

STUDIUL COMPARATIV AL DEPURĂRII STRATURILOR DE $Zn_{1-x}Mg_xO$ PRIN METODA AEROSOL PE SUBSTRATURI PLANARE ȘI NANOSTRUCTURATE

Stepan BUIUCLI^{1,2}

¹ Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Chișinău, Republica Moldova

² Departamentul Microelectronica și Inginerie Biomedicală, st. gr. MN-201, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

Autorul corespondent: Stepan Buiucli, stepan.buiucli@mib.utm.md

Îndrumătorul/coordonatorul științific **Eduard MONAICO**, dr., conf. cerc., Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

Rezumat. În cadrul acestei lucrări, se propune o analiză a literaturii de specialitate în domeniul dezvoltării materialelor hibride destinate aplicațiilor în optoelectronică. Obiectivul principal al acestei cercetări constă în înțelegerea metodelor și particularităților necesare pentru crearea acestor materiale, cu accent pe îmbunătățirea performanțelor fotodetectorilor de radiație electromagnetică în regiunea ultravioletă și vizibilă. În prima parte a lucrării, se examinează literatura de specialitate referitoare la sinteza nanomaterialelor, cu accent pe rețele de nanofire. S-au identificat diverse metode utilizate în producerea materialelor nanostructurate, cum ar fi metoda sol-gel, ablația laser și depunerea chimică din fază vapor. Sunt prezentate rezultatele experimentale pentru producerea nanofirelor prin corodarea electrochimică a straturilor de GaAs. În cea de-a doua parte a lucrării, se investighează tehnicile de depunere a straturilor de $Zn_{1-x}Mg_xO$, material semiconductor cu potențial în dezvoltarea fotodetectorilor cu performanțe îmbunătățite. În baza acestei analize, au fost stabilite obiectivele pentru cercetarea ulterioară în domeniul dezvoltării de materiale hibride destinate aplicațiilor optoelectronice, cu accent pe îmbunătățirea performanțelor fotodetectorilor. Aceste obiective includ optimizarea proceselor de sinteză și depunere a straturilor de $Zn_{1-x}Mg_xO$ pe rețelele de nanofire de GaAs ce ar permite de a îmbunătăți proprietățile optoelectronice ale materialelor. Morfologia straturilor depuse a fost investigată cu ajutorul tehnicilor SEM și AFM.

Cuvinte cheie: substrat de GaAs, peliculă de ZnMgO, nanostructuri, nanofire, fotodetectori.

Introducere

În ultimii ani, caracteristicile versatile ale oxidului ternar ZnMgO a sporit interes în cercetarea acestuia, în special în domeniul optoelectronicii și fotonice. ZnMgO se remarcă prin trăsăturile sale distincte, cum ar fi lățime mare a benzii interzise, mobilitatea excelentă a electronilor și altele, care au condus la utilizarea sa în diverse dispozitive avansate, inclusiv fotodetectori [1], LED-uri [2], celule solare [3] și senzori de gaze [4].

Folosirea materialelor nanostructurate, cum ar fi rețelele de nanofire în calitate de substrat pentru elaborarea fotodetectorilor, prezintă numeroase avantaje față de substraturile planare [5,6]. Nanostructurile permit creșterea suprafeței de interacțiune dintre material și lumină, devenind posibilă detecția cantităților mai mici de lumină sau pot detecta spectrul electromagnetic într-un interval mai larg. Datorită dimensiunilor lor reduse, materialele nanostructurate necesită mai puțină energie pentru a funcționa, ceea ce poate duce la fotodetectori mai eficienți energetic și mai durabili. Rețelele de nanofire permit fotodetectorilor să detecteze schimbările în lumina aplicată pe suprafața lor mult mai rapid decât substraturile planare (Bulk), fiind esențial pentru aplicații în comunicațiile optice. Un alt avantaj important constă în posibilitatea de control al dimensiunilor și formei geometrice ale nanostructurilor, este posibilă adaptarea spectrului de detecție al fotodetectorilor pentru a acoperi diverse lungimi de

undă ale luminii [7–10]. Materialele nanostructurate pot fi integrate ușor în substraturi flexibile, ce va permite utilizarea lor în diverse aplicații, de la dispozitive portabile până la senzori medicali încorporați.

Studiul comparativ ar putea dezvălui avantajele și limitările depunerii prin metoda Aerosol pe substraturi planare și nanostructurate, oferind astfel informații cruciale pentru optimizarea procesului de fabricație și îmbunătățirea performanței dispozitivelor bazate pe $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Optimizarea parametrilor depunerii aerosol și impactul morfologiei rețelelor de nanofire funcționalizate cu ZnMgO reprezintă o etapă critică în dezvoltarea fotodetectorilor și altor dispozitive optoelectronice avansate. La prima etapă se propune de a optimiza parametrii de depunere aerosol, cum ar fi temperatura, presiunea și raportul de amestec al precursorilor, ce poate influența în mod semnificativ morfologia și proprietățile rețelelor de nanofire. Spre exemplu, mărirea temperaturii mai mare poate promova o depunere mai rapidă, dar poate duce și la conglomerarea nanoparticulelor în grupe, ce ar influența uniformitatea depunerii stratului de ZnMgO [11–13]. De asemenea, morfologia rețelelor de nanofire, cum ar fi lungimea, diametrul și densitatea acestora, poate afecta performanța fotodetectorilor. Nanofire mai subțiri și mai lungi pot crește suprafața de interacțiune cu lumina, ceea ce poate îmbunătăți sensibilitatea detectorului.

Materiale și tehnici utilizate

În studiu în calitate de substraturi au fost utilizate cristale semiconductoare de n -GaAs și n -Si cu orientarea cristalografică (100) și concentrația purtătorilor de sarcină de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Morfologia și compoziția structurilor formate a fost investigată cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM) VEGA Tescan TS5130 MM echipat cu detector pentru studiul compoziției chimice (EDX). Topologia suprafeței a fost investigată cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM) NanoStation II.

Corodarea electrochimică: pregătirea rețelelor de nanofire de GaAs

Pentru crearea probelor nanostructurate, a fost folosită metoda corodării electrochimice, care reprezintă un proces în care un material semiconductor este nanostructurat în mod controlat prin reacții electrochimice [5,6,8]. Acest proces are loc atunci când materialul este expus la un electrolit și este conectat la un circuit electric conform Fig. 1. Procesul de corodare electrochimică a materialelor semiconductoare de regulă se petrece prin două etape principale: reacția de oxidare la suprafața materialului și reacția de reducere a ionilor din electrolit, în rezultatul cărora are loc formarea de produse de coroziune și la dizolvarea locală a materialului semiconductor.

Conform literaturii de specialitate [7,8,14], au fost identificate condițiile optime pentru crearea nanostructurilor în firmă de rețele de nanofire de GaAs cu morfologie dorită. Probele au fost corodate în regim potențiosstatic cu aplicarea tensiunii în diapazonul 3,5 – 4,5 V în soluția de 1M HNO_3 timp de 20 min la temperatura camerei.

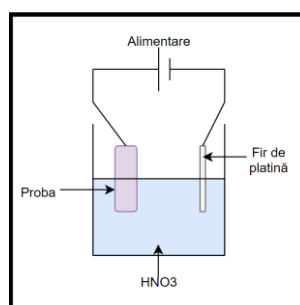


Figura 1. Reprezentarea schematică a instalației pentru corodarea electrochimică

Depunerea din aerosol: depunerea stratului de Zn_{1-x}Mg_xO pe probe planare și rețele de nanofire de GaAs

Depunerea din aerosol (din engleză Aerosol Spray Pyrolysis), este o tehnică de depunere a filmelor subțiri care implică pulverizarea unei soluții lichide (precursor) într-un aerosol fin, care este apoi direcționat către suprafața substratului. Soluția precursor este de obicei formată dintr-un compus chimic care conține elementele chimice pentru compoziția dorită a stratului final.

Avantajele depunerii din aerosol constau în faptul că este mai accesibil, nu necesită echipamente complexe și costisitoare, de asemenea nu necesită temperaturi ridicate (450 °C) precum metoda de depunere prin ablația laser [15] sau depunerea chimică din fază vapor [16–18]. În figura 2 este reprezentat schematic procesul de depunere a ZnMgO prin metoda aerosol folosită în studiu [19].

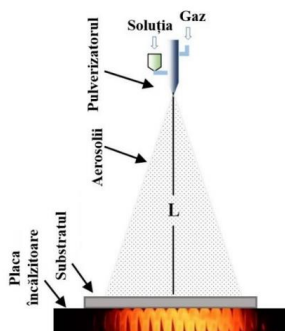


Figura 2. Reprezentarea schematică a procesului de depunere din aerosol [19]

Conform literaturii de specialitate analizate [11,13,19–21], au fost selectat parametrii optimali precum și raportul dintre Zn și Mg (0.8:0.2) pentru formarea stratului de ZnMgO, ca fiind următoarele: presiunea de la reductor – 0,1 MPa; timpul de depunere – 3 min; temperatura la placa încălzitoare 450 °C și de asemenea lungimea de la pulverizator până la probă de 2 mm.

Soluția a fost preparată în modul următor: Zn(ac)*2H₂O – 219,49 g·mol, pentru fiecare 200 ml de soluție de 0,25 M este nevoie: 50 ml H₂O; 130 ml (metanol); 20 ml (acid acetic). La Mg(ac) 4H₂O – 214,45 g·mol și astfel la final este atinsă compoziția de Zn_{0.8}Mg_{0.2}O.

Rezultate experimentale

Investigarea topologiei cu ajutorul AFM

Imaginile Microscopiei cu Forță Atomică (AFM) ale straturilor de Zn_{0.8}Mg_{0.2}O depuse pe substraturi de GaAs planar (bulk) în Figura 3a și pentru Si în Figura 3b. De menționat că ambele substraturi posedă orientarea cristalografică (100) dar dezvăluie diferențe distincte în morfologia suprafeței. Substratul de GaAs, a demonstrat o depunere mai compactă a stratului de Zn_{0.8}Mg_{0.2}O cu o variație a înălțimii de până la 55 nm (scara verticală din Figura 3a), spre deosebire de 108 nm obținută pentru stratul depus pe Si (Figura 3b).

Această structură hibridă poate fi avantajoasă pentru aplicații care necesită o suprafață mare. În contrast, imaginea AFM a ZnMgO pe GaAs prezintă o suprafață mai netedă cu caracteristici mai puțin evidente. Maximele și minimele sunt indicative pentru nanostructura materialului depus pe GaAs, dar sunt distribuite mai uniform în comparație cu substratul de Si planar. Rugozitatea calculată este de 8 nm pentru stratul de Zn_{0.8}Mg_{0.2}O depus pe GaAs și respectiv de 14.7 nm pentru Si.

Interacțiunea dintre ZnMgO și substratul utilizat este evidentă, afectând rugozitatea generală a suprafeței și distribuția caracteristicilor. În general, comparația evidențiază rolul semnificativ al materialului și structurii substratului în dictarea caracteristicilor stratului depus, ceea ce este crucial pentru adaptarea proprietăților materialelor pentru aplicații specifice. Alegerea între GaAs și Si ca substraturi pentru depunerea ZnMgO ar depinde, prin urmare, de performanța materialului dorit și de cerințele funcționale.

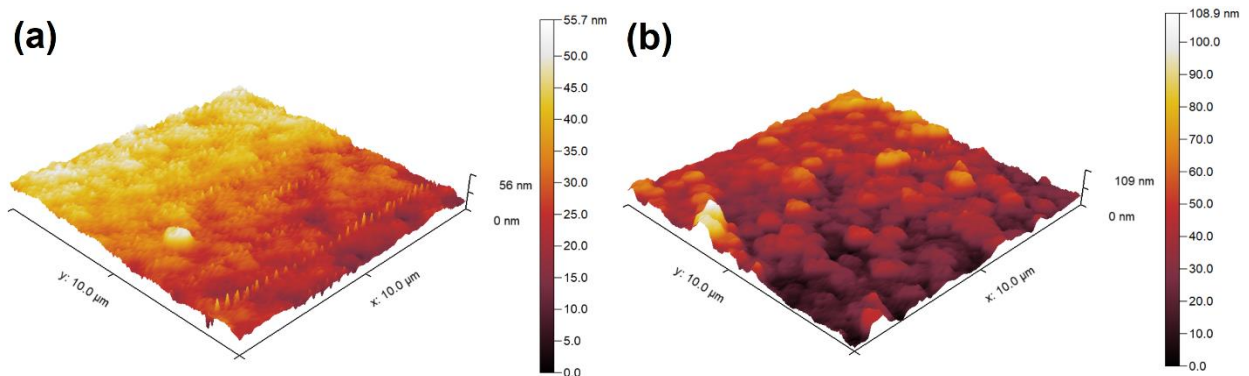


Figura 3. Analiza topologică 3D la AFM pentru substrat de GaAs(100) (a) și Si (100) cu strat de Zn_{0.8}Mg_{0.2}O depus

Investigarea morfologiei și compoziției chimice cu ajutorul SEM

O investigație mai minuțioasă a depunerii stratului de Zn_{0.8}Mg_{0.2}O pe rețelele de nanofire de GaAs a fost efectuată cu ajutorul SEM. Imagine SEM din Figura 4a corespunde pentru substratul de GaAs corodat electrochimic fără depunerea de ZnMgO, dezvăluie o suprafață extrem de poroasă a rețelelor de nanofire de GaAs care sunt înclinate față de suprafață. Structura este caracterizată printr-o rețea de formațiuni fibroase și zimțate, care se împletesc pentru a crea o matrice poroasă complexă. Această morfologie este tipică pentru n-GaAs poros cu orientarea (100), cunoscut pentru suprafața sa mare și potențialele aplicații în diverse domenii tehnologice, inclusiv fotodetectori, biosenzori și senzori de gaze [6].

Pe de altă parte, imaginea SEM din Figura 4b, pentru n-GaAs poros cu depunerea de ZnMgO arată o schimbare notabilă în morfologia suprafeței. Stratul de ZnMgO acoperă structura poroasă, formând un strat de granule ce înconjoară suprafața nanofirelor. Acest înveliș poate influența semnificativ proprietățile materialului prin modificarea comportamentului său optic și electric. De menționat că rezultatele depunerii sunt promițătoare spre deosebire de cazul dacă depunerea avea loc în formă de strat continuu la suprafața stratului poros.

Comparația subliniază importanța modificărilor de suprafață în adaptarea proprietăților materialelor semiconductoare pentru aplicații specifice. Capacitatea de a controla procesul de depunere și schimbările rezultate în nanostructură este crucială pentru dezvoltarea materialelor avansate și a dispozitivelor în domeniul nanotehnologiei.

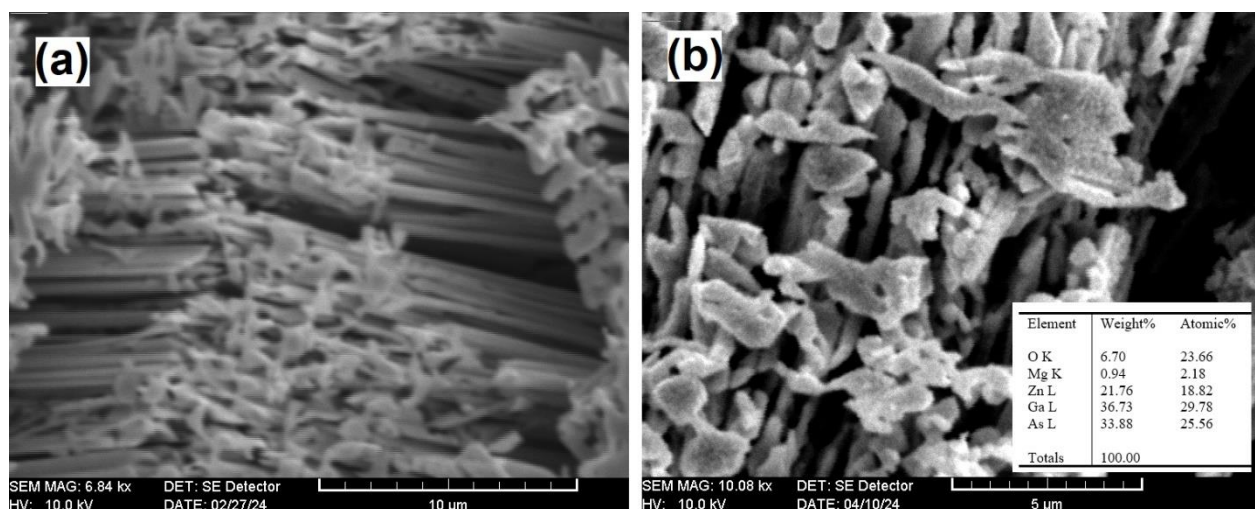


Figura 4. Imagini SEM a stratului poros ce constă din nanofire de GaAs obținut prin corodarea electrochimică: (a) strat de GaAs după corodare și (b) structura hibridă GaAs/ZnMgO după depunerea din aerosol

Concluzii

În studiul dat, am efectuat o analiză amănunțită a metodelor și particularităților implicate în dezvoltarea materialelor hibride pentru aplicații în optoelectronică.

Prin utilizarea corodării electrochimice, au fost obținute probe planare de GaAs și poroase de GaAs cu diverse morfologii în formă de rețele de nanofire, care au servit ca substraturi pentru depunerea stratului de $Zn_{1-x}Mg_xO$ prin depunerea din aerosol. În scopuri de comparare au fost folosite și substraturi planare de Si.

Analiza topologică și morfologică a dezvăluit diferențe semnificative în caracteristicile materialelor depuse pe GaAs planar și Si planar. Conform investigațiilor AFM, substratul de Si a prezentat o topografie mai complexă, în timp ce pe GaAs stratul depus este caracterizat printr-o rugozitate mai mică. Aceste diferențe subliniază rolul crucial al substratului în determinarea caracteristicilor stratului depus. O funcționalizare uniformă formată din granule de ZnMgO pe suprafața nanofirelor de GaAs a fost demonstrată cu ajutorul microscopiei electronice de scanare. Compoziția chimică determinată a demonstrat formarea stratului de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ cu păstrarea rețelilor de nanofire de GaAs.

Mulțumiri:

Autorul aduce mulțumiri coordonatorului științific dr., conf. Eduard MONAICO și dlui Vadim MORARI pentru suport și asistența tehnică. Lucrarea a fost parțial susținută financiar din cadrul subprogramului instituțional 02.04.02 nr. 4/FI „Elaborarea tehnologiilor și investigarea proprietăților compușilor semiconductori stratificați, nanostructurilor hibride și ale surselor laser”.

Referințe

- [1] Y.-L. Chu, L.-W. Ji, Y.-J. Hsiao, H.-Y. Lu, S.-J. Young, I.-T. Tang, T.-T. Chu, X.-J. Chen, Fabrication and Characterization of Ni-Doped ZnO Nanorod Arrays for UV Photodetector Application. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 167, 067506 (2020) <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7d43>.
- [2] J.B. Kim, D. Byun, S.Y. Ie, D.H. Park, W.K. Choi, J.-W. Choi, B. Angadi, Cu-Doped ZnO-Based p-n Hetero-Junction Light Emitting Diode. *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 23, 095004 (2008) <https://doi.org/10.1088/0268-1242/23/9/095004>.
- [3] A. Wibowo, M.A. Marsudi, M.I. Amal, M.B. Ananda, R. Stephanie, H. Ardy, L.J. Diguna, ZnO Nanostructured Materials for Emerging Solar Cell Applications. *RSC Adv.* Vol. 10, pp. 42838–42859 (2020) <https://doi.org/10.1039/D0RA07689A>.
- [4] E. Espid, B. Adeli, F. Taghipour, Enhanced Gas Sensing Performance of Photo-Activated, Pt-Decorated, Single-Crystal ZnO Nanowires. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 166, H3223 (2019) <https://doi.org/10.1149/2.0301905jes>.
- [5] E.V. Monaico, *Micro- and Nano-Engineering of III-V and II-VI Semiconductor Compounds and Metal Nanostructures Based on Electrochemical Technologies for Multifunctional Applications*; Bons Offices: Chisinau, Moldova, (2022); ISBN 978-9975-166-63-8.
- [6] E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Ursaki, Porous Semiconductor Compounds. *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 35, 103001 (2020) <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab9477>.
- [7] E.I. Monaico, E.V. Monaico, V.V. Ursaki, S. Honnali, V. Postolache, K. Leistner, K. Nielsch, I.M. Tiginyanu, Electrochemical Nanostructuring of (111) Oriented GaAs Crystals: From Porous Structures to Nanowires. *Beilstein J. Nanotechnol.* Vol. 11, pp. 966–975 (2020) <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.81>.
- [8] E. MONAICO, Structuri Hibride Metal-Semiconductor În Baza Nanoșabloanelor de InP Și GaAs Pentru Aplicații Electronice Și Fotonice. Teza de doctor în științe inginerești, Universitatea Tehnică a Moldovei: Chișinău, Republica Moldova, (2023).
- [9] E.V. MONAICO, E.I. MONAICO, V. URSACHI, I. TIGHINEANU, Procedeu de Obținere a Nanofirelor de de Arseniură de Galiu. Brevet de invenție 4840. Universitatea

- Tehnică a Moldovei. Nr. depozit a2020 0053. Data depozit 09.06.2020. In: BOPI. 2023, nr. 1, pp. 45. https://agepi.gov.md/sites/default/files/bopi/BOPI_01_2023.pdf
- [10] E.V. Monaico, E.I. Monaico, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, Porous Semiconductor Compounds with Engineered Morphology as a Platform for Various Applications. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2300039 (2023) <https://doi.org/10.1002/pssr.202300039>.
- [11] V. Morari, E.V. Rusu, V.V. Ursaki, K. Nielsch, I.M. Tiginyanu, Aerosol Spray Deposited Wurtzite ZnMgO Alloy Films with MgO Nanocrystalline Inclusions. In Proceedings of the 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering; Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2022; pp. 32–39.
- [12] V. Morari, A. Pantazi, N. Curmei, V. Postolache, E.V. Rusu, M. Enachescu, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, Band Tail State Related Photoluminescence and Photoresponse of ZnMgO Solid Solution Nanostructured Films. *Beilstein J. Nanotechnol.* Vol. 11, pp. 899–910 (2020) <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.75>.
- [13] V. Morari, E. Monaico, E. Rusu, K. Leistner, K. Nielsch, V.V. Ursaki, I.M. Tighineanu, Photosensitivity of Heterostructures Produced by Aerosol Deposition of ZnMgO Thin Films on Si Substrates. In *Proceedings of the Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies X; SPIE*, December 31 2020; Vol. 11718, pp. 307–314.
- [14] X. Li, Z. Guo, Y. Xiao, H.-D. Um, J.-H. Lee, Electrochemically Etched Pores and Wires on Smooth and Textured GaAs Surfaces. *Electrochimica Acta* Vol. 56, pp. 5071–5079 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.084>.
- [15] Z. Liu, D. Zhang, S. Han, C. Li, T. Tang, W. Jin, X. Liu, B. Lei, C. Zhou, Laser Ablation Synthesis and Electron Transport Studies of Tin Oxide Nanowires. *Advanced Materials* Vol. 15, pp. 1754–1757 (2003) <https://doi.org/10.1002/adma.200305439>.
- [16] G. Miao, D. Zhang, Stages in the Catalyst-Free InP Nanowire Growth on Silicon (100) by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Nanoscale Res Lett* Vol. 7, pp. 321 (2012) <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-321>.
- [17] G.V. Colibaba, D. Rusnac, N. Costrucova, O. Shikimaka, E.V. Monaico, Low-Temperature Sintering of ZnO:Al Ceramics by Means of Chemical Vapor Transport. *J Mater Sci: Mater Electron* Vol. 34, pp. 82 (2023) <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09458-1>.
- [18] G.V. Colibaba, D. Rusnac, V. Fedorov, P. Petrenko, E.V. Monaico, Low-Temperature Sintering of Highly Conductive ZnO:Ga:Cl Ceramics by Means of Chemical Vapor Transport. *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 41, pp. 443–450 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.002>.
- [19] V. Morari, V.V. Ursaki, E.V. Rusu, V.V. Zalamai, P. Colpo, I.M. Tiginyanu, Spin-Coating and Aerosol Spray Pyrolysis Processed Zn_{1-x}Mg_xO Films for UV Detector Applications. *Nanomaterials* Vol. 12, 3209 (2022) <https://doi.org/10.3390/nano12183209>.
- [20] V. Morari, D. Rusu, E.V. Rusu, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, Characterization of Films Prepared by Aerosol Spray Deposition in the (MgO)_x(In₂O₃)_(1-x) System. In Proceedings of the 6th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering; Sontea, V., Tiginyanu, I., Railean, S., Eds.; Springer Nature Switzerland: Cham, 2024; pp. 52–59. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42775-6_6.
- [21] V. Morari, V. Postolache, G. Mihai, E. Rusu, Ed. Monaico, V.V. Ursachi, K. Nielsch, I.M. Tiginyanu, Electrical and Photoelectrical Properties of Zn_{1-x}Mg_xO Thin Films Obtained by Spin Coating and Aerosol Deposition Method. In Proceedings of the 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering; Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp. 105–109. https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_23.