

## STUDIUL MORFOLOGIEI ȘI PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE A STRUCTURII n-Si/ZnO/ZnMgO

Vadim MORARI\*

Universitatea de Stat din Moldova „Dimitrie Cantemir” Școala Doctorală – Științe Fizice

\*E-mail: [vadimmorari2018@gmail.com](mailto:vadimmorari2018@gmail.com)

**Rezumat.** Heterostructura n-Si/ZnO/ZnMgO a fost obținută prin metoda depunerii din aerosoli folosind acetatul de zinc și acetatul de magneziu ca precursori. Filmele obținute au fost investigate la microscopia electronică de scanare (SEM), dispersia energetică cu raze X (EDX), caracterizarea voltamperică (I-V) efectuată cu ajutorul simulatorului solar la  $100 \text{ mW/cm}^2$  în aer la temperatura camerei (300 K). Analiza SEM și EDX au arătat că filmele produse sunt omogene după morfologie. S-a constatat că toate filmele subțiri obținute prin metoda depunerii din aerosoli prezintă o fotosensibilitate mult mai mare în UV.

**Cuvinte cheie:** UV, SEM, EDX, heterostructuri, ZnO, ZnMgO.

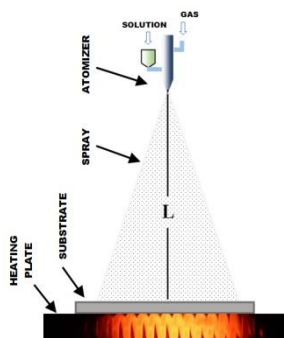
### Introducere

În ultimii ani, ZnO, a atras atenția datorită proprietăților sale excelente ca material optoelectronic, cum ar fi un decalaj larg de bandă directă, banda interzisă largă, de 3,37 eV, cu energia de legătură a excitonilor mare (60 meV) chiar la temperatura camerei, făcându-l potrivit pentru o serie de aplicații ce utilizează radiații din domeniul ultraviolet. Aceste proprietăți sunt spre realizarea aplicațiilor optoelectronice, cum ar fi diode cu emisie de lumină (LED), diode laser (LD) și detectoare de radiație ultravioletă (UV) [1–4]. Între timp, producerea soluțiilor solide  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ , care se realizează prin alierea MgO în ZnO, este un material optic cu o bandă interzisă foarte largă, care poate fi utilizat în diverse aplicații de optoelectronică și absorbție UV, într-un diapazon destul de larg, de la 3,3–7,8 eV, în funcție de concentrația de Mg [5–7]. Prin schimbarea compoziției pot fi produse dispozitive pentru lungimi de unde scurte de la UV-A (320–400 nm), la UV-B (280–320 nm) și UV-C (200–280 nm) [8]. Majoritatea detectoarelor UV din ZnMgO sunt obținute ca structuri metal-semiconductor-metal (MSM) datorită dificultății de a obține ZnMgO de tipul p, de înaltă calitate și cu proprietăți bune pentru un fotodetector [9].

### Tehnologia de obținere a heterostructurii

Tehnologia de depunere a aerosolului este una dintre cele mai ieftine metode și implică trei etape majore ale procesului: I - compoziția soluției precursorare, și, opțional cei ai dopanților; II - generarea și transportul aerosolului; III - procesul de sinteză. Fiecare dintre aceste etape este ajustată în funcție de caracteristicile chimice și fizice finale ale materialului vizat. Aceste ajustări și alegerea materialelor, vor afecta restul etapelor, într-o oarecare măsură. Astfel, în prima etapă, compoziția chimică a soluției precursorare va trebui să implice un compus, care va reda după etapa de piroliză, compoziția chimică necesară. Selecția solventului va limita concentrația maximă a compusului precursor din soluție și va determina cea mai bună alegere pentru procesul de transport al aerosolilor, temperatura și viteza de sinteză. În a doua etapă, distribuția dimensiunii picăturilor de aerosoli, determinată de mecanismul de transport al aerosolului, va stabili caracteristicile morfologice ale materialului final produs. În ultima etapă, se va determina dacă materialul sintetizat este o pulbere sau un strat de film. În general, având în vedere o configurație experimentală, parametrii de sinteză care sunt mai relevanți sunt molaritatea concentrației soluției precursorare, debitul de gaz purtător și temperatura de sinteză. Solventul din soluția de precursor este ales urmărind solubilitatea compusului precursor și proprietățile sale fizice, cum ar fi densitatea și vâscozitatea. Alegerea preferată este apa sau un amestec de apă și alcool, care va dizolva multe săruri anorganice (cum ar fi cloruri, niște nitrați și fluoruri). Sărurile organice vor

avea nevoie de solvenți organici care, atunci când sunt selectați corect, ar putea oferi soluții precursore excelente, în special pentru procesele de depunere a filmelor subțiri. Prin urmare, tehnologia de depunere a aerosolului reprezentată schematic în Figura 1, necesită un substrat și un încălzitor pentru a menține temperatura suprafeței substratului până la 500-550 °C, care este un factor critic în piroliză [10]. Natura gazului purtător și viteza fluxului (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar) vor favoriza sau vor reduce probabilitatea unei interacțiuni cu compusul precursor pentru a nu crea alte reacții chimice. Distanța de la pulverizator și până la substrat este de 18 cm și este notată în imaginea de mai jos prin litera L.

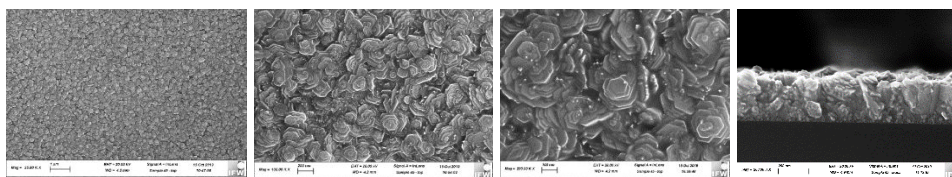


**Figura 1. Metoda depunerii din aerosoli**

Aerosolul este adus deasupra substratului încălzit, unde reacția precursorilor are loc la o anumită temperatură, ceea ce produce în final oxidul depus pe substrat. Pentru filmele subțiri obținute prin metoda depunerii din aerosoli, soluțiile au fost amestecate în baia ultrasonică timp de 30 de minute, la o temperatură de 50-60 °C: acetatul de zinc - Zn (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 2H<sub>2</sub>O, acetatul de magneziu - Mg (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O, (0,35 M) folosind în calitate de solvent, alcoolul etilic - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Cu acetatii sub formă de Mg, s-au preparat soluții cu concentrații de 20 % și 40 % de Mg în ZnO.

### Studiul morfologiei și analiza compoziției chimice

Cu ajutorul microscopului electronic de scanare LEO Gemini 1530 (Zeiss) cu rezoluție înaltă (SEM), echipat cu detector-analizor (EDX), a fost studiată morfologia filmelor subțiri folosind imagini de electroni secundari la diferite dimensiuni.



**Figura 2. Imagini SEM de sus (1, 2, 3) și în secțiune transversală (4) a materialului n-Si/Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O obținut prin metoda depunerii din aerosoli**

Imaginile SEM ale filmului ZnMgO cu o concentrație de 20 % Mg, obținute prin metoda depunerii din aerosoli sunt prezentate în Figura 2. Din aceste imagini putem observa că nanoparticulele au dimensiunile uniforme. În secțiunea transversală, putem vedea că grosimea este aproximativ în jur de 320 nm.

*Tabelul 1*

#### EDX pentru filmul Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O obținut prin metoda depunerii din aerosoli

Elementul	Greutate %	Atomare %
O	38.0	56.51
Mg	12.32	11.29
Zn	49.68	32.20
Total	100.00	100.00

Analiza compoziției chimice EDX din Tabelul 1, indică că filmul conține toate elementele precum O, Zn și Mg. Zn în proporție de 56.51 %, restul fiind distribuit în proporție de 11.29 % din Mg și respectiv 32.20 % din O.

Imaginile SEM ale filmului ZnMgO cu o concentrație [11,12] de 40 % Mg, obținute prin metoda depunerii din aerosoli sunt prezentate în Figura 3. Din aceste imagini putem vedea că nanoparticulele au dimensiuni uniforme. În secțiunea transversală, putem vedea că grosimea este aproximativ în jur de 320 nm. De asemenea putem observa niște puncte albe depuse pe nanoparticule, acestea se datorează concentrației de Mg mai mare.

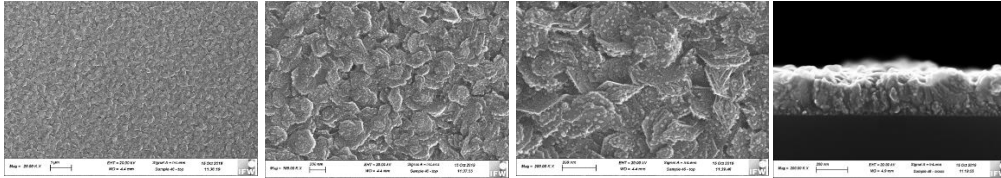


Figura 3. Imagini SEM de sus (1, 2, 3) și în secțiune transversală (4) a materialului n-Si/Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>O obținut prin metoda depunerii din aerosoli

Tabelul 2

EDX pentru filmul Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>O obținut prin metoda depunerii din aerosoli

Elementul	Greutate %	Atomare %
O	37.27	55.90
Mg	15.28	17.31
Zn	47.45	26.79
Total	100.00	100.00

Analiza compoziției chimice EDX din Tabelul 2, indică că filmul conține toate elementele, precum O, Zn și Mg. Zn în proporție de 55.90 %, iar restul fiind distribuit în proporții de 17.31 % Mg și respectiv 26.79% de O.

### Studiul proprietăților electrice

Analiza caracteristicilor voltamperice (I-V) reprezentate în Figura 4 a heterostructurilor obținute prin metoda depunerii din aerosoli, n-Si/ZnO/Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O și n-Si/ZnO/Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>O, au fost realizate cu contacte de Pd pe suprafața filmului, deus pe substratul de n-Si (100).

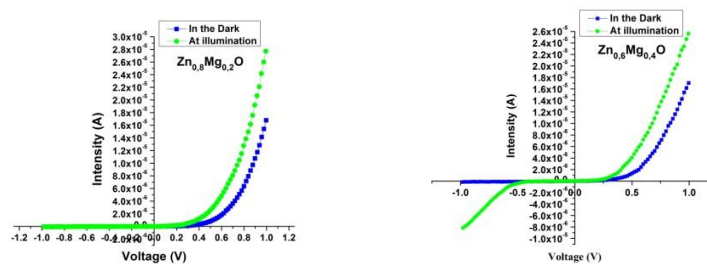


Figura 4. Caracteristica voltamperică (I-V) pentru n-Si/ZnO/Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O (stînga) și n-Si/ZnO/Zn<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.4</sub>O (dreapta)

Filmele obținute demonstrează o fotosensibilitate sub iradierea luminii UV, iar curentul crește proporțional odată cu densitatea de excitare de la 10<sup>-6</sup> la 10<sup>-5</sup> A în ambele cazuri. În Figura 4 dreapta se descriu curbele de curent-tensiune ale filmelor Pd/ZnMgO, unde a fost observat un curent la iluminare, atât pozitiv cât și negativ. Irradierea s-a făcut cu ajutorul simulatorului solar la 100 mW/cm<sup>2</sup>, la temperatura camerei (300 K). Din aceste două curbe se poate observa o caracteristică fotovoltaică evidentă.

### Concluzii

În urma efectuării acestui studiu, au fost obținute filme nanostructurate de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  cu diferite concentrații de Mg. S-a constatat faptul că prin metoda de depunere din aerosoli pot fi obținute heterostructuri cu o sensibilitate înaltă în UV și odată cu creșterea concentrației de Mg are loc creșterea benzii interzise. Prin urmare, are loc deplasarea marginii de absorbție optică în domeniul UV îndepărtat, ceea ce face ca heterostructura  $n-Si/ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO$  să fie promițătoare pentru mai multe aplicații optoelectronice și fotoelectrice.

**Mulțumiri.** Această lucrare a fost susținută financiar de ANCD prin proiectul nr. 19.80013.50.07.02A/BL și de organizația de burse DAAD (Serviciul German de Schimb Academic).

### 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. 26.
5. A. K. SHARMA, J. NARAYAN, J. F. MUTH, C. W. TENG, C. JIN, A. KVIT, R. M. KOLBAS, AND O. W. HOLLAND. Optical and structural properties of epitaxial  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloys. In: *Applied Physics Letters*, 1999,75 (21), pp. 3327.
6. Z L LIU, Z X MEI, R WANG, J M ZHAO, H L LIANG, Y GUO, A YU KUZNETSOV AND X L DU. Alloy-fluctuation-induced exciton localization in high-Mg-content ( $0.27 \leq x \leq 0.55$ ) wurtzite  $Mg_xZn_{1-x}O$  epilayers. In: *Journal of Physics D: Applied physics*, 2010, 43, 285402, pp. 5.
7. N B CHEN, H Z WU, D J QIU, T N XU, J CHEN AND W Z SHEN. Temperature-dependent optical properties of hexagonal and cubic  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin-film alloys. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16, pp. 2973-2980.
8. O.E.TAURIAN, M.SPRINGBORG, N.E.CHRISTENSEN. Self-consistent electronic structures of MgO and SrO. In: *Solid State Communications*, 1985, 55 (4), pp. 351-355.
9. C. J. PAN, K. F. LIN, W. T. HSU AND W. F. HSIEH. Reducing exciton-longitudinal optical phonon coupling with increasing Mg incorporation in  $MgZnO$  powders. In: *Journal of Applied Physics*, 2007, 123504, pp. 102.
10. V. MORARI, V. POSTOLACHE, G. MIHAI, E. RUSU, ED. MONAICO, V. V. URSACHI, K. NIELSCH, AND I. M. TIGINYANU. Syntesis of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films by spin coating and aerosol deposition. In: *The 9<sup>th</sup> ICMCS & The 6<sup>th</sup> CFM*, Publications by Technical University of Moldova, 2017, Chișinău, October 19 – 21, pp. 483.
11. PEINAN NI, CHONG-XIN SHAN, BINGHUI LI, DEZHEN SHEN. High Mg-content wurtzite  $MgZnO$  alloys and their application in deep-ultraviolet light-emitters pumped by accelerated electrons. In: *Appl. Phys. Lett.* 2014, 032107, pp. 104.
12. W. I. PARK, GYU-CHUL YI, AND H. M. JANG. Metalorganic vapor-phase epitaxial gr. and photoluminescent properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.49$ ) thin films. In: *Applied Physics Letters*, 2001, 79 (13), pp. 2022.