

NANOSTRUCTURAREA CRISTALELOR DE GaAs: STUDIUL COMPARATIV AL REGIMULUI GALVANOSTATIC ȘI POTENȚIOSTATIC

Elena MONAICO, Eduard MONAICO, dr.

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: În lucrarea dată se demonstrează procesul de dirjare a porilor în cristalele de GaAs supuse corodării electrochimice pe ambele suprafețe. De asemenea a fost studiat impactul procesului de anodizare: potențiosstatic sau galvanostatic, asupra morfologiei stratului poros obținut. Pentru a face procesul tehnologic mai ecologic și accesibil, în lucrarea dată se demonstrează posibilitatea de formare a porilor în cristalele de GaAs în soluție apoasă de NaCl.

Cuvinte cheie: corodarea anodică, arseniura de galiu, pori cristalografici, strat poros.

1. Introducere

Straturile de GaAs poroase au fost identificate ca substraturi potențiale pentru promovarea straturilor epitaxiale cu dislocări și stresuri mici [1]. Producerea straturilor poroase de GaAs cu o structură bine definită și densitate înaltă a distribuției porilor este destul de dificilă. Cu toate acestea, cu progresele rapide în tehnologie de fabricație din zilele noastre, este posibil de obținut structuri poroase de GaAs de calitate înaltă prin tehnologii simple și cost-efective. O modalitate posibilă este de a utiliza corodarea electrochimică cu o soluție de electrolit adecvată. Până în prezent, acidul sulfuric (H₂SO₄) [2, 3], acid clorhidric (HCl) [4, 5] și acidul fluorhidric (HF) [6,7] au fost folosite ca acizi pentru nanostructurarea substratelor de GaAs.

2. Partea Experimentală

Pentru experiențe s-au folosit substraturi cristaline de n-GaAs cu orientația cristalină (111) și concentrația electronilor liberi de $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Corodarea anodică s-a petrecut pe ambele părți ale cristalelor „Suprafața 1” și „Suprafața 2” la temperatura $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ în soluție apoasă de NaCl cu concentrația de 3,5M, în celulă electrochimică dublă. Suprafața expusă la electrolit a fost de 0,2 cm². Electrolitul este agitat pe tot parcursul corodării pentru a omogeniza concentrația ionilor la interfața semiconductor-electrolit. Pentru studiul morfologiei și compoziției chimice a probelor poroase s-a folosit microscopul electronic (SEM) Zeiss Sigma și VEGA TESCAN TS 5130 MM dotat cu detector de raze X dispersate (EDX) pentru studiul compoziției chimice.

2. Rezultate experimentale

În rezultatul anodizării cristalelor de GaAs în soluție apoasă de NaCl se formează strat poros cu densitatea porilor ce depinde de parametrii electrici aplicați.

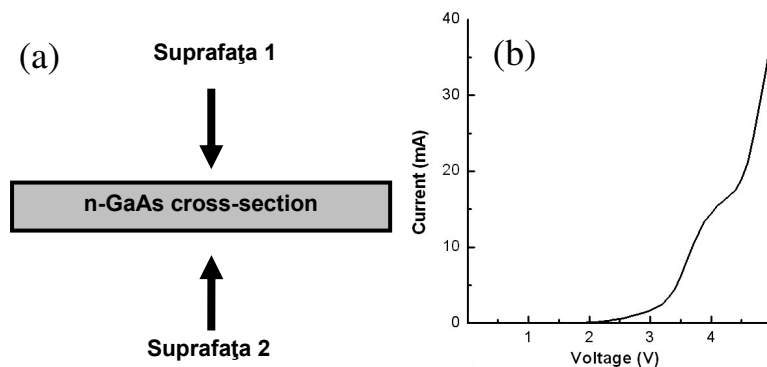


Fig. 1. Reprezentarea schematică a cristalului de GaAs în secțiune transversală cu indicarea suprafețelor ce au fost supuse procesului de anodizare (a) și curba de polarizare tipică ridicată înaintea procesului de anodizare.

De regulă, porii în cristalele de GaAs se formează sub un unghi de 45 de grade față de suprafața anodizată și se propagă în adâncime intersectându-se unul cu altul. Astfel de pori sunt numiți pri cristalografici. Noutatea în această lucrare prezintă studiul sistematic la microscopul electronic al straturilor poroase obținute în procesul de anodizare a ambelor suprafețe de GaAs. În Fig. 1(a) este reprezentat schematic cristalul de GaAs în secțiune transversală cu indicarea suprafețelor ce au fost supuse procesului de anodizare. Datorită conductibilității înalte a cristalelor utilizate în cercetare, ridicând curba de polarizare înaintea procesului de corodare, a fost stabilit că nucleerea porilor are loc la valoarea tensiunii de circa 2V (vezi Fig.1(b)).

Figura 2 reprezintă rezultatele anodizării ambelor suprafețe de GaAs în soluție de NaCl în regim galvanostatic și potențiosstatic. În același proces de corodare electrochimică au fost folosite 3 densități diferite a curentului de anodizare și 3 tensiuni diferite pentru regimul galvanostatic și potențiosstatic respectiv. Pentru comoditatea reprezentării evoluției porilor în timp față de graficele inserate, imaginile SEM au fost rotite cu 90 grade contra acelor de ceasornic. Astfel, suprafața fiind în partea stângă a imaginilor. Anodizarea galvanostatică a Suprafeței 1 coincide cu rezultatele obținute prezentate anterior, pe când anodizarea Suprafeței 2, atât în regim galvanostatic cât și în regim potențiosstatic duce la formarea unui strat poros cu porii orientați perpendiculari pe suprafață. Așa tip de pori, numiți în comunitatea științifică pori orientați de-a lungul liniilor de curent nu sunt caracteristici cristalelor de GaAs.

În continuare cercetările au fost efectuate doar pe Suprafața 2 fiindcă anume această suprafață prezintă interes pentru dezvoltarea tehnologiei de obținere a porilor orientați de-a lungul liniilor de curent.

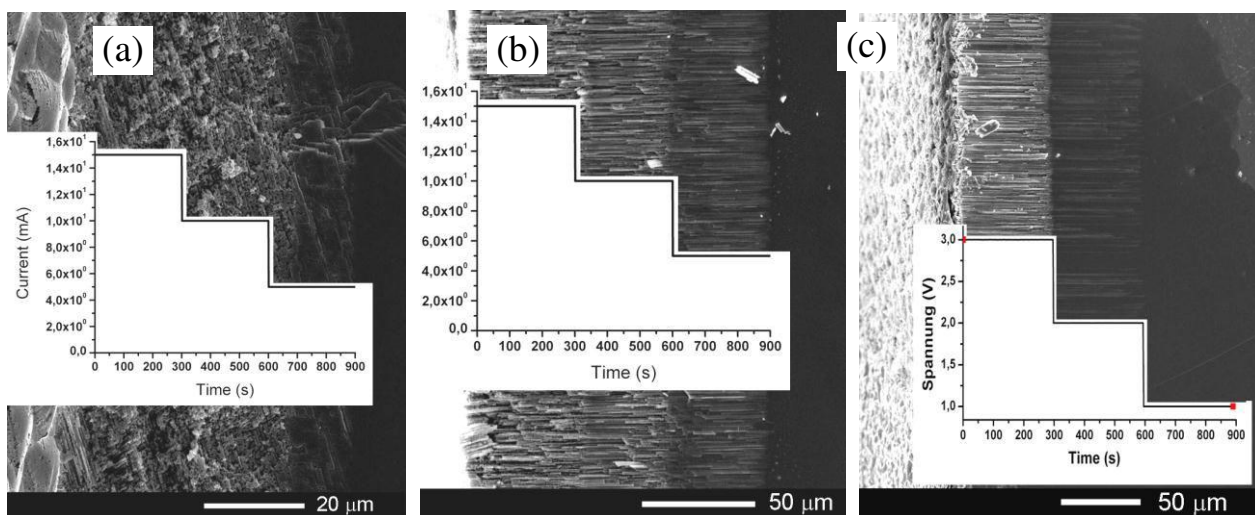


Fig. 2 Imaginile SEM în secțiune transversală a straturilor poroase de GaAs pentru 3 condiții diferite de corodare (a) regimul galvanostatic Suprafața 1, (b) regimul galvanostatic Suprafața 2 și (c) regimul potențiosstatic Suprafața 2. Imaginile inserate reprezintă dependența curentului de timp (a,b) și dependența tensiunii de timp în (c).

Studiul comparativ al anodizării în regim galvanostatic și potențiosstatic al Suprafeței 2 sunt prezentate în fig. 3. Din fig. 3(a) se observă ca are loc formarea concomitentă a porilor perpendiculari pe suprafață și porilor cristalografici în regim potențiosstatic. Reducerea densității curentului de anodizare duce la formarea preponderentă a porilor perpendiculari pe suprafață cu o scădere a cantității porilor cristalografici (vezi Fig. 3(a,c,e)).

Rezultatele anodizării în regim potențiosstatic demonstrează are loc formarea porilor perpendiculari pe suprafață, practic fără formarea porilor cristalografici (fig. 3(b,d)). Din fig. 3(f) se observă că tensiunea de 1V nu este suficientă pentru formarea stratului poros fiindcă este mai joasă de tensiunea de nucleere a porilor. În cazul regimului potențiosstatic este mai ușor de dirijat cu gradul de porozitate, însă în acest caz trebuie de ținut cont de mărimea suprafeței utilizate.

Analizând imaginile SEM la scară mai detaliată se observă ca și forma porilor diferă pentru regimul galvanostatic și potențiosstatic. În primul caz se obțin pori cu pereți neuniformi de-a lungul creșterii (vezi fig. 4(a)), pe când în regim potențiosstatic pereții porilor sunt netezi și au un diametru uniform (fig. 4(b)). Așa tip de pori sunt potriviți pentru diferite aplicații optoelectronice, după depunerea nanotuburilor metalice în interiorul acestor pori așa cum a fost demonstrat pentru mai multe materiale din grupa III-V [8,9] și II-VI [10].

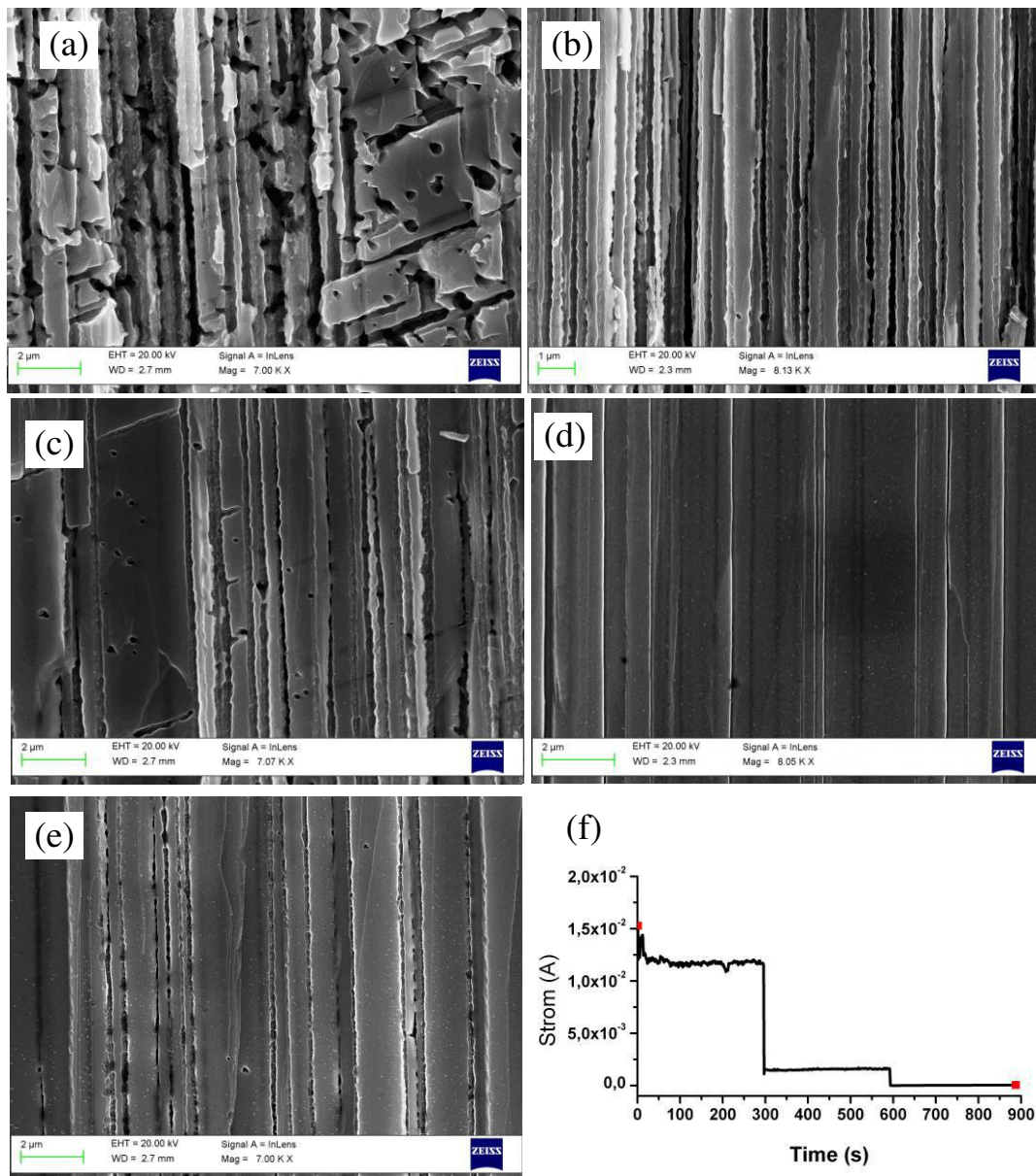


Fig. 3 Imaginile SEM în secțiune transversală a straturilor poroase de GaAs pentru regimul galvanostatic Suprafața 2 (a,c,e) și regimul potențiosstatic Suprafața 2 (b,d). Dependența curentului în timpul anodizării în regim potențiosstatic Suprafața 2 la tensiunea de anodizare de 3V, 2V și 1V (e).

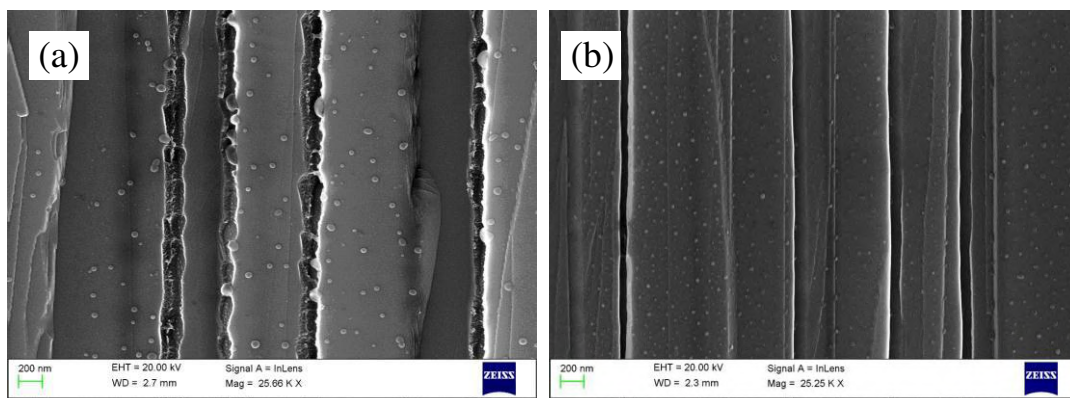


Fig. 4 Imaginile SEM comparative al regimului de corodare (a) – galvanostatic și (b) – potențiosstatic a Suprafeței 2 la scară mărită.

Două morfologii a porilor au fost identificate în straturile poroase obținute. În fig. 5 este prezentată imaginea SEM a stratului poros format la o tensiune mai mare urmata de o tensiune mai mică. În rezultat se observă pori triunghiulari, ce sunt caracteristici cristalelor de GaAs și care au fost observați anteriori, și o

morfologie nouă a porilor compusă din 3 circumferințe una lângă alta. Astfel de pori nu au fost raportați până în prezent.

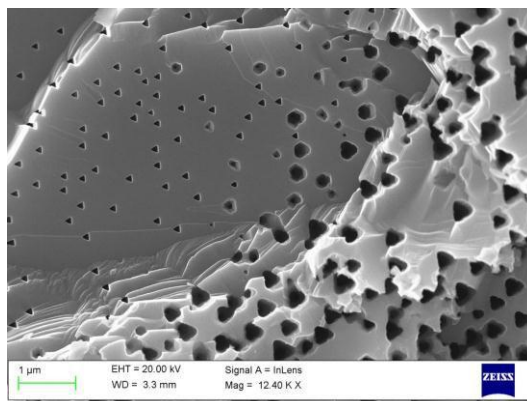


Fig. 5 Imaginile SEM a regiunii stratului poros între 2 tensiuni aplicate.

Concluzii

În rezultatul investigațiilor a fost stabilit că este posibil de obținut pori de-a lungul liniilor de curent în cristalele de GaAs supuse corodării electrochimice atât în regim galvanostatic cât și potențiosstatic, ultimul fiind mai preferabil deoarece pereții porilor formați sunt uniformi în adâncime. Două tipuri de pori cu morfologie diferită au fost observați la tranziția de la tensiunea aplicată mai mare la mai mică, unul fiind pentru prima dată raportată în lucrarea dată.

Mulțumiri

Această lucrare a fost susținută financiar de Fundația Alexander von Humboldt și de Consiliul Suprem pentru Cercetări și Dezvoltare Tehnologică a Academiei de Științe a Moldovei în cadrul proiectului instituțional 15.817.02.29A.

Bibliografie

14. Tiginyanu, I.M., Irmer, G., Monecke, J., Vogt, A., Hartnagel, H.L. *Porosity-induced modification of the phonon spectrum of n-GaAs*. Semiconductor Science and Technology, 12(4), 1997, pp. 491–493.
15. Langa, S., Carstensen, J., Christophersen, M. et al. *Uniform and nonuniform nucleation of pores during the anodization of Si, Ge, and III-V semiconductors*. Journal of the Electrochemical Society, 152(8), 2005, pp. C525–C531.
16. Naddaf, M., Saloum, S. *Nanostructuring-induced modification of optical properties of p-GaAs (100)*. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 41(10), 2009, pp. 1784–1788.
17. Schmuki, P., Erikson, L.E., Lockwood, D.J., Fraser, J.W., Champion, G., Labbé, H.J. *Formation of visible light emitting porous GaAs micropatterns*. Applied Physics Letters, 72(9), 1998.
18. Naddaf, M., Saad, M. *Novel optical and structural properties of porous GaAs formed by anodic etching of n+-GaAs in a HF:C2H5OH:HCl:H2O2:H2O electrolyte: effect of etching time*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 24(7), 2013, pp. 2254–2263.
19. Grym, J., Nohavica, D., Gladkov, P., Hulicius, E., Pangrač, J., Piksová, K. *Epitaxial growth on porous GaAs substrates*. Comptes Rendus Chimie, 16(1), 2013, pp. 59–64.
20. Kidalov, V.V., Sukach, G.A., Revenko, A.S., Bayda, A.D. *Properties of cubic GaN films obtained by nitridation of porous GaAs(001)*. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 202(8), 2005, pp. 1668–1672.
21. Tiginyanu, I., Monaico, E., Sergentu, V., Tiron, A.V., Ursaki, V. *Metallized porous GaP templates for electronic and photonic applications*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4, 2015, P57-P62.
22. Tiginyanu, I., Monaico, E., Ursaki, V. *Two-Dimensional Metallo-Semiconductor Networks for Electronic and Photonic Applications*. ECS Transactions, 41(44), 2012, pp. 67-74.
23. Tiginyanu, I.M., Ursaki, V.V., Monaico, E., Enachi, M., Sergentu, V.V., Colibaba, G., Nedeoglo, D.D., Cojocaru, A., Föll, H. *Quasi-Ordered Networks of Metal Nanotubes embedded in Semiconductor Matrices for Photonic Applications*. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 6, 2011, pp. 463-472.