

Nanodispozitive semiconductoare oxidice pentru aplicatii in nanoelectronica si nanomedicina

Acronim: SEMICONDNANOMED

Parteneri in consortiu:

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Inginerie Electrica ICPE-CA Coordonator proiect;

Director Proiect : Dr. Fiz. Jenica Neamtu;

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie Partener 1;

Responsabil proiect: Dr. Ing. Marioara Avram;

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor Partener 2;

Responsabil proiect: Dr. Fiz. Cristian Teodorescu;

Obiectivul proiectului

Il reprezinta obtinerea unor nanostructuri pentru dispozitive electronice bazate pe materiale noi si cu functionalitati avansate. Acest obiectiv se va realiza prin utilizarea experientei de cercetare complementare a partenerilor din proiect. Realizarea va duce la cresterea competitivitatii fiecarui participant in dezvoltarea ulterioara a unor cercetari aplicative de varf in domeniul prioritar al nanoelectronicii.

Rezultatul final

Elaborare tehnologii de laborator pentru realizarea de nanostructuri, nanofire (nanobenzi) de semiconductori oxidici ZnO.

ØElemente de noutate ale proiectului: Proiectul SEMICONDNANOMED este de mare complexitate deoarece exploateaza o gama larga de proprietati ale semiconductorului ZnO, urmareste controlul structurii ZnO in stransa corelare cu modul de preparare a nanostructurilor: straturi subtiri, nanofire, nanobenzi.

Modelele conceptuale de nanostructurile piezoelectrice bazate pe semiconductori ZnO

Analiza tehnologiilor de realizare a semiconductoarelor oxidici si configurarea instalatiilor de procesare si caracterizare nanostructuri.

Sinteze de semiconductori oxidici ZnO prin metode fizice si chimice.

Caracterizarile de structuri ZnO vor conduce la corelatii intre: (i) structura-parametrii de sinteza(ii) dopaj-proprietati electronice (iii) nanostructurare-propr. electrice/piezoelectrice.

Modelarea si simularea parametrilor de dispozitiv. Proiectare model experimental nanodispozitiv.

Tehnologii de laborator pentru sinteze de nanofire si/sau nanobenzi de semiconductor oxidic ZnO. Modelarea si optimizarea parametrilor experimentali ceruti pentru sinteza nanostructurilor nanofire si/sau nanobenzi.

Elementele de noutate vor fi diseminate: comunicari, publicare ISI, brevetare.

Originalitatea proiectului

Consta in aceea ca pentru realizarea semiconductorilor oxidici ZnO va fi utilizata tehnica PLD, iar pentru realizarea dispozitivelor din semiconductorul oxidic va fi utilizata tehnica litografiei cu fascicul de electroni (Electron Beam Lithography –EBL), tehnica care permite rezolutii nanometrice pentru tehnologia de dispozitiv. De asemenea vor fi utilizate noi tehnologii pentru realizarea dispozitivelor nanometrice, care include prelucrarea substraturilor, tratamentele termice ale straturilor depuse in vid inalt.

Beneficiarii rezultatelor, potentialul de aplicare in economie

Firme producatoare de aparatura biomedicala si dispozitive electronice. Nanostructurile piezoelectrice de ZnO vor avea aplicatii medicale pentru biosenzori implantabili, monitorizare biomedicala, biodetectie sau senzori pentru monitorizarea mediului

Etapa I, termen 27.02.2009

Etapa II, termen 04.12.2009

Stadiul de realizare in 2010

Etapa 3 Sinteze de nanostructuri de ZnO (nanofire sau naobenzi). Optimizarea parametrilor experimentali pentru sinteze. Corelatii intre; parametrii de sinteza – structura cristalina proprietati fizice

ØActivitatea 3.1 Sinteze chimice, folosirea celor mai performante metode utilizate in activitatea 2.1 pentru producerea nanostructurilor de ZnO CO;

ØActivitatea 3.2 Sinteze PLD (Pulsed Laser Deposition) sau MBE (Molecular Beam Epitaxy) pentru semiconductori ZnO P2;

ØActivitatea 3.3 Caracterizari XRD, AFM si proprietati fizice CO;

ØActivitatea 3.4 Caracterizari de RX fine: absorbtie X, fotoemisie X si SEM pentru structurile de semiconductori oxidici ZnO. Stabilirea corelatiilor sinteza-proprietati P2.

Modul de implicare a tinerilor cercetatori comparativ cu cele asumate prin prevederile proiectului din Anexa B. (inclusiv specializari/stagii de formare/doctorate/post-doc pe tematica proiectului).

In INC DIE ICPE-CA (CO) legat de tematica proiectului a fost finalizata o lucrare de disertatie si in curs de elaborare trei teze de doctorat

1. - Doctorand Ionut Balan
2. - Doctorand Cristian Morari
- 3 – Doctorand Sbarcea Gabriela
- 4 - Finalizare Masterat Ionut Balan

In IMT (P1) legat de tematica legat de tematica proiectului se afla in curs de elaborare teze de doctorat

- 1 - Doctorand Mihai Danila
- 2 – Doctorand Adina Bragaru
- 3 – Doctorand Andrei Avram

In INCDFM (P2) legat de tematica proiectului a fost finalizata o lucrare de disertatie, o teza de doctorata, si doua in curs de elaborare :

Finalizare Lucrare Teza doctorat Stavarache Ionel

- 1 - Doctorand Negrila Catalin
- 2 - Doctorand Socol Marcela
- 3 - Finalizare Masterat Rusnac Elena

Indicatori de rezultat realizat in cadrul proiectului:

Cinci studii preliminare de interes national:

Un studiu de interes national asupra tehnologiilor moderne de realizare a semiconductoarelor oxidice;

Un studiu de interes national asupra efectului piezoelectric in semiconductori oxidici;

Un studiu de interes local privind configurarea unei instalatii de procesare a semiconductoarelor oxidice;

Un studiu de interes national asupra tehnologiilor de realizare si caracterizare a semiconductoarelor oxidice;

Un studiu asupra configurarii unei instalatii de procesare a semiconductoarelor oxidice.

Patru modele de nanostructuri ZnO:

Model conceptual de nanostructuri piezoelectrice bazate pe semiconductori oxidici;

Modelul comsol pentru stratul de ZnO depus pe substrat de siliciu;

Modelul comsol pentru stratul de ZnO depus pe substrat de nitru de siliciu;

Modelul comsol pentru straturi de ZnO depus pe substrat de oxid de siliciu;

Un studiu de interes local cu privire la sintezele chimice de semiconductori oxidici

Patru metode de sinteze de nanostructuri ZnO:

Trei metode sinteze chimice de nanostructuri ZnO;

O metoda fizica PLD pentru semiconductori ZnO;

Activitatile prevazute a se realiza in anul 2011:

ØActivitatea 4.1 Elaborarea tehnologiilor chimice de laborator, pentru realizarea de nanostructuri de semiconductori oxidici ZnO. Corelarea parametrilor de sinteza cu caracteristicile semiconductoarelor oxidice CO;

ØActivitatea 4.1 Elaborarea tehnologiilor chimice de laborator, pentru realizarea de nanostructuri de semiconductori oxidici ZnO. Corelarea parametrilor de sinteza cu caracteristicile semiconductoarelor oxidice CO;

ØActivitatea 4.2 Proiectare model experimental de nanostructura semiconductoare oxidice. Experimentari de realizare a nanostructurilor prin MOCVD P1;

ØActivitatea 4.3 Simulare model experimental de nanodispozitive semiconductoare oxidice P1;

ØActivitatea 4.4 Elaborarea si experimentarea nanotehnologiilor de realizare a semiconductoarelor oxidice de tipul ZnO prin depunere PLD sau MBE. Corelarea parametrilor sintezei cu proprietatile structurale P2;

Activitatea 4.5 Identificarea si atribuirea drepturilor de proprietate intelectuala CO;

ØActivitatea 4.5 Identificarea si atribuirea drepturilor de proprietate intelectuala P1;

ØActivitatea 4.5 Identificarea si atribuirea drepturilor de proprietate intelectuala P2;

ØActivitatea 4.6 Participare la conferinte nationale sau internationale. Diseminare prin comunicare sau publicare ISI a rezultatelor P2;

ØActivitatea 4.6 Participare la conferinte nationale sau internationale. Diseminare prin comunicare sau publicare ISI. Pag Web CO;

ØActivitatea 4.6 Participare la conferinte nationale sau internationale. Diseminare prin comunicare sau publicare ISI. P1;

ØActivitatea 4.6 Participare la conferinte nationale sau internationale. Diseminare prin comunicare sau publicare ISI a rezultatelor P2;

Obiectivele ce vor fi atinse :

Diseminare/publicare ISI;

Elaborarea tehnologiilor de laborator pentru realizarea de nanostructuri de semiconductori oxidici ZnO;

Rezumat

În această etapă s-au realizat studii preliminare și analiza tehnologiilor de realizare a semiconductorilor oxidici. Un alt obiectiv a fost studierea modelului conceptual de nanostructuri piezoelectrice bazate pe semiconductori oxidici.

Oxidul de zinc (ZnO) este un compus semiconductor care are banda interzisă largă (3.4 eV), care are o rețea cristalină de tip wurtzită, cu parametrul de rețea $a=0,325$ nm și $c=0,521$ nm. Principalele proprietăți ale acestui material sunt sumarizate în Tab. 1. Acest material a atras atenția multor centre de cercetare datorită proprietăților sale utile multor aplicații, cum ar fi acele aplicații din domeniul electronicii unde se impune ca materialul să fie transparent pentru radiația vizibilă a spectrului electromagnetic și, în același timp, să posede conductivitate electronică, ca emiter de radiație luminoasă din domeniul ultraviolet.

Un model conceptual de nanostructură piezoelectrică bazată pe semiconductori oxidici îl constituie un FET cu nanofir este compus dintr-un nanofir semiconductor conectat la ieșire prin doi electrozi și plasat pe un substrat de Si acoperit cu un strat de oxid.

Substratul de Si poate fi utilizat ca electrod poartă sau ca al treilea electrod deasupra sau sub nanofir. Semnalul de ieșire de la electrodul drenă a nanofirului este controlat prin tensiunea de poartă aplicată între poartă și nanofir.

Prin conectarea nanofirului de ZnO cu doi electrozi se poate aplica o forță de încovoire a nanofirului, câmpul piezoelectric transversal creat de nanofirul curbat servește ca poartă pentru controlarea curentului electric care curge de-a lungul nanofirului. Se obține un FET piezoelectric, deoarece acționează on/of la aplicarea forței mecanice.

Efectul piezorezistiv sau piezorezistența se numește variația rezistenței electrice a semiconductorului ca urmare a acțiunii unei solicitări mecanice asupra lui, care îi produce o deformare. Efectul piezorezistiv face parte dintre fenomenele cinetice, deoarece reprezintă variația rezistenței sau conductibilității (fenomene cinetice) sub acțiunea unor tensiuni mecanice (sarcini exterioare). Dacă stratul semiconductor oxidic este supus unei comprimări, atunci distanța interatomică se micșorează, iar lățimea benzii energetice interzise crește.

Au fost realizate trei modele comsol: **ZnO/Si**; **ZnO/SiO₂**; **ZnO/Si₃N₄**, toate aceste analize au ca scop determinarea celui mai bun model de deformare și celei mai bune forțe de compresie mecanică care determină efectul piezoelectric.

Din analiza modelului ZnO/Si se observă că deformarea crește liniar față de diferențele de potențial aplicate, de aici rezultând că deformarea modelului este minimă, practic nulă.

Din analiza modelului ZnO/SiO₂ se observă că deformarea crește liniar față de diferențele de potențial aplicate, de aici rezultând că deformarea modelului este minimă, practic nulă.

Din analiza modelului ZnO/Si₃N₄ se observă că deformarea este maximă indiferent de diferența de potențial aplicată.

În această etapă s-a evidențiat dotarea cu echipamente performante realizată de membrii consorțiului, dotare ce urmează a fi utilizată în etapele următoare ale proiectului. Este cunoscut că realizarea unor structuri semiconductoare „nano” este condiționată de existența unor echipamente performante de realizare structuri subțiri/ultrasubțiri dopate și de existența echipamentelor de caracterizare structurală, electrică și magnetică a structurilor subțiri/ultrasubțiri de semiconductori dopați.

S-au analizat metodele chimice si fizice de obtinere a nanostructurilor: nanofire si nanobenzi de semiconductori oxidici, metode care mai sunt denumite nanotehnologii si anume: metoda hidrotermica;

-*PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)*;

-Atomic Layer Deposition (ALD) –depunere de straturi atomice, asistata de plasma;

-Depunerea electrochimica a fibrelor din ZnO;

-Depunerea fibrelor de ZnO prin metoda sol-gel;

-Depunerea din procesul de transport al vaporilor: CVD si MOCVD;

-Depunerea nanostructurilor prin PLD, MBE, magnetron sputtering.

S-au studiat tipurile de dopaje cu diverse metale tranzitionale (Fe,Co, Mn) pentru obtinerea de semiconductorii diluati magnetici (DMS). DMS au caracteristic, ordonarea magnetica in aceste sisteme este intermediata de purtatorii de sarcina din semiconductor, oferind posibilitatea controlului magnetizarii prin intermediul densitatii de purtatori.

S-a configurat instalatia de procesare MOCVD, pe care o vom folosi pentru prepararea semiconducturilor oxidici in etapele urmatoare.

S-a lucrat la punerea in functiune a instalatiei de PLD si a instalatiei MBE. Este prezentata configuratia instalatiei de PLD.

Rezumat

În cadrul acestei etape s-au elaborat materiale pentru modelul experimental și s-au realizat corelații între structura și parametrii de sinteză.

Au fost cercetate proprietățile structurale și microstructurale ale ZnO - materialul destinat elaborării modelului experimental de nanodispozitiv semiconductor oxidic pentru aplicații în nanoelectronică și nanomedicină;

Au fost preparate nanostructuri de ZnO (pastrand aceeași concentrație a sării de zinc) prin trei metode: metoda Pacholski, metoda hidrotermală și metoda hidrotermală rapidă utilizând încălzirea cu microunde, variind parametrii de sinteză:

- temperatura și timpul de refluxare al precursorilor ZnO;
- temperatura și timpul de calcinare al straturilor subțiri nanocristaline de ZnO;
- puterea microundelor și timpul de expunere la microunde;

Nanostructurile de ZnO au fost elaborate prin realizarea unui strat nanocristalin de ZnO deșus pe substrat de Si/SiO₂ (metoda Pacholski). După acoperirea substratului cu nanocristale de ZnO s-a obținut creșterea hidrotermală (în soluție) a nanofirelor de ZnO (metoda hidrotermală și metoda hidrotermală rapidă);

Alegerea temperaturii de calcinare a probelor de precursori s-a făcut pe baza curbelor de analiză TG-DSC care stabilesc că în intervalul de temperatură 90 – 125 °C se formează rețeaua de ZnO în formă stabilă;

Procesele de sinteză în fază de soluție adoptate sunt procese care se desfășoară la temperaturi joase (90 – 125 °C) și care oferă multe posibilități de fabricație pe scară largă, la costuri scăzute;

Studiul proprietăților structurale ale nanostructurilor de ZnO sub formă de nanofire s-a realizat folosind analiza de difracție de raze X:

- pentru o analiză structurală completă pe difractogramele probelor de ZnO obținute experimental, s-au indicat liniile de interferență cele mai intense corespunzătoare fazelor posibile în sistemul studiat: ZnO și Zn(OH)₂;
- se observă prezența în toate difractogramele, indiferent de metoda de sinteză adoptată, a interferențelor caracteristice ZnO (prin interferențele în domeniul $2\theta = 30 - 40^\circ$);
- aspectul difractogramei ZnO sintetizat prin tratament termic la 125 °C timp de 1 oră (metoda Pacholski) este caracteristic straturilor subțiri conținând cristalite de dimensiuni nanometrice (15,7 nm);
- cristalinitatea probelor de ZnO crește odată cu creșterea duratei tratamentului termic (metoda hidrotermală), respectiv a puterii microundelor (metoda hidrotermală rapidă). Dimensiunile de cristalit sunt cuprinse între 15,7 – 85,62 nm;
- nanofirele de ZnO crescute hidrotermal la o temperatură de 95 °C timp de 5 ore au o cristalinitate mult mai ridicată decât aceea a nanofirelor crescute la o temperatură de 95 °C timp de 30 minute, aspect datorat creșterii duratei tratamentului termic ;
- nanofirele de ZnO crescute hidrotermal rapid prin încălzirea la microunde, la o putere de 600 W timp de 4 minute, au o cristalinitate mult mai ridicată decât aceea a nanofirelor crescute la puterea de 90 W timp de 2 minute, aspect datorat foarte probabil creșterii temperaturii și timpului de calcinare ;

- nanostructuri de ZnO cristalizat în rețea hexagonală, tip wurtzită, au fost obținute doar în cazul metodei Pacholski și al metodei hidrotermale rapide utilizând încălzirea cu microunde, la o putere a microundelor de 600 W timp de 4 minute. Aceste nanostructuri sunt mai bine cristalizate, dovada fiind intensitatea mai mare a picurilor observate în domeniul $2\theta = 30 - 40^\circ$. Datele sunt confirmate de Rapoartele de Incercări nr. 65/16.10.2009 și 97/25.11.2009.

Caracterizarea microstructurală a probelor de ZnO a fost realizată prin microscopie optică. Analiza suprafeței probelor s-a efectuat cu microscopul Carl Zeiss NU2, în lumina reflectată, cu mărire 700x. Imaginile obținute la microscop evidențiază formarea și creșterea cristalelor de ZnO (nu prezintă aglomerări);

Studiile XRD și microscopia optică pe nanostructurile de ZnO arată clar influența metodei de sinteză și a parametrilor (temperatura și durata procesului hidrotermal) asupra creșterii nanofirelor de ZnO;

Realizarea corelației între structura ZnO și parametrii de sinteză s-a concretizat în elaborarea unui material pentru modelul experimental;

Proprietățile structurale și microstructurale ale nanostructurilor de ZnO sintetizate au putut fi modelate prin controlul corespunzător al condițiilor de preparare și dovedesc că materialele, semiconductori oxidici, au potențial pentru aplicarea în domeniul nanodispozitivelor.