

CZU: 544.6:539.21:620.3

FRONTIERELE ELECTROCHIMIEI ȘI APLICAȚII ÎN NANOTEHNOLOGII**Eduard MONAICO¹, Veaceslav URSACHI^{1,2}, Ion TIGHINEANU^{1,2}**¹Universitatea Tehnică a Moldovei, ²Academia de Științe a Moldoveieduard.monaico@cnstm.utm.md

Rezumat. În lucrare este descrisă aplicarea proceselor electrochimice în nanotehnologii pentru obținerea diferitelor obiecte la scală nanometrică cu morfologie predefinită și poziționare controlată. Este explicat mecanismul „electrodepunerii prin salturi” care permite depunerea unui monostrat de puncte de Au. Metodele electrochimice abordate în această lucrare pot fi folosite pentru estimarea conductibilității nanostructurilor semiconductoare. Se demonstrează că combinația dintre nanostructurarea electrochimică a substraturilor semiconductoare și depunerea electrochimică a metalelor reprezintă un instrument eficient pentru fabricarea de noi nanoarhitecturi hibride metal-semiconductor pentru diverse aplicații electronice și fotonice.

Cuvinte cheie: depunerea electrochimică, nanopuncte metalice, nanotuburi, poziționare controlată, corodare electrochimică, nanotemplaturi poroase.

Abstract. The paper describes the application of electrochemical processes in nanotechnologies to obtain different nanoscale objects with morphology according to design and controlled positioning. It was explained the mechanism of "jumping electrodeposition", which allows the deposition of a monolayer of Au points. The electrochemical methods addressed in this paper can be used for estimating the conductivity of semiconductor nanostructures. It is demonstrated that the combination of electrochemical nanostructuring of semiconductor substrates and the electrochemical deposition of metals is an effective tool for manufacturing new hybrid metal-semiconductor nanoarchitectures for various electronic and photonic applications.

Keywords: electrochemical deposition, metal nanodots, nanotubes, controlled positioning, electrochemical etching, porous nanotemplates.

Electrochimia în nanotehnologii. Procedee de obținere a structurilor de dimensiuni atomice

Știința la scală nanometrică este un domeniu în curs de dezvoltare, prin care oamenii de știință încep să proceseze materia la scală atomică și moleculară pentru a obține nanomateriale și sisteme cu proprietăți îmbunătățite sau absolut noi. Una dintre motivațiile dezvoltării acestui domeniu este faptul că proprietățile fizice și chimice ale unei nanostructuri adesea diferă semnificativ de caracteristicile aceluiași material sub formă masivă. Acest fapt poate fi explicat prin următoarele considerente geometrice. Să examinăm un aranjament cubic de 10x10x10 atomi, adică 1000 de atomi. Deși acesta pare a fi un număr relativ mare, se constată că aproape jumătate din atomii acestui cluster tridimensional (488/1000) se află la suprafață. Calculând o anumită mărime medie a clusterului (e.g. energia de legătură a unui electron), ne putem aștepta la apariția unei diferențe substanțiale față de materialul masiv. De fapt, dacă lungimea laturii cubului din exemplul considerat este micșorată de două ori, atunci fracțiunea atomilor de suprafață crește până la 78 %.

Pentru a dezvolta și extinde frontierele cunoașterii, este necesar ca lucrurile să fie privite din diferite perspective și sub diverse aspecte. La scală largă, cum ar fi de exemplu cartografierea orașelor și țărilor cu utilizarea tehnologiilor spațiale, vom obține informații inaccesibile din perspectiva terestră. Pe de altă parte, privind natura din perspectiva nanometrică (la scală atomică) putem descoperi noi fenomene. În prezent, termenul “nanotehnologie” a devenit unul familiar și este utilizat cu referire la fenomenele observate la scală atomică, unde se deschid noi perspective de obținere a unor rezultate promițătoare. Un nou univers al nanomaterialelor a fost descoperit și este intens

investigat în ultimul deceniu. De exemplu, progresul obținut recent în fabricarea nanotuburilor de carbon, a cipurilor microelectronice, a motoarelor bimoleculare și a nanomașinilor, nanosenzorilor, microfiltrelor, MEMS-urilor, etc. au condus la schimbări și progrese importante în domeniul tehnologiilor aerospațiale, calculatoarelor, electronicii, biochimiei, ecologiei și altor științe.

Electrochimia în combinație cu metodele microscopice de înaltă rezoluție sunt utilizate pe scară largă la fabricarea și investigarea suprafețelor micro- și nanostructurate. Nanostructurile reprezintă adesea geometrii speciale, cum ar fi nanotuburi sau nanofire, în care sunt realizate efecte cuantice. Printre nanostructurile fascinante, descoperite recent, sunt și noile forme alotropice ale carbonului, spre exemplu *fuleritul*, un cristal molecular cu molecule de fuleren în nodurile sale de rețea care, conform cercetărilor, are duritatea de două ori mai mare decât diamantul [1]. Alte tipuri de structuri, cum ar fi particulele metalice miez-înveliș, diverse forme de nanotuburi sau nanopori, par a avea proprietăți electrocatalizatoare excelente.

Electrodepunerea la scală nanometrică

Electrodepunerea poate fi definită ca procesul de depunere prin electroliză a unei substanțe pe un electrod. Depunerea electrochimică se realizează prin trecerea unui curent electric printr-o soluție care conține ioni de metal dizolvați și obiectul (de obicei metalic) care urmează a fi acoperit. Procesul este controlat prin selectarea unor parametri, inclusiv tensiunea/intensitatea curentului, temperatura, compoziția soluției, pH, ș.a. În comparație cu alte tehnologii de depunere, electrodepunerea are mai multe avantaje importante: (i) este un proces cost-efectiv; (ii) necesită echipamente simple și disponibile; (iii) legile ce reglementează scalarea la macro- și nano-scară a proceselor electrochimice sunt bine cunoscute; (iv) pot fi acoperite suprafețe poroase și suprafețe complexe din punct de vedere geometric; (v) proiectarea corectă a celulei și a contraelectrodului poate asigura depunerea metalului numai acolo unde este necesar; (vi) se produc structuri cu un raport de aspect înalt și cu o bună precizie; (vii) temperatura de procesare relativ scăzută permite formarea unor depuneri cu cristalinitate înaltă; (viii) grosimea, compoziția și microstructura pot fi controlate cu precizie; (ix) se pot produce materiale dense de înaltă puritate și cu distribuție mică a dimensiunilor nanopunctelor.

Electrodepunerea este o metodă de procesare a soluției în care se formează materiale solide din molecule, ioni sau complecși din soluție [2]. Reacțiile au loc pe suprafețe solide pentru a produce pelicule policristaline, epitaxiale și ultra-subțiri, rețele poroase, nanofire, nanotuburi, nanopuncte și materiale compozite. Datorită temperaturilor scăzute de prelucrare (deseori la temperatura camerei), această metodă este ideală pentru producerea materialelor și interfețelor nanostructurate, deoarece pot fi reduse la minimum interdifuzia și sinterizarea. Electrodepunerea nu este doar cost-efectivă și relativ simplă - adesea ea permite producerea de materiale și nanostructuri care nu pot fi obținute prin alte metode care necesită un vid ultra-înalt. De exemplu, forma și orientarea nanostructurilor pot fi controlate prin ajustarea valorii pH sau prin aditivi de soluție. În această privință, electrodepunerea este similară cu biomineralizarea - metoda utilizată în natură pentru a asambla din precursorii soluției structuri foarte elegante, sofisticate și extrem de funcționale (cum ar fi, de exemplu, formarea cochiliilor la moluște).

Ceea ce deosebește cu adevărat electrodepunerea de alte tehnici de depunere este potențialul aplicat, care determină devierea de la echilibru și, prin urmare, viteza reacției. Electrodepunerea metalelor necesită doar ca potențialul electrodului să fie negativ în raport cu potențialul de echilibru. Diferența dintre potențialul aplicat și potențialul de echilibru este numită suprapotențial. Dat fiind faptul că electrodul trebuie setat la un potențial care să asigure depunerea, substratul trebuie să fie un

conductor sau semiconductor. Spre deosebire de aceasta, depunerea în faza de vapori nu necesită un substrat conductor. De asemenea, există unele limitări privind materialele ce pot fi depuse.

Alegerea electroliților. Nanostructurarea în electroliți neutri

De regulă, porii sunt introduși în semiconductori prin dizolvarea electrochimică a materialelor în electroliți care conțin acizi, precum HF, HCl, H₂SO₄, HNO₃ etc. sau în electroliți alcalini. Natura electrolitului și concentrația acestuia influențează puternic morfologia straturilor poroase produse prin procese de anodizare.

În ultimul deceniu, o parte a cercetării s-a concentrat pe nanostructurarea în electroliți neutri pentru ca procesul de nanofabricare bazat pe corodarea anodică să fie accesibil și ecologic. Tiginyanu și colegii [3] au propus utilizarea unui electrolit neutru, bazat pe o soluție apoasă de NaCl în loc de acizi agresivi sau electroliți alcalini folosiți în mod obișnuit în scopul nanostructurării electrochimice a substraturilor semiconductoare. Au fost demonstrate posibilitățile de porosificare controlată a substraturilor de GaAs și CdSe prin corodarea anodică în soluție apoasă de NaCl. Ulterior s-a realizat formarea de straturi poroase uniforme și membrane poroase de InP pentru diverse aplicații, de ex., s-a demonstrat fabricarea non-litografică a nanotemplaturilor semiconductori pentru depunerea nanotuburilor metalice [4] și dezvoltarea senzorilor de gaze [5].

De menționat că benzile interzise ale semiconductoarelor InP, GaAs și CdSe au lărgimea de 1,3; 1,4 și 1,7 eV, respectiv, la temperatura de 300 K, ceea ce înseamnă că nanotemplaturile bazate pe aceste materiale sunt opace în domeniul vizibil al spectrului. În același timp, GaN având banda interzisă de 3,4 eV la 300 K este un material de perspectivă pentru fabricarea nanotemplaturilor conductoare transparente în întreg domeniul vizibil al spectrului. Un studiu recent al nanostructurării în soluții de HNO₃, HCl și NaCl a plachetelor de GaN crescute prin metoda HVPE a demonstrat că materialul GaN poate fi porosificat eficient și într-un electrolit de 3,5 M NaCl [6].

Demonstrarea mecanismului de depunere a metalului în salturi

Depunerea electrochimică a punctelor metalice se dovedește a fi una dintre cele mai eficiente metode, în special atunci când depunerea urmează a fi efectuată pe substraturi sau matrice semiconductoare care posedă conductivitate electrică. A fost demonstrată posibilitatea de a acoperi o suprafață extensivă inerentă structurilor poroase de GaP și InP cu un monostrat auto-asamblat de nanopuncte de Au prin depunere electrochimică în impulsuri [7].

Așa-numitul mecanism de „electrodepunere în salturi” a fost propus de autori pentru a explica depunerea unui monostrat de nanopuncte de aur pe structuri semiconductoare poroase. În ref. 7 autorii au folosit depunerea electrochimică în impulsuri a aurului și au stabilit că, după nucleație, fiecare nanoparticulă crește până la un diametru critic de aproximativ 20 nanometri, care este determinat de înălțimea barierei Schottky la interfața cu substratul semiconductor. Această valoare coroborează cu datele publicate anterior pentru electrodepunerea platinei pe plachete de n-InP, fiind o dovadă că înălțimea barierei Schottky depinde de mărimea punctelor de Pt [8]. Pe măsură ce diametrul punctelor metalice crește, înălțimea barierei de suprafață crește rapid până la valoarea limită Mott-Schottky de 1,1 eV care este atinsă la diametrul de aproximativ 23 nm. Ulterior, este inițiată formarea unei noi nanoparticule metalice, iar procesul de depunere continuă până când întreaga suprafață expusă la electrolit este acoperită de un monostrat de nanopuncte de aur auto-asamblate (v. figura 1 (a, b)).

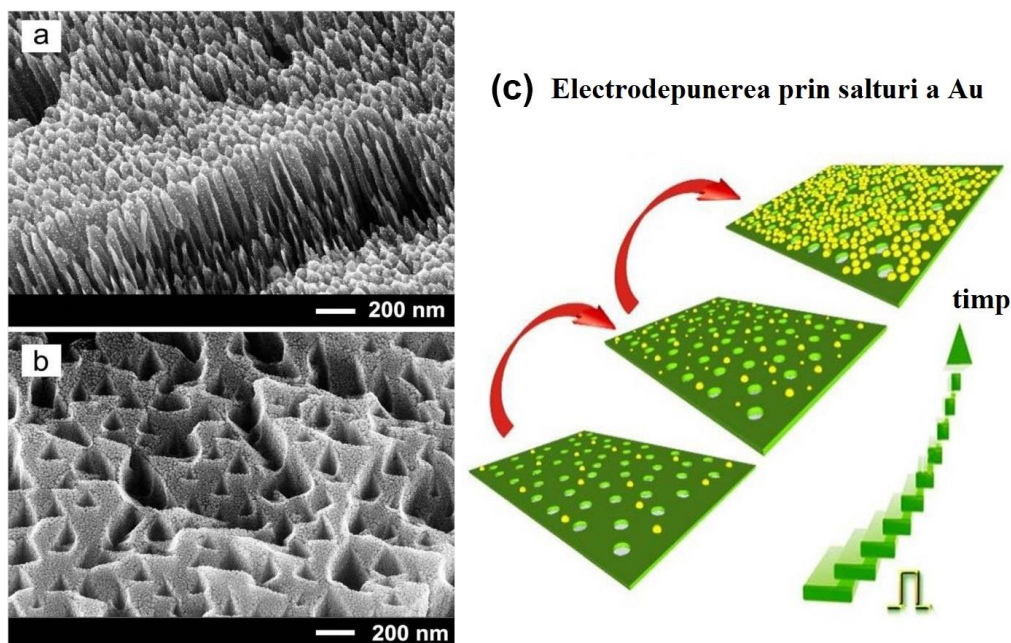


Fig.1. Imagini obținute cu ajutorul microscopului de scanare cu electroni (SEM) de pe GaP poros după depunerea electrochimică a punctelor de Au timp de 5 s (a) și 100 s (b) și ilustrația schematică a mecanismului de „electrodepunere în salturi” (c). *Reprodus cu permisiune din [7].*

În figura 1 (c) este reprezentat schematic mecanismul de „electrodepunere în salturi” (din engl. *hopping electrodeposition*). În faza inițială a depunerii, procesul de nucleație a punctelor de aur are loc odată cu creșterea treptată a mărimii acestora. Pe măsură ce diametrul nanoparticulei atinge valoarea de prag, apare o barieră Schottky, potențialul de barieră fiind orientat în sens opus tensiunii catodice aplicate. Astfel, potențialul local modificat „oprește” electrodepunerea în regiunea acestui punct. Pentru a menține procesul în desfășurare, sistemul inițiază nucleația de noi puncte. Cu alte cuvinte, electrodepunerea reprezintă un proces în salturi: depunerea aurului „sare” în alte zone de pe suprafață, îndată ce unul sau mai multe puncte ating diametrul de prag. Procesele de „stopare” și „salt” continuă până când întreaga suprafață expusă la electrolit este acoperită de un monostrat de puncte de Au auto-asamblate. S-a observat că după formarea monostratului auto-asamblat procesul de electrodepunere suplimentară a aurului este neuniform spațial și duce la depunerea de particule cu diametre relativ mari.

Depunerea electrochimică controlată: forma nanostructurilor

Prin mecanismul de „electrodepunere în salturi” descris mai sus, depunerea începe cu nucleația aleatorie a punctelor metalice, densitatea acestora crescând cu timpul. Contopirea punctelor învecinate conduce la formarea de structuri metalice care umplu spațiul liber din template.

De regulă, în calitate de template-uri pentru confecționarea nanofirelor se utilizează oxidul de aluminiu poros. Însă, dat fiind faptul că aceste nanotemplate-uri au o rezistență electrică înaltă (materialul este dielectric), ele au un rol pasiv în procesul de nanofabricare. După depunerea nanofirelor, template-ul dielectric este dizolvat. Autorii acestei lucrări au propus o altă abordare, și anume utilizarea de template-uri semiconductoare pentru depunerea nanofirelor și nanotuburilor metalice. Acestea din urmă reprezintă structuri mai importante decât nanofirele, deoarece adesea ele au proprietăți mult mai avansate grație peretelui ultrasubțire. Astfel, datorită conductibilității înalte a

nanotemplaturilor semiconductoare, au fost demonstrate matrice de nanofire și nanotuburi metalice încorporate în ele, cu depunerea uniformă a Pt pe suprafața interioară a porilor, oricare ar fi forma acestora (de exemplu, circulară, triunghiulară, patrulateră, cum ar fi porii din figura 2) [9].

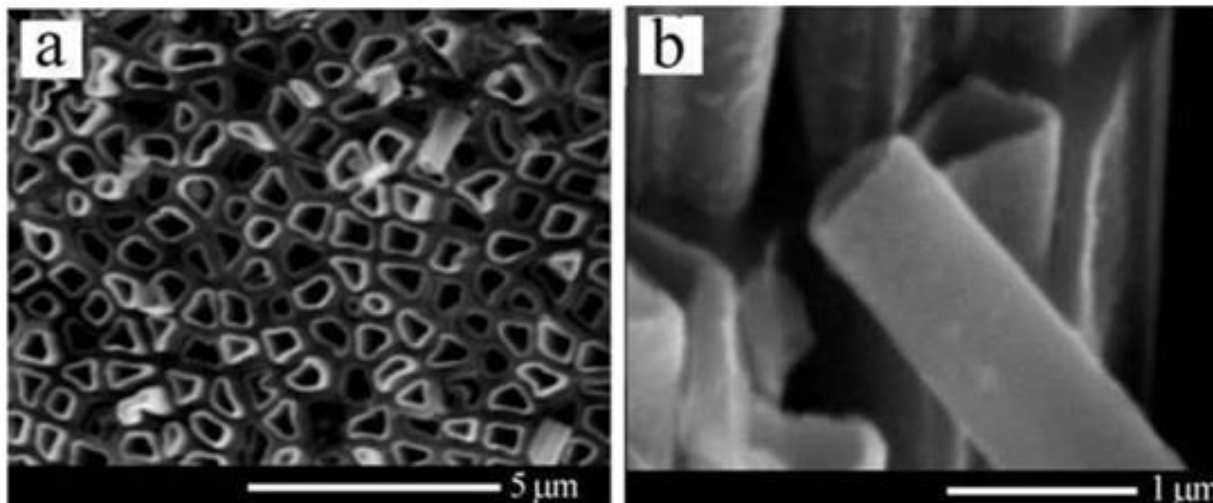


Fig. 2. Imagini SEM care demonstrează formarea structurilor tubulare de Pt în templatul de GaP cu forme complexe (a). Imaginea unui nanotub individual de Pt (b). *Reprodus cu permisiune din [9].*

Depunerea electrochimică controlată: poziționarea nanostructurilor

Actualmente, nanostructurile metalice joacă un rol important în multe aplicații, de ex. în nanoelectronică, plasmonică și nanofonică. În mod tradițional, nanopunctele metalice sunt obținute în soluții, iar poziționarea lor pe un cip rămâne o provocare.

Într-o lucrare anterioară [10] a fost propusă și demonstrată metoda de depunere controlată a nanopunctelor metalice pe direcții predeterminate prin folosirea unor tehnici cost-efective și accesibile. Prin multiple investigații s-a demonstrat că, în regimul de creștere a porilor în direcția liniilor de curent, porii se propagă în direcția perpendiculară pe suprafața cristalului anodizat, spre contactul electric din spate. Dacă, însă, o regiune a suprafeței probei este acoperită de fotorezist, liniile de curent deviază de la direcția obișnuită și se propagă sub fotorezist în direcție paralelă cu suprafața probei [11]. Respectiv, porii cresc sub fotorezist în direcția paralelă cu suprafața. Această particularitate asigură condiții pentru obținerea unor arhitecturi poroase spectaculoase, prin aplicarea de măști cu design diferit pe suprafața probei supuse corodării electrochimice. De exemplu, prin aplicarea unei măști fotolitografice ce constă din pătrate, așa cum este ilustrat în Figura 3a, este produsă o structură poroasă cu morfologia ilustrată în Figura 3b.

Dacă forma măștii deviază de la cea pătrată, unele colțuri fiind rotunjite, sau atunci când aderența măștii nu este ideală, propagarea porilor sub mască la aceste colțuri diferă de cea din colțul ascuțit, așa cum arată regiunea marcată cu asterisc în Figura 3b. O caracteristică importantă a porilor orientați de-a lungul liniilor de curent este incapacitatea acestora de a se intersecta. Între doi pori vecini (Figura 3c) rămâne un perete cu grosimea a două regiuni săracite de sarcină (2W). Prin urmare, atunci când porii se apropie unii de alții, ei se resping reciproc într-o manieră autocontrolată, ceea ce duce la cvasi-auto-ordonarea porilor, rezultând în formarea unor structuri de tipul fagurilor.

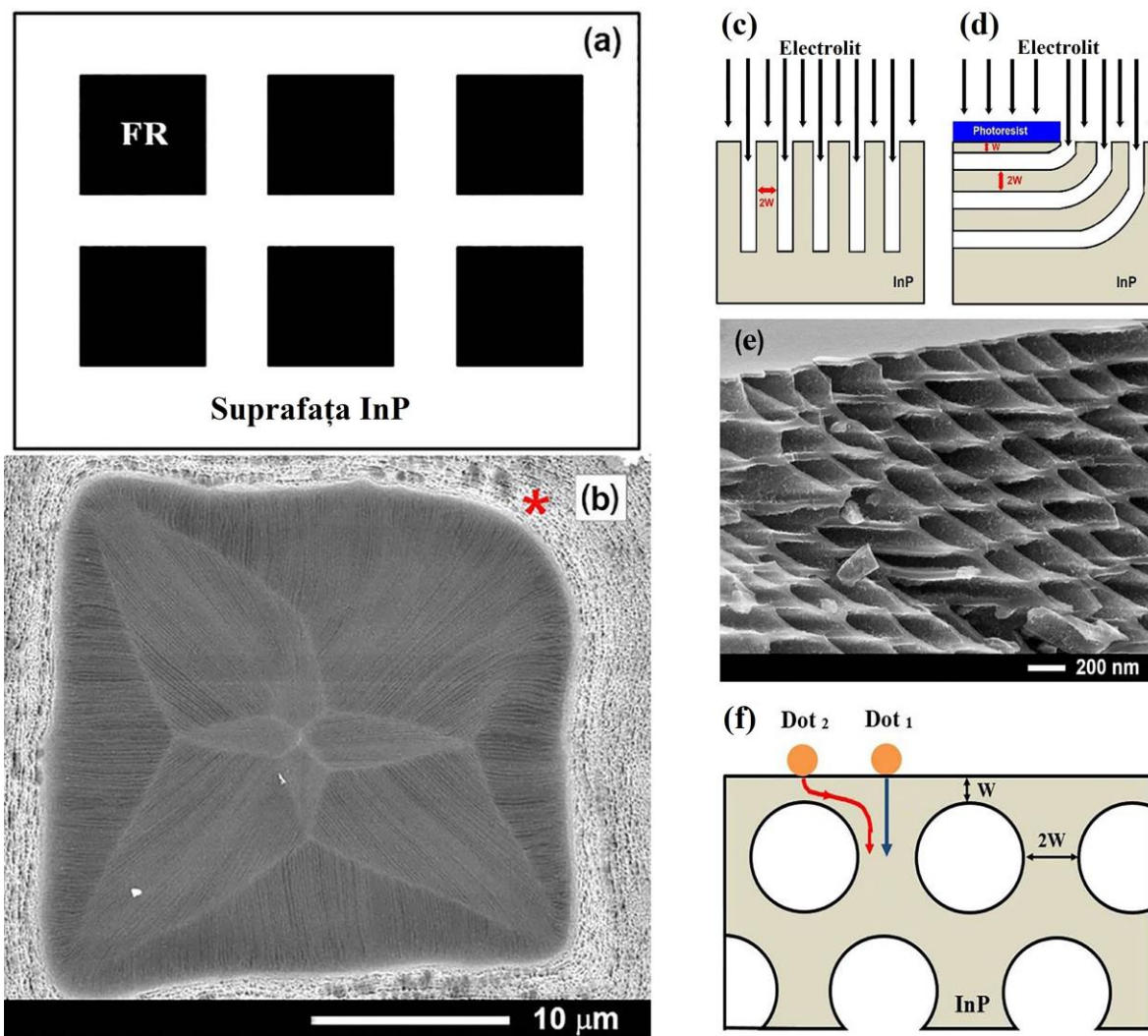


Fig. 3: (a) Reprezentarea schematică a design-ului măștii utilizate pentru anodizare; (b) Imaginea SEM a stratului InP poros de sub fotorezist, obținut după anodizare prin ferestre deschise în fotorezist; (c) Imaginea schematică a regiunilor de epuizare a suprafeței pentru anodizarea tradițională; (d) Abordarea cu pori paraleli cu suprafața implicând procesele fotolitografice; (e) Vedere în secțiune transversală a stratului de InP poros care demonstrează diferența de grosime a regiunilor de epuizare a suprafeței; (f) Schema depunerii electrochimice controlate de-a lungul direcțiilor predefinite.

Mecanismul de creștere a porilor paralel cu suprafața plachetei este ilustrat în Figura 3(d), în comparație cu creșterea obișnuită a porilor în direcția perpendiculară pe suprafața probei (Figura 3(c)). Așa cum s-a menționat mai sus, porii cresc perpendicular pe suprafața plachetei atunci când întreaga suprafață a cristalului este supusă anodizării, iar grosimea pereților porilor este egală cu $2W$. În ceea ce privește grosimea pereților pentru porii care cresc paralel cu suprafața probei, aceasta, de asemenea, este de $2W$, datorită celor două joncțiuni semiconductor/electrolit, cu excepția unui strat subțire sub fotorezist, a cărui grosime este de $1W$. Din imaginea SEM din Figura 3(e) se poate observa că stratul de la suprafață este de două ori mai subțire decât grosimea pereților porilor.

Pentru a explica depunerea controlată a metalului în direcția predefinită de pereții porilor, vom simula mecanismul de nucleație a punctelor metalice din punctul de vedere al locului potrivit. În

Figura 3(f) este prezentată schematic o bucată de strat poros în secțiune transversală și sunt analizate două posibilități pentru nucleația punctelor metalice [12]. În primul caz, nucleația *Dot 1* are loc pe spațiul dintre doi pori. Scheletul semiconductor se caracterizează printr-o conductibilitate electrică bună, astfel încât în timpul depunerii electrochimice curentul urmează lejer calea reprezentată cu linia albastră. Odată cu creșterea duratei de depunere electrochimică, punctele metalice cresc în diametru până la o mărime de prag, urmată de inițierea unui nou punct. Mecanismul de nucleație și creștere a punctelor de Au, denumit „electrodepunere în salturi”, a fost discutat în detaliu mai sus. Însă probabilitatea de nucleație *Dot 2* pe zona superioară a porului paralel cu suprafața este foarte mică, deoarece grosimea acestui strat este de două ori mai mică decât cea a scheletului semiconductor. Pentru nucleația *Dot 2*, curentul trebuie să parcurgă calea formată din scheletul semiconductor și cel mai rezistiv segment din această cale trece prin stratul subțire de suprafață (săgeata roșie din Figura 3f). Cercetările recente au demonstrat faptul că depunerea electrochimică se produce selectiv pe nanostructurile semiconductoare, în funcție de parametrii lor geometrici, în special de grosime [13].

Astfel, combinația dintre nanostructurarea electrochimică a substraturilor semiconductoare și depunerea electrochimică a metalelor reprezintă un instrument puternic pentru fabricarea de noi nanoarhitecturi hibride metal-semiconductor pentru diverse aplicații electronice și fotonice. Această abordare ar putea extinde aria potențialelor aplicații ale nanopunctelor și nanotuburilor metalice. Acestea ar putea fi utilizate pentru confecționarea cristalelor fotonice plasmonice, interconectărilor optoelectronice pe cip, senzorilor chimici și biologici cu principiul de funcționare bazat pe împrăștierea Raman amplificată de suprafață.

Depunerea electrochimică ca un instrument de estimare a conductibilității electrice a nanostructurilor

Dezvoltarea dispozitivelor bazate pe nanomateriale cum ar fi nanofire, nanotuburi, membrane, ș.a. necesită o înțelegere profundă a dinamicii purtătorilor de sarcină și a transportului în aceste structuri. Pentru înțelegerea acestor proprietăți, este necesară depunerea de contacte electrice la scală nanometrică. Cu toate acestea, măsurătorile pot fi influențate de artefacte generate de contactele electrice depuse pe nanoobiecte individuale.

În continuare, vom prezenta o metodă originală de estimare a conductivității electrice în nanostructuri 1D și 2D prin depunerea electrochimică în impulsuri a nanopunctelor metalice. Este cunoscut faptul că pentru depunerea electrochimică este necesară o conductivitate electrică bună a suprafețelor semiconductoare. Mai sus s-a menționat că conductivitatea electrică a pereților scheletului semiconductor poros este mai înaltă în comparație cu aceea a pereților nanotemplaturilor dielectrice (de exemplu, alumina poroasă, ș.a.), ceea ce asigură bune condiții pentru depunerea nanotuburilor pe suprafața interioară a porilor. O altă dovadă a unei bune conductivități electrice este depunerea uniformă a Pt pe suprafața interioară a porilor, indiferent de forma porilor (cum ar fi, de exemplu, porii de formă circulară, triunghiulară, etc.).

Esența metodei de estimare a conductibilității nanostructurilor semiconductoare în funcție de dimensiunile lor geometrice este mecanismul „electrodepuneri în salturi” discutat anterior. În Fig. 4a este reprezentată imaginea SEM a unui nanofir de n-InP și a mai multor nanocurelușe pe un substrat masiv de InP după depunerea electrochimică în impulsuri timp de 120 s. Se vede clar că suprafața nanofirului, după depunerea electrochimică a Au, este acoperită de un monostrat uniform de nanopuncte de aur și de unele particule de aur mai mari. Acest lucru este mai bine ilustrat în Fig. 4b. Se formează mai multe particule de Au mai mari, deoarece timpul de depunere este mai mare decât cel necesar depunerii unui singur monostrat de puncte de Au cu dimensiunea de 20 nm. Spre

deosebire de nanofire, suprafața nanocurelelor rămâne intactă, adică pe ele nu se produce depunerea electrochimică.

În Figura 4c se compară electrodepunerea aurului pe nanofire de InP și pe un nanoperete care, după grosime, reprezintă o nanostructură intermediară între nanofire și nanocurele. Grosimea nanoperetelui este mai mică decât diametrul nanofirelor, dar este mai mare decât grosimea unei nanocurelușe. Comparând depunerile de Au pe nanofire (imaginile SEM în Fig. 4b și 4c), se poate afirma că puține nanoparticule de Au mai mari sunt depuse pe monostratul de nanopuncte de Au în decurs de 120 s (Fig. 4b), în timp ce numărul de nanoparticule mari depuse pe nanofire crește semnificativ după depunerea timp de 300 s (Fig. 4c). De asemenea, în Fig. 4b se poate observa că densitatea nanoparticulelor mari de Au pe nanofire și pe substratul masiv de InP este aproape aceeași, ceea ce ne sugerează că conductivitatea electrică a nanofirelor este comparabilă cu cea a cristalelor semiconductoare masive. Spre deosebire de aceasta, suprafața nanoperetelui din Fig. 4c este acoperită doar parțial de nanopuncte de Au, adică un monostrat de nanopuncte de 20 nm de Au nu se formează complet pe suprafața nanoperetelui. Aceasta înseamnă că conductivitatea nanoperetilor are o valoare intermediară între cele ale nanofirului și nanocurelei.

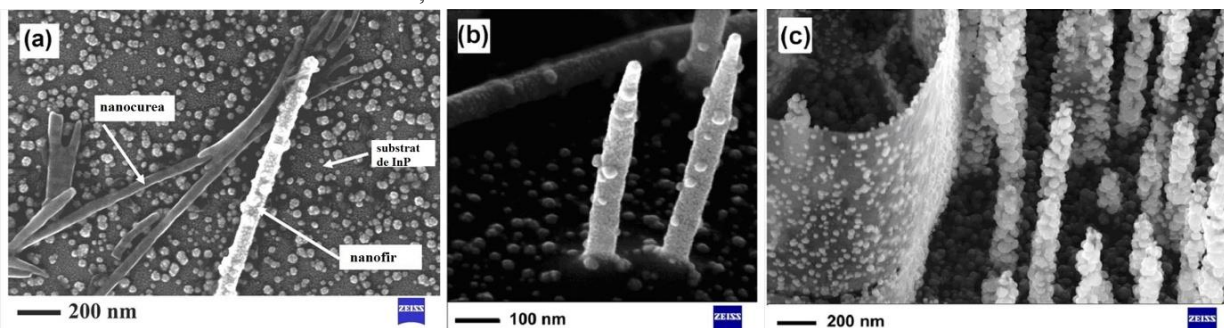


Fig. 4. (a) Imagine SEM a unui nanofir de n-InP și a mai multor nanocurele pe substrat masiv de InP după depunerea electrochimică în impulsuri timp de 120 s; (b) Imaginea mărită a câteva nanofire după depunerea electrochimică timp de 120 s; (c) vedere SEM a unui nanoperete și a mai multor nanofire după depunerea electrochimică timp de 300 s. Grosimea estimată a nanostructurilor este: nanofir – 50 nm; nanoperete – 10 nm; nanocurelușe – circa câțiva nanometri (*reprodus cu permisiune din* [13]).

Determinarea conductivității locale prin decapare electrochimică

Corodarea electrochimică a scos la lumină arhitecturi nanostructurate tridimensionale auto-organizate care au fost atribuite modulației spațiale a conductivității electrice, generate în timpul creșterii epitaxiale hidride din faza de vapori (HVPE) a GaN [14]. Figurile 5a,b ilustrează imaginile microscopului cu forță atomică (AFM) ale topografiei suprafețelor înregistrate de pe un substrat de GaN crescut prin metoda HVPE. Sunt observate regiuni circulare bine definite, care formează structuri asemănătoare cu inelele concentrice. Pentru a studia proprietățile electrice ale probei pe suprafață au fost efectuate măsurători cu ajutorul microscopiei de forță cu sonda Kelvin (KPFM), cunoscută și sub denumirea de microscopie a potențialului de suprafață (Figura 5c). Datorită corodării electrochimice și fotoelectrochimice, care sunt extrem de sensibile la dopajul local, adică la conductibilitatea locală, au fost dezvoltate arhitecturi nanostructurate 3D auto-organizate, inclusiv structuri hexagonale concentrice cvasi-ordonate, după cum sunt prezentate în Figura 5d, e. În timp ce cu ajutorul KPFM se poate cerceta doar suprafața, corodarea electrochimică permite studiul în volum al dopării cristalului.

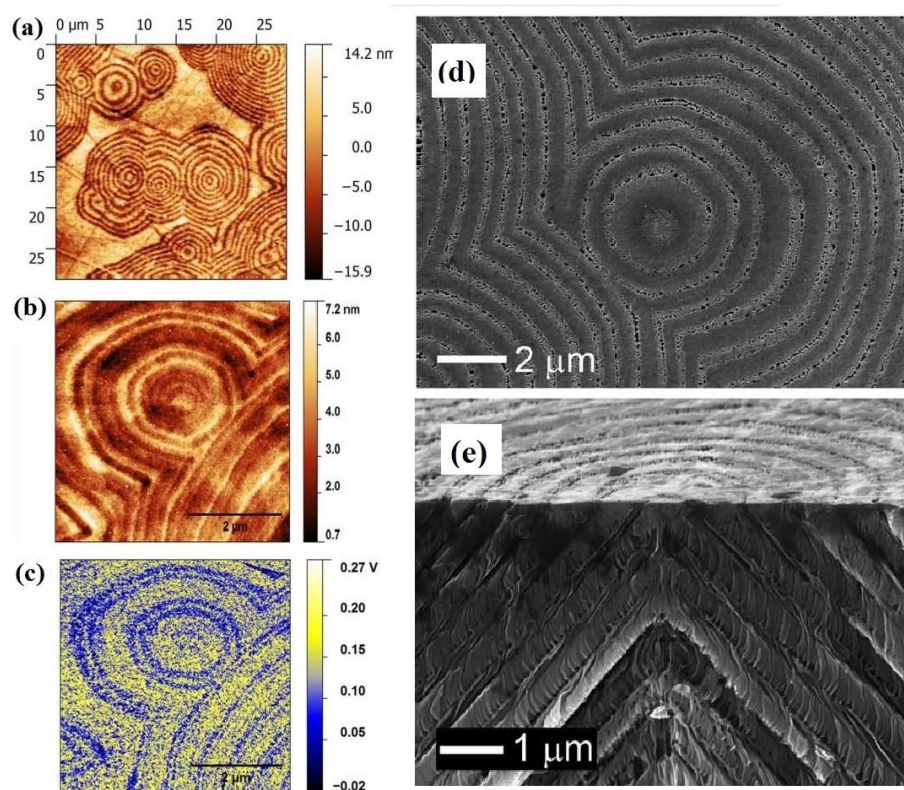


Fig. 5. Imagini AFM luate de pe suprafața unui substrat de GaN crescut HVPE (a, b). (c) Imaginea KPFM preluată de pe suprafața prezentată în (b). Imagini SEM ale probei de GaN supusă corodării electrochimice: vedere de sus a suprafeței (d) și vedere în secțiune transversală (e). *Reprodus cu permisiune din [14].*

Modularea conductibilității electrice a cristalelor de GaN în timpul creșterii HVPE a fost evidențiată și prin studiul depunerii electrochimice a aurului, guvernată de mecanismul „electrodepunerii prin salturi”. În timpul depunerii electrochimice a Au, ca și în cazul corodării electrochimice, curentul trece prin traseul electric cu rezistența cea mai mică. Astfel, optimizând experimental parametrii depunerii electrochimice, în special valoarea amplitudinii tensiunii impulsului, a fost demonstrată depunerea preponderentă a aurului anume pe regiunile cu conductibilitate mai înaltă, alcătuind structuri concentrice asemănătoare celor din Figura 6b. De menționat că regiunile cu conductibilitate diferită pot fi deslușite și cu ajutorul microscopului electronic, prin observarea contrastului diferit în imaginile SEM după cum este prezentat în Figura 6a.

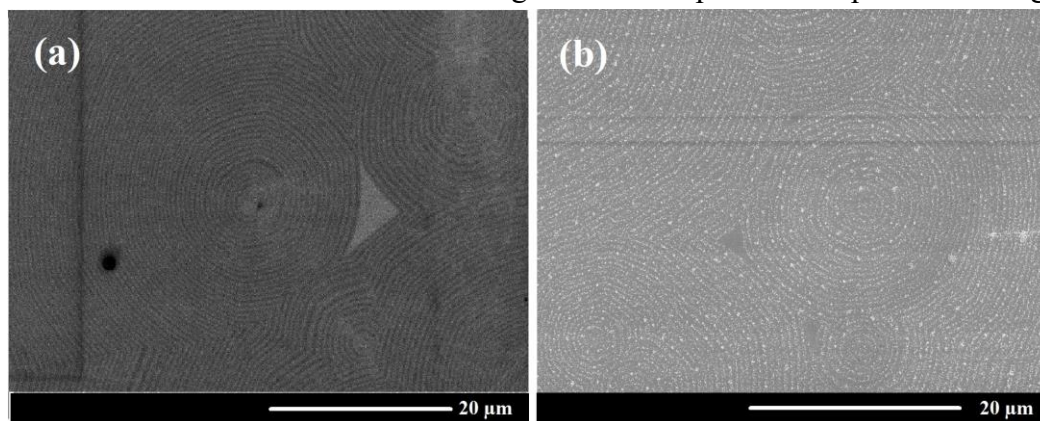


Fig. 6. Imagini SEM ale probei de GaN crescute HVPE înainte de depunerea electrochimică a Au (a) și după depunere (b).

Concluzii

Rezultatele acestui studiu demonstrează că în ultimul deceniu a fost efectuat un salt în dezvoltarea tehnologiilor electrochimice de obținere a nanomaterialelor. Un aspect destul de important constă în elaborarea „nanotehnologiilor verzi” prin înlocuirea electroliților în baza acizilor agresivi cu electroliți neutri pe bază de NaCl. Astfel, nanostructurarea electrochimică a suporturilor semiconductoare a devenit mai accesibilă și inofensivă pentru mediul ambiant.

Folosirea măștilor fotolitografice în procesul de corodare electrochimică permite controlul direcției de propagare a porilor, formând un joc al porilor în dependență de designul măștii fotolitografice.

Depunerea electrochimică a aurului s-a dovedit a fi un instrument eficient pentru evaluarea conductivității electrice a nanostructurilor de InP, fabricate prin corodarea electrochimică a cristalelor. Comparația depunerii electrochimice a metalelor pe nanofire și pe plăchete masive de InP ne sugerează că conductivitatea electrică a nanofirelor este similară cu cea a cristalelor masive. În același timp, comparația electrodepunerii în impulsuri a aurului pe nanofire și pe nanopereți arată că conductivitatea nanopereților este mult mai redusă decât cea a nanofirelor. Deoarece electrodepunerea metalelor pe nanocurelușe de InP nu are loc, se poate concluziona că nu există purtători de sarcină în nanocurelușe semiconductoare cu grosimea de câțiva nanometri. Mai mult decât atât, corodarea electrochimică sau depunerea electrochimică poate fi folosită ca o metodă cost-efectivă și accesibilă pentru punerea în evidență a fluctuațiilor dopării cristalelor semiconductoare de GaN în timpul creșterii HVPE.

Combinarea dintre nanostructurarea electrochimică a substraturilor semiconductoare și depunerea electrochimică a metalelor reprezintă un instrument puternic de fabricare de noi nanoarhitecturi hibride metal-semiconductor pentru diverse aplicații electronice și fotonice. Această abordare lărgeste considerabil aria potențialelor aplicații ale nanopunctelor și nanotuburilor metalice. Acestea ar putea fi utilizate pentru confecționarea de cristale fotonice plasmonice, interconectări optoelectronice pe cip, senzori chimici și biologici cu principiul de funcționare bazat pe împrăștierea Raman amplificată de suprafață.

Mulțumiri

Autorii aduc mulțumiri Ministerului Educației, Culturii și Cercetării pentru suportul financiar acordat în cadrul proiectului #20.80009.5007.20 „Nanoarhitecturi în bază de GaN și matrici tridimensionale din materiale biologice pentru aplicații în microfluidică și inginerie tisulară”.

Referințe bibliografice

1. M. Popova, V. Mordkovich, S. Perfilov, A. Kirichenko, B. Kulnitskiy, I. Perezhgin, V. Blank. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C60. Carbon, Vol. 76, pp. 250-256, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.075>
2. M. Paunovic and M. Schlesinger. Fundamentals of Electrochemical Deposition. New York: Wiley-Interscience. 1998.
3. I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, E. Monaico, E. Foca, and H. Föll. Pore etching in III-V and II-VI semiconductor compounds in neutral electrolyte. Solid-State Lett., Vol. 10, D127-D129, 2007. <https://doi.org/10.1149/1.2771076>
4. I. Tiginyanu, El. Monaico, Ed. Monaico. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope. Electrochemistry Communications, Vol. 10, pp. 731-734, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.029>
5. O. Volciuc, E. Monaico, M. Enachi, V.V. Ursaki, D. Pavlidis, V. Popa and I.M. Tiginyanu. Morphology, luminescence, and electrical resistance response to H₂ and CO gas exposure of porous InP membranes prepared by electrochemistry in a neutral electrolyte. Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 827-831, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.074>
6. Ed. Monaico, C. Moise, G. Mihai, V.V. Ursaki, K. Leistner, I.M. Tiginyanu, M. Enachescu, K. Nielsch. Towards Uniform Electrochemical Porosification of Bulk HVPE-Grown GaN. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 166, H3159-H3166, 2019. <https://doi.org/10.1149/2.0251905jes>
7. I.M. Tiginyanu, E. Monaico, K. Nielsch. Self-Assembled Monolayer of Au Nanodots Deposited on Porous Semiconductor Structures. ECS Electrochem Lett., Vol. 4 D8-D10, 2015. <https://doi.org/10.1149/2.0041504eel>
8. H. Hasegawa and T. Sato. Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III-V semiconductor nanostructures. Electrochim Acta, Vol. 50, pp. 3015-3027, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.066>
9. I. Tiginyanu, E. Monaico, V. Sergentu, A. Tiron, V. Ursaki. Metallized Porous GaP Templates for Electronic and Photonic Applications. ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol. 4, P57-P62, 2015. <https://doi.org/10.1149/2.0011503jss>
10. Eduard Monaico. Fabricarea nanostructurilor poroase pe bază de design. Fizica și tehnologiile moderne, Vol. 15, pp. 24 – 33, 2017
11. I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, E. Monaico, M. Enachi, V.V. Sergentu, G. Colibaba, D.D. Nedeoglo, A. Cojocaru, H. Föll. Quasi-Ordered Networks of Metal Nanotubes embedded in Semiconductor Matrices for Photonic Applications. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, Vol. 6, pp. 463-472, 2011. <https://doi.org/10.1166/jno.2011.1197>
12. E. Monaico, E.I. Monaico, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu and K. Nielsch. Electrochemical Deposition by Design of Metal Nanostructures. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, Vol. 55, pp. 367-372, 2019. <https://doi.org/10.3103/S1068375519040070>
13. E.V. Monaico, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, K. Nielsch, D. Balan, M. Prodana and M. Enachescu. Gold Electroplating as a Tool for Assessing the Conductivity of InP Nanostructures Fabricated by Anodic Etching of Crystalline Substrates. J. Electrochem. Soc., Vol. 164, pp. D179-D183, 2017. <https://doi.org/10.1149/2.1071704jes>
14. I. Tiginyanu, M.A. Stevens-Kalceff, A. Sarua, T. Braniste, E. Monaico, V. Popa, H.D. Andrade, J.O. Thomas, S. Raevschi, K. Schulte and R. Adelung. Self-Organized Three-Dimensional Nanostructured Architectures in Bulk GaN Generated by Spatial Modulation of Doping. ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol. 5, pp. 218-227, 2016. <https://doi.org/10.1149/2.0091605jss>

Prezentat la redacție: 24.11.2020; acceptat: 7.12.2020.

Articolul este depozitat în baza de date IBN:

https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_numar_revista/26/2138