

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE FILMELOR SUBȚIRI DE $Zn_{1-x}Mg_xO$ OBTINUTE PRIN METODA SPIN-COATING

Vadim MORARI

Universitatea de Stat „Dimitrie Cantemir”
Școala Doctorală - Științe Fizice

Abstract — Soluțiile ternare $Zn_{1-x}Mg_xO$ sunt de mare interes datorită potențialului lor de aplicare în dispozitive optoelectronice pe baza heterojoncțiunilor $MgZnO/ZnO$ pentru domeniul UV [1,2]. În această lucrare prezentăm rezultatele investigării morfologiei (microscopia SEM), compoziției chimice (EDX) și proprietăților optice ale filmelor în funcție de concentrația Mg. Deoarece odată cu mărirea concentrației de Mg în ZnO se mărește banda interzisă a materialului, în acest studiu este ilustrat cum se schimbă banda interzisă a filmului $Zn_{1-x}Mg_xO$ în dependență de concentrația Mg.

Cuvinte cheie — filme subțiri semiconductoare, UV, spin-coating, SEM, EDX.

Introducere

Materialele ZnO și MgO au energia benzilor interzise de 3.3 eV [3] și 7.8 eV, respectiv [4]. ZnO este un semiconductor cu banda interzisă largă, iar MgO este practic un material dielectric. Materiale semiconductoare cu banda interzisă cuprinsă între 3.3 eV și 7.8 eV pot fi obținute prin amestecarea ZnO și MgO în soluții solide ternare $Zn_{1-x}Mg_xO$. Banda interzisă a unui astfel de material depinde nu numai de fracția molară (x) a Mg, dar și de tipul de rețea cristalină. Soluțiile solide $Zn_{1-x}Mg_xO$ cu rețeaua hexagonală, au o lățime a benzii interzise mai mică decât cele cu rețea cubică. Pentru dirijarea cu banda interzisă a materialului și, respectiv, deplasarea spectrului de emisie (în cazul emițătoarelor de lumină) sau a diapazonului spectral de sensibilitate (în cazul detectoarelor de radiație) spre lungimi de undă mai scurte, poate fi aplicată producerea soluțiilor solide $Zn_{1-x}Mg_xO$. Sistemul ZnO - $Zn_{1-x}Mg_xO$ asigură posibilitatea modelării proprietăților optice, luminescente și fotoelectrice într-un diapazon destul de larg, prin ajustarea compoziției în sistem (valoarea parametrului x). Nanostructurarea acestor materiale, în particular producerea filmelor nanostructurate, este un element adăugător pentru modelarea proprietăților specifice. 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) [5].

În această lucrare au fost analizate filmele subțiri în sistemul oxidic $Zn_{1-x}Mg_xO$ prin metoda spin coating, inclusi pentru producerea heterojoncțiunilor pe suporturi de Si pentru aplicații în fotodiode.

Tehnologia de obținere a filmelor

Metoda spin-coating (Fig.1) este o procedură utilizată pentru a depune pelicule subțiri, uniforme, pe suporturi de Si, safir, cuarț, sticlă ș.a. De obicei, în centrul suportului, care se rotește la o anumită viteză (în cazul dat 2000 rpm/min), se aplică o cantitate mică de soluție, care se extinde pe toată suprafața substratului prin forța de centrifugare. Rotația durează 20 s, apoi substratul se usucă la temperatura de 150 °C, timp de 10 min. Procesul continuă până la obținerea grosimii dorite a filmului. Cu cât este mai mare viteza de rotire, cu atât este mai subțire filmul. Grosimea filmului depinde, de asemenea, de concentrația și vâscozitatea soluției, dar și de solventul utilizat. După depunerea a 10 straturi, s-a aplicat tratamentul termic în aer la 500 °C timp de o oră.

Pentru depunerea filmelor subțiri de $Zn_{1-x}Mg_xO$ prin metoda Spin-Coating, s-a folosit soluții de acetat de Zn ($Zn(Ac)_2$) și acetat de Mg ($Mg(Ac)_2$), (0,35M) dizolvate în câte 20 ml de 2-Methoxyetanol fiecare + 0,5 ml de diethanolamine (DEA), amestecate în baia ultrasonică timp de 30 min, la o temperatură de 50 - 60 °C. Cu acești doi acetati, s-au preparat soluții cu diferite concentrații de Mg.

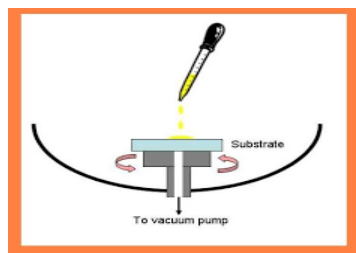


Fig.1. Metoda **Spin Coating** de producere a filmelor în baza soluțiilor.

Studiul morfologiei, compoziției chimice și proprietățile optice

Cu ajutorul microscopului electronic de scanare Hitachi SU 8230, echipat cu detector-analizor EDX Oxford, s-a studiat morfologia filmelor subțiri de $Zn_{1-x}Mg_xO$ utilizând imagini de electroni secundari, obținute la diferite mărimi: 10k, 40k, 60k. Astfel de imagini SEM ale filmului de $Zn_{1-x}Mg_xO$ obținut prin metoda spin-coating, sunt prezentate în (Fig.2), unde se observă că filmul depus este planar. Au fost preparate filme cu grosimea între 200 - 500 nm cu o morfologie uniformă ceea ce este demonstrat și în imagine.

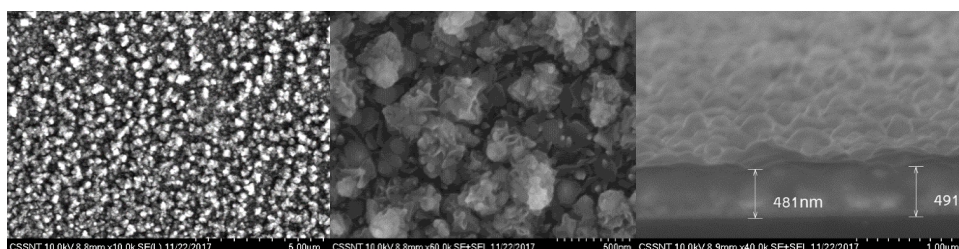


Fig. 2. Imagini SEM de sus (a,b) și în secțiune (c) ale materialului p-Si/n- $Zn_{1-x}Mg_xO$ obținut prin metoda spin-coating.

Deoarece raza ionică a Mg^{2+} (0,57 Å) este aproape de cea a Zn^{2+} (0,6 Å) [9], înlocuirea zincului cu magneziu, nu ar trebui să producă o schimbare semnificativă a constantei rețelei. Cu toate acestea, o diferență mare între structura hexagonală ZnO ($a = 3,25$ Å și $c = 5,21$ Å) și structura cubică MgO ($a = 4,21$ Å) poate conduce la amestecarea fazelor instabile [6]. Figura 3, demonstrează diferența dintre banda interzisă a filmului $Zn_{1-x}Mg_xO$ și fazele corespunzătoare. Zona umbrită este regiunea cu faze mixate care nu are o bandă interzisă bine definită [7]. În lucrarea [7] se concluzionează că separarea fazelor are loc în intervalul de $0.37 \leq x \leq 0.6$. Un strat cu structura rețelei hexagonale crește la valori ale lui x mai mici decât 0.37, iar la valori mai mari decât 0.6 se obține rețeaua cubică. Acest lucru poate fi explicat prin observația, că structura stratului depinde puternic de metodele și condițiile de creștere. Este dificil să se crească un strat de $Zn_{1-x}Mg_xO$ de calitate înaltă [8], pe strat tampon de ZnO, chiar și cu o valoare scăzută a lui x , deoarece solubilitatea termodinamică a MgO în ZnO este foarte scăzută. Din cauza separării fazelor, se formează zone cu concentrații mai mari sau mai mici de MgO. Suprafața unui astfel de strat tinde să fie foarte rugoasă, deoarece este compusă din nanoroduri relativ înalte.

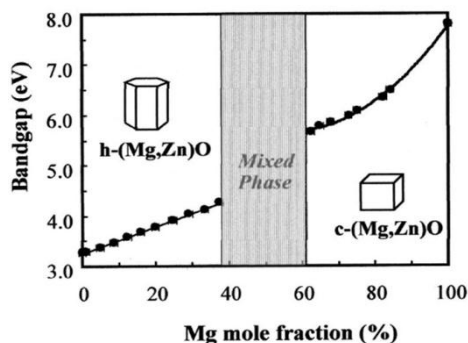


Fig.3. Banda interzisă a filmului $Zn_{1-x}Mg_xO$ în dependență de concentrația Mg.

Mai jos (Fig.4) este prezentată creșterea benzii interzise la utilizarea a trei concentrații de Mg diferite. Din spectrele de transmisie optică a fost determinată valoarea benzii interzise (E_g) utilizând ecuația (1) [10]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

unde: α este coeficientul de absorbție, $h\nu$ corespunde energiei fotonice, B este o constantă, iar factorul exponențial $1/2$ corespunde tranzițiilor directe permise. Așa cum se arată în Fig. 4, valoarea benzii interzise E_g , poate fi obținută prin intersecția segmentului linear al funcției $(\alpha h\nu)^2$ cu axa absciselor. Dacă să analizăm proprietățile optice ale soluțiilor solide ternare $Zn_{1-x}Mg_xO$ în dependență de concentrația molară a Mg (Fig. 4) atunci putem observa foarte bine, că odată cu mărirea concentrației de Mg, se mărește banda interzisă a materialului.

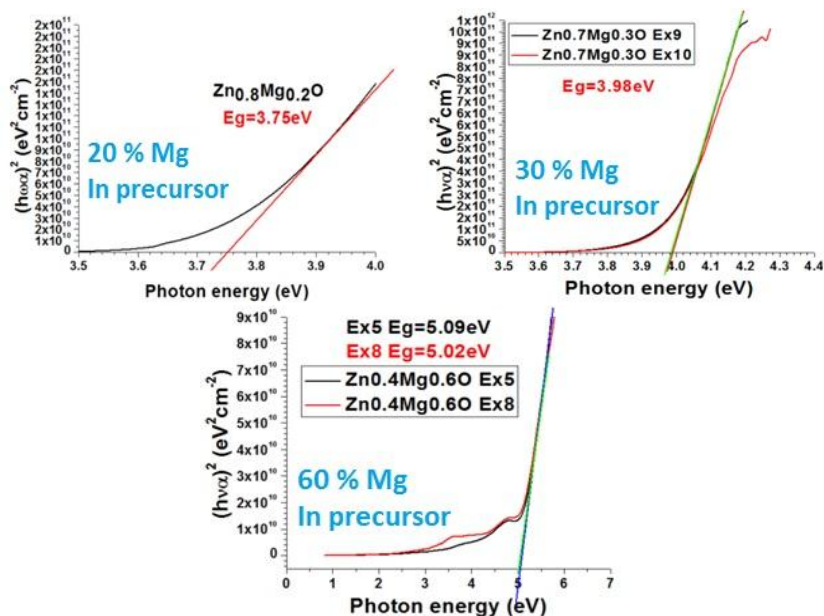


Fig.4. $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de $h\nu$ a filmelor $Zn_{1-x}Mg_xO$ la diferite concentrații de Mg.

S-a constatat faptul că, la o concentrație de Mg de 20 % în soluțiile precursoră, avem banda interzisă 3,75 eV, iar pentru 30 % și 60 % avem, 3,98 eV și respectiv, 5,02 eV.

Analizând transparența optică (Fig.5) a filmelor subțiri $Zn_{1-x}Mg_xO$ la diferite concentrații de Mg, putem observa că, la 20 % concentrație de Mg în soluțiile precursoră avem o transparență optică de 82 %. La 30 % concentrație de Mg, deja avem o transparență de 85 %. În cazul unei concentrații mai mari, de exemplu 60 %, am obținut transparența optică de 92 %.

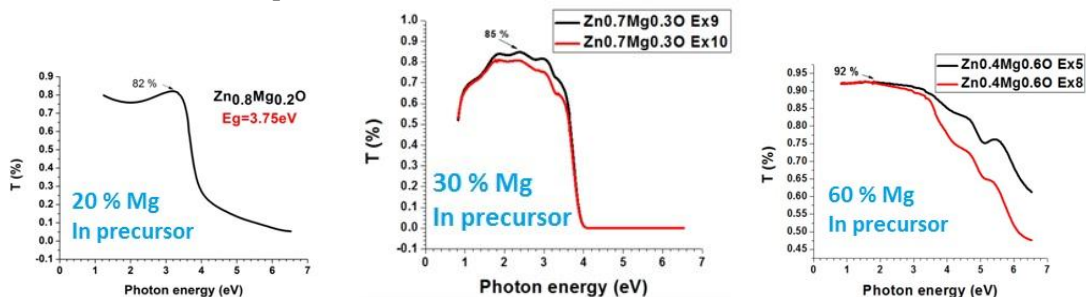


Fig.5. Transparența optică a filmelor subțiri $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Cu ajutorul microscopului electronic de scanare Vega TS 5130, echipat cu detector-analizor EDX, s-a studiat compoziția chimică a filmelor obținute (Fig. 6). Din analiza acestor date se observă că avem un deficit considerabil de Zn în măsurători în comparație cu concentrația zincului în soluțiile precursoră.

Aceste observații se explică prin prezența unei faze separate de MgO în filmele obținute, în plus la prezența soluției solide ZnMgO.

(a)	Element	Weight%	Atomic%	(b)	Element	Weight%	Atomic%	(c)	Element	Weight%	Atomic%
$x = 0.2$	O K	38.0	56.51	$x = 0.3$	O K	45.34	63.41	$x = 0.6$	O K	49.34	60.94
	Mg K	12.32	11.29		Mg K	23.12	14.30		Mg K	37.34	31.84
	Zn K	49.68	32.20		Zn K	31.53	22.29		Zn K	13.31	7.22
	Totals	100.00			Totals	100.00			Totals	100.00	

Fig.6. Analiza compoziției chimice EDX a filmelor subțiri $Zn_{1-x}Mg_xO$.

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 spin-coating pot fi obținute structuri planare cu transparență optică înaltă, iar 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 materialul $Zn_{1-x}Mg_xO$ să fie promițător pentru mai multe aplicații optoelectronice și fotoelectrice.

Mulțumiri

Lucrarea dată a fost susținută financiar de către AȘM și ANCSI prin grantul no. **16.80013.5007.08/Ro**. De asemenea aduc mulțumiri Fundației **ALEXANDER VON HUMBOLDT** pentru suportul financiar acordat.

Bibliografie

1. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda and Y. Segawa. $MgxZn_{1-x}O$ as a II–VI widegap semiconductor alloy. Applied Physics Letters, Vol. 72, No. 19 (1998) 2466.
2. 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 $MgxZn_{1-x}O$ thin-film alloys. Journal of Physics: Condensed Matter, 16 (2004) 2973-2980.
3. C. X. Cong, B. Yao, G. Z. Xing, Y. P. Xie, L. X. Guan, B. H. Li, X. H. Wang, Z. P. Wei, Z. Z. Zhang, Y. M. Lv, D. Z. Shen, and X. W. Fan. Control of structure, conduction behavior, and band gap of $Zn_{1-x}MgxO$ films by nitrogen partial pressure ratio of sputtering gases. Applied Physics Letters, 89, 262108 (2006).
4. C. Klingshirn. ZnO: Material, Physic and Applications. ChemPhysChem, 8(6) (2007), 782 – 803.
5. O.E. Taurian, M. Springborg and N.E. Christensent. Self-consistent electronic structures of MgO and SrO. Solid State Communications, Vol. 55, No. 4 (1985), pp. 351-355.
6. X. Chen and J. Kang. The structural properties of wurtzite and rocksalt $MgxZn_{1-x}O$. Semiconductor Science and Technology, 23 (2008) 025008 (6pp).
7. W. I. Park, Gyu-Chul Yi and H. M. Jang. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of $Zn_{1-x}MgxO$ ($0 \leq x \leq 0.49$) thin films. Applied Physics Letters, Vol. 79, No. 13 (2001) 2022.
8. 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. Journal of Applied Physics, 102, 123504 (2007).
9. 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 $MgxZn_{1-x}O$ alloys. Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 21 (1999) 3327.
10. 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 $MgxZn_{1-x}O$ epilayers. Journal of Physics D: Applied physics, 43 (2010) 285402 (5pp).