

## AFINITATEA ELECTRONICĂ ȘI OPTIMIZAREA BENZII INTERZISE A FILMELOR DE $Zn_{1-x}Mg_xO$

Vadim MORARI<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghitu”, Chisinau  
MD-2028, Republica Moldova

\*Autorul corespondent: Vadim Morari: [vadimmorari2018@gmail.com](mailto:vadimmorari2018@gmail.com)

**Rezumat.** Această lucrare raportează despre influența schimbării lățimii benzii interzise și afinității electronice a filmelor oxidice  $Zn_{1-x}Mg_xO$  asupra performanței detectoarelor de radiație UV. Afinitatea electronică a soluțiilor  $Zn_{1-x}Mg_xO$  scade odată cu creșterea valorii  $x$ , astfel încât ea are valoarea de 4.15 eV pentru  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$  și 3.80 eV pentru  $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ . S-a dovedit că lățimea benzii interzise crește odată cu creșterea concentrației de Mg în ZnO pentru filmele oxidice  $Zn_{1-x}Mg_xO$  obținute prin metoda spin coating, metoda depunerii din aerosoli și conform datelor experimentale din literatură publicate anterior.

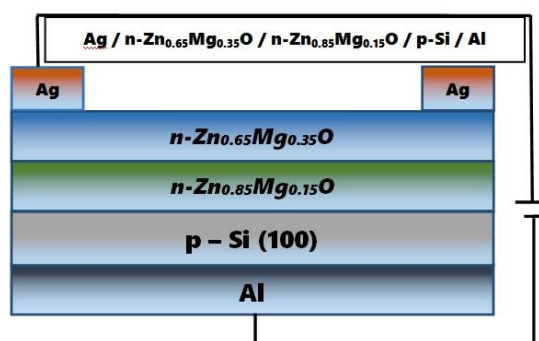
**Cuvinte cheie:** banda interzisă, afinitatea electronică, radiația ultravioletă (UV),  $ZnMgO$ .

### Introducere

Se cunoaște deja de mulți ani că oxidul de zinc (ZnO) a atras o atenție sporită datorită benzii interzise largi, de 3.37 eV, cu energia de legătură a excitonilor destul de mare (60 meV) la temperatura camerei, făcându-l potrivit pentru diferite aplicații optoelectronice ce utilizează radiații din domeniul UV. [1-4] Pentru dirijarea cu banda interzisă a materialului și, respectiv, deplasarea diapazonului spectral de sensibilitate (în cazul detectoarelor de radiație) spre lungimi de undă mai scurte, poate fi aplicată doparea cu Mg și producerea soluțiilor solide  $ZnMgO$ . În baza filmelor oxidice cu compoziția  $Zn_{0.34}Mg_{0.66}O$ , au fost confecționate fotoreceptoare prin metoda depunerii cu aplicarea impulsurilor laser PLD cu geometria planară de tip metal-semiconductor-metal (MSM) descrisă în referința [5]. La aplicarea tensiunii inverse de 5V, curentul de întunecare constituie cca 40 nA. La iluminare cu lungimea de undă  $\lambda=308$  nm și puterea de 0.1  $\mu W$ , fotocurentul crește până la 124  $\mu A$  la tensiunea aplicată de 5 V, indicând un fotorăspuns de 1.2 A/W. Maximul fotorăspunsului spectral la iluminare frontală pentru fotodiada în baza filmului cu compoziția  $Zn_{0.34}Mg_{0.66}O$  este plasat la 308 nm. La modificarea compoziției filmului de absorbție  $Zn_{0.68}Mg_{0.32}O/SrTiO_3/Si$  maximumul fotosensibilității se deplasează la lungimea de undă de 225 nm. Dezavantajul acestui prototip de fotoreceptor ține de tehnologia costisitoare de obținere a structurii fotoreceptorului în baza filmelor oxidice de  $MgZnO$ . Alte tehnologii de obținere mult mai ieftine sunt pulverizarea din aerosoli a soluțiilor chimice și spin coating. Fotoreceptoarele confecționate prin aceste metode, pot asigura o selectivitate înaltă în recepția radiației optice prin includerea în structura fotoreceptorului a filmului de absorbție, compoziția  $Zn_{1-x}Mg_xO$  pentru  $x = 0-0.8$ , precedat de filmul transparent cu compoziția  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , având banda energetică mai mare cu minim 0.1 eV față de cea a filmului de absorbție, formând un gradient al benzii interzise în regiunea activă a fotodetectorului de cel puțin  $3 \cdot 10^5$  eV/cm.

### Prepararea structurilor multistrat

Structura multistrat cu bariera Shottky Ag- $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$  și contactul omic de Al pe suportul de Si cu conductibilitate de tip p, ce conține filme oxidice de  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$  și  $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$  este reprezentată în (Fig. 1). Utilizarea stratului  $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$  cu banda energetică mai mare față de stratul precedent, joacă rolul de fereastră optică, iar stratul de absorbție a radiației este protejat de stratul fereastră ce duce la diminuarea stărilor de suprafață a stratului absorbant, fapt ce duce la micșorarea pierderilor în urma recombinării purtătorilor de sarcină și respectiv la majorarea fotocurentului.



**Figura 1. Structura multistrat cu bariera Shottky Ag-Zn<sub>0.65</sub>Mg<sub>0.35</sub>O și cu gradient al benzii interzise în regiunea activă a detectorului de radiație optică**

Stratul fereastră în structura fotoreceptorului mai are și rolul de a reduce esențial coeficientul de reflecție a radiației optice. Purtătorii de sarcină generați de lumina incidentă sunt divizați de câmpul electric intern al p-n joncțiunii. Gradientul benzii interzise format în structura dată facilitează mișcarea purtătorilor de sarcină ca urmare a câmpului electric intern rezultat din gradientul compoziției oxidului ternar, iar maximul de sensibilitate al fotoreceptorului este determinat de compoziția stratului absorbant. Performanța acestor fotodetectoare a fost estimată prin calcularea a doi parametri importanți: a fotorăspunsului ( $R$ ) și a detectivității ( $D^*$ ). Deci la excitarea cu radiație UV, la polarizare inversă cu 5 V, obținem valoarea lui  $R$  și  $D^*$  acestea fiind, 32 mA/W și respectiv  $2 \cdot 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ .

### Proprietățile optice

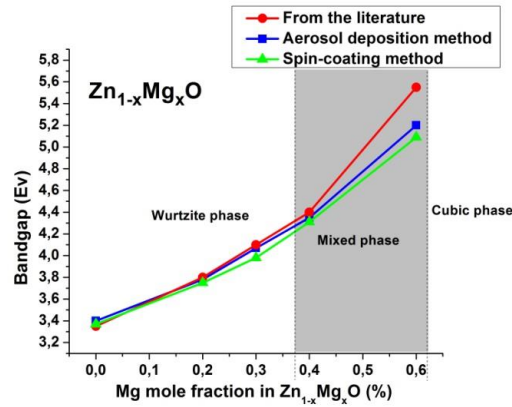
Analiza spectrelor de absorbție optică reprezentate în coordonate  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pentru filmele oxidice Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O depuse pe substraturi de cuarț, au relevat valori ale benzii interzise directe cu diferite concentrații de Mg în ZnO (Fig. 2). Observăm că există o corelație între datele experimentale obținute de noi și datele experimentale din literatură publicate anterior [6-8]. Odată cu creșterea concentrației de Mg, se mărește banda interzisă a materialului în toate cazurile menționate. Astfel avem că cifrele, care descriu lățimea benzii interzise, variază foarte puțin. În cazul metodei spin coating avem cele mai mici cifre, iar cele mai mari cifre ne oferă datele din literatură. Pentru concentrația Mg de 60 %, obținem banda interzisă de 5.09 eV și 5.2 eV pentru filmele preparate prin metoda spin coating și depunerea din aerosoli, respectiv, în comparație cu valoarea de 5.55 eV conform datelor din literatură. O afișare mai detaliată este prezentată în tabelul următor (Tab. 1).

Tabelul 1

**Date experimentale ale benzilor interzise obținute prin metoda spin coating și depunerea din aerosoli în comparație cu datele din literatură**

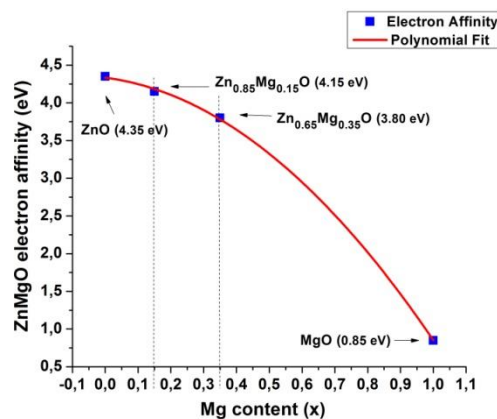
Fazele cristalografice	Date experimentale (metoda spin coating) (eV)	Date experimentale (metoda depunerii din aerosoli) (eV)	Date experimentale (din literatură publicate anterior) (eV)
Wurtzite (0 % Mg)	3.37	3.4	3.35
Wurtzite (20 % Mg)	3.75	3.78	3.80
Wurtzite (30 % Mg)	3.98	4.07	4.10
Mixtă (40 % Mg)	4.31	4.35	4.40
Mixtă (60 % Mg)	5.09	5.2	5.55

Valoarea raportată a afinității electronice a ZnO este cuprinsă între 4.0 eV și 4.5 eV, [9-12] în timp ce cea mai acceptată valoare este de 4.35 eV. [13-15] Afinitatea electronică a soluțiilor Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O scade odată cu creșterea valorii x.



**Figura 2. Benzile interzise a filmelor  $Zn_{1-x}Mg_xO$  cu diferite concentrații de Mg obținute prin diferite metode: date experimentale obținute prin metoda depunerii din aerosoli, date experimentale obținute prin metoda spin coating și date experimentale din literatură [6-8]**

Cunoscând că afinitatea electronilor pentru ZnO este de 4.35 eV, iar pentru MgO este de 0.85 eV, [16-18] putem determina afinitatea electronilor pentru  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$  și  $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$  din dependența liniară reprezentată în (Fig. 3), acestea fiind de 4.15 eV, și respectiv 3.80 eV. Diferența dintre lățimea benzilor energetice ale acestor două filme subțiri este egală cu 0.5 eV. Parametrii funcției de aproximație în figura de mai jos, sunt:  $a = (4.3)$ ,  $b = (-0.55)$ ,  $c = (-2.9)$ .



**Figura 3. Afinitatea electronică în sistemul  $Zn_{1-x}Mg_xO$  cu diferite concentrații de Mg**

### Concluzii.

În urma efectuării acestui studiu, au fost obținute filme oxidice de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  cu diferite concentrații de Mg în ZnO. S-a constatat faptul că prin metoda de depunere din aerosoli și spin coating pot fi obținute fotoreceptoare ce asigură o selectivitate înaltă în recepția radiației optice și, odată cu creșterea concentrației de Mg, are loc deplasarea marginii de absorbție optică în domeniul UV, ceea ce face ca aceste structuri multistrat să fie promițătoare pentru detectarea radiației selective. Afinitatea electronică a soluțiilor  $Zn_{1-x}Mg_xO$  scade odată cu creșterea valorii x, ea având valoare de 4.15 eV și 3.80 eV pentru  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$  și  $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ , respectiv.

**Mulțumiri.** Această lucrare a fost susținută financiar de ANCD prin proiectul cu cifrul Nr. 20.80009.5007.02.

**Referințe.**

- [1] FABRICIUS, H. T. SKETTRUP, AND P. BISGAARD. Ultraviolet Detectors in Thin Sputtered ZnO Films. *In: Appl. Opt*, 1986, 25, pp. 2764-2767.
- [2] TIANYOU ZHAI, XIAOSHENG FANG, MEIYONG LIAO, XIJIN XU, HAIBO ZENG, BANDO YOSHIO AND D. GOLBERG. Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors. *In: Sensors*, 2009, 9, pp.6504-6529.
- [3] S.LIANG, H.SHENG, Y.LIU, Z.HUO, Y.LU, H.SHEN. ZnO Schottky Ultraviolet Photodetectors. *In: J. Crystal Growth*, 2001, 225, pp. 110-113.
- [4] DONG CHAN KIM, BYUNG OH JUNG, JU HO LEE, HYUNG KOUN CHO, JEONG YONG LEE AND JUN HEE LEE. Dramatically enhanced ultraviolet photosensing mechanism in a n-ZnO nanowires/i-MgO/n-Si structure with highly dense nanowires and ultrathin MgO layers. *In: Nanotechnology*, 2011, 22, pp. 265506:1-8.
- [5] Kewei Liu, Makoto Sakurai, Masakazu Aono/ ZnMgO- based Photodetectors. *Sensors*. 2010, 10 (9), pp. 8604-8634.
- [6] Takeuchi, W. Yang, K.-S. Chang, M. A. Aronova, T. Venkatesan, R. D. Vispute and L. A. Bendersky. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in  $Mg_xZn_{1-x}O/Mg_xZn_{1-x}O$  composition spreads. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94, No. 11, pp. 7336-7340.
- [7] Onuma, T., Ono, M., Ishii, K., Kaneko, K., Yamaguchi, T., Fujita, S., & Honda, T. Impact of local arrangement of Mg and Zn atoms in rocksalt-structured  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloys on bandgap and deep UV cathodoluminescence peak energies. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(6), pp. 061903:1-5. Doi:10.1063/1.5031174.
- [8] Wei, M., Boutwell, R. C., Mares, J. W., Scheurer, A., & Schoenfeld, W. V. Bandgap engineering of sol-gel synthesized amorphous  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(26), 261913. Doi:10.1063/1.3604782.
- [9] S. Vallisree, R. Thangavel, T. R. Lenka. Modelling, simulation, optimization of Si/ZnO and Si/ZnMgO heterojunction solar cells. *Mater. Res. Express*. 2019, 6, pp. 025910:1-13. Doi:10.1088/2053-1591/aaf023.
- [10] U. Saha and M. K. Alam. Proposition and computational analysis of a kesterite/kesterite tandem solar cell with enhanced efficiency. *RSC Advances*, 2017, 7, pp.4806-4814.
- [11] Idris Bouchama and Salim Ali Saoucha. Effect of wide band-gap TCO properties on the bifacial CZTS thin-films solar cells performances. *Optik*, 2017, 144, pp. 370-377.
- [12] S.R. Meher, L. Balakrishnan, and Z.C. Alex. Analysis of  $Cu_2ZnSnS_4/CdS$  based photovoltaic cell: A numerical simulation approach. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 100, pp. 703-722.
- [13] P. Aurang, O. Demircioglu, F. Es, R. Turan and H. E. Unalan. ZnO Nanorods as Antireflective Coatings for Industrial-Scale Single-Crystalline Silicon Solar Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013, 96, pp. 1253-1257.
- [14] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. I. Fahrenbruch and R. H. Bube. Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.*, 2008, 51, pp. 4260-4268.
- [15] M. Dutta and D. Basak. p-ZnO/n-Si heterojunction: Sol-gel fabrication, photoresponse properties, and transport mechanism. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 212112:1-3.
- [16] Tsou, K. Y., & Hensley, E. B. Electron affinities of the alkaline earth chalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(1), pp. 47-49. Doi:10.1063/1.1663005.
- [17] Jong Wan LEE. Kinetic Energy Distribution of Auger Electrons of MgO, CaO, SrO and BaO Induced by Auger Neutralization of  $He^{++}$ ,  $Ne^{++}$ ,  $Ar^{++}$  and  $Xe^{++}$  Ions. *New Physics: Sae Mulli*. 2017, 67, pp. 1168-1173. Doi.org/10.3938/NPSM.67.1168.
- [18] Stevenson, J. R. & Hensley, E. B. Thermionic and photoelectric emission from magnesium oxide. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, pp. 166-172.