

CZU: 539.23::621.794

STRATURI SUBȚIRI DE OXID DE ZINC CRESCUTE PRIN METODA PULVERIZĂRII ÎN FLUX DE ARGON

*Vasile BOTNARIUC, Leonid GORCEAC, Andrei COVAL, Boric CINIC,
Petru GAUGAȘ, Petru M. CHETRUȘ, Sergiu MOLDOVANU, Simion RAEVSCHI*

Universitatea de Stat din Moldova

Straturile subțiri de ZnO au fost crescute din acetat de zinc dizolvat în apă-acid acetic-metanol cu o molaritate de 0,2 M folosind metoda pulverizării în intervalul de temperaturi (250-450)°C în flux de argon. Au fost cercetate proprietățile optice și electrice ale acestor straturi în dependență de temperatura de creștere. Transmitanța în diapazonul de lungimi de undă (300-1000) nm are valori de 80-85%. Rezistența specifică a straturilor subțiri de ZnO crescute la 450°C după tratarea termică în vid și hidrogen la 450°C timp de o oră se micșorează de la 33 Ω•cm până la 0,028 Ω•cm. Recombinarea radiantă în straturile de ZnO este însoțită de tranziții pe niveluri adânci și de tranziții bandă-bandă la interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii de tip LO.

Cuvinte-cheie: *oxid de zinc, transmitanță, pulverizare.*

ZINC OXIDE THIN FILMS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE IN ARGON FLOW

ZnO thin layers were grown from zinc acetate dissolved in methanol-acetic acid-water solution with the molarity of 0.2M by using the pulverization method in an argon flow at the temperatures of 250-450°C. The temperature dependence of electrical and optical properties of the obtained layers were studied. The optical transmittance at the wavelengths of (300 -1000) nm has the values of 80-85%. The resistivity of ZnO thin layers grown at 450°C decreases from 33Ω•cm to 0,028 Ω•cm after annealing in hydrogen at 450°C during an hour. The radiative recombination is related to the electron transitions to the deep levels and band to band transitions at the charge carriers transitions with the LO type phonons.

Keywords: *zinc oxide, transmittance, spray pyrolysis technique.*

Introducere

Recent, un interes deosebit se observă față de oxidul de zinc – ZnO. Acest interes este cauzat de proprietățile optice și electrofizice unice ale acestui material. Peliculele de ZnO sunt chimic stabile și nu reacționează la instabilitățile atmosferei; ele se folosesc în calitate de straturi transparente în regiunea vizibilă și infraroșie a spectrului, în calitate de contacte electrice și straturi bufer în elementele solare și în dispozitivele de înregistrare a informației [1-3]. Oxidul de zinc [ZnO] este un semiconductor din grupa A₃B₆ cu banda interzisă de 3,37 eV la temperatura camerei. Deoarece energia de legătură constituie aproape 60 meV [4], care este de câteva ori mai mare decât la GaN, iar energia de formare a biexitonului este de 15 meV [5], fiind de asemenea mai mare ca la GaN, oxidul de zinc se consideră a fi cel mai promițător material pentru noile dispozitive excitonice. Doparea straturilor de oxid de zinc permite obținerea lor cu o rezistivitate relativ coborâtă, de 2.10⁻⁴ Ωm•cm. [6,7]. Peliculele de oxid de zinc dispun de caracteristici piezoelectrice și electroluminescente bune și pot fi folosite în calitate de straturi funcționale în aparate acustice [8,9], de surse și detectoare de radiații în regiunea ultravioletă și infraroșie, precum și în elemente de optică liniară [10-12]. Posibilitățile acestui material în stare încălzită permit absorbirea unor gaze, folosirea straturilor acestui material în calitate de senzori pentru detectori de gaze [13,14].

Pentru depunerea straturilor subțiri de ZnO sunt folosite un șir de tehnologii, cum ar fi: depunerea chimică din vapori (CVD) [15], pulverizarea magnetronică [16], procesul sol-gel [17], evaporarea laser [18], electro-depunerea [19] și spray (pulverizarea) [20].

În această lucrare, pentru depunerea straturilor de ZnO a fost folosită metoda pirolizei din spray. Un avantaj important al acestei tehnologii de depunere a straturilor subțiri constă în faptul că această tehnologie este economă, nu necesită instalații costisitoare și este accesibilă la depunerea oxidului de zinc cu proprietăți ce pot fi dirijate prin modificarea regimului tehnologic de obținere a straturilor corespunzătoare. Perspectiva implementării acestei tehnologii constă în simplitatea obținerii diferitor compuși ai materialelor semiconductoare, a soluțiilor solide ale acestor compuși, dopării cu impurități și confecționării heterojuncțiunilor într-un singur

ciclu tehnologic [21]. Aceste avantaje fac ca pulverizarea să fie una de perspectivă în nanotehnologii pentru realizarea noilor generații de dispozitive în optoelectronică, fonică și în depunerea straturilor antireflectante și anticorodante.

Scopul acestei lucrări constă în stabilirea condițiilor optime de depunere a straturilor de oxid de zinc prin metoda pulverizării pe suport de sticlă în intervalul de temperaturi 250...450°C, în cercetarea proprietăților electrice, optice, luminescente ale acestora în funcție de temperatura de depunere în flux de argon și de tratare termică în hidrogen, azot și vid.

1. Experiment

Pentru depunerea straturilor de ZnO a fost folosit acetatul de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)$) dizolvat în apă-acid acetic-metanol cu raportul de 25:10:65, cu concentrația de 0,2 M.

La obținerea straturilor de ZnO a fost folosită instalația de depunere a straturilor de ITO [22]. Componentele principale ale acestei instalații sunt: sistemul de pulverizare, cuptorul electric, suportul pentru substraturi, sistemul de introducere a suporturilor în cuptor și sistemul de dirijare a temperaturii. Instalația permite obținerea straturilor de ZnO pe o suprafață până la 80 cm². Temperatura cuptorului se menține constantă cu o precizie de $\pm 5^\circ C$. Straturile de ZnO au fost crescute în atmosferă de argon la presiunea prin pulverizator de 2 bari. În calitate de substraturi au fost folosite plachete de sticlă, care preventiv au fost degresate în toluen, alcool izopropilic, corodate în metanol+5%Br timp de 10 min, uscate în vapori de alcool izopropilic și amplasate în camera de depunere (cuptorul electric). După aceasta, temperatura în cuptor se ridică la valoarea necesară de depunere, se conectează pulverizatorul la sistemul de gaz purtător, soluția de acetat de zinc se toarnă în pâlnia pulverizatorului și se efectuează procesul de depunere. Pentru un volum de 20 ml timpul de depunere constituie 6 minute.

Parametrii electrofizici ai straturilor de ZnO cu grosimile de ≤ 250 nm au fost determinați utilizând o instalație universală de studiere a parametrilor electrice și termoelectrice în câmp magnetic de 0,5 T și la curent continuu stabilizat. Au fost determinate conductibilitatea electrică, concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină în stratul de ZnO.

Transmitanța optică a straturilor de ZnO în diapazonul lungimilor de undă 200...1000 nm a fost măsurată la spectrometrul Agilent Cary 60.

Pentru cercetarea spectrelor luminescenței a fost folosit spectrometrul MDP-23. Excitarea s-a efectuat cu fasciculul de laser cu azot ($\lambda=0,337 \mu m$). Semnalul radiației luminescente a fost înregistrat cu ajutorul fotomultiplicătorului ФЭУ-51 într-un sistem standard de detectare sincronă. Măsurătoarele s-au efectuat la temperatura mediului ambiant.

2. Rezultate și interpretare

În Figura 1 este prezentată dependența transmitanței în funcție de lungimea de undă a straturilor de ZnO depuse în intervalul de temperaturi ale suportului de sticlă (250-450)°C pentru un volum constant pulverizat de 20 ml. După cum se observă, transmitanța are valori de (80-85)% în intervalul de lungimi de undă (300-1000) nm. Pentru straturile obținute la toate temperaturile suportului a fost spulberată aceeași cantitate de soluție și dependența spectrală a transmitanței are practic același caracter, cu excepția straturilor crescute la temperaturi de 400°C și 450°C, a căror structură cristalină este, probabil, mai calitativă.

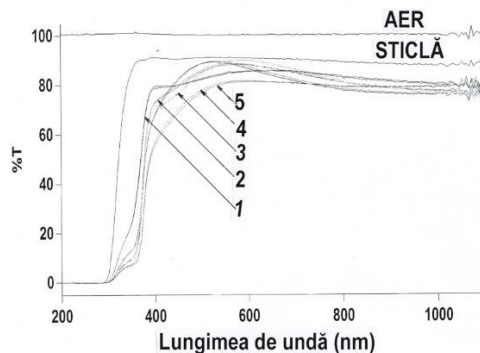


Fig.1. Dependenta spectrală a transmitanței straturilor de ZnO obținute la diferite temperaturi ale suportului.
T, °C: 1 – 250; 2 – 300; 3 – 350; 4 – 400; 5 – 450.

În Figura 2 este prezentată dependența transmitanței straturilor de ZnO depuse la 400°C de lungimea de undă pentru diferite volume de soluție pulverizată. Pentru toate volumele pulverizate la temperatura de 400°C dependența spectrală a transmitanței are același caracter și în intervalul de lungimi de undă (350-1000) nm transmitanța are valori de 80-85%. Pe curba 4 din Figura 2, obținută pentru stratul de ZnO crescut pentru un volum al soluției de 40 ml, unde grosimea stratului e mai mare de 200 nm, se observă efectul de interferență.

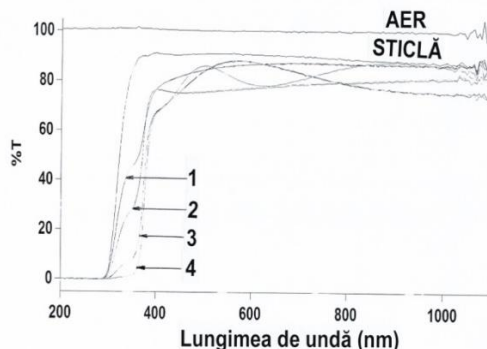


Fig.2. Dependenta spectrală a transmitanței straturilor de ZnO obținute pentru diferite volume ale soluției pulverizate.
V, ml: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40.

În tabelul de mai jos sunt prezentați parametrii electrici ai straturilor de ZnO depuse la 400°C în flux de argon și tratate termic la 450°C timp de o oră în atmosferă de azot, hidrogen și vid.

Tabel

Parametrii straturilor de ZnO tratate termic în diferite medii

Temperatura de tartare, °C	ρ , Ohm·cm	σ , Ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹	n, cm ⁻³	μ , cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	Mediul tratării
-	32,9	0,003	$6 \cdot 10^{15}$	2,16	netratat
450	23,58	0,042	$3 \cdot 10^{16}$	8,56	azot
450	0,036	27,9	$17 \cdot 10^{18}$	9,9	hidrogen
450	0,028	34,8	$96 \cdot 10^{18}$	2,26	vid

Tratarea termică a straturilor crescute la temperaturile de 250°C și 300°C nu-și schimbă esențial parametrii electrici, indiferent de mediul în care au fost tratate și au o rezistivitate foarte mare. Tratarea în azot schimbă neesențial rezistența specifică, dar concentrația purtătorilor de sarcină se mărește cu un ordin de mărime față de concentrația stratului netratat. Rezistența specifică și concentrația purtătorilor de sarcină ai straturilor crescute la 400°C și tratate la 450°C se schimbă cu trei ordine de mărime și au valori de 0,03 $\Omega \cdot \text{cm}$ și $(2 \dots 9) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Valorile rezistenței specifice și concentrația sunt de același ordin cu valorile acestor parametri ai straturilor obținute de autorii lucrării [23] pentru straturile de ZnO dopate cu un procent de Al. Cea mai mare mobilitate a purtătorilor de sarcină au straturile tratate în atmosferă de hidrogen, datorită faptului că în rezultatul tratării o parte din oxigenul din straturi este eliminat.

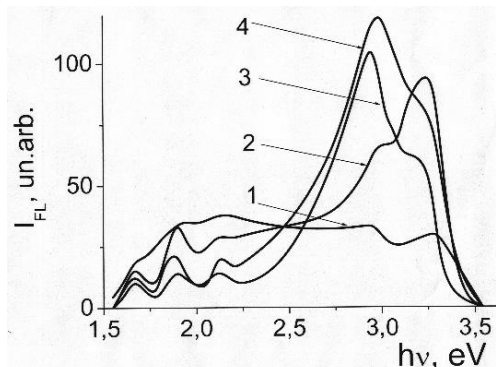


Fig.3. Distribuția spectrală a luminescenței în straturile de ZnO obținute prin metoda pulverizării în argon pe suporturi de sticlă și siliciu și tratate în diferite medii: 1 – netratate; tratate în: 2 – azot, 3 – vid, 4 – hidrogen.

Au fost studiate proprietățile luminescente ale straturilor de ZnO obținute prin metoda pulverizării în flux de argon și tratate termic în vid, în flux de azot și în flux de hidrogen. Distribuția spectrală a luminescenței este prezentată în Figura 3. S-a stabilit că spectrul fotoluminescenței măsurat la 300 K în regiunea de 1,5...3.5 eV constă din benzi de luminescență roșie, verde, galbenă și ultravioletă.

Primele trei sunt legate cu tranzițiile pe niveluri adânci, iar banda ultravioletă – cu tranzițiile bandă-bandă la interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii de tip LO. Poziția benzilor observate coincide cu rezultatele obținute în lucrările [24,25], unde straturile de ZnO au fost obținute prin tratarea izotermică în aer a substraturilor de ZnSe la temperaturile 750...1050°C timp de 5...30 de minute.

S-a observat o dependență a intensității recombinării radiante în straturile de ZnO depuse prin metoda pulverizării în argon pe suporturi de sticlă și siliciu și tratate în diferite medii. Astfel, tratarea termică a straturilor de ZnO în hidrogen conduce la o majorare mai pronunțată a intensității luminescenței decât a straturilor tratate în azot și în vid, corespunzător, față de cele netratate.

Concluzii

Au fost crescute straturi subțiri de ZnO prin metoda pulverizării în intervalul de temperaturi (250...450)°C folosind ca precursor acetatul de zinc. În intervalul de lungimi de undă (300...1000) nm transmitanța optică are valori de (80...85)%. Straturile crescute la temperaturile de 250°C și 300°C la tratarea termică își schimbă neesențial parametrii electrici. Straturile crescute la 400°C și 450°C tratate termic timp de o oră în hidrogen și în vid își modifică parametrii electrici inițiali cu trei ordine de mărime. Rezistența specifică și concentrația purtătorilor de sarcină ating valori de (0,028...0,036) $\Omega \cdot \text{cm}$ și de (2...9) $\cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$, corespunzător. Tratarea termică a straturilor de ZnO în hidrogen conduce la o majorare mai mare a intensității luminescenței decât a straturilor tratate în azot și în vid, corespunzător, față de cele netratate.

Referințe:

1. GRANQWIST, C.G. Solar Energy Mater. Solar Cells, 91, 1529 (2007).
2. ELLMER, K., CLEN, A., RECH, B. *Transparent conductive zinc oxide: Basics and applications in thin film solar cells 9* (Springer 2008).
3. LOOK, D., MATER, C. Sci. Eng., B 80, 383, (2001).
4. NAHG, A., REMAM, K., RUBENAKE, St. Solid State Commun., 94, 251 (1995).
5. SULKAR, M.N., TULER, N.L. Adv. Ceram., 7, 71 (1984).
6. LU, D.S., WU, C.Y., SHEU, C.S., THAI, F.C., C-H.LI. Japan J. Appl. Phys., 45, 3531 (2005).
7. КРАВСЕНКО, В.А., ЛОПАЕВ, Д.В., ПАЩЕПКО, П.В., ПИРОГОВ, В.Г., РАХИМОВ, А.Г., СУСНИН, Н.В., ТРИФОНОВ, А.С. ЖТФ, 28(8), 107 (2008).
8. ГРУЗИНЦЕВ, А.Н., ВОЛОВ, В.К., БАРГХОУ, К., БЕНАУЛ, К.П. ФТП, 36(6), 74 (2002).
9. ГРУЗИНЦЕВ, А.Н., ВОЛКОВ, В.К., БЕРГХОУ, К., БЕНАУЛ, П. ФТП, 37(3), 275 (2003).
10. АЛЕКСАНДРОВ, А., ВЕСЕЛОВ, А.Г., КИРЯСОВА, О.А., СЕРДОБИНЦЕВ, А.А. Письма ЖТФ 38(18), 496 (2012).
11. HUNG, N.L., COREAN, J. Phys. Soc., 57(6), 1784 (2010).
12. DANG, V.L., FU, Y.Q., LUA, J.K., FLEWITT, A.J., MILNC, W.L. Superat Microstruct., 42, 89 (2007).
13. YOUSEF, S., COMBATE, P., PODLECKI, J., ASMAR, R.A., FOCARAN, A. Cryst. Growth Des., 9(2), 1008 (2009).
14. ATAIEV, B.M., BAGAMADOVA, A.M., MAMEDOVA, Y.Y., OMAEV, A.C., RAMADANOV, M.R. J. Cryst. Growth, 198-199 (1999).
15. SONG, D., DENBORG, P.W., ABERLE, W.C.A.G. Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 73,1 (2002).
16. LEEK, J.H., KO, H., PARC, B.O. J. Cryst. Growth., 247, 119 (2003).
17. SINGH, A.V., CUMAR, M., MEHRA, R.M., VAKAMARA, A., YSIHIDA, A., INDIAN, J. Inst. Sci., 52 (2001).
18. COMBRERO, J., ELMANOUNT, A., HARTIT, B., MOLLAR, M., MARI, B. Thin. Solid. Films., 451-452, 198 (2004).
19. MA, J.Y., LEE, F.S.C., MATR, J. Sci. Mater. Electron., 11, 35 (2000).
20. AYOUCHE, F., MARTIN, D., LENEN, J., RAMOS, R. J. Crystal Growth., 247, 497 (2003).
21. SIMAȘCHEVICI, A., ȘERBAN, D., BRUC, L., COVAL, A., GORCEAC, L., MONAICO, E., USATÎ, Iu. International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEET, 2, 3451- 54 (2006).
22. KUNAR, N., CASTURI, V., BANGERA, V., SHIVACUNAR, G. T48, V.1050-1054 (2014).
23. МАХНИЙТ, В.П., СЛЕТОВ, М.М., ХУСНУТДИНОВ, С.В. Оптический журнал, 76, 6 (2009).
24. TYUTYUNNIKOV, V.I. East European J. Phys., vol.3, no.1, 61-66 (2016).

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului 15.817.02.34A.

Date despre autori:

Vasile BOTNARIUC, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova

E-mail: v_botnariuc@hotmail.com

Leonid GORCEAC, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: lgorceac@yahoo.com

Andrei COVAL, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: andrcoval@mail.ru

Simion RAEVSCHI, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: raevskis@mail.ru

Prezentat la 11.10.2018