CZU: 620.193.013:544.636

NANOSTRUCTURAREA ELECTROCHIMICĂ DIRIJATĂ A COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI ÎN ELECTROLIT PRIETENOS MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

CONTROLLED ELECTROCHEMICAL NANOSTRUCTURING OF SEMICONDUCTOR COMPOUNDS IN ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY ELECTROLYTE

Eduard V. MONAICO[1]
Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei
ORCID: 0000-0003-3293-8645
e-mail: eduard.monaico@cnstm.utm.md

Elena I. MONAICO[1]
Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei
ORCID: 0000-0002-9486-2589
e-mail: elena.monaico@cnstm.utm.md

Veaceslav V. URSAKI[1,2]
Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei,
Academia de Științe a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova
ORCID: 0000-0003-4488-850X
e-mail: vvursaki@gmail.com

Ion M. TIGINYANU[1]
Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova
ORCID: 0000-0003-0893-0854
e-mail: tiginyanu@gmail.com

Abstract: *Porous semiconductor compounds represent a class of materials that has been subjected to intense research in recent years. This work is dedicated to obtaining of self-organized porous layers in InP by electrochemical etching in neutral electrolyte based on NaCl. Accessible technological procedures are presented that allow to control the direction of pore growth. From the systematic study of the SEM images, the impact of the shape of the photoresist mask on the morphology of the obtained porous layer is analyzed. The control of the pore propagation opens new application opportunities in microfluidics. The formation peculiarities of multilayer porous structures obtained in InP and GaAs are discussed. The possibility of electrochemical nanostructuring in neutral electrolyte is also demonstrated on other semiconductor substrates.*
Keywords*: porous layer, paralel pores, current line oriented pores, multilayer structures, neutral electrolyte.*

1. Introducere

De regulă, corodarea electrochimică cu scopul de a introduce pori în materiale semiconductoare este efectuată în acizi agresivi precum HF, HCl, H_2SO_4, HNO_3 etc., sau în electroliții alcalini [1,2]. Din cauza problemelor de protecție a mediului și de siguranță, multe grupuri de cercetători lucrează asupra elaborării tehnologiilor verzi pentru producerea materialelor la scară nanometrică. Alegerea electroliților sustenabili joacă un rol crucial în protejarea mediului, deoarece aceștia facilitează procese electrochimice eficiente fără a compromite resursele naturale, contribuind astfel la dezvoltarea unor tehnologii mai ecologice și mai durabile [3]. În ultimul deceniu, pentru ca procesul de nanofabricare bazat pe corodarea

electrochimică să fie pe larg accesibil și ecologic, cercetările s-au concentrat pe nanostructurarea substraturilor semiconductoare în electroliți neutri pe bază de soluție apoasă de NaCl, în locul acizilor agresivi sau electroliților alcalini folosiți în mod obișnuit [1].

Studiului fotoluminescenței a straturilor poroase obținute a demonstrat o intensitate a emisiei mai mare față de proba masivă, acest lucru sugerează că rata de recombinare a suprafeței nu crește în templatele poroase, ceea ce indică o pasivare eficientă a suprafeței interne uriașe a probelor poroase în timpul anodizării în electrolitul pe bază de NaCl [2,4].

Un alt subiect important constă în identificarea posibilităților de dirijare a morfologiei porilor precum și a direcției de propagare a lor. Dirijarea direcției de creștere a porilor în compușii semiconductori reprezintă o provocare tehnologică majoră, implicând tehnici costisitoare, precum litografia cu fascicul de electroni (EBL) [5–7] sau fascicul de ioni focalizat (FIB) [8,9]. Aceste tehnici, deși eficiente, sunt limitate la suprafețe relativ mici și implică investiții semnificative în echipamente și materiale specializate. În consecință, se solicită de a dezvolta tehnologii alternative care să ofere un control comparabil asupra creșterii porilor, dar la costuri mai accesibile și pe suprafețe extinse. Identificarea unor soluții cost-eficiente pentru nanostructurare devine esențială, atât din perspectiva sustenabilității economice, cât și din necesitatea extinderii aplicabilității acestor procese la scară industrială. O direcție promițătoare este utilizarea electroliților prietenoși mediului înconjurător, care, pe lângă faptul că nu sunt dăunători din punct de vedere ecologic, au demonstrat capacitatea de a susține procese de nanostructurare controlată. Cercetările recente au arătat că, prin optimizarea parametrilor electrochimici, se pot obține structuri poroase bine definite, evitând în același timp complexitatea și costurile ridicate asociate metodelor tradiționale. În acest articol se va discuta aspectele tehnologice pentru crearea straturilor poroase cu schimbarea direcției de creștere a porilor atât în adâncime cât și pe suprafață.

2. Rezultate și discuții

2.1. Structuri poroase multistrat

De regulă porii orientați după liniile de curent sunt orientați perpendicular pe suprafața substratului și este atinsă o auto-ordonare fără folosirea proceselor fotolitografice [10].

O modalitate de dirijare a gradului de porozitate și a direcției de propagare a porilor în adâncime constă în comutarea periodică a curentului sau tensiunii de anodizare în timpul procesului. Un exemplu de structuri poroase multistrat după anodizarea substraturilor de InP în electrolit de 3,5 M NaCl în regim galvanostatic la diferite valori ale curentului, având loc formarea de straturi poroase cu diferite grade de porozitate și pori paraleli între ei, este prezentat în Figura 1a [11]. Spre deosebire de anodizarea galvanostatică, în regimul potențiostatic cu schimbarea periodică a tensiunii în timpul anodozării are loc modularea stratului poros (Figura 1b). Acest fapt se datorează asigurării prin parametrii tehnologici optimizați a trecerii consecutive de la pori orientați după liniile de curent (formați la tensiunea de 6 V) la pori cristalografici ce sunt formați la tensiunea de 2 V [12]. Controlul morfologiei structurilor poroase prin consecutivitatea valorilor de tensiune aplicate a fost recent demonstrată și în cazul templatelor de aluminiu poros [13].

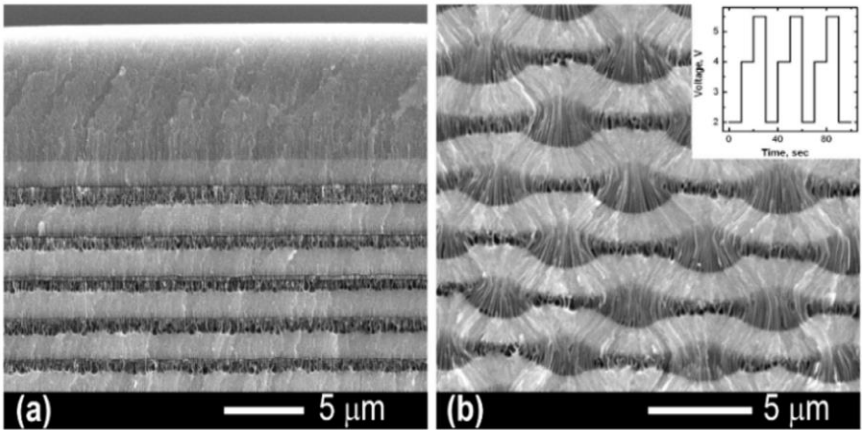


Figura 1. Imagini SEM a structurii poroase multistrat în InP obținute prin corodarea în electrolit de 3,5 M NaCl pentru: (a) regim galvanostatic cu schimbarea consecutivă a curentului de la 50 mA·cm^{-2} la 500 mA·cm^{-2}; (b) regim potențiostatic cu aplicarea consecutivă a tensiunii de 2 V, 4 V și 6 V

Un alt material important în micro- și nano-electronică este GaAs, care de asemenea poate fi nanostructurat cu succes în electrolit de 1,75 M NaCl. Trebuie de remarcat faptul că, până în prezent, în GaAs au fost raportați doar pori cristalografici, care se pot intersecta între ei, spre deosebire de porii orientați după liniile de curent care sunt paraleli și nu se intersectează [14]. O mimare a porilor orientați după liniile de curent, ce cresc perpendicular pe suprafața cristalului a fost obținută folosind cristale de GaAs cu orientarea cristalografică (111)B [4]. Corodarea electrochimică la comutarea tensiunii de la valori mai mari la valori mai mici rezultă în formarea straturilor cu grad diferit de porozitate (de la porozitate mai mare spre grad de porozitate mai mic). Morfologia stratului poros este complet diferită în cazul corodării electrochimice cu comutarea tensiunii de la valori mai mici la valori mai mari. Formarea doar a porilor cristalografici, creează premise pentru crearea doar a unui singur strat poros cu grad de porozitate ce corespunde ultimei valori a tensiunii aplicate. Acest lucru poate fi explicat prin recorodarea porilor formați la tensiune mai mică în timpul aplicării tensiunilor mai mari [15].

2.1 Straturi poroase cu pori paraleli cu suprafața substratului

O altă posibilitate pentru controlul direcției de propagare a porilor este demonstrată folosind procedee fotolitografice în combinație cu corodarea electrochimică [16]. Metoda se bazează pe un design special al măștii, în care unele zone ale suprafeței substratului de InP sunt acoperite de fotorezist (FR) în formă de fâșii cu lățime de 35 μm, în timp ce alte zone sunt expuse electrolitului în procesul de anodizare. Abordarea dată este bazată anume pe prezența porilor orientați după liniile de curent, care se propagă perpendicular pe suprafață și sunt paraleli între ei în cazul corodării fără implicarea măștii de FR. Conform mecanismului de formare a porilor din Figura 2a, porii perpendiculari de la marginea măștii de FR sunt forțați să se propage inclusiv și în spațiul de sub masca de FR. În cazul dat, masca de FR joacă rolul unui scut care protejează suprafața InP de formarea stratului poros, spațiul de sub mască de FR fiind format din pori paraleli cu suprafața. Demonstrarea experimentală a porilor paraleli cu suprafața este prezentată în imaginea SEM după înlăturarea măștii de FR din Figura 2b.

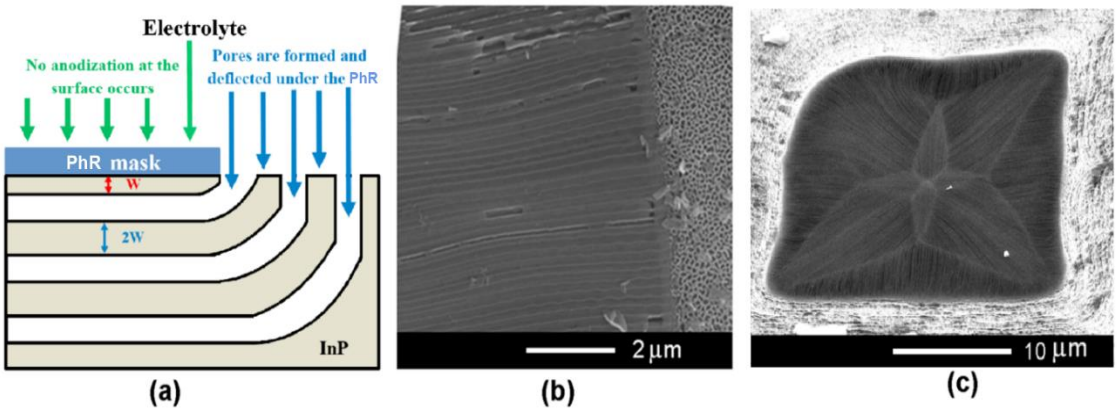


Figura 2. (a) Ilustrarea schematică a procesului de formare a straturilor poroase cu pori paraleli cu suprafața superioară a probei. Imagini SEM ale porilor obținuți în InP conform abordării din figura (a) cu aplicarea măștii de FR în formă de fâșie (b) și pătrat (c). Reprodus cu permisiune din [17]

2.2 Straturi poroase după design

Arhitecturi poroase spectaculoase au fost obținute prin aplicarea unor măști sub formă de pătrate pe suprafața probei supusă anodizării, în locul fâșiilor de FR [18]. Similar abordării tehnologice de obținere a porilor paraleli cu suprafața substratului, porii se inițiază pe suprafață în regiunile neacoperite cu FR, iar la marginea măștii sunt forțați să se propage sub fotorezist. De menționat că în cazul folosirii măștii de FR în formă de pătrat vom avea patru laturi, în loc de două. Astfel, porii sunt forțați să se dezvolte în spațiul restrâns sub FR. Luând în considerare că porii orientați după liniile de curent nu se pot intersecta, are loc un proces complicat de auto-ordonare ce rezultă în morfologie spectaculară după cum este prezentat în Figura 2c. Formă geometrică a măștii, precum și prezența diferitor orificii deschise în mască, joacă un rol important în morfologia obținută, după cum a fost demonstrat în lucrările recente [17,19].

2.3 Sistematizarea compușilor semiconductori potriviți pentru anodizare în NaCl

Corodarea electrochimică în electrolit ecologic și inofensiv mediului înconjurător reprezintă o metodă cost-efectivă pentru nanostructurarea controlată a compușilor semiconductori, atrăgând astfel atenția considerabilă și eforturi de cercetare, așa cum este rezumat în tabelul 1. În afară de substraturile semiconductoare de InP și GaAs, o atenție deosebită merită atrasă posibilității de nanostructurare electrochimică în NaCl și a nitrurii de galiu, care la moment este considerat al doilea material important, după siliciu.

Tabelul 1. Compușii semiconductori potriviți pentru corodarea electrochimică în electrolit neutru

Compus semiconductor		Electroliții tipici pentru anodizare [11]	Nanostructurarea în electrolit neutru prin anodizare
III-V	InP	HCl; HNO_3	NaCl [12,14,16,20–22]
	GaAs	HCl; HNO_3	NaCl [2,4,14]
	GaN	KOH; HCl; H_3PO_4; HNO_3	NaCl [23]; $NaNO_3$ [24,25]; KNO_3 [26]
	InAs	H_3PO_4:HNO_3; KOH	NaCl [27]
	GaP	HCl; HNO_3; H3PO_4; HBr	La moment nu este raportat
II-VI	CdSe	HCl	NaCl [2]
	ZnSe	$K_2Cr_2O_7$:H_2SO_4	La moment nu este raportat
	ZnCdS	HCl; HNO_3	La moment nu este raportat

Concluzii

Corodarea electrochimică a compușilor semiconductori în condiții specifice a permis fabricarea de straturi poroase bidimensionale de nanopori, ceea ce părea imposibil fără aplicarea proceselor de fotolitografie. Nanostructurarea compusului semiconductor InP în combinație cu aplicarea măștilor de fotorezist cu design special a permis de a obține o varietate de morfologii spectaculoase, inclusiv formarea de rețele de pori orientați paralel cu suprafața superioară a substratului semiconductor și de domenii poroase excluzând intersectarea porilor între ei.

Dezvoltarea domenurilor poroase care exclud intersectarea porilor între ei un control sporit asupra dimensiunilor și distribuției porilor, ceea ce este esențial pentru optimizarea performanței dispozitivelor bazate pe aceste nanostructuri. Aceste realizări demonstrează că abordările electrochimice pot revoluționa procesul de fabricare a materialelor semiconductoare, oferind soluții sustenabile și eficiente pentru viitoarele tehnologii în domeniul energiei regenerabile și al electronicii avansate. Un element esențial al acestei cercetări este utilizarea electroliților prietenoși cu mediul, care nu doar că reduc impactul negativ asupra ecosistemelor, dar și sprijină dezvoltarea unor soluții tehnologice durabile. Acest angajament pentru sustenabilitate este în perfectă armonie cu tendințele globale de promovare a unui consum mai responsabil de resurse în industria semiconductorilor, contribuind astfel la o abordare ecologică în procesele de fabricație.

Referințe:

1. MONAICO, E., TIGINYANU, I., URSAKI, V. Porous Semiconductor Compounds. În: *Semicond. Sci. Technol.* 2020, Vol. 35, p. 103001, doi:10.1088/1361-6641/ab9477.
2. TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., MONAICO, E., FOCA, E., FÖLL, H. Pore Etching in III-V and II-VI Semiconductor Compounds in Neutral Electrolyte. În: *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, Vol. 10, p. D127, doi:10.1149/1.2771076.
3. MA, X., ZHANG, D., WEN, J., FAN, L., RAO, A.M., LU, B. Sustainable Electrolytes: Design Principles and Recent Advances. În: *Chemistry – A European Journal* 2024, Vol. 30, p. e202400332, doi:10.1002/chem.202400332.
4. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., HONNALI, S., POSTOLACHE, V., LEISTNER, K., NIELSCH, K., TIGINYANU, I.M. Electrochemical Nanostructuring of (111) Oriented GaAs Crystals: From Porous Structures to Nanowires. În: *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020, Vol. 11, p. 966–975, doi:10.3762/bjnano.11.81.
5. ZHU, C., EKINCI, H., PAN, A., CUI, B., ZHU, X. Electron Beam Lithography on Nonplanar and Irregular Surfaces. În: *Microsyst Nanoeng* 2024, Vol. 10, p. 1–23, doi:10.1038/s41378-024-00682-9.
6. GROVES, T.R. 3 - Electron Beam Lithography. In *Nanolithography*; Feldman, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2014; pp. 80–115 ISBN 978-0-85709-500-8.
7. SAHOO, P.K., COATES, E., SILVER, C.D., LI, K., KRAUSS, T.F. On the Reproducibility of Electron-Beam Lithographic Fabrication of Photonic Nanostructures. În: *Sci Rep* 2024, Vol. 14, p. 8703, doi:10.1038/s41598-024-58842-w.
8. LI, P., CHEN, S., DAI, H., YANG, Z., CHEN, Z., WANG, Y., CHEN, Y., PENG, W., SHAN, W., DUAN, H. Recent Advances in Focused Ion Beam Nanofabrication for Nanostructures and Devices: Fundamentals and Applications. În: *Nanoscale* 2021, Vol. 13, p. 1529–1565, doi:10.1039/D0NR07539F.
9. MANDAL, R., CHOWDHURY, K., HALDER, S. Focused Ion Beam Technique for Micro/Nanoscale Fabrication: Progress over the Last Decade. In *Comprehensive Materials Processing (Second Edition)*; Hashmi, S., Ed.; Elsevier: Oxford, 2024; pp. 536–546 ISBN 978-0-323-96021-2.
10. TIGINYANU, I.M., MONAICO, E.V. Self-Organized Porous Semiconductor Compounds. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (Second Edition)*; Chakraborty, T., Ed.; Academic Press: Oxford, 2024; pp. 350–374 ISBN 978-0-323-91408-6.

11. MONAICO, E.V. *Micro- and Nano-Engineering of III-V and II-VI Semiconductor Compounds and Metal Nanostructures Based on Electrochemical Technologies for Multifunctional Applications*; Bons Offices: Chisinau, Moldova, 2022; ISBN 978-9975-166-63-8.
12. TIGINYANU, I.M., MONAICO, E., ALBU, S., URSAKI, V.V. Environmentally Friendly Approach for Nonlithographic Nanostructuring of Materials. În: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2007, Vol. 1, p. 98–100, doi:10.1002/pssr.200701007.
13. JEONG, C., JUNG, J., SHEPPARD, K., CHOI, C.-H. Control of the Nanopore Architecture of Anodic Alumina via Stepwise Anodization with Voltage Modulation and Pore Widening. În: *Nanomaterials* 2023, Vol. 13, p. 342, doi:10.3390/nano13020342.
14. MONAICO, E.I. Structuri Hibride Metal-Semiconductor În Baza Nanoșabloanelor de InP Și GaAs Pentru Aplicaţii Electronice Şi Fotonice. Teza de doctor în științe inginerești., Universitatea Tehnică a Moldovei: Chișinău, Republica Moldova, 2023.
15. MONAICO, E.I., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Evolution of Pore Growth in GaAs in Transitory Anodization Regime from One Applied Voltage to Another. În: *Surf. Engin. Appl.Electrochem.* 2021, Vol. 57, p. 165–172, doi:10.3103/S106837552102006X.
16. 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. În: *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 2011, Vol. 6, p. 463–472, doi:10.1166/jno.2011.1197.
17. MONAICO, E.V., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Porous Semiconductor Compounds with Engineered Morphology as a Platform for Various Applications. În: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2023, p. 2300039, doi:10.1002/pssr.202300039.
18. MONAICO, Ed., MONAICO, E.I., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M., NIELSCH, K. Electrochemical Deposition by Design of Metal Nanostructures. În: *Surf. Engin. Appl.Electrochem.* 2019, Vol. 55, p. 367–372, doi:10.3103/S1068375519040070.
19. MONAICO, E.V. Micro- Și Nano-Ingineria Compușilor Semiconductori Și a Structurilor Metalice În Baza Tehnologiilor Electrochimice. Lucrare de sinteză pentru titlul de doctor habilitat în științe fizice (elaborată în baza lucrărilor științifice publicate), Universitatea Tehnică a Moldovei, 2024.
20. TIGINYANU, I., MONAICO, E., MONAICO, E. Ordered Arrays of Metal Nanotubes in Semiconductor Envelope. În: *Electrochemistry Communications* 2008, Vol. 10, p. 731–734, doi:10.1016/j.elecom.2008.02.029.
21. VOLCIUC, O., MONAICO, E., ENACHI, M., URSAKI, V.V., PAVLIDIS, D., POPA, V., TIGINYANU, I.M. Morphology, Luminescence, and Electrical Resistance Response to H2 and CO Gas Exposure of Porous InP Membranes Prepared by Electrochemistry in a Neutral Electrolyte. În: *Applied Surface Science* 2010, Vol. 257, p. 827–831, doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.074.
22. MOISE, C.C., MIHAI, G.V., ANICĂI, L., MONAICO, E.V., URSAKI, V.V., ENĂCHESCU, M., TIGINYANU, I.M. Electrochemical Deposition of Ferromagnetic Ni Nanoparticles in InP Nanotemplates Fabricated by Anodic Etching Using Environmentally Friendly Electrolyte. În: *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, p. 3787, doi:10.3390/nano12213787.
23. MONAICO, E., MOISE, C., MIHAI, G., URSAKI, V.V., LEISTNER, K., TIGINYANU, I.M., ENACHESCU, M., NIELSCH, K. Towards Uniform Electrochemical Porosification of Bulk HVPE-Grown GaN. În: *J. Electrochem. Soc.* 2019, Vol. 166, p. H3159, doi:10.1149/2.0251905jes.
24. SCHWAB, M.J., HAN, J., PFEFFERLE, L.D. Neutral Anodic Etching of GaN for Vertical or Crystallographic Alignment. În: *Appl. Phys. Lett.* 2015, Vol. 106, p. 241603, doi:10.1063/1.4922702.
25. GAO, Q., XIAO, H., CAO, D., YANG, X., LIU, J., MAO, H., MA, J. Fabrication and Properties of Self-Standing GaN-Based Film with a Strong Phase-Separated InGaN/GaN Layer in Neutral Electrolyte. În: *Journal of Alloys and Compounds* 2017, Vol. 722, p. 767–771, doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.158.

26. ZHANG, C., YUAN, G., BRUCH, A., XIONG, K., TANG, H.X., HAN, J. Toward Quantitative Electrochemical Nanomachining of III-Nitrides. În: *J. Electrochem. Soc*. 2018, Vol. 165, p. E513, doi:10.1149/2.1181810jes.
27. SIRBU, L., MONAICO, E., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Electrochemical Porosification of InAs Substrates. In: Proceedings of the ICMCS-2007: The 5th international conference on microelectronics and computer science Proceedings V 1; Technical University of Moldova: Moldova, Republic of, 2007; pp. 95-98.

Mulțumiri
Această lucrare a fost efectuată cu suportul Ministerului Educației și Cercetării al Republicii Moldova în cadrul subprogramului instituțional 02.04.02 nr. 4/FI „Elaborarea tehnologiilor și investigarea proprietăților compușilor semiconductori stratificați, nanostructurilor hibride și ale surselor laser”.