

# OBȚINEREA STRATURILOR POROASE DE OXID DE GALIU PRIN TRATAMENTUL TERMIC AL STRATURILOR POROASE DE GaP OBȚINUTE ÎN URMA ANODIZĂRII

Cătălin CRECIUNEL<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală (DMIB), grupa MN-191, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică (FCIM), UTM

<sup>2</sup>Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor (CNSTM), UTM, Chișinău, Republica Moldova

\*Autorul corespondent: Cătălin CRECIUNEL, [creciunel.catalin@mib.utm.md](mailto:creciunel.catalin@mib.utm.md)

**Rezumat.** A fost propusă obținerea oxidului de galiu poros cu o morfologie controlată prin utilizarea tratamentului termic a straturilor poroase de GaP. Au fost stabiliți și optimizați parametrii tratamentului termic pentru a asigura obținerea oxidului de galiu. A fost efectuat sistematic studiul morfologiei și compoziției chimice a probelor până și după tratamentul termic în aer. Procesul a fost optimizat pentru a minimiza apariția fisurilor în stratul de oxid. În rezultat a fost demonstrată posibilitatea obținerii straturilor poroase de oxid de galiu pe un substrat semiconductor de GaP având o conductibilitate electrică bună.

**Cuvinte cheie:** corodare electrochimică, start poros, tratament termic, fosfura de galiu, oxid de galiu

## Introducere

Oxidul de galiu ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) devine un material cheie printre alte materiale în special în domeniul fotovoltaic.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  poate oferi două avantaje fundamentale față de SiC și GaN: bandă interzisă foarte mare  $E_g=4.7 - 4.9$  eV și producerea nesofisticată a cristalelor masive. Oxidul de galiu deja a fost studiat în utilizarea laserelor, [1] însă aplicarea lui nu se oprește aici. Datorită proprietăților optice poate fi utilizat în aplicații de detectare a razelor UV, astfel fiind integrat în panourile solare poate spori randamentul lor. Poate servi drept barieră izolatoare între joncțiunile p-n, astfel își găsește o largă utilizare în tehnologia tranzistoarelor. Elucidarea proprietăților, tehnologiile de producere și aplicarea în dispozitive a fost descrisă în lucrarea de sinteză recentă [2].

În ultimele două decenii a fost demonstrat că proprietățile materialelor masive sunt îmbunătățite la scara nanometrică datorită raportului mare de suprafață către volum. Un studiu recent a sumarizat tehnologiile de producere electrochimice, proprietățile și aplicațiile compușilor semiconductorilor poroși [3]. Anterior a fost demonstrată transformarea compusului semiconductor poros de ZnSe în ZnO prin tratamentul termic în aer [4]. Studiul morfologiei a demonstrat că structura poroasă de ZnO păstrează morfologia stratului poros de ZnSe.

GaP poros, un alt compus semiconductor, se propune de a fi utilizat pentru tratamentul termic. Porozitatea îi oferă materialului proprietăți optice și electrice sporite, cum ar fi transparență ridicată și capacitate electrică mărită. Utilizând diferiți parametri electrochimici ne permite de a obține morfologie diferită a stratului poros și anume: diametrul porilor, grosimea pereților, iar adâncimea stratului poros este determinată de durata corodării electrochimice.

În lucrarea dată, se va discuta rezultatele tratamentului termic a materialului masiv și poros de GaP în dependență de temperatură și durata tratamentului termic.

## Materiale și metode

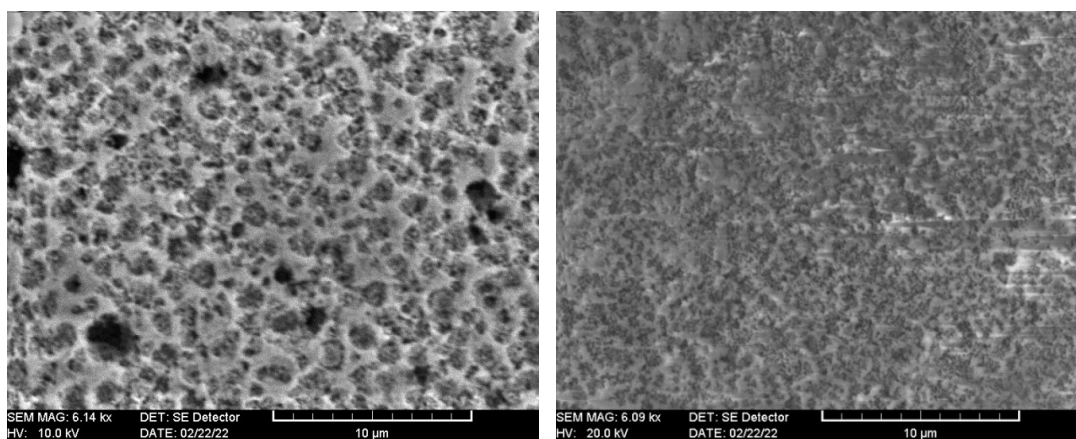
Pentru experimente au fost utilizate cristale de GaP cu concentrația purtătorilor de sarcină de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Straturile poroase au fost obținute prin corodarea electrochimică a cristalelor masive de GaP în electrolit de 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la tensiunea de 12 V timp de 20 min. A fost folosită configurația cu 2 electrozi, unde proba de GaP servea ca electrod de lucru iar ca electrod de referință a fost folosit un fir de platină.

Tratamentul termic a fost efectuat în aer la diferite temperaturi și durate. În timpul tratamentului termic în aer are loc evaporarea fosforului și oxigenul îi ia locul pentru a forma legături chimice. Experimentul a fost efectuat în încăpere separată cu o temperatură constantă și lipsa factorilor de mediu extern ce ar putea modifica temperatura. Controlul a fost realizat cu ajutorul unui termocuplor de tip K (-180 ... +1300°C). Pentru a reduce și mai mult efectele din mediul extern și sincroniza temperatura actuală cu cea dorită am utilizat un termoregulator TCG-7131P, astfel am putut obține o temperatură de 700 °C până la 850 °C ce sa menținut constantă timp de trei ore în care a avut loc oxidarea termică a plachetei de GaP poros și de asemenea GaP masiv.

Morfologia și compoziția chimică a probelor până la tratament și după a fost examinată cu ajutorul microscopului electronic Vega TESCAN 5130 MM dotat cu detector EDX pentru studiul compoziției chimice.

### Rezultate și discuții

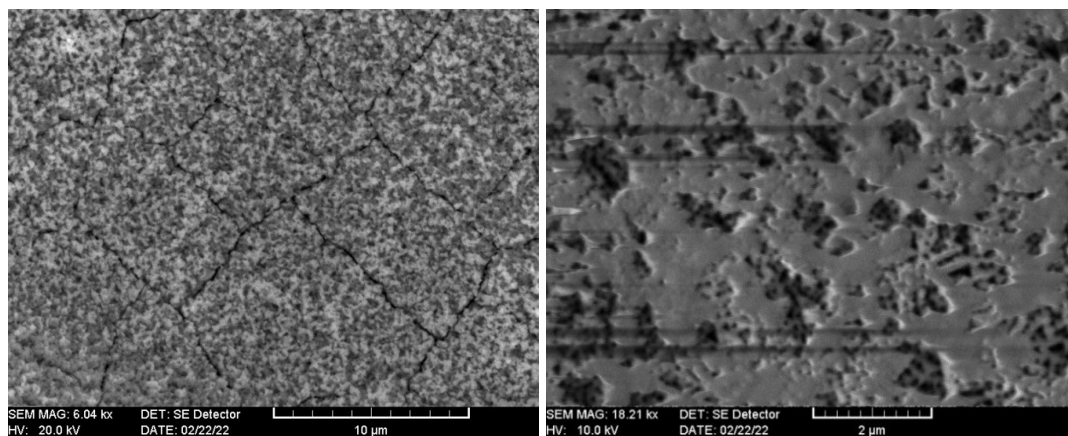
În figura 1 sunt prezentate imaginile de la microscopul electronic a stratului poros de GaP după corodarea electrochimică și stratul poros supus tratamentului termic în aer. Rezultatul transformării poate fi văzut cu ochiul liber, probele poroase fiind de o culoare galbenă iar în rezultatul tratamentului devin albe. Este știut că oxidul de galiu este caracterizat prin rezistență scăzută. Ca rezultat, stratul poros după tratament termic a manifestat efectul de încărcare a sarcinii în microscopul electronic, demonstrând o conductibilitate joasă în comparație cu stratul poros de GaP după corodare.



**Figura 1. Imagini SEM vederea de sus a stratului poros de GaP după corodarea electrochimică (stânga) și (dreapta) după tratamentul termic în aer la temperatura de 800 °C timp de 2 ore**

La un tratament termic mai îndelungat se observă fisurarea stratului poros după cum este prezentat în Figura 2a. Lămurirea apariției fisurilor poate servi oxidarea selectivă a stratului poros și materialul masiv de GaP. Astfel, în rezultatul tratamentului termic la temperatura de 800 °C stratul poros de GaP se transformă în oxid de galiu. În același timp, substratul masiv de GaP se supune oxidării mult mai lente la temperatura dată. Ca rezultat are loc formarea stratului de oxid de galiu pe substrat de GaP. De menționat faptul că ambele materiale posedă conductibilitate termică și parametru al dilatării termice diferite. La o durată mai mică de tratament cantitatea fisurilor este mai mică.

Se poate observa că după tratament termic structura poroasă își menține forma fiind observați pori la mărire de 18 mii ori (figura 2b).



**Figura 2. Imagini SEM vedere de sus a stratului poros de GaP după tratament termic în aer la temperatura de 800 °C timp de 3 ore (stânga) și 2 ore (dreapta)**

De menționat este faptul că vizual cristalele masive de GaP au o culoare galben brun pe când stratul poros de GaP are o culoare galbenă. În urma tratamentului termic a fost stabilit că culoarea probelor masive de GaP practic nu se schimbă, sau sunt observate pe alocuri mici schimbări, pe când stratul poros de GaP este complet oxidat demonstrând o culoare albă caracteristică oxidului de galiu. Acest fapt ne permite de a confecționa straturi poroase de oxid de galiu cu o morfologie controlată pe substrat de GaP ce are o conductibilitate electrică destul de bună.

Un alt parametru important este grosimea pereților porilor, a fost stabilit că la dimensiuni de câțiva zeci de nanometri are loc detașarea stratului poros de pe substrat. Astfel pentru a păstra stratul poros atașat de substrat se necesită de a optimiza grosimea pereților porilor. Primele estimări experimentale arată că grosimea pereților trebuie să fie de cel puțin 100 nm.

### Concluzii

În lucrarea dată a fost demonstrată transformarea straturilor poroase de GaP în oxid de galiu prin tratamentul termic în aer. A fost stabilită temperatura optimă, durata tratamentului termic, precum și parametrii morfologici a stratului poros pentru a asigura o atașare cât mai înaltă de substrat de GaP și diminuarea fisurilor în stratul poros care este datorat coeficienților de dilatare termică a ambelor materiale. Structurile formate reprezintă interes pentru studiul proprietăților de fotocataliză.

**Mulțumiri.** Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului program de stat cu cifrul 20.80009.5007.20. Autorul aduce mulțumiri conducătorului științific, domnului Dr. conf. Eduard MONAICO pentru acel bagaj de sfaturi, cunoștințe, abilități și aptitudini de lucru în laborator acumulate.

### Referințe

1. Bailar, J; Emeléus, H; Nyholm, R; Trotman-Dickenson, A. F. (1973). Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 1, p. 1091.
2. Higashiwaki, M.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material properties, growth technologies, and devices: a review. AAPPS Bull. 32, 3 (2022). <https://doi.org/10.1007/s43673-021-00033-0>.
3. Monaico, E.; Ursachi V.; Tiginyanu I. 2020 Semicond. Sci. Technol. 35 103001 <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab9477>.
4. V V Ursaki et al 2009 Semicond. Sci. Technol. 24 085017 <https://doi.org/10.1088/0268-1242/24/8/085017>.