

STRUCTURI NANOCOMPOZITE METAL-ZNSE PENTRU APLICAȚII ELECTRONICE ȘI FOTONICE

Autor(i): Elena MONAICO, Eduard MONAICO

Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: Folosind corodarea electrochimică au fost obținute nanotemplate de ZnSe cu diametrul porilor de 30 nm. Diametrul minim obținut prin corodarea electrochimică până în prezent este de 60 nm. S-au optimizat parametrii tehnici pentru depunerea electrochimică prin impulsuri ce a rezultat în obținerea nanotuburilor metalice în matrice semiconductoare de ZnSe. Transparența în regiunea vizibilă a ZnSe ne sugerează că aceste structuri metal-semiconductor sunt promițătoare pentru elaborarea cristalelor fotonice și metamaterialelor cu indice negativ de refracție, în particular lentilelor integrate cu aplicații în regiunea vizibilă a spectrului.

Cuvinte chei: ZnSe poros, depunere electrochimică, nanotuburi, morfologie, nanostructuri, nanocompoziții

1. Introducere

În ultimul deceniu o atenție sporită este atrasă obiectelor uni-dimensionale așa ca nanofire, nanotuburi și rețele integrate în baza lor. Obiectelor uni-dimensionale reprezintă o clasa a materialelor multifuncționale ce sunt promițătoare pentru aplicații în microelectronică, fonică, medicină, senzori chimici și biologici, etc. Pentru a sublinia importanța obiectelor uni-dimensionale este de ajuns de a face referință la nanofirele de Si, care, după cum s-a demonstrat recent [1,2] posedă proprietăți termoelectrice unice.

Majoritatea aplicațiilor concrete necesită integrarea a unui număr mare de nanofire într-o fibră sau rețele pentru a atinge funcționalitatea necesară. În ultimul deceniu, diferite template bazate pe tehnologii de nanofabricare au fost dezvoltate ce ne oferă posibilitatea de a produce rețele integrate de nanofire și nanotuburi din diferite materiale cu diametre și lungimi definite. În prezent două tipuri de nanotemplate sunt pe larg utilizate în nanofabricare și anume membranele poroase de Al_2O_3 [3-6] și membranele cu canale modificate de ioni accelerați, ultimele fiind bazate în special pe materiale neorganice sau polimeri organici [7,8]. Aceste membrane însă au o rezistență electrică mare și joacă un rol pasiv în procesele de nanofabricare, de exemplu rolul măștii la creșterea firelor prin metode chimice sau electrochimice. Membranele semiconductoare nanostructurate pot juca un rol activ în nanofabricare deoarece ele posedă conductibilitate ce poate fi dirijată de iluminare, câmpuri externe etc. În particular creșterea templată a nanofirelor prin depunerea electrochimică este efectuată prin contactul metalic depus în spatele membranei cu rezistență înaltă (dielectric), pe când depunerea electrochimică a nanotuburilor metalice necesită operații tehnologice adiționale, spre exemplu, modificarea chimică a suprafeței interne a porilor înainte de depunere ce duce la contaminare a pereților nanotuburilor. În legătură cu aceasta, o problemă tehnologică importantă este dezvoltarea nanotemplatelor semiconductoare cost-efective proprietățile cărora pot fi ușor controlate prin iluminarea exterioară, câmpul electric aplicat, etc. În cadrul Centrului Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei a fost elaborată tehnologie cost-efectivă pentru fabricarea controlată a nanotemplatelor semiconductoare cu auto-ordonare în spațiu a porilor folosind corodarea anodică a substratelor cristaline III-V (GaAs, InP) și II-VI (CdSe) în electrolit neutru [9-11]. S-a demonstrat fiabilitatea nanotemplatelor de InP pentru depunerea electrochimică prin impulsuri a rețelelor de nanotuburi de platină cu diametre mai mici și mai mari de 100 nm [9]. Nanotemplatele semiconductoare reprezintă o platformă universală pentru umplerea porilor cu o varietate largă de nanostructuri metalice sau polimeri așa ca nanoroduri, nanotuburi și nanodoturi.

Banda interzisă pentru InP, GaAs și CdSe este de 1,3; 1,4 și 1,7 eV respectiv la 300 K, ceea ce înseamnă că nanotemplatele bazate pe aceste materiale sunt opace în regiunea vizibilă a spectrului, pe când banda interzisă a ZnSe (2,7 eV) îi permite să candideze pentru fabricarea nanotemplatelor semiconductoare transparente în regiunea vizibilă.

2. Corodarea electrochimică a probelor de ZnSe

Pentru a pregăti nanotemplate de ZnSe cu o densitate mare de nanopori, respectiv cu diametrul doar de câteva zeci de nanometri, s-au utilizat cristale de ZnSe crescute prin metoda transportului din faza de vapori. Cristalele date au fost supuse tratamentului termic la temperatura de 950°C timp de 100 ore în ampule de cuarț cu topitură de Zn cu adăugarea a 2 % at. Al ca impuritate donoare. Corodarea probelor de ZnSe se efectuează în electrolit ce conține 5 gr de bicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) dizolvat în mixtură de $H_2SO_4:H_2O$ cu raportul de 100:10 la temperatura de 25 °C în regim potențiosstatic. Anodizarea pe toată suprafața de sus a rezultat în formarea de nanomatrici perforate cu diametrul porilor de numai 30 nm, ce este un record pentru anodizarea compușilor semiconductori cu banda largă, în special ZnSe pentru care este caracteristică o tendință pronunțată de autocompensare a conductibilității electrice. Morfologia acestor nanomatrici se vede foarte bine din Fig. 2a și 2b. De menționat că stratul de nucleiere de la suprafața de sus a probei a fost înlăturat prin corodarea chimică în aceeași soluție folosită pentru decaparea anodică (5 gr de $K_2Cr_2O_7$ dizolvat în mixtură de $H_2SO_4:H_2O$ cu raportul de 100:10), dar temperatura soluției în acest caz a fost ridicată la 60 °C. Acesta este un avantaj al procesului tehnologic, deoarece imediat după corodare nu este necesar de a schimba electrolitul în celulele electrochimice ale instalației. Procesul este urmat de fierberea probei poroase de ZnSe în soluție de 40 % NaOH timp de 20 min la temperatura de 96 °C.

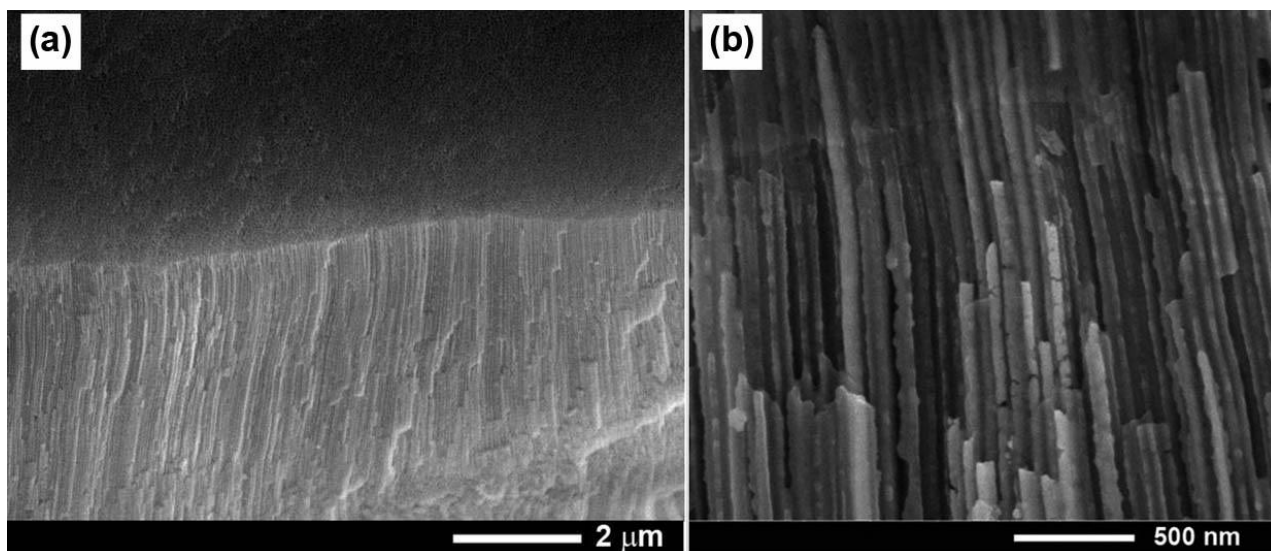


Fig. 2 Imaginile SEM a nanotemplatelor de ZnSe cu diametrul porilor de 30 nm după înlăturarea stratului de nucleiere (a) și a nanotemplatelor de ZnSe după depunerea electrochimică a metalului prin impulsuri.

3. Depunerea electrochimică a Pt și formarea rețelelor de nanotuburi metalice în straturile poroase de ZnSe cu diametrul porilor de 40 nm.

Depunerea electrochimică a platinei s-a efectuat din soluție de platină ce conține 2 g/l Pt (Platinbad D, DODUCO) la temperatura de 40 °C în celula electrochimică cu 2 electrozi, unde proba poroasă servește ca electrodul de lucru iar ca contraelectrod un fir de platină. Înainte de depunere, probele au fost ținute în această soluție timp de 3 ore pentru a permite umezirea porilor de către electrolit. Având în vedere condițiile de restricție spațială în porii cu diametrul de doar câteva zeci de nanometri, depunerea electrochimică a fost realizată prin impulsuri de tensiune de 16 V cu durata impulsului de 70 μ s, durata dintre impulsuri fiind de 2 sec. Pentru a facilita revenirea soluției din interiorul porilor la compoziția inițială a fost folosită agitația magnetică.

Morfologia nanotemplatelor de ZnSe în secțiune după depunerea electrochimică a platinei este ilustrată în Fig. 2a. Analiza minuțioasă a mai multor imagini SEM a demonstrat că depunerea Pt are loc uniform pe pereții interni ai nanoporilor, ceea ce rezultă în formarea rețelelor de nanotuburi metalice încorporate în nanomatrice semiconductoare. Depunerea uniformă a Pt pe pereții interni se datorează conductibilității

electrice ridicate a nanomatricei de ZnSe. De menționat că conductibilitatea electrică bună se realizează în pofida faptului că grosimea pereților dintre pori nu depășește 20 nm.

Forma impulsului și parametrii utilizați pentru depunerea electrochimică sunt prezentați în Fig. 3.

unde: U_i – amplitudinea impulsului în V;

t_1 – durata impulsului;

t_2 – durata între impulsuri.

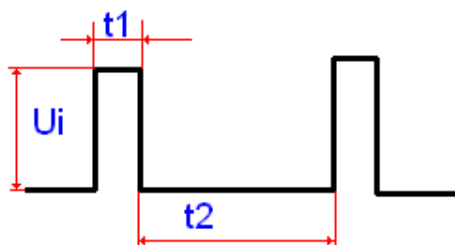


Fig. 3. Forma și parametrii impulsului utilizat la depunerea metalelor în nanotemplate de ZnSe.

Compoziția chimică în secțiune transversală a demonstrat prezența Pt în porii nanotemplatelor de ZnSe. În Fig. 4 este prezentată tabela cu rezultatele măsurărilor și spectrul compoziției chimice. Procentajul Pt în nanotemplate după depunere electrochimică se mărește odată cu creșterea timpului de depunere, adică cu mărirea grosimii pereților nanotuburilor. În cazul nanodotelor metalice procentajul nu depășește 3 % de Pt.

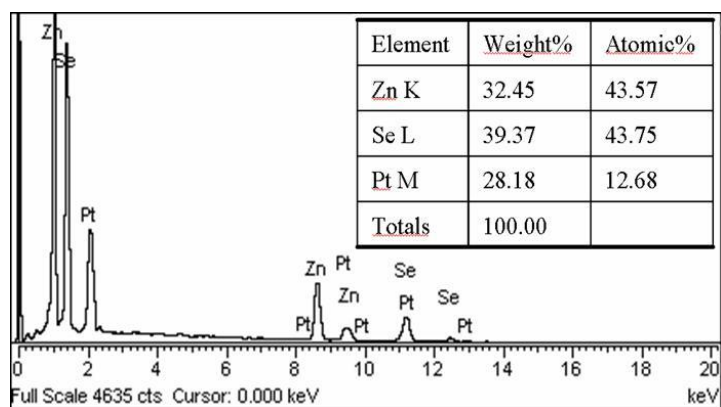


Fig. 4. Rezultatele compoziției chimice.

4. Concluzii

S-au fabricat structuri poroase de ZnSe cu dimensiunea porilor de 30 nm transparente în regiunea vizibilă a spectrului. De menționat faptul că diametrul minim obținut prin corodarea electrochimică până în prezent pentru ZnSe este de 60 nm. Atingerea a astfel de diametre mici a porilor a fost determinată de colaborarea dintre Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei și colaboratorii echipei Dl. Nedeoglo Dumitru de la Universitatea de Stat din Moldova, ultimi având o tehnologie deja elaborată pentru dirijarea conductibilității cristalelor de ZnSe. De asemenea, au fost stabiliți parametrii optimali pentru obținerea nanotuburilor metalice în nanotemplatele de ZnSe cu diametrul porilor de 30 nm fabricate. Transparența în regiunea vizibilă a ZnSe ne sugerează că aceste structuri metal-semiconductor sunt promițătoare pentru elaborarea cristalelor fotonice și metamaterialelor cu indice negativ de refracție, în particular lentilelor integrate cu aplicații în regiunea vizibilă a spectrului.

Mulțumiri

Mulțumiri echipei Dl. D. Nedeoglo de la Universitatea de Stat din Moldova pentru colaborare.

Bibliografie

- [1] Hochbaum, A.I., Chen, R., Delgado R.D., Liang, W., Garnett, E.C., Najarian M., Majumdar, A., Yang, P. *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*. Nature, 451, 2008, p.163-167.
- [2] Boukai, A.I., Bunimovich, Y., Tahir-Kheli, J., Yu, J.K., William, A. Goddard III, Heath, J.R.. *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*. Nature, 451, 2008, p.168-171.
- [3] Venkata, K.M. and Raychaudhuri, A. *A Novel Method of Synthesis of Dense Arrays of Aligned Single Crystalline Copper Nanotubes Using Electrodeposition in the Presence of a Rotating Electric Field*. Advanced Materials, 20, pp. 2008, p.149–154.
- [4] Piao, Y., Kim, H. *Fabrication of nanostructured materials using porous alumina template and their applications for sensing and electrocatalysis*. J. Nanosci. Nanotechnol., 9, 2009, p.2215-2233.
- [5] Gaurav, S., Pishko, M.V. and Grimes, C.A.. *Fabrication of metallic nanowire arrays by electrodeposition into nanoporous alumina membranes: effect of barrier layer*. Journal of Materials Science, 42, 2007, p.4738-4744.
- [6] Ghahremaninezhad, A. and Dolati, A. *A study on electrochemical growth behavior of the Co–Ni alloy nanowires in anodic aluminum oxide template*. Journal of Alloys and Compounds, 480, 2009, p.275-278.
- [7] Cornelius, T.W., Schiedt, B., Severin, D., Pépy, G., Toulemonde, M., Apel, P.Y., Boesecke, P. and Trautmann, C. *Nanopores in track-etched polymer membranes characterized by small-angle x-ray scattering*. Nanotechnology, 21, 2010, 155702.
- [8] Duan, J., Liu, J., Mo, D., Yao, H., Maaz, K., Chen, Y., Sun, Y. et al. *Controlled crystallinity and crystallographic orientation of Cu nanowires fabricated in ion-track templates*. Nanotechnology, 21, 2010, 365605.
- [9] Tiginyanu, I., Monaico Elena, Monaico Eduard. *Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope*. Electrochem. Commun., 10, 2008, p.731–734.
- [10] 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*. Electrochemical and Solid-State Letters, 10, 2007, D127.
- [11] Tiginyanu, I.M., Monaico, E., Albu, S. and Ursaki, V.V. *Environmentally friendly approach for nonlithographic nanostructuring of materials*. Physica Status Solidi (RRL), 1, 2007, p.98-100.
- [12] Irmer, G., Monaico, E., Tiginyanu, I.M., Gartner, G., Ursaki, V.V., Kolibaba, G.V. and Nedeoglo, D.D. *Fröhlich vibrational modes in porous ZnSe studied by Raman scattering and Fourier transform infrared reflectance*. J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 2009, 045405.