

Obținerea și caracterizarea filmelor subțiri în sistemul ZnSnO

Vadim Morari, Emil Rusu, Nicolai Curmei,
Veaceslav Ursaki

Laboratorul de Nanotehnologii
Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D.
Ghițu”
Chișinău, Moldova
vvursaki@gmail.com

Oana Brâncoveanu, Raluca Mesterca, Calin Moise,
Mariana Prodana, Marius Enachescu

Centrul pentru Știința Suprafeței și Nanotehnologie,
Universitatea Politehnică București
București, România

Rezumat— Quasi-planar thin films with thickness of 200 – 700 nm and surface roughness around 10 nm have been prepared by aerosol spray deposition in the ZnSnO semiconductor system. Heterostructures have been produced by deposition of films on p-Si substrates and their operation as injection photodiodes has been demonstrated.

Termeni cheie—filme subțiri semiconductoare, pulverizare aerosol, microscopie electronică de scanare, microscopie de forță atomică, structură cristalografică, heterojoncțiune, fotodiodă.

I. INTRODUCERE

Oxidul de zinc (ZnO) este studiat pe scară largă datorită proprietăților sale electrice, optice și mecanice performante, precum și a costului redus al componentelor. Există un interes aparte și pentru oxidul de staniu (SnO₂), care este un material semiconductor cu înaltă transparență optică într-un domeniu larg al spectrului, găsindu-și aplicații practice pentru domeniul electronicii transparente și în senzori de gaze [1]. Stanatul de zinc stoichiometric (în sistemul ZnO - SnO₂) există în două faze cristalografice diferite, cum ar fi ZnSnO₃ ortorombic și Zn₂SnO₄ spinel cubic. Dintre aceste două faze stoichiometrice, Zn₂SnO₄ se regăsește în multe aplicații [2]. Au fost elaborate mai multe metode de obținere a filmelor conductive de ZnO și SnO₂, proprietățile lor fiind intens studiate. În același timp, filmele oxidice de ZnSnO (ZTO) sunt încă insuficient studiate. Proprietățile fizice ale materialului ZnSnO sunt reprezentate în următorul tabel.

TABEL I. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MATERIALULUI ZNSNO

Proprietate	Stanatul de Zinc
Structura cristalului	Spinel
Punct de topire [° C]	570 °C
Banda interzisă	3.6 eV
Indicele de refracție la lungimea de undă de 550 nm	2.1
Masa efectivă a electronilor	0.23 m ₀
Mobilitatea Hall a electronilor la 300K [cm ² /Vs]	10-15

Acest oxid ternar din familia compușilor semiconductori II–IV–VI, oferă posibilitatea variației într-un domeniu larg a raportului atomilor Zn/Sn în compusul semiconductor, fiind foarte promițător pentru aplicații în dispozitive optoelectronice pentru domeniul UV al spectrului, datorită benzii energetice largi [3].

În lucrarea dată a fost elaborată tehnologia de obținere a filmelor subțiri quasi-planare în sistemul oxidic ZnSnS prin metoda pulverizării aerosol, inclusiv pentru producerea heterojoncțiunilor pe suporturi de Si pentru aplicații în fotodiode.

II. TEHNOLOGIA DE OBȚINERE A FILMELOR

Pentru depunerea filmelor de ZnSnO, s-a folosit metoda aerosol, care constă în pulverizarea unei soluții ce conține precursorii materialului de bază și, opțional, cei ai dopanților. Aerosolul este pulverizat deasupra substratului încălzit, unde sub acțiunea temperaturii începe reacția precursorilor, care în final produce oxidul ce se depune pe substrat. Depunerea filmelor de ZnSnO s-a efectuat din soluția de 0.5M de nitrat de zinc [Zn(NO₃)₂] și 0.5M de clorură de staniu [SnCl₄], în calitate de solvent fiind utilizat alcoolul etilic. În tentativa de a obține compoziția stoichiometrică Zn₂SnO₄, raportul 0.5M [Zn(NO₃)₂]: 0.5M [SnCl₄] în soluție a fost setat în proporție de 2:1. Mixtura pentru pulverizare era tratată în baia ultrasonică la o temperatură de 50 – 60 °C timp de 15 min. În calitate de suport au fost utilizate plachete de Si(100) și cuarț menținute la temperatura de 420 – 460 °C pe durata pulverizării.

III. STUDIUL MORFOLOGIEI, COMPOZIȚIEI CHIMICE ȘI STRUCTURII CRISTALOGRAFICE

Microscopul electronic de scanare Hitachi SU 8230 a fost utilizat pentru a studia morfologia filmelor subțiri de ZnSnO utilizând imagini de electroni secundari, obținute la diferite mărimi: 30k, 50k, 80k. Astfel de imagini SEM ale filmului de ZnSnO obținut prin pulverizare în proporție de Zn:Sn=2:1 sunt prezentate în (Fig.1), unde se observă că filmul depus este quasi-planar. Au fost preparate filme cu grosimea de 200 - 700 nm cu o morfologie uniformă ceea ce este demonstrat și în imagine.

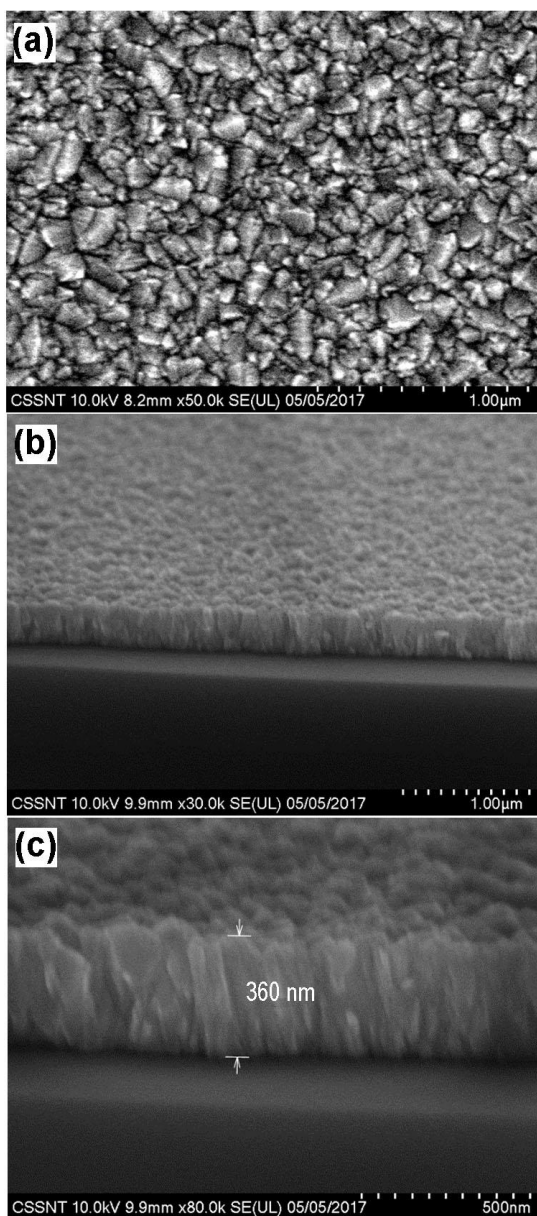


Fig. 1. Imagini SEM de sus (a) și în secțiune (b,c) ale materialului ZnSnO/Si (Zn:Sn=2:1) obținut prin pulverizare aerosol la temperatura suportului de 460 °C.

Analiza elementară EDX (Fig. 2) arată că filmul conține toate elementele O, Zn și Sn, însă conținutul de Zn este de doar circa 4 % atomare, restul fiind distribuite în proporție de 32% de Sn și 64% de O. Aceste date sugerează că proba constă în principal din oxidul de staniu SnO_2 cu incluziunea unei faze de stanat de zinc. Aceste date sunt confirmate de către analiza difracției cu raze X (XRD), (Fig. 3). Analiza a fost efectuată utilizând un difractometru cu raze X - RigakuSmartLab (Cu: $K\beta_1 = 1,39217 \text{ \AA}$, $K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ și $K\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$), dotat cu generator de anod rotativ de 9,0 kW. Tipul de măsurare PB de rezoluție medie a fost ales pentru a analiza filmele subțiri, iar identificarea elementară și faza a fost finalizată utilizând baza de date internațională largă disponibilă și software-ul dedicat pentru procesarea datelor PDXL.

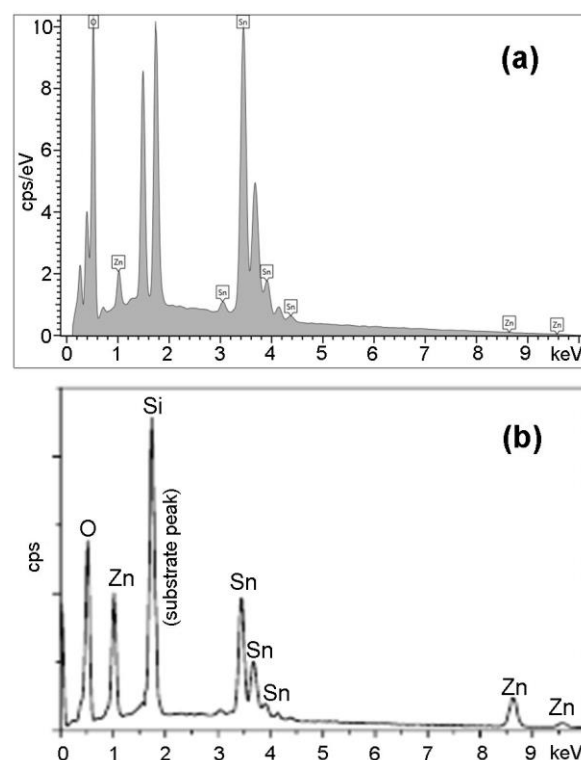


Fig. 2. (a) Analiza chimică EDX a materialului ZnSnO/Si (Zn:Sn=2:1); (b) pentru o probă de Zn_2SnO_4 din surse bibliografice [3].

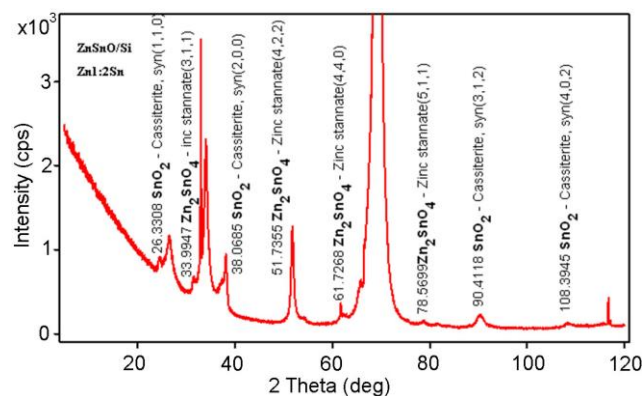


Fig. 3. Difractograma (XRD) pentru un film de ZnSnO depus pe substrat de Si (Zn:Sn=2:1).

Morfologia probelor a fost studiată și folosind un microscop de forță atomică (SOLVER MULTIMOD Next - NT-MDT). În vederea efectuării măsurătorilor s-au folosit vârfuri în formă de con de siliciu monocristalin (raza vârfului $\sim 10 \text{ nm}$) cu o rigiditate de aproximativ 17 N/m. Toate măsurătorile s-au efectuat cu succes la trei dimensiuni de scanare diferite ($50 \times 50 \text{ \mu m}$, $10 \times 10 \text{ \mu m}$ și $5 \times 5 \text{ \mu m}$) în regim de contact, în care înălțimea (topografia) și semnalele de fază au fost achiziționate simultan. Imaginile de fază ne-au oferit informații suplimentare despre caracteristicile suprafeței. Rata medie a rugozității (RMS) și parametrii Skewness (RSkew) au fost calculate pornind de la imaginile topografice achiziționate folosind software-ul de procesare a imaginii, folosind următoarele ecuații:

$$\text{RMS} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N [(h_i - \bar{h})^2]}{N} \right)^{1/2} \quad (1),$$

$$\text{R}_{\text{skew}} = \frac{1}{\text{NRMS}^3} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^3 \quad (2).$$

În Fig. 4 este reprezentată topografia AFM a filmului obținut. Rugozitatea suprafeței filmului calculată din imaginile topografice AFM este în diapazonul RMS (formula 1) de 10 – 13 nm, după cum este indicat în tabelul 2.

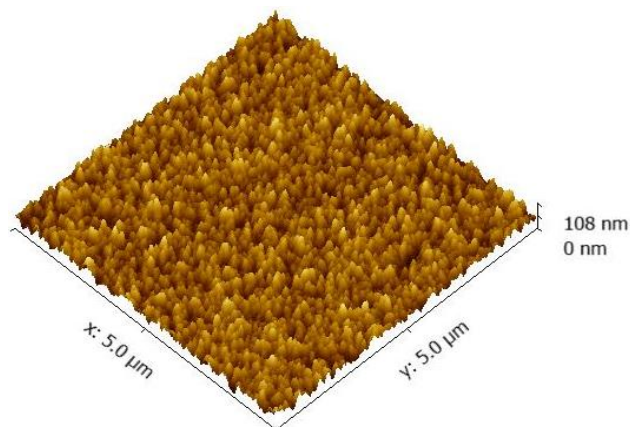


Fig. 3. Imaginea AFM 2D 5x5 μm a filmului ZnSnO/Si (Zn:Sn=2:1).

TABEL II. MĂRIMILE STATISTICE CALCULATE PENTRU IMAGINEA TOPOGRAFICĂ 2D (5X5 μM)

Ra	10.65 nm
Rms	13.27 nm
Skew	0.130
Kurtosis	-0.123

IV. SPECTROSCOPIA FTIR ȘI UV-VIZ

Pentru analiza FTIR s-a folosit două spectrometre IR de la PerkinElmer cu o gamă spectrală între 4000 - 450 cm^{-1} , rezoluția de scanare 0.5 cm^{-1} . Rezultatele FTIR (Fig. 4) ca și XRD arată înalta puritate a filmelor subțiri ZnSnO obținute.

În Fig. 5a este prezentat spectrul de transmisie optică UV-Vis pentru filmul subțire ZnSnO depus pe substrat de cuarț. Spectrul de absorbție calculat luând în considerație distribuția spectrală a coeficientului de reflexie este prezentat în Fig. 5b.

Pentru a determina banda interzisă a materialului, care formează filmul de ZnSnO a fost construit graficul absorbției optice în coordonate $(\hbar\omega\alpha)^2 = f(\hbar\omega)$, care a evidențiat banda interzisă de 3.43 eV (Fig. 5c). Această valoare este mai joasă atât în raport cu banda interzisă pentru cristalele masive de SnO_2 [4,5], cât și pentru Zn_2SnO_4 [6]. Anterior s-a arătat că banda interzisă a materialului Zn_2SnO_4 cu structura spinel variază în diapazonul de la 3.6 eV pentru cristale masive, până la 3.43 eV pentru filme subțiri [7-9]. Natura acestor variații urmează a fi stabilită.

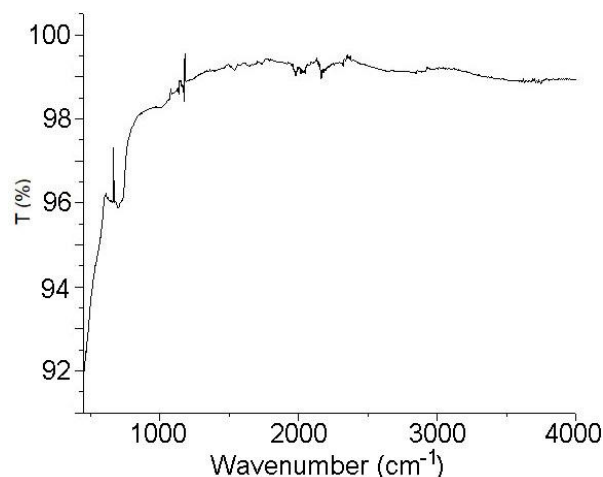


Fig. 4. Spectrul FTIR al filmului ZnSnO (Zn:Sn=2:1).

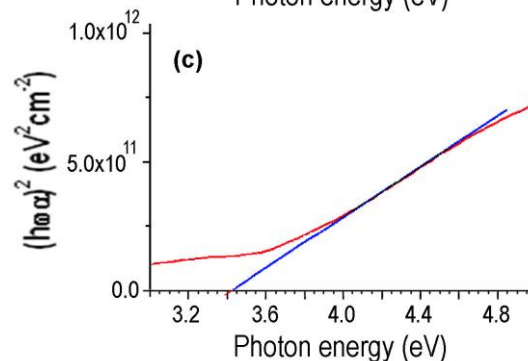
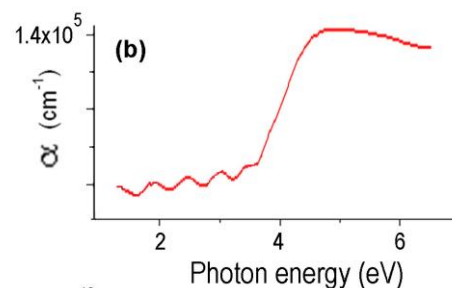
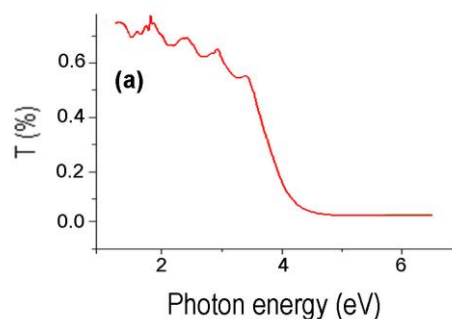


Fig. 5. Spectrul de transmisie (a), absorbție (b) și graficul pentru determinarea benzii interzise (c) a filmului ZnSnO (Zn:Sn=2:1).

V. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ȘI FOTOELECTRICE ALE STRUCTURILOR P-SI/N-ZNSNO

Prin metoda pulverizării aerosol au fost depuse filme de n-ZnSnO pe suporturi de p-Si, fiind preparate joncțiuni p-Si/n-ZnSnO. Caracteristicile volt-amperice ale acestor joncțiuni sunt prezentate în Fig. 6. Din Fig. 6a s-a calculat coeficientul de redresare al joncțiunii la tensiunea de 0.75 V fiind egal cu 10 la întuneric și 100 la iluminare cu 100 mW/cm² de la simulatorul solar. Prezentarea caracteristicii în scară logaritmică (Fig. 6b) arată că dependența nu se înscrie în formula clasică

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qU}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

unde I este curentul prin joncțiune, q este sarcina electronului, U este tensiunea aplicată, I_s este curentul de saturație, n este coeficientul de idealitate, k este constanta Boltzman, T este temperatura.

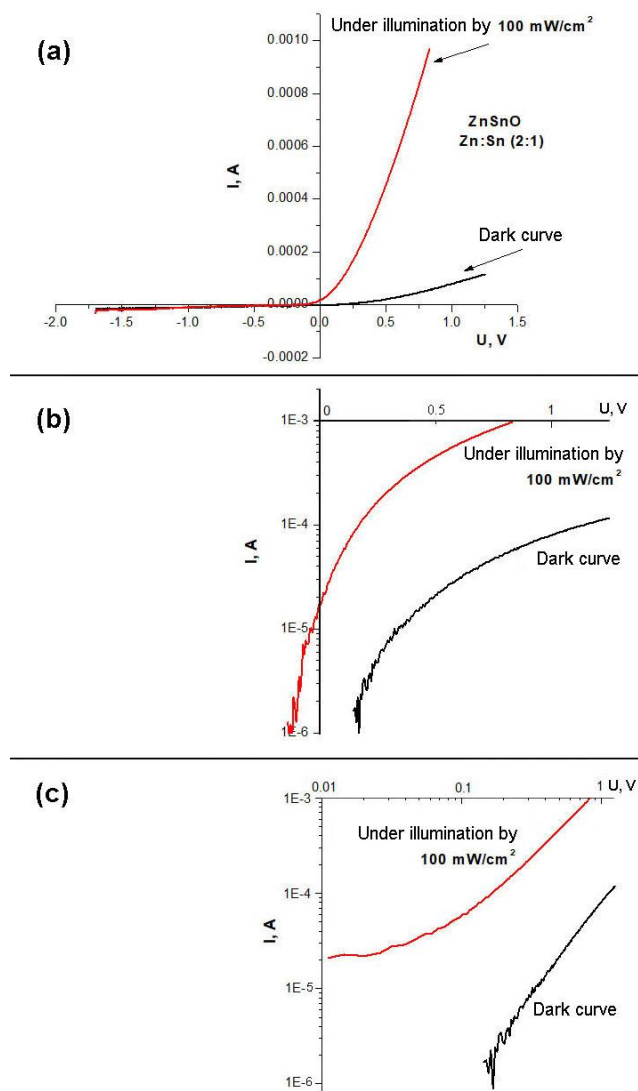


Fig. 6. Caracteristica I-V a joncțiuni p-Si/n-ZnSnO în coordonate lineare (a), logaritmice (b) și dublu logaritmice (c).

Din prezentarea dependenței I-V în scară dublu logaritmică (Fig. 6c) se vede că dependența este o funcție putere $I \propto U^n$ conform teoriei Lampert [10], cu coeficientul $n = 2$ la întuneric, ceea ce corespunde legii Mott-Gurney pentru curenții limitați de sarcină [11]. Aceste observații sugerează că joncțiunile investigate funcționează la polarizare directă ca fotodiode cu injecție [12,13], iar raportul fotocurentului la iluminare cu 100 mW/cm² către curentul de întuneric dedus din Fig. 6a este de 20 la tensiunea de 0.75 V. Investigațiile spectrale au demonstrat că probele sunt sensibile într-un diapazon larg al lungimilor de undă de la UV până la infraroșu, iar timpul de reacție este mai scurt decât o secundă.

MULȚUMIRI

Lucrarea dată a fost susținută financiar de către AȘM și ANCSI prin grantul no. **16.80013.5007.08/Ro**.

BIBLIOGRAFIE

- [1] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, “Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air”, Appl. Surf. Sci. vol. 256, pp. 22-52, 2010.
- [2] R. Dridi, C. Mrabet, A. Labidi, N. Mahdhi, A. Amlouk, M. Amlouk, “Electrical conductivity of Zn₂SnO₄ thin films along with wettability and EtOH-sensing”, J. Alloy. Comp. vol. 708, pp. 769-779, 2017.
- [3] R. Dridi, I. Saafi, A. Mhamdi, A. Matri, A. Yumak, M. Haj Lakhdar, A. Amlouk, K. Boubaker, M. Amlouk, „Structural, optical and AC conductivity studies on alloy ZnO-Zn₂SnO₄(ZnO-ZTO) thin films”, J. Alloy. Comp. vol. 634, p. 179-186, 2015.
- [4] M. Batzill, U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide”, Prog. Surf. Sci., vol. 79, pp. 147-154, 2005.
- [5] V. B. Kamble, A. M. Umarji, “Defect induced optical bandgap narrowing in undoped SnO₂ nanocrystals”, AIP Advances, vol. 3, 082120 (2013).
- [6] N. Nikolic, T. Sreckovic, M. M. Ristic, “The influence of mechanical activation on zinc stannate Spinel formation”, J. Eur. Ceram. Soc. Japan, vol. 21, pp. 2071-2074, 2001.
- [7] Y. Zhao, L. Hu, H. Liu, M. Liao, X. Fang, L. Wu, “Band gap tunable Zn₂SnO₄ nanocubes through thermal effect and their outstanding ultraviolet light photoresponses”, Sci. Reports, vol. 4, 6847, 2014.
- [8] L. Shi, Y. M. Dai, “Synthesis and photocatalytic activity of Zn₂SnO₄ nanotube arrays”, J. Mater. Chem. A, vol. 1, pp. 12981-12986, 2013.
- [9] M. A. Alpuche-Aviles, Y. Wu, “Photoelectrochemical study of the band structure of Zn₂SnO₄ prepared by the hydrothermal method”, J. Am. Chem. Soc., vol. 131, pp. 3216-3224, 2009.
- [10] M.A. Lampert, “Volume Controlled current injection in insulators”, Rep. Progr. Physics, vol. 27, 329-368, 1964.
- [11] N.F. Mott and R. W. Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford University Press, New York, 1940.
- [12] Sh. A. Mirsagatov, A. Yu. Leiderman, O. K. Ataboev, “Mechanism of Charge Transfer in Injection Photodiodes Based on the In-n⁺-CdS-n-CdS,Te_{1-x}-p-Zn_xCd_{1-x}Te-Mo Structure”, Phys. Sol. State, vol 55, pp. 1635-1646, 2013.
- [13] Sh. A. Mirsagatov, I. B. Sapayev, “Injection Photodiode Based on a p-Si-n-CdS-n⁺-CdS Structure”, Semiconductors, vol. 48, pp.1363-1369, 2014.