

# NOI NANOMATERIALE ELECTRONICE MULTIFUNȚIONALE

Doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător **Lidia GHIMPU**  
Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii al AȘM

## NEW MULTIFUNCTIONAL ELECTRONIC NANOMATERIALS

**Summary.** In this paper, Radio Frequency magnetron sputtering is described as a cost-effective and rapid method for obtaining new nanomaterials (semiconductors, metal, metal oxides etc.). Various 1D–3D nanostructures with a high crystallinity are prepared and used to fabricate gas and pressure sensors based on them.

**Keywords:** nanostructures, nanolayers, RF magnetron sputtering, sensor, pressure, ZnO, metal oxides.

**Rezumat.** În lucrare este prezentată metoda depunerii RF magnetron ca o metodă cost-efectivă și rapidă de obținere a nanomaterialelor noi (semiconductoare, metalice, metal oxidice s.a.). Au fost preparate diferite nanostructuri 1D-3D cu o cristalinitate înaltă, în baza cărora au fost obținuți senzori de gaze și de presiune.

**Cuvinte-cheie:** nanostraturi, nanostructuri, depunere RF magnetron, senzor, presiune, ZnO, oxizi metalici.

## INTRODUCERE

Interesul cercetărilor actuale este centrat pe tehnologii cost-efective, care permit obținerea atât a structurilor sau nanostructurilor 1D și 2D, cât și 3D. În particular, depunerea fizică din faza de vapori (DFV) permite prepararea unor asemenea nanostructuri pentru utilizarea lor în optoelectronică, spintronică, senzorică s.a. Nanostructurile cvasi-unidimensionale de semiconductori, de oxizi, așa ca nanofire (NF), nanocoloane (NC), nanobare (NB) demonstrează o varietate de proprietăți fizice și chimice unice în comparație cu omologii lor masivi (monocristale sau policristale) [1, 2]. Datorită raportului unei suprafețe mari la volum și a unei lungimi Debye relativ mari în comparație cu dimensiunile lor, senzorii bazați pe NF și NB dovedesc performanțe senzoriale sau fotodetectoare pronunțate [3-4].

Un alt tip de materiale, studiate intens de cercetători, sunt materialele miez/inveliș bazate pe aerafit/aerogeluri cu proprietăți fizice selecte. Aerogelul din grafen reprezintă un material ultraușor, poros, cu un grad de porozitate peste 99%, format din rețele de grafen cu distribuție aleatorie, cu o densitate foarte scăzută ( $0,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho < 3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), capabil să absoarbă petrolul într-o cantitate ce depășește greutatea proprie de la două până la trei ordine-mărime. Aerogelurile din grafen sunt fabricate din soluții apoase liofilize de foi mari de oxid de grafen urmate de reducerea chimică în grafen cu vapori de hidrazină [5]. Aerogelul din grafen este deformabil la o solicitare mecanică aplicată, având un factor de compresie de 90 %, poate fi utilizat pentru dispozitive electronice flexibile și dopat cu nanoparticule de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , în cazurile în care este de-

formabil prin forțe magnetice. Grafenele sunt de asemenea foarte conductive. Aplicațiile aerogelurilor din grafen, bazate pe proprietățile fizice menționate mai sus, sunt orientate spre senzori de presiune joasă, baterii și punți biomedicale. O altă aplicație interesantă este ecranarea electromagnetică cu grafen ultraușor, pentru industria aeronautică și cea a automobilelor, care înlocuiește metalele grele utilizate în mod obișnuit pentru ecranare. În plus, senzorii atestă performanțe sporite atunci când sunt utilizate aerogelurile din grafen, eventual în combinație cu nanotuburile sau cu nanoparticulele de carbon [6].

În senzori, se întrebuintează oxizii metalici cu bandă interzisă largă, așa ca  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  etc. Din familia oxizilor de metal, oxidul de zinc și oxidul de titan sunt cei mai studiați compuși semiconductori, iar numărul publicațiilor dedicate acestor materiale se află într-o continuă creștere, mai ales cele legate de structuri cu dimensiuni reduse, cum ar fi nanodotele, NB, NC, nanotuburile, nanotetrapozii, nanomultipozii etc. Împreună cu aplicațiile industriale legate de proprietățile piezoelectrice ale oxidului de zinc,  $\text{ZnO}$  nanocristalin reprezintă un material promițător pentru o varietate de aplicații [7].  $\text{ZnO}$  și-a găsit și o utilizare importantă în practică, în domeniul aplicațiilor biomedicale, precum: bioimagine, biosensibilizare, efectul antimicrobian, stimularea sau inhibarea proceselor biologice în sistemele vii, de la celule singulare la organismul uman etc. [8]. Așadar, au fost aplicate diferite abordări în scopul formării arhitecturilor tridimensionale nano- $\text{ZnO}$  cu performanțe îmbunătățite sub aspect fotocatalitic, fotoelectric și gazo-senzorial, precum abordarea chimică, sinteza hidrotermală, electro-depunere, depunere chimică de vapori,

evaporare termică etc. În același context, voi descrie obținerea câtorva materiale calitative după structură prin depunerea RF magnetron, precum și voi analiza proprietățile fizice ale materialelor obținute.

### MATERIALE ȘI METODE

Materialul nanofibros de oxid de zinc a fost preparat urmând procedura respectivă: ținta metalică de Zn de o puritate de 99,96% a fost utilizată în calitate de sursă. Ca suport s-au folosit plăcuțele de sticlă acoperite preventiv cu un strat de 500 nm de SnO<sub>2</sub>, suporturile fiind inițial minuțios degresate în soluție chimică de (7 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> +10 ml H<sub>2</sub>O +100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), apoi bine spălate și fierte în apă distilată pentru a înlătura soluția chimică remanentă. Parametrii principali ai tehnicilor de depunere a magnetronului sunt curentul de descărcare, tensiunea, puterea nominală RF, presiunea gazului în camera de lucru și inducția magnetică, radio frecvența și concentrația gazelor.

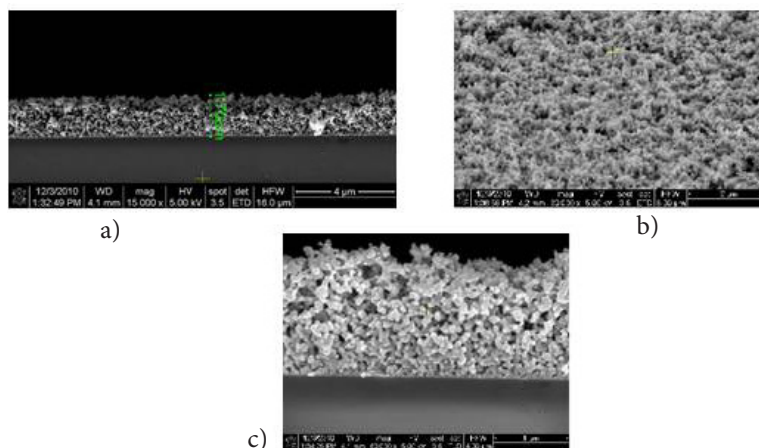
Imaginile SEM au fost examinate la un microscop electronic cu baleiaj Ultra 55 Zeiss FEG cu o tensiune de accelerație de 10 kV. Un detector de siliciu „Bruker Li-drift” a fost utilizat la analiza spectroscopiei de raze X cu dispersie (EDX) la 15 kV pentru elementele din nanofibre preparate. Analiza EDX a structurii nanofibre prezintă o compoziție stoichiometrică de ZnO (cu o precizie de 1%). Difracția razelor X (XRD) a fost colectată utilizând difractometrul Rigaku cu raze X (radiație CuKα (k = 1,54178 Å)) pentru condițiile de operare de 30 mA și 40 kV la o rată de scanare de 0,04/s la unghiul de 2θ de la 14-90°. Spectroscopia micro-Raman a fost efectuată pentru a examina proprietățile optice și structurale ale acestor nanofibre de ZnO. Probele au fost studiate prin utilizarea dispersiei Raman la temperatura camerei cu un sistem IR Horiba Jobin Yvon LabRam. Lungimea de undă cu valoarea de 632,8

nm a unui laser He-Ne a fost utilizată pentru excitare cu o putere mai mică de 5 mW la probă. Spectrul Raman a fost achiziționat la 20°C.

### REZULTATE ȘI DISCUȚII

Studiul morfologiei nanostructurii obținute demonstrează că nanofibrele de oxid de zinc depuse prin RF magnetron sunt relativ uniforme și prezintă variații de mărime mică (figura 1 a, b). Fibrele scurte sunt interconectate și formează o rețea poroasă continuă cu un diametru mediu de 100 nm (figura 1c).

Calitatea nanostructurilor obținute este certificată de măsurătorile XRD și distribuția Raman, care sunt demonstrate în figura 2. Figura 2a prezintă curbele măsurătorilor radiației cu raze X (XRD) ale probelor obținute, care este atribuită structurii cristaline a ZnO wurtzite bazată pe cardul JCPDS nr. 00-036-1451. Stratul nanofibros de ZnO este bine cristalizat și prezintă vârfuri de reflexie XRD detectate la unghiuri de 31,7°, 34,5°, 36,3°, sugerând o creștere de orientare nonpreferențială pe substrat. Intensitatea vârfurilor principale (100), (002) și (101) față de fundal demonstrează o puritate înaltă a fazei de ZnO hexagonal și o bună cristalinitate a probelor. Au fost determinate constantele rețelei  $a$  și  $c$ , ca având valori de:  $a = 0,325$  nm,  $c = 0,520$  nm. Parametrul rețelei  $d$  (002) în ZnO masiv este de aproximativ 2,602 Å, iar valoarea  $d$  (002) a nanofibrelor ZnO pe FTO este 2,600 Å. Toate reflecțiile Bragg observate sunt în bună concordanță cu grupul spațial wurtzite P63mc și sistemul hexagonal al cristalului. În figura 2b este prezentată curba spectrului Raman, care, după cum arată stratul de ZnO, indică o structură cristalină de o calitate înaltă, de tip wurtzite. Oxidul de zinc (wurtzite) aparține grupului spațial C6v (P63mc). Conform teoriei grupului, fononii optici centrali ai zonei au următoarele moduri de simetrie:  $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ .



**Figura 1.** Imaginile SEM ale nanostructurii fibroase de ZnO pentru diferite mărimi optice: a) 15 kx; b) 30kx; c) 60 kx

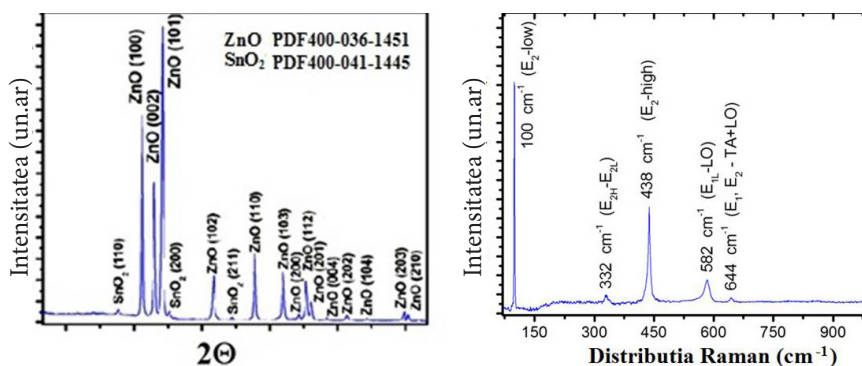


Figura 2. Spectre ale ZnO [10]: a) difractograma RDX; b) spectrul Raman

Modurile  $A_1 + E_1 + 2E_2$  Raman sunt activi, în timp ce fononii  $2B_1$  sunt „tăcuți”. Modul  $E_2$  cu frecvență joasă este asociat în principal cu vibrația nepolară a subrețelei zincului metalic, în timp ce modul  $E_2$  de înaltă frecvență implică predominant deplasările atomilor de oxigen mai „ușori”. Modurile  $A_1$  și  $E_1$  sunt împărțite în componente optice longitudinale (LO) și optice transversale (TO).

Modurile fonon active sunt identificate clar în figura 2a. Vârful la  $332 \text{ cm}^{-1}$  este atribuit proceselor Raman de ordinul doi care implică fononi acustici. Există mai mulți indici ai calității înalte a nanofibrelor cristaline obținute: vârful ascuțit și puternic corespunzător modului  $E_2$  (înalt) de frecvență înaltă are o lățime a liniei de aproximativ  $7 \text{ cm}^{-1}$ , în timp ce lățimea liniei de vârf corespunzătoare modului  $E_2$  de frecvență joasă este de aproximativ  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Aceste valori sunt comparabile cu valorile raportate pentru cristalele masive de înaltă calitate ale ZnO, iar poziția vârfului  $E_2$  de frecvență înaltă corespunde frecvenței fononice a unui cristal ZnO masiv [9-10] ce indică lipsa tensiunilor mecanice în stratul nanofibros.

Totalitatea nanomaterialelor hibride, sub forma combinației mai multor componente dotate cu diferite caracteristici nanometrice individuale, sunt cele mai promițătoare din punctul de vedere al aplicării lor în diferite domenii, deoarece în formă hibridă majoritatea proprietăților dorite sunt acumulate împreună, adesea rezultând în apariția de noi caracteristici [11-14]. Datorită proprietăților multifuncționale, materialele hibride au avantaje în diverse domenii de aplicații [11,12-17]. În ce privește viitorul potențialului tehnologic, sunt lansate multe strategii noi pentru fabricarea diferitor nanomateriale hibride și, în consecință, cu o investigație continuă. Fabricarea structurilor hibride utilizând metoda depunerii RF magnetron a făcut posibilă obținerea unui șir de astfel de materiale, care posedă proprietăți fizice avantajoase pentru a fi întrebuințate în senzori.

Din șirul de astfel de arhitecturi vor fi prezentate două arhitecturi structurale formate din: aerografite/ZnO nanocristalin (AG/ZnO), ca urmare a depune-

rii de oxid de zinc pe tetrapozii flexibili de aerografite prin metoda depunerii RF magnetron și care demonstrează că acest nanomaterial hibrid oferă perspective tehnologice semnificative în ceea ce privește proprietățile optice, cum ar fi emisia de lumină, foto-detectia de bandă largă și împrăștierea puternică a luminii. Printre alte materiale se numără aerogelul acoperit cu oxid de staniu și nitrura de galiu ca buni candidați pentru senzori de presiune.

Figura 3a ilustrează schematic un microtetrapod individual de aerografite înainte și după depunerea tetrapozilor nanometrici de ZnO [18], iar figura 3 (b, c) prezintă morfologia aerografitelui și a nanomaterialelor miez/înveliș aerografite/ZnO. Aerografitul constituie o rețea 3D foarte ușoară, extrem de poroasă, flexibilă, bazată pe grafite, construită din bare interconectate de tuburi de grafite cu dimensiuni de micrometru și o grosime nanoscopică ( $\sim 15 \text{ nm}$ ).

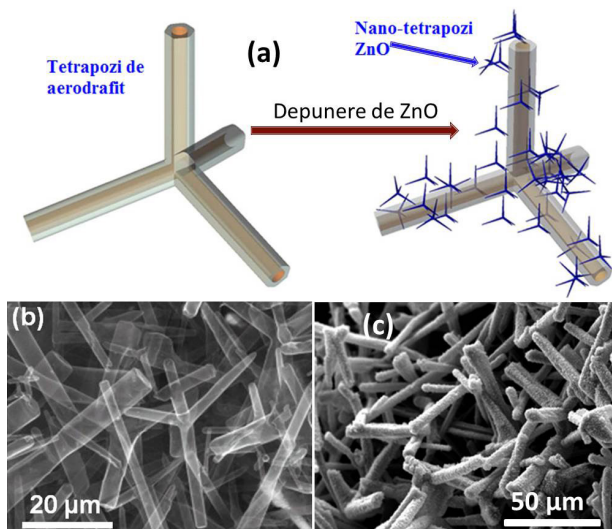
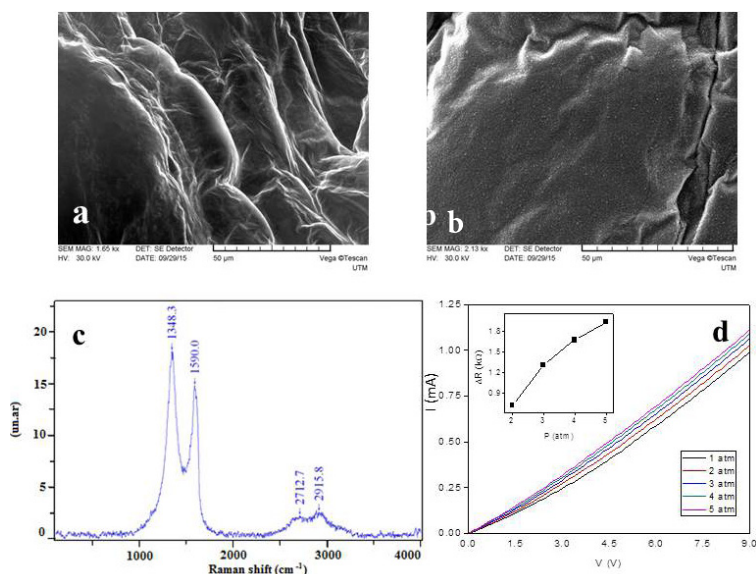


Figura 3. Aerografitul (AG) tetradodic nano- și microtubular ca material universal pentru creșterea materialelor hibride: a) depunerea schematică a nanotetrapozilor de ZnO (ZnO-nT) pe (AG) folosind un procedeu de depunere într-un singur pas [18]; b), c) imagini SEM tipice care demonstrează morfologiile aerografitelui tubular înainte și după depunere cu nanostructuri de ZnO



**Figura 4.** a) morfologia de suprafață a aerogelului [19]; b) morfologia aerogelului acoperit cu nanoparticule de  $\text{SnO}_2$ ; c) spectrul Raman al aerogelului grafenic; d) caracteristica curent-tensiune aerogel/nanocompozit de  $\text{SnO}_2$  cu grosimea stratului de 250 nm

Astfel, cercetările demonstrează că nanomaterialele hibride AG/ZnO cu diferite morfologii de ZnO, adică de la nanocrystalite până la nanotetrapozi pe aerograf, pot fi fabricate cu ușurință prin depunerea controlată a ZnO într-o tehnologie simplă și cost-efectivă. Timpul de depunere permite de asemenea modificarea controlată a proprietăților de emisie a luminii arhitecturii hibride, evidențiate prin investigațiile detaliate ale catodoluminescenței [18]. Prin urmare, din punct de vedere tehnologic, strategia propusă oferă o metodă rentabilă pentru fabricarea nano- și microstructurilor de ZnO cu brațul tetrapozilor sub 100 nm.

Structurile hibride bazate pe aerogelul grafitic, formate din nanostraturi semiconductoare și materialele oxidice depuse prin metoda descrisă sunt: Aerogel/ZnO, aerogel/GaN, aerogel/ $\text{SnO}_2$  ș.a. De exemplu: în figura 4 (a, b) este reprezentată morfologia suprafeței aerogelului și a nanostratului de  $\text{SnO}_2$  – respectiv. Figura 4 (c, d) reproduce curbele împrăstierii Raman și dependenței curent-tensiune a nanostratului de  $\text{SnO}_2$  depus pe aerogel. După cum se vede din figura 4 (d), materialul  $\text{SnO}_2$ /aerogel poate detecta presiuni mai mari de 1 atm. Dependența schimbării rezistenței  $\Delta R = |R - R_{1\text{atm}}|$  în funcție de presiune (vezi inserarea din figura 4b) este uniformă și  $\Delta R$  variază mult cu presiunea. Acest fapt se datorează comportamentului piezoelectric al  $\text{SnO}_2$ , care sporește semnificativ proprietățile de detectare a presiunii de către aerogelul de grafen la presiuni ridicate. Așadar, definind sensibilitatea ca  $S = (\Delta R/R_{1\text{atm}})/\Delta P$ , obținem o sensibilitate medie pentru tensiunea de 5V la o presiune de  $5,6 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1}$ , pentru nanocompozitul  $\text{SnO}_2$ /aerogel cu grosimea de 250 nm pentru  $\text{SnO}_2$ . Deoarece nu există rapoarte pri-

vind senzorii de presiune pe materiale grafenice cu o sensibilitate mai mare la presiunea de 100 kPa, valorile date de sensibilitate pot fi comparate doar cu cele ale membranelor suspendate de grafen. Acest ultim sensor are o sensibilitate de  $2,6 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1}$  la presiuni mari [20], cel puțin cu un ordin mai mic decât cel obținut al nanocompozitelor  $\text{SnO}_2$ /aerogel. Astfel, prin metoda descrisă au fost obținuți senzori de presiune în baza nanostructurilor de GaN,  $\text{SnO}_2$  și ZnO cu o greutate de aproximativ 500  $\mu\text{g}$ , flexibili, ultraușori și cu o reacție bună [19].

## CONCLUZII

Au fost obținute noi materiale nanometrice și hibride de o calitate înaltă prin metoda depunerii RF magnetron, aceasta dovedindu-se a fi o metodă rapidă, cost-efectivă și accesibilă pentru o serie largă de materiale. Metoda permite obținerea unei game variate de nanomateriale și nanostructuri multifuncționale, de la nanoparticule până la tetrapozi sau nanofibre și nanocoloane calitative după structura cristalină pentru utilizarea lor în diferite domenii ale electronicii, precum și pentru crearea nano- și microdispozitivelor.

**NOTĂ:** Lucrarea a fost realizată în cadrul proiectului instituțional 15.817.02.08A „Materiale nanostructurate cu bandă interzisă largă pentru dispozitive optoelectronice și plasmonice”, finanțat de către AȘM.

**Mulțumiri:** Aduc sincere mulțumiri academicienului Ion Tighineanu pentru susținerea cercetărilor, îndrumările și dezbaterile rezultatelor științifice obținute în cadrul Laboratorului „Nanotehnologii” al ILEN „Dumitru Ghițu”.

## BIBLIOGRAFIE

1. Luo Q., Wang L.S., Guo H.Z., Lin K.Q., Y. Chen G.H. Yue, Peng D.L. Blue luminescence from Ce-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. In: J. Appl Phys A (2012) 108:239-245.
2. Bie Y.-Q., Liao Z.-M., Zhang H.-Z., Li G.-R., Ye Y., Zhou Y.-B., Xu J., Qin Z.-X., Dai L., Yu D.-P. Self-powered, ultrafast, visible-blind UV detection and opticalogical operation based on ZnO/GaN nanoscale p-n junctions. Adv. Mater. 23, 649-653 (2011).
3. Lupan O., Chow L., Pauporté T., Ono L., Roldan Cu-enya B., Chai G. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor. Sens. Actuators B 173, 772-780 (2012).
4. Hu L., Yan J, Liao M., Wu L., Fang X. Ultrahigh external quantum efficiency from thin SnO<sub>2</sub> nanowire ultraviolet photodetectors. Small 7 (2011) 1012-1017.
5. Sun H., Xu Z. and Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. Adv. Mater. 25 2554-60 (2013).
6. Liua X., Sunb J. and Zhanga X. Novel 3D graphene aerogel-ZnO composites as efficient detection for NO<sub>2</sub> at room temperature. Sensors Actuators B 211, 220-226 (2015).
7. Tiwari A. & Snure M. Synthesis and Characterization of ZnO Nano-plant-like Electrodes. J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 3981-3987 (2008).
8. Chen Y., Tse W. H., Chen L. & Zhang J. Ag Nanoparticles-decorated ZnO Nanorod Array on a Mechanical Flexible Substrate with Enhanced Optical and Antimicrobial Properties. Nanoscale Res. Lett. 10, 1-8 (2015).
9. Lupan O., Guérin V.M., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Chow L., Heinrich H., Pauporté T., J. Photochem. Photobiol. A 211, 65 (2010).
10. Lupan O., Guérin V. M., Ghimpu L., Tiginyanu I.M., T. Pauporté. Nanofibrous-like ZnO Layers Deposited by Magnetron Sputtering and Their Integration in Dye-Sensitized Solar Cells. In: Journal Chemical Physics Letters, 550, 2012, p. 125-129.
11. Fahmi A., Pietsch T., Mendoza, C. & Cheval N. Functional Hybrid Materials. Mater. Today 12, 44-50 (2009).
12. Wang X., Chen X., Thomas A., Fu X. & Antonietti M. Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic - Metal Hybrid Material. Adv. Mater. 21, 1609-1612 (2009).
13. Fan Z. et al. A Three Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors. Adv. Mater. 22, 3723-3728 (2010).
14. Sanchez C., Belleville P., Popall M. & Nicole L. Applications of Advanced Hybrid Organic-inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market. Chem. Soc. Rev. 40, 696-753 (2011).
15. Parlak O., Turner A. P. & Tiwari A. On/Off-Switchable Zipper-Like Bioelectronics on a Graphene Interface. Adv. Mater. 26, 482-486 (2014).
16. Tian K., Alex S., Siegel G. & Tiwari A. Enzymatic Glucose Sensor based on Au Nanoparticle and Plant-like ZnO Film Modified Electrode. Mater. Sci. Eng. C 46, 548-552 (2015).
17. Sharma D. et al. Studies on Bacterial Proteins Corona Interaction with Saponin Imprinted ZnO Nanohoneycombs and Their Toxic Responses. ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 23848-23856 (2015).
18. Tiginyanu I., Ghimpu Lidia, Gröttrup J., Postolache V., Mecklenburg M, Stevens-Kalceff Marion A., Ursaki V., Payami N., Feidenhansl R., Schulte K., Adelung R. & Kumar Mishra Y. Strong light scattering and broadband (UV to IR) photoabsorption in stretchable 3D hybrid architectures based on Aerographite decorated by ZnO nanocrystallites. Scientific Reports 6, 32913 (2016).
19. Dragoman M., Ghimpu Lidia, Obreja C., Dinescu A., Plesco Irina, Dragoman Daniela, Braniste T. and Tiginyanu I. Ultra-lightweight pressure sensor based on graphene aerogel decorated with piezoelectric nanocrystalline films. Nanotechnology 27, 475203 (2016).
20. Smith A. D. et al. Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes. Nano Lett., 2013, 13 (7), p. 3237-3242.



Vladimir Palamarcu. *Adolescentă*, 1991, ulei, pânză, 100 × 80 cm