

OBȚINEREA ȘI STUDIUL STRATURILOR DE OXID DE ZINC PRIN CORODAREA ELECTROCHIMICĂ A FOLIILOR DE ZINC

Cătălin CRECIUNEL^{1,2*}

¹Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor (CNSTM), Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

²Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală (DMIB), grupa MN-191, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică (FCIM), Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

*Autorul corespondent: Cătălin CRECIUNEL, e-mail creciunel.catalin@mib.utm.md

Coordonator științific: Dr. Conf. Eduard MONAICO, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

Rezumat. A fost obținute straturi subțiri de oxid de zinc utilizând corodarea electrochimică fiind o metodă simplă, rapidă și eficientă prin care se poate obține diferite structuri. A fost studiată influența naturii și concentrației electrolitului, tensiunii de anodizare asupra morfologiei straturilor de ZnO. După procesul de anodizare, a fost stabilit că cea mai eficientă soluție sa demonstrat a fi anodizarea în NaOH. A fost optimizat potențialul de anodizare aplicat prin studiul morfologiei cu ajutorul microscopului electronic.

Cuvinte cheie: Anodizare, oxid de zinc, fotoluminescență, nanostructurare, strat poros.

Introducere

În prezent oxidul de zinc (ZnO) este un material utilizat la scară largă în electronică datorită proprietăților sale unice [1–3]. În dispozitivele electronice, este adesea folosit ca material semiconductor pentru diverse aplicații, inclusiv:

- Celule solare: ZnO este un absorbant eficient de lumină și are o bandă interzisă largă, ceea ce îl face potrivit pentru utilizarea în dispozitive fotovoltaice [4–6].
- Tranzistoare: ZnO poate fi folosit ca material în calitate de canal pentru tranzistoarele cu efect de câmp (TEC), care sunt utilizate pe scară largă în circuitele digitale și analogice [7,8].
- Diode emițătoare de lumină (LED): ZnO este adesea folosit ca substrat pentru fabricarea LED-urilor, oferind stabilitate mecanică și conductivitate electrică structurii LED [9].
- Senzori de gaz: ZnO are o sensibilitate ridicată la diferite gaze, ceea ce îl face un material popular pentru dispozitivele de detectare a gazelor [10].

Metodele de obținere a oxidului de zinc la scară nanometrică sunt sistematizate în articolele de sinteză [1,5,11,12]. Majoritatea metodelor necesită temperaturi ridicate pentru a obține structuri de o calitate înaltă. Un exemplu potrivit ar fi transformarea ZnSe poros în ZnO la tratament termic la 900 °C [13]. A fost raportată recent nanostructurarea ZnO prin corodarea cristalelor masive de ZnO ce rezultă în morfologii diferite [14].

O metodă alternativă, la temperatura camerei poate servi corodarea electrochimică (CE) a foliilor de Zn [15]. CE a materialelor semiconductoare a demonstrat că se pot obține diferite morfologii, în dependență de materialul utilizat, natura electrolitului, tensiunea aplicată, etc [16].

Materiale și metode utilizate

Pentru procesul de corodare electrochimică au fost folosite folii de Zn cu puritatea de 99,9 %, grosimea de 0,25 mm procurate de la Sigma-Aldrich. Pentru a obține oxidul de zinc am utilizat mai multe concentrații și soluții. Ca electroliti de studiu au fost alese două soluții în bază de NaOH și alta în bază de NaHCO₃ dizolvate în apă distilată, concentrația fiind variată de la 0,1 M până la 0,5 M. Procesul de anodizare poate decurge în două forme, potențiosstatic sau galvanostatic (la tensiune constantă sau la curenți constanți).

Standul de anodizare constă din vasul în care se află soluția, un electrod din platină scufundat în soluție, un alt electrod conectat la probă conform Figurii 1, dirijate la o sursă de tensiune reglabilă Keithley 2400 conectată la calculator. Electrolițul a fost agitat cu ajutorul mesei cu magneți, rotind bagheta din teflon cu miez metalic ce se află în vasul cu soluție.

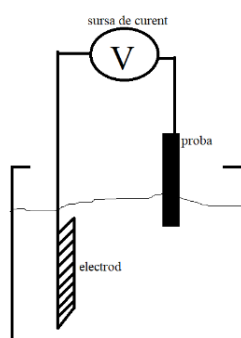


Figura 1. Schema procesului de anodizare

Rezultate și discuții

Pentru a optimiza procesul de corodare în soluțiile pregătite, probele au fost supuse măsurării curbelor de polarizare, prin măsurarea curentului în dependență de tensiunea aplicată prezentate în Figura 2. Concentrația electrolițului introduce schimbări majore în procesul de nanostructurare după cum se observă din compararea imaginilor din Figura 2a și 2b. La concentrația de 0,1 M NaOH curba de polarizare la 20 V nu diferă mult după formă de Figura 2a, spre deosebire de cazul măririi concentrației la 0,2 M NaOH. La așa concentrație a electrolițului se observă că la mărirea tensiunii de la 0 până la aproximativ 15 V are loc mărirea exponențială a curentului, la parcurgerea inversă, adică micșorarea tensiunii se observă că curentul are valori mult mai mici, indicând o oxidare puternică a foliei de Zn (vezi Figura 2b). În continuare se va examina concentrația de 0,1 M NaOH rezultând în formarea mai uniformă a oxidului.

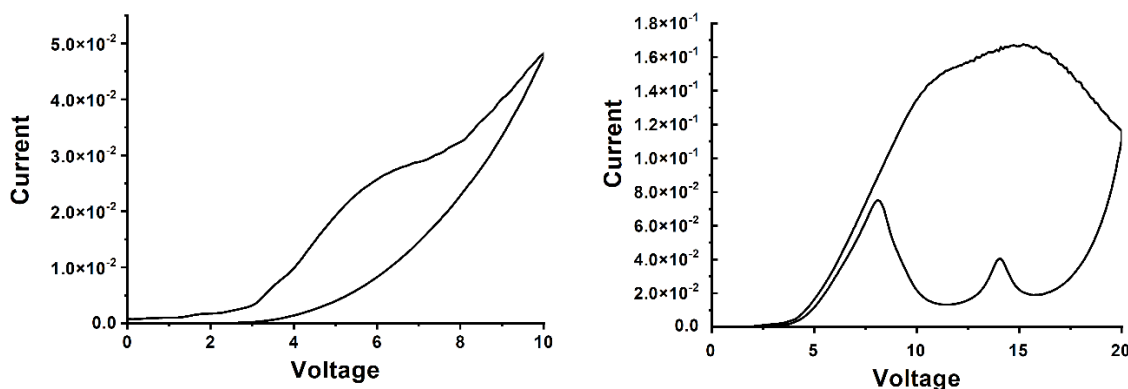


Figura 2. Curba de polarizare cu mărirea tensiunii și revenire la zero pentru folia de Zn în NaOH cu concentrația de 0,1 M (a) și 0,2 M (b)

Un alt parametru important studiat reprezintă tensiunea de anodizare aplicată. În Figura 3 sunt prezentate rezultatele investigațiilor cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM) VEGA Tescan 5130 MM a straturilor de ZnO formate la tensiuni diferite. Un interes prezintă probele obținute la tensiuni mai mici (10V - 20V) reprezentând o structură mai uniformă și nanostructurată similar imaginii prezentate în Figura 3c. Cu mărirea tensiunii de anodizare se observă formarea stratului cu multe fisuri și fără o uniformitate. De menționat că foliile inițiale prezintă unele regiuni cu adâncituri probabil de la procesul de poleire mecanică a foliilor.

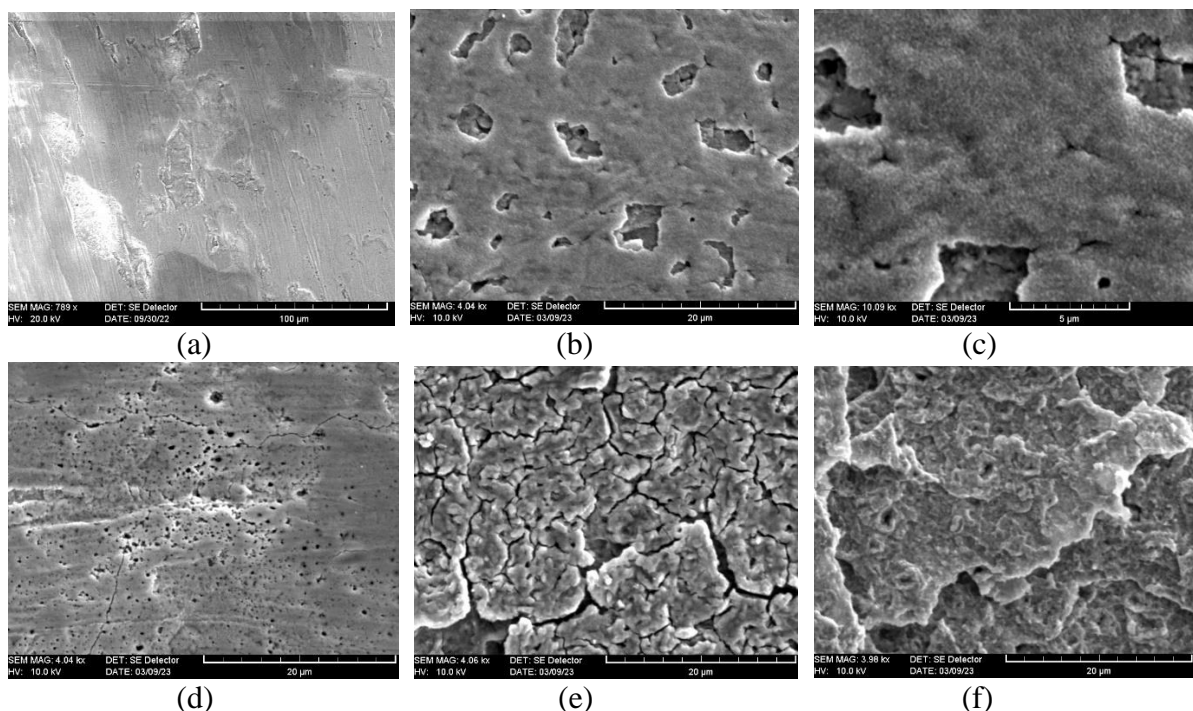


Figura 3. Imaginile SEM a foliei inițiale de Zn (a) și a foliilor supuse corodării electrochimice în 0,1 M NaOH timp e 30 min la tensiunea de 10 V (b,c), 20 V (d), 30 V (e) și 40 V (f)

Spectrele fotoluminescenței au fost măsurate la temperatura camerei cu ajutorul monocromatorului MDR2 cu rețea de difracție 1200 linii/mm. Pentru excitare a fost folosit laserul de He-Cd cu linia laser 325 nm. Rezoluția alcătuiește 0,5 meV. În spectrele de luminiscentă ale probelor de oxid de zinc obținute prin corodarea foliei de zinc la tensiunea de 10 V și 20 V, se observă două caracteristici: o linie verde la aproximativ 2.4 eV și o linie ultravioletă la aproximativ 3.3 eV (Figura 4).

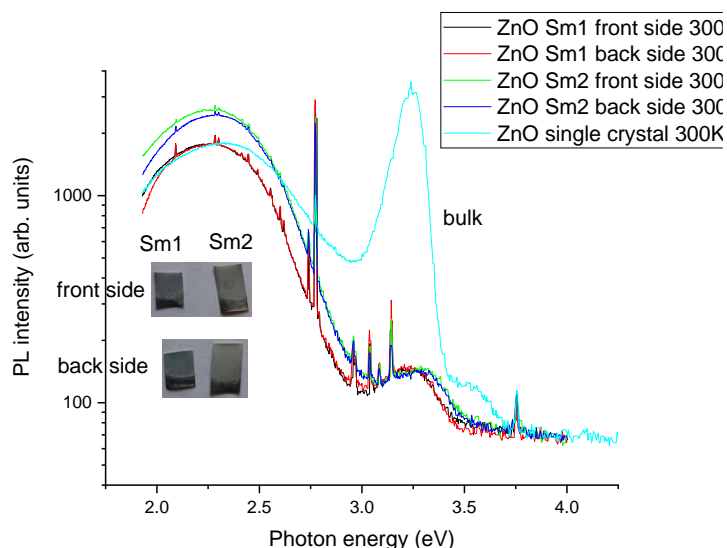


Figura 4. Spectre de fotoluminescență măsurate la temperatura camerei a probelor corodate (folie de zinc) și monocristal de oxid de zinc (curbă albastră). Insert prezintă imaginile foto ale probelor

Linia verde este legată de defecte intrinseci ale materialului (vacanțe de oxigen și zinc interstițial [2,17]), în timp ce linia ultravioletă este legată de luminescența fundamentală. Pentru comparație, în Figura 4 este prezentat spectrul de oxid de zinc monocristal măsurat în aceleași condiții

ca și probele corodate. Se poate observa că luminescența fundamentală este mai pronunțată în spectrele monocristalului (curba bulk) decât în probele corodate. Acest lucru poate fi explicat prin formarea unui strat foarte subțire timp de 30 min de corodare. La moment au fost formate straturi la corodare timp de 2 ore ce vor fi supuse investigațiilor ulterioare.

Concluzii

A fost optimizată concentrația electrolitului și tensiunea de anodizare fiind e 0,1 M NaOH și respectiv 10 V – 20 V. Din soluțiile utilizate cel mai stabil este NaOH formând un strat solid cu o adeziune bună, soluția de NaHCO₃, s-a obținut cu o structură mult mai poroasă însă în lipsa unei adeziuni bune de substrat, nu a putut fi cercetat. Spectrele de fotoluminescență măsurate demonstrează posibilitatea obținerii oxidului de zinc prin metoda anodizării, fiind necesară mărirea duratei anodizării pentru producerea straturilor mai groase. Spectrele prelevate pe diferite părți ale aceleiași probe sunt identice, ceea ce indică omogenitatea nanostructurilor de oxid de zinc rezultate pe suprafața foliei de zinc.

Mulțumiri

Autorul aduce mulțumiri conducătorului științific, domnului Dr. conf. Eduard MONAICO și domnului Dr. Victor ZALAMI. Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului bilateral cu cifrul 22.80013.5007.4BL.

Referințe

1. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A. JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, **2014**, 7, pp.2833–2881, doi:10.3390/ma7042833.
2. KLINGSHIRN, C.F. MEYER, B.K. WAAG, A. HOFFMANN, A. GEURTS, J. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer Series in Materials Science Springer: Berlin, Heidelberg, 2010, Vol. 120, ISBN 978-3-642-10576-0.
3. SHARMA, D.K. SHUKLA, S. SHARMA, K. K. KUMAR, V. A. Review on ZnO: Fundamental Properties and Applications. *Materials Today: Proceedings*, **2022**, 49, pp.3028–3035, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.238.
4. WIBOWO, A. AGUNG MARSUDI, M. IKHLASUL AMAL, M. BAGAS ANANDA, M. STEPHANIE, R. ARDY, H.; JAYA DIGUNA, L. ZnO Nanostructured Materials for Emerging Solar Cell Applications. *RSC Advances*, **2020**, 10, pp.42838–42859, doi:10.1039/D0RA07689A.
5. VITTAL, R.; HO, K.-C. Zinc Oxide Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 70, pp.920–935, doi:10.1016/j.rser.2016.11.273.
6. PIETRUSZKA, R. WITKOWSKI, B.S. OZGA, M. GWOZDZ, K. PLACZEK-POPKO, E. GODLEWSKI, M. 9.1% Efficient Zinc Oxide/Silicon Solar Cells on a 50 Mm Thick Si Absorber. *Beilstein J Nanotechnol*, **2021**, 12, pp.766–774, doi:10.3762/bjnano.12.60.
7. JIANG, L. LI, J. HUANG, K.; LI, S. WANG, Q. SUN, Z. MEI, T. WANG, J. ZHANG, L. WANG, N. WANG, X. Low-Temperature and Solution-Processable Zinc Oxide Transistors for Transparent Electronics. *ACS Omega*, **2017**, 2, pp.8990–8996, doi:10.1021/acsomega.7b01420.
8. YOU, H.C. Transistor Characteristics of Zinc Oxide Active Layers at Various Zinc Acetate Dihydrate Solution Concentrations of Zinc Oxide Thin-Film. *Journal of Applied Research and Technology*. *JART* **2015**, 13, pp.291–296, doi:10.1016/j.jart.2015.06.003.
9. RAHMAN, F. Zinc Oxide Light-Emitting Diodes: A Review. *OE* **2019**, 58, 010901, doi:10.1117/1.OE.58.1.010901.
10. LIU, J. GUO, Z. MENG, F. LUO, T. LI, M. LIU, J. Novel Porous Single-Crystalline ZnO Nanosheets Fabricated by Annealing ZnS(En) 0.5 (En = Ethylenediamine) Precursor. Application in a Gas Sensor for Indoor Air Contaminant Detection. *Nanotechnology*, **2009**, 20, 125501, doi:10.1088/0957-4484/20/12/125501.

11. ASPOUKEH, P.K. BARZINJY, A.A. HAMAD, S.M. Synthesis, Properties and Uses of ZnO Nanorods: A Mini Review. *Int Nano Lett*, **2022**, *12*, pp.153–168, doi:10.1007/s40089-021-00349-7.
12. WANG, J. CAO, J. FANG, B. LU, P. DENG, S.; WANG, H. Synthesis and Characterization of Multipod, Flower-like, and Shuttle-like ZnO Frameworks in Ionic Liquids. *Materials Letters*, **2005**, *59*, pp.1405–1408, doi:10.1016/j.matlet.2004.11.062.
13. URSAKI, V.V. ZALAMAI, V.V. BURLACU, A. KLINGSHIRN, C. MONAICO, E. TIGINYANU, I.M. Random Lasing in Nanostructured ZnO Produced from Bulk ZnSe. *Semicond. Sci. Technol*, **2009**, *24*, 085017, doi:10.1088/0268-1242/24/8/085017.
14. ZALAMAI, V.V. COLIBABA, G.V. MONAICO, E.I. MONAICO, E.V. Enhanced Emission Properties of Anodized Polar ZnO Crystals. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*, **2021**, *57*, pp.117–123, doi:10.3103/S1068375521010166.
15. CHING, C.G. OOI, P.K. NG, S.S. AHMAD, M.A. HASSAN, Z. ABU HASSAN, H. ABDULLAH, M.J. Fabrication of Porous ZnO via Electrochemical Etching Using 10wt% Potassium Hydroxide Solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2013**, *16*, pp.70–76, doi:10.1016/j.mssp.2012.06.017.
16. MONAICO, E. TIGINYANU, I. URSAKI, V. Porous Semiconductor Compounds. *Semicond. Sci. Technol*, **2020**, *35*, pp.103001, doi:10.1088/1361-6641/ab9477.
17. ÖZGÜR, Ü. ALIVOV, YA.I. LIU, C. TEKE, A. RESHCHIKOV, M.A. DOĞAN, S. AVRUTIN, V. CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics*, **2005**, *98*, 041301, doi:10.1063/1.1992666.