

# PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE STRATURILOR DE ZnTe DOPATE PRIN IMERSIE ÎN SOLUȚIE DE CUPRU

Ion LUNGU\*, Ivan GADIAC,

Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie, Departamentul Fizică Aplicată și Informatică, Chișinău, Moldova

\*Autorul corespondent: Ion, Lungu, [ionlungu.usm@gmail.com](mailto:ionlungu.usm@gmail.com)

**Rezumat.** Straturile de ZnTe au fost obținute prin metoda volumului cuaziînchis. S-a constatat că atât grosimea straturilor, cât și concentrația purtătorilor de sarcină electrică liberă a straturilor de ZnTe nedopate depinde de gradientul de temperatură suport-evaporator. A fost elaborată tehnologia de dopare cu Cu din soluție chimică de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . S-a evidențiat, că pentru straturile netratate termic, rezistența de suprafață a ZnTe crește cu creșterea concentrației nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  în soluție, se atinge valoarea maximă la 60 mg, apoi cu creșterea de mai departe a acesteia rezistența de suprafață începe să scadă. Pentru straturile de ZnTe tratate termic în vid la  $430^\circ\text{C}$ , rezistența de suprafață se micșorează cu creșterea concentrației  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  în soluție și la 80 mg, la durata de tratare termică 1h atinge valoarea 4 k $\Omega$ . Rezistența de suprafață se micșorează cu creșterea timpului de tratare termică și la 4h atinge 100  $\Omega$ . Energia de activare a straturilor de ZnTe dopate se micșorează de la 133.8 meV la 28.9 meV pentru cele tratate termic în vid la  $430^\circ\text{C}$  la dopaj cu 80 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  în soluția de dopare.

**Cuvinte cheie:** ZnTe, metoda volumului cuaziînchis,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , morfologie, conductivitate electrică.

## Introducere

Telurura de zinc (ZnTe) este un semiconductor din grupele II-VI, care prezintă un interes considerabil în ultimii ani datorită aplicațiilor sale în dispozitivele optoelectronice. ZnTe este un semiconductor de tip p cu structură zinc-blendă, constanta de rețea de 6,1037 Å, lărgimea benzii interzise directe de 2,26 eV la temperatura camerei [1]. Studiul ZnTe dopat este important pentru a fabrica dispozitive complementare (tip p), panouri flexibile, tranzistoare cu filme subțiri (TFT), nanofire și diode emițătoare de lumină. Datorită aplicațiilor sale potențiale în dispozitivele optoelectronice, s-au făcut multe studii pentru a determina proprietățile structurale, optice și electrice ale straturilor subțiri ZnTe [2,3]. ZnTe a fost dopat cu diferite elemente cu scopul de a-și îmbunătăți proprietățile semiconductoare, de a crește concentrația purtătorilor de sarcină și de a scădea rezistivitatea. Astfel de materiale sunt în mare parte acceptori din grupa V: N, P, As, Sb și Bi. Au fost utilizate și elemente ale altor grupuri, cum ar fi, Cu și Ga. ZnTe a fost dopat cu Sb prin evaporare termică [4], Ga și  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  prin co-evaporare termică [5]. Cu toate acestea, informațiile despre doparea ZnTe cu cupru din soluție sunt puțin studiate în literatură. De aceea, în această lucrare, sunt prezentate rezultatele studiului morfologiei și proprietăților electrice ale straturilor subțiri ZnTe dopate cu Cu prin imersia în soluția nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

## Detalii experimentale

Straturile subțiri de ZnTe au fost obținute prin metoda volumului cuazi-închis pe suporturi de sticlă. Calitatea de pregătire a suprafeței suportului către depunere are o influență hotărâtoare asupra structurii și perfecțiunii cristaline a straturilor preparate. Prelucrarea suporturilor s-a efectuat în prealabil într-o soluție de amestec de crom ( $7\text{gK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+10\text{ml H}_2\text{O}+100\text{ml H}_2\text{SO}_4$ ) la temperatura camerei timp de 2-3 ore, mai apoi erau minuțios spălate în apă distilată, și în ultima fază uscate într-un cuptor cu atmosfera de hidrogen la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Pentru a determina condițiile optime de creștere a straturilor ZnTe s-a preparat un set de straturi subțiri nedopate a căror condiții de preparare și proprietățile lor electrofizice sunt indicate în tabelul 1.

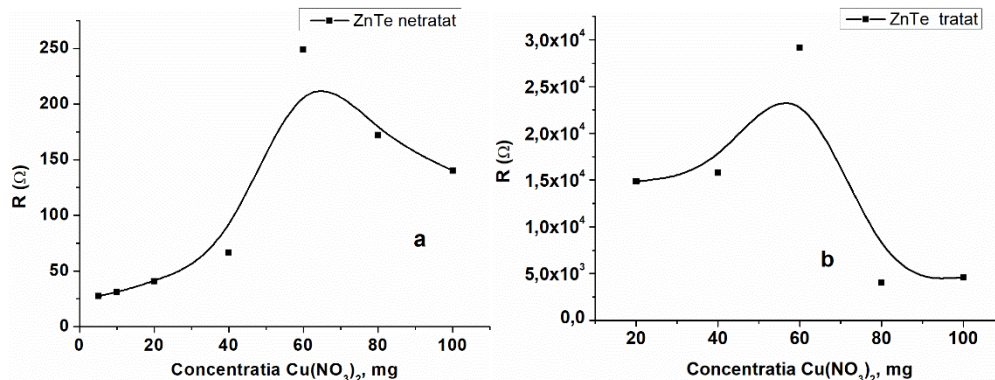
**Parametrii electrofizici ale straturilor ZnTe în dependență de  $T_{ev}$  și  $T_s$ .**

ZnTe	$T_{ev}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$d, \mu\text{m}$	$\sigma, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$l, \mu\text{m}$	$n, \text{cm}^{-3}$
1	550	300	3 – 3.5	$3.0 \cdot 10^{-3}$	2 – 3	$2.1 \cdot 10^{17}$
2	560	320	4 – 4.4	$2.97 \cdot 10^{-3}$	2	$1.6 \cdot 10^{17}$
3	570	340	5 – 5.5	5.76	4 – 6	$0.9 \cdot 10^{18}$
4	590	340	7.5 – 8.0	10,4	6 – 7	$1.02 \cdot 10^{18}$

$T_{ev}$  - temperatura evaporatului,  $T_s$  - temperatura suportului,  $d$  - este grosimea stratului, iar  $l$  - dimensiunile cristalitelor;  $n$  - concentrația purtătorilor de sarcină.

### Rezultate și discuții

Din Tab. 1 se vede că odată cu mărirea temperaturii evaporatorului de la 550 °C până la 590 °C grosimea  $d$  a straturilor crește de la 3  $\mu\text{m}$  până la 8  $\mu\text{m}$ . Concentrația purtătorilor de sarcină a ZnTe variază cu creșterea temperaturii evaporatorului. Pentru intervalul de temperaturi (570-590) °C concentrația purtătorilor de sarcină atinge valoarea  $(0,9 \dots 1,02) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . S-a constatat că pentru depunerea unui strat subțire policristalin de ZnTe temperatura optimă a substratului și temperatura evaporatorului să fie de 340 °C și 590 °C respectiv, grosimea fiind dirijată de timpul de evaporare. Doparea cu Cu a fost realizată în baie chimică prin dizolvarea nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  cu diferite concentrații (de la 1 ... 100 mg) în soluția de metanol. Procesul de dopare a fost efectuat la temperatura de fierbere a metanolului prin introducerea vasului cu soluție într-un vas cu apă, timp de 14 min. Apoi straturile dopate în soluția nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  s-au tratat termic în vid și s-a studiat influența tratării termice asupra rezistenței de suprafață a straturilor subțiri de ZnTe, adică: dependența rezistenței stratului de concentrația nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  înainte de tratarea termică, cât și după tratarea acestora în vid la 430 °C. (Fig. 1 (a, b)).

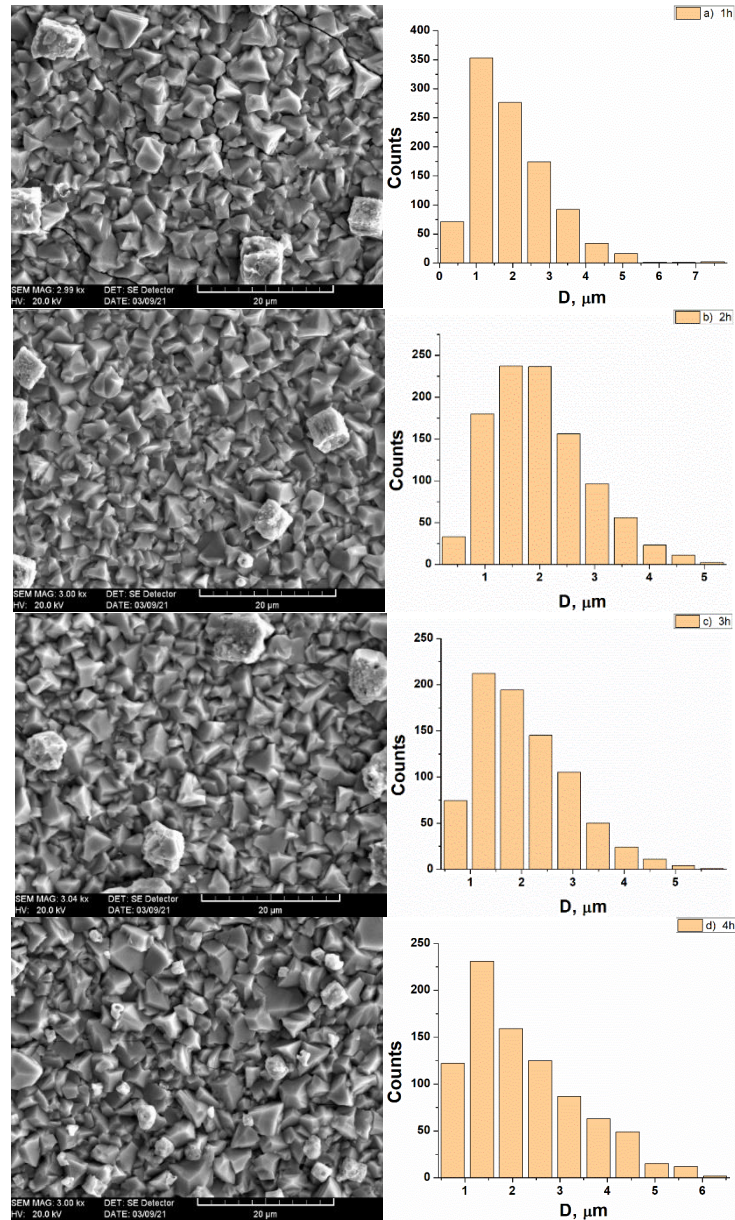


**Figura 1. Dependența rezistenței de suprafață a straturilor subțiri de ZnTe de concentrația nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  înainte de tratarea termică în vid (a) și după tratarea termică la 430 °C (b).**

Pentru straturile netratate termic în vid rezistența de suprafață a ZnTe crește cu creșterea concentrației nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , atinge valoarea maximă la 60 mg și apoi cu creșterea acesteia începe să scadă, pe când pentru cele tratate termic în vid situația este inversă, adică cu creșterea concentrației  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  rezistența de suprafață se micșorează. Prin studiul acestor dependențe s-a determinat concentrația optimă a nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  în soluție chimică pentru tratarea chimică a straturilor ZnTe.

Morfologia straturilor de ZnTe a fost studiată folosind microscopia electronică de scanare (SEM) cu ajutorul microscopului de înaltă rezoluție VEGA TS 5130. În Fig. 2(a, b, c, d) sunt ilustrate imaginile SEM a suprafeței straturilor ZnTe dopate cu nitrat de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  cu concentrația 80 mg în soluția de tratare chimică și apoi tratate în vid la temperatura de 430 °C timp de a) 1h, b) 2h, c) 3h, d) 4h și histogramele distribuției agregatelor în funcție de diametrul lor obținute din prelucrarea imaginilor de microscopie. Din imaginile SEM se observă o structură

foarte compactă formată din granule cu o distribuție neomogenă cu diametrul variind între 5-6  $\mu\text{m}$  care se modifică puțin cu creșterea duratei de tratare termică. De asemenea pe suprafața stratului de ZnTe se observă conglomerate de grăunți cristalini, având dimensiuni diferite de formă cubică în cazul duratei de tratare termică 1-2 ore. Cu creșterea de mai departe a duratei de tratare termică până la 4h forma conglomeratelor de forma cubică se distruge și dimensiunea acestora se micșorează.



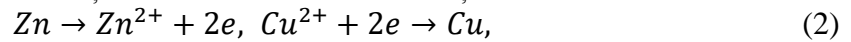
**Figura 2. Imaginile SEM a straturilor ZnTe dopate cu Cu și tratate în vid la temperatura de 430 °C timp de a) 1h, b) 2h, c) 3h, d) 4h.**

Figura 3 prezintă dependența logaritmului conductivității electrice de inversul temperaturii  $\ln\sigma = f(1/T)$  pentru straturile subțiri ZnTe dopate cu concentrația optimă de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  80 mg în soluție și tratate în vid la 430 °C, 1h. Din figură se observă că, probele analizate au comportare tipică unui semiconductor, pentru care conductibilitatea variază conform legii:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_a / 2kT) \quad (1)$$

$\sigma_0$  – conductibilitatea la 0 K;  $\Delta E_a$ - energia de activare,  $k$ - constanta Boltzman.

Din dependența  $\ln \sigma = f(1/T)$ , măsurată în intervalul de temperatură (20 – 120) °C, se observă că conductivitatea probelor ZnTe dopate cu Cu atât netratate termic, cât și a celor tratate termic în vid la 430 °C crește odată cu creșterea temperaturii. Din pantele liniare a caracteristicilor conductivității electrice de temperatură s-a estimat energia de activare ( $\Delta E_a$ ) care pentru straturile dopate cu Cu netratate termic este de 133,8 meV, iar pentru cele tratate termic în vid constituie 29,9 meV. Datorită schimbului de ioni în soluția de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , diferite căi posibile de încorporare a Cu în ZnTe sunt posibile: fie substituția  $\text{Zn}^{2+}$  cu  $\text{Cu}^{2+}$  datorită reacțiilor:



fie încorporarea interstițială a Cu în ZnTe sau formarea unei noi faze cum ar fi  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Pentru confirmarea uneia dintre aceste căi sunt necesare studii asupra structurii folosind metoda difracției razelor X și metoda spectroscopiei de fotoelectroni (XPS).

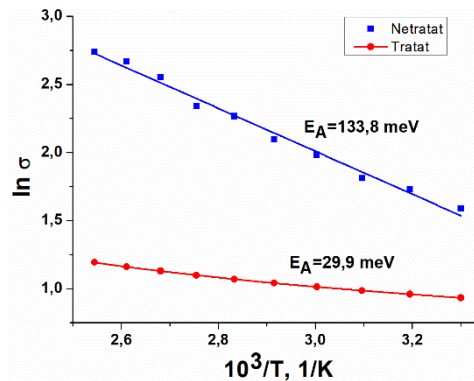


Figura 3. Dependența  $\ln \sigma = f(1/T)$  a straturilor de ZnTe dopate în soluția de 80 mg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , netratate și tratate termic în vid la 430°C, măsurată în intervalul de temperatură (20- 120)°C.

### Concluzii

În acest studiu s-a reușit doparea straturilor subțiri de ZnTe prin imersie în baie chimică prin dizolvarea nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  de la 1 ... 100 mg în soluție de metanol pentru aplicații în electronică.

**Mulțumiri.** Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului Programa de Stat cu cifrul 20.80009.5007.16. Pentru sprijinul acordat în realizarea experimentelor, interpretarea rezultatelor mulțumiri aducem conducătorului de doctorat conf. univ., dr. Tamara Potlog.

### Referințe

1. KSHIRSAGAR, S.D., KRISHNA, M.G., TEWARI, S.P. Optical characteristics of wurtzite ZnTe thin films. *Mater. In: Sci. Semicond. Proc*, 2013, 16, pp. 1002–1007.
2. AQILI, A.K., ALI, Z., MAQSOOD, A. Characterization of zinc telluride thin films deposited by two-source technique and post-annealed in nitrogen ambient. In: *J. Cryst. Growth*, 2011, 317, pp. 47–51.
3. KIM, D., PARK, K., LEE, S., YOO, B. Electrochemical synthesis of ZnTe thin films from citrate bath and their electrical properties with incorporation of Cu. In: *Mater. Chem. Phys.*, 2016, 179, pp. 10–16.
4. ROMEO, N., SBERVEGLIERI, G., TARRICONE, L., VIDAL, J. WOJTOWICZ, A. Electrical properties of Sb-doped ZnTe thin films. In: *Phys. State Solid*, 1978, 47, pp. 371–374.
5. WU, D., JIANG, Y., YAO, X., CHANG, Y., ZHANG, Y., YU, Y., ZHU, Z., ZHANG, Y., LAN, X., ZHONG, H. Construction of crossed heterojunctions from p-ZnTe and n-CdSe nanoribbons and their photoresponse properties. In: *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, pp. 6547–6553.