisă îngustă cu conductibilitate termică bună prin tehnologii simple, accesibile și cost-eficiente.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- fig. 1, imaginea luată la microscopul electronic de scanare pe o probă produsă prin anodizarea, timp de 20 min, suportului de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B într-un electrolit de 1M HNO₃ cu aplicarea unei tensiuni de 4 V (a); și a nanofirelor de Ga₂O₃, obținute după tratamentul termic la temperatura de 900°C, timp de 60 min, în atmosfera de flux de Ar cu un conținut scăzut de oxigen (3 %), probei anodizate (b);
- fig. 2, spectrogramele EDX (dispersiei energetice a razelor X), măsurate în diferite puncte ale probei de GaAs supuse anodizării, urmate de tratamentul termic după cum este specificat în fig. 1;
- fig. 3, difractograma XRD (difracția cu raze X) a probei de GaAs supuse anodizării, urmate de tratamentul termic după cum este specificat în fig. 1;
- fig. 4, imaginea luată la microscopul electronic de scanare pe o probă produsă prin anodizarea unei plachete de InP cu orientarea cristalografică (100) și concentrația electronilor de 1,3·10¹⁸ cm⁻³ într-un electrolit de 5% HCl cu aplicarea unei tensiuni de 15 V;
- fig. 5, difractograma XRD a probei de InP supuse anodizării, urmate de tratamentul termic în atmosfera de flux de Ar cu un conținut scăzut de oxigen.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

Un suport de n-GaAs dopat cu Si, cu concentrația electronilor de 2x10¹⁸ cm⁻³, cu orientarea cristalografică (111)B și grosimea de 500 μm este degresat în acetonă timp de 15 min, spălat în apă distilată, uscat și scufundat într-o soluție de HCl:H₂O cu raportul (1:3) timp de 2 min. Contactul electric este preparat cu pastă de argint și suportul este instalat pe O-inel într-o celulă de Teflon cu aria de 0,2 cm², expus unui electrolit de 1M HNO₃. Decaparea electrochimică este efectuată în configurația cu trei electrozi: o plasă de Pt cu suprafața de 6 cm² acționează ca contra-electrod, un electrod de referință de Ag/AgCl saturat și proba de GaAs ce servește ca electrod de lucru. Anodizarea este efectuată la temperatura camerei timp de 20 min în regim potențiostatic. Morfologia probei după anodizare este analizată cu microscopul electronic de scanare TESCAN Vega TS 5130 MM [6].

În rezultatul anodizării cu aplicarea tensiunii de 4 V se produce o rețea de nanofire de GaAs de formă triunghiulară cu diametrul în diapazonul de 100...500 nm după cum se vede din fig. 1(a).

Tratamentul ulterior al nanofirelor de GaAs la temperatura de 900°C, timp de 60 min, în atmosfera de flux de Ar cu un conținut scăzut de oxigen (3%) conduce la transformarea nanofirelor de GaAs în nanofire de Ga₂O₃, după cum demonstrează rezultatele analizei EDX din fig. 2 și tabelul 1.

Totodată, morfologia nanofirelor se păstrează după tratamentul termic, iar suportul semiconductor păstrează compoziția de GaAs (Spectrul 4), datorită conținutului scăzut de oxigen în atmosfera inertă. La creșterea conținutului de oxigen în atmosfera de tratament termic are loc oxidarea și a suportului.

Tabelul 1. Rezultatele analizei EDX a compoziției chimice a nanofirelor și suportului probei de GaAs supuse anodizării și tratamentului termic.

Măsurătorile au fost efectuate în punctele ilustrate în fig. 2.

Elementul	% Greutate	% Atomare	
O K	24,79	58,95	Spectrul 1
Ga K	75,21	41,05	
O K	25,10	59,35	Spectrul 2
Ga K	74,90	40,65	
O K	24,62	58,79	Spectrul 3
Ga K	73,02	40,00	
Ga K	49,98	51,78	Spectrul 4
As L	50,02	48,22	

Obținerea nanofirelor de Ga₂O₃ pe suport de GaAs este demonstrată și prin difracția cu raze X din fig. 3, în care predomină reflexele (111) de la suportul de GaAs cu orientarea (111), dar se observă și reflexele (20-1), (002), (111), (310), (31-1) și (60-3) de la nanofirele de Ga₂O₃ cu structura monoclinică cu grupul spațial C2/m, conform cartei PDF Card No. 00-041-1103.

Exemplul 2

Un suport de n-InP cu concentrația electronilor de 1,3x10¹⁸ cm⁻³ de la CrysTec GmbH, Germania cu orientarea cristalografică (100) și grosimea de 500 μm, este degresat în acetonă timp de 15 min, spălat în apă distilată și uscat. Contactul electric este preparat cu pastă de argint, iar anodizarea în regim potențiostatic este efectuată într-o soluție apoasă de 5% HCl cu aplicarea tensiunii de 15 V, utilizând o plasă cu suprafața de 6 cm², confecționată dintr-un fir de platină cu diametrul de 0,5 mm în calitate de contra-electrod [7].

Anodizarea conduce la formarea unei rețele de nanofire de InP cu diametrul în jur de 50 nm, după cum este ilustrat în imaginea din fig. 4, iar tratamentul termic ulterior are ca rezultat transformarea nanofirelor de InP în nanofire de In₂O₃, după cum demonstrează rezultatele analizei XRD din fig. 5, cu păstrarea suportului semiconductor de InP. În difractograma din fig. 5 predomină reflexele (200), (220) și (400) de la suportul de InP cu orientarea cristalografică

(100), dar se observă și reflexele (400), (411), (511), (440) și (611) de la nanofirele de In_2O_3 cu structura cubică cu grupul spațial $\text{Ia}\bar{3}$, conform cartelei JCPDS: 71-2195.

Aceste exemple demonstrează rezolvarea problemei tehnice. Obținerea rețelei de nanofire semiconductoare cu bandă interzisă largă Ga_2O_3 sau In_2O_3 pe suporturi semiconductoare cu bandă interzisă îngustă (GaAs sau InP) formează heterostructuri nanostructurate, iar suportul acestor nanostructuri are o conductibilitate termică mult mai înaltă decât conductibilitatea termică a nanofirelor. Conductibilitatea termică a arseniurii de galiu și fosfurii de indiu este de $52 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ și $68 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, respectiv (J. Wilson. Thermal Conductivity of III-V Semiconductors, February 1, 2006, <https://www.electronics-cooling.com/2006/02/thermal-conductivity-of-iii-v-semiconductors/>), totodată conductibilitatea termică a oxidului de galiu și oxidului de indiu este în jur de $10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (D. Berardan, E. Guilmeau, A. Maignan, B. Raveau, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ge}$, a promising n-type thermoelectric oxide composite, Solid State Communications, 2008, v. 146, 97–101; Z. Guo, A. Verma, X. Wu, F. Sun, A. Hickman, T. Masui, A. Kuramata, M. Higashiwaki, D. Jena, T. Luo. Anisotropic Thermal Conductivity in Single Crystal beta-Gallium Oxide, Applied Physics Letters, 106, 2015, 111909).