



MD 4840 B1 2023.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4840** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *B82B 3/00* (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
H01L 21/3063 (2011.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2020 0053 (22) Data depozit: 2020.06.09 (41) Data publicării cererii: 2021.12.31, BOPI nr. 12/2021	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2023.01.31, BOPI nr. 1/2023
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: MONAICO Eduard, MD; MONAICO Elena, MD; URSACHI Veaceslav, MD; TIGHINEANU Ion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu de obținere a nanofirelor de arseniură de galiu

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în particular la procedee de obținere a nanostructurilor prin tratare electrochimică.

Procedeu, conform invenției, include executarea unui contact electric din pastă de argint pe o plachetă de n-GaAs cu orientarea cristalografică (111)B, instalarea

2
plachetei pe un O-inel într-o celulă de Teflon și anodizarea acesteia într-un electrolit ce conține soluție de 1M HNO₃, la temperatura camerei timp de 20 min, în regim potențiostatic cu aplicarea tensiunii de 3,0...4,5 V.

Revendicări: 1
Figuri: 2

MD 4840 B1 2023.01.31

(54) Method for producing gallium arsenide nanowires**(57) Abstract:**

1
The invention relates to the nanostructured materials production technology, in particular to methods for producing nanostructures by electrochemical machining.

The method, according to the invention, comprises making an electrical contact of a silver paste on an n-GaAs wafer

2
with (111)B crystallographic orientation, installing the wafer on an O-ring in a Teflon cell and anodizing it in an electrolyte which contains a 1M HNO₃ solution at room temperature for 20 minutes, in potentiostatic mode with a voltage supply of 3.0...4.5 V.

Claims: 1

Fig.: 2

(54) Способ получения нанонитей из арсенида галлия**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к технологии производства наноструктурированных материалов, в частности к способам получения наноструктур путем электрохимической обработки.

Способ, согласно изобретению, включает выполнение электрического контакта из пасты серебра на пластине n-GaAs с кристаллографической ориентацией

2
(111)B, установку пластины на уплотнительное кольцо в тefлоновой ячейке и ее анодирование в электролите, который содержит раствор 1M HNO₃, при комнатной температуре в течение 20 минут, в потенциостатическом режиме с подачей напряжения 3,0...4,5 В.

П. формулы: 1

Фиг.: 2

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în particular la procedee de obținere a nanostructurilor prin tratare electrochimică.

5 Nanofirele semiconductoare, în special nanofirele din semiconductori III-V, demonstrează un potențial evident pentru aplicații ca componente active în celule solare, fotodetectori, emițătoare de lumină, tranzistori și alte aplicații. Producerea masivelor de nanofire cu orientare perpendiculară la suprafața plachetei este foarte importantă pentru aplicații.

10 Este cunoscut un procedeu de obținere a nanofirelor de GaAs, care constă în decaparea chimică (de exemplu, într-o soluție de KMnO_4 și HF) asistată de nanoparticule catalitice metalice [1].

Dezavantajul major constă în faptul că acest procedeu este complex și costisitor, deoarece necesită pre-depunerea unui film catalitic metalic (de exemplu, de Au) pe suprafața plachetei de GaAs și formarea unei rețele nanostructurate cu aplicarea litografiei (de exemplu, litografiei soft).

15 Mai este cunoscut un procedeu de obținere a nanofirelor de GaAs, care include litografia cu aplicarea unei măști de polisteren, utilizată pentru depunerea unui film metalic perforat pe suprafața unei plachete de GaAs. O rețea de nanofire de GaAs orientată perpendicular pe suprafața plachetei este obținută în rezultatul decapării electrochimice într-un electrolit, care conține HCl , HF , sau HNO_3 , filmul metalic perforat servind în calitate de anod [2].

20 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că este complex și costisitor datorită utilizării procedurilor litografice.

Mai este cunoscut un procedeu de obținere a nanofirelor de GaAs, cu aplicarea unei combinații a decapării electrochimice într-un electrolit de HCl a unei plachete de GaAs, pre-decapată printr-o mască de fotorezist într-o soluție de hidroxid de amoniu și peroxid de hidrogen pentru formarea unei rețele de germeni pentru decaparea electrochimică ulterioară, urmată de decaparea chimică în soluția utilizată pentru procedura de pre-decapare ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$). Masive de nanofire triunghiulare cu diametrul de 1,5 μm , bine ordonate și orientate perpendicular la placheta de GaAs au fost obținute prin acest procedeu [3].

25 Dezavantajul acestui procedeu constă în tehnologia complexă cu câțiva pași tehnologici, inclusiv cu aplicarea litografiei, care este costisitoare. Prin excluderea din procedura tehnologică a primului pas cu aplicarea fotolitografiei [H. Asoh, S. Kotaka, S. Ono. "High-aspect-ratio vertically aligned GaAs nanowires fabricated by anodic etching", Mater. Res. Express, 1, 045002 (2014)], a fost obținut un masiv dezordonat de nanofire de GaAs. Totuși, acest procedeu tehnologic constă din doi pași: anodizarea într-o soluție de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ și decaparea chimică într-o soluție de $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

30 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a nanofirelor de GaAs într-un singur pas tehnologic, care constă în anodizarea unei plachete de GaAs cu orientarea cristalografică (100) într-un electrolit de KOH . Nanofire triunghiulare de GaAs cu diametrul de 400...700 nm au fost obținute la tensiunea de anodizare de 3 V [4].

Dezavantajul acestui procedeu constă în producerea masivelor de nanofire doar pe unele porțiuni ale plachetei de GaAs și în orientarea dezordonată a nanofirelor.

40 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în obținerea unui masiv de nanofire de GaAs într-un singur pas tehnologic, care să asigure producerea nanofirelor orientate perpendicular și cu o distribuție omogenă pe suprafața plachetei de GaAs.

45 Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea 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 unei plachete de n-GaAs cu orientarea cristalografică (111)B, executarea unui contact electric din pastă de argint pe plachetă, instalarea plachetei pe un O-inel într-o celulă de Teflon și anodizarea acesteia într-un electrolit ce conține soluție de 1M HNO_3 , la temperatura camerei timp de 20 min, în regim potențiosstatic cu aplicarea tensiunii de 3,0...4,5 V.

50 Rezultatul tehnic al invenției constă în obținerea unei rețele de nanofire de GaAs cu diametrul în diapazon de 100...500 nm, nanofirele fiind orientate perpendicular și cu o distribuție omogenă pe suprafața plachetei de GaAs.

Avantajele procedeuului propus față de alte procedee deja existente constau în posibilitatea formării rețelelor de nanofire de GaAs cu diametrul în diapazonul 100...500 nm orientate perpendicular pe suprafața plachetei într-un singur pas tehnologic.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1 și 2, care reprezintă:

55 - fig. 1, imaginea luată la microscopul electronic de scanare pe probele produse prin anodizarea timp de 20 min plachetei de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B într-un electrolit ce conține soluție de 1M HNO_3 cu aplicarea unei tensiuni de 3,0 V (a) și 4,0 V (b);

- fig. 2, imaginea luată la microscopul electronic de scanare în configurație frontală (a) și în secțiune (b) pe o probă produsă prin anodizarea unei plachete de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B într-un electrolit ce conține soluție de 1M HNO₃ cu aplicarea unei tensiuni de 4,0 V timp de 20 min.

5 Exemplu de realizare a invenției

O plachetă de n-GaAs dopată cu Si, cu concentrația electronilor de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, cu orientarea cristalografică (111)B și grosimea de 500 μm este degresată în acetonă timp de 15 min, spălată în apă distilată, uscată și scufundată într-o soluție de HCl:H₂O cu un raport de 1:3 timp de 2 min. Contactul electric este preparat cu pastă de argint și placheta este instalată pe O-inel într-o celulă de Teflon cu aria de 0,2 cm² expusă unui electrolit ce conține soluție 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
10 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.

15 În rezultatul anodizării cu aplicarea tensiunii de 3,0 V se produce o structură poroasă de GaAs cu pori orientați perpendicular la suprafața plachetei, după cum se vede din fig. 1(a). Anodizarea cu aplicarea tensiunii de 4,0 V conduce la formarea unei rețele de nanofire de GaAs de formă triunghiulară cu diametrul în diapazonul de 100...500 nm, fig. 1(b). Distribuția omogenă a nanofirelor de GaAs este demonstrată în fig. 2(a), iar orientarea nanofirelor în direcția perpendiculară pe suprafața plachetei este demonstrată în fig. 2(b). Nanofirele de GaAs cu morfologia asemănătoare se obțin prin anodizare la
20 tensiuni de până la 4,5 V, iar la tensiuni mai mari are loc decaparea suprafeței plachetei de GaAs în regim de electro-lustruire, fără formarea nanofirelor de GaAs.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. M. DeJarld, J. C. Shin, W. Chern, D. Chanda, K. Balasundaram, J. A. Rogers, X. Li. "Formation of High Aspect Ratio GaAs Nanostructures with Metal-Assisted Chemical Etching", Nano Lett., 11, 5259-5263 (2011)
2. US 10147789 B2 2018.12.04
3. H. Asoh, S. Kotaka, S. Ono. "High-aspect-ratio GaAs pores and pillars with triangular cross section", Electrochem. Commun., 13, 458-461 (2011)
4. X. Li, Z. Guo, Y. Xiao, H. D. Um, J. H. Lee. "Electrochemically etched pores and wires on smooth and textured GaAs surfaces", Electrochimica Acta, 56, 5071-5079 (2011)

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a nanofirelor de arseniură de galiu, care include degresarea, spălarea în apă distilată, uscarea și scufundarea într-o soluție de HCl:H₂O cu un raport de 1:3 timp de 2 min a unei plachete de n-GaAs cu orientarea cristalografică (111)B, executarea unui contact electric din pastă de argint pe plachetă, instalarea plachetei pe un O-inel într-o celulă de Teflon și anodizarea acesteia într-un electrolit ce conține soluție de 1M HNO₃, la temperatura camerei timp de 20 min, în regim potențiostatic cu aplicarea tensiunii de 3,0...4,5 V.

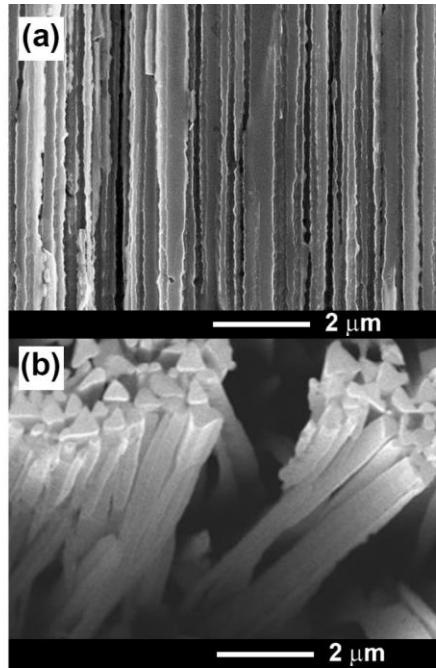


Fig. 1

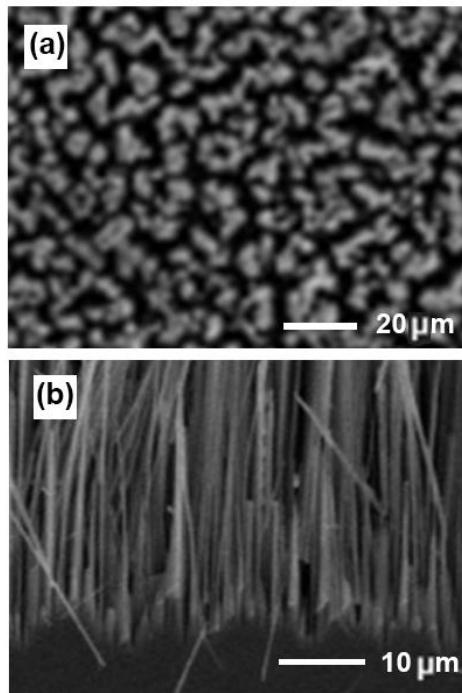


Fig. 2