UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 621.315.592

MORARI VADIM

TEHNOLOGII DE OBȚINERE ȘI PROPRIETĂȚILE OPTICE ȘI FOTOELECTRICE ÎN SISTEMUL ZnO - $Mg_xZn_{1-x}O$ PENTRU APLICAȚII OPTOELECTRONICE

134.01 – Fizica şi tehnologia materialelor

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific: *(semnătura)* **TIGHINEANU Ion,** dr.hab., prof. univ., academician

Conducător științific: *(semnătura)* **URSACHI Veaceslav** dr.hab., conf. cerc., membru corespondent

Autorul: *(semnătura)* **MORARI Vadim**

CHIŞINĂU, 2023

© Morari Vadim, 2023

CUPRINS

ADNOTARE 5

ABSTRACT 6

АННОТАЦИЯ 7

LISTA TABELELOR 8

LISTA FIGURILOR 9

LISTA ABREVIERILOR 13

INTRODUCERE 15

1. ANALIZA BIBLIOGRAFICĂ 25

1.1. Analiza metodelor de fabricare a filmelor de MgZnO 25

1.2. Structura cristalină a filmelor MgZnO 28

1.3. Analiza proprietăților vibraționale a filmelor MgZnO 31

1.4. Proprietățile optice și luminescența filmelor MgZnO 31

1.5. Proprietățile fotoelectrice și caracteristicile curent - tensiune (I-U) ale structurilor în baza filmelor de MgZnO 33

1.6. Studiul filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ 35

1.7. Detectoare de radiație în baza filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$, $Al_xGa_{1-x}N$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ 37

1.8. Concluzii la capitolul 1 43

2. METODE TEHNOLOGICE ȘI TEHNICA EXPERIMENTALĂ 45

2.1. Tehnologia de preparare a filmelor oxidice prin metoda de centrifugare 45

2.2. Tehnologia de preparare a filmelor oxidice prin depunere din aerosoli 46

2.3. Caracterizarea morfologică (SEM), topografică (AFM) și analiza cantitativă (EDX) a filmelor 48

2.4. Studiul structurii cristaline prin difracție de raze X (XRD) 51

2.5. Spectroscopia RAMAN și măsurarea spectrelor de fotoluminescență (FL) 52

2.6. Prepararea structurilor pentru fotodetectoare 54

2.7. Metode de studiu a proprietăților optice, fotoelectrice și caracteristicile curent-tensiune (I-U) ale filmelor oxidice și a fotodetectoarelor în baza lor 55

2.8. Concluzii la capitolul 2 58

3. CARACTERIZAREA FILMELOR OBȚINUTE PRIN METODA DE CENTRIFUGARE 60

3.1. Influența parametrilor tehnologici de depunere asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale ale filmelor MgZnO 60

3.2. Dependența morfologiei și structurii cristaline de tratarea termică a filmelor oxidice $Mg_xZn_{1-x}O$ 64

3.3. Fluctuațiile locale ale compoziției filmelor MgZnO deduse din spectrele de luminescență. 68
3.4. Studiul morfologiei filmelor cu compoziția $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 80
3.5. Morfologia, compoziția și structura cristalină ale filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ 82
3.6. Concluzii la capitolul 3 84
4. CARACTERZIAREA FILMELOR OBȚINUTE PRIN DEPUNERE DIN AEROSOLI 85
4.1. Influența parametrilor tehnologici asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale ale filmelor MgZnO 85
4.2. Studiul morfologiei filmelor cu compoziția $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 89
4.3. Morfologia, compoziția, structura cristalină, proprietățile optice și vibraționale ale filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ 91
4.4. Concluzii la Capitolul 4 95
5. DISPOZITIVE FOTORECEPTOARE ÎN BAZA FILMELOR OXIDICE 96
5.1. Fotodetectoare metal-semiconductor-metal în baza filmelor oxidice 96
5.2. Fotodiode cu injecție în baza filmelor oxidice 103
5.3. Dependența marginii de absorbție optică de compoziția filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ și parametrii fotodetectoarelor în baza lor 112
5.4. Dependența marginii de absorbție optică de compoziția filmelor $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ și parametrii fotodetectoarelor în baza lor 118
5.5. Concluzii la capitolul 5 120
CONCLUZII GENERALE 122
RECOMANDĂRI 123
BIBLIOGRAFIE 124
Anexa 1. Lista lucrărilor la tema tezei 142
Anexa 2. Brevet de invenție 146
MULȚUMIRI 147
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII 148
CV-ul autorului 149

ADNOTARE

la teza cu titlul **„Tehnologii de obținere și proprietățile optice și fotoelectrice în sistemul ZnO - $Mg_xZn_{1-x}O$ pentru aplicații optoelectronice”**, înaintată de candidatul Morari Vadim, pentru conferirea titlului științific de doctor în științe fizice, la specialitatea **134.01 - Fizica și Tehnologia Materialelor**.

Structura tezei: Teza este compusă din introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări bibliografie din 159 de titluri, 123 pagini text de bază, 70 de figuri și 21 de tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 18 lucrări științifice, dintre care 3 articole în reviste cu factor de impact, 2 articole în reviste naționale și 9 lucrări la conferințe naționale și internaționale.

Cuvinte cheie: filme oxidice semiconductoare, soluții solide $Mg_xZn_{1-x}O$, depunere prin centrifugare, depunere din aerosoli, microscopie electronică, difracție de raze X, banda interzisă, fotodetectori.

Scopul lucrării: Elaborarea tehnologiilor de obținere a filmelor oxidice cu banda interzisă largă prin metode cost-efective, inclusiv a filmelor nanostructurate în sistemul ZnO-$Mg_xZn_{1-x}O$ cu compoziție și morfologie dirijată și explorarea proprietăților lor optice, luminescente și fotoelectrice pentru aplicații în dispozitive optice și optoelectronice, precum filtre de transmisie și fotodetectoare de radiație ultravioletă.

Obiectivele cercetării: Elaborarea tehnologiilor de obținere a soluțiilor solide $Mg_xZn_{1-x}O$, a compușilor oxidici $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu compoziție și morfologie dirijată, prin metoda de depunere din aerosoli și depunere prin centrifugare. Studiul proprietăților morfologice, structurale, vibraționale, optice și fotoelectrice ale filmelor obținute în funcție de compoziția lor și parametrii tehnologici aplicați. Elaborarea și caracterizarea fotoreceptoarelor de radiație optică în baza filmelor obținute. Efectuarea studiului comparativ a materialelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu banda energetică largă.

Noutatea și originalitatea științifică: A fost stabilită influența parametrilor tehnologici de obținere a filmelor oxidice prin metode cost-efective asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale, optice și fotoelectrice. În premieră au fost elaborate fotodetectoare de radiație UV în baza soluțiilor solide $Mg_xZn_{1-x}O$, care funcționează în regim de fotodiode cu injecție la polarizare directă, iar în baza comparației parametrilor lor cu cei ai fotodetectoarelor MSM a fost identificat design-ul optimal din punct de vedere al responsivității, detectivității, selectivității și timpului de reacție al dispozitivului.

Problema științifică principală soluționată: Elaborarea și optimizarea tehnologiilor de obținere a filmelor oxidice cu banda energetică largă cu proprietăți fizice dirijate prin metode cost-efective pentru aplicații în dispozitive optoelectronice.

Semnificația teoretică și aplicativă a lucrării: În baza analizei spectrelor de absorbție optică a fost stabilită dependența benzii interzise a filmelor oxidice de compoziția chimică, iar analiza spectrelor de fotoluminescență a scos în evidență influența tehnologiilor aplicate asupra distribuției stărilor energetice în banda interzisă, care au efecte asupra caracteristicilor fotoelectrice. Tehnologiile elaborate au fost aplicate pentru elaborarea fotodetectoarelor de radiație UV în diferite configurații, care acoperă o parte din diapazonul vizibil, UV-A, UV-B și UV-C.

Implementarea rezultatelor științifice: Fotodetectoarele în baza filmelor oxidice de Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al sunt aplicate pentru detectarea radiației optice, mai ales a radiației UV de la UV-A spre UV-C (*brevet de invenție Nr. 4618*).

ABSTRACT

of the thesis entitled **„Technologies of obtaining and optical and photoelectric properties of the ZnO-$Mg_xZn_{1-x}O$ system for optoelectronic applications”**, presented by the candidate Morari Vadim, for obtaining the degree of Doctor in Physical Sciences with specialty **134.01 - Physics and technology of materials**.

Thesis structure: The thesis consists of an introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography from 159 titles, 123 pages of basic text, 70 figures and 21 tables. The results were published in 18 scientific papers, including 3 articles in journals with impact factor, 2 articles in national journals and 9 papers at national and international conferences.

Keywords: Oxide semiconductor films, $Mg_xZn_{1-x}O$ solid solutions, spin coating, aerosol deposition, electron microscopy, X-ray diffraction, bandgap, UV photodetectors.

The aim of the work: Development of technologies for obtaining wide-bandgap oxide films by cost effective methods, including nanostructured films of the ZnO-$Mg_xZn_{1-x}O$ system with controlled composition and morphology, and exploring their optical, luminescent, and photoelectric properties for applications in optical and optoelectronic devices, such as transmission filters and photodetectors for UV radiation.

Research objectives: Development of technologies for obtaining films of $Mg_xZn_{1-x}O$ solid solutions, $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ oxide compounds with controlled composition and morphology, by means of spin coating and aerosol deposition. Study of morphological structural, vibration, mechanic, optical and photoelectrical properties of the produced films depending on their composition and technological parameters. Development and characterization of optical radiation photodetectors based on the produced films. Conducting a comparative study of $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ oxide materials with wide band gap with the basic material researched in the thesis.

Scientific novelty and originality of the results: The influence of technological parameters for obtaining the oxide films by cost-effective methods on their morphology, chemical composition, crystallographic structure, and vibration, optical and photoelectric properties was established. UV photodetectors working as injection photodiodes at direct bias have been developed for the first time on the basis $Mg_xZn_{1-x}O$ solid solutions films, and their optimal design from the point of view of responsivity, detectivity, selectivity and response time of the device was identified through a comparison of their parameters with those of MSM photodetectors.

The main scientific problem solved: Development and optimization of technologies for obtaining wide-bandgap oxide films with controlled physical properties by means of cost-effective methods for applications in optoelectronic devices.

Theoretical significance and practical value of the work: The dependence of the bandgap of oxide films on their chemical composition was established as a result of the analysis of the optical absorption spectra, while the analysis of the luminescence spectra highlighted the influence of the applied technologies on the distribution of energy states in the bandgap, which impact the photoelectric characteristics. The developed technologies have been applied to the development of UV radiation photodetectors in various configurations, covering a part of the visible range, UV-A, UV-B and UV-C wavelengths.

Implementation of scientific results: Photodetectors based on Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al oxide films are applied to detect optical radiation, especially UV radiation from UV-A to UV-C (*invention patent No. 4618*).

АННОТАЦИЯ

Диссертация **„Технологии получения и оптические и фотоэлектрические свойства в системе ZnO-$Mg_xZn_{1-x}O$ для оптоэлектронных применений”**, представленной Вадимом Морарь на соискание степени доктора физических наук по специальности **134.01 - Физика и технология материалов.**

Структура диссертации: Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 159 наименований, 123 страниц основного текста, 70 рисунков и 21 таблиц. Результаты работы опубликованы в 18 научных работах, в том числе 3 статьи в журналах с импакт-фактором, 2 статьи в отечественных журналах и 9 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Ключевые слова: оксидные полупроводниковые пленки, твердые растворы $Mg_xZn_{1-x}O$, осаждение путем центрифугирования и аэрозолями, запрещенная зона, фотоприемники.

Цель работы: Разработка технологий для получения широкозонных оксидных пленок, в том числе наноструктурированных пленок в системе ZnO-$Mg_xZn_{1-x}O$ с управляемым составом и морфологией и исследование их оптических, люминесцентных и фотоэлектрических свойств для применения в оптических и оптоэлектронных устройствах, таких как УФ фотоприемники.

Задачи работы: Разработка технологий для получения пленок твердых растворов $Mg_xZn_{1-x}O$, оксидных соединений $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ с управляемым составом и морфологией, методом ценрифугирования и осаждения из аэрозолей. Исследование морфологии, структурных, колебательных, механических, оптических и фотоэлектрических свойств в зависимости от их состава и технологических параметров их осаждения. Разработка и характеризация фотоприемников оптического излучения на основе оксидных пленок $Mg_xZn_{1-x}O$ и $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$.

Новизна и оригинальность: Установлено влияние технологических параметров осаждения оксидных пленок экономичными методами на морфологию, химический состав, кристаллографической структуры, колебательных, оптических и фотоэлектрических свойств. Впервые разработаны фотоприемники УФ излучения на основе пленок твердых растворов MgxZn1-xO, работающие как инжекционные фотодиоды при прямом смещении, а путем сравнения их параметров с фотоприемниками полупроводник-метал-полупроводник найдена оптимальная конструкция прибора с точки зрения чувствительности, обнаружительной способности, избирательности и времени отклика.

Решенная научная проблема: Разработка и оптимизация технологий получения широкозонных оксидных пленок с управляемыми физическими свойствами экономичными методами для применения в оптоэлектронных приборах.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы: На основе анализа спектров оптического поглощения, была установлена зависимость *запрещённой* зоны оксидных пленок от химического состава, а анализ спектров фотолюминесценции выявил влияние применяемых технологий на распределение энергетических состояний в запрещенной зоне, которые сказываются на фотоэлектрические характеристики. Разработанные технологии применены для разработки фотоприемников УФ-излучения в различных конфигурациях, охватывающих часть видимого диапазона, УФ-А, УФ-В и УФ-С.

Реализация научных результатов: Фотоприемники на основе оксидных пленок Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al применяются для обнаружения оптического излучения, особенно УФ-излучения от УФ-А до УФ-С (*патент на изобретение № 4618*).

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1	Constantele rețelelor cristaline pentru structura cubică și hexagonală a filmelor de MgZnO la diferite concentrații de Mg [30]	30
Tabelul 1.2	Proprietățile fizice comparative ale filmelor oxidice de In_2O_3 și Ga_2O_3	36
Tabelul 1.3	Proprietățile comparative ale aliajelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ și $Al_xGa_{1-x}N$	39
Tabelul 1.4	Responsivitatea maximă de reacție a diferitor filme de detectare	43
Tabelul 2.1	Aplicarea filtrelor optice și stabilirea puterii fascicolului ce corespunde diferitor intervale spectrale	58
Tabelul 3.1	Compoziția chimică, conform analizei EDX, a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe Si prin metoda de centrifugare	61
Tabelul 3.2	Rezultatele analizei EDX a filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/Si cu grosimi diferite obținute prin metoda de centrifugare, tratate termic în diferite atmosfere	67
Tabelul 3.3	Poziția spectrală a benzii FL și valoarea benzii interzise pentru filmele de MgZnO crescute pe substraturi de Si la temperatura camerei (300 K)	72
Tabelul 3.4	Poziția spectrală a benzii FL și valoarea benzii interzise pentru filmele de MgZnO crescute pe substraturi de Si la 20 K	73
Tabelul 3.5	Maximul benzii FL în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda de centrifugare	76
Tabelul 3.6	Condițiile împrăștierii Raman de rezonanță în filmele de MgZnO crescute pe Si pentru diferite compoziții și temperaturi	78
Tabelul 3.7	Dimensiuni calculate pentru topografia 3D (5x5 μm)	81
Tabelul 3.8	Rezultatele analizei EDX a filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ /Si obținute prin metoda de centrifugare	83
Tabelul 4.1	Compoziția chimică, conform analizei EDX, a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin depunere din aerosoli	86
Tabelul 4.2	Dimensiuni calculate pentru topografia 3D (5x5 μm^2)	90
Tabelul 4.3	Compoziția chimică (EDX) a filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli	92
Tabelul 5.1	Valorile coeficienților pentru patru compoziții ale soluțiilor solide la tensiunea de 1 V	105
Tabelul 5.2	Parametrii fotodetectorului la polarizare directă și inversă a structurii Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al	111
Tabelul 5.3	Valorile benzilor interzise ale filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda depunerii din aerosol (DA) și metoda de centrifugare (MC) în comparație cu datele din literatură	115
Tabelul 5.4	Parametrii fotodetectoarelor în baza filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ la polarizare directă pentru domeniul UV	117
Tabelul 5.5	Parametrii fotodetectoarelor în baza filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ pentru domeniul UV	120

LISTA FIGURILOR

Figura 1.1	Structura schematică a fotodetectorului MSM în baza filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ fabricat pe substrat de sticlă [4]	25
Figura 1.2	Imaginile SEM în secțiune transversală și vedere de sus a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si (x = 40.7 și 43.7 % at.) [11]	26
Figura 1.3	Configurația schematică a fotdetectorului MSM în baza filmelor de $Mg_{0.16}Zn_{0.84}O$ [13]	27
Figura 1.4	Imagini SEM ale filmelor crescute pe sticlă din soluții chimice cu diferite concentrații de Mg: (a) ZnO nedopat, (b) 5 % mol., (c) 10 % mol., (d) 15 % mol., (e) 20 % mol. și (f) 30 % mol. [28]	28
Figura 1.5	Banda interzisă a filmului de $Mg_xZn_{1-x}O$ în dependență de concentrația Mg [35]	30
Figura 1.6	Spectrele de absorbție pentru filmele de MgZnO la 300 K. Concentrația de Mg în filme este de 36 % at., 27 % at., 19 % at. și 0 % at. [41]	32
Figura 1.7	Caracteristica curent-tensiune (I-U) la întuneric pentru heterostructura n-CdS/p-CdTe în coordonate dublu logaritmice. Dependența U^{α} de I cu diferite pante: (1) α = 1, (2) 2, (3) 5.4, (4) 2, și (5) 3.5 [51]	34
Figura 1.8	Benzile energetice între Ga_2O_3 și In_2O_3 în structurile monoclinice și bixbyite. Energia zero este nivelul vidului [67]	36
Figura 1.9	Responsivitatea fotodiodei GaN/AlGaN în comparație cu o fotodiodă UV de SiC comercială și fotodiodă de Si [78]	38
Figura 1.10	Fotoresponsivitatea filmului de MgZnO la o polarizare de la -5 V până la 20 V sub iluminare [47]	41
Figura 2.1	Tehnologia de preparare a filmelor oxidice prin depunere din aerosoli	46
Figura 2.2	Metoda de depunere din aerosoli	47
Figura 2.3	FEI Helios NanoLab™ 600 DualBeam (SEM/FIB) [100]	49
Figura 2.4	Schema de funcționare a unui microscop de forță atomică (AFM	51
Figura 2.5	Schema pentru măsurarea spectrelor de fotoluminescență [101]. Numerele din figură reprezintă: 1 – laserul; 2 – rețeaua de difracție; 3 – oglinzile; 4 – lentilă de focalizare; 5 – proba; 6 – criostatul; 7 – condensator; 8 – pompa de vid preliminar; 9 – unitate de răcire a criostatului; 10 – monocromator SDL 1; 11 – tub fotomultiplicator; 12 – sistem de înregistrare	53
Figura 2.6	Structura fotoreceptorului: a) n-$Mg_xZn_{1-x}O$/Ag cu valoarea lui x de 0.1, 0.2 și, respectiv, 0.4; b) Al/p-Si/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/n-$Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$/Ag; c) Al/p-Si/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/Ag	54
Figura 2.7	Diagrama schematică a configurației pentru măsurarea proprietăților fotoelectrice	58
Figura 3.1	Imagini SEM ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și supuse tratării termice la 500 °C timp de 1 h în atmosferă combinată (O_2+Ar). Valorile lui x ale filmelor sunt: 0 (a); 0.2 (b); 0.4 (c); 0.6 (d); 0.8 (e). Imaginea SEM în secțiune transversală a unui film cu x = 0.4 este prezentată în (f)	60
Figura 3.2	(a) Tabloul XRD al filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare. (b) Evoluția reflexului (002) în faza wurtzite odată cu creșterea valorii lui x. (c) Dependența poziției reflexului (002) de valoarea lui x	62
Figura 3.3	(a) Spectrele RAMAN ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare. (b) Evoluția modului $E_2^{(jos)}$ în faza wurtzite odată cu creșterea valorii lui x. (c) Evoluția modului $E_2^{(sus)}$ odată cu creșterea valorii lui x	63
Figura 3.4	Imagini SEM (vedere de sus) a filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic la 500 °C în atmosferă combinată (O_2+Ar) timp de 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) și 60 min (d)	64

Figura 3.5 Tabloul XRD al filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) la 500 °C pentru diferite durate de timp 65

Figura 3.6 Imagini SEM (vedere de sus) a filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în diferite atmosfere: prima coloană - probe fără tratare termică cu 15, 10, 5 straturi (a, b, c); a doua coloană - probe tratate termic în aer cu 15, 10, 5 straturi (d, e, f); a treia coloană - probe tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) cu 15, 10, 5 straturi (g, h, i) 66

Figura 3.7 Dependența grosimii filmului de numărul de cicluri de depunere pentru filmele oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) 67

Figura 3.8 Tabloul al filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si (10 straturi) prin metoda de centrifugare și tratate termic în diferite atmosfere 68

Figura 3.9 a) Imagine SEM a unui film de MgZnO crescut pe Si prin depunere din aerosoli la 500 °C. b) Imagine SEM a unui film de MgZnO crescut pe Si prin metoda de centrifugare și tratat termic în aer la 500 °C. c) Imagine SEM a unui film de MgZnO crescut pe Si prin metoda de centrifugare și retratat termic în aer la 650 °C 69

Figura 3.10 Exemple de analize a compoziției chimice elementare a filmelor de ZnO (a) și $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ (b) crescute pe substraturi de Si 70

Figura 3.11 Spectrele FL ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu valorile lui *x* de 0.00 (1); 0.05 (2); 0.15 (3); și 0.40 (4), tratate termic la 500 °C și măsurate la a) 300 K și b) 20 K 72

Figura 3.12 Spectrele de FL ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu valorile lui *x* de 0.00 (1); 0.10 (2); și 0.25 (3), tratate termic la 400 °C și măsurate la a) 300 K și b) 20 K. Pentru comparație, spectrul unui monocristal de ZnO masiv este prezentat prin curba (4) 73

Figura 3.13 a) Tabloul XRD al unui film de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ depus prin centrifugare pe un substrat de Si și tratat termic la 500 °C. b) Tabloul XRD al unui film de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ depus prin centrifugare pe un substrat de cuarț și tratat termic la 400 °C 75

Figura 3.14 Un model pentru distribuția "cozilor de bandă" la 20 K în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si cu compoziția valorilor lui *x* de a) 0.10; b) 0.15; c) 0.25 și d) 0.40 77

Figura 3.15 Spectrele FL ale filmelor de $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare (curba 1) și depunere din aerosoli (curba 2) măsurate a) la temperatura camerei (300 K) și b) la 20 K 80

Figura 3.16 Imagini SEM ale filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare a câte 15 cicluri (a,b) și 5 cicluri (c) 81

Figura 3.17 Imagine AFM în 3D (5x5 μm) pentru filme oxidice de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe Si 81

Figura 3.18 Reprezentarea grafică a profilului AFM pentru filmele de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare 82

Figura 3.19 Imagini SEM (vedere de sus) și în secțiune transversală ale filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe Si prin metoda de centrifugare cu schimbarea concentrației de Ga (*x*) 82

Figura 3.20 Tabloul XRD al filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu variația concentrației de Ga (*x*) 83

Figura 4.1 Imagini SEM (vedere de sus) ale filmelor oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe Si în intervalul de compoziție a lui $x = 0.00 – 0.80$ obținute prin depunere din aerosoli 85

Figura 4.2 Diagrama MgZnO în funcție de concentrația de Mg 87

Figura 4.3 Tabloul XRD al filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli 87

Figura 4.4 Spectrele Raman ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe Si prin depunere din aerosoli. Evoluția modului $E_2^{(jos)}$ odată cu creșterea valorii lui *x* este prezentată în inserție 88

Figura 4.5	Imagini SEM ale filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ (a,b,c) și $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ (d,e,f) crescute pe substraturi de p-Si prin metoda depunerii din aerosoli	89
Figura 4.6	Compoziția chimică elementară a filmelor de ZnO (a), $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ (b), $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ (c) și $Zn_{0.4}Mg_{0.6}O$ (b) crescute pe substraturi de Si	90
Figura 4.7	Imagine AFM în 2D și 3D (5x5 μm) pentru filme oxidice de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si	90
Figura 4.8	Reprezentarea grafică a profilului AFM pentru filmele de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli	91
Figura 4.9	Imagini SEM în vedere de sus și în secțiune transversală ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli	92
Figura 4.10	Tabloul XRD al filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe Si (a); deplasarea vârfului (222) (b) și ilustrarea deplasării lineare cu creșterea valorii lui *x* din filme (c) obținute prin metoda de depunere din aerosoli	93
Figura 4.11	Spectrele de împrăștiere Raman ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe Si prin metoda de depunere din aerosoli	94
Figura 5.1	Tehnica fotolitografiei pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si: 1) depunerea filmului; b) depunerea fotorezistului; c) expunerea prin fotomască la lumina UV; d) decaparea; e) metalizarea cu Pd; f) îndepărtarea fotorezistului rămas pe substrat	97
Figura 5.2	Imagine optică a unui fotodetector cu contacte interdigitale pe suprafața filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe Si elaborate cu utilizarea fotolitografiei	98
Figura 5.3	Imagini SEM de sus ale filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli la 500 °C (a,b) și prin metoda de centrifugare cu tratare termică la 500 °C în atmosferă de (O_2+Ar) (c,d)	98
Figura 5.4	Caracteristicile curent-tensiune în întuneric și sub iradierea cu lumină UV pentru filmele de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda depunerii din aerosoli (a) și prin metoda de centrifugare (b)	99
Figura 5.5	Relaxarea fotocurentului sub iradiere cu lumină UV măsurată în vid la 25 K (a), și 300 K (b) pentru filmele de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli și depunere prin centrifugare	100
Figura 5.6	Relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K în vid sub iradiere cu diferite lungimi de undă pentru filmele de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si. În inserție este ilustrat timpul de relaxare a fotocurentului la oprirea radiației UV	101
Figura 5.7	Fotocurentul măsurat la diferite temperaturi (25, 150, 300 K în vid) sub iradiere cu lumină UV pentru configurația MSM cu contacte metalice de Pd pe suprafața filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda depunerii din aerosoli și prin centrifugare	102
Figura 5.8	Responsivitatea (*R*) în funcție de tensiune și de temperatură (a,c); Detectivitatea (*D**) în funcție de tensiune (b) a filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si	103
Figura 5.9	Caracteristica curent-tensiune (I-U) a joncțiunii n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si în coordonate lineare cu valoarea lui $x = 0.1$ (a), $x = 0.2$ (b), $x = 0.3$ (c) și $x = 0.4$ (d)	105
Figura 5.10	Design-ul fotodiodelor cu heterostructura n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si (a) și caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivelor, fabricate pe filmele obținute prin metoda de centrifugare, reprezentate grafic pentru polarizare directă în scară dublu-logaritmică pentru valorile lui *x* de 0.1 (b), 0.2 (c) și 0.4 (d)	107
Figura 5.11	(a) Design-ul unei fotodiode Ag/n-$Zn_{0.60}M_{0.40}O$/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/p-Si/Al. (b) Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului fabricat pe filme crescute prin metoda de centrifugare, reprezentate grafic pentru polarizarea directă în scară dublu-logaritmică	108
Figura 5.12	(a) Design-ul unei fotodiode Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al. (b) Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului fabricat pe filme crescute prin depunere din aerosoli, reprezentate pentru polarizarea directă în scară dublu-logaritmică	109

Figura 5.13 Caracteristicile curent-tensiune în întuneric (linia neagră) și sub iluminare UV (linia roșie) pentru structura Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al prezentate în coordonate liniare (a), semilogaritmice (b) și dublu-logaritmice (c,d) la tensiuni de polarizare directă (b,c) și inversă (d) 110

Figura 5.14 Afinitatea electronică în sistemul $Mg_xZn_{1-x}O$ cu diferite concentrații de Mg crescute pe substraturi de Si 111

Figura 5.15 Diagrama benzilor de energie ale dispozitivului cu heterojoncțiune Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al în condiții de echilibru termic 112

Figura 5.16 Analiza spectrului de transmisie optică a filmelor de ZnO și $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de cuarț 113

Figura 5.17 Benzile interzise ale filmelor oxidice de ZnO și $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de cuarț prin metoda de depunere din aerosoli 113

Figura 5.18 Graficul Tauc al spectrelor de absorbție optică măsurate la temperatura camerei (300 K) pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de cuarț prin metoda de centrifugare (a) și prin depunere din aerosoli (b) 114

Figura 5.19 Dependența benzii interzise de conținutul de Mg în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de cuarț prin metoda de centrifugare (MC) (punctele violete) și prin depunerea din aerosoli (DA) (punctele roșii) 116

Figura 5.20 Relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K cu iradiere la diferite lungimi de undă pentru un fotodetector cu un film de $Zn_{0.80}Mg_{0.20}O$ (a), un fotodetector multistrat n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/n-$Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ (b) și un fotodetector multistrat n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ /n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ (c) crescute pe substraturi de Si 117

Figura 5.21 (a) Analiza spectrelor de absorbție optică ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de cuarț; (b) Dependența benzii interzise dedusă din datele de absorbție optică de compoziția chimică a soluțiilor precursoare (1) și compoziția chimică a filmelor măsurate prin EDX (2) în comparație cu datele din literatură (3) 118

Figura 5.22 Fotocurentul filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli cu conținut diferit de Ga 119

LISTA ABREVIERILOR

2DEG – gaz electronic bidimensional (two-dimensional electron gas);

A – suprafața activă;

AFM – microscopia de forță atomică;

ALD – depunerea straturilor atomare (atomic layer deposition);

AO – absorbție optică;

CL – catodoluminescență;

CVD (chemical vapour deposition) – depunerea chimică din fază de vapori;

DA – depunere din aerosoli;

(DBC) - decalajului benzii de conducție;

(DBV) - decalajului benzii de valență;

DC – curent continuu;

DEA – diethanolamine;

e – sarcina electrică elementară;

EDX – spectroscopia de dispersie a energiei razelor X;

Eg – lărgimea benzii interzise;

HJ – heterojoncțiune;

hv – energia fotonică;

$\mathbf{I_{dark}}$ – curentul la întuneric;

$\mathbf{I_{photo}}$ – curentul la iluminare;

IR – radiație infraroșie;

$\mathbf{I_s}$ – curentul de saturație;

I-U – caracteristica curent-tensiune;

K – factorul unei forme adimensionale;

k – constanta lui Boltzmann;

MC – metoda de depunere prin centrifugare;

MG – legea Mott–Gurney;

MGL – lentilă de grafen monostrat (the monolayer graphene lens);

MSM – metal-semiconductor-metal;

n – factorul de putere;

NIR – infraroșu apropiat (Near-Infrared);

$\mathbf{P_{ill}}$ – puterea de iluminare;

FL – fotoluminescența;

PLD – depunerea cu laser în impulsuri (pulse laser deposition);

PLE – excitare prin fotoluminescență;

PMT – tuburi fotomultiplicatoare (photomultipliers tubes);

RF – radiofrecvență;

RMS – rugozitatea pătratică medie (root mean square roughness);

Rpm – rotații per minut;

RRS – împrăștierea RAMAN de rezonanță (Resonance Raman scattering);

SAXS – difuzarea razelor X cu unghiuri mici (small-angle X-ray scattering);

SCL – sarcina spațială limitată;

SEM – microscopia electronică cu scanare;

SMU – multimetru cu sursă de alimentare (source measure unit);

TFT – tranzistor cu film subțire (thin-film transistor);

UV – radiație ultravioletă;

VBO (valence band offsets) – compensarea benzii de valență;

VIS – radiație vizibilă;

VUP-4 – post de vidare universal (вакуумный универсальный пост);

XRD – difracția razelor X;

$\boldsymbol{\alpha}$ – coeficientul de absorbție;

$\boldsymbol{\beta}$ – lățimea liniei la jumătate din intensitatea maximă (FWHM - full width at half maximum);

θ - unghiul Bragg;

$\boldsymbol{\lambda}$ – lungimea de undă;

$\boldsymbol{\tau}$ – dimensiunea medie a cristalitelor;

БПРТ-1 – controlor de temperatură de precizie fără contact;

INTRODUCERE

Actualitatea temei

Problema dezvoltării dispozitivelor optoelectronice pentru domeniul ultraviolet (UV) al spectrului optic este de mare actualitate în prezent. Cele mai răspândite dispozitive optoelectronice sunt detectoarele de radiații și emițătoarele de radiație, precum diodele emițătoare de lumină (LED) și laserele. Actualmente, astfel de dispozitive pentru regiunea spectrală UV sunt fabricate în baza diamantului [1] sau a materialelor în baza nitrurii de galiu (GaN) [2,3]. Însă diamantul este un material mult prea scump, iar pentru dispozitivele în bază de GaN se remarcă lipsa tehnologiilor pentru producerea plachetelor masive de GaN, care să servească drept substrat pentru fabricarea dispozitivelor. De regulă, straturile de GaN sunt crescute pe substraturi din alte materiale, precum safirul, carbura de siliciu, etc., ceea ce duce la apariția tensiunilor și a defectelor în straturile de GaN. O alternativă viabilă pentru astfel de dispozitive o reprezintă oxidul de zinc (ZnO), un material cu banda interzisă foarte aproape de cea a GaN, dar mult mai ieftin, deoarece nu conține metale scumpe precum Ga. În plus, substraturile monocristaline de dimensiuni mari și de o puritate suficientă pentru dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice în bază de ZnO, sunt produse prin metoda hidrotermală și livrate comercial. Caracteristicile filmelor de ZnO pot fi schimbate radical prin dopare utilizând diferite elemente din grupele a II-III-VIII, cum ar fi Mg, Al, Ga, In, Ni, Pd. Pentru a manevra cu banda interzisă a materialului și, respectiv, deplasarea domeniului spectral de sensibilitate (în cazul detectoarelor de radiație) spre lungimi de undă mai scurte de la 365 nm până chiar sub 200 nm, ar fi eficientă doparea cu Mg, elementul cel mai utilizat pentru a modifica proprietățile filmelor și producerea soluțiilor solide MgZnO. Structura cristalină a oxidului de zinc este hexagonală de tip wurtzite cu coordonare tetraedrică, pe când oxidul de magneziu posedă structura cubică (rock salt) cu coordonare octaedrică. Cu toate acestea, razele ionice de magneziu (0.57 Å) și zinc (0.60 Å) sunt comparativ la fel, astfel încât ionii de Zn^{2+} sunt substituiți prin ionii de Mg^{2+}. În acest mod, oxizii ternari pot asigura posibilitatea modelării proprietăților optice, luminescente și fotoelectrice într-un domeniu destul de larg prin extinderea benzilor energetice a filmelor, datorită ajustării compoziției în sistem (valoarea parametrului x). Nanostructurarea acestor materiale, în particular producerea filmelor nanostructurate, este un element adăugător pentru modelarea proprietăților specifice. Fotoreceptoarele în baza oxizilor ternari acoperă o mare parte din domeniul vizibil, domeniul regiunii UV-A, UV-B cât și UV-C, având niște parametri ridicați și bine stabiliți, fapt ce are o importanță majoră în detectarea sau dozimetria radiației optice, inclusiv la tratamentul antibacterian.

Scopul cercetării

Scopul lucrării constă în elaborarea și dezvoltarea tehnologiilor de obținere a oxizilor cu banda energetică largă prin metode cost-efective, inclusiv a filmelor oxidice ZnO, $Mg_xZn_{1-x}O$, $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu compoziție și morfologie dirijată și explorarea proprietăților lor optice, luminescente și fotoelectrice pentru aplicații în dispozitive optoelectronice, precum fotoreceptoare de radiație UV.

Obiectivele cercetării

- Dezvoltarea tehnologiilor de obținere a filmelor de ZnO, a compușilor oxidici $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ și a soluțiilor solide $Mg_xZn_{1-x}O$ cu compoziție și morfologie dirijată, prin aplicarea metodei de depunere din aerosoli și depunere prin centrifugare.
- Studiul compoziției materialelor obținute prin metoda dispersiei energetice a razelor X (EDX), precum și identificarea domeniului compozițiilor soluțiilor solide MgZnO cu structura hexagonală (wurtzite), mixtă și cubică (rock salt), prin aplicarea în acest scop a metodelor de studiu prin difracția razelor X (XRD) și a spectroscopiei Raman.
- Studiul proprietăților optice ale materialelor în funcție de compoziție și structura cristalină prin aplicarea spectroscopiei de absorbție și luminescență.
- Stabilirea dependenței morfologiei și rugozității filmelor obținute în funcție de condițiile tehnologice de obținere pentru fiecare metodă utilizată, prin aplicarea microscopiei electronice cu scanare (SEM) și microscopiei de forță atomică (AFM), ce va asigura producerea structurilor necesare pentru dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice.
- Studiul caracteristicilor electrice și fotoelectrice ale structurilor produse în funcție de compoziție, structura cristalină și morfologia filmelor, pentru elaborarea ulterioară a dispozitivelor.
- Proiectarea diferitor design-uri pe substraturi de Si a structurilor metal-semiconductor-metal (MSM) și heterostructurilor pentru detectarea radiației optice în domeniul UV, în baza oxizilor ternari MgZnO sau a compușilor oxidici $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$.
- Studiul parametrilor fotoreceptoarelor de radiație optică (Responsivitate și Detectivitate) prin caracterizarea electrică (caracteristica curent-tensiune) și fotoelectrică, în funcție de design-ul fotoreceptorului și proprietățile filmelor componente.
- Efectuarea studiului comparativ a materialelor oxidice cu banda energetică largă, cum ar fi $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ prin stabilirea dependenței morfologiei și structurii cristaline a filmelor obținute în funcție de condițiile tehnologice, prin aplicarea microscopiei electronice cu scanare (SEM)

și difracția de raze X (XRD), precum și studiul dependenței marginii de absorbție optică de compoziția filmelor și studiul proprietăților fotoelectrice în baza lor.

Ipoteza de cercetare

Oxizii ternari pot asigura posibilitatea modelării proprietăților optice, luminescente și fotoelectrice într-un domeniu destul de larg prin extinderea benzilor energetice a filmelor, datorită ajustării compoziției în sistem (valoarea parametrului *x*), iar nanostructurarea acestor materiale este un element adăugător pentru modelarea proprietăților specifice.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

Pentru atingerea scopului și a obiectivelor cercetării, a fost studiată literatura de specialitate și au fost utilizate următoarele metode tehnologice de depunere și de caracterizare a filmelor oxidice:

- Pentru obținerea filmelor oxidice ZnO, MgZnO și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ a fost utilizată metoda de depunere prin centrifugare și depunere din aerosoli.
- Morfologia filmelor a fost investigată cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM), iar compoziția chimică cantitativă a acestora a fost determinată cu ajutorul detectorului de raze X cu dispersie de energie (EDX).
- Analiza topografică și a rugozității filmelor, a fost investigată cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM).
- Proprietățile structurale, precum și determinarea fazelor cristalografice ale filmelor oxidice, au fost studiate prin difracția razelor X (XRD), iar modurile vibraționale – folosind spectroscopia de împrăștiere Raman.
- Proprietățile optice ale filmelor oxidice au fost măsurate la temperatura camerei (300 K) prin aplicarea spectroscopiei de absorbție cu ajutorul spectrometrului Jasco V-670.
- Tranzițiile radiative au fost investigate prin spectroscopia de fotoluminescență.
- Fotodiode metal-semiconductor-metal (MSM) în baza filmelor oxidice au fost elaborate cu utilizarea fotolitografiei.
- Proiectarea diferitor design-uri ale dispozitivelor fotodetectoare pe substraturi de Si, au fost efectuate elaborând următoarele heterostructuri: n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si cu diferite concentrații de Mg; dispozitive multistrat precum Ag/n-$Zn_{0.60}M_{0.40}O$/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/p-Si/Al și Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al.

- Parametrii de fotosensibilitate și mecanismele de transfer de sarcină în aceste structuri au fost investigate prin ridicarea caracteristicilor curent-tensiune în întuneric și la iluminare cu radiații de diferite lungimi de undă.

Noutatea și originalitatea științifică

- A fost stabilită influența parametrilor tehnologici de obținere a filmelor oxidice ZnO, $Mg_xZn_{1-x}O$, $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ prin metode cost-efective asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale prin schimbarea valorii lui *x* sau a procedeelor tehnologice.
- *În premieră* a fost elaborat fotoreceptorul selectiv de radiaţie ultravioletă (UV), prin depunerea din soluții chimice (depunere prin centrifugare sau depunere din aerosoli) pe un substrat de Si a unui film de absorbţie $Mg_xZn_{1-x}O$, cu valoarea lui $x = 0 \div 0.8$, prin crearea unui gradient al benzii interzise de cel puţin $3 \cdot 10^3$ eV/cm în regiunea activă a detectorului, totodată, deasupra filmului de absorbţie fiind depus un film transparent de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu valoarea lui *x*, care asigură o bandă energetică un pic mai mare cu cel puţin 0.1 eV în comparație cu filmul de absorbţie (*brevet de invenție Nr. 4618)*.
- Au fost elaborate fotoreceptoare ce funcționează ca fotodiode cu injecție la polarizare directă, responsivitatea (R) acestora fiind de aproximativ 460 $mA \cdot W^{-1}$, în timp ce diodele clasice funcționează la polarizare inversă.

Problema științifică soluționată în această teză constă în elaborarea și optimizarea tehnologiilor de obținere a oxizilor cu banda energetică largă prin metode cost-efective cu compoziție și morfologie dirijată, și studiul proprietăților lor optice, luminescente și fotoelectrice pentru aplicații în dispozitive electronice, precum fotoreceptoare de radiație ultravioletă.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

- În baza caracteristicilor curent-tensiune măsurate la întuneric și la iluminare, s-a demonstrat realizarea fotodiodelor cu injecție, care funcționează la polarizare directă în baza următoarelor structuri: n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si cu diferite concentrații de Mg; structuri multistrat precum Ag/n-$Zn_{0.60}M_{0.40}O$/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/p-Si/Al și Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al.

- Din studiul proprietăților optice și structurale ale materialelor cu diferite compoziții, s-a stabilit dependența benzii interzise și a structurii cristaline a compusului ternar în funcție de concentrația de Mg.
- A fost determinată componenta relaxării fotoconductibilității de lungă durată a oxidului ternar MgZnO în funcție de metoda de depunere a filmelor.
- A fost identificat domeniul compozițiilor soluțiilor solide MgZnO cu structura hexagonală (wurtzite), a domeniului cu structura cubică (rock salt) și, respectiv, a domeniului intermediar cu faze mixte prin aplicarea spectroscopiei Raman și a difracției razelor X (XRD).
- Valoarea aplicativă a lucrării date, constă în elaborarea fotoreceptoarelor selective în baza filmelor oxidice pentru detectarea radiației UV. Dispozitivele multistrat în baza oxizilor $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ posedă o Responsivitate de 460 $mA \cdot W^{-1}$, în timp ce structurile cu un singur strat de $Mg_xZn_{1-x}O$, atestă o Responsivitate cu mult mai mică, aceasta fiind de doar 3.0 $mA \cdot W^{-1}$. A fost demonstrat că structurile date funcționează ca fotodiode cu injecție la polarizare directă, în timp ce diodele clasice funcționează la polarizare inversă.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

1. Condițiile tehnologice optimale pentru obținerea filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ prin depunere din aerosoli sunt următoarele: temperatura de depunere de aproximativ 500 °C, rata de injectare a soluției chimice de 1 ml/min, masa molară a fiecărui precursor de 0.35 M și utilizarea unui debit de gaz purtător (O_2 + Ar), iar pentru obținerea filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ prin centrifugare condițiile tehnologice optimale sunt următoarele: depunerea în cicluri cu durata de 20 secunde fiecare la o viteză de rotație de 2000 rpm, urmată de tratament termic la 500 °C timp de o oră într-o atmosferă de (O_2 + Ar).
2. Dimensiunile cristalitelor în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ depuse prin centrifugare descresc de la 140 nm la 30 nm cu creșterea conținutului de Mg, iar în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin depunere din aerosoli morfologia se schimbă de la cristalite cu dimensiuni de 100 nm spre aglomerate cu dimensiuni de 250 nm formate din nanoparticule. Morfologia filmelor se deteriorează odată cu creșterea valorii lui *x* mai sus de 0.8 pentru ambele metode tehnologice.
3. Structura wurtzite predomină în filmele compusului ternar $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda de depunere din aerosoli și depunere prin centrifugare până la conținutul de 60 %

Mg, iar filmele cu un conținut mai mare de Mg conțin incluziuni cu faza cubică (rock-salt) MgO. Incorporarea Mg în structura wurtzite este demonstrată prin deplasarea reflexului XRD (222) spre unghiuri 2Θ mai mari și a modului Raman $E_2^{(jos)}$ către numere de undă mai mari.

4. Pentru dirijarea cu banda interzisă a soluțiilor solide $Mg_xZn_{1-x}O$ și, respectiv, deplasarea domeniului spectral de sensibilitate de la 3.3 eV până la 5.1 eV este eficientă introducerea Mg până la un conținut de 60%, iar prin introducerea Ga în filmele compozite $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ domeniului spectral de sensibilitate poate fi dirijat de la 3.6 eV pentru In_2O_3 până la 4.9 eV pentru Ga_2O_3.
5. Componenta relaxării fotoconductibilității de lungă durată în compusul ternar ZnMgO obținut prin metoda de centrifugare se datorează fluctuațiilor locale ale compoziției soluției solide, care conduc la creșterea timpului de răspuns al fotodetectoarelor la iradiere cu lumină UV, iar probele pregătite prin depunere din aerosoli dau dovadă de un fotorăspuns mai rapid.
6. Elaborarea hetero-structurilor pe suporturi de p-Si cu două straturi de $Mg_xZn_{1-x}O$ îmbunătățește selectivitatea și parametrii de fotosensibilitate a dispozitivelor, în comparație cu dispozitivele cu un singur strat. Aceste dispozitive funcționează în regim de fotodiode cu injecție la polarizare directă, care demonstrează o responsivitate de 460 mA/W și o detectivitate de $1x10^{10}$ $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$.

Aprobarea rezultatelor științifice

Studiile și cercetările de bază ale tezei au fost prezentate la următoarele conferințe naționale, internaționale și expoziții:

1. Conferința Internațională „**Tehnico-Ştiinţifică a Studenților, Masteranzilor şi Doctoranzilor**”, Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău, (anii 2019, 2021, 2022);
2. Conferința Internațională „**Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies ATOM N-2022**”, edițiile X și XI, Contanța, România, (anii 2020 și 2022);
3. Conferința Internațională „**Nanotechnologies and Biomedical Engineering**”, Universitatea Tehnică din Moldova, edițiile IV și V, Chișinău, Republica Moldova, (anii 2019 și 2021);
4. Conferința Internațională „**Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference – ANNIC 2021**”, Paris, Franța, 24-26 martie, Online, (2021);

5. Conferința Internațională „**The 12th International Conference on Intrinsic Josephson effect and horizons of superconducting spintronics", (SPINTECH-NANO-2021)**", 22-25 septembrie, Chișinău, Republica Moldova, (2021);
6. Bristol Center for Functional Nanomaterials **Annual Conference**, September 17 - 18, Bristol, UK, (2020);
7. Conferința Internațională „**Tendințe Contemporane ale Dezvoltării Științei: Viziuni ale Tinerilor Cercetători**", edițiile VII, VIII și IX, USDC, Chișinău, (anii 2018, 2019, 2020);
8. Conferința Internațională „**Telecommunications, Electronics and Informatics**", ediția a VI-a, Universitatea Tehnică din Moldova, 24-27 mai, Chișinău, Moldova, (2018);
9. Conferința Internațională „**Materials Science and Condensed Matter Physics**", ediția a IX-a, 25-28 Septembrie, Chișinău, Moldova, (2018);
10. Conferința Internațională „**Microelectronics and Computer Science**", ediția a IX-a, Universitatea Tehnică din Moldova, Chișinău, octombrie 19 – 21, (2017);
11. Conferința Națională „**Viitorul ne aparține**", ediția VI, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Moldova, 6-7 octombrie, (2016);
12. Conferința Națională „**Analele științifice ale USM. Științe ale naturii și exacte. Științe economice**", Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Moldova, 26 septembrie, (2016).

Prezentările și participările la expoziții, au adus următoarele rezultate:

- **3 *Medalii de aur*** la Saloanele Internaționale de Invenții „INVENTICA" și „EUROINVENT", de la Iași, România, și „PROINVENT", de la Cluj-Napoca, România în anul – 2022, pentru prezentarea invenției: „Detector de radiații ultraviolete (UV)", cu autorii: V. MORARI, E. RUSU, V. URSACHI, I. TIGHINEANU.
- **3 *Medalii de argint*** la Saloanele Internaționale de Invenții „INVENTICA" și „EUROINVENT", de la Iași, România, și „INFOINVENT", de la Chișinău, Moldova, între anii – 2019/2021, pentru prezentarea invențiilor: „Detector de radiații ultraviolete (UV)", cu autorii: V. MORARI, E. RUSU, V. URSACHI, I. TIGHINEANU.

Brevete de invenție (Anexa 2)

1. ***Nr.1618*** - V. MORARI, MD; E. RUSU, MD; V. URSAKI, MD; I. TIGHINEANU, MD. „Fotoreceptor de radiație ultravioletă (UV)". Titular – IIEN „D.Ghițu". Data depozit - 27.10.2020 (s 2020 0139), data hotărârii - 30.04.2022.

Publicații la tema tezei

Studiile și cercetările de bază legate de tema tezei au fost publicate în **18** lucrări științifice, dintre care **3** articole în reviste din bazele de date Web of Science şi SCOPUS cu factor de impact, **2** articole în reviste naționale, **4** articole în lucrările manifestărilor ştiinţifice incluse în bazele de date Web of Science şi SCOPUS, **9** publicații la conferințe naționale și internaționale, **4** articole cu un singur autor, lista acestora este prezentată la sfârșitul tezei, în Anexa 1.

Volumul și structura lucrării

Teza constă din introducere, cinci capitole, concluzii generale și referințe bibliografice alcătuite din **159** titluri, fiind expusă pe **123** pagini text de bază, conținând **70 de** figuri și **21** de tabele.

Conținutul de bază a tezei

În **introducere** este justificată actualitatea temei de cercetare, este expus scopul și obiectivele tezei, metodologia cercetării științifice, noutatea ştiinţifică a rezultatelor obţinute, problema științifică soluționată, semnificația teoretică și aplicativă a lucrării, rezultatele științifice principale înaintate spre susținere, aprobarea rezultatelor științifice, cât și volumul și structura lucrării.

Capitolul 1 constă din studii și analize bibliografice referitor la metodele de fabricare, structura cristalină, proprietățile vibraționale, optice, fotoelectrice și caracteristicile curent-tensiune (I-U) ale oxidului ternar MgZnO. Totodată este relatată descrierea filmelor oxidice precum $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$. De asemenea, este analizată literatura de specialitate a fotodetectoarelor de radiație optică în baza filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$, $Al_xGa_{1-x}N$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$.

În **capitolul 2** sunt prezentate metodele tehnologice de preparare a filmelor oxidice, precum și tehnica experimentală. Succint sunt descrise metodele de depunere din aerosoli și depunere prin centrifugare, inclusiv din ce constă fiecare metodă, care este procedeul tehnologic de utilizare și obținere a filmelor, precum și cum a fost obținută fiecare soluție chimică în parte. De asemenea sunt abordate și descrise metodele de caracterizare și măsurare a probelor obținute, precum: microscopia electronică cu scanare, identificarea compoziției elementare a materialelor prin tehnica cu raze X, microscopia de forță atomică, studiul structurii cristaline prin difracție de raze X, spectroscopia de împrăștiere RAMAN și măsurarea spectrelor de fotoluminescență. Tot în acest capitol este prezentat procedeul de măsurători a proprietăților optice, fotoelectrice și caracteristicile curent-tensiune (I-U) ale filmelor obținute, precum și descrierea elaborării structurilor pentru fotodetectoare în baza compușilor oxidici.

În **capitolul 3** este prezentată influența parametrilor tehnologici de depunere asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale ale filmelor oxidice MgZnO obținute prin metoda de centrifugare. Aici sunt evidențiate cristalitele cu formă hexagonală în filmele cu valoarea lui *x* scăzută reieșind din morfologie, iar odată cu creșterea conținutului de Mg, se remarcă faptul că cristalitele scad în dimensiune de la 140 nm la 30 nm, apoi la concentrații de 0.8 devin conglomerate între ele. Investigațiile XRD susține că faza wurtzite este prezentă în filme până la valoarea lui *x* de 0.8. De asemenea este prezentată dependența morfologiei și structurii cristaline de tratarea termică a filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$, unde s-a specificat că probele fără tratare termică sunt amorfe, iar cea mai ridicată cristalinitate se evidențiază după tratarea termică în atmosferă combinată (O_2+Ar). Tot în acest capitol sunt analizate fluctuațiile locale ale compoziției filmelor MgZnO deduse din spectrele de luminescență, care s-au dovedit a fi componenta principală în relaxarea fotoconductibilității de lungă durată.

În continuare este prezentat studiul morfologiei compușilor oxidici obținuți prin metoda de centrifugare, de unde s-a constatat că filmele posedă o oarecare rugozitate și nu sunt destul de uniforme, datorită procedeului tehnologic. Astfel, valorile RMS și RSkew deduse din profilele AFM s-au dovedit a fi de 12 nm, și respectiv, 0.272 pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$, iar rugozitatea de 63 nm. La sfârșitul capitolului este prezentată morfologia, compoziția cantitativă și structura cristalină a filmelor oxidice $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ obținute prin metoda de centrifugare.

Capitolul 4 este destinat studiului influenței parametrilor tehnologici de depunere asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale ale filmelor oxidice MgZnO obținute prin metoda de depunere din aerosoli. În cazul dat se demonstrează că forma structurilor hexagonale se modifică odată cu creșterea valorii lui *x*, ceea ce duce la formarea cristalitelor fără formă, dar păstrând într-o oare care măsură dimensiunea cristalitelor 100-250 nm. Se arată că intensitatea modurilor vibraționale Raman ce provin din faza hexagonală (wurtzite) scade odată cu creșterea concentrației de Mg în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$, dar modul de simetrie $E_2^{(jos)}$ se deplasează către numere de undă mai mari.

Studiul morfologiei compușilor oxidici obținuți prin metoda de depunere din aerosoli, a evidențiat faptul că filmele oxidice sunt destul de uniforme. Astfel, valorile RMS și RSkew deduse din profilele AFM s-au dovedit a fi de 5 nm, și respectiv, 0.1163 pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$, iar rugozitatea de 35 nm. Tot în acest capitol este prezentată morfologia, compoziția chimică elementară, structura cristalină, precum și proprietățile optice și modurile vibraționale a compușilor oxidici $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ obținuți prin metoda de depunere din aerosoli.

Teza se încheie cu **capitolul 5,** unde sunt expuse o serie de proprietăți și parametri ale dispozitivelor fotoreceptoare în baza filmelor oxidice. Filmele MgZnO obținute au fost testate

pentru aplicații de fotodetecție în configurația de proiectare metal-semiconductor-metal (*MSM*), iar performanța fotodetectoarelor UV s-a caracterizat prin Responsivitatea (*R*) și Detectivitatea (*D**) în funcție de tensiune. De asemenea, a fost demonstrată fotosensibilitatea măsurată la diferite temperaturi (25, 150, 300 K) în vid sub iradierea cu lumină UV, cât și compararea acestora pentru fiecare metodă de preparare.

În acest capitol au fost de asemenea, studiate caracteristicile curent-tensiune la întuneric și la iluminare, și s-a stabilit mecanismul de transfer de sarcină în structurile: n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si cu valoarea lui *x* (0 – 0.4), cât și în structurile multistrat Ag/n-$Zn_{0.60}M_{0.40}O$/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/p-Si/Al și Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al. Investigațiile au fost efectuate atât la polarizare inversă pentru joncțiunile p-n care funcționează în regim de fotodiodă clasică, cât și la polarizare directă pentru fotodiode cu injecție.

În ultima fază a acestui capitol este abordată dependența marginii de absorbție optică de compoziția filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda de centrifugare și depunere din aerosoli, în raport cu parametrii fotodetectoarelor în baza lor, precum și studiul comparativ al acestor fotodetectoare cu acelea elaborate în baza filmelor oxidice $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$.

1. ANALIZA BIBLIOGRAFICĂ

1.1. Analiza metodelor de fabricare a filmelor de MgZnO

Sistemul din soluții solide ZnO-MgZnO este de mare interes în ultimul timp, datorită posibilității de a adapta multe proprietăți fizice importante prin varierea compoziției acestora. Acest sistem de aliaj acoperă o gamă largă din spectrul ultraviolet (UV) între benzile interzise directe de la 3.36 eV pentru ZnO și 7.8 eV pentru MgO la temperatura camerei (300 K), făcându-l foarte atractiv pentru aplicații optice cu lungime de undă scurtă, cum ar fi detectori de radiație UV [4,5] și emițători de lumină [6,7]. În Figura 1.1 este prezentată structura schematică a unui fotodetector de radiație UV $Mg_xZn_{1-x}O$ fabricat pe substrat de sticlă în configurația MSM cu contacte de Ti/Au.

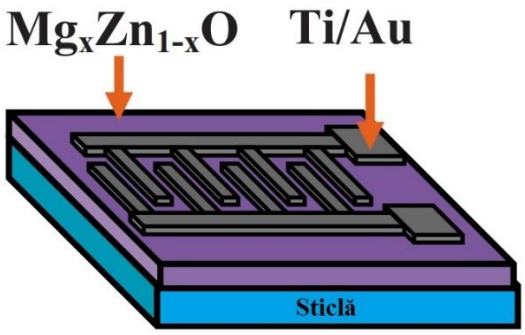


Fig. 1.1. Structura schematică a fotodetectorului MSM în baza filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ fabricat pe substrat de sticlă [4]

Pentru investigarea acestor soluții de compuși ternari, majoritatea autorilor au studiat și au utilizat metode de creștere de la cele mai simple și avantajoase, până la tehnici destul de costisitoare. Una dintre tehnicile de creștere a filmelor de MgZnO, care face parte din categoria costisitoare este epitaxia cu fascicul molecular asistată de plasmă cu radiofrecvență (RF-MBE) [8,9]. Prin această metodă s-au crescut cu succes atât filme de MgZnO cu structura wurtzite, cât și cubică și s-a demonstrat funcționalitatea detectoarelor de radiație UV în configurația MSM. Avantajul acestei metode este că, se pot obține filme oxidice de MgZnO de o calitate cristalină înaltă, densități scăzute a defectelor și cu rugozitatea suprafeței nanometrică prin aplicarea unui strat la temperatură joasă. O altă tehnică de creștere este împrăștierea magnetron cu curent continuu (DC) [10] și radiofrecvență (RF) [6,11]. Principala diferență dintre aceste două procese constă în aplicațiile lor. Împrăștierea magnetron DC este potrivită pentru materiale conductive și magnetice, iar prin RF se pot de obține materiale conductoare și neconductoare, cum ar fi filmele oxidice. Prin

urmare, teoretic, orice material poate fi depus prin împrăștierea magnetron RF, cu atât mai mult că nu necesită ca ținta să fie conductor electric. Această metodă de obținere are multe avantaje, precum că are o viteză de depunere mare, deteriorarea filmului este mică și creșterea temperaturii substratului este scăzută. Filmele obținute sunt de o puritate cristalină ridicată, reproductibilitate excelentă cu morfologia filmelor uniforme, ușor controlată prin modificarea parametrilor. Pe lângă aceasta, se manifestă și câteva dezavantaje, acestea fiind instabilitatea plasmei, iar rata de reutilizare a țintei este mică. Morfologia filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substrat de p-Si (111) cu o cristaliniate foarte ridicată obținute prin metoda magnetron RF este ilustrată în Figura 1.2. Depunerea cu laser în impulsuri (PLD) [12] este o altă tehnică des întâlnită în pregătirea filmelor oxidice, care în majoritatea cazurilor sunt uniforme, cu un raport stoechiometric, iar însăși procedeul este simplu și flexibil. Parametrii procesului de depunere pot fi ajustați ușor și este simplu de pregătit filme oxidice multistrat sau heterojoncțiuni.

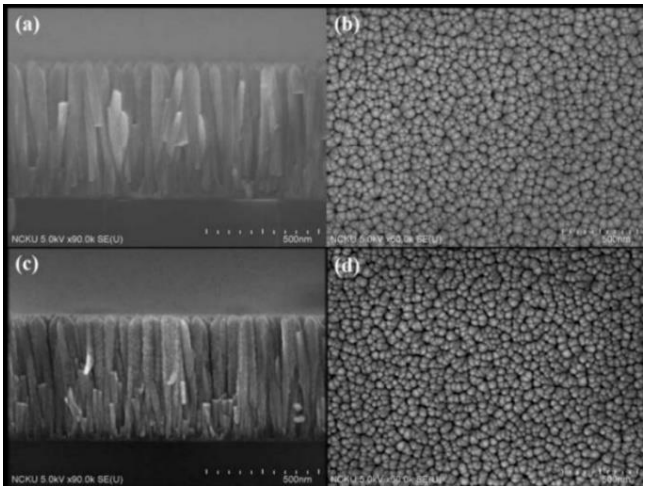


Fig. 1.2. Imaginile SEM în secțiune transversală și vedere de sus a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si (x = 40.7 și 43.7 % at.) [11]

Cu toate acestea, rata medie de depunere a PLD este lentă, iar tehnologia este destul de costisitoare din punct de vedere economic. Următoarea metodă ce poate fi de asemenea utilizată pentru obținerea filmelor oxidice $Mg_xZn_{1-x}O$ este depunerea straturilor atomare îmbunătățite cu plasmă (PE-ALD) [13], care presupune un proces de creștere strat cu strat. Aceasta permite crearea unor proprietăți îmbunătățite ale filmului la temperaturi mult mai scăzute, în comparație cu ALD [14]. Aceasta la rândul său mai folosește și o plasmă RF pentru crearea unor reacții chimice necesare, într-un mod foarte bine controlat. În consecință, utilizând astfel de metode tehnologice de creștere a filmelor, se pot obține structuri fotodetectoare MSM cu parametri ridicați, configurația schematică a unui asemenea fotoreceptor fiind reprezentat în Figura 1.3. Lățimea și

distanța dintre canale fiind de 2 μm, stratul activ $Mg_{0.16}Zn_{0.84}O$ de 100 μm cu grosimea de 100 nm, iar substratul din safir.

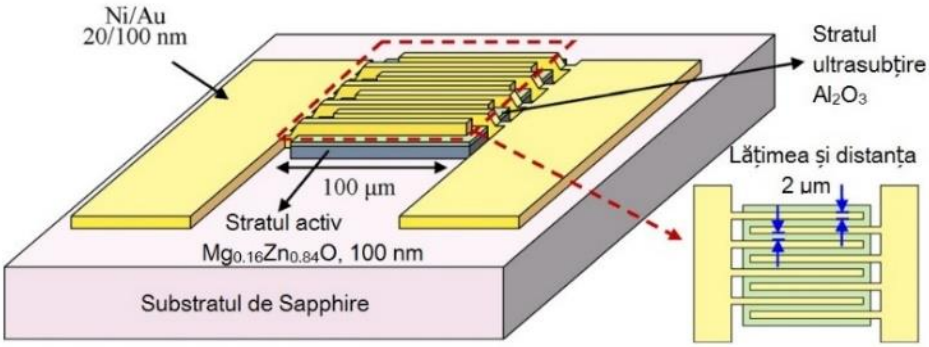


Fig. 1.3. Configurația schematică a fotdetectorului MSM în baza filmelor de $Mg_{0.16}Zn_{0.84}O$ [13]

Una din puținele metode de creștere, la care viteza de depunere este relativ mare, calitatea filmelor foarte ridicată, iar grosimea acestora poate fi obținută cu ușurință până la scara micrometrilor, este depunerea chimică din vapori (CVD) [15] și depunerea chimică din vapori metalo-organici (MOCVD) [16,17]. Prima problemă a acestor tehnologii este temperatura, mult mai mare decât temperatura camerei (300 K), iar majoritatea proceselor au loc între 300 ~ 800 ℃. În cazul când se folosesc mai mulți precursori, ca în cazul obținerii oxidului ternar MgZnO, aceștia au diferite puncte de topire, 137 ℃ pentru acetyl-acetonatul de zinc, și respectiv 265 ℃ pentru acetyl-acetonatul de magneziu, ceea ce face mai complicat procesul de creștere a filmelor din punct de vedere tehnologic. Pe lângă faptul că tehnologia dată este răspândită pe scară largă, este cu mult mai precisă decât alte metode și permite obținerea filmelor oxidice în volume mari, precursorii pentru MOCVD sunt foarte periculoși, chiar toxici pentru sănătatea omului. Unele dintre metode, precum metoda hidrotermală [18], acoperire prin centrifugare sol-gel [19-24] și depunere din aerosoli [21,22,25-28], folosesc în mod normal precursori din soluții chimice. Avantajele metodei de sinteză hidrotermală presupune capacitatea de a crește faze cristaline care sunt instabile în apropierea punctului lor de topire critic și de a sintetiza cristale relativ mari de înaltă calitate. Pe lângă faptul că aici apare din nou costul ridicat al echipamentelor, persistă și incapacitatea de a monitoriza cristalele în procesul de creștere a acestora. În cele din urmă, printre toate aceste tehnici de creștere, metoda de acoperire prin centrifugare sol-gel sau depunerea din aerosoli, au avantajul de a asigura controlul și manipularea ușoară a precursorilor din soluții chimice și a substraturilor, precum și un control excelent asupra stoichiometriei. Cu toate că procesul nu necesită condiții de

vid și poate fi efectuat la temperatura camerei (300 K), metodele sunt potrivite pentru fabricarea filmelor oxidice de înaltă calitate, cu suprafețe relativ mari, cu un ritm rapid și la un cost redus. Aceste metode oferă, de asemenea, posibilitatea de dopare și pregătire ușoară a filmelor omogene cu proprietăți electrice și optice excelente. Figura 1.4 ilustrează imagini SEM ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de sticlă borosilicată din soluții chimice cu diferite concentrații de Mg. După cum se vede din imagini, morfologia se schimbă odată cu creșterea concentrației de Mg în film, astfel nanocristalitele micșorându-se și devenind fără formă.

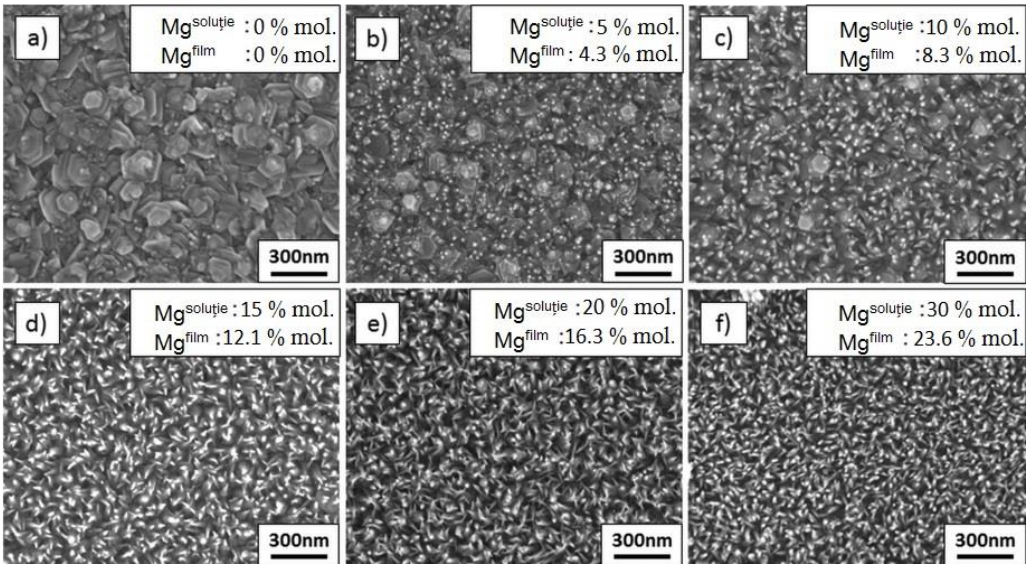


Fig. 1.4. Imagini SEM ale filmelor crescute pe sticlă din soluții chimice cu diferite concentrații de Mg: (a) ZnO nedopat, (b) 5 % mol., (c) 10 % mol., (d) 15 % mol., (e) 20 % mol. și (f) 30 % mol. [28]

Filmele sunt obținute pe diferite substraturi, precum tampon de ZnO [6], MgO [15], substraturi de Si [5,20], CaF_2 [10], Al_2O_3 [17], multe din ele crescute și pe safir [7-9,17,23] sau sticlă și cuarț [9,14,19,20-27]. Alegerea substratului este determinată în mod justificat de aplicațiile ulterioare ale acestora. În special, substraturile din Si, sticlă, cuarț sau safir sunt utilizate de obicei pentru fotodetectoarele în configurația metal-semiconductor-metal (MSM), inclusiv fotodetectoarele cu bariera Schottky [4,16,21,22,25].

1.2. Structura cristalină a filmelor MgZnO

Oxidul ternar de magneziu-zinc (MgZnO) este un material care poate fi dirijat din punct de vedere optic, având o structură similară cu ZnO sau MgO la diferite concentrații de Mg. Deoarece raza ionică a Zn^{2+} (0.6 Å) este aproape de cea a Mg^{2+} (0.57 Å), înlocuirea zincului cu magneziu,

nu ar trebui să producă o schimbare majoră a constantei rețelei cristaline, dar oricum constanta scade odată ce fracția molară de MgO crește [29]. Pe lângă aceasta, conform studiilor unor autori, și solubilitatea termodinamică a MgO în ZnO este mai mică de 4 % molare [30]. Cu atât mai mult că, există și o diferență semnificativă între structura hexagonală ZnO (a = 3.25 Å și c = 5.21 Å) și structura cubică MgO (a = 4.21 Å) [29,31]. Echipa de cercetători (W. I. Park și alții, 2001), în studiul lor [30], au demonstrat că se pot obține epitaxial din faza de vapori la temperatura de 500 – 650 °C, pe substraturi de Al_2O_3, filme oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ de o calitate înaltă în intervalul ($0.00 \leqslant x \leqslant 0.49$). Tot în lucrarea lor este specificat faptul că, odată cu creșterea concentrației de Mg până la 49 %, constanta axei *c* scade de la 5.21 la 5.14 Å. În cele din urmă, este posibil să se obțină un film de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu un conținut mai mare de Mg prin utilizarea unor condiții de creștere termodinamice neechilibrate. Din cauza separării fazelor, se formează zone cu concentrații mai mici sau mai mari de MgO. Cu toate acestea, filmul de $Mg_xZn_{1-x}O$ poate să fie crescut simultan din nanocristalite hexagonale și cubice, de aceea este important să știm care sunt condițiile de creștere care duc la o rețea cristalină monofazată de MgZnO. Unii autori (Wangchang Geng, Nan Li și alții, 2007) au constatat că în intervalul lui $x = 0.05 – 0.25$, se formează $Mg_xZn_{1-x}O$ metastabil [32]. Pe lângă aceasta, A. Ohtomo și echipa lui, au demonstrat și ei o fază metastabilă similară a $Mg_xZn_{1-x}O$, având valoarea lui *x* chiar la 0.33 [31]. Atât filme cu structura hexagonală, cât și cu structură cubică, au fost crescute pe substraturi de safir cu planul-c (0001) la temperaturi scăzute și investigate proprietățile lor optice care depind foarte mult de temperatură [33]. S-a constatat că, pentru $Mg_xZn_{1-x}O$ cu valoarea lui *x* cuprinsă între $0 < x \leq 0.51$, s-a observat doar faza hexagonală stabilă, iar pentru $Mg_xZn_{1-x}O$ cu $x \geq 0.55$, structura cristalină devine cubică la temperatura camerei (300 K). Separarea fazelor de asemenea a fost demonstrată reieșind din rezultatele microscopiei de forță atomică și spectroscopiei de micro Fotoluminescență în regiunile cu un conținut sporit de Mg și cu conținut diminuat de Mg din compoziția $Mg_{0.37}Zn_{0.63}O$ ($x = 0.37$), pe substraturi de ZnO (0001), utilizând epitaxia cu fascicul de laser molecular [34]. Un alt studiu foarte important și detaliat a fost făcut de autorii I. Takeuchi și alții în 2004 [35], unde au concluzionat că separarea fazelor are loc în intervalul de la $0.37 \leq x \leq 0.6$. Cercetările ulterioare, au demonstrat că este posibilă obținerea unei singure faze cu structura hexagonală (wurtzite) cu un conținut de Mg de 50 % în compoziția $Mg_{0.50}Zn_{0.50}O$, prin utilizarea diferitor tehnici și condiții de creștere [21,31,33,36]. Filmele oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu structură cubică și cu valoarea lui $x > 0.6$ de Mg s-a raportat anterior a fi obținute prin depunerea cu laser în impulsuri și împrăștierea magnetron RF [35, 37]. Figura 1.5 demonstrează diferența dintre banda interzisă a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ și fazele corespunzătoare.

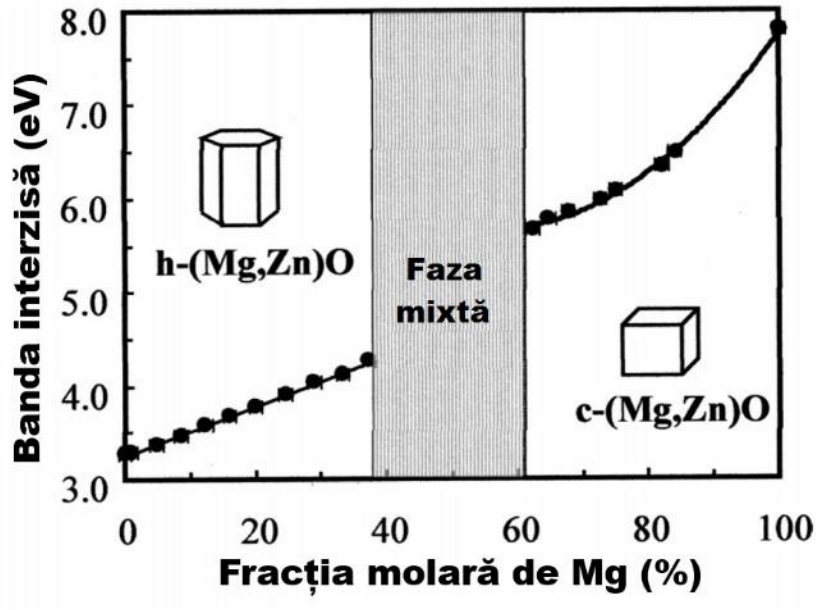


Fig. 1.5. Banda interzisă a filmului de $Mg_xZn_{1-x}O$ în dependență de concentrația Mg [35]

În cele din urmă, regiunea cu faze mixte nu are o bandă interzisă bine definită între 4.3 și 5.4 eV datorită separării fazelor [35], și aceasta, la rândul său, este reprezentată în figură printr-o zonă hașurată. În regiunea cu un conținut scăzut de Mg, în care filmul rămâne a fi cu structură wurtzite, banda interzisă se modifică liniar de la 3.27 până la 4.28 eV. Deci, un film cu structura hexagonală (wurtzite) crește la valori mai mici de 0.37 ale lui *x*, iar cu structură cubică (rock salt) - la valori mai mari decât 0.62 ale lui *x*, fapt ce depinde foarte puternic de condițiile și tehnicile de creștere. În Tabelul 1.1 sunt prezentate constantele rețelelor cristaline calculate pentru structura cubică și hexagonală a filmelor de MgZnO la diferite concentrații de Mg [30].

Tabelul 1.1. Constantele rețelelor cristaline pentru structura cubică și hexagonală a filmelor de MgZnO la diferite concentrații de Mg [30]

	Structura hexagonală		Structura cubică	
Conținutul de Mg în ZnO	constanta *a*	constanta *c*	constanta *a*	constanta *c*
0.00	3.2682	5.3340	4.3300	4.3300
0.1250	3.2630	5.2783	4.3188	4.3144
0.1875	3.2589	5.2764	4.3131	4.3118
0.250	3.2569	5.2610	4.3075	4.3078
0.3125	3.2553	5.2498	4.3019	4.3027
0.4375	3.2501	5.2338	4.2906	4.3186
0.50	3.2475	5.2182	4.2850	4.2879
0.6250	3.2424	5.2009	4.2738	4.2753
0.8125	3.2325	5.1466	4.2569	4.2661
1.00	3.2268	5.0449	4.2400	4.2400

1.3. Analiza proprietăților vibraționale a filmelor MgZnO

Spectrele vibraționale de împrăștiere RAMAN sunt studiate în mod experimental, în mare parte în regiunea spectrului vizibil și IR. În spectroscopia Raman modernă se utilizează aproape întotdeauna laserele ca sursă de lumină de excitare, iar cea mai des utilizată lungime de undă a laserului în spectroscopia Raman este de 785 nm. Aceasta la rândul său demonstrează o fluorescență scăzută, dar în același timp păstrează o intensitate Raman relativ mare.

Încă de prin anii 2000, unii autori precum Tzolov M., și alții, au studiat și analizat în lucrarea lor modurile vibraționale ale filmelor de oxid de zinc (ZnO) nedopat și dopat cu Al, crescut prin împrăștierea magnetron RF [38]. Cea mai intensă bandă din spectroscopia Raman s-a dovedit a fi la aproximativ 570 cm^{-1}, care provine de la fononii optici longitudinali. De asemenea au fost evidențiate alte două moduri fononice pronunțate pentru filmele dopate, localizate puternic în apropiere de 516 și 468 cm^{-1}. Pe lângă aceasta, banda din intervalul 830-920 cm^{-1} a fost atribuită absorbției din aerul înconjurător. Puțin mai târziu, echipa de cercetători S. J. Pearton și alții, în 2007, au analizat modurile vibraționale ale compusului oxidic de MgZnO de tipul n și p, dopat cu P (compoziția de Mg de 7 % at.) obținut prin depunerea cu laser în impulsuri pe un substrat de safir, în comparație cu ZnO [39]. Astfel, ei au demonstrat că adăugarea unei concentrații de Mg poate reduce frecvența fononilor cu 14.5 cm^{-1}, făcând evidente alte două moduri legate de Mg în apropiere de 530 și 969 cm^{-1}. Pe lângă aceasta, au mai constatat că încorporarea conținutului de Mg în ZnO provoacă formarea a două benzi de fononi la 501 și 634 cm^{-1}, care aparțin defectelor rețelei cristaline.

1.4. Proprietățile optice și luminescența filmelor MgZnO

Analizând spectrele de absorbție optică și luminescența oxizilor, putem să determinăm transparența filmelor obținute, sau dacă a fost deplasat spectrul lui de sensibilitate, crescându-se sau micșorându-se banda interzisă (E_g) a materialului. Nu în ultimul rând, de asemenea putem constata în ce domeniu spectral funcționează, de exemplu, un fotodetector de radiație. Schimbând concentrația de Mg în ZnO, putem obține valori ale benzilor interzise destul de mari, până la 7.8 eV cu structura cubică (rock salt), pentru MgO. O transparență foarte ridicată de 90 % în domeniul vizibil, și o scădere a concentrației de purtători de sarcină a filmelor oxidice de MgZnO, elaborate prin depunere din aerosoli cu ultrasunete, a fost demonstrată de Sourav Bose și alți coautori în 2022, folosind numai soluții pe bază de apă, pentru compoziții de Mg mai mici de 30 %. Pe lângă aceasta, ei au mai demonstrat că, până la această concentrație, se evidențiază foarte bine structura monofazică wurtzite [40]. În filmele de înaltă calitate și cu conținut de Mg de până la 36 %, obținute prin depunerea cu laser în impulsuri, s-a observat o Fotoluminescență intensă a marginii

benzii în ultraviolet la 300 K și 77 K [41]. Spectrele de absorbție pentru filmele de MgZnO la temperatura de 300 K cu diferite concentrații de Mg sunt prezentate în Figura 1.6.

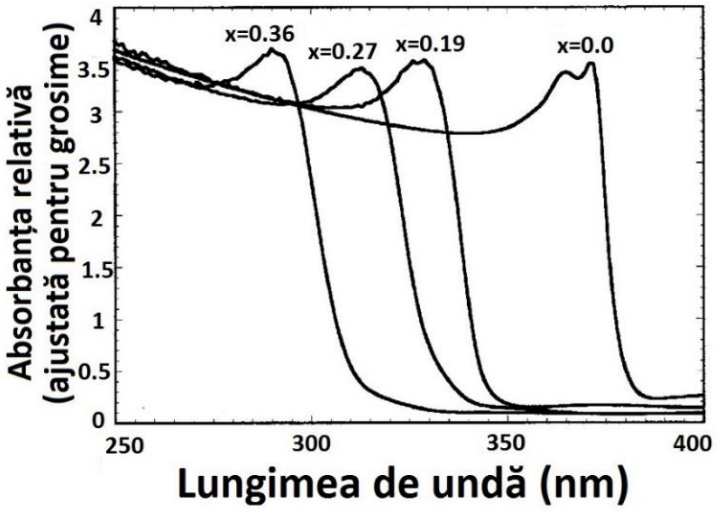


Fig. 1.6. Spectrele de absorbție pentru filmele de MgZnO la 300 K. Concentrația de Mg în filme este de 36 % at., 27 % at., 19 % at. și 0 % at. [41]

Poziția spectrală a fotoluminescenței și a benzii interzise optice a fost ajustată de la 3.3 până la 4.0 eV prin mărirea conținutului de Mg, micșorând de asemenea și concentrația defectelor responsabile de Fotoluminescență. La fel cu aceeași ajustare a benzii interzise, de la 3.0 la 4.11 prin modificarea conținutului de acetat de Mg din soluția precursoare de la 0 la 35 %, s-a demonstrat un potențial ridicat al măsurătorilor de absorbție optică. Emisia optică a filmelor obținute din spectroscopia de Fotoluminescență arată o deplasare în ultraviolet a poziției vârfului de la 3.26 la 3.89 eV odată cu creșterea conținutului de Mg [25]. Spectrele de fotoluminescență (FL) la temperatura camerei (300 K) demonstrează că vârful de emisie al nanoparticulelor de MgZnO crescute prin epitaxie cu fascicul molecular asistată cu plasmă se găsește la 3.346 eV. Energia de legătură a acceptorilor, obținută din studiile de Fotoluminescență, s-a dovedit a fi de aproximativ 123 meV, astfel rezultatele arată că doparea cu Mg duce la o emisie asociată cu creșterea energiei de legătură a acceptorilor [42].

Studiile făcute puțin mai devreme au arătat că Fotoluminescența din apropierea marginii benzii prezintă o deplasare în ultraviolet, odată cu creșterea concentrației de Mg, până la o energie de emisie de 4.11 eV pentru x = 0.37, exact prin aceeași tehnică de creștere a MgZnO, adică epitaxia cu fascicul molecular asistată cu plasmă [43]. Energia de legătură a excitonilor a fost investigată prin măsurarea dependenței Fotoluminescenței de temperatură pentru pulberi de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda sol-gel în intervalul 0 – 0.05, unde s-a concluzionat că această

energie crește de la 55 meV până la 73 meV pentru 5 % de Mg [44]. Filme de $Mg_xZn_{1-x}O$ dopate cu In au fost crescute pe substraturi de cuarț prin depunere din aerosoli cu ultrasunete, iar mai apoi a fost studiată Fotoluminescența (FL) acestora, de unde s-a constatat că vârfurile de emisie în apropiere de marginea benzii s-au deplasat în albastru de la 378 nm până la 370 nm, pentru valorile lui *x* de la 0 la până 0.15 [27]. La fel, transmisia optică medie a fost de aproximativ 90 % în regiunea lungimilor de undă vizibile (400-800 nm). Soluții solide de MgZnO monofazice cu conținut ridicat de Mg de până la 51 %, cu banda interzisă de 4.35 eV și cu o emisie la aproximativ 285 nm, au fost obținute pe substraturi de safir, prin introducerea unui strat tampon de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu diferite compoziții de Mg [45].

1.5. Proprietățile fotoelectrice și caracteristicile curent - tensiune (I-U) ale structurilor în baza filmelor de MgZnO

Pe lângă faptul că există o serie de măsurători pentru a demonstra funcționalitatea unui dispozitiv optoelectronic, proprietățile optice și fotoelectrice sunt două aspecte de o mare importanță.

Fotodetectoare cu structura metal-semiconductor-metal (MSM) au fost obținute în baza oxizilor ternari de MgZnO prin epitaxia fasciculului molecular asistată de plasmă, unde s-a demonstrat că, odată cu creșterea conținutului de Mg, curentul de întuneric descrește de la 78 pA pentru compoziția $Zn_{0.67}Mg_{0.33}O$ până la 11 pA pentru compoziția $Zn_{0.59}Mg_{0.41}O$ și până la 4 pA pentru $Zn_{0.39}Mg_{0.61}O$ la tensiunea aplicată de 40 V, toate având faza mixtă. Pe lângă aceasta, și responsivitatea acestora se află în concordanță cu curentul de întuneric și se diminuează de la 434 $mA \cdot W^{-1}$ pentru $Zn_{0.67}Mg_{0.33}O$ până la 89.8 $mA \cdot W^{-1}$ pentru $Zn_{0.59}Mg_{0.41}O$ și până la 3.7 $mA \cdot W^{-1}$ pentru $Zn_{0.39}Mg_{0.61}O$, de asemenea la 40 V [46]. Toate aceste concentrații de Mg ne permit să avem o idee mai vastă despre care ar fi compoziția cea mai eficientă pentru a obține responsivitatea maximă a stratului absorbant. Proprietățile electrice și fotoelectrice ale fotodetectoarelor de radiație UV în baza filmelor oxidice de MgZnO au fost studiate și la concentrații mai mici de Mg, de 10 %, astfel că responsivitatea dispozitivului era de 3.12 $mA \cdot W^{-1}$ la o polarizare inversă de -5 V la iradiere cu lumină UV (290 nm) [47]. Studiile ulterioare au demonstrat că, utilizând o lungime de undă mai lungă pentru iradierea probei, ca de exemplu 365 nm și un potențial de 5 V, responsivitatea se micșorează aproape de 20 de ori pentru valoarea lui $x = 0.02$ ($Zn_{0.98}Mg_{0.02}O$), aceasta alcătuind doar 0.165 $mA \cdot W^{-1}$ [48]. Curentul de întuneric și fotocurentul, măsurat experimental cu ajutorul unui instrument Keithley 4200 pentru caracterizarea materialelor semiconductoare, a demonstrat o micșorare a acestora, aproximativ de două ori, chiar dacă

conținutul de Mg a variat puțin, de la 2 până la 8 %. Dacă e să recurgem la o concentrație puțin mai mare de Mg, de 20 %, în filmele obținute prin metoda de centrifugare, atunci obținem că vârful maxim de răspuns al fotodetectorului se situează la 336 nm, iar responsivitatea ajunge să fie 0.55 $mA \cdot W^{-1}$ [49]. Se presupune că tehnica de obținere a filmelor MgZnO, indiferent de compoziția acestora, influențează destul de promițător valorile finale, astfel, dacă în referința [46] au fost evidențiați parametrii fotoreceptorului ca fiind destul de mari, atunci reieșind din referința [49] se atestă o diminuare foarte mare a parametrilor. Fotodetectorul de radiație UV în baza filmelor de MgZnO, fabricat prin împrăștiere magnetron RF, a demonstrat o Responsivitate maximă la lungimea de undă de 283 nm și polarizare directă de 5 V, aceasta fiind aproximativ de 1.09 $mA \cdot W^{-1}$ [50]. Unii autori, precum Mirsagatov Sh. A. și alții, au analizat și dezvoltat fotodiode cu injecție cu spectrul de fotosensibilitate optică în intervalul lungimilor de undă de 500–800 nm în baza heterostructurii n-CdS/p-CdTe [51]. Ei au stabilit că o astfel de structură, în regiunea cu lungimea de undă $\lambda = 500$ nm, are cea mai mare sensibilitate spectrală $S_\lambda \approx 3$ A/W la o tensiune de polarizare directă V = +120 mV și $S_\lambda \approx 2$ A/W la o tensiune de polarizare inversă V = –120 mV. Sensibilitatea integrată a dispozitivului este $S_{int} = 2\ 400$ A/lm sub iradiere cu lumină albă E = 3×10^{-2} lx, la o tensiune de polarizare directă V = + 4.6 V și la temperatura camerei (T = 293 K). Odată ce lungimea de undă crește până la $\lambda = 625$ nm cu radiația monocromatică ce provine de la un laser LG 75, sensibilitatea integrală descrește ($S_{int} = 1400$ A/W). Caracteristicile curent-tensiune (I-U) la întuneric ale heterostructurii n-CdS/p-CdTe reprezentate în coordonate dublu-logaritmice sunt descrise prin factorul de putere $I \infty U^{\alpha}$, unde α variază odată cu creșterea tensiunii de aplicare (Figura 1.7).

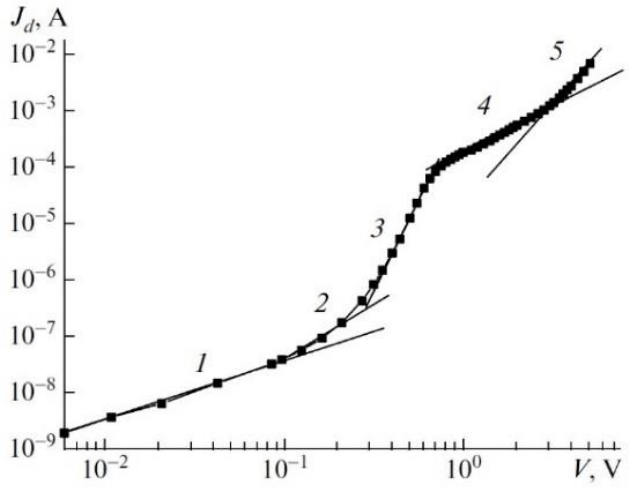


Fig. 1.7. Caracteristica curent-tensiune (I-U) la întuneric pentru heterostructura n-CdS/p-CdTe în coordonate dublu logaritmice. Dependența U^{α} de I cu diferite pante: (1) α = 1, (2) 2, (3) 5.4, (4) 2, și (5) 3.5 [51]

Rezultatele obținute au demonstrat că caracteristicile curent-tensiune (I-U) pot fi separate în cinci segmente cu diferite valori ale lui α: $\alpha_1 = 1$ (ohmică), $\alpha_2 = 2$ (pătratică), $\alpha_3 = 5$, $\alpha_4 = 2$ (pătratică), și $\alpha_5 = 3.5$. Apariția unui al doilea segment pătratic în caracteristica I–V, conform mecanismului de creștere rapidă a curentului în structurile diodelor semiconductoare [52], este determinată de atingerea pragului de saturație de către rata de recombinare. Cercetătorul Mirsagatov Sh. A., împreună cu alți coautori [53, 54], au analizat în detaliu apariția segmentelor de putere ale caracteristicilor curent-tensiune (I–U) cu $\alpha > 2$. Aceasta s-a dovedit a fi strâns legată de faptul că este vorba despre o structură multistrat în baza CdS_xTe_{1-x}, iar fiecare strat are o compoziție bine definită, cu banda interzisă, nivelul de dopaj și grosimea diferită.

Fotodiodele cu injecție în baza structurilor semiconductoare multistrat In–n+-CdS–n-CdS_xTe_{1-x}–p-$Zn_xCd_{1-x}Te$–Mo s-au dovedit că funcționează în intervalul de lungimi de undă λ = 490–855 nm [55]. Aceste structuri prezintă o sensibilitate mare integrată $S_{int} \approx 700$ A/lm (14500 A/W) la polarizare directă și la temperatura camerei (293 K). S-a constatat că structura multistrat funcționează ca un fotodetector la tensiuni de polarizare mici (0.05-0.50 V), care este capabil să detecteze în mod eficient radiația optică din domeniul spectral vizibil. Structura semiconductoare multistrat posedă un avantaj destul de important, precum că proprietățile spectrale ale acestora pot fi controlate prin utilizarea de soluții solide compensate de elementele din grupa II-VI cu benzi interzise și grosimi diferite, și prin aplicarea unei tensiuni de polarizare directă sau inversă asupra structurii.

1.6. Studiul filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$

Sistemul de aliaje $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ este foarte atractiv pentru aplicații optice de lungime de undă scurtă, cum ar fi tranzistori [56,57] sau detectoarele de radiație UV [84,85] sau datorită benzii interzise largi, care variază odată cu modificarea valorii lui *x*. În Tabelul 1.2, sunt reprezentate proprietățile fizice comparative ale filmelor oxidice de In_2O_3 și Ga_2O_3.

Atât oxidul de indiu (In_2O_3), cât și oxidul de galiu (Ga_2O_3) sunt materiale semiconductoare transparente de tip n, studiate pe scară largă pentru implementarea în diverse dispozitive optoelectronice. Acest sistem de aliaje acoperă o gamă spectrală ultravioletă (UV) largă între banda interzisă directă de 3.6 eV pentru In_2O_3 și 4.9 eV pentru Ga_2O_3 la temperatura camerei (300 K). În anul 2015 a fost publicată o lucrare unde s-a studiat aliajul $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ pentru electronica transparentă, iar fazele sale cristalografice au fost analizate în detaliu de autorii Hartwin Peelaers și alții [67].

Tabelul 1.2. Proprietățile fizice comparative ale filmelor oxidice de In_2O_3 și Ga_2O_3

Proprietate	**In_2O_3**	**Ga_2O_3**
Structura cristalului	Cubică-bixbyite	Monoclinică
Temperatura cristalizării filmului [°C]	700 °C [58]	700 °C [59]
Banda interzisă la 300 K	3.6 eV	4.9 eV
Parametrii rețelei	a = 0.5487 nm b = 0.5487 nm c = 1.4510 nm	a = 0.1223 nm b = 0.304 nm c = 0.580 nm
Grupa spațială	Ia-3, 206	C2/m, 12[60]
Densitatea	6.75 g/cm^3	5.68 g/cm^3
Indicele de refracție	2.093[61]	1.95 -2.1[62]
Masa efectivă a electronilor (m_e)	0.1-0.3 [63]	0.28 [64]
Mobilitatea Hall a electronilor la 300 K	200 cm^2 Vs^{-1} [63]	153 cm^2 Vs^{-1} [65]
Constanta dielectrică statică	8.9	9.93-10.2 [66]

Ei au constatat că, structura monoclinică este favorabilă pentru compozițiile de In de până la 50 %, iar cea de bixbyite pentru compoziții mai mari. Totodată, au analizat benzile energetice între In_2O_3 și Ga_2O_3, unde au ilustrat lățimea benzii interzise pentru fiecare structură existentă (Figura 1.8).

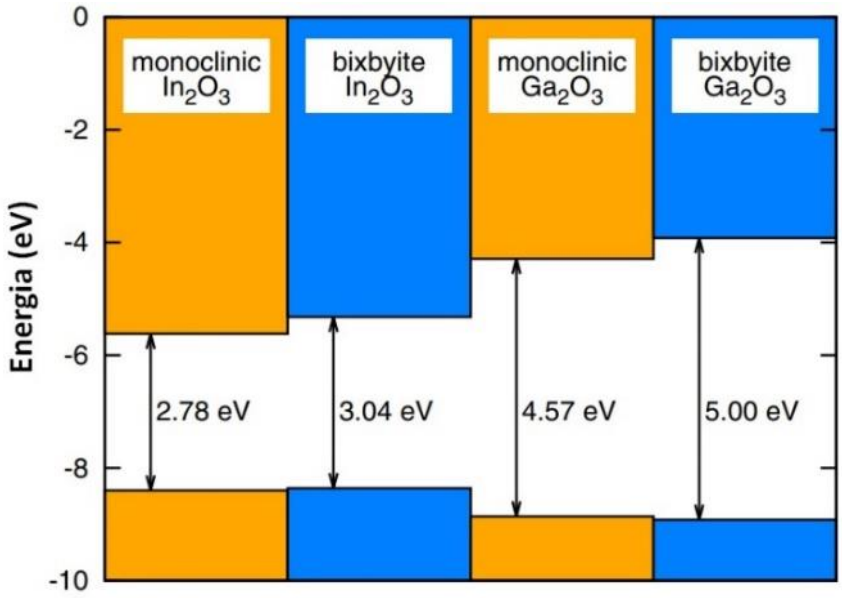


Fig. 1.8. Benzile energetice între Ga_2O_3 și In_2O_3 în structurile monoclinice și bixbyite. Energia zero este nivelul vidului [67]

Filmele de $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ au fost obținute anterior prin diferite metode tehnologice, cum ar fi depunerea cu laser în impulsuri (PLD) [68], epitaxia cu fascicul molecular [69] și asistată de plasmă (PA-MBE) [70], depunerea straturilor atomare (ALD) [71], creșterea epitaxială la temperaturi joase (HVPE) [72] și depunerea chimică din faza de vapori (CVD) [73]. În 2010, o echipă de cercetători (Yoshihiro Kokubun și alții) au utilizat metoda sol-gel pentru a obține filme oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ pentru fotodetectoare de radiație UV oarbe la spectrul solar [74]. În lucrarea lor au demonstrat că, prin asigurarea unui tratament termic la 900 °C și având un conținut de indiu sub 0.4, putem obține o fază unică cu aceeași structură monoclinică ca β-Ga_2O_3, iar creșterea conținutului de indiu crește constanta rețelei. Trebuie de menționat faptul că în lucrarea autorilor Christian Kranert și alții, din 2014, au fost prezentate investigații ale difracțiilor de raze X și spectroscopia Raman ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ în funcție de compoziția acestora, obținute prin depunerea cu laser în impulsuri. Aceștia au constatat că, în regimul de concentrație scăzută de Indiu, energiile fononice depind liniar de compoziție [75]. Ulterior, 4 ani mai târziu, I. E. Demin și A. G. Kozlov, în lucrarea lor, au demonstrat că filmele oxidice cu o compoziție de 50 % (In_2O_3) - 50% (Ga_2O_3) au prezentat un răspuns maxim la gaz (vapori de acetonă și etanol), la temperatura optimă de lucru ~ 530 °C [76]. Recent, a fost studiat impactul vacanței de oxigen asupra proprietăților fotoelectrice ale tranzistorului cu film subțire pe bază de In_2O_3 prin doparea cu Ga, fabricat prin împrăștierea magnetron (RF) [77]. S-a demonstrat că vacanțele de oxigen depind puternic de conținutul de indiu.

1.7. Detectoare de radiație în baza filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$, $Al_xGa_{1-x}N$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$

Orice dispozitiv optoelectronic care transformă semnalele luminoase din domeniul spectrului de radiaţie optică în semnale electrice se numește *fotodetector*. După cum se cunoaște, spectrul radiaţiei optice este cuprins între $5\cdot10^{-3}$ şi 10^{3} μm şi se împarte în : *(I)* regiunea ultravioletă ($5\cdot10^{-3}$ μm < λ < 0.4 μm); *(II)* domeniul vizibil (0.4 μm < λ < 0.76 μm); *(III)* spectrul infraroșu (0.76 μm < λ < 10^{3} μm). O fotodiodă este un dispozitiv semiconductor alcătuit dintr-o joncțiune p-n ce funcționează la polarizare inversă. Sub influența unei radiații optice are loc absorbția fotonilor, astfel că în fotodiodă sunt generați perechi de electroni-goluri. Purtătorii de sarcină difuzează către joncțiunea p-n unde sunt separați sub influența câmpului electric intern, astfel că golurile sunt orientate spre regiunea p și electronii spre regiunea n, iar în cele din urmă curentul este generat.

Este cunoscut fotoreceptorul de radiaţie UV în baza structurii p-n-joncţiune $Al_xGa_{1-x}N$/GaN [78]. Compusul de nitrură $Al_xGa_{1-x}N$ are banda interzisă largă de 3.4 eV – 6.2 eV şi

tranziţii directe ce corespunde absorbției radiației UV în domeniul lungimilor de unde 365 nm – 200 nm. Fotodioda este constituită în baza structurii p-i-n ce include: substratul de safir, stratul tampon din AlN cu grosimea de 250 Å, stratul de n-$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ cu grosimea de 1.5 μm, stratul i-GaN cu grosimea de 0.2 μm şi stratul p-GaN cu grosimea de 0.5 μm. Contactele ohmice sunt plasate pe stratul p-GaN şi stratul n-$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$. Iluminarea fotodiodei se efectuează prin substratul de safir. Curentul de întuneric al fotodiodei constituie mărimea de $\approx 10^{-8}$ A la tensiunea inversă de -60 V. Câmpul electric în regiunea golită de sarcini mobile în stratul i-GaN al fotodiodei constituie mărimea de 2 x 10^6 V/cm. Sensibilitatea spectrală maximă a fotodiodei constituie 100 $mA \cdot W^{-1}$ în domeniul spectral de 308-380 nm. Responsivitatea fotodiodei GaN/AlGaN în comparație cu o fotodiodă UV de SiC comercială și fotodiodă de Si este ilustrată în Figura 1.9.

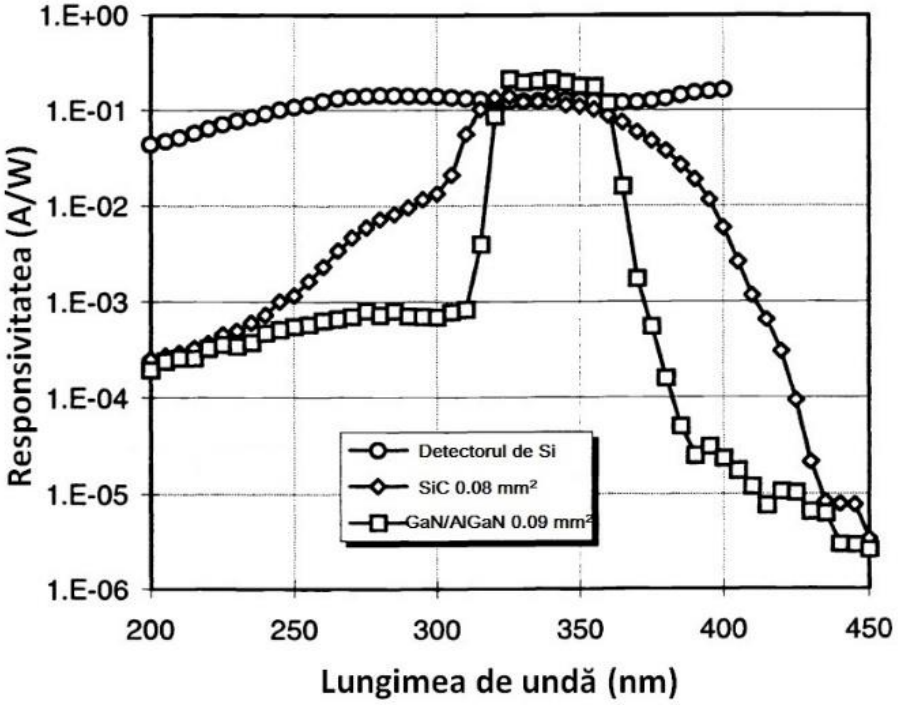


Fig. 1.9. Responsivitatea fotodiodei GaN/AlGaN în comparație cu o fotodiodă UV de SiC comercială și fotodiodă de Si [78]

Neajunsul acestui tip de fotoreceptor constă în tehnologia costisitoare de obținere a structurii în baza GaN/$Al_xGa_{1-x}N$ prin metoda depunerii din componente metal-organice la 1050 ^oC, utilizând ca precursori – trimetil galiu (TMG) ca sursă de galiu; trimetil aluminiu ca sursă de aluminiu; și amoniac (NH_3) ca sursă de nitrogen. Un alt neajuns al metodei constă în densitatea înaltă a defectelor în stratul de $Al_xGa_{1-x}N$ şi nitruri din grupa a III. Doparea filmelor de GaN și $Al_xGa_{1-x}N$ pentru obţinerea conductibilității de tip ***n*** se realizează din sursa de SiH_4, iar pentru

obţinerea conductibilității de tip ***p*** se aplică doparea cu compusul metal-organic bis-ciclopentildientil de magneziu (bis-CPMg) cu tratarea termică ulterioară a structurii. Banda interzisă maximă a compusului $Al_xGa_{1-x}N$ obținută prin metoda dată constituie valoarea de 4.8 eV (255 nm), accentuând că compusul cu compoziţia $x > 0.42$ nu este reproductibil şi este puţin studiat.

În baza structurii cu bariera Schottky a compusului AlGaN [79], s-a confecționat și studiat fotoreceptoare selective de radiaţie UV. Pe un substrat de safir s-a depus epitaxial stratul tampon de AlGaN, care duce la diminuarea densității defectelor în stratul de absorbţie $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$. Pe suprafața stratului absorbant s-a depus contactul ohmic şi bariera Schottky formată de Ag. S-a constatat că grosimea stratului de Ag, care formează bariera Schottky cu AlGaN, influențează asupra selectivității fotoreceptorului, astfel că, pentru grosimea stratului de Ag de 15 nm, sensibilitatea fotodiodei se află în domeniul spectral de la 240 până la 350 nm cu valoarea maximă la 335 nm şi semi-lățimea spectrală de 40 nm. Fotosensibilitatea diodei constituia 71 $mA \cdot W^{-1}$. În Tabelul 1.3. sunt specificate proprietățile comparative ale aliajelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ și $Al_xGa_{1-x}N$.

Tabelul 1.3. Proprietățile comparative ale aliajelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ și $Al_xGa_{1-x}N$

Parametrii/caracteristicile	**$Mg_xZn_{1-x}O$**	**$Al_xGa_{1-x}N$**
Banda interzisă	De la 3.34 la 7.8 eV	De la 3.3 la 6.2 eV
Energia de legătură a excitonului	60 meV (ZnO)	25 meV (GaN)
Temperatura de creștere	Temperatura camerei (300 K) – 500 °C	850 până la 1100 °C
Metode de fabricare / creștere	Metode cost-reduse: Împrăștierea magnetron RF sau DC, depunere din aerosoli, depunere prin centrifugare, ALD, PLD, evaporare (de asemenea MBE și MOCVD, dar poate fi mai scump)	Metode scumpe, cum ar fi MBE și MOCVD
Substraturi pentru heteroepitaxie	Cuarț, Siliciu, Safir, MgO, $SrTiO_3$	Safir, SiC
Fabricarea pe substraturi cu costuri reduse: polimeri din sticlă (filme oxidice)	Foarte posibil	Foarte dificil
Gravură	Ușor de corodat prin proceduri umede	Doar cu reacții de corodare uscate
Dopare	Tipul-n bine stabilit, tipul-p demonstrat, dar rezultatele contradictorii.	Tipul-n și p sunt bine stabilite

Odată cu mărirea grosimii stratului de Ag până la 150 nm, se asigură selectivitatea maximă cu diminuarea neesențială a sensibilității fotodiodei. Tot în referința dată se analizează

caracteristicele fotodiodei în baza structurii cu bariera Schottky Au-AlGaN ce asigură o selectivitate ultraînaltă cu semi-lățimea spectrului de fotosensibilitate de 5-6 nm pentru domeniul spectral de 350-375 nm şi sensibilitate de 140 $mA \cdot W^{-1}$, prin aplicarea iluminării prin substratul de safir. Dezavantajul acestui fotoreceptor selectiv de radiație ultravioletă ține de costuri înalte ale structurilor în baza materialului de AlGaN.

Materialele în baza oxidului de zinc (ZnO) au perspective de fabricare în masă a dispozitivelor în comparație cu nitrura de galiu (GaN). Proprietatea de a obține benzi interzise mai largi de până la 7.8 eV prin aliere cu oxid de magneziu (MgO), pe când valoarea benzii interzise a compusului de AlGaN este de maximum 6.2 eV. Prin modificarea conținutului de Mg în compusul de $Mg_xZn_{1-x}O$, banda interzisă poate fi reglată de la 3.3 eV până la 7.8 eV, astfel are loc extinderea lungimilor de unde scurte de la UV-A la UV-C (vezi Figura 1.5).

În cele din urmă, un fotoreceptor obţinut prin metoda PLD [80], a fost confecţionat în baza oxizilor ternari de MgZnO cu compoziţia $Zn_{0.34}Mg_{0.66}O$ și în baza structurii planare metal-semiconductor-metal (MSM). Odată cu aplicarea tensiunii de polarizare inverse de -5 V, curentul de întuneric are valoarea de cca 40 nA. La iradiere cu lumină UV cu lungimea de undă λ = 308 nm și puterea de 0.1 μW, fotocurentul crește până la 124 μA la tensiunea aplicată de 5 V, demonstrând un fotorăspuns de 1200 A/W. Maximul spectral de sensibilitate la iluminare frontală pentru fotodioda în baza filmului oxidic cu compoziţia $Zn_{0.34}Mg_{0.66}O$ este plasat la lungimea de undă de 308 nm. Odată cu schimbarea compoziţiei filmului de absorbţie $Zn_{0.68}Mg_{0.32}O/SrTiO_3/Si$, maximul fotosensibilității se deplasează la lungimea de undă de 225 nm. Dezavantajul acestui model de fotoreceptor ține de tehnologia costisitoare de obținere a structurii fotoreceptorului în baza oxizilor ternari de MgZnO. De asemenea, s-a demonstrat obținerea unei soluții solide de MgZnO cu banda interzisă de 4.35 eV, în care s-a observat emisia radiației cu lungimea de undă de 285 nm la excitare cu electroni accelerați [45]. Spectrele de fotoresponsivitate ale fototranzistorului cu filmul de MgZnO la o polarizare de la -5 V până la 20 V sub iluminare sunt reprezentate în Figura 1.10, unde se observă că, odată cu mărirea tensiunii de aplicare, crește și responsivitatea. Radiația cu lungimea de undă la 276 nm, a fost demonstrată și într-o structură multistratificată $Au/MgO/Mg_{0.52}Zn_{0.48}O/Mg_xZn_{1-x}O/n$-ZnO cu multiplicarea golurilor cu ionizare de impact în stratul de ZnO și injectarea lor în stratul de $Mg_{0.52}Zn_{0.48}O$ [81].

Emisia UV a fost demonstrată și în structuri mai complexe cu implicarea straturilor de grafen [6]. Astfel, diode emițătoare de lumină au fost fabricate în baza structurilor multistratificate grafen (MLG)/MgZnO/ZnO, unde stratul de grafen MGL cu conductibilitate de goluri joacă rolul de contact transparent pentru injectarea golurilor, iar stratul de MgZnO joacă rolul de blocaj pentru electroni. În baza soluțiilor solide de MgZnO au fost demonstrate și detectoare de radiație UV,

inclusiv detectoare cu bandă de recepție dublă, cu pragul de detecție de 280/301 nm dirijat prin aplicarea unei tensiuni de polarizare directă de 1 V și, respectiv, polarizare inversă de -2V la un strat de MgZnO depus pe un substrat de Si. Detectorul a demonstrat un timp de reacție mai scurt decât 100 ms [82].

Fotodetectoare de radiație UV au fost fabricate atât în baza structurilor MgZnO/ZnO fără gaz electronic bi-dimensional (2DEG), cât și a structurilor cu 2DEG. Structurile cu 2DEG au demonstrat o sensibilitate UV mai mare, precum și un raport al sensibilității UV/vizibil de 6 ori mai mare decât structurile fără 2DEG [83].

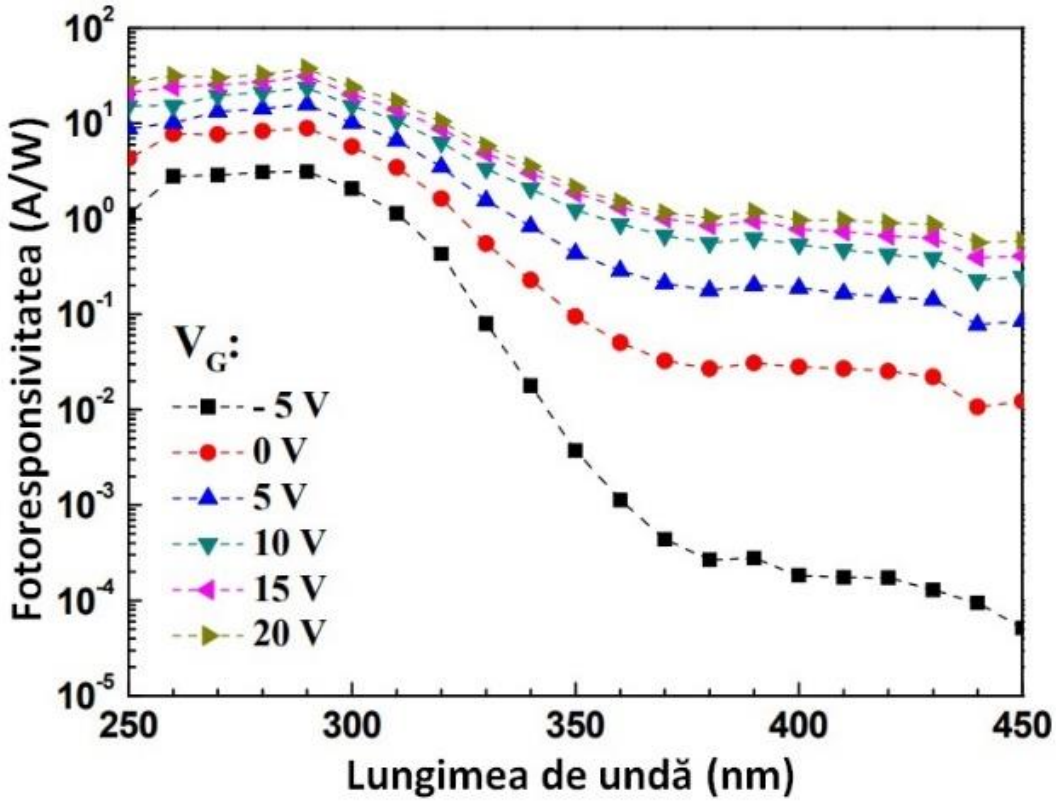


Fig. 1.10. Fotoresponsivitatea filmului de MgZnO la o polarizare de la -5 V până la 20 V sub iluminare [47]

În baza structurilor metal-semiconductor-metal (MSM) cu soluții solide de MgZnO au fost fabricate atât fotodetectoare, cât și emițătoare de lumină [7,11]. În afară de detectoare și emițătoare de lumină, în baza soluțiilor solide de MgZnO au fost fabricate și tranzistoare în baza filmelor oxidice (TFT) [14].

Filmele oxidice de $(In_{1-x}Ga_x)_2O_3$ ar fi ca o alternativă la compușii ternari de MgZnO din punct de vedere a benzii energetice largi. Necesitatea cercetării acestor compuși oxidici reiese din posibilitatea obținerii soluțiilor solide schimbând valoarea parametrului *x*, ceea ce este un avantaj pentru deplasarea spectrului de sensibilitate spre lungimi de unde mai scurte, la fel ca și soluțiile

solide MgZnO. Interesul pentru acest sistem de materiale ca oxizi conductivi transparenți se bazează pe combinația de transparență optică și conductivitate electrică ridicată, ceea ce le face potrivite pentru diverse aplicații importante din punct de vedere tehnologic, cum ar fi celulele solare, ecranele plate și acoperiri anti-reflex [58].

Fotodetectoarele în baza oxidului de indiu cu galiu $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ au demonstrat o fotodetecție ridicată, studiu făcut în lucrarea lui Ting-Hao Chang și echipa sa, în anul 2015, în baza structurii planare (MSM) Au-IGO-Au [84]. Autorii au demonstrat că la polarizarea directă de 5 V și lungimea de undă 270, 290 și 310 nm atribuită unor cantități diferite de indiu în filmele de $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ se pot obține parametri ridicați ai fotodetectoarelor precum, 0.0078 $mA \cdot W^{-1}$, 0.028 $mA \cdot W^{-1}$, 0.069 $mA \cdot W^{-1}$. Fotodetectoarele date acoperă o mare parte din domeniul UV și vizibil al spectrului și ar putea fi folosite ca fotodetectoare de radiație UV oarbe la spectrul solar.

Mai mult decât atât, cercetătorul Weng W. Y. cu echipa sa au studiat performanța fototranzistoarelor de radiație UV obținute prin împrăștierea Magnetron la temperatura camerei folosind țintele de Ga_2O_3 și In_2O_3 [85]. Ei la fel au demonstrat că responsivitatea depinde puternic de conținutul de In_2O_3 din filmul IGO. Când conținutul de indiu crește de la 21 la 31 %, sensibilitatea fototranzistorului se deplasează de la 280 la 320 nm. Responsivitățile calculate pentru filmele de IGO cu conținutul de In de 15.3 %, 16.9 % și 18.4 % sunt egale cu 1, 180 și respectiv 860 mA/W^{-1}.

Este bine cunoscut faptul că prin metoda împrăștierii Magnetron se pot obține filme oxidice, cu o viteză de depunere relativ mare la temperatura camerei. De asemenea calitatea cristalină a probei obținute este ridicată cu o reproductibilitate excelentă și morfologia filmelor planară. Cu toate acestea este nevoie de un control minuțios în timpul experimentului deoarece poate să se manifeste instabilitatea plasmei. Depunerea prin centrifugare și depunerea din aerosoli sunt metode de obținere mult mai ieftine din punct de vedere economic, folosind soluții chimice simplu de obținut. Aceste 2 metode sunt în avantaj, deoarece creșterea filmelor are loc la temperatura camerei (300 K) în cazul depunerii prin centrifugare și nu este nevoie de vid sau de plasmă.

Pentru a compara parametrii fotodetectoarelor de radiație UV cu mai multe rezultate raportate anterior în literatură, în Tabelul 1.4 sunt prezentate o serie de filme de detecție în baza materialelor oxidice sau a nitrurii de galiu, demonstrând responsivitatea acestora [56,80,84-99]. Din tabel observăm că toate dispozitivele fotodetectoare analizate, funcționează în domeniul UV de la 390 nm la 240 nm, iar filmele demonstrează niște parametri ai responsivității destul de ridicați.

Tabelul 1.4. Responsivitatea maximă de reacție a diferitor filme de detectare

Filmul de detecție	Fotodetectoare cu structura (MSM sau Schottky)	Responsivitatea (A/W)	Tensiunea de polarizare, (V)	Referința
IGO (In_2O_3-Ga_2O_3 = 40:60	Schottky	5.012 (240 nm)	- 18 V	[56]
$Zn_{0.34}Mg_{0.66}O$	MSM	1200 (308 nm)	5 V	[80]
$(In_xGa_{1-x})_2O_3$	MSM	6.9×10^{-5} (310 nm)	5 V	[84]
IGO	Schottky	0.86 (280 nm)	0 V	[85]
ZnO	MSM	0.0678 (375 nm)	30 V	[86]
ZnO NWs	MSM	0.39 (360 nm)	2 V	[87]
NiO/ZnO	MSM	21.8 (310 nm)	- 5 V	[88]
ZnO/Si	MSM	0.26 (365 nm)	0.7 V	[89]
Al-doped ZnO NWs	Schottky	3.8 (370 nm)	2 V	[90]
In-doped ZnO NWs	MSM	2.5 (390 nm)	1 V	[91]
$Zn_{0.54}Mg_{0.46}O$	MSM	3.4 (280 nm)	10 V	[92]
$Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$	MSM	0.27 (363 nm)	13 V	[93]
MgZnO	MSM	1.262 (280 nm)	5 V	[94]
$Al_xGa_{1-x}N$	Schottky	0.176 (275 nm)	- 5 V	[95]
GaN	Schottky	0.21 (360 nm)	- 35 V	[96]
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$/GaN	Schottky	0.07 (312)	100 V	[97]
$Al_xGa_{1-x}N$	Schottky	0.057 (360 nm)	0 V	[98]
Au/MgZnO/ZnO:Al	Schottky	0.055 (265 nm)	0 V	[99]

1.8. Concluzii la capitolul 1

1. Studiul literaturii de specialitate evidențiază problema obținerii filmelor oxidice prin metode cost-efective, care ar avea compoziție și morfologie bine dirijată. Metodele de fabricare a filmelor precum, MOCVD, ALD, PLD, MBE sunt foarte costisitoare și, pe lângă faptul că posedă un șir de avantaje, au și dezavantaje, precum temperatura mare de depunere în unele cazuri, parametri de vid înalt, sau precursorii foarte toxici în alte cazuri. Depunerea prin centrifugare sau depunerea din aerosoli, au avantajul de a asigura controlul asupra stoichiometriei și manipularea obținerii soluțiilor chimice, posibilitatea

de dopare și pregătire ușoară a filmelor omogene cu proprietăți fotoelectrice și optice excelente.

2. Cristalinitatea filmelor oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ se schimbă de la structura hexagonală (wurtzite) ZnO până la structura cubică (rock salt) MgO, schimbând valoarea parametrului *x*. Din datele bibliografice, se concluzionează că, separarea fazelor are loc în intervalul de la $0.37 \leq x \leq 0.6$, astfel că un film cu structura hexagonală (wurtzite) crește la valori mai mici de 0.37 ale lui *x* și cu structură cubică (rock salt) la valori mai mari de 0.62 ale lui *x,* iar la valorile intermediare ale acestora se presupune a fi faza mixtă.
3. Au fost analizate fotodiode cu injecție cu spectrul de fotosensibilitate optică în intervalul lungimilor de unde de 500–800 nm în baza heterostructurii n-CdS/p-CdTe și structurii multistrat In–n+-CdS–n-CdS_xTe_{1-x}–p-$Zn_xCd_{1-x}Te$–Mo, demonstrând că aceste structuri prezintă o sensibilitate mare integrată $S_{int} \approx 700$ A/lm (14500 A/W) la polarizare directă și la temperatura camerei (293 K). Caracteristicile curent-tensiune (I-U) la întuneric ale heterostructurii n-CdS/p-CdTe reprezentate în coordonate dublu-logaritmice sunt descrise prin factorul de putere $I \infty U^{\alpha}$, iar apariția mai multor segmente în aceste grafice este legată de faptul că, într-o structură multistrat, fiecare strat posedă un nivel de dopaj și o bandă interzisă diferită.
4. Analiza datelor cu referire la oxidului ternar de MgZnO prezintă interes prin complimentare cu studiul unor filme oxidice precum $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$, care sunt de asemenea utilizate pe scară largă datorită lățimii benzii interzise mari, a proprietăților lor optice, luminescente și fotoelectrice pentru aplicații în dispozitive optoelectronice. S-a dovedit că acești compuși oxidici pot fi utilizați în prepararea fotoreceptoarelor de radiație UV cu parametri ridicați, demonstrând reacții rapide.

2. METODE TEHNOLOGICE ȘI TEHNICA EXPERIMENTALĂ

2.1. Tehnologia de preparare a filmelor oxidice prin metoda de centrifugare

Tehnologia de depunere prin centrifugare (Figura 2.1) este una dintre cele mai simple și avantajoase metode de obținere, utilizată pentru depunerea rapidă și uniformă a filmelor oxidice pe substraturi-relativ plate, cum ar fi substraturi de Si, safir, cuarț, sticlă ș.a. În centrul substratului de Si, se aplică o cantitate mică de soluție, care mai apoi se extinde pe toată suprafața substratului prin forța de centrifugare. Rotația durează 20-30 s, apoi substratul se usucă la temperatura de 150-180 °C, timp de 10 min. Procesul de depunere continuă până când se obține grosimea filmului planificată. Cu toate acestea, grosimea filmului mai este dirijată și de viteza de rotire a centrifugii care variază între 2000-3000 rpm, și cu cât fiind mai mare, cu atât filmul poate fi mai subțire. Solventul este îndepărtat parțial în timpul procesului de centrifugare prin evaporare termică după fiecare ciclu de depunere. În urma acestui proces, se formează o rețea gelatinoasă pe suprafața substratului. Datorită tratamentului termic ulterior la temperaturi ridicate, acest gel se usucă, rezultând un film solid format din cristalite.

Filmele oxidice ce conțin oxid de zinc sau oxid de magneziu cu zinc (ZnO, $Mg_xZn_{1-x}O$) au fost obținute prin metoda de centrifugare a soluțiilor care conțin acetați de $Zn(CH_3CO_2)_2$ și $Mg(CH_3CO_2)_2$ în proporțiile respective, dizolvate în 2-Metoxyetanol, iar în calitate de stabilizator s-a folosit Diethanolamine (DEA). Soluțiile cu masa molară de 0.35 M fiecare, au fost mixate în baia cu ultrasunete la o temperatură de 50-60 °C timp de 30 de min. Depunerea prin centrifugare a fost realizată la temperatura camerei (300 K) pe substraturi de Si în mai multe cicluri de depunere la o viteză de rotație de 2000 rpm, fiecare rotație durând 20 s, urmată de uscarea stratului acoperit la 150 °C timp de 10 min. După depunerea unui număr de straturi, care determină grosimea filmului, proba a fost tratată termic la o temperatură de 500 ^oC într-un flux combinat de oxigen și argon în raport ($O_{80\%}$ - $Ar_{20\%}$) sau în aer timp de 1 h.

Pentru depunerea filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare, soluțiile de clorură de indiu ($InCl_3$) și nitrat de galiu ($Ga(NO_3)_2$), ambele cu concentrația molară de 0.5 M, au fost dizolvate în 2-Methoxyethanol și DEA ca stabilizator. Soluțiile de In_2O_3 cu diferite concentrații de Ga au fost mixate în baia cu ultrasunete la temperatura de 50-60 °C timp de 30 de minute înainte de procesul de depunere. În cele din urmă, s-au depus 5 cicluri la o viteză de rotație de 3000 rpm, care au durat 30 s fiecare la temperatura camerei (300 K) pe substraturi de Si, urmate de uscarea stratului depus la 180 °C timp de 10 min. În mod similar ca filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$, după depunerea unui număr de straturi, probele au fost tratate la o temperatură de 500 °C în aer timp de o oră.

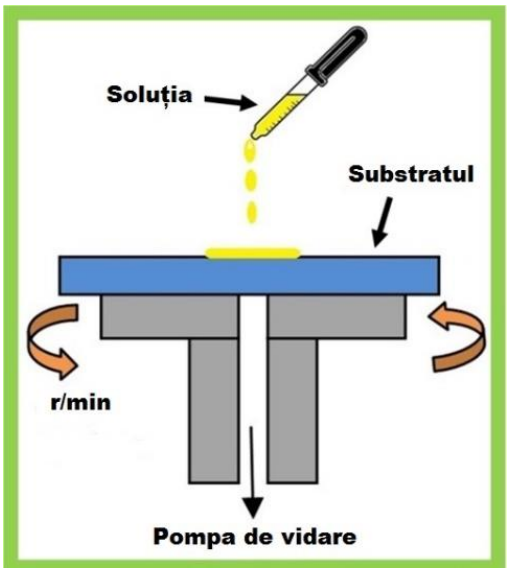


Fig. 2.1. Metoda de depunere prin centrifugare

2.2. Tehnologia de preparare a filmelor oxidice prin depunere din aerosoli

Tehnologia de depunere a aerosolului este de asemenea o metodă destul de ieftină, folosind soluții chimice pentru creșterea filmelor oxidice și implică câteva etape principale de-a lungul procesului de obținere: prepararea soluției precursoare, și, opțional cea a dopanților, generarea și transportul aerosolului și procesul de sinteză. Fiecare dintre aceste etape sunt adaptate în funcție de caracteristicile finale ale materialului. Aceste adaptări precum, debitul de gaz purtător, concentrația precursorilor, masa molară a acestora, viteza de pulverizare cât și temperatura de depunere, vor afecta aceste etape, într-o oarecare măsură. Solventul este ales supraveghind solubilitatea compusului precursor și proprietățile sale fizice, cum ar fi viscozitatea și densitatea, astfel ca transportul aerosolilor să aibă loc eficient. În general, parametrii de sinteză foarte importanți care stau la baza creșterii unui film subțire indiferent de materialul finit sunt: 1 - concentrația soluției precursoare; 2 - debitul de gaz purtător și 3 - temperatura materialului sintetizat. Astfel, tehnologia de preparare a filmelor oxidice prin depunere din aerosoli reprezentată schematic în Figura 2.2, presupune un substrat și un încălzitor pentru a menține temperatura suprafeței substratului până la 500-550 °C, care este un factor critic în piroliză [21]. Viteza fluxului de gaz și natura gazului purtător (O_2, N_2, Ar) vor promova sau vor diminua posibilitatea unei interacțiuni cu soluția precursoare pentru a nu forma alte reacții chimice. Distanța de la substrat și până la pulverizator este de 18 cm, aceasta a fost aleasă experimental pentru a obține o probă de 30 mm în diametru și este notată în schema de mai jos prin litera L.

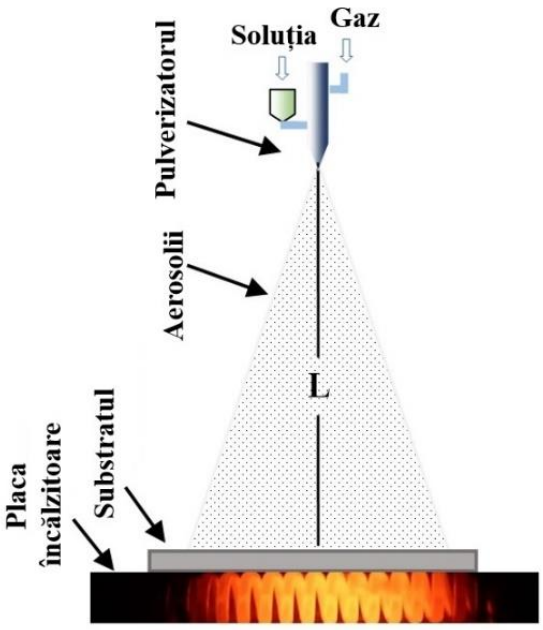


Fig. 2.2. Metoda de depunere din aerosoli

Aerosolul este pulverizat pe suprafața substratului încălzit, unde se petrece o reacție a precursorilor la o anumită temperatură și într-un final se obține filmul oxidic pe substrat. Substraturile de Si au fost tratate chimic înainte de a începe procesul de depunere a filmelor oxidice. Soluția de curățare a suprafeței substratului de Siliciu a constat din apă distilată, peroxid de hidrogen și acid clorhidric în fracțiuni de volum de H_2O:HCl:H_2O_2 = 6:1:1. Curățarea a fost efectuată menținând substratul în soluție la o temperatură de 80 °C timp de 5 minute, urmată de o clătire în apă distilată și uscare rapidă la 100 °C timp de 30 secunde.

Soluțiile chimice pentru filmele oxidice de *ZnO*, $Mg_xZn_{1-x}O$ au fost obținute utilizând ca precursori acetatul de zinc dihidrat - $Zn(CH_3CO_2)_2 \bullet 2H_2O$, cu puritatea de 98% (Sigma Aldrich) și acetatul de magneziu tetrahidrat – $Mg(CH_3COO)_2 \bullet 4H_2O$, cu puritatea de 99% (Sigma Aldrich), cu masa molară de 0.35 M fiecare, iar în calitate de solvent, s-a folosit alcoolul etilic - C_2H_5OH. Soluțiile au fost mixate în baia cu ultrasunete la temperatura de 50 - 60 °C timp de 30 minute, pregătind soluții cu un conținut de Mg de la 0 % până la 80 %. Soluția a fost injectată într-un flux de de gaz purtător (O_2 + Ar), cu ajutorul unei seringi controlate de un motor pas cu pas (Jova Solutions TIMS-0201™), care era operat de la un calculator, apoi împrăștiată pe substratul de Si cu ajutorul unui pulverizator. Substratul a fost încălzit la temperatura de 500 - 550 °C, controlată cu ajutorul unui reglator de temperatură (БПРТ-1). Grosimea filmului produs este determinată de rata de injectare a soluției precursoare și de durata procesului de depunere. S-a utilizat o rată de injecție de 0.33 ml/min pentru a produce filme cu grosimea necesară, durata procesului de depunere fiind de 15 min.

Filmele oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ au fost obținute prin depunere din aerosoli pe substraturi de Si de tipul-p cu orientarea cristalografică (111). Soluțiile chimice de nitrat de galiu [$Ga(NO_3)_3$] și clorură de indiu [$InCl_3$] (0.5 M) cu diferite concentrații de Ga au fost dizolvate în etanol [C_2H_5OH] și injectate într-un flux de gaz purtător (O_2 + Ar) provenind din butelii cu presiunea de ieșire de 1.1 în exces presiunii atmosferice. Soluțiile obținute au fost amestecate într-o baie cu ultrasunete la temperatura de 50 – 60 °C timp de 30 de minute și au fost lăsate timp de 24 de ore înainte de procesul de depunere. Raportul dintre precursorii în soluție a fost ajustat pentru a asigura conținutul de Ga (x) în filmele obținute de la 0.1 la 0.95. Substratul a fost încălzit la temperatura de 480 °C în timpul depunerii. Grosimea filmelor a fost controlată de rata soluției precursoare injectate și durata procesului de depunere. De obicei, s-a folosit o viteză de injectare de 1 ml/min și procesul de depunere pentru fiecare probă a durat 10 minute.

2.3. Caracterizarea morfologică (SEM), topografică (AFM) și analiza cantitativă (EDX) a filmelor

Studiul morfologiei cu microscopia electronică cu scanare (SEM)

Microscopul electronic cu scanare (SEM) este una dintre cele mai utilizate metode instrumentale microscopice pentru studiul și caracterizarea morfologiei a micro-nano materialelor în stare solidă. Limitarea puterii de rezoluție în cazul unui microscop optic standard, face ca SEM să fie preferat pentru analiza dimensiunii particulelor cu rezoluție foarte mare, de aproximativ 10 nm. SEM captează imaginile unei probe prin scanarea suprafeței cu un fascicul de electroni focalizat producând diferite tipuri de semnale. Aceste semnale includ electroni retrodispersați (backscattered electrons - BSE) și electroni dispersați înainte (secondary electrons - SE) ce oferă informații despre topografia suprafeței și compoziția chimică a eșantionului. Mai mult decât atât, unele microscoape electronice sunt echipate cu un detector de radiație X (EDX) ce măsoară spectrul de energie a electronilor dispersați pentru a identifica elementele chimice prezente în probă. În cele din urmă, aceasta oferă informații despre compoziția chimică a filmelor obținute. Principalele componente de bază ale unui microscop SEM include o sursă de electroni, lentile electromagnetice pentru focalizarea electronilor, detectoare de electroni, camera unde se amplasează probele obținute și un calculator pentru vizualizarea și procesarea ulterioară a imaginilor primite.

Caracteristicile morfologice și compoziția chimică a filmelor obținute au fost studiate cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM) FEI Helios NanoLab^{TM} 600 DualBeam (SEM/FIB) reprezentat în Figura 2.3, dotat cu detector de raze X cu dispersie de energie (EDX). FIB-urile cu două fascicule sunt un tip relativ nou de instrumente. Acestea sunt echipate cu o

coloană de electroni Elstar™ de rezoluție extrem de înaltă de < 1.0 nm la 15 kV și < 2.5 nm la 1 kV, care conține o sursă de electroni - Field Emmission Gun (FEG).



Fig. 2.3. FEI Helios NanoLab™ 600 DualBeam (SEM/FIB) [100]

Sursa de ioni de Ga^+ poate crea și prelucra imagini până la niveluri de rezoluție de 5 nm. La capacitățile de obținere a imaginilor și de pulverizare se adaugă un detector de raze X (EDX) (Ametek, model ELECT PLUS, aria suprafeței detectoare (30 mm^2)) și o cameră de imagistică de orientare cu difracție de electroni. Detectorul este confecționat din Si dopat cu Li care este protejat de o fereastră din nitrură de siliciu (Si_3N_4) ce oferă îmbunătățiri majore de transmisie în comparație cu detectoarele cu ferestre din polimer. Calitatea înaltă a ferestrelor destul de subțiri confecționate din nitrură de siliciu oferă beneficii semnificative în ceea ce privește sensibilitatea energetică scăzută. Capacitatea combinată de pulverizare, imagistică și analitică, face ca FIB-urile DualBeam să fie extrem de diversificate și să fie o componentă cheie într-o instalație de nanocaracterizare de clasă mondială. Microscopul permite introducerea simultană a unui număr de 6 probe și dispune și de suporturi pentru studiul secțiunii transversale. Capacitatea sa de tensiune joasă permite inspectarea probelor neconductoare, fără a fi nevoie de un strat conductiv înainte de a analiza proba. Imaginile electronice au fost obținute la diferite măriri (400x, 5kx, 10kx, 30kx, 50kx, 100kx, 150kx), pentru un studiu mai detaliat al suprafeței filmelor obținute.

Studiul topografiei cu microscopia de forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică (AFM) este o tehnică de imagistică mecanică de rezoluție înaltă, utilizată pentru a calcula proprietățile fizice ale suprafețelor, cum ar fi forța magnetică, potențialul de suprafață, temperatura suprafeței, înălțimea nanoparticulelor de pe probă, forța intermoleculară și multe alte proprietăți fizice ale suprafeței. Datorită acestei metode microscopice de forță atomică este posibil cuantificarea rugozității suprafeței filmelor până la scara unui Angström. În tehnica de scanare AFM se utilizează un cantilever cu un vârf foarte ascuțit care este predestinat pentru a scana suprafețele probelor. Odată ce vârful se apropie de suprafața probei, apare o forță de interacțiune între probă și vârf care face ca cantileverul să se curbeze, iar această îndoire este detectată de o fotodiodă și de un detector.

Măsurătorile de microscopie de forță atomică (AFM) au fost efectuate utilizând un microscop comercial, multimod (SOLVER Next - NT-MDT). Pentru efectuarea măsurătorilor s-a folosit un cantilever în formă de con din Siliciu monocristalin (raza vârfului ~ 10 nm) cu o rigiditate de aproximativ 17 N/m și o frecvență de rezonanță de 230 kHz. Toate măsurătorile au fost efectuate alegând două zone de scanare diferite (10 x10 μm și 5 x 5 μm) în regim de atingere, în care semnalele de înălțime (topografia) și de fază au fost achiziționate simultan. Imaginile de fază pot furniza informații importante despre caracteristicile suprafeței, care sunt uneori ascunse în hărțile topografice. Principiul de funcționare a unui microscop de forță atomică este reprezentat schematic în Figura 2.4. Parametrii de rugozitate Root Mean Square (RMS) și RSkewness (R_{Skew}) au fost calculați din imaginile topografice achiziționate cu ajutorul unui software de procesare a imaginilor (Nova Px), folosind următoarele ecuații (2.1 și 2.2):

$$R_{q\,(RMS)} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} h_i^2} \qquad (2.1),$$

$$R_{Skew} = \frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} h_i^3}{R_q^3} \qquad (2.2),$$

unde R_q este rădăcina medie pătratică (RMS), N este numărul de puncte colectate, iar h_i este înălțimea normalizată a rugozității probei.

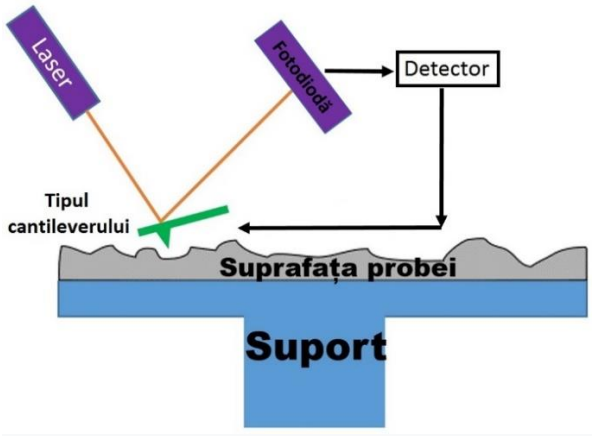


Fig. 2.4. Schema de funcționare a unui microscop de forță atomică (AFM)

2.4. Studiul structurii cristaline prin difracție de raze X (XRD)

Analiza prin difracție de raze X (XRD) este o tehnică utilizată în studiul și identificarea materialelor pe baza tabloului de difracție al acestora. De asemenea, cu ajutorul acestei tehnici de caracterizare putem determina proprietățile structurale, precum parametrii rețelei cristaline, dimensiunea nano-granulelor, compoziția fazelor, orientarea cristalografică a unui material. Razele X sunt produse într-un tub, unde electronii sunt accelerați și se ciocnesc cu o țintă metalică. Fasciculul de raze X este direcționat către probă. Atunci când razele X întâlnesc atomii din probă, ele sunt dispersate în diferite unghiuri, reflectând structura cristalină a materialului. Apoi detectorul măsoară intensitatea razelor X difractate în funcție de unghiul de dispersie. Identificarea fazei, ulterior, s-a făcut prin referire la baza de date a centrului Internațional de date de difracție. Prin iradierea unui cristal cu unde electromagnetice, putem determina fenomene de interferență cauzate de reflectarea undelor din planuri cristaline paralele diferite, așa cum este specificat în legea lui Bragg (2.3):

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \qquad (2.3),$$

unde d este distanța dintre planurile de difracție, θ (theta) este unghiul de incidență, n este un număr întreg, iar λ este lungimea de undă a fasciculului.

Structurile cristaline și fazele cristalografice ale filmelor de ZnO, $Mg_xZn_{1-x}O$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ au fost determinate prin difracția de raze X (XRD) folosind instrumentul Bruker AXS D8 Advance DISCOVER cu design DAVINCI în configurația Bragg – Brentano θ – 2θ, care folosește ca sursă de radiație Cu Kα1 (λ = 1,5406 Å) monocromatic. În timpul experimentelor s-a folosit o tensiune de 40 kV și un curent de 40 mA. Spectrele de difracție au fost înregistrate în intervalul

20° - 80° cu pasul de 0.025°. Pentru înregistrarea semnalului s-a folosit un detector LYNXEYE, Bruker, urmat de o oglindă Göbel, fanta căruia constituia 6 mm.

2.5. Spectroscopia RAMAN și măsurarea spectrelor de fotoluminescență (FL)

Spectroscopia Raman

Spectroscopia Raman este o altă tehnică spectroscopică utilizată pe larg în studiul nano-micro materialelor, atât în stare solidă, cât și în stare lichidă sau gazoasă, pentru a determina stările vibraționale într-un sistem molecular. Spectroscopia Raman (cu laser) presupune un laser care are lungimea de undă în domeniu vizibil, infraroșu apropiat sau îndepărtat pentru a interacționa cu modurile de vibrație moleculară dintr-un film obținut. La interacțiunea radiației nepolarizate cu proba, are loc împrăștierea pe vibrațiile rețelei cristaline, adică pe fononi și în rezultat apar 2 componente, Stokes (prin anihilarea fononilor) și anti-Stokes (prin crearea fononilor). Se înregistrează diferența dintre energia fotonului incident și energia fotonului împrăștiat, apoi se construiește grafic intensitatea în funcție de numărul de undă. Atunci când radiația este polarizată apare împrăștierea elastică a luminii numită împrăștierea Rayleigh după fizicianul britanic Lord Rayleigh și are loc când energia fotonului incident este egală cu energia fotonului împrăștiat. În mod standard, o probă este iluminată cu un fascicul laser, iar radiația electromagnetică din punctul iluminat interacționează cu vibrațiile moleculare sau cu fononii din sistem. Ulterior, radiația este colectată și focusată de o lentilă și trimisă printr-un monocromator. Radiația împrăștiată este trecută printr-un filtru, iar restul luminii colectate este dispersată pe un detector. Spectrele Raman ale filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ au fost înregistrate folosind un microscop confocal Renishaw InVia Qontor (Renishaw plc, Wotton-under-Edge, Marea Britanie) dotat cu o sursă de excitație laser la 532 nm (50 mW). A fost selectată o lentilă obiectiv de microscop (100×) pentru a focaliza lumina pe suprafața probei. Calibrarea sistemului a fost efectuată pe un substrat de Si monocristalin cu un vârf principal măsurat la 521 cm^{-1}. Au fost colectate în total 10 spectre la un timp de expunere de 5 secunde, iar puterea laserului de 5 %.

Măsurarea spectrelor de luminescență

Spectroscopia de Fotoluminescență (FL) este o tehnică de studiu a proprietăților electronice ale materialelor. Fotoluminescența este o emisie de lumină inițiată de fotoexcitație. De obicei, un semiconductor este excitat cu o sursă de lumină care furnizează fotonii cu o energie mai mare decât banda interzisă. După excitare, de obicei au loc diverse procese de relaxare, în care alți fotoni sunt iradiați din nou. Observarea Fotoluminescenței la o anumită energie poate fi privită ca o indicație că un electron a populat starea excitată asociată cu acea energie de tranziție.

Spectrele de luminescență au fost măsurate cu un spectrometru dublu cu luminozitate sporită SDL-1 și cu rețele de difracție cu 1200 linii/mm. Luminozitatea a fost de 1:3, iar dispersia liniară a fost de aproximativ 10 Å/mm. Pentru excitare s-a folosit laserul He-Cd (Kimmon). Rezoluția a fost de 0.5 meV. Probele au fost montate pe elementul de răcire al criostatului din sistemul criogenic cu ciclu închis LTS-22-C-330 [101]. Această configurație criogenică permite de a modifica temperatura probei de la 10 K până la 300 K cu o precizie de menținere a temperaturii de 0.05 K. Criostatul are ferestre de cuarț, ceea ce permite efectuarea de măsurători și în domeniul ultraviolet apropiat. Figura 2.5 prezintă schema instalației de măsurare a fotoluminescenței.

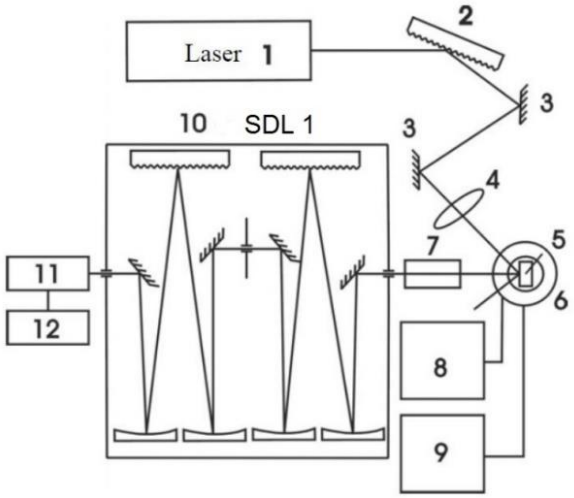


Fig. 2.5. Schema pentru măsurarea spectrelor de fotoluminescență [101]. Numerele din figură reprezintă: 1 – laserul; 2 – rețeaua de difracție; 3 – oglinzile; 4 – lentilă de focalizare; 5 – proba; 6 – criostatul; 7 – condensator; 8 – pompa de vid preliminar; 9 – unitate de răcire a criostatului; 10 – monocromator SDL 1; 11 – tub fotomultiplicator; 12 – sistem de înregistrare

Principiul de funcționare constă în următoarele: fasciculul de la laser (1) este împrăștiat de o rețea de difracție (2) și focalizat pe probă (5) cu ajutorul oglinzilor (3) și al lentilelor (4). Proba (5) este plasată în criostatul (6) care este evacuat cu ajutorul unei pompe de vid (8) la o presiune de 10^{-3} Pa. Proba este apoi răcită cu ajutorul unității de răcire a criostatului (9) până la temperatura de 10 K. Fasciculul laser excită electronii din probă, care sunt colectați cu ajutorul unui condensator (7) și focalizați către fanta monocromatorului (10). Semnalul de la tubul fotomultiplicator FEU-106 cu fotocatodul SbKNaCs (11), care funcționează în regim de numărare a fotonilor, este transmis la un calculator prin intermediul interfeței IEEE-488 (12).

2.6. Prepararea structurilor pentru fotodetectoare

Domeniul UV al spectrului optic este divizat în următoarele subdomenii, precum: subdomeniul UV-A 400-320 nm, UV-B 320-280 nm și UV-C 280-100 nm ce corespunde domeniilor bactericide, fapt ce are o importanță majoră în detectarea și dozimetria radiației optice.

Problema soluționată constă în fabricarea prin metode cost-efective a fotoreceptoarelor pentru detectarea radiației ultraviolete, ulterior demonstrând selectivitatea acestora. Costul redus al tehnologiilor este asigurat de obținerea filmelor prin centrifugare sau depunere din aerosoli din soluții chimice crescute pe substraturi de Si. Proiectarea fotodiodei cu heterostructura p-Si/n-$Mg_xZn_{1-x}O$ este prezentată în Figura 2.6 a, pentru filme cu valoarea lui *x* de 0.1, 0.2 și, respectiv, 0.4. Grosimea straturilor de $Mg_xZn_{1-x}O$ a fost de 150 nm.

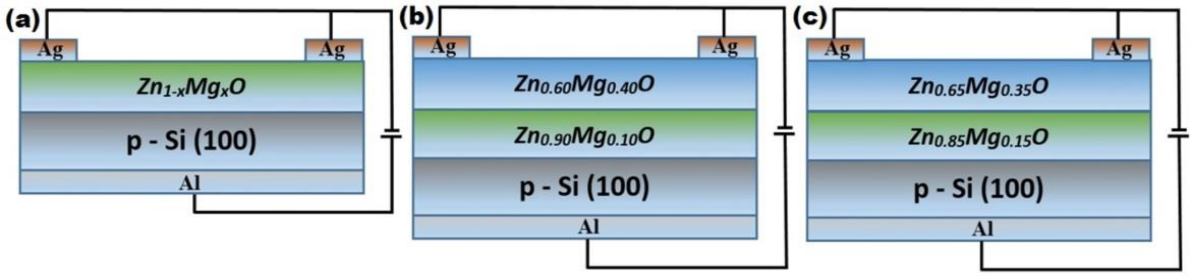


Fig. 2.6. Structura fotoreceptorului: a) n-$Mg_xZn_{1-x}O$/Ag cu valoarea lui *x* de 0.1, 0.2 și, respectiv, 0.4; b) Al/p-Si/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/n-$Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$/Ag; c) Al/p-Si/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/Ag

Structura fotoreceptorului propus conține substratul din siliciu cu conductibilitate de tip ***p,*** oxidul ternar $Mg_xZn_{1-x}O$ cu diferite concentrații de Mg, contactul de Ag pe filmul n-$Mg_xZn_{1-x}O$ și contactul ohmic de Al pe substratul de p-Si. Stratul de dioxid de siliciu natural (SiO_2), care se formează ne-intenționat la suprafața substratului de Si, nu a fost luat în considerare, deoarece se știe că el este foarte subțire, cu o grosime în jur de 5 nm.

Cu toate acestea, parametrii acestor dispozitive sunt în general scăzuți, deoarece raportul dintre curentul de întuneric și fotocurent scade odată cu creșterea tensiunii de polarizare, iar dispozitivele capătă un dezavantaj ce nu permite funcționarea acestora la tensiuni mai mari de 1 V. Pin urmare s-a elaborat o structură de dispozitiv cu două straturi de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu diferite valori a lui *x* pentru a îmbunătăți parametrii dispozitivelor, după cum se arată în Figura 2.6 b. O diagramă de bandă mai complexă este esențială unui astfel de dispozitiv, iar stratul superior de $Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ cu o bandă interzisă mai mare joacă rolul de strat fereastră, care protejează stratul de absorbție cu compoziția de $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ și se așteaptă să reducă densitatea stărilor de suprafață. Prin urmare, în filmul superior de $Zn0_{.60}Mg_{0.40}O$ are loc generarea de fotopurtători, ceea ce are un impact

semnificativ asupra caracteristicii curent-tensiune sub iluminare și duce la o creștere a indicelui funcției putere (*n)* la tensiuni mai mari de 0.7 V. Astfel, în cele din urmă, are loc îmbunătățirea raportului $I_{foto}/I_{\hat{i}nt}$ în comparație cu dispozitivele confecționate cu un singur film de $Mg_xZn_{1-x}O$. În afară de aceasta, filmul superior (stratul fereastră) îmbunătățește selectivitatea dispozitivului la radiația UV.

Ulterior s-a confecționat un fotoreceptor ce constă în asigurarea selectivității fotoreceptorului la radiația ultravioletă pentru subdomeniile spectrului optic A, B, C în funcție de compoziţia stratului de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu valoarea lui *x* din intervalul 0 ÷ 0.8. Pentru aceasta s-a inclus în structura fotoreceptorului un film transparent-fereastră, peste filmul de absorbție, care asigură o bandă energetică mai mare cu cel puţin 0.1 eV față de cea a filmului de absorbţie. În cele din urmă, s-a dovedit că caracteristicile curent-tensiune sunt cu mult mai îmbunătățite pentru un dispozitiv cu valoarea lui *x* de 0.35 în loc de 0.40 în filmul superior de $Zn_{1-x}Mg_xO$ și cu valoarea lui *x* de 0.15 în loc de 0.10 în filmul inferior (Figura 2.6 c). Această structură a fotoreceptorului păstrează de asemenea fotosensibilitatea înaltă la radiația optică. Structura fotoreceptorului selectiv conține substratul din Siliciu cu conductibilitate de tipul ***p,*** filmele oxidice de $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ și $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$, contactul Ag-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ și contactul ohmic Al/p-Si. Contactul de aluminiu a fost efectuat prin evaporare termică în vid pe partea inferioară a substratului de p-Si (100). Contactele de argint cu diametrul de 1.5 mm au fost obținute printr-o mască specială pe suprafața filmului transparent (fereastră) de $Mg_xZn_{1-x}O$, cu încălzirea probei la temperatura de 300 °C în vid, iar timpul de depunere a constituit 60 s prin evaporare termică în instalația ВУП-4. Utilizarea stratului cu compoziția $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ și banda energetică puțin mai mare față de stratul de absorbție, joacă rolul de fereastră optică în structura fotoreceptorului. În așa fel, stratul de absorbţie a radiației este protejat de stratul fereastră ce duce la reducerea stărilor de suprafaţă a stratului absorbant și în același timp la descreșterea pierderilor în urma recombinării purtătorilor de sarcină, cât şi la creșterea fotocurentului. Mai mult decât atât, stratul fereastră are și rolul de a diminua considerabil coeficientul de reflecție a radiației optice.

2.7. Metode de studiu a proprietăților optice, fotoelectrice și caracteristicile curent-tensiune (I-U) ale filmelor oxidice și a fotodetectoarelor în baza lor

Proprietățile optice

Pentru studiul proprietăților optice pentru filme similare, precum $Mg_xZn_{1-x}O$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ au fost crescute pe substraturi de cuarț, pentru care spectrele de transmisie optică au fost măsurate la temperatura camerei (300 K) cu un spectrofotometru cu fascicul dublu (Jasco V-670). Acest spectrometru utilizează un sistem unic, având instalat un monocromator, care acoperă un

interval de lungimi de unde de la 190 până la 2500 nm. Monocromatorul este prevăzut cu rețele duble (schimbate automat): 1200 linii/mm pentru regiunea UV/VIS; 300 linii/mm pentru regiunea NIR. Pentru regiunea UV/VIS este prevăzut un detector (PMT), iar pentru regiunea NIR este utilizat un detector (PbS) cu răcire termoelectrică ce utilizează efectul Peltier. Atât rețelele cât și detectorul sunt schimbate automat în intervalul de la 750 până la 900 nm selectabil de către utilizator. Interfața grafică constă dintr-un software Spectra Manager™ II cu cea mai recentă versiune de la JASCO ce permite utilizatorului să efectueze experimentul și apoi să analizeze datele. Această interfață permite controlul complet al sistemului și procesarea avansată a datelor.

Caracteristicile curent-tensiune (I-U)

Dependența intensității curentului electric de tensiunea exterioară aplicată, numită caracteristica curent-tensiune (I-U) a fost măsurată pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda de depunere din aerosoli și depunerea prin centrifugare. Contacte de Al, Pd, Ag obținute pe suprafața filmului cu diametrul de 1.5 mm și distanța dintre ele de 8 mm, au fost efectuate prin evaporare termică în vid la temperatura de 300 °C timp de 60 s. Un contact de Al a fost efectuat pe suprafața inferioară a substratului de Si, iar un contact de Pd sau Ag a fost depus pe suprafața filmului, astfel formându-se heterostructura de n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si. Intensitatea radiației a fost ajustată la 100 mW/cm^2 prin folosirea unei celule fotovoltaice cu o calibrare certificată în condiții de testare standard. Sursa de radiație provenind de la o lampă cu mercur de 150 W. Această caracterizare este des întâlnită în studiul fotoreceptoarelor și celulelor solare, deoarece ne permite să demonstrăm sensibilitatea acestora, calculând raportul fotocurentului la iluminare cu 100 mW/cm^2 către curentul de întuneric, așa cum este specificat în ecuația (2.4):

$$I_s = I_{foto}/I_{\hat{i}nt} \quad (2.4),$$

unde I_s este curentul de saturație, I_{foto} este curentul la iluminare, iar $I_{\hat{i}nt}$ este curentul la întuneric. În conformitate cu teoria lui A. Lampert, caracteristicile curent-tensiune nu se acordează unei linii drepte în coordonate semi-logaritmice, dar pot să se potrivească în coordonate dublu-logaritmice, ceea ce corespunde la o funcție putere după cum este descris în relația (2.5):

$$I \infty U^n \quad (2.5),$$

unde I este curentul, U este tensiunea, iar *n* este coeficientul ce determină factorul de putere. Dacă valoarea lui *n* este de aproximativ 2, acesta corespunde curentului limitat de sarcina spațială (SCL) în conformitate cu legea Mott-Gurney (MG) (2.6):

$$J_{MG} = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\frac{V^2}{L^3} \quad (2.6),$$

unde μ este mobilitatea electronului, ε este constanta dielectrică, L este grosimea semiconductorului și V este tensiunea aplicată.

Proprietățile fotoelectrice

Radiația de la lampa cu Xenon, cu puterea de 150 W, a fost utilizată pentru a excita fotoconductivitatea în filmele oxidice obținute, precum $Mg_xZn_{1-x}O$, $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$. Pentru a selecta diapazonul spectral, au fost utilizate filtre optice pentru a diminua radiațiile din diferite intervale spectrale și stabilirea puterii fascicolului, așa cum este indicat în Tabelul 2.1. Deci, pentru domeniul ultraviolet - UV (*УФС-5*): 300–400 nm, densitatea puterii la suprafața probei a fost 17.6 mW/cm^2, cu un coeficient de corecție de *11.4*; vizibil – VIS (*C3C-24*): 400–700 nm, densitatea puterii 26.5 mW/cm^2 cu un coeficient de corecție de *7.6* și infraroșu – IR (*KC-19*): 700–2500 nm, densitatea puterii 134 mW/cm^2, cu un coeficient de corecție de *1.5*. Suprafața spotului luminos a fost de 5 x 2.5 mm = 0.125 cm^2. Distanța de la lentilă până la suprafața probei și măsurătorul de putere a radiației de tipul (Thermopile, Coherent) a constituit 130 mm. Curentul care a trecut prin probe a fost măsurat cu ajutorul instrumentului (Keithley's Series 2400 SMU), fiind o sursă de curent și tensiune de precizie înaltă, ce are un ecran tactil cu interfață de utilizator. Un obturator mecanic a fost utilizat în scopul blocării fasciculului de lumină, în experimentele de relaxare a fotoconductivității. Semnalul de la blocul (SMU) a fost introdus într-un calculator (PC) prin interfața (IEEE-488) pentru prelucrarea ulterioară a datelor. Măsurătorile au fost efectuate atât la temperatura camerei (300 K) în vid, sistema având capacitatea de vidare până la ~ 5 Pa, cât și la temperaturi joase. Pentru a micșora temperatura până la 20 K, a fost aplicată răcirea în criostat cu He (model DE-202AFF) într-un ciclu închis. Diagrama schematică a configurației pentru măsurarea proprietăților fotoelectrice este prezentată în Figura 2.7.

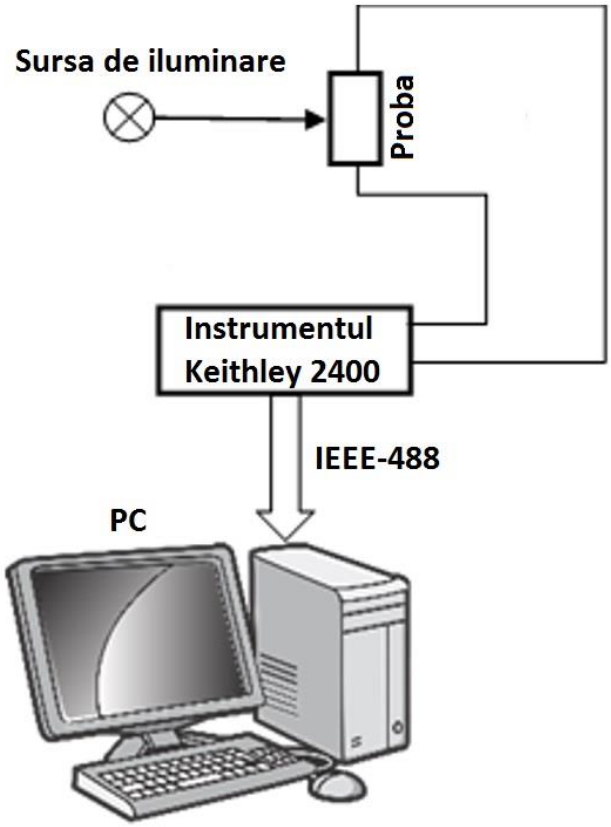


Fig. 2.7. Diagrama schematică a configurației pentru măsurarea proprietăților fotoelectrice

Tabelul 2.1. Aplicarea filtrelor optice și stabilirea puterii fascicolului ce corespunde diferitor intervale spectrale

Lungimea de undă, nm	Filtru	Pi, mW	P, mW/cm^2	Coeficientul de corecție (k)
300	УФС-5	63	504	11.4
520	СЗС-24	205	1640	7.4
800	КС-19	460	3680	1.5
–	fără filtre	790	6320	1

2.8. Concluzii la capitolul 2

1. Metodele de preparare a filmelor oxidice, precum depunerea prin centrifugare și depunerea din aerosoli, permit de a obține probe cu o reproductibilitate excelentă, dirijarea cu parametrii procedeului tehnologic, cât și păstrarea acestora pe parcursul experimentului. Tehnologiile menționate, sunt unele dintre cele mai simple și avantajoase metode, din punct de vedere economic, fapt ce le-ar face ușor accesibile în majoritatea laboratoarelor.

2. Caracterizarea morfologiei filmelor s-a făcut cu ajutorul microscopiei electronice cu scanare, ce permite investigarea detaliată a suprafeței filmului, cât și în secțiune transversală. Totodată, pe lângă capacitățile de obținere a imaginilor, se adaugă un detector EDX de raze X, pentru identificarea compoziției chimice elementare a filmelor. Astfel, putem dirija cu controlul asupra stoichiometriei compușilor oxidici, ca în final să corespundă cu compoziția din soluțiile precursoare. Aceste rezultate sunt în acord cu datele experimentale provenite de la alte tehnologii de caracterizare, precum studiul structurii cristaline prin difracție de raze X (XRD), spectroscopia RAMAN și măsurarea spectrelor de fotoluminescență (FL), ce permite un studiu mai aprofundat în înțelegerea efectelor ce stau la baza proprietăților filmelor.
3. Prepararea structurilor pentru fotodetectoare pe substraturi de Si, prin utilizarea soluțiilor chimice în metode cost-efective, permite studierea ulterioară a proprietăților optice, fotoelectrice și a caracteristicilor curent-tensiune (I-U). În baza filmelor oxidice de MgZnO, au fost elaborate fotodetectoare selective de radiație UV cu structuri multistrat. Astfel că, un strat de absorbție și un strat cu rolul de fereastră optică cu banda energetică puțin mai mare, contribuie la reducerea stărilor de suprafaţă a stratului absorbant, cât și la diminuarea pierderilor în urma recombinării purtătorilor de sarcină şi respectiv la creșterea fotocurentului.

3. CARACTERIZAREA FILMELOR OBȚINUTE PRIN METODA DE CENTRIFUGARE

3.1. Influența parametrilor tehnologici de depunere asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale ale filmelor MgZnO

Morfologia filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ foarte mult depinde de compoziția acestora și în acest caz, în studiul care urmează vom analiza aceste dependențe. Figura 3.1 ilustrează evoluția morfologiei oxizilor ternari de $Mg_xZn_{1-x}O$/Si în funcție de conținutul de Mg din filme (valoarea lui *x*), crescute prin metoda de centrifugare și supuse tratării termice la 500 °C timp de 1 h în atmosferă combinată (O_2+Ar). Se poate observa că cristalitele cu formă hexagonală sunt evidențiate în filmele cu valoarea lui *x* scăzută (0.2). Se remarcă faptul că cristalitele descresc în dimensiune de la 140 nm (x = 0.0) la 30 nm (x = 0.6), iar la o concentrație de 0.8 cristalitele devin fără formă și conglomerate între ele cu dimensiuni între 20-150 nm.

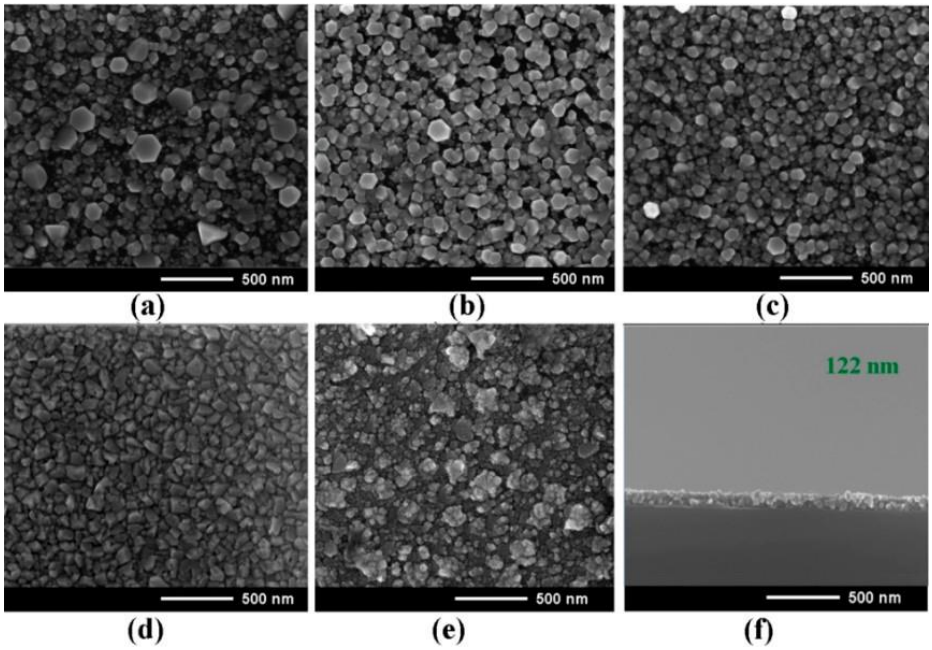


Fig. 3.1. Imagini SEM ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și supuse tratării termice la 500 °C timp de 1 h în atmosferă combinată (O_2+Ar). Valorile lui *x* ale filmelor sunt: 0 (a); 0.2 (b); 0.4 (c); 0.6 (d); 0.8 (e). Imaginea SEM în secțiune transversală a unui film cu x = 0.4 este prezentată în (f)

Rezultatele analizei EDX rezumate în Tabelul 3.1 dovedesc că compozițiile filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ sunt stoichiometrice în limita preciziei de ± 5 % a instrumentului și corespund

valorilor lui *x* stabilite în soluțiile de acetat de zinc și acetat de magneziu. Tabloul XRD al filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$/Si ($0 < x < 0.8$) obținute prin metoda de centrifugare este prezentat în Figura 3.2. Investigațiile XRD demonstrează că faza wurtzite este prezentă în filme până la valoarea lui *x* de 0.8. În același timp, reflexele (002) și (202) ale fazei cubice (rock salt) apar la valori ale lui *x* mai mari decât 0.4.

Tabelul 3.1. Compoziția chimică, conform analizei EDX, a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe Si prin metoda de centrifugare

Valoarea lui *x*	Elementul	% de masă	% atomice
0.0	O	22.38	51.66
	Zn	77.62	48.34
	Mg	0.0	0.0
0.2	O	24.49	50.11
	Zn	66.95	39.24
	Mg	8.56	10.65
0.4	O	25.29	50.70
	Zn	59.47	29.19
	Mg	15.24	20.11
0.6	O	30.56	49.78
	Zn	41.70	19.29
	Mg	27.74	30.93
0.8	O	33.12	48.84
	Zn	26.75	9.58
	Mg	40.13	41.58

Deplasarea treptată a reflexelor (002) și (101) către unghiuri de difracție mai mari odată cu creșterea valorii lui *x,* ține de încorporarea eficientă a atomilor de Mg în rețeaua wurtzite. Poziția maximului (002) se apropie de poziția unui maximum, care reprezintă o suprapunere cu reflexul (111) din faza cubică (rock salt). Datele XRD sunt confirmate și de rezultatele spectroscopiei de împrăștiere Raman, care de asemenea demonstrează succesul încorporării atomilor de Mg în rețeaua wurtzite a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$. ZnO wurtzite aparține grupului spațial C_{6v} ($P6_3$ mc). Conform teoriei grupurilor, fononii optici corespunzători centrului zonei Brilloin sunt din următoarele moduri de simetrie: $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ [102], dintre care modurile A_1, E_1 și $2E_2$ sunt modurile Raman active de ordinul întâi, în timp ce fononii $2B_1$ sunt inactivi. Modurile A_1 și E_1 sunt împărțite în componente LO și TO. Toate modurile fononice active Raman sunt clar identificate în spectrul măsurat prezentat în Figura 3.3 a. Modurile vibraționale de la aproximativ 100 cm^{-1} și 438 cm^{-1} sunt atribuite modurilor de fononi optici nepolari din ZnO $E_2^{(jos)}$ (de frecvență joasă) și, respectiv, $E_2^{(sus)}$ (de frecvență înaltă). Banda de la 583 cm^{-1} provine dintr-o combinație a modurilor A_1 (LO) și E_1 (LO).

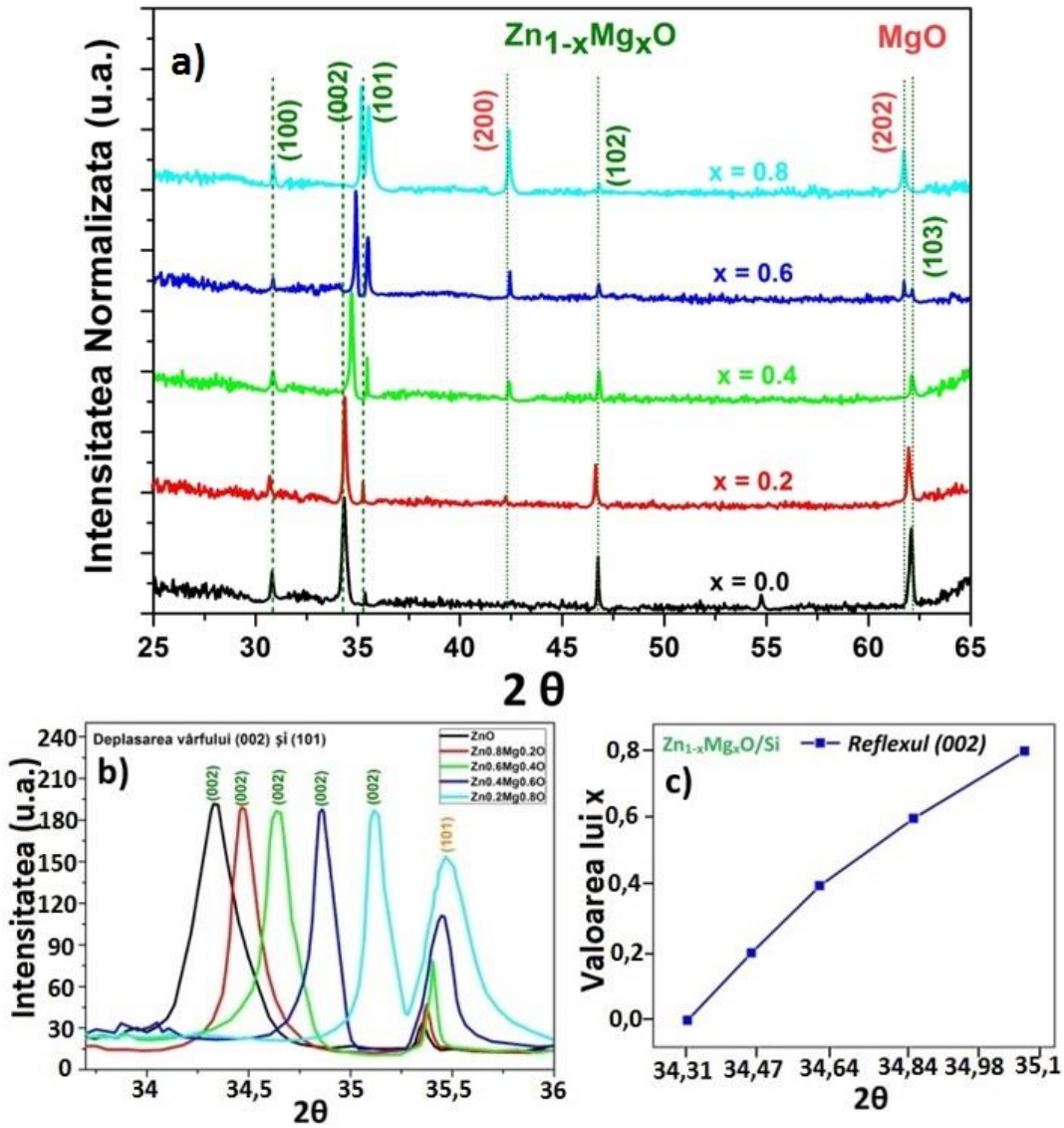


Fig. 3.2. (a) Tabloul XRD al filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare. (b) Evoluția reflexului (002) în faza wurtzite odată cu creșterea valorii lui *x*. (c) Dependența poziției reflexului (002) de valoarea lui *x*

În afară de aceasta, în spectru se observă de obicei vârful de la 332 cm^{-1}, acesta fiind atribuit proceselor Raman de ordinul doi care implică fononi acustici [103]. Modul de frecvență joasă $E_2^{(jos)}$ este predominant asociat cu vibrația nepolară a sub-rețelei mai grele de Zn, în timp ce modul de frecvență înaltă $E_2^{(sus)}$ implică deplasările atomilor de oxigen mai ușori.

Prin urmare, încorporarea atomilor de Mg în rețeaua wurtzite înlocuind atomii de Zn duce la deplasarea modului $E_2^{(jos)}$ către numere de undă mai mari (Figura 3.3 b), în timp ce poziția modului $E_2^{(sus)}$ este practic stabilă (Figura 3.3 c). Modurile care sunt responsabile de vibrațiile din substratul de Si sunt evidențiate la 302 și 521 cm^{-1}. În plus, similar cu rezultatele analizei

XRD, spectrele Raman dovedește că faza wurtzite este prezentă în filme până la valoarea lui *x* de 0.8, deoarece modurile E_2 $^{(jos)}$ și E_2 $^{(sus)}$ persistă în spectru. În același timp, intensitatea modurilor RS care provin din faza wurtzite, scad treptat odată cu creșterea valorii lui *x*, indicând formarea fazei cubice (rock salt) Raman inactive.

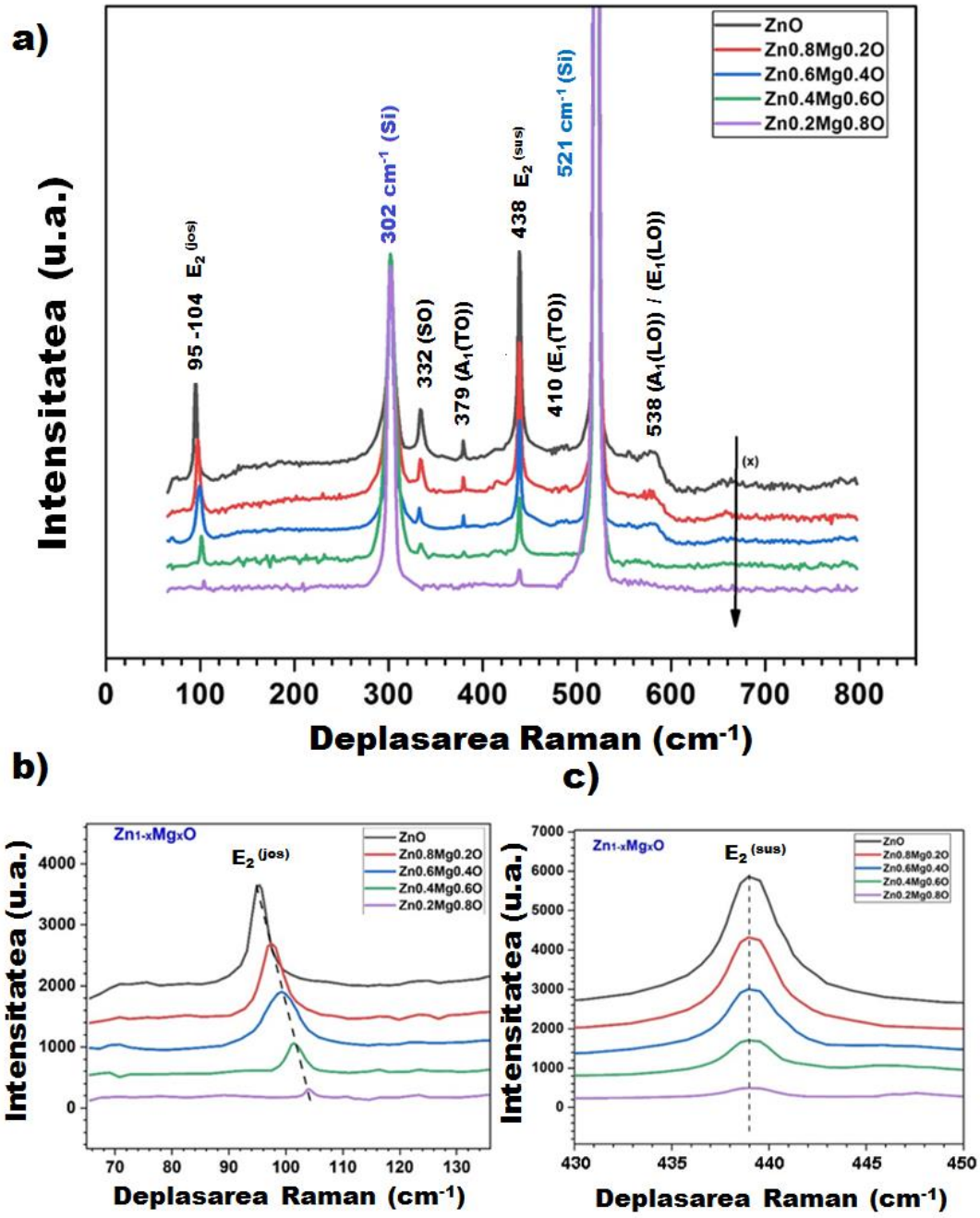


Fig. 3.3. (a) Spectrele RAMAN ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare. (b) Evoluția modului E_2 $^{(jos)}$ în faza wurtzite odată cu creșterea valorii lui *x*. (c) Evoluția modului $E_2^{(sus)}$ odată cu creșterea valorii lui *x*

3.2. Dependența morfologiei și structurii cristaline de tratarea termică a filmelor oxidice $Mg_xZn_{1-x}O$

Parametrul critic și cel mai important în obținerea filmelor oxidice uniforme și stoichiometrice este temperatura de tratare a acestora după procesul de depunere. Figura 3.4 prezintă morfologia filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$/Si cu grosimea de 100 nm, obținute prin metoda de centrifugare și tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) la temperatura de 500 °C pentru diferite durate de obținere cuprinse între 15 și 60 de minute.

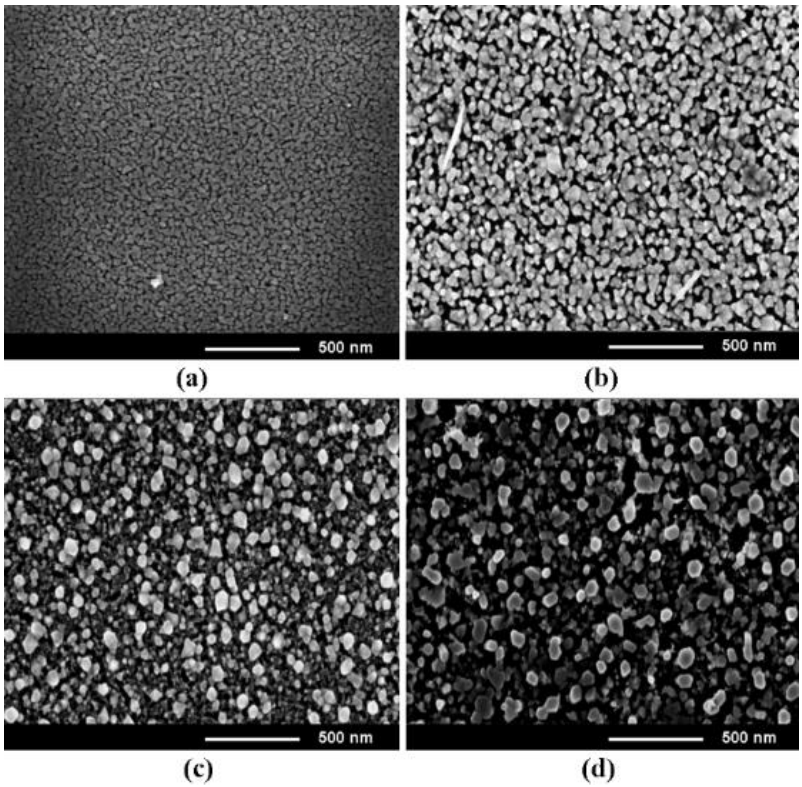


Fig. 3.4. Imagini SEM (vedere de sus) a filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic la 500 °C în atmosferă combinată (O_2+Ar) timp de 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) și 60 min (d)

Se poate observa că filmele sunt formate din cristalite cu o distribuție practic uniformă pe suprafața probei, în timp ce dimensiunea medie a cristalitelor crește de la aproximativ 20 nm la 70 nm odată cu creșterea duratei de tratare termică.

Analiza XRD reprezentată în Figura 3.5, demonstrează că, odată cu creșterea timpului de tratare termică, crește dimensiunea cristalitelor și calitatea cristalină a filmelor se îmbunătățește, așa cum indică creșterea intensității reflexelor XRD din faza hexagonală (wurtzite) indexată conform fișei PDF nr. 01-078-3032. În același timp, reflexul (200) de la faza cubică (rock salt)

apare la durate de tratare termică mai mari de 45 min. S-a constatat că temperatura și durata de tratare termică de 500 °C timp de 60 min, constituie condițiile optime de tratament termic, deoarece dimensiunile cristalitelor și calitatea cristalelor din filme, se îmbunătățesc odată cu creșterea temperaturii și timpului de tratare termică, așa cum este ilustrat pentru filmele cu compoziția de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$/Si în Figura 3.4 și 3.5. Pe de altă parte, degradarea morfologiei filmelor și fisurarea acestora are loc odată cu creșterea în continuare temperaturii de tratare [104]. Mai mult decât atât, abaterea de la stoichiometrie spre un exces de oxigen a fost observată la temperaturi de tratare termică mai mari și durate de tratare termică mai lungi, atunci când filmele au fost tratate termic în aer. Tendințe similare au fost observate și pentru alte compoziții de filme.

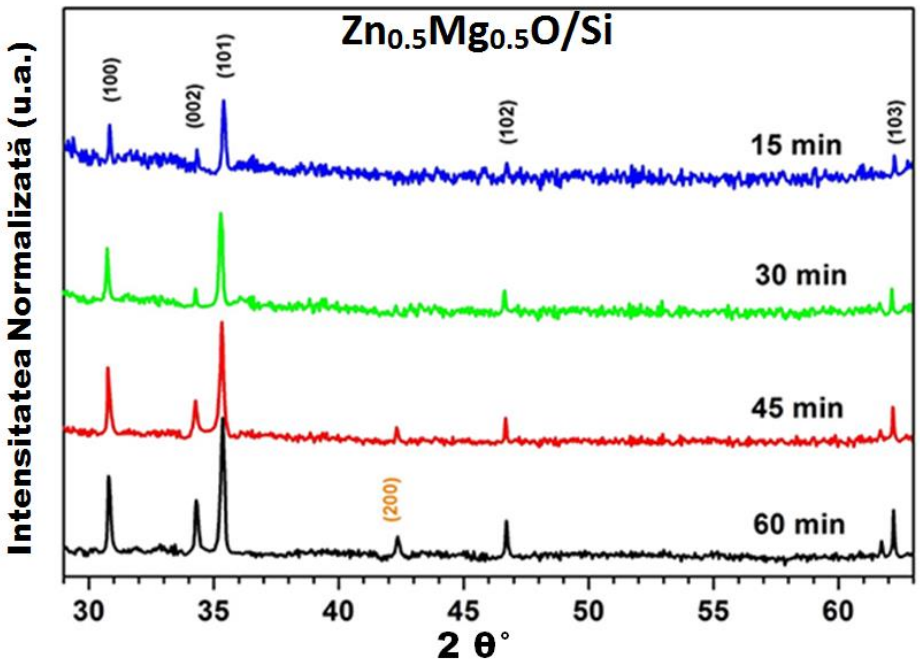


Fig. 3.5. Tabloul XRD al filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) la 500 °C pentru diferite durate de timp

În studiul care urmează, vom analiza evoluția morfologiei filmelor de diferite grosimi la tratarea termică în diferite atmosfere. Figura 3.6 prezintă morfologia filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/Si obținute prin metoda de centrifugare fără tratare termică, cu tratate termică la 500 °C în aer sau în atmosferă combinată de oxigen cu argon. Din imagini se poate observa că filmele fără tratare termică sunt amorfe, fără careva nano-cristalite, indiferent de grosimea lor (Figura 3.6. a, b, c). Odată ce tratarea termică se face în aer, nano-cristalitele sunt deja evidente (Figura 3.6. d, e, f). Tratarea termică în atmosferă combinată (O_2+Ar) a demonstrat cele mai excelente rezultate

în ceea ce privește dimensiunea și calitatea nano-granulelor (Figura 3.6. g, h, i). Cele mai pronunțate nano-cristalite cu dimensiuni de aproximativ 10-70 nm s-au format în probele cu 10 straturi obținute (Figura 3.6. e, h).

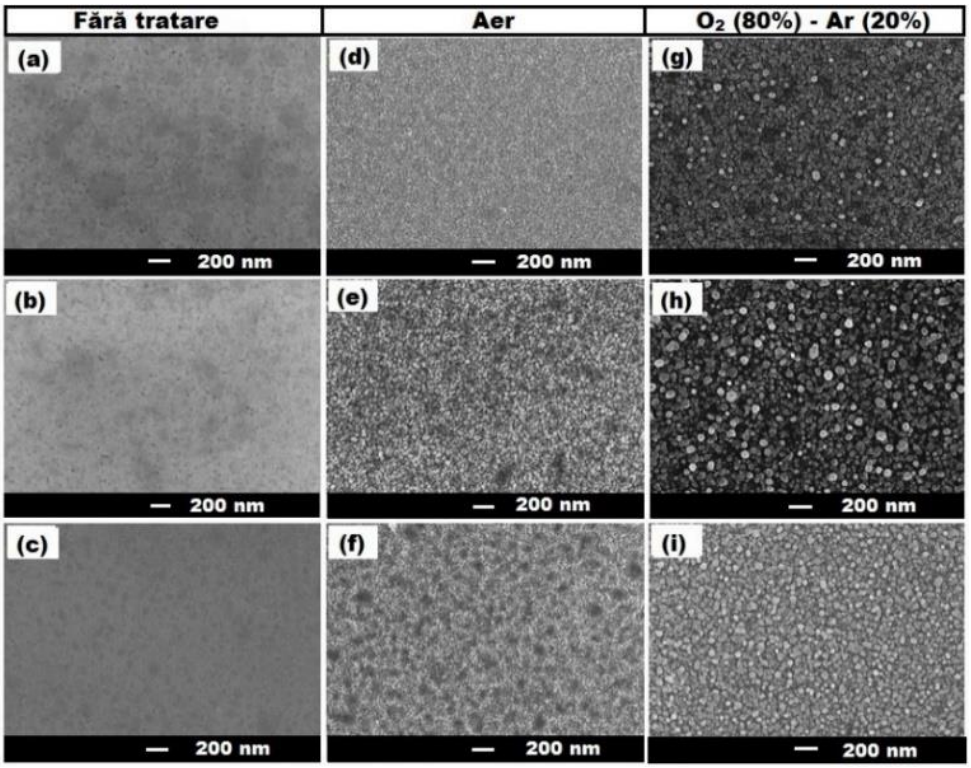


Fig. 3.6. Imagini SEM (vedere de sus) a filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în diferite atmosfere: prima coloană - probe fără tratare termică cu 15, 10, 5 straturi (a, b, c); a doua coloană - probe tratate termic în aer cu 15, 10, 5 straturi (d, e, f); a treia coloană - probe tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) cu 15, 10, 5 straturi (g, h, i)

Figura 3.7 rezumă dependența grosimii filmelor de numărul de cicluri de depunere pentru $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în diferite atmosfere.

Se poate observa că grosimea filmului crește odată cu creșterea numărului de straturi. Grosimea filmului crește de la 50 nm la 90 nm și la 155 nm odată cu creșterea numărului de straturi obținute de la 5 la 10 și la 15. Analiza rezultatelor EDX indică faptul că compoziția filmului nu este stoichiometrică, în special în cazul filmelor netratate termic. Acest lucru poate fi explicat prin cantitatea mare de carbon, provenind din compusul organic utilizat ca precursor. Cu toate acestea, stoichiometria se îmbunătățește după tratarea termică, datorită scăderii cantității de carbon. Probele tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) la 500 °C sunt mai aproape de

stoichiometrie, iar cel mai excelent rezultat din punct de vedere al stoichiometriei și morfologiei uniforme fiind obținut pentru proba cu 10 straturi.

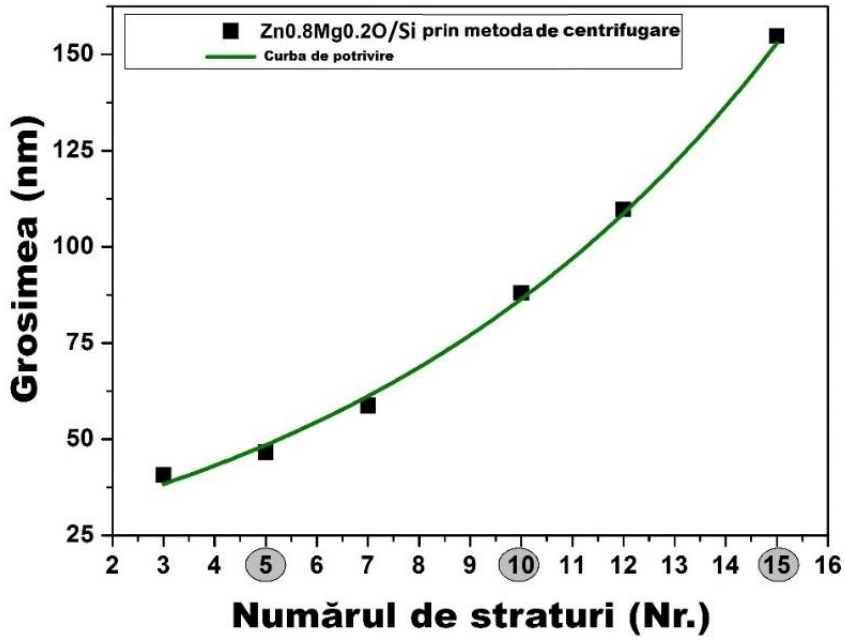


Fig. 3.7. Dependența grosimii filmului de numărul de cicluri de depunere pentru filmele oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar)

În Tabelul 3.2 sunt prezentate rezultatele analizei EDX a filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/Si cu grosimi diferite, obținute prin metoda de centrifugare și tratate termic în diferite atmosfere.

Tabelul 3.2. Rezultatele analizei EDX a filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/Si cu grosimi diferite obținute prin metoda de centrifugare, tratate termic în diferite atmosfere

		Fără tratare termică		Aer		O_2 + Ar	
Nr. de straturi	**Elementul**	**% de masă**	**% atomice**	**% de masă**	**% atomice**	**% de masă**	**% atomice**
15	Mg	39.89	28.52	47.49	25.68	42.90	22.91
	Zn	60.11	71.48	52.51	74.32	57.10	77.09
10	Mg	41.63	31.22	35.30	27.23	45.53	23.50
	Zn	58.37	68.78	64.70	72.77	57.47	76.50
5	Mg	43.58	32.78	45.10	28.15	49.02	25.60
	Zn	56.42	67.22	54.90	71.85	50.98	74.40

Analiza XRD ilustrată în Figura 3.8, a evidențiat o structură monofazică wurtzite a filmului de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/Si [105]. Filmele netratate termic sunt amorfe. Reflexele din faza wurtzite a filmelor

de MgZnO (fișa PDF 01-078-3032) apar după tratarea termică în aer, în timp ce cea mai înaltă calitate cristalină este obținută după tratarea termică în atmosferă combinată (O_2+Ar) cu dimensiunea cristalitelor de 70 nm, indicată de intensitatea mai mare a reflexelor XRD.

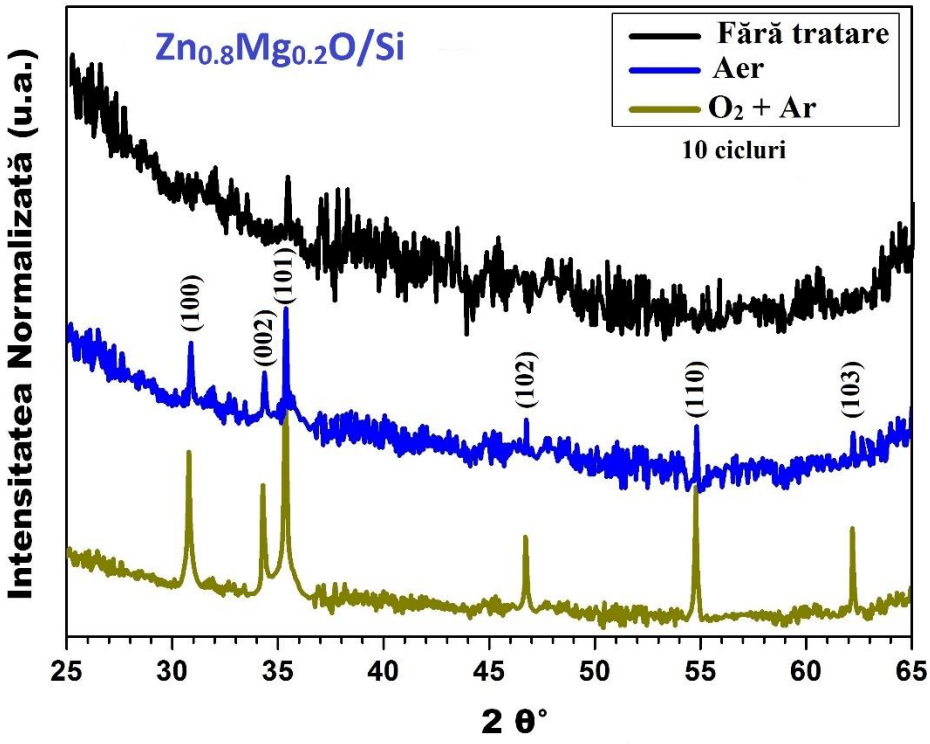


Fig. 3.8. Tabloul al filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si (10 straturi) prin metoda de centrifugare și tratate termic în diferite atmosfere

3.3. Fluctuațiile locale ale compoziției filmelor MgZnO deduse din spectrele de luminescență.

După cum este descris în capitolul 2, grosimea filmelor obținute prin metoda de centrifugare este determinată de numărul de cicluri aplicate. Trebuie de remarcat faptul că morfologia filmelor crescute prin metoda de centrifugare și supuse tratării termice după procesul de depunere la 400 °C și 500 °C este aproape similară, cristalitele crescând puțin în diametru.

Cu toate acestea, morfologia se degradează pentru filmele retratate termic la temperaturi mai mari de 600 °C. Figura 3.9 compară morfologia suprafeței filmelor obținute prin depunere din aerosoli la 500 °C, morfologia filmelor obținute prin metoda de centrifugare tratată termic la 500 °C și 650 °C. Analiza morfologiei din (Figura 3.9 a) și (Figura 3.9 b) confirmă rezultatele analizei AFM care dezvăluie o rugozitate mai mare a filmelor obținute prin metoda de centrifugare în comparație cu cele obținute prin depunere din aerosoli. În același timp, retratarea termică a filmelor la 650 °C (vezi Figura 3.9 c) duce la deteriorarea morfologiei, rezultând numeroase fisuri.

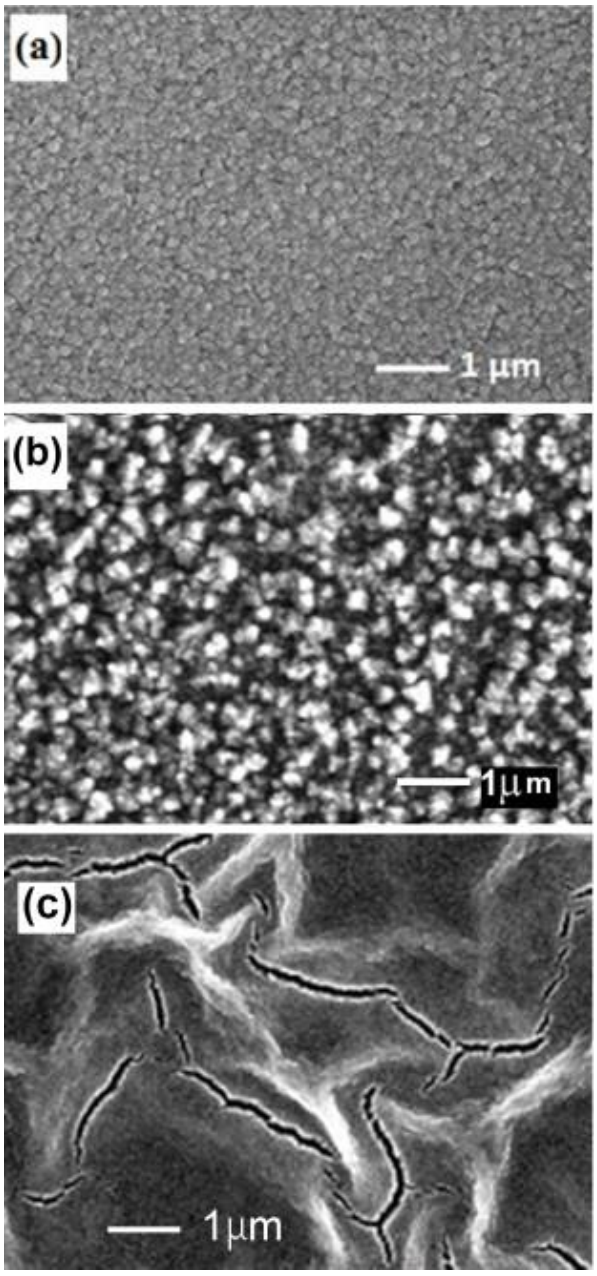


Fig. 3.9. a) Imagine SEM a unui film de MgZnO crescut pe Si prin depunere din aerosoli la 500 °C. b) Imagine SEM a unui film de MgZnO crescut pe Si prin metoda de centrifugare și tratat termic în aer la 500 °C. c) Imagine SEM a unui film de MgZnO crescut pe Si prin metoda de centrifugare și retratat termic în aer la 650 °C

Presupunem că diferența de rugozitate a filmelor obținute prin cele două metode este determinată de caracteristicile specifice ale tehnologiei. Și anume, depunerea filmelor din aerosoli are loc într-o singură etapă tehnologică, în timp ce cinci sau zece cicluri sunt aplicate prin metoda de centrifugare, iar filmul depus este retratat termic în a șasea sau a unsprezecea etapă. În afară de aceasta, depunerea filmelor prin depunere din aerosoli se realizează la o temperatură relativ

ridicată a substratului (400–650 °C), în timp ce substratul este menținut la temperatura camerei (300 K) în timpul creșterii filmelor prin centrifugare. Cu toate acestea, s-a observat că rugozitatea filmului crește odată cu creșterea grosimii filmului de la 100 nm la 500 nm. Astfel, parametrii morfologici, precum și parametrii electrici, trebuie comparați pentru filme cu grosimi cât mai apropiate. Rugozitatea filmelor obținute prin centrifugare este determinată de viscozitatea și concentrația soluției utilizate, precum și de viteza de rotație a substratului. Compoziția filmelor obținute a fost determinată prin analiza cu raze X cu dispersie de energie (EDX). Exemple de analiză a compoziției elementare sunt prezentate în Figura 3.10 pentru filmele de ZnO/Si și $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$/Si.

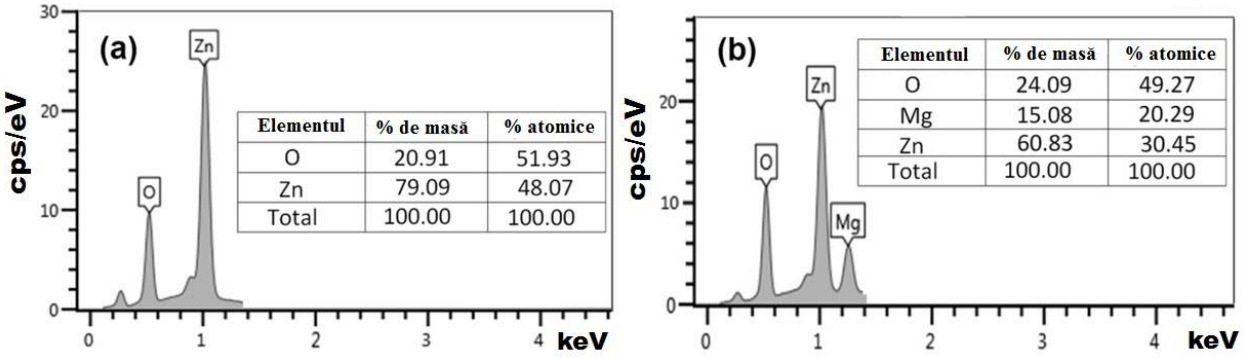


Fig. 3.10. Exemple de analize a compoziției chimice elementare a filmelor de ZnO (a) și $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ (b) crescute pe substraturi de Si

Rezultatele măsurătorilor demonstrează compoziții stoichiometrice în limitele erorilor definite de precizia instrumentului.

În ceea ce privește structura cristalină a filmelor de MgZnO utilizate în fotodetectoare, sunt utilizate trei tipuri de structuri și anume, structura hexagonală-wurtzite (w-MgZnO), structura cubică-rocksalt (c-MgZnO) și filme cu fază mixtă (m-MgZnO) [106]. Deoarece structura cristalină a aliajului se modifică de la w-MgZnO la c-MgZnO odată cu creșterea conținutului de Mg, coexistența a două structuri în filmele de MgZnO este inevitabilă în procesul de transformare a structurii, într-un anumit interval de concentrații de Mg. Procesul de segregare a fazelor a fost investigat în detaliu prin difracția de raze X, măsurători de fotoluminescență (FL) în filmele oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute prin metoda de centrifugare în intervalul de compoziție x = 0.00 – 0.40 [20]. S-a constatat că segregarea de fază se manifestă începând de la un conținut de Mg de x = 0.25. Cu toate acestea, rezultatele au arătat că filmele sunt crescute cu structura wurtzite ca fază dominantă chiar și după segregarea fazelor în intervalul de concentrație de Mg investigat. Problema segregării fazelor a fost investigată și prin împrăștierea Raman de rezonanță selectivă

într-un interval mai larg de compoziție de x = 0.00 – 0.78 pentru filmele oxidice de $Zn_{1-x}Mg_xO$ crescute prin împrăștierea magnetron DC [10]. Sa demonstrat că această tehnică de investigare este foarte sensibilă pentru detectarea neomogenităților structurale încorporate și s-a constatat că segregarea fazelor are loc în intervalul x = 0.35 – 0.65 cu coexistența ambelor structuri de wurtzite și cubică (rock salt).

În plus, față de fluctuațiile structurii cristaline, fluctuațiile compoziționale la nivel microscopic sunt și mai probabile în soluțiile solide de $Zn_{1-x}Mg_xO$. Anterior, fluctuațiile compoziționale au fost deduse din investigațiile spectroscopiei de fotoluminescență (FL), a spectrelor de excitare a luminescenței (FLE) și a spectrelor de absorbție optică (AO) în filmele w-MgZnO produse prin RF-MBE în intervalul de compoziție x = 0.00 – 0.37 [44] și respectiv x = 0.27 – 0.55 [8]. Deplasările Stokes observate în aceste lucrări au indicat prezența unei distribuții a densității stărilor energetice în banda interzisă, în apropierea marginilor benzilor de conducție și de valență. Această densitate a stărilor energetice în banda interzisă (așa numitul efect de "coadă a benzilor") este generată de fluctuațiile locale de potențial apărute în soluțiile solide în rezultatul fluctuațiilor locale compoziționale. Efectul de "coadă a benzilor" a fost confirmat și prin localizarea excitonilor în capcanele de potențial induse de fluctuațiile locale ale conținutului de Mg în soluțiile solide de MgZnO.

Fluctuațiile în aranjarea locală a atomilor de Mg și Zn au fost, de asemenea, investigate recent prin intermediul spectroscopiei catodoluminescenței (CL) și (AO) în filmele de MgZnO cu faza mixtă crescute prin metoda CVD în intervalul de compoziție x = 0.61 – 0.81 [15], în care s-a observat o deplasare mare Stokes de 0.7 – 0.8 eV. Înțelegerea influenței fluctuațiilor compoziționale ale filmelor oxidice de MgZnO obținute prin metoda de centrifugare asupra proprietăților lor este de o importanță deosebită. În acest scop, în continuare sunt prezentate rezultatele studiului caracteristicilor FL ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$/Si în intervalul de compoziții a lui x = 0.00 – 0.40, sub excitare cu energii ale fotonilor corespunzătoare liniei de 325 nm a unui laser He–Cd. Luminescența a fost investigată în filmele tratate termic la 400 °C și 500 °C. După cum se vede din Figura 3.11, spectrele FL ale filmelor tratate termic la 500 °C constau dintr-o bandă largă de emisie atât la temperatura camerei (300 K), cât și la temperaturi joase (20 K), care se deplasează către energii fotonice mai mari odată cu creșterea conținutului de Mg din aliaj. Totuși, schimbarea poziției benzii FL nu ține de creșterea benzii interzise a aliajului odată cu creșterea valorii lui x. Cu cât valoarea lui x este mai mare, cu atât este mai mare diferența dintre banda interzisă și maximul benzii FL.

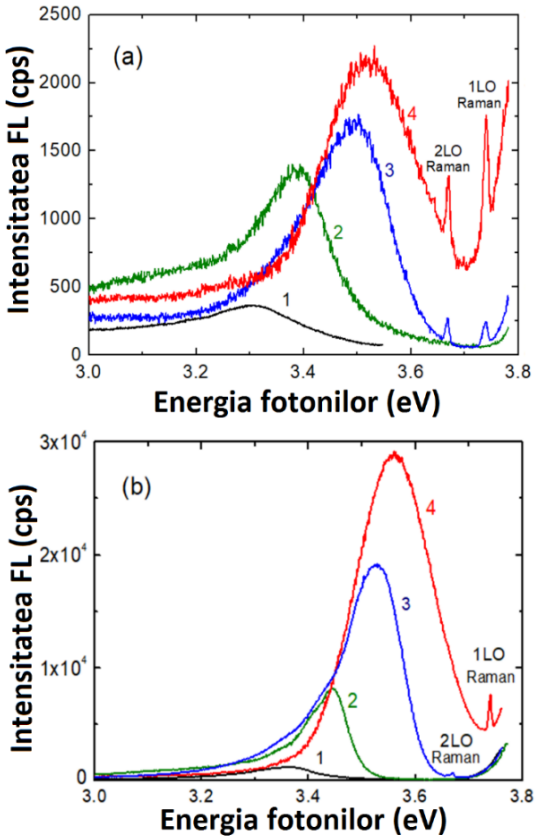


Fig. 3.11. Spectrele FL ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu valorile lui *x* de 0.00 (1); 0.05 (2); 0.15 (3); şi 0.40 (4), tratate termic la 500 °C și măsurate la a) 300 K și b) 20 K

Spectrele de FL ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute prin metoda de centrifugare tratate termic la 400 °C sunt prezentate în Figura 3.12.

Tabelul 3.3 compară poziția benzii FL cu banda interzisă a aliajului. Mai mult decât atât, luminescența este excitată de energia fotonului la (3.81 eV), mult mai mică decât lățimea benzii interzise pentru filmul subțire cu valoarea lui *x* de 0.40 (4.28 eV).

Tabelul 3.3. Poziția spectrală a benzii FL și valoarea benzii interzise pentru filmele de MgZnO crescute pe substraturi de Si la temperatura camerei (300 K)

Valoarea lui (*x*)	Maximul benzii FL (eV)	Banda interzisă (eV)[a]
0.00	3.30	3.36
0.05	3.39	3.47
0.15	3.50	3.68
0.40	3.53	4.29

[a] din literatură [107].

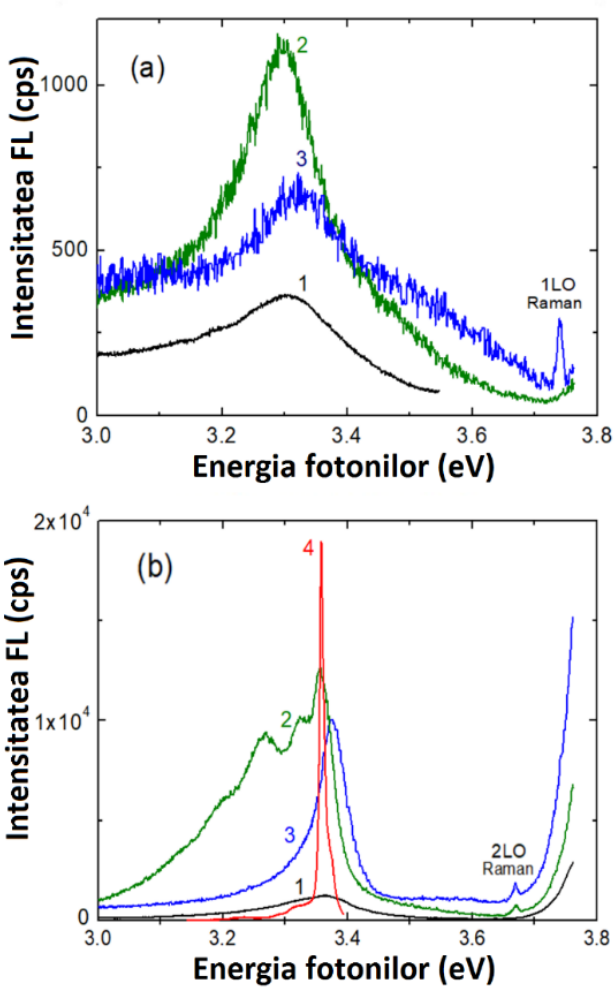


Fig. 3.12. Spectrele de FL ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu valorile lui *x* de 0.00 (1); 0.10 (2); și 0.25 (3), tratate termic la 400 °C și măsurate la a) 300 K și b) 20 K. Pentru comparație, spectrul unui monocristal de ZnO masiv este prezentat prin curba (4)

Același lucru este valabil și pentru luminescența măsurată la temperatură joasă (20 K) (Tabelul 3.4). Banda interzisă a aliajului la temperaturi scăzute a fost recalculată din valorile cunoscute la temperatura camerei (300 K), ținând cont de faptul că lățimea benzii interzise crește aproximativ cu 80 meV, odată cu scăderea temperaturii de la 300 K la 20 K [108].

Tabelul 3.4. Poziția spectrală a benzii FL și valoarea benzii interzise pentru filmele de MgZnO crescute pe substraturi de Si la 20 K

Valoarea lui (*x*)	Maximul benzii FL (eV)	Banda interzisă (eV)
0.00	3.36	3.44
0.05	3.45	3.55
0.15	3.53	3.78
0.40	3.56	4.36

Aceste observații sunt explicate prin formarea unor "cozi de bandă" largi în densitatea stărilor energetice ale soluțiilor solide. S-a arătat că fluctuații mari ale potențialului local apar în semiconductorii puternic dopați și compensați [109], în semiconductorii poroși [110] și în soluțiile solide [111] datorită neomogenității microscopice cauzate de distribuția impurităților în primul caz și de distribuția compoziției în al doilea caz. Aceste fluctuații locale de potențial au ca rezultat formarea unor "cozi de bandă" adânci în banda interzisă.

În ceea ce privește probele tratate termic la 400 °C, spectrele de luminescență au relevat prezența a două benzi FL, așa cum se arată în Figura 3.12, ceea ce indică la prezența a două componente în probe.

Banda FL de energie mai joasă provine de la cristalitele de ZnO încorporate în matricea aliajului MgZnO, care este responsabilă pentru banda FL largă de energie înaltă. Pentru a demonstra că banda FL de energie joasă este legată de cristalitele de ZnO, aceasta este comparată cu spectrul unui cristal de ZnO de înaltă calitate măsurat la temperatură joasă (curba 4 din Figura 3.12 b). Se poate observa că poziția spectrală a principalelor benzi FL coincide bine. În monocristalul de ZnO, principala bandă FL de la 3.359 eV este asociată cu recombinarea radiativă a excitonilor legați de donorii neutri (D^0X) [108,112,113]. Umărul de la energiile fotonice mai mari se datorează recombinării excitonilor A liberi, în timp ce benzile FL la energii fotonice mai mici reprezintă replicile LO-fononice ale benzilor AX și D^0X la 3.29-3.31 eV și replicile 2LO-fononice la 3.22-3.24 eV. Banda FL de la 3.359 eV din filme provine, de asemenea, din recombinarea excitonilor D^0X în cristalitele de ZnO, în timp ce benzile FL de la 3.324 eV, 3.267 eV și 3.202 eV sunt legate cel mai probabil de tranzițiile electronice din banda de conducție către nivelele energetice ale unor impurități din cristalitele de ZnO. Prin urmare, temperatura de tratare termică de 400 °C nu este suficientă pentru producerea filmelor monofazice de MgZnO prin metoda de centrifugare. Pe de altă parte, filmele compozite de ZnO:MgZnO cu nanoparticule de ZnO încorporate în matricea de MgZnO sunt utile pentru transportul rapid de electroni și echilibrarea sarcinilor în diodele emițătoare de lumină cu puncte cuantice [114].

Compoziția multifazică a filmelor obținute prin metoda de centrifugare și tratate termic la temperaturi de 400 °C a fost evidențiată prin analiza difracției de raze X (XRD). După cum se poate vedea din Figura 3.13 b, reflexele legate de incluziunile ZnO (fișa PDF nr. 01-075-1533) sunt observate în filmul tratat termic la 400 °C, împreună cu cele legate de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ (fișa PDF nr. 01-078-3032).

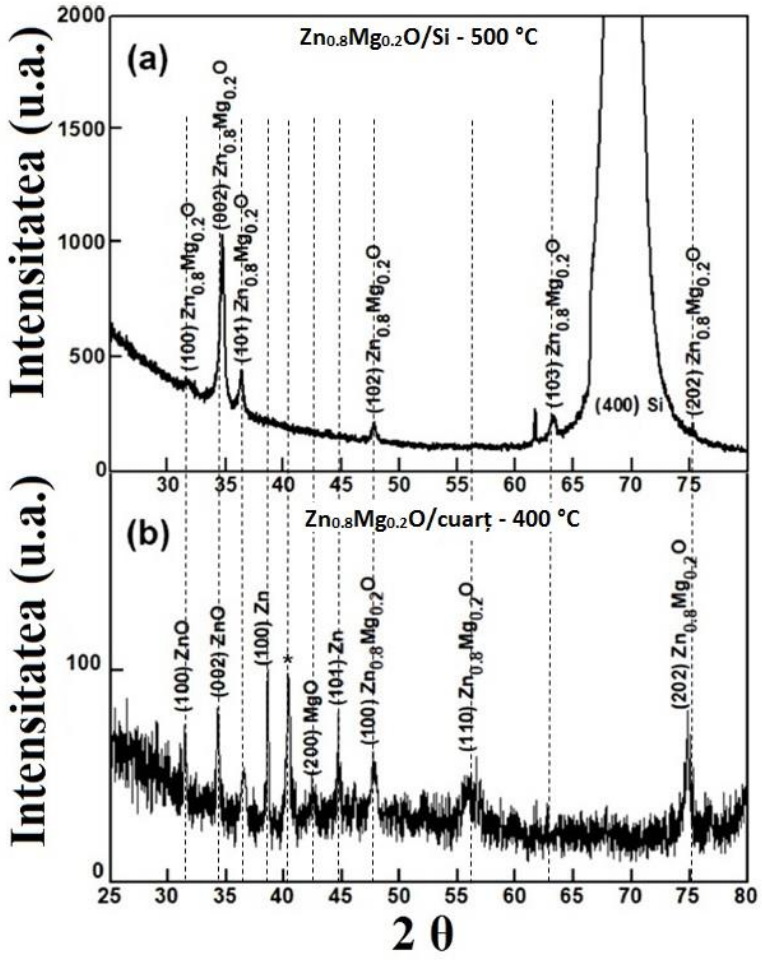


Fig. 3.13. a) Tabloul XRD al unui film de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ depus prin centrifugare pe un substrat de Si și tratat termic la 500 °C. b) Tabloul XRD al unui film de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ depus prin centrifugare pe un substrat de cuarț și tratat termic la 400 °C

Maximul în jurul valorii de 43° poate fi atribuit unor urme de MgO, în timp ce vârfurile de la 38.5° și 44° ar putea fi datorate unor clustere de Zn [115]. Un vârf la 40.5° marcat cu un asterisc în Figura 3.13 b, a fost găsit anterior în nanopulberi de ZnO obținute prin metoda de centrifugare cu acetat de zinc dihidrat ca precursor [116]. Spre deosebire de aceasta, doar vârfurile legate de faza $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ sunt observate în filmul tratat termic la 500 °C. S-au folosit substraturi de siliciu pentru filmele tratate termic la temperaturi mai mari de 500 °C, pentru a evita înmuierea substratului de sticlă.

Un model pentru distribuția „cozilor de bandă” este propus în Figura 3.14 pentru filmele de MgZnO. Deoarece intensitatea luminescenței este mai mare la temperaturi joase și, respectiv, poziția maximului benzii de luminescență poate fi determinată cu o precizie mai mare, s-a elaborat acest model la 20 K, însă, tendințele de creștere a “cozilor de bandă” cu creșterea valorii lui *x* sunt

aceleași și la temperatura camerei (300 K). Pentru filmele de $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ și $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$, energia de excitare a liniei laser este mai mare decât banda interzisă a materialului, în timp ce pentru filmele de $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ și $Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ energia de excitare a fotonului este mai mică decât banda interzisă a materialului, iar luminescența este excitată de tranzițiile electronice dintre stările de la marginea benzilor de conducție și de valență. După excitare, purtătorii se relaxează la energia minimă posibilă în „cozile de bandă", ceea ce determină poziția spectrală a benzii FL. Odată cu creșterea valorii lui *x* de la 0 la 0.40, adâncimea „cozilor de bandă" în banda interzisă crește până la aproximativ 400 meV. Tabelul 3.5 rezumă poziția benzii FL la 20 K și la temperatura camerei (300 K) în filmele de MgZnO obținute prin metoda de centrifugare.

Tabelul 3.5. Maximul benzii FL în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda de centrifugare

Valoarea lui (*x*)	Poziția benzii FL la 20 K, eV	Poziția benzii FL la 300 K, eV
0.00	3.36	3.30
0.05	3.45	3.39
0.10	3.52	3.45
0.15	3.53	3.50
0.25	3.56	3.50
0.40	3.56	3.53

Se poate observa din Figura 3.11 și Figura 3.12 că în spectrele de emisie ale filmelor de MgZnO sunt prezente niște benzi de emisie înguste (de la 3.66 la 3.68 eV și de la 3.73 la 3.75 eV) legate de împrăștierea Raman de rezonanță (RRS) pe fundalul benzilor largi PL, ceea ce indică proprietăți optice ridicate ale filmelor obținute prin metoda de centrifugare.

Împrăștierea Raman de rezonanță (RRS) din soluțiile solide poate fi observată atunci când energia fotonilor incidenți sau a celor împrăștiați se potrivesc cu stările electronice reale din material. Efectul se numește împrăștiere Raman de rezonanță de intrare și, respectiv, de ieșire [108,117]. Ținând cont de valoarea benzii interzise și de lățimea "cozilor de bandă" în filmele oxidice de MgZnO cu diferite compoziții la temperaturile la care au fost măsurate spectrele de emisie (20 K și 300 K), precum și de corelațiile acestora cu energia fotonilor de excitație incidente (3.81 eV) și energia fotonilor împrăștiați de fononii 1LO (3.74 eV) și 2LO (3.67 eV), Tabelul 3.6 rezumă condițiile de împrăștiere Raman de rezonanță (RRS) la respectivele temperaturi. Prin urmare, conform Tabelului 3.6, în Figura 3.12 b se observă vârfuri clare 2LO de (RRS) pentru probele de $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ și $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ la temperaturi scăzute, iar în Figura 3.12 a se observă vârful 1LO (RRS) pentru proba de $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$ la temperatura camerei (300 K).

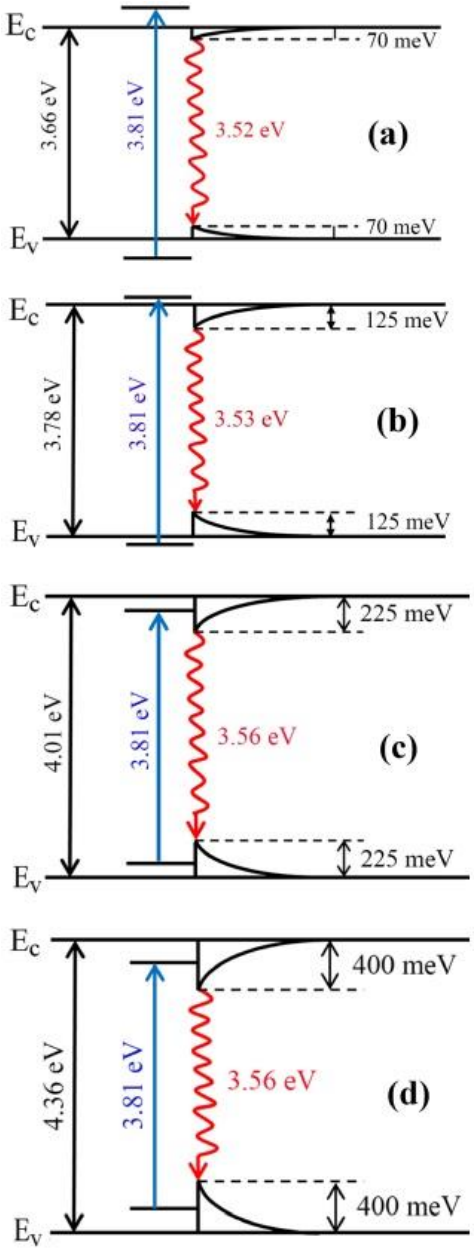


Fig. 3.14. Un model pentru distribuția "cozilor de bandă" la 20 K în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si cu compoziția valorilor lui *x* de a) 0.10; b) 0.15; c) 0.25 și d) 0.40

Pentru proba cu compoziția $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$, în Figura 3.11 b se observă vârful 2LO (RRS) la temperatură joasă, iar în Figura 3.11 a, la temperatura camerei (300 K). De asemenea, pentru proba cu compoziția $Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$, în Figura 3.11 a și Figura 3.11 b, se observă liniile corespunzătoare proceselor 1LO (RRS) și 2LO (RRS), datorită interacțiunii stărilor energetice din „cozile de bandă" atât cu fononii incidenți cât și cu cei împrăștiați.

Tabelul 3.6. Condițiile împrăștierii Raman de rezonanță în filmele de MgZnO crescute pe Si pentru diferite compoziții și temperaturi

Compoziția filmului subțire	T = 20 K	T = 300 K
$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$	Banda interzisă (3.66 eV) în rezonanță cu fotonul împrăștiat prin interacțiune 2LO (3.67 eV). (Rezonanță de ieșire)	fără linii (RRS)
$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$	Banda interzisă (3.78 eV) în rezonanță cu fotonul incident (3.81 eV). (Rezonanță incidentă)	Banda interzisă (3.70 eV) în rezonanță cu fotonul împrăștiat prin interacțiune 1LO (3.74 eV). Cozi de bandă în rezonanță cu fotonul împrăștiat prin interacțiune 2LO (3.67 eV) (rezonanță de ieșire)
$Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$	Cozi de bandă în rezonanță cu fotonul incident și cu fotonul împrăștiat prin interacțiune 2LO (Rezonanță combinată)	Cozi de bandă în rezonanță cu fotonul incident (rezonanță de intrare)
$Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$	Cozi de bandă în rezonanță cu fotonul incident și cu fotonul împrăștiat prin interacțiune 1LO (rezonanță combinată)	Cozi de bandă în rezonanță cu fotonul incident și cu fotonul împrăștiat prin interacțiune 1LO (rezonanță combinată)

La fel ca și în cazul problemelor legate de influența parametrilor tehnologici asupra morfologiei filmelor discutate în capitolul 3, paragraful 1, presupunem că diferența dintre parametrii electrici ai filmelor obținute prin cele două metode este determinată de caracteristicile specifice ale tehnologiei. Concentrația de impurități introduse neintenționat și de defecte intrinseci este diferită în cazul celor două metode, în special datorită numărului diferit de etape tehnologice și a temperaturii diferite a substratului în timpul proceselor de depunere. În opinia noastră, rezistivitatea mai mare a filmelor obținute prin metoda de centrifugare în comparație cu cele obținute prin depunere din aerosoli, indică un grad mai mare de compensare a conductivității, datorită concentrației mai mari a nivelelor acceptoare introduse în cazul metodei de depunere prin centrifugare.

După cum sa menționat mai sus, fluctuațiile aliatoare ale potențialului local sunt de asemenea responsabile pentru apariția benzilor largi (FL) în regiunea spectrală aproape de banda interzisă. Aceste fluctuații de potențial conduc la formarea barierelor de potențial, care trebuie depășite pentru ca recombinarea purtătorului fotoexcitat să aibă loc în timpul proceselor de relaxare. Pe de altă parte, mecanismele pentru atingerea unor astfel de fluctuații de potențial s-au dovedit a fi diferite. În semiconductorii puternic dopați, amplitudinea fluctuațiilor de potențial este determinată de gradul de dopaj și de compensarea conductibilității. În cazul semiconductorilor

poroși, amplitudinea este determinată de gradul de porozitate, iar în soluțiile solide, inclusiv în cazul filmelor oxidice de MgZnO, este determinată de fluctuațiile locale ale compoziției.

Observarea componentei de lungă durată în relaxarea fotoconductivității în filmele de MgZnO crescute prin metoda de centrifugare adeveresc datele deduse din analiza spectrelor de fotoluminescență. În același timp, lipsa unei astfel de componente în filmele obținute prin depunerea din aerosoli poate fi interpretată ca fluctuații reduse ale compoziției locale și ale potențialului local în astfel de filme. Această afirmație este justificată prin compararea spectrelor FL ale filmelor obținute prin cele două metode. De exemplu, în Figura 3.15 se compară spectrele FL a două filme cu compoziția $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ obținute prin metoda de centrifugare și prin depunere din aerosoli, măsurate la temperaturi scăzute (20 K) și la temperatura camerei (300 K). Se poate observa că banda FL din filmul crescut prin depunere din aerosoli este mult mai îngustă în comparație cu banda din filmul obținut prin metoda de centrifugare și este deplasată către o energie fotonică mai mare, adică mai aproape de poziția benzii interzise. În afară de aceasta, luminescența în filmele obținute prin depunere din aerosoli nu este excitată, atunci când valoarea lui *x* este mai mare de 0.15. Această observație indică faptul că "cozile de bandă" lipsesc sau sunt foarte înguste. S-ar putea, de asemenea, ca fluctuațiile de potențial local în filmele obținute prin depunere din aerosoli să se datoreze distribuției neomogene a defectelor intrinseci sau a impurităților de dopaj neintenționat, așa cum s-a observat anterior în filmele nedopate [108,118] sau dopate cu Ni, Cu, Co și Al [119].

De obicei, lățimea completă la jumătate de maxim (FWHM) a benzii FL în ZnO cu concentrația de purtători în intervalul 10^{18} cm^{-3} - 10^{19} cm^{-3} este mai mică de 50 meV. Concentrația ar trebui să fie în intervalul de la 10^{20} cm^{-3} la 10^{21} cm^{-3} pentru a atinge o valoare (FWHM) de 200 meV, adică materialul ar trebui să fie foarte conductiv. Pe de altă parte, FWHM a benzilor FL în filmele pregătite prin metoda de centrifugare atinge valori de 200 meV, în timp ce materialul este foarte rezistiv, după cum s-a menționat mai sus.

Acest lucru ar însemna că formarea unor „cozi de benzi" largi în filmele obținute prin metoda de centrifugare nu poate fi atribuită dopajului cu impurități sau defectelor intrinseci, ci fluctuațiilor locale de compoziție. De asemenea, banda FL observată nu poate fi atribuită unor impurități cu concentrație scăzută sau unor defecte intrinseci, deoarece benzile FL legate de astfel de impurități în regiunea marginii de absorbție sunt înguste. Benzile înguste se datorează fie tranzițiilor electronice din banda de conducție către nivelele energetice ale impurităților, fie tranzițiilor de pe nivelele donoare către cele acceptoare [112].

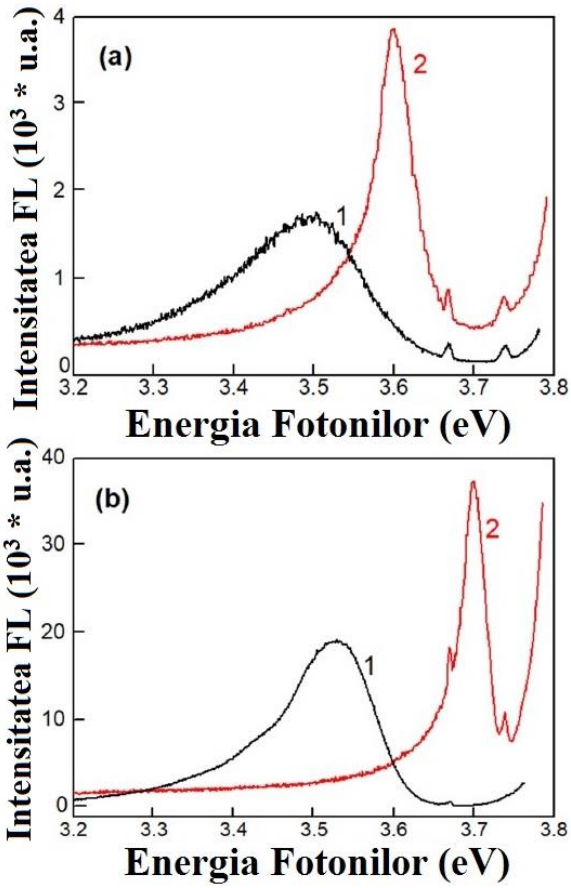


Fig. 3.15. Spectrele FL ale filmelor de $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare (curba 1) și depunere din aerosoli (curba 2) măsurate a) la temperatura camerei (300 K) și b) la 20 K

3.4. Studiul morfologiei filmelor cu compoziția $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$

Imaginile SEM la vedere de sus cât și în secțiune transversală din Figura 3.16, ilustrează morfologia filmelor cu compoziția $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute prin metoda de centrifugare. Grosimea filmelor a variat în dependență de numărul de cicluri aplicate, astfel că 480 nm s-a obținut după un număr de 15 cicluri, iar 110 nm după 5 cicluri obținute. Prin metoda dată se obțin filme cu o morfologie planară, doar că rugozitatea acestora diferă de la centrul probei spre periferie. Aceasta se datorează faptului că, în primul rând, procesul de creștere se întrerupe după fiecare ciclu de depunere, iar în al doilea rând viteza de rotație a centrifugii joacă un rol foarte important în obținerea filmelor uniforme, așa cum este descris mai detaliat în compartimentul tehnica experimentului din capitolul 2. Dimensiunea medie a granulelor de pe suprafața probei, oscilează de la 100 nm până chiar la 300 nm.

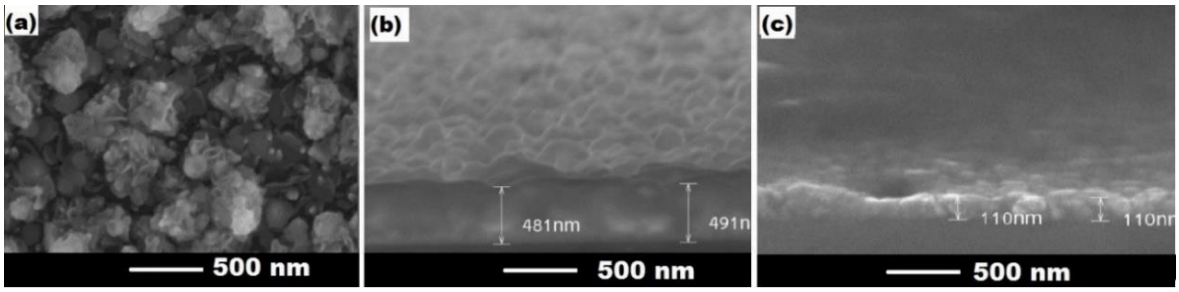


Fig. 3.16. Imagini SEM ale filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare a câte 15 cicluri (a,b) și 5 cicluri (c)

În Figura 3.17 este reprezentată topografia AFM a filmului de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținută într-o dimensiune de scanare (5x5 μm). Parametrii de rugozitate a filmelor au fost determinați din analiza imaginilor AFM, astfel că valorile RMS s-au dovedit a fi de 12 nm pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținute prin metoda de centrifugare cu 5 cicluri crescute, așa cum se arată în Tabelul 3.7. Cu cât filmul devine mai gros, cu atât el este mai uniform pe întreaga suprafață a substratului.

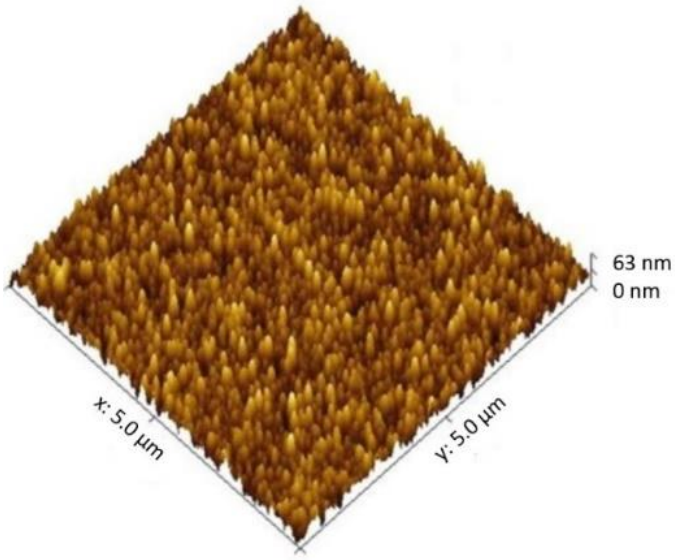


Fig. 3.17. Imagine AFM în 3D (5x5 μm) pentru filme oxidice de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe Si

Tabelul 3.7. Dimensiuni calculate pentru topografia 3D (5x5 μm)

Ra	9.40 nm
Rms	12.08 nm
Skew	0.272
Kurtosis	0.28

Reprezentarea grafică a profilului AFM pentru filmele de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ este prezentată în Figura 3.18 de unde putem distinge înălțimea cristalitelor care este de 63 nm. Valorile RSkew s-au dovedit a fi 0.272 pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținute prin metoda de centrifugare.

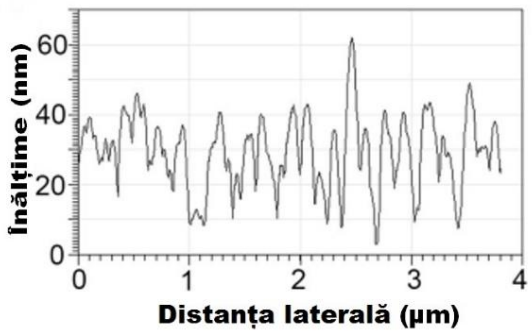


Fig. 3.18. Reprezentarea grafică a profilului AFM pentru filmele de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare

3.5. Morfologia, compoziția și structura cristalină ale filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$

Filme oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ au fost obținute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare, iar în Figura 3.19 este prezentată dependența morfologiei de schimbarea concentrației de Ga (x) în filme.

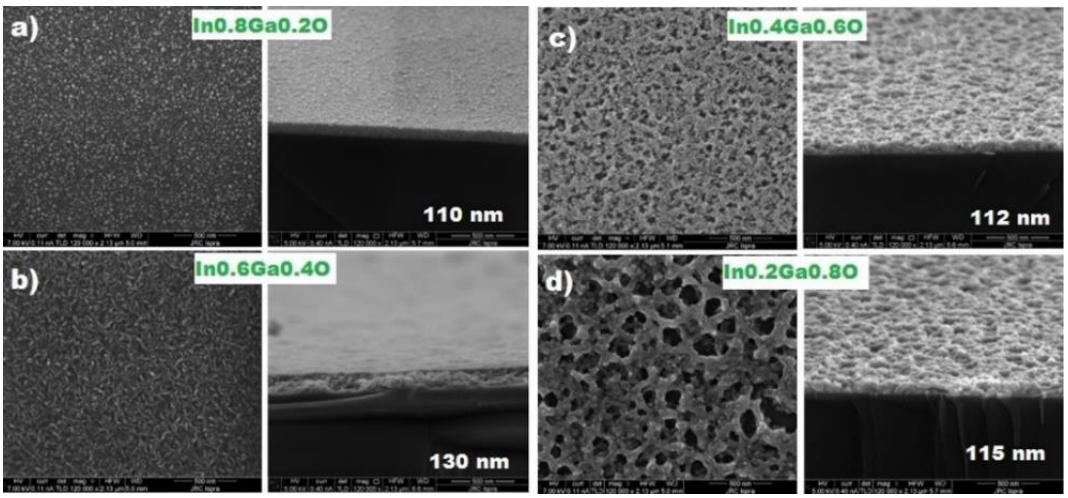


Fig. 3.19. Imagini SEM (vedere de sus) și în secțiune transversală ale filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe Si prin metoda de centrifugare cu schimbarea concentrației de Ga (x)

Imaginile SEM indică că filmul subțire cu compoziția $In_{0.8}Ga_{0.2}O$ este format din nanocristalite mici. Cu toate acestea, morfologia evoluează spre formațiuni amorfe odată cu

creșterea conținutului de Ga în filme, care devine mai evidentă pentru filmul cu compoziția $In_{0.2}Ga_{0.8}O$. Această observație este întărită de rezultatele analizei XRD prezentate în Figura 3.20.

Investigațiile XRD dovedește că în filmul $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu valoarea lui *x* de 0.2 se formează structura cubică de tip bixbyite (grupul spațial Ia-3) caracteristică pentru In_2O_3 (fișa JCDPS nr. 71-2194), chiar dacă nu au fost identificate toate reflexele specifice, iar intensitatea celor observate nu este atât de mare. Intensitatea reflexelor scade odată cu creșterea valorii lui *x* până la 0.8, indicând pierderea cristalinității și amorfizarea filmelor. Tabelul 3.8 prezintă rezultatele analizei EDX a filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ la diferite concentrații de Ga (*x*). Analiza cantitativă EDX susține că o deficiență de Ga este caracteristică pentru toate compozițiile obținute.

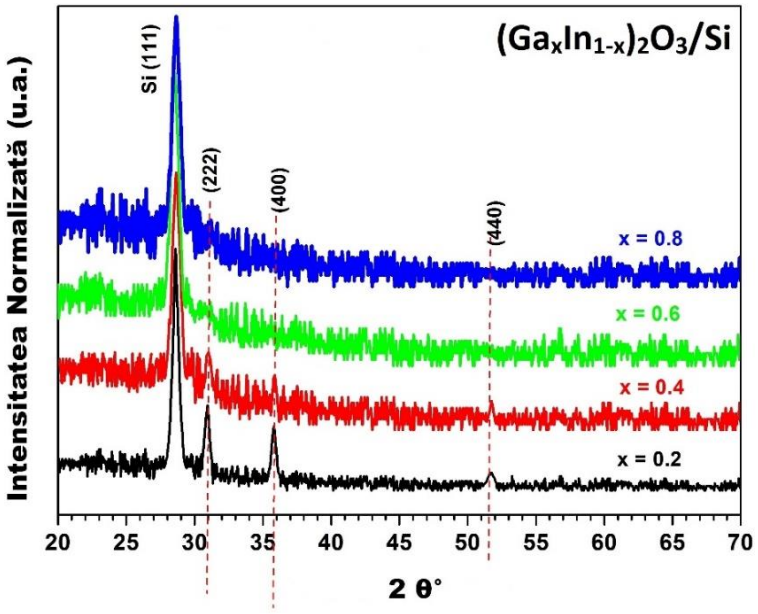


Fig. 3.20. Tabloul XRD al filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu variația concentrației de Ga (*x*)

Tabelul 3.8. Rezultatele analizei EDX a filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ /Si obținute prin metoda de centrifugare

$In_{0.8}Ga_{0.2}O$			**$In_{0.6}Ga_{0.4}O$**		
Elementul	% de masă	% atomice	Elementul	% de masă	% atomice
Ga	14.69	17.08	**Ga**	27.43	31.36
In	85.31	82.92	**In**	72.57	68.64
Total	100.00	100.00	**Total**	100.00	100.00
$In_{0.4}Ga_{0.6}O$			**$In_{0.2}Ga_{0.8}O$**		
Elementul	% de masă	% atomice	Elementul	% de masă	% atomice
Ga	42.58	47.43	**Ga**	70.98	61.89
In	57.42	52.57	**In**	31.02	38.11
Total	100.00	100.00	**Total**	100.00	100.00

3.6. Concluzii la capitolul 3

1. În urma efectuării studiului s-a determinat că condițiile tehnologice optimale pentru obținerea filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ prin centrifugare sunt următoarele: depunerea în cicluri cu durata de 20 secunde fiecare la o viteză de rotație de 2000 rpm, urmată de tratament termic la 500 °C timp de o oră într-o atmosferă de (O_2 + Ar). Odată cu creșterea timpului de tratare termică, crește dimensiunea cristalitelor și calitatea cristalină a filmelor se îmbunătățește. Creșterea temperaturii mai sus de 500 °C duce la degradarea morfologiei filmelor, fisurarea acestora, cât și la abaterea de la stoichiometrie cu un exces de oxigen.
2. Cristalitele cu formă hexagonală formate în filmele depuse prin centrifugare scad în dimensiune de la 140 nm la 30 nm până la valoarea lui *x* de 0.6, iar la valori mai mari ale lui x cristalitele conglomerează în formațiuni cu dimensiuni de 150 nm.
3. Structura wurtzite predomină în filmele compusului ternar $Mg_xZn_{1-x}O$ până la valori ale lui *x* de 0.6, totodată această este prezentă în filme și la valori ale lui *x* de 0.8, cu unele incluziuni ce provin din faza cubică MgO. Incorporarea Mg în structura wurtzite este demonstrată prin deplasarea reflexului XRD (222) spre unghiuri 2Θ mai mari și a modului Raman $E_2^{(jos)}$ către numere de undă mai mari.
4. Din analiza spectrelor de luminescență s-a constatat formarea "cozilor de bandă" în apropierea marginii benzii de conducție și a benzii de valență, care se datorează fluctuațiilor locale ale compoziției soluției solide. Cu creșterea valorii lui *x* are loc lărgirea cozilor de bandă de la 70 meV pentru *x* = 0.0 până la 400 meV pentru *x* = 0.4.
5. Prepararea filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ prin metoda de centrifugare nu este valabilă, deoarece odată cu creșterea conținutului de Ga filmele devin amorfe, morfologia filmelor se modifică considerabil și are loc o abatere substanțială de la compoziția stoichiometrică.

4. CARACTERZIAREA FILMELOR OBȚINUTE PRIN DEPUNERE DIN AEROSOLI

4.1. Influența parametrilor tehnologici asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale ale filmelor MgZnO

Morfologia filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin depunerea din aerosoli se modifică, de asemenea, odată cu creșterea conținutului de Mg în filme, în mod similar cu cea a filmelor obținute prin metoda de centrifugare. Cristalitele cu formă hexagonală sunt, de asemenea, prezente în filmele obținute prin depunere din aerosoli cu valoarea lui *x* scăzută. Cu toate acestea, forma lor este mai complexă, cu structuri hexagonale crescute unele peste altele (Figura 4.1). În cazul dat, forma acestor structuri se deteriorează odată cu creșterea valorii lui *x*, ceea ce duce la formarea cristalitelor fără formă, păstrând într-o oare care măsură dimensiunea cristalitelor. Au fost obținute filme oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu grosimi cuprinse între 80-150 nm și morfologie uniformă. Diferite concentrații de Mg în ZnO au fost obținute la o temperatură de 500 °C pe substraturi de p-Si (100).

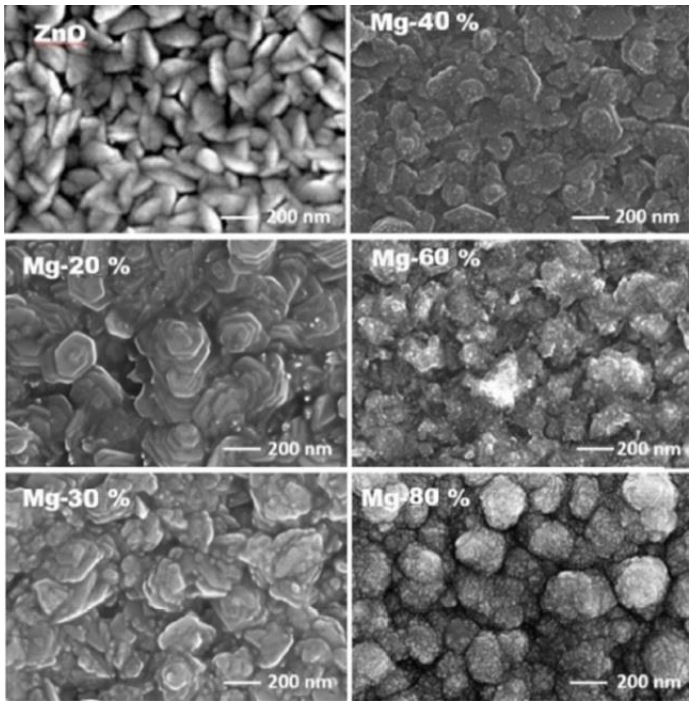


Fig. 4.1. Imagini SEM (vedere de sus) ale filmelor oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe Si în intervalul de compoziție a lui *x* = 0.00 – 0.80 obținute prin depunere din aerosoli

Dacă inițial avem cristalite în formă de lamele pentru ZnO, atunci structuri hexagonale cu dimensiuni în jur de 100 – 250 nm se formează odată cu creșterea valorii lui *x* până la aproximativ 0.30, în timp ce forma cristalitelor devine mai lipsită de structură odată cu creșterea în continuare

a conținutului de Mg. Acest comportament se explică prin creșterea concentrației incluziunilor de MgO cu structura cubică în filmul hexagonal de $Mg_xZn_{1-x}O$ de tipul wurtzite. Rezultatele analizei EDX rezumate în Tabelul 4.1 demonstrează că compozițiile filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin depunere din aerosoli sunt stoichiometrice în limita preciziei de ± 5 % a instrumentului și corespund valorilor lui *x* stabilite în soluțiile precursoare din acetatul de Zn și acetatul de Mg.

Tabelul 4.1. Compoziția chimică, conform analizei EDX, a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin depunere din aerosoli

Valoarea lui *x*	Elementul	% de masă	% atomice
0.0	O	21.19	51.35
	Zn	78.81	48.65
	Mg	0.0	0.0
0.2	O	22.57	50.67
	Zn	70.52	39.08
	Mg	6.91	10.25
0.4	O	24.33	49.45
	Zn	60.28	29.98
	Mg	15.39	20.57
0.6	O	27.74	48.69
	Zn	49.49	18.96
	Mg	22.77	32.35
0.8	O	31.62	47.75
	Zn	26.75	8.98
	Mg	41.63	43.27

Diagrama modificării compoziției chimice a filmului de MgZnO este ilustrată în Figura 4.2. Din acest grafic putem observa o dependență liniară odată cu creșterea concentrației de Mg, iar concentrația de Zn scade considerabil analizând măsurătorile experimentale efectuate până la valoarea lui *x* de 0.8.

Datele XRD pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin depunere din aerosoli arată aceleași tendințe ca și cele observate în cazul filmelor crescute prin centrifugare (Figura 4.3). Aceste investigații din nou demonstrează că structura wurtzite este prezentă în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ chiar și cu un conținut de Mg de 80 %. Reflexele (100), (002), (101), (102), (103) și (104) din faza wurtzite a oxidului de zinc (ZnO) sunt observate la 30.79°, 34.29°, 35.35°, 46.74°, 64.20° și, respectiv, 83.45°, conform fișelor (JCPDS Nr. 01-075-1533) și (JCPDS Nr. 36-1451). Reflexele (100), (002), (101) și (102) sunt deplasate treptat spre valori mai mari 2θ odată cu creșterea conținutului de Mg în filme, acestea fiind plasate la 31.74°- (100), 34.58°- (002), 36.62°- (101) și 47.72°- (102), în cazul filmelor cu un conținut de 60 % Mg.

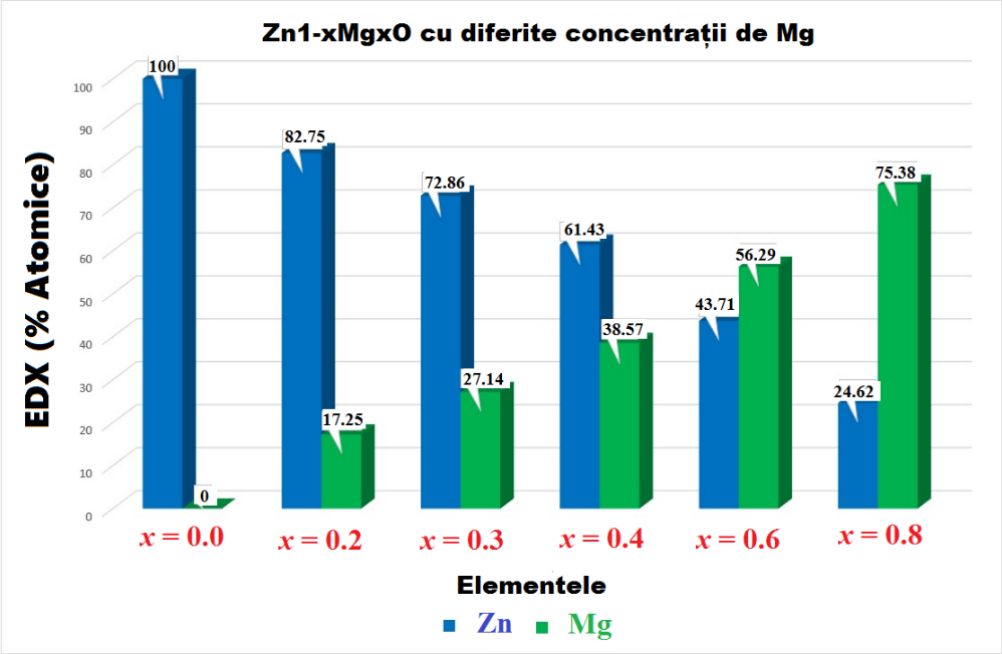


Fig. 4.2. Diagrama MgZnO în funcție de concentrația de Mg

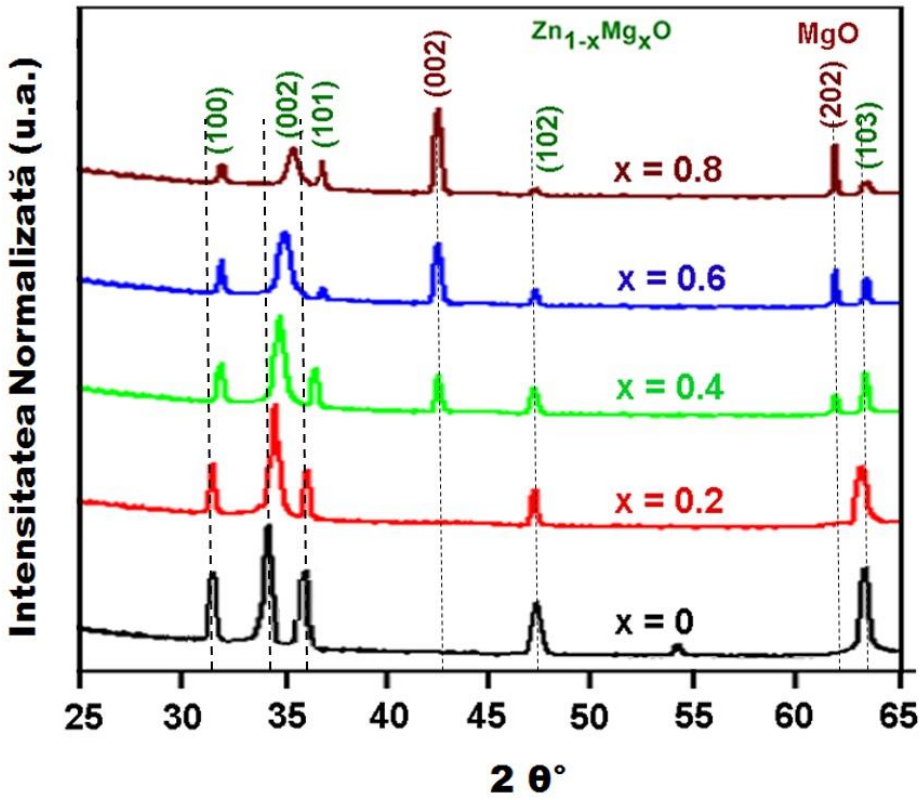


Fig. 4.3. Tabloul XRD al filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli

Această deplasare indică asupra încorporării eficiente a atomilor de Mg în structura wurtzite a MgZnO (JCPDS Card Nr. 41-1415). Cu toate acestea, nu tot Mg este încorporat în

MgZnO wurtzite, deoarece reflexele (200) și (220) care provin dintr-o fază cubică (MgO) sunt clar observate în filmele cu un conținut de Mg mai mare decât 40 %. În filmele cu un conținut de 80 % Mg, reflexul (111) din această fază cubică se suprapune peste reflexul (101) din faza wurtzite MgZnO, astfel creându-se o singură bandă compusă din două componente. Poziția vârfurilor (200) și (220) nu se modifică odată cu creșterea conținutului de Mg. Această observație dovedește că aceste reflexe provin din faza cubică (rock salt) a MgO (fișa JCPDS Nr. 75-1525), nu de la o posibilă fază cubică a filmelor de MgZnO.

Dimensiunile cristalitelor de MgO încorporați în filmele de MgZnO sunt de aproximativ 20 nm, așa cum s-a dedus din lățimea reflexului (200) conform ecuației Scherrer (4.1):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (4.1),$$

unde, τ este dimensiunea medie a domeniilor ordonate (cristaline), care poate fi mai mică sau egală cu dimensiunea granulelor; K este un factor-adimensional; λ este lungimea de undă a razelor X; β este lățimea liniei la jumătate din intensitatea maximă (FWHM); θ este unghiul Bragg.

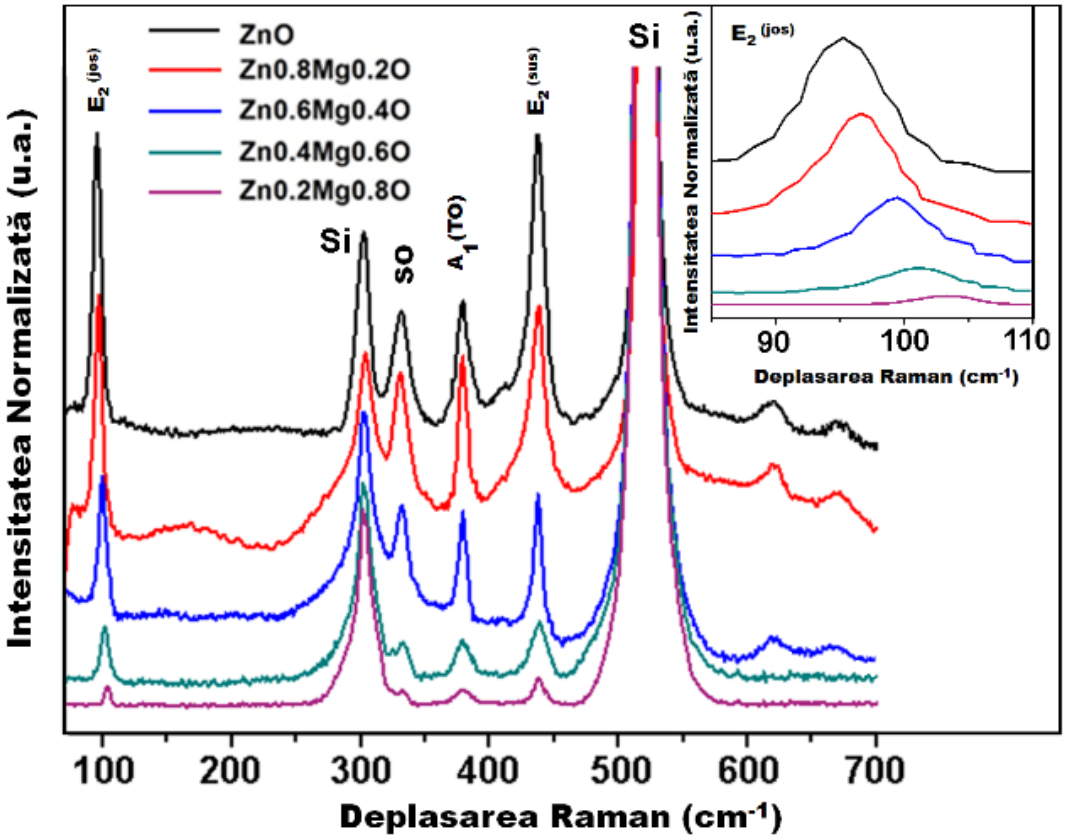


Fig. 4.4. Spectrele Raman ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe Si prin depunere din aerosoli. Evoluția modului $E_2^{(jos)}$ odată cu creșterea valorii lui *x* este prezentată în inserție

La fel ca și în cazul probelor obținute prin centrifugare, datele XRD colectate pe probele obținute prin depunere din aerosoli sunt confirmate și de rezultatele spectroscopiei RAMAN prezentate în Figura 4.4. Intensitatea modurilor Raman provenite din faza wurtzite scade odată cu creșterea valorii lui *x* în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$, iar modul de simetrie $E_2^{(jos)}$ se deplasează către numere de undă mai mari. De asemenea modurile de împrăștiere Raman observate la 302 și 521 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor din substratul de Si.

4.2. Studiul morfologiei filmelor cu compoziția $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$

Figura 4.5 ilustrează morfologia a două filme cu compoziția de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ și $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ obținute prin metoda depunerii din aerosoli pe substraturi de Si. Imaginile SEM cu o mărire mai mică demonstrează uniformitatea filmelor pe o suprafață mai mare, în timp ce imaginile în secțiune transversală cu mărire mai mare arată că filmele cu grosimea de 300 nm au o combinare densă de nanocristalite. Dimensiunile nanocristalitelor, precum și morfologia suprafeței, reieșind din imaginile SEM cu vedere de sus, sunt diferite pentru filmele cu compoziții diferite.

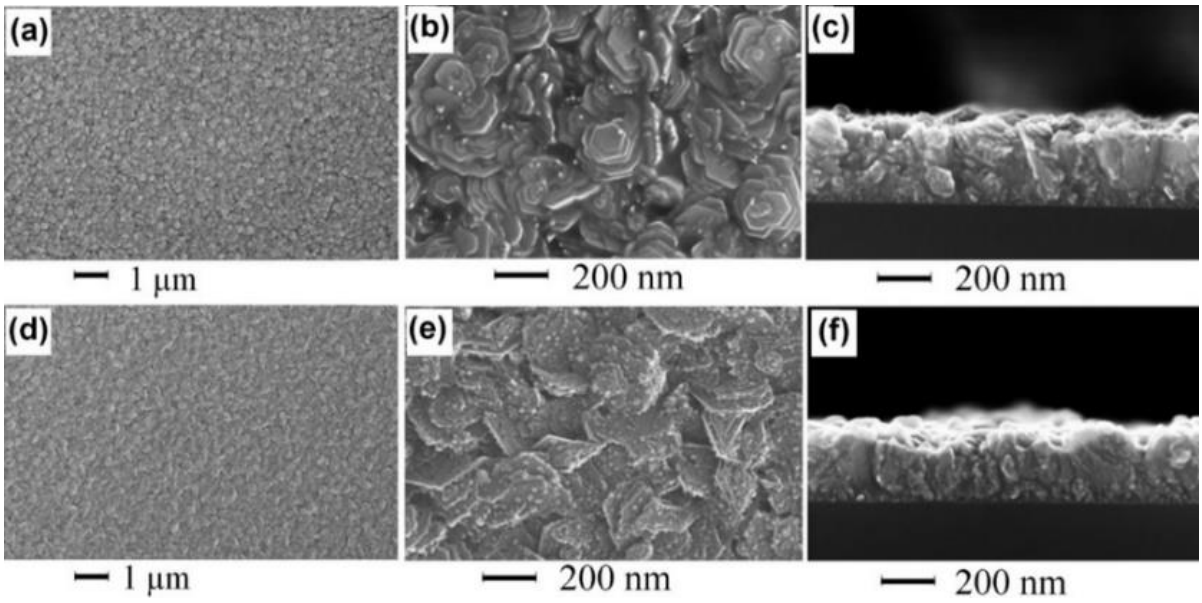


Fig. 4.5. Imagini SEM ale filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ (a,b,c) și $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ (d,e,f) crescute pe substraturi de p-Si prin metoda depunerii din aerosoli

Rezultatele analizei EDX prezentate în Figura 4.6, demonstrează că compozițiile filmelor oxidice de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sunt stoichiometrice și corespund celor prestabilite în soluțiile precursoare de acetat de zinc și acetat de magneziu, în limitele erorilor definite de precizia instrumentală.

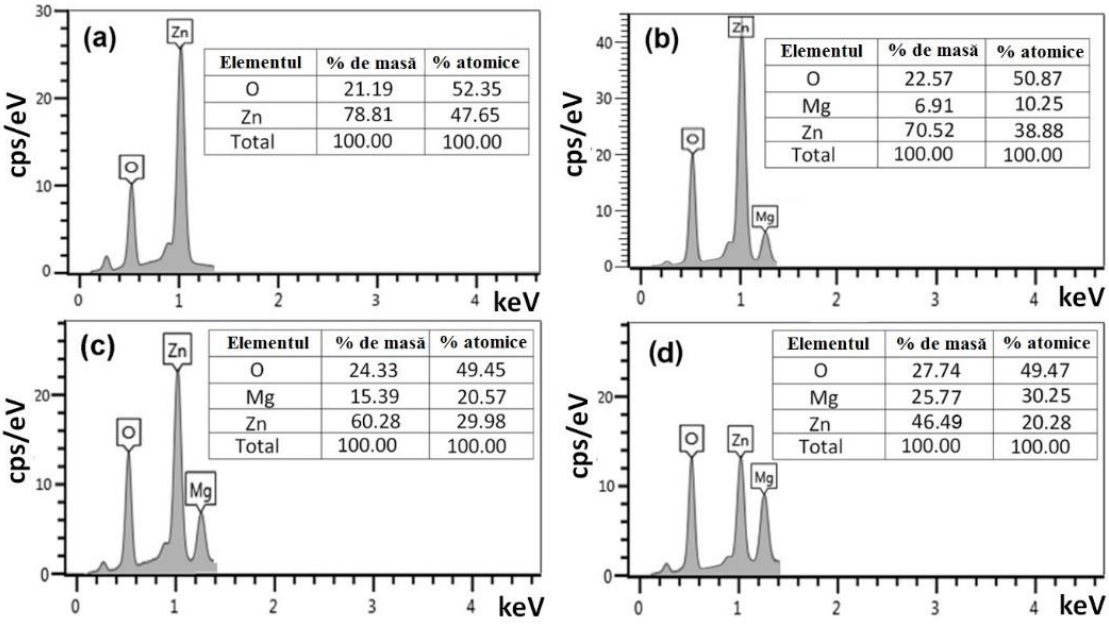


Fig. 4.6. Compoziția chimică elementară a filmelor de ZnO (a), $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ (b), $Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$ (c) și $Zn_{0.4}Mg_{0.6}O$ (b) crescute pe substraturi de Si

În Figura 4.7 este reprezentat topografic imagini AFM în dimensiunea de scanare de (5x5 μm^2) ale filmului de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținut prin metoda depunerii din aerosoli.

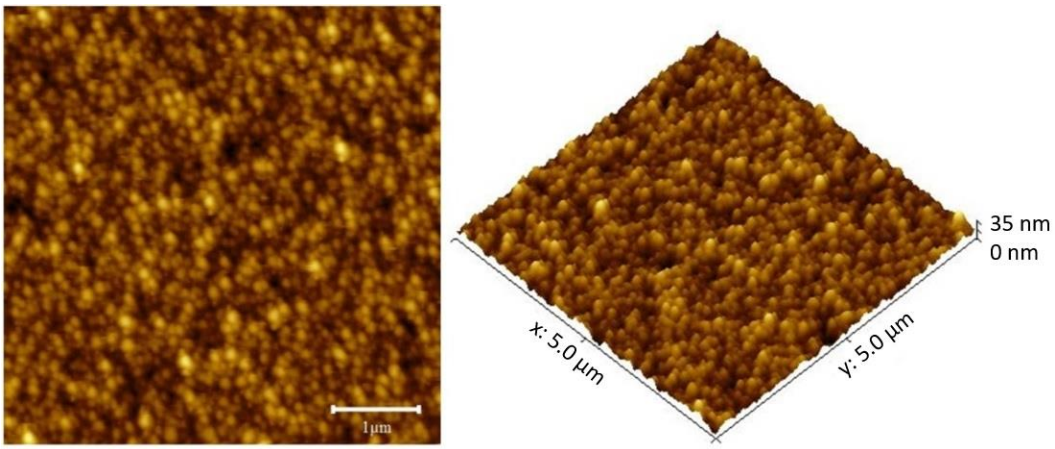


Fig. 4.7. Imagine AFM în 2D și 3D (5x5 µm) pentru filme oxidice de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si

Tabelul 4.2. Dimensiuni calculate pentru topografia 3D (5x5 μm^2)

Ra	4.135 nm
Rms	5.216 nm
Skew	0.1163
Kurtosis	0.14

Parametrii de rugozitate a filmelor au fost determinați din analiza imaginilor AFM așa cum a fost specificat și anterior în lucrarea [104]. Valorile RMS (ecuația 2.1) deduse din profilele AFM s-au dovedit a fi de 5.2 nm la dimensiunea de scanare (5x5 μm^2) pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținute prin metoda de depunere din aerosoli, așa cum se arată în Tabelul 4.2. Reprezentările grafice ale profilurilor AFM pentru filmele obținute prin metoda de depunere din aerosoli este prezentată în Figura 4.8 de unde putem distinge înălțimea cristalitelor care este în medie de 35 nm. Valorile RSkew s-au dovedit a fi 0.1163 pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținute prin metoda de depunere din aerosoli.

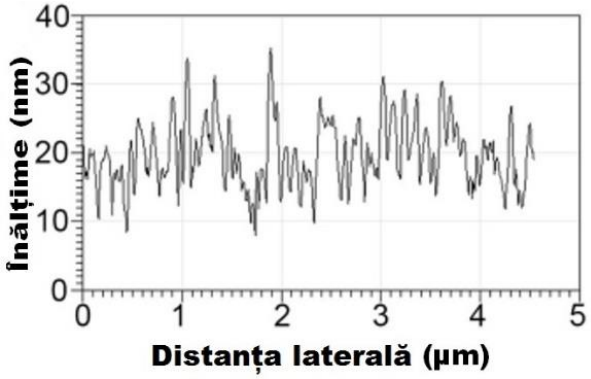


Fig. 4.8. Reprezentarea grafică a profilului AFM pentru filmele de $Zn_{0.80}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli

4.3. Morfologia, compoziția, structura cristalină, proprietățile optice și vibraționale ale filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$

Oxizii cu banda energetică largă cu elemente din grupa a III-VI, In_2O_3 și Ga_2O_3 sunt materiale semiconductoare transparente, larg studiate în ultima perioadă pentru dispozitive optoelectronice. O combinație a acestor doi oxizi permite ajustarea proprietăților electrice, optice, fotoelectrice și morfologice. Mai mult decât atât, încorporarea compusului de Ga în filmul In_2O_3 oferă oportunitatea de a adapta ingineria benzii interzise, formând compusul ternar $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$, potrivit atât pentru regiunea spectrului vizibil, cât și pentru domeniul ultraviolet (UV:A-C). În studiul care urmează, vom analiza în detalii cum se schimbă morfologia filmelor, compoziția chimică cantitativă, structura cristalină și spectrele de împrăștiere RAMAN. Morfologia filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ este prezentată în Figura 4.9. Analiza morfologiei filmelor, arată că filmele sunt formate din nanocristalite ale căror dimensiuni cresc odată cu creșterea conținutului de Ga de la 70 nm la 180 nm, în timp ce grosimea filmelor este aproape constantă în jurul a 150 - 170 nm. Rezultatele analizei EDX, prezentate în Tabelul 4.3, demonstrează că compoziția chimică

a filmelor obținute este aproape stoichiometrică în limitele erorilor experimentale ale instrumentului.

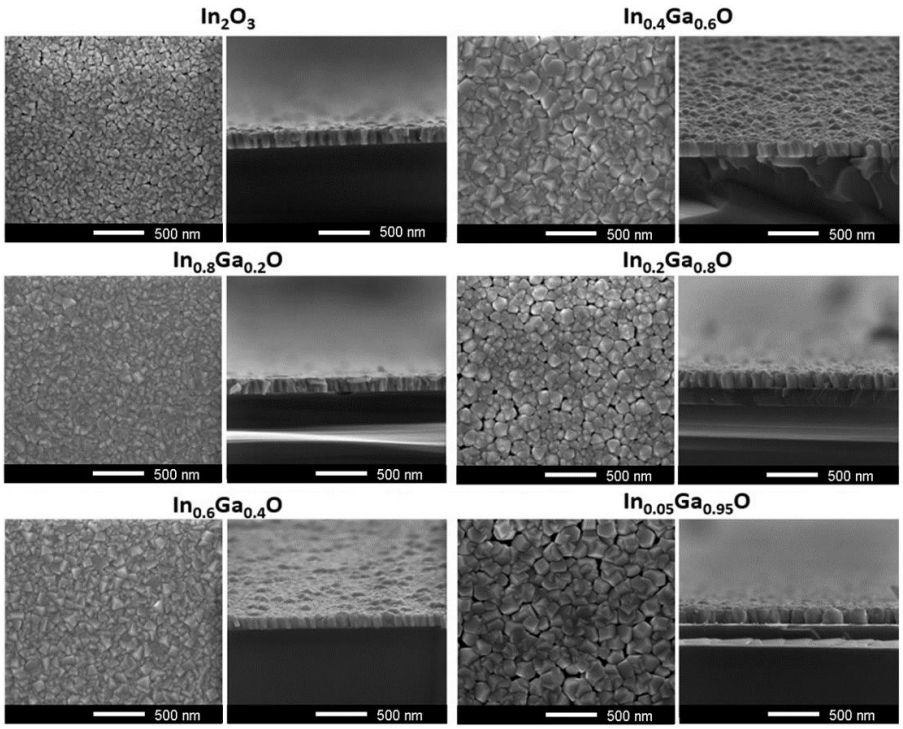


Fig. 4.9. Imagini SEM în vedere de sus și în secțiune transversală ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli

Tabelul 4.3. Compoziția chimică (EDX) a filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli

	Elemente	% de masă	% atomice
In_2O_3	O K	35.86	60.98
	InL	64.14	39.02
	Total	100.00	100.00
$In_{0.8}Ga_{0.2}O$	O K	38.43	48.62
	GaL	02.09	10.29
	InL	59.48	41.09
	Total	100.00	100.00
$In_{0.6}Ga_{0.4}O$	O K	42.14	47.08
	GaL	08.54	21.51
	InL	49.32	30.69
	Total	100.00	100.00
$In_{0.4}Ga_{0.6}O$	O K	49.82	49.81
	GaL	14.13	30.62
	InL	36.05	19.57
	Total	100.00	100.00
$In_{0.2}Ga_{0.8}O$	O K	53.97	48.40
	GaL	19.89	39.95
	InL	26.14	11.65
	Total	100.00	100.00

Investigațiile XRD argumentează că structura cubică de tip bixbyite (grupul spațial Ia-3) caracteristică pentru In_2O_3 (fișa JCDPS nr. 71-2194) este păstrată în filmele $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ chiar și cu conținut de Ga de 95 %, deoarece tabloul de difracție este dominat de reflexe legate de această fază (Figura 4.10 a). Nu s-au observat semne de prezență fie a corindonului de α-Ga_2O_3, fie a fazelor ortorombice de ε-Ga_2O_3 sau ale spinelului cu defecte γ-Ga_2O_3.

În același timp, vârful (222) al fazei cubice se deplasează la valori mai mari 2θ de la 30.60° până la 31.37° și se lărgește puțin, odată cu creșterea conținutului de Ga (Figura 4.10 b). Această schimbare este aproape liniară odată cu creșterea valorii lui *x*, așa cum se arată în (Figura 4.10 c). Deplasarea și lărgirea vârfului (222) de la faza cubică odată cu creșterea concentrației de Ga indică încorporarea de Ga în rețeaua cubică. Această încorporare de Ga are ca rezultat apariția unor tensiuni mecanice în rețea, ceea ce duce la deplasarea și lărgirea vârfului. Cu toate acestea, cantitatea de încorporare de Ga în rețeaua cubică pare să nu fie atât de mare, datorită solubilității foarte scăzute a Ga_2O_3 în In_2O_3, care este mai mic de 10 % molare [120].

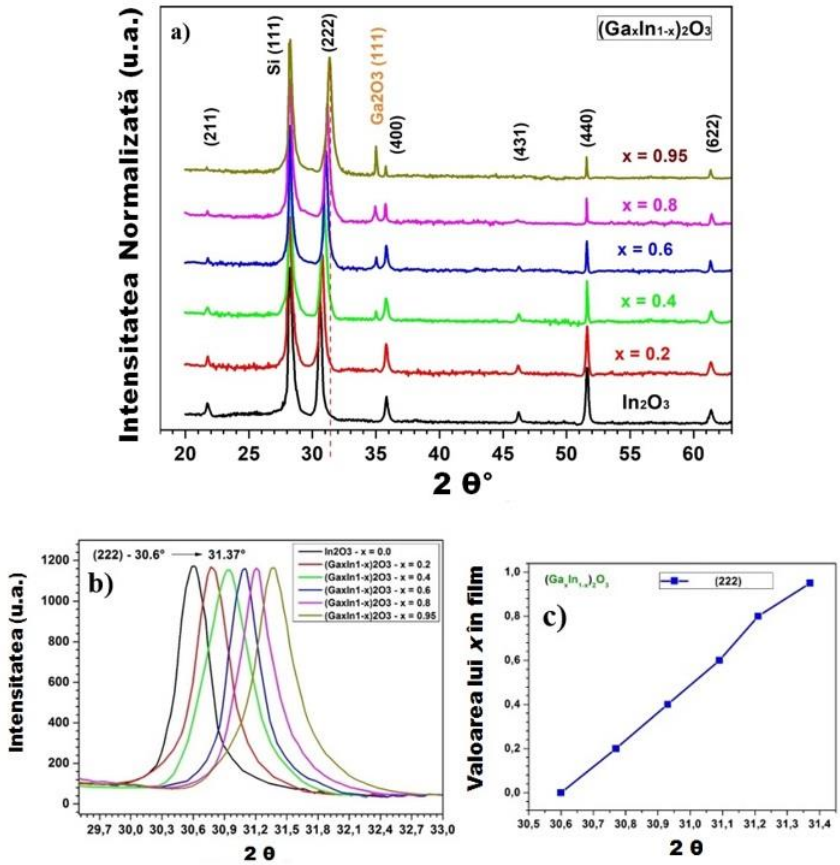


Fig. 4.10. Tabloul XRD al filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe Si (a); deplasarea vârfului (222) (b) și ilustrarea deplasării lineare cu creșterea valorii lui *x* din filme (c) obținute prin metoda de depunere din aerosoli

Odată cu creșterea concentrației de Ga, cel mai proeminent reflex (111) din faza β-Ga_2O_3 (grupa spațială monoclinică C2/m), (fișa nr. 76-0573), apare în modelul pentru $x > 0.4$.

Ca rezultat, la un conținut ridicat de Ga în filmele studiate se formează o structură bifazică, care conține aliaj cubic $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ și faza β-Ga_2O_3. Spectrele Raman prezentate în Figura 4.11, confirmă datele XRD.

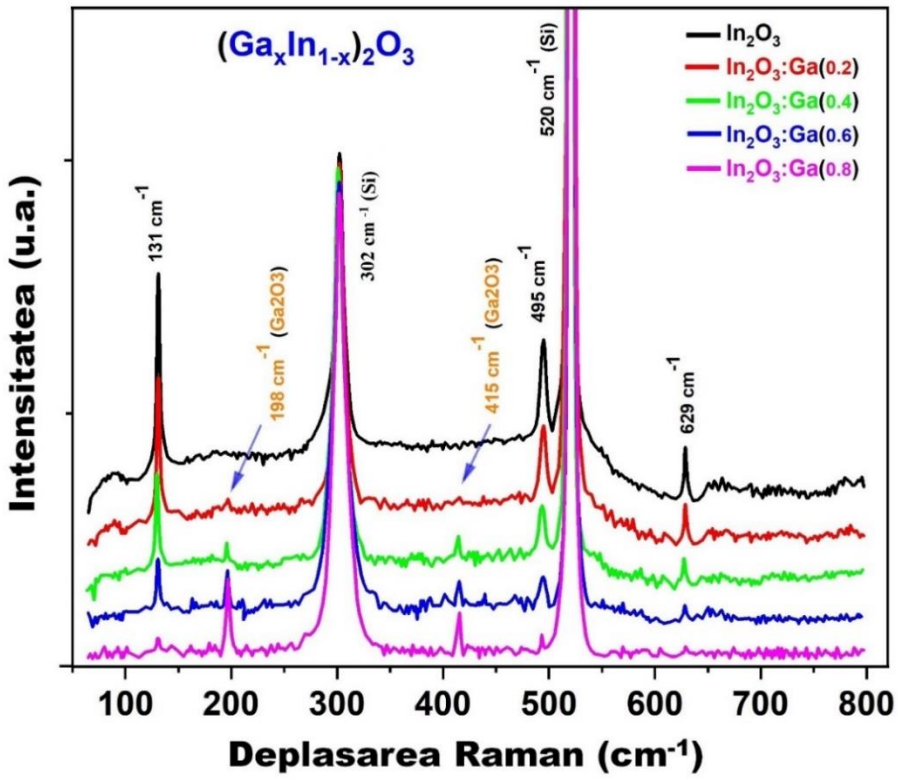


Fig. 4.11. Spectrele de împrăștiere Raman ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe Si prin metoda de depunere din aerosoli

Spectrul Raman al probei cu compoziție In_2O_3 confirmă faza cubică cu volum centrat (bcc) cu (grup spațial Ia-3). Modul vibrațional la 131 cm^{-1} a fost atribuit anterior vibrației In-O a unităților de structură InO_6 din faza cubică cu volum centrat (bcc) [121]. Celelalte două vârfuri de la 495 și 629 cm^{-1} au fost atribuite vibrațiilor de întindere ale octaedrelor (InO_6). O bandă de împrăștiere Raman observată la 302 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor din substratul de Si. Odată cu creșterea concentrației de Ga în filme, modurile Raman din faza cubică scad în intensitate, în timp ce în spectru apar noi vârfuri la 198 cm^{-1} și 415 cm^{-1} legate de modurile $A_g(3)$ și $A_g(6)$ ale fazei β-Ga_2O_3 [122].

4.4. Concluzii la Capitolul 4

1. În urma efectuării studiului s-a determinat că condițiile tehnologice optimale pentru obținerea filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ prin depunere din aerosoli sunt următoarele: temperatura de depunere de aproximativ 500 °C, rata de injectare a soluției chimice de 1 ml/min, masa molară a fiecărui precursor de 0.35 M și utilizarea unui debit de gaz purtător (O_2 + Ar).
2. Morfologia oxidului ternar $Mg_xZn_{1-x}O$ crescut prin depunerea din aerosoli se modifică odată cu creșterea valorii lui *x,* trecând de la cristalite cu dimensiuni în jur de 100 nm către structuri de formă hexagonală cu dimensiuni în jur de 200 nm, care se deteriorează cu creșterea valorii lui *x* mai sus de 0.4. La valori ale lui *x* mai mari decât 0.8 morfologia filmelor este formată din aglomerate cu dimensiuni de 250 nm, care constau din nanoparticule, care se explică prin creșterea concentrației incluziunilor de MgO cu structura cubică (rock salt) în filmul hexagonal $Mg_xZn_{1-x}O$ de tipul wurtzite.
3. Datele XRD indică predominarea structurii wurtzite în filmele compusului ternar $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda de depunere din aerosoli până la valorile lui *x* de 0.6, iar filmele cu un conținut mai mare de Mg conțin incluziuni cu faza cubică (rock-salt) MgO. Poziția reflexelor (002) și (202) de la faza cubică MgO nu se modifică odată cu creșterea conținutului de Mg, dar cresc în intensitate. Incorporarea eficientă a atomilor de Mg în structura wurtzite este demonstrată prin deplasarea reflexului XRD (222) spre unghiuri 2Θ mai mari și a modului Raman $E_2^{(jos)}$ către numere de undă mai mari.
4. Metoda de depunere din aerosoli este valabilă pentru creșterea compușilor oxidici de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$, întrucât filmele sunt formate din nanocristalite ale căror dimensiuni cresc odată cu creșterea conținutului de Ga, cu păstrarea compoziției stoichiometrice.
5. Investigațiile XRD arată formarea unei soluții solide $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu structură cubică, caracteristică cristalelor de In_2O_3. Incorporarea eficientă a atomilor de Ga în această structură este indicată de deplasarea reflexelor (222) ale fazei cubice către valori mai mari 2θ cu creșterea concentrației de Ga. La valori ale lui *x* mai mari decât 0.6 se formează un compozit bifazic, care constă din soluția solidă $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu structură cubică și cristalite ale fazei monoclinice β-Ga_2O_3. Poziția reflexului (111) de la faza β-Ga_2O_3 nu se modifică odată cu creșterea conținutului de Ga în film.

5. DISPOZITIVE FOTORECEPTOARE ÎN BAZA FILMELOR OXIDICE

5.1. Fotodetectoare metal-semiconductor-metal în baza filmelor oxidice

Fotodetectoare de radiație UV cu cea mai mare capacitate de răspuns până în prezent au fost demonstrate pe substraturi de safir prin introducerea de straturi tampon de ZnO sau Al_2O_3 [9,13]. În ceea ce privește fotoreceptoarele cu joncțiune p–n, au fost demonstrate unele fotodetectoare pe substraturi de Si de tip p, [5,123] deoarece dopajul de tip - p este încă o mare provocare pentru semiconductorii în baza ZnO. H. L. Liang, Z. X. Mei și X. L. Du au demonstrat în lucrarea lor din 2011 un fotodetector de radiație UV cu heterojoncțiunea n-MgZnO/p-Si cu un strat tampon de BeO [124]. Controlul interfeței îmbunătățește semnificativ performanța dispozitivului, deoarece fotodetectorul prezintă o deplasare a spectrului de sensibilitatea la lungimea de undă de 280 nm, în concordanță cu banda interzisă optică a filmului.

Filmele oxidice de MgZnO obținute, au fost testate pentru aplicații de fotodetecție în configurația de proiectare metal-semiconductor-metal (*MSM*) cu contacte metalice interdigitale de Pd [22]. Cercetările pe structuri MSM au fost concentrate pe filme cu valoarea lui *x* de 0.2, deoarece la valori mari ale lui *x* crește timpul de reacție al fotodetectoarelor în baza filmelor pregătite prin centrifugare. Filmele au demonstrat o fotosensibilitate la iradierea cu lumină UV, unde responsivitatea a fost mult mai mare în cazul probelor obținute prin metoda de centrifugare 380 $mA \cdot W^{-1}$ în comparație cu cele pregătite prin depunere din aerosoli 264 $mA \cdot W^{-1}$. În plus, s-a determinat că rezistivitatea filmelor crescute prin metoda de centrifugare s-a dovedit a fi mult mai mare $2 \cdot 10^{-7}$ $\Omega \cdot$ cm, față de valoarea $8 \cdot 10^{-5}$ $\Omega \cdot$ cm pentru filmele crescute prin metoda de depunere din aerosoli. În afară de aceasta, s-a demonstrat că o relaxare de lungă durată (100 s) a fotoconductibilității este caracteristică pentru filmele pregătite prin metoda de centrifugare, în timp o relaxare rapidă (10 s) la iradiere cu lumină UV a fost observat la probele obținute prin depunere din aerosoli.

Pentru a obține terenurile predestinate pentru contactele metalice interdigitale pe filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si, este utilizată tehnica fotolitografiei [125]. În Figura 5.1, sunt reprezentate principalele etape ale procesului fotolitografic folosit la localizarea terenurilor în cadrul tehnologiei planare. Astfel, în prima etapă (a) se depune filmul oxidic ($Mg_xZn_{1-x}O$) pe un substrat de Si. În etapa a doua (b) este depus fotorezistul pozitiv AZ5214E pe suprafața filmului obținut, prin metoda de centrifugare timp de 40 s, iar rata rotațiilor fiind de 3500 rot/min. Ulterior se face uscarea fotorezistului timp de 2 min la temperatura de 100 °C în aer. În etapa a treia (c) are loc expunerea la lumina UV timp de 60 s. În calitate de sursă de lumină serveşte

lampa cu mercur (ДРШ- 250) a cărei spectru este situat în regiunea 0.36 - 0.4 μm. Decaparea regiunilor predestinate pentru contactele metalice are loc în a patra etapă (d) și se realizează în soluția de NaOH cu concentrația 1 % timp de 10 s. Depunerea contactelor metalice de Pd care se face în a cincea etapă (e) sunt crescute prin metoda evaporării termice în vid la temperatura de 300 °C timp de 60 s. În ultima etapă (f) se curăță bine proba în acetonă pentru îndepărtarea ulterioară a fotorezistului rămas, după care urmează o tratare termică în vid la temperatura de 300 °C timp de 30 minute.

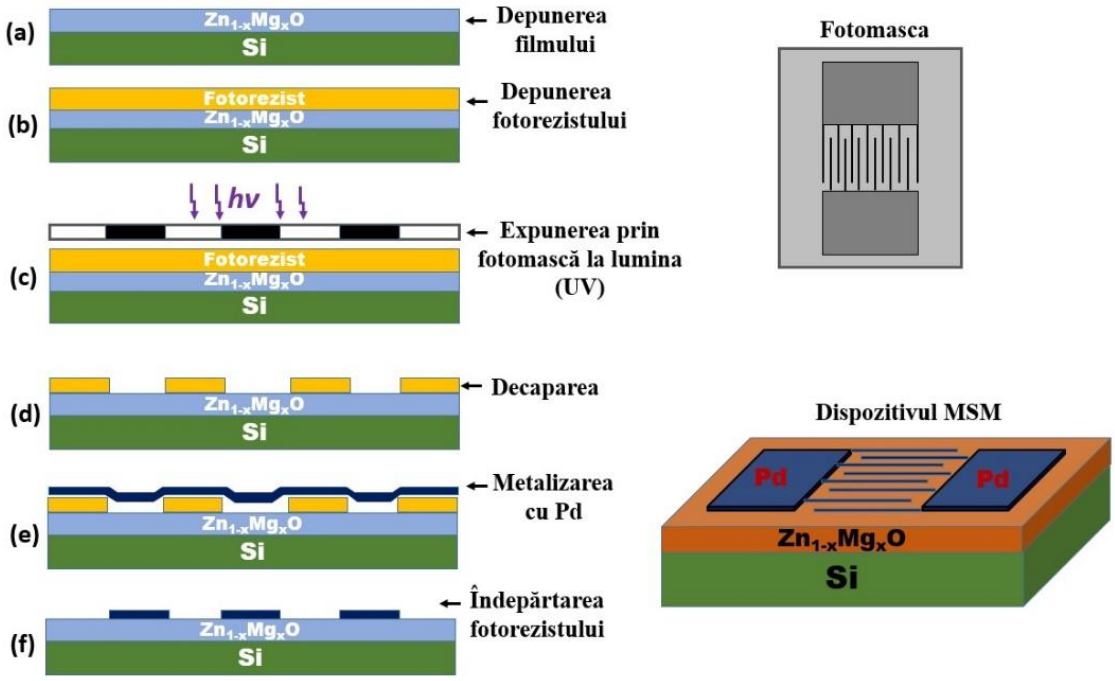


Fig. 5.1. Tehnica fotolitografiei pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de Si: 1) depunerea filmului; b) depunerea fotorezistului; c) expunerea prin fotomască la lumina UV; d) decaparea; e) metalizarea cu Pd; f) îndepărtarea fotorezistului rămas pe substrat

În Figura 5.2 este prezentat un fotodetector cu contacte interdigitale pe suprafața filmelor p-Si/$Zn_{0.8}Mg_{0.2}$/ elaborate cu utilizarea fotolitografiei. Fotodetectorul constă din 16 perechi de contacte interdigitale cu 9 μm lățimea fiecăruia, lățimea canalelor a constituit 10 μm, iar suprafața activă a fotodetectorului de 290x310 μm. Design-ul optimal a contactelor grilă a fost stabilit empiric, adică s-a ales cea mai optimă mască din punct de vedere a proprietăților fotoelectrice ulterioare. Filmele oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu grosimi cuprinse între 100 - 150 nm și morfologie uniformă au fost obținute prin depunere din aerosoli și prin metoda de centrifugare pe substraturi de p-Si (100).

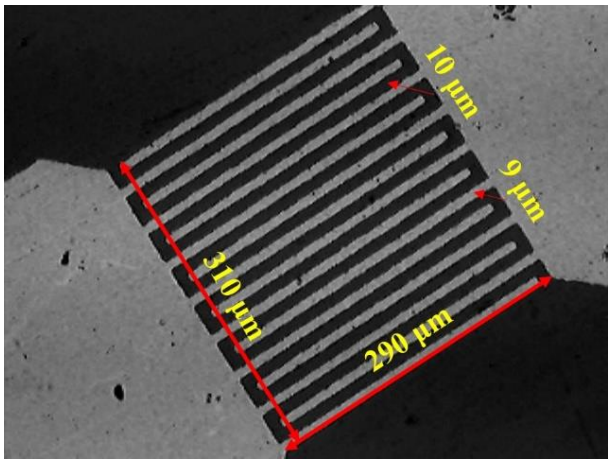


Fig. 5.2. Imagine optică a unui fotodetector cu contacte interdigitale pe suprafața filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe Si elaborate cu utilizarea fotolitografiei

Imaginile SEM ale unui film de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținut prin metoda de depunere din aerosoli la temperatura de 500 °C sunt prezentate în Figura 5.3 a și b, iar a unui film de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținut prin metoda de centrifugare cu tratarea termică la 500 °C în atmosferă de (O_2+Ar) sunt prezentate în Figura 5.3 c și d. Se poate observa că filmele obținute sunt destul de planare în ambele cazuri, doar că morfologia lor diferă considerabil, iar în cazul metodei de centrifugare observăm unele cristalite foarte mari în diametru în comparație cu majoritatea cristalitelor de pe suprafață.

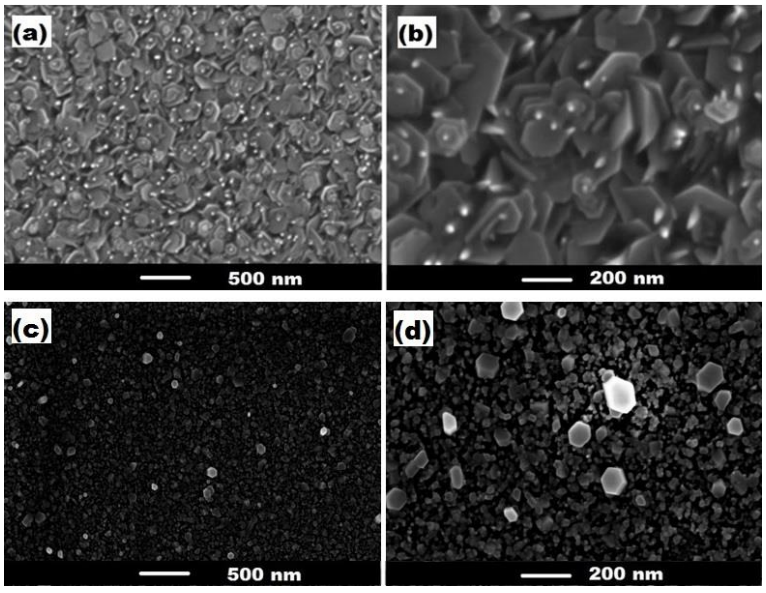


Fig. 5.3. Imagini SEM de sus ale filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli la 500 °C (a,b) și prin metoda de centrifugare cu tratare termică la 500 °C în atmosferă de (O_2+Ar) (c,d)

Filmele oxidice obținute demonstrează fotosensibilitate la iradierea cu lumină UV, iar curentul crește proporțional odată cu densitatea de excitare. Figura 5.4 prezintă caracteristicile curent - tensiune ale filmelor de MgZnO/Pd la temperatura camerei (300 K).

Curbele caracteristicilor curent-tensiune (I-U) sunt simetrice pentru ambele direcții de polarizare, iar caracteristica măsurată în întuneric este liniară atât pentru proba obținută prin depunere din aerosoli cât și prin centrifugare, ceea ce demonstrează că avem un contact ohmic. La iradierea cu lumină UV (200-400 nm, 2.2 mW/cm^2), caracteristica se abate de la cea liniară, iar proba prezintă fotosensibilitate, care crește odată cu creșterea polarizării. Se poate observa din Figura 5.4 că proba obținută prin metoda de centrifugare este mult mai sensibilă, în comparație cu cea produsă prin depunere din aerosoli.

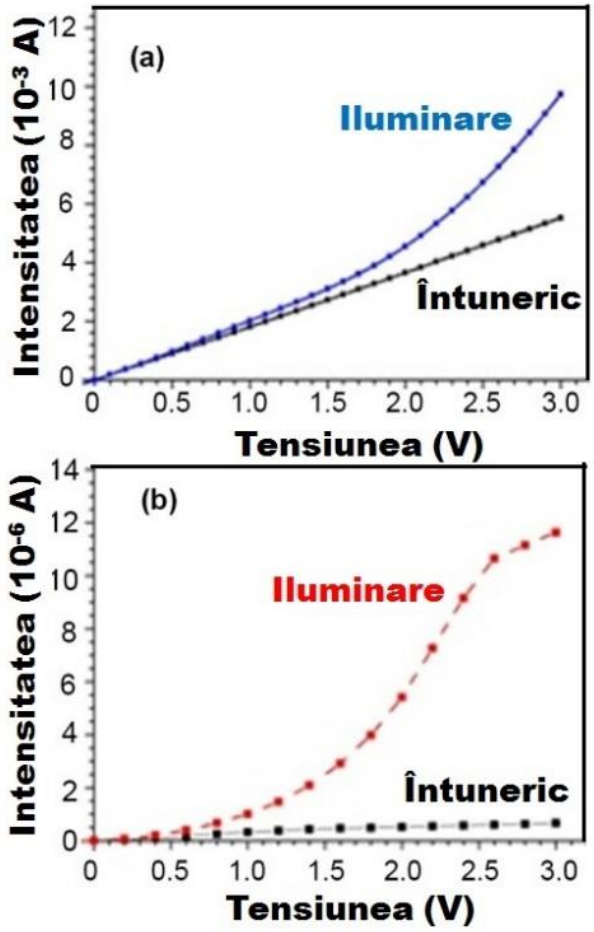


Fig. 5.4. Caracteristicile curent-tensiune în întuneric și sub iradierea cu lumină UV pentru filmele de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda depunerii din aerosoli (a) și prin metoda de centrifugare (b)

Relaxarea fotocurentului măsurat sub iradiere cu lumină UV la 25 K, demonstrează un fotorăspuns rapid pentru probele obținute prin ambele metode (depunere din aerosoli și depunere

prin centrifugare), fără o componentă de relaxare de lungă durată. La 300 K există o diferență între curbele de relaxare pentru probele obținute prin diferite metode. Creșterea fotocurentului la iradierea cu lumină UV este similară atât la temperatură scăzută (25 K) cât și la temperatura camerei (300 K) pentru probele obținute prin depunere din aerosoli (fără o componentă de relaxare de lungă durată), iar pentru probele produse prin metoda de centrifugare, comportamentul este diferit (Figura 5.5).

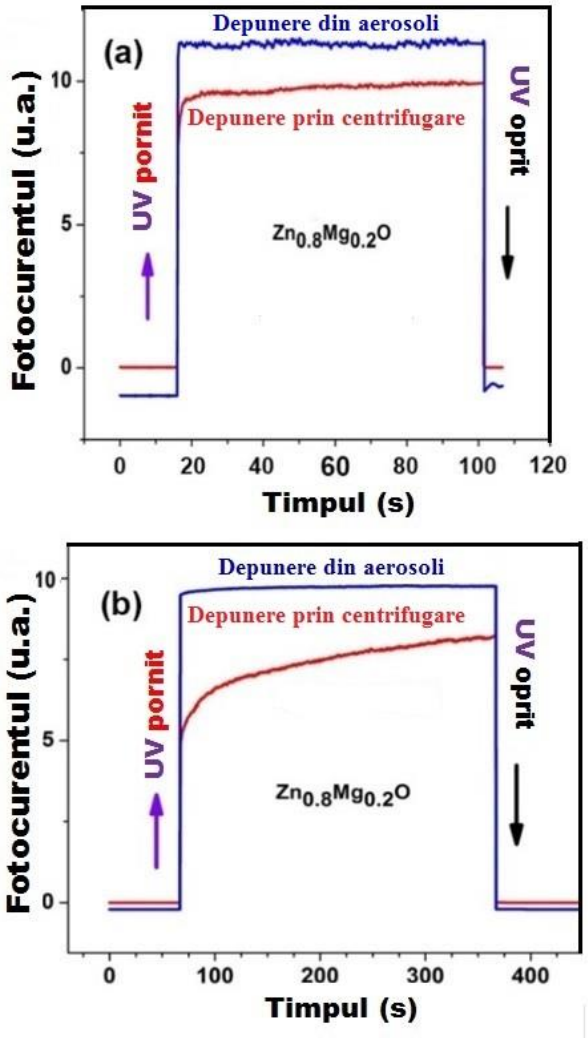


Fig. 5.5. Relaxarea fotocurentului sub iradiere cu lumină UV măsurată în vid la 25 K (a), și 300 K (b) pentru filmele de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli și depunere prin centrifugare

Relaxarea fotocurentului în probele obținute prin metoda de centrifugare și depunere din aerosoli demonstrează două componente: o componentă de relaxare rapidă de zeci de secunde și una lentă cu un timp de relaxare de sute de secunde. Timpul de reacție la pornirea radiației optice pentru metoda de depunere din aerosoli este de 250 ms, iar la oprirea radiației optice este 360 ms.

Pentru metoda de depunere prin centrifugare timpul de reacție la pornirea radiației este 260 ms, iar la oprirea radiației optice este 1.25 s așa cum este ilustrat în Figura 5.6 în inserție. Investigarea fotoconductivității excitate sub iradiere cu diferite lungimi de undă (Figura 5.6) arată că probele obținute prin ambele metode, demonstrează fotosensibilitate într-un domeniu spectral destul de larg, de la ultraviolet (UV) până la infraroșu (IR).

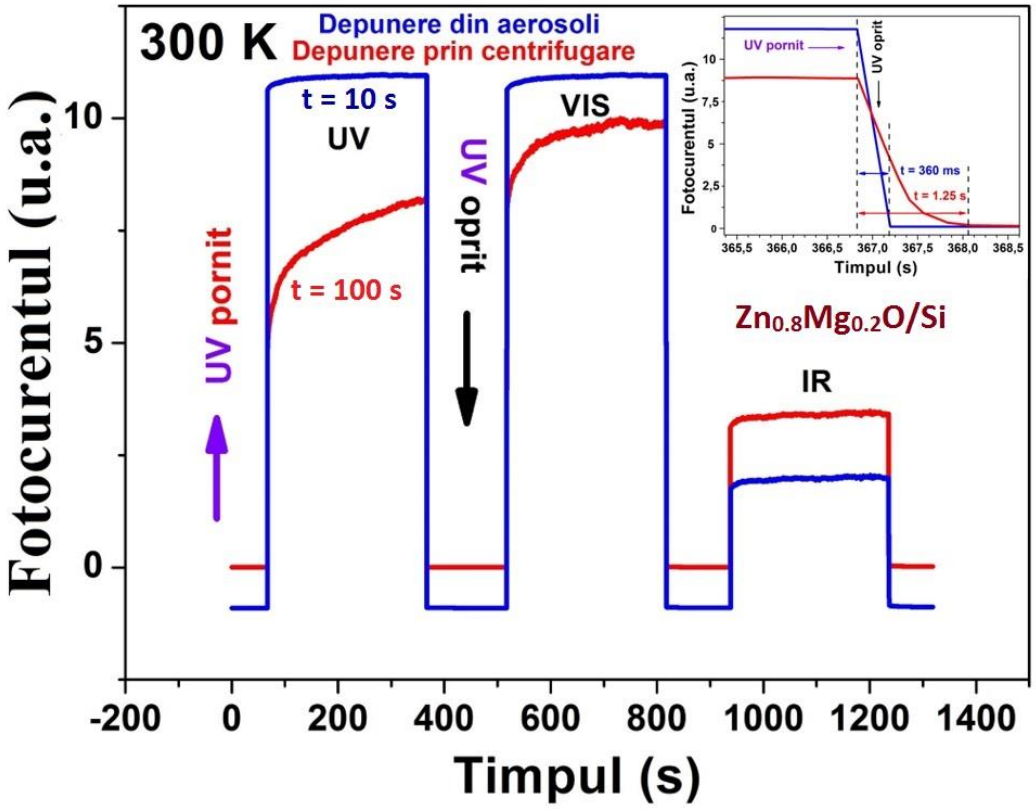


Fig. 5.6. Relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K în vid sub iradiere cu diferite lungimi de undă pentru filmele de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si. În inserție este ilustrat timpul de relaxare a fotocurentului la oprirea radiației UV

Sensibilitatea în domeniul spectral vizibil este comparabilă cu cea măsurată la iradiere cu lumină ultravioletă (UV), în cazul depunerii din aerosoli. Pe de altă parte, sensibilitatea în domeniul spectral vizibil pentru metoda de centrifugare este puțin mai mare decât la iradierea cu lumină ultravioletă (UV), în timp ce pentru lungimile de undă în infraroșu (IR) este de 4 - 5 ori mai mică, pentru ambele cazuri. Figura 5.7 demonstrează fotosensibilitatea măsurată la diferite temperaturi (25, 150, 300 K) în vid sub iradierea cu lumină (UV) pentru configurația MSM cu contacte metalice de Pd pe suprafața filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/p-Si obținute prin metoda depunerii din aerosoli și depunerii prin centrifugare. În ambele cazuri, cea mai mare fotosensibilitate persistă la temperatura camerei (300 K) care este egală cu 100 mA pentru depunerea din aerosoli și 50 mA

pentru metoda de centrifugare. În același timp, la temperaturi scăzute (25 K), avem cel mai mic fotorăspuns în ambele cazuri. Fotocurentul crește de la temperaturi scăzute (25 K) spre temperatura camerei (300 K), prin metoda de centrifugare de la 30 la 50 mA, iar prin depunerea din aerosoli de la 80 până la 100 mA.

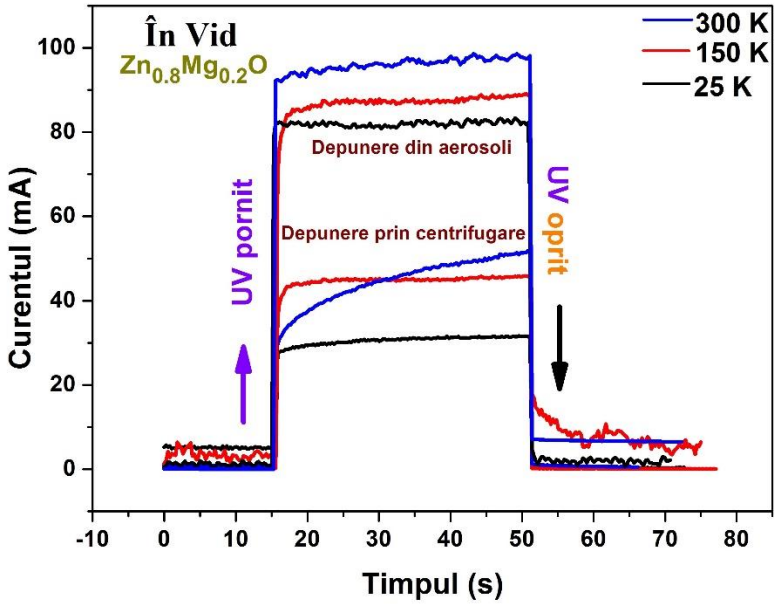


Fig. 5.7. Fotocurentul măsurat la diferite temperaturi (25, 150, 300 K în vid) sub iradiere cu lumină UV pentru configurația MSM cu contacte metalice de Pd pe suprafața filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si prin metoda depunerii din aerosoli și prin centrifugare

Performanța fotodetectoarelor UV cu configurația MSM cu contacte metalice interdigitale de Pd pe suprafața filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/p-Si s-a caracterizat, de asemenea, prin responsivitatea (*R*) în funcție de tensiune și de temperatură, iar detectivitatea (*D**) în funcție de tensiune, după cum este prezentat în Figura 5.8.

Fotocurentul este generat de o lampă cu Xenon-150 W după cum este descris în secțiunea tehnicii experimentului din capitolul 2, și anume prepararea structurilor pentru fotodetectoare. Astfel, sub iradiere cu lumină UV, cu puterea de 63 mW/cm^2 și 10 V polarizare directă, pentru depunerea prin centrifugare se obține că R = 380 mA·W^{-1} și D* = 2×10^{10} cm×Hz$^{1/2}$W^{-1}, iar pentru metoda de depunere din aerosoli, R = 264 mA·W^{-1} și D* = 9.7×10^9 cm×Hz$^{1/2}$W^{-1}.

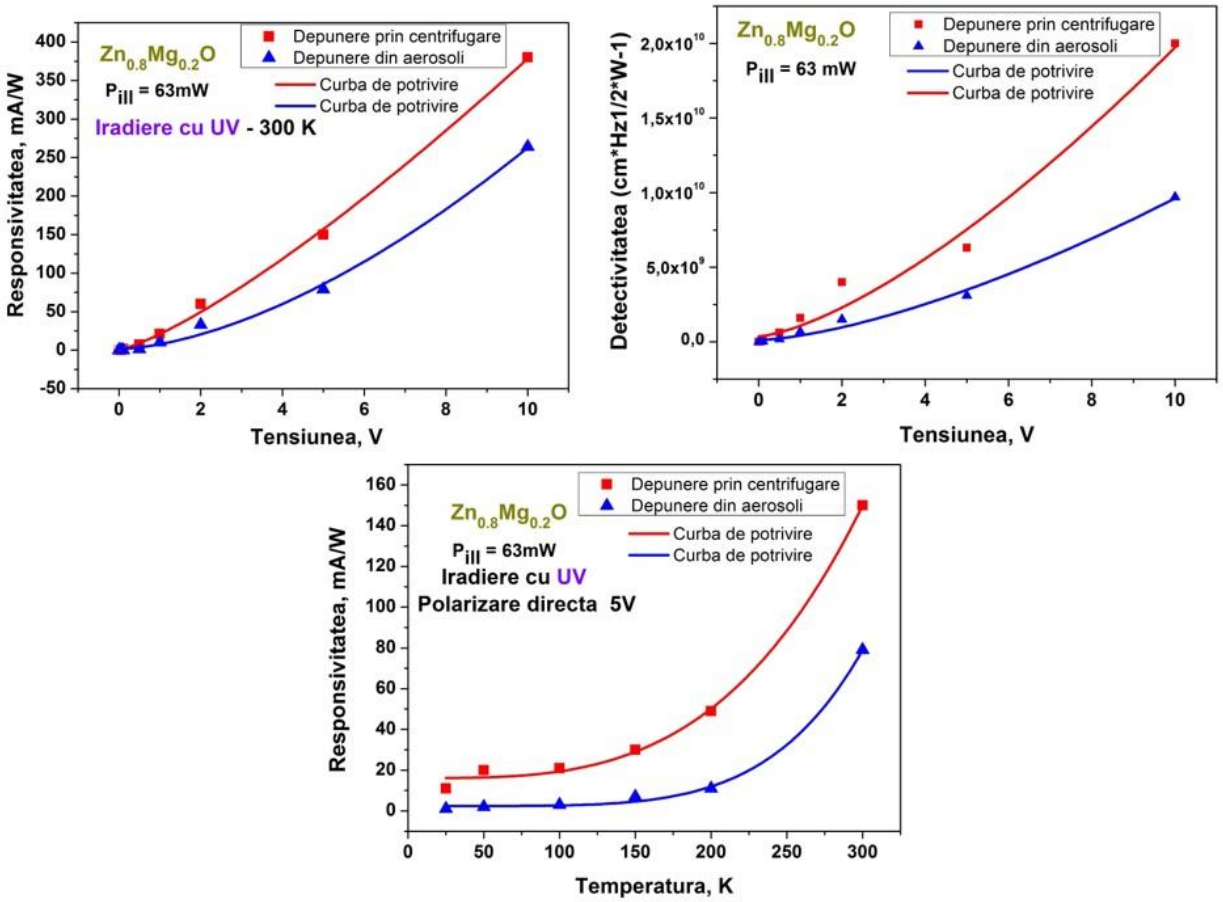


Fig. 5.8. Responsivitatea (*R*) în funcție de tensiune și de temperatură (a,c); Detectivitatea (*D) în funcție de tensiune (b) a filmelor de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de Si**

5.2. Fotodiode cu injecție în baza filmelor oxidice

Oxizii cu banda energetică largă, în special cei în formă nanostructurată, au o gamă largă de aplicații, în special senzori de gaz, pile de combustie, ceramică avansată, senzori chimici, biosenzori, baterii, celule solare, piroelectrice, supercondensatoare, catalizatori și acoperiri anticorozive [126]. În ultimii 10 ani, oxizii cu banda energetică largă au fost utilizați din ce în ce mai mult în producția tranzistorilor în baza filmelor oxidice pentru ecranele plate, datorită mobilității și transparenței lor [127]. O strategie cheie în aceste evoluții se bazează pe utilizarea heterojoncțiulilor [128]. Printre compușii oxidici, ZnO este un important material semiconductor și piezoelectric, care are un potențial ridicat pentru numeroase aplicații, cum ar fi filme conductoare transparente, dispozitive cu emisie de câmp, varistori, traductoare piezoelectrice, rezonatoare și senzori [129]. Ultimul deceniu a fost marcat de o explozie a studiului nanostructurilor de ZnO, ce au o sensibilitate excelentă la gaze [130]. Cu toate acestea, în ciuda eforturilor considerabile de cercetare și a parametrilor pretinși ca fiind ieftini, suprasensibili, extra-

selectivi și ultra-rapizi, după studiile și analizele noastre, niciuna dintre aceste nanostructuri nu a fost implementate în mod semnificativ în producție pentru a demonstra unele perspective pe piață.

S-au depus eforturi semnificative și în cercetarea și studiul oxidului de zinc, ca bază pentru dezvoltarea celulelor solare sensibilizate [131]. Cu toate acestea, un progres real a fost realizat doar prin utilizarea oxidului de zinc (ZnO) ca contacte transparente în diferite tipuri de celule solare [132]. În același timp, există însă și un interes semnificativ pentru senzorii de radiație UV pe bază de ZnO [133-136], iar pentru a controla banda interzisă a materialului și domeniul de sensibilitate spectrală este necesar de obținut soluții solide [106]. Sistemul de aliaje de $Mg_xZn_{1-x}O$ acoperă o gamă spectrală largă de radiație ultravioletă (UV) între benzile interzise directe de la 3.36 eV pentru ZnO, la 7.8 eV pentru MgO la temperatura camerei (300 K) [5,11,106,123]. Cu toate acestea, din cauza structurilor cristaline diferite ale ZnO și MgO, un material monofazic a fost obținut în mod fiabil numai pentru valoarea lui $x = 0 – 0.35$ și 0.65 - 1, în timp ce un material cu fază mixtă se formează cu compoziții intermediare [5, 10]. De asemenea, filme oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 1$) cu dirijarea benzii interzise de la 3.28 la 6.7 eV au fost crescute pe substraturi de safir (0001) prin metoda de împrăștiere Magnetron RF [137]. S-a constatat că banda interzisă a $Mg_xZn_{1-x}O$ crește lent de la 3.28 la 4.45 eV cu un conținut de Mg în intervalul $0 \leq x \leq 0.51$, iar de la 5.55 la 6.7 eV se atestă o creștere bruscă cu un conținut de Mg în intervalul $0.55 \leq x \leq 1$.

Pe de altă parte, au fost obținuți fotodetectori cu joncțiuni p-n pe oxizi ternari de $Mg_xZn_{1-x}O$ de tipul n, depuși pe substraturi de Si de tipul p [5, 123]. Fotodiodele clasice cu heterojoncțiunea p-n funcționează în al treilea cadran al caracteristicilor curent-tensiune (I-U), adică la o polarizare inversă și un curent negativ. Un alt tip de fotodetectori funcționează ca fotodiode cu injecție cu amplificare internă în primul cadran, adică la o polarizare directă și un curent pozitiv [55, 138]. Aceste tipuri de fotodetectoare prezintă o sensibilitate integrată ridicată, astfel că $S_{int} = (3 \times 10^6$ A/W) pentru structura p-Si/n-CdS/n-CdS cu o iluminare de E = 0.1 lux și $S_\lambda = 2.3 \times 10^4$ A/W în condiții de iradiere cu laserul cu $\lambda = 625$ nm și o putere de P = 10 $\mu W/cm^2$ la o tensiune de polarizare de V = 20 V [138]. În studiul ce urmează vom analiza fotodiodele cu injecție în baza oxizilor cu banda energetică largă obținuți pe substraturi de Si.

Pentru dezvoltarea fotodiodelor cu injecție au fost utilizate atât compoziții de 0.2 cât și filme cu valoarea lui *x* de 0.35 și 0.40. La valori mai mari ale lui *x* crește concentrația incluziunilor de MgO în filme, care pot deteriora parametrii fotoelectrici. Caracteristicile curent-tensiune în coordonate liniare a joncțiunii n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si este prezentată în Figura 5.9, de unde s-a calculat coeficientul de redresare al joncțiunii la tensiunea de 1 V.

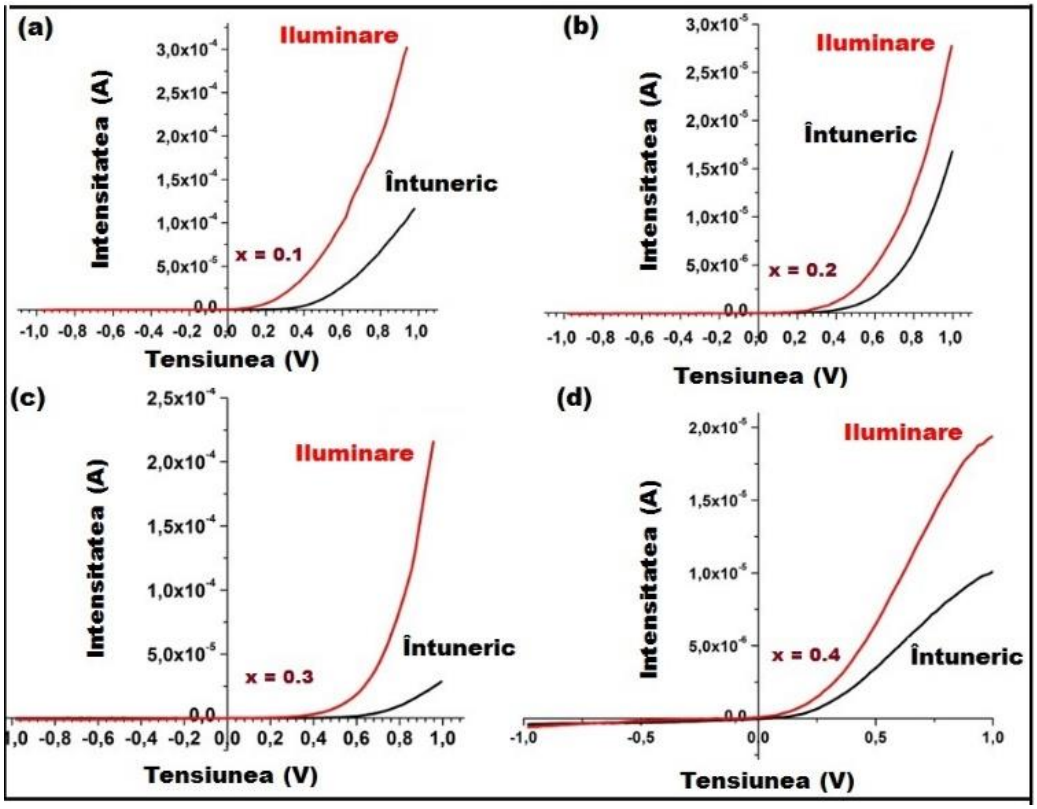


Fig. 5.9. Caracteristica curent-tensiune (I-U) a joncțiunii n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si în coordonate lineare cu valoarea lui x = 0.1 (a), x = 0.2 (b), x = 0.3 (c) și x = 0.4 (d)

Pentru valoarea lui x de 0.1 s-a dovedit a fi egal cu 73 la întuneric și 154 la iluminare cu puterea 100 mW/cm^2 de la simulatorul solar. Pentru valoarea lui x de 0.2 s-a dovedit a fi egal cu 68 la întuneric și 108 la iluminare, pentru x = 0.3 s-a dovedit a fi egal cu 38 la întuneric și 106 la iluminare, iar pentru x = 0.4 este egal cu 30 la întuneric și 100 la iluminare.

Valorile acestor coeficienți pentru patru compoziții ale soluțiilor solide la tensiunea de 1 V sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Valorile coeficienților pentru 4 compoziții ale soluțiilor solide la tensiunea de 1 V

Conținutul de Mg, x	0.1	0.2	0.3	0.4
Coeficientul de redresare la întuneric	73	68	38	30
Coeficientul de redresare la iluminare	154	108	106	100

Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivelor reprezentate pentru polarizare directă în scară dublu-logaritmică pentru filme cu valoarea lui *x* de 0.1, 0.2 și, respectiv, 0.4 sunt prezentate în Figura 5.10 b-d. Caracteristicile curent-tensiune au fost măsurate iluminând proba frontal cu radiația UV la lungimea de undă de 300 nm și puterea optică de 63 mW focalizată pe un spot cu suprafața de 0.125 cm^2.

Se observă că caracteristicile curent-tensiune reprezentate cu axa liniară a tensiunii și axa logaritmică a curentului nu se potrivesc cu formula clasică pentru o joncțiune p-n, $I = I_s[exp\frac{qU}{nkT} - 1]$. Graficul ar trebui să fie o linie dreaptă în astfel de coordonate semilogaritmice. Însă, acest lucru nu este valabil pentru structurile de diode obținute. Dimpotrivă, caracteristicile se potrivesc unei linii drepte în coordonate dublu-logaritmice, așa cum se deduce din Figura 5.10 b-d, ceea ce înseamnă că caracteristica corespunde unei funcții putere $I \infty U^n$, rezultate demonstrate și în referința [139].

Valoarea lui *n* sub iluminare este de aproximativ 2, ceea ce corespunde curentului limitat de sarcina spațială (SCL), în conformitate cu legea Mott-Gurney (MG) [140]. Faptul că heterojoncțiunile investigate funcționează la polarizare directă cu caracteristicile legii Mott-Gurney, în timp ce diodele clasice funcționează la polarizare inversă, demonstrează că heterojoncțiunile elaborate funcționează ca fotodiode cu injecție.

Dispozitive similare au fost demonstrate anterior pe heterostructuri CdS-CdTe [51,53,54], Si-CdS și CdS-CdSTe-ZnCdTe [55].Valoarea lui *n* pentru caracteristicile curentului de întuneric din Figura 5.10, scade de la aproximativ 4 în cazul filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ cu valoarea lui *x* de 0.4, până la aproximativ 3 pentru valoarea lui *x* de 0.2 și la aproximativ 2 pentru valoarea lui *x* de 0.1. Raportul dintre fotocurent și curentul de întuneric la polarizarea de 1 V este în jur de 3 pentru toate valorile lui *x*. Totodată, la polarizarea de 0.1 V, acest raport scade de la aproximativ 100 pentru valoarea lui *x* de 0.1, până la aproximativ 10 pentru valoarea lui *x* de 0.2 și la aproximativ 3 pentru valoarea lui *x* de 0.4. Însă, responsivitatea (*R*) este destul de scăzută la polarizarea de 0.1 V pentru toate valorile lui *x,* fiind în jur de (10-30) $\mu A \cdot W^{-1}$. Responsivitatea este mai mare la polarizarea de 1 V, dar scade de la aproximativ 3 $mA \cdot W^{-1}$ pentru valoarea lui *x* de 0.1, până la aproximativ 2 $mA \cdot W^{-1}$ pentru valoarea lui *x* de 0.2 și la aproximativ 0.1 $mA \cdot W^{-1}$ pentru valoarea lui *x* de 0.4. Parametrii acestor dispozitive sunt în general scăzuți, deoarece raportul dintre fotocurent și curentul de întuneric scade odată cu creșterea tensiunii de polarizare, iar funcționarea dispozitivelor la tensiuni mai mari decât 1 V devine ineficientă.

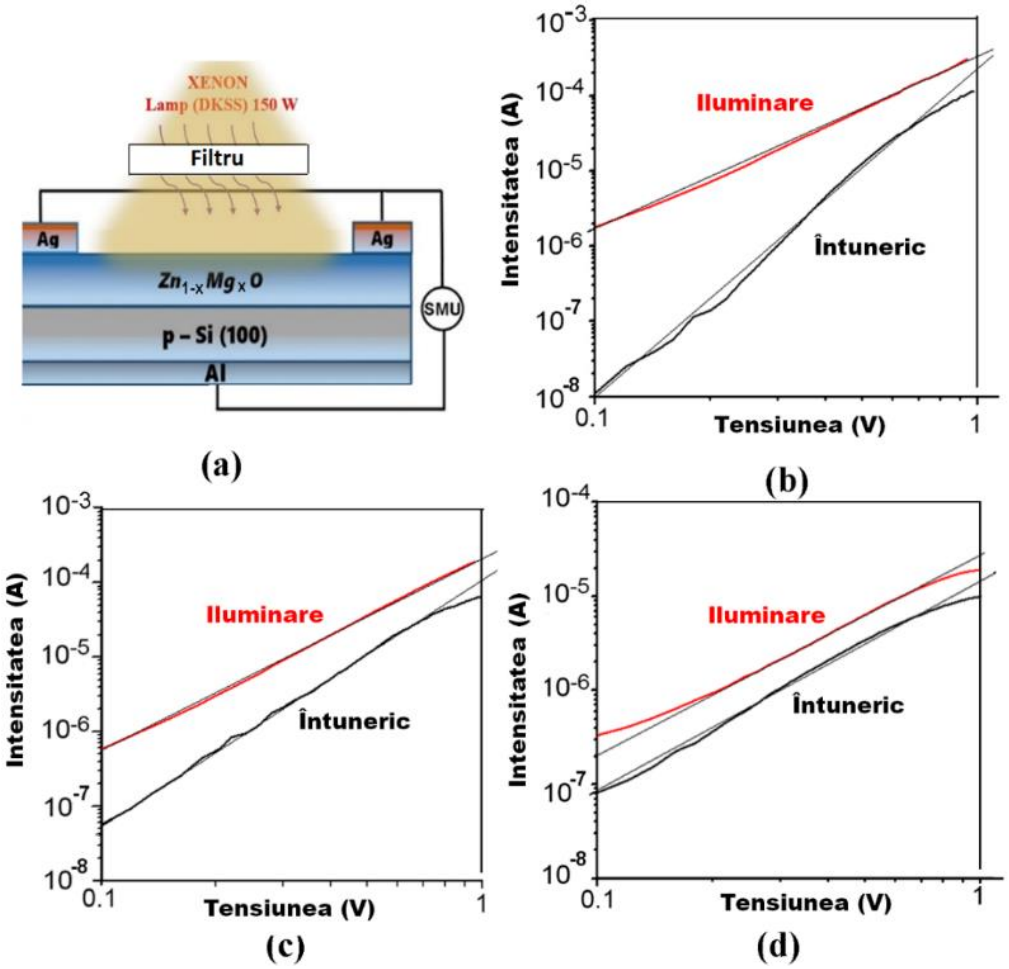


Fig. 5.10. Design-ul fotodiodelor cu heterostructura n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si (a) și caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivelor, fabricate pe filmele obținute prin metoda de centrifugare, reprezentate grafic pentru polarizare directă în scară dublu-logaritmică pentru valorile lui *x* de 0.1 (b), 0.2 (c) și 0.4 (d)

Pentru a depăși acest dezavantaj, a fost propusă o structură de dispozitiv cu două straturi de $Mg_xZn_{1-x}O$ cu valori diferite ale lui *x*, după cum se arată în Figura 5.11 a, unde stratul superior de $Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ cu banda interzisă mai mare joacă rolul de fereastră, acesta fiind un strat transparent pentru radiația UV-B, care protejează stratul de bază (de absorbție) cu compoziția de $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$. Caracteristica curent-tensiune a fotodiodei se potrivește unei linii drepte în coordonate dublu-logaritmice la tensiuni de polarizare de până la 5 V în întuneric, cu un indice al funcției putere *n* de aproximativ 2, în timp ce caracteristica sub iluminare are o formă mai complexă, cu trei segmente care se potrivesc unei linii drepte (Figura 5.11 b). Al doilea segment în intervalul de tensiune de 0.7-2 V are o valoare a indicelui funcției putere *n* mai mare decât 3, ceea ce duce la creșterea raportului dintre fotocurent și curentul de întuneric la polarizări mai mari

de 1 V. Raportul I_{foto}/I_{int} atinge o valoare de 13 la tensiunea de 5 V, ceea ce îmbunătățește parametrii dispozitivului.

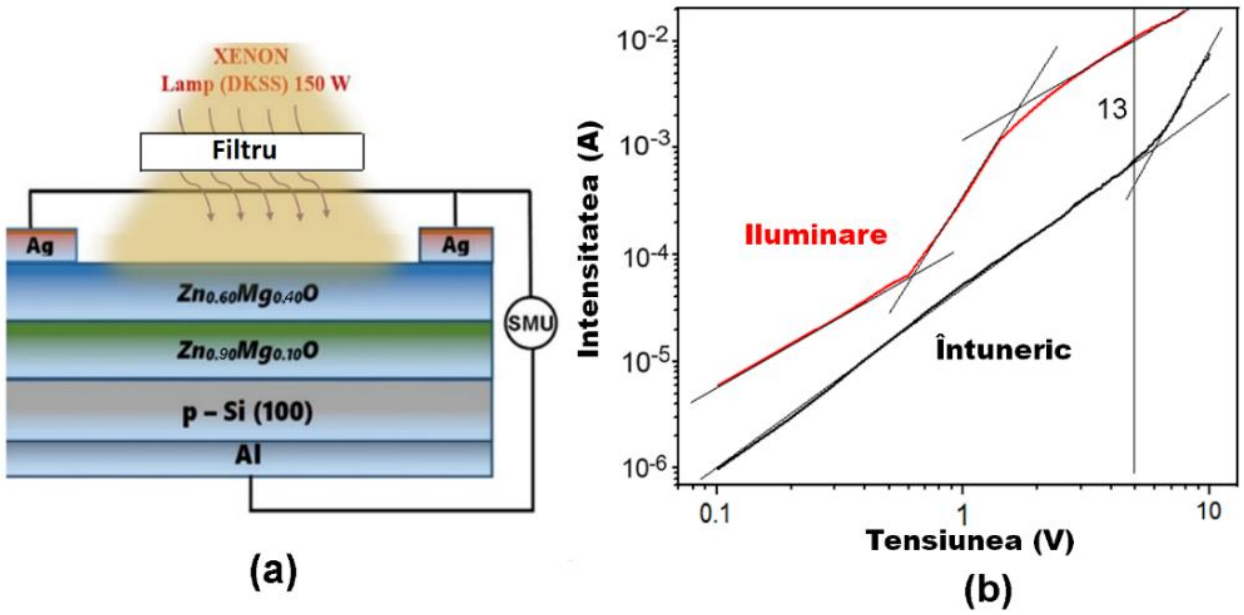


Fig. 5.11. (a) Design-ul unei fotodiode Ag/n-$Zn_{0.60}M_{0.40}O$/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/p-Si/Al. (b) Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului fabricat pe filme crescute prin metoda de centrifugare, reprezentate grafic pentru polarizarea directă în scară dublu-logaritmică

Filmul de $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ joacă rolul de bază a dispozitivului. Din moment ce dioda funcționează la polarizare directă și cea mai mare parte a polarizării este aplicată pe acest film, în joncțiunea p-n se injectează purtători de sarcină minoritari prin intermediul fluxului de curent direct. Un număr echivalent de purtători majoritari circulă către filmul oxidic din contactul superior prin intermediul filmului $Zn_{60}Mg_{40}O$ pentru a compensa sarcina spațială din filmul $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$. La creșterea curentului de injecție, concentrația purtătorilor de neechilibru depășește semnificativ concentrația purtătorilor de echilibru, iar purtătorii de neechilibru determină conductivitatea din regiunea de bază. Polarizarea aplicată este distribuită între joncțiunea p-n și regiunea de bază, adică pe filmul $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$. Deoarece rezistența regiunii de bază scade ca urmare a injecției, porțiunea de tensiune de polarizare pe joncțiunea p-n crește, ceea ce duce la creșterea injecției în regiunea de bază și la o scădere suplimentară a rezistenței acesteia. O redistribuire similară a tensiunii de polarizare aplicate are loc în cazul iluminării. Prin urmare, se produce un efect de amplificare intrinsecă prin injecție a fotocurentului primar. Pe de altă parte, în filmul superior de $Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ de asemenea are loc generarea de fotopurtători, ceea ce are un

impact semnificativ asupra caracteristicii curent-tensiune sub iluminare. Aceasta în cele din urmă, duce la o creștere a indicelui funcției putere *n* la tensiuni mai mari de 0.7 V, îmbunătățind astfel raportul $I_{foto}/I_{înt}$ în comparație cu dispozitivele cu un singur strat de $Mg_xZn_{1-x}O$. În afară de aceasta, filmul superior $Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$, îmbunătățește selectivitatea dispozitivului la radiația UV.

Ulterior s-a demonstrat că caracteristicile curent-tensiune sunt chiar mai avantajoase pentru un dispozitiv cu valoarea lui *x* de 0.35 în loc de 0.40 în filmul superior de $Mg_xZn_{1-x}O$ și valoarea lui *x* de 0.15 în loc de 0.10 în filmul inferior, așa cum este ilustrat în Figura 5.12. Purtătorii de sarcină generați de lumina incidentă sunt divizați de câmpul electric intern al p-n joncțiunii. Fluxul de electroni este direcționat spre regiunea *n*, iar al golurilor - spre regiunea *p* a p-n-joncțiunii, ajungând în rezultat la contactul ohmic sau la barieră. Gradientul benzii interzise format în structura Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al favorizează mișcarea purtătorilor de sarcină ca urmare a câmpului electric intern rezultat din gradientul compoziţiei oxidului ternar, iar maximul de sensibilitate al fotoreceptorului este stabilit de compoziţia stratului absorbant. Raportul $I_{foto}/I_{înt}$ atinge o valoare de 36 la tensiunea de 5 V pentru o astfel de structură de dispozitiv. Grosimea filmului de absorbție a fost de 300 nm, iar cel a ferestrei transparente aproximativ de 160 nm. Dispozitivul cu structura din Figura 5.12, a fost testat atât pentru tensiuni la polarizare directă cât și inversă.

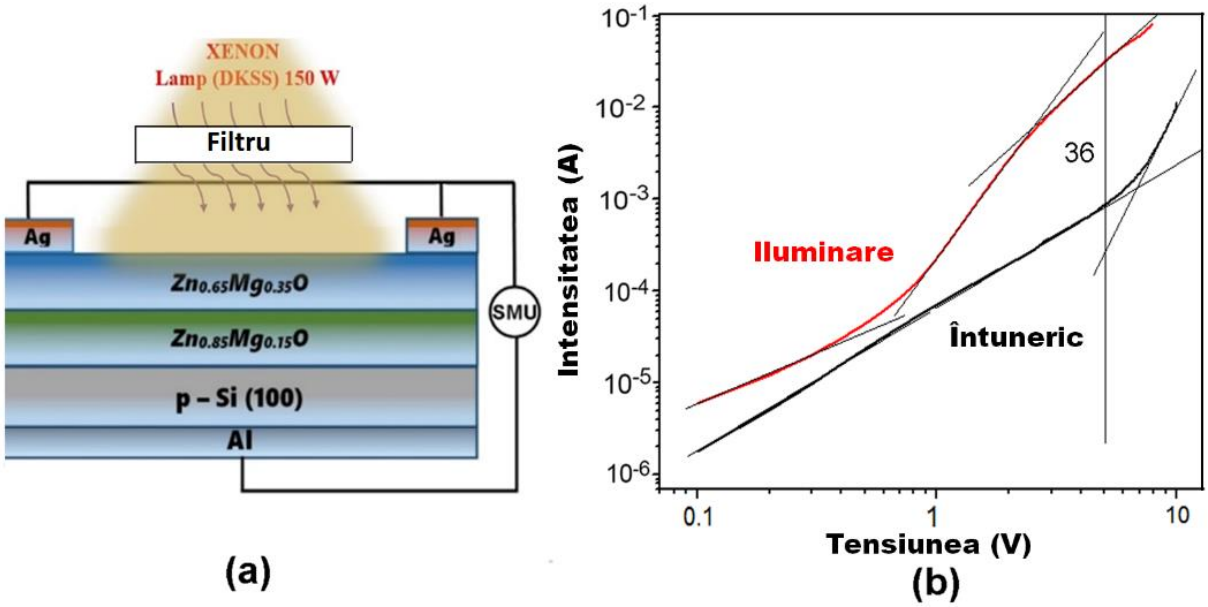


Fig. 5.12. (a) Design-ul unei fotodiode Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al. (b) Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului fabricat pe filme crescute prin depunere din aerosoli, reprezentate pentru polarizarea directă în scară dublu-logaritmică

Caracteristicile curent-tensiune (I-U) ale heterojoncțiuni Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al în diferite coordonate sunt prezentate în Figura 5.13. Doar un segment îngust al curbei măsurate sub iluminare poate fi aproximat printr-o linie dreaptă în coordonate semilogaritmice. În afară de aceasta, spre deosebire de o joncțiune p-n clasică, care funcționează ca fotodetector numai la polarizare inversă, heterojoncțiunea investigată funcționează ca fotodetector atât la tensiuni de polarizare directă, cât și inversă, după cum se deduce din Figura 5.13 c și 5.13 d.

Valoarea lui *n* este de aproximativ 2-3 la polarizare directă, iar la tensiuni de polarizare inversă, valoarea parametrului *n* variază de la 1 la 2 atât în întuneric, cât și sub iradiere cu lumină UV. Raportul dintre fotocurent și curentul de întuneric crește de la 2 la 36 odată cu creșterea polarizării directe de la 0.6 V la 5 V, în timp ce acest raport este egal cu 23 pentru polarizarea inversă la -5 V, adică sensibilitatea fotodetectorului este de 1.5 ori mai ridicată la polarizarea directă în comparație cu cea inversă. Parametrii fotodetectorului la diferite polarizări sunt prezentați în Tabelul 5.2.

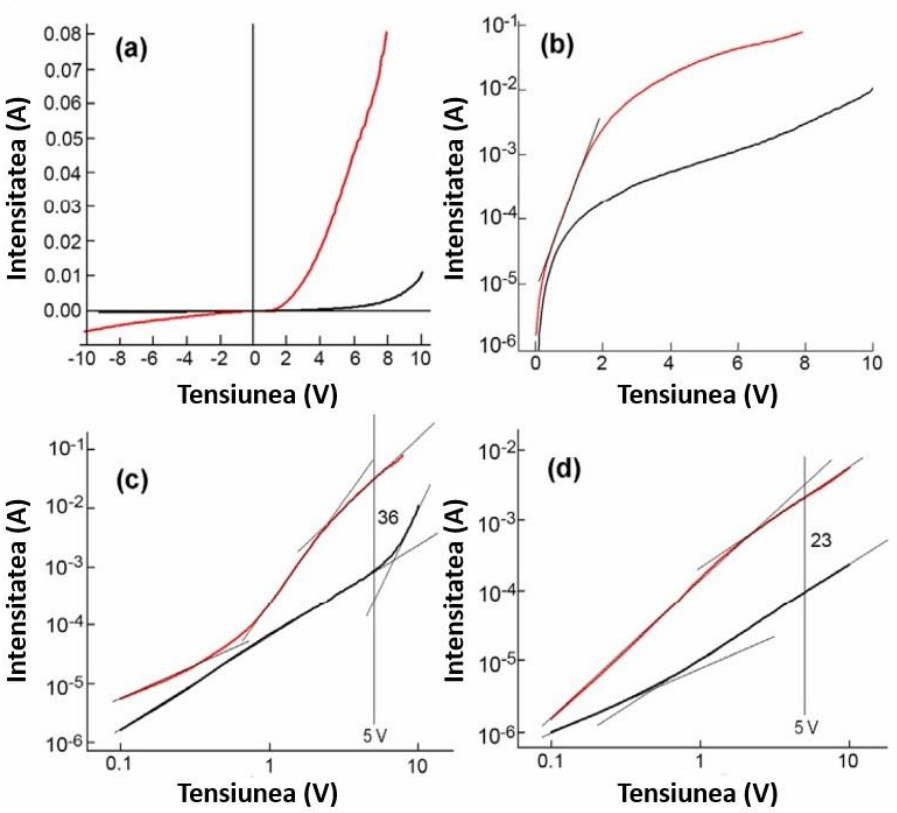


Fig. 5.13. Caracteristicile curent-tensiune în întuneric (linia neagră) și sub iluminare UV (linia roșie) pentru structura Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al prezentate în coordonate liniare (a), semilogaritmice (b) și dublu-logaritmice (c,d) la tensiuni de polarizare directă (b,c) și inversă (d)

Tabelul 5.2. Parametrii fotodetectorului la polarizare directă și inversă a structurii Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al

Tensiunea de polarizare	Responsivitatea (R)	Detectivitatea (D^*)
Inversă -5V	35 mA·W^{-1}	2x10^9 cm·$Hz^{1/2}$·W^{-1}
Directă 5V	460 mA·W^{-1}	1x10^{10} cm·$Hz^{1/2}$·W^{-1}

În afară de crearea unei diagrame de benzi complexe, așa cum se arată în Figura 5.15, stratul superior $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ cu bandă interzisă mai largă joacă de asemenea rol de fereastră, care protejează stratul de absorbție UV cu compoziția de $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ și reduce densitatea stărilor de suprafață, la fel ca și în cazul structurii n-$Zn_{0.60}M_{0.40}O$/n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/p-Si. Un astfel de design îmbunătățește considerabil selectivitatea fotodetectorului, care nu este sensibil la radiația infraroșie (IR), dar foarte selectiv la radiația UV. Banda interzisă a substratului de Si și afinitatea electronică a acestuia sunt de 1.12 eV și, respectiv, 4.05 eV [141]. Valoarea afinității electronice raportată anterior în literatură a oxidului de zinc (ZnO) este cuprinsă între 4.0 eV și 4.55 eV [142,143], pe când ce cea mai primită valoare este de 4.35 eV [144]. Afinitatea electronică a soluțiilor de $Mg_xZn_{1-x}O$ scade odată cu creșterea valorii lui *x* după cum este reprezentat în Figura 5.14.

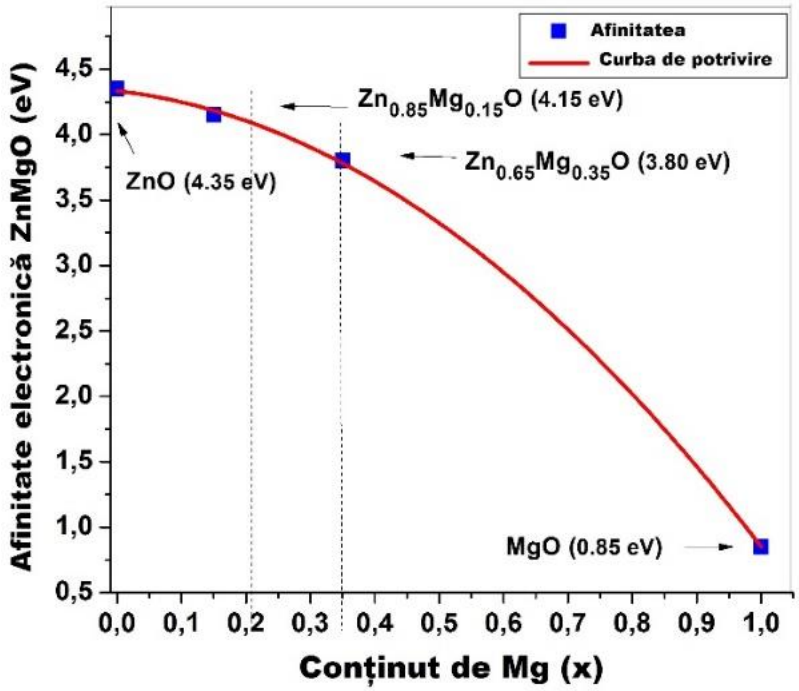


Fig. 5.14. Afinitatea electronică în sistemul $Mg_xZn_{1-x}O$ cu diferite concentrații de Mg crescute pe substraturi de Si

Diagrama benzilor energetice ale heterojoncțiunii Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al este reprezentată în Figura 5.15 [139]. Aceasta s-a construit, ținând cont de valorile cunoscute în literatura științifică pentru benzile interzise și afinitățile Si și ZnO, precum și decalajul benzii de conducție (DBC) și decalajul benzii de valență (DBV) calculat în baza teoriei funcționale a densității, în cadrul metodei LMTO (linear muffin-tin orbital) [107]. S-a determinat că decalajul benzii de conducție (DBC) și decalajul benzii de valență (DBV) cresc odată cu creșterea conținutului de Mg (*x*) ca 1.57x și, respectiv, -0.79x, adică raportul de decalaj al benzilor (DBC:DBV) este de aproximativ 2. Valorile determinate experimental ale raportului (DBC:DBV) variază între 3:2 și 7:3 [145], sau între 1.5 și 2 [146]. La o concentrație de Mg de 15 %, DBC (DBV) calculat este de 0.22 eV (0.11 eV) [137], în timp ce datele măsurate experimental sunt de 0.16 eV (0.09 eV) [146], sau de 0.18 eV (0.13 eV) [147].

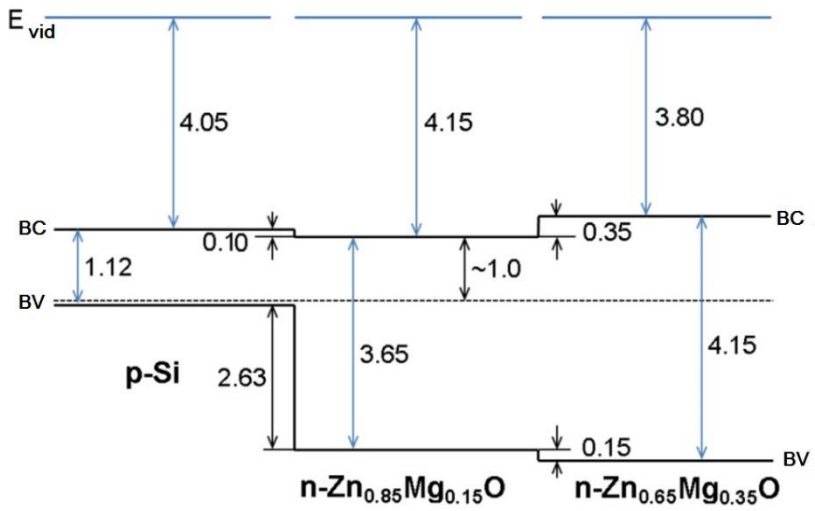


Fig. 5.15. Diagrama benzilor de energie ale dispozitivului cu heterojoncțiune Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al în condiții de echilibru termic

Cu o valoare a decalajului benzii de conducție (DBC) de 0.2 eV și o afinitate electronică de 4.35 eV pentru ZnO, se poate deduce valoarea de 4.15 eV pentru afinitatea electronică a $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$. Valoarea calculată a (DBC) pentru $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ este de 0.55 eV [139]. Cu această valoare, afinitatea electronică pentru $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ este estimată a fi de 3.80 eV.

5.3. Dependența marginii de absorbție optică de compoziția filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ și parametrii fotodetectoarelor în baza lor

Filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ pregătite atât prin metoda de centrifugare, cât și prin depunere din aerosoli s-au dovedit a fi foarte transparente, cu un nivel de transparență mai mare de 80 % de la

domeniul spectral vizibil până la domeniul UV, inclusiv. Spectrele de transmisie optică a filmelor oxidice de ZnO și MgZnO crescute pe cuarț sunt comparate în Figura 5.16, în funcție de energia fotonilor. Transparența filmului cu concentrația mai mare de Mg a fost de aproximativ 85 % pentru valoarea lui *x* de 0.4. Lungimea de undă a marginii de absorbție pentru ZnO este de aproximativ 368 nm, iar prin adăugarea unei concentrații mai mari de Mg, se obține deplasarea spectrului de absorbție optică până la 288 nm, atunci când valoarea lui *x* este 0.4.

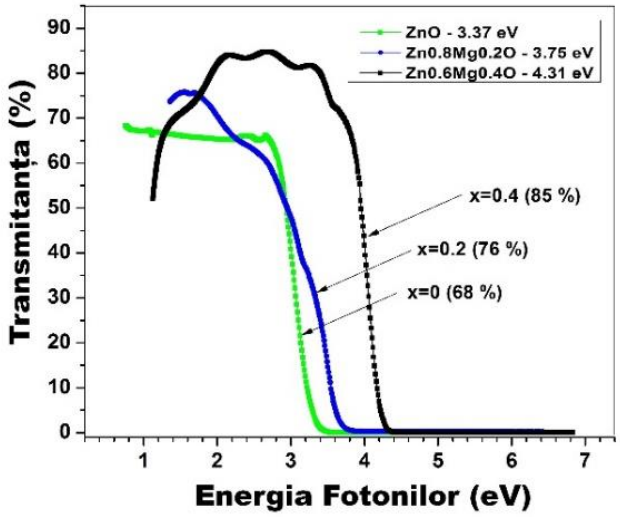


Fig. 5.16. Analiza spectrului de transmisie optică a filmelor de ZnO și $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de cuarț

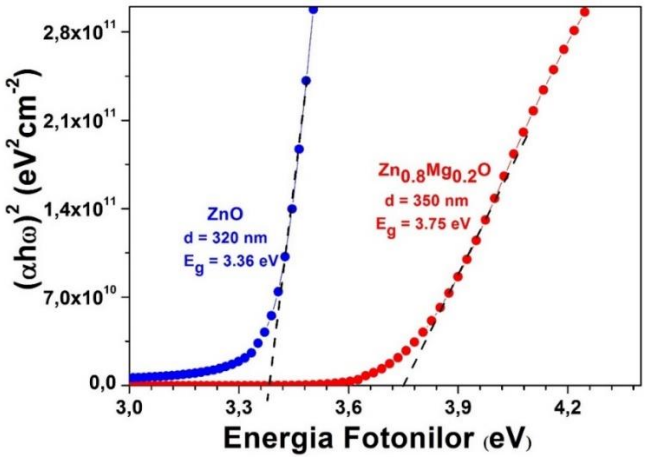


Fig.5.17. Benzile interzise ale filmelor oxidice de ZnO și $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ crescute pe substraturi de cuarț prin metoda de depunere din aerosoli

Banda energetică a filmelor de MgZnO crește odată cu creșterea concentrației de Mg. În conformitate cu formula lui Tauc [148], benzile optice interzise ale filmelor au fost determinate

din punctul de intersecție a segmentului liniar al funcției $(\alpha h\upsilon)^2$ cu axa absciselor așa cum este prezentat în Figura 5.17 și 5.18 [149,150]. Din spectrele de transmisie optică a fost determinată valoarea benzii interzise (E_g) utilizând ecuația (5.1):

$$(ah\upsilon)^2 = B(h\upsilon - E_g) \tag{5.1}$$

unde, α este coeficientul de absorbție, $h\upsilon$ corespunde energiei fotonice, B este o constantă, iar factorul
exponențial 2 corespunde tranzițiilor optice directe permise, ce pot fi atribuite către semiconductorii din familia ZnO [151]. Valoarea benzii interzise pentru filmele de ZnO este de 3.36 eV, iar pentru filmele MgZnO crescute din aerosoli pentru o concentrație de 20 % at. de acetat de magneziu în soluția precursoare este de 3.76 eV. Deplasarea benzii interzise poate fi foarte bine observată în Figura 5.17. Abaterea curbelor de la dependența liniară la o valoare mai mică a coeficientului de absorbție poate fi explicată ținând cont de fluctuațiile locale de compoziție și de incluziunile fazei cubice (rock salt) în faza hexagonală (wurtzite), ceea ce duce la formarea unor "cozi de bandă" adânci în banda interzisă [35].

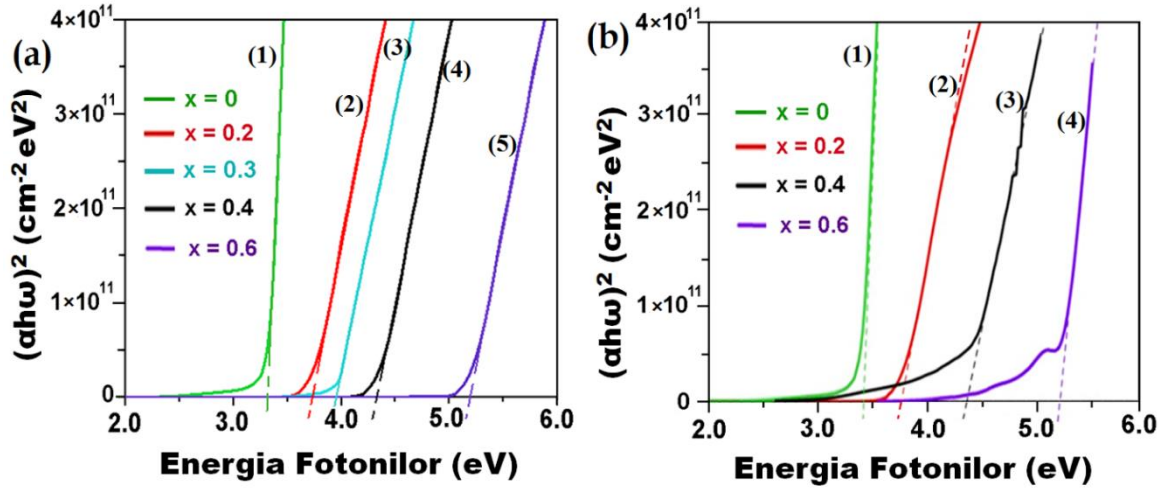


Fig. 5.18. Graficul Tauc al spectrelor de absorbție optică măsurate la temperatura camerei (300 K) pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de cuarț prin metoda de centrifugare (a) și prin depunere din aerosoli (b)

Din Figura 5.18 rezultă o bandă interzisă directă de 3.37 eV pentru ZnO (1). Benzi interzise precum 3.75 eV, 4.02 eV și 4.35 eV sunt estimate pentru valoarea lui *x* de 0.2 (2), 0.3 (3) și, respectiv, 0.4 Mg (4). Banda interzisă crește până la 5.2 eV odată cu creșterea valorii lui *x* până la 0.6 (5). De

aici se poate observa că intervalul de sensibilitate al filmelor poate fi reglat de la UV - A la UV - C prin schimbarea valorii lui *x* de la 0.00 la 0.60. Presupunem că filmul cu valoarea lui *x* de 0.6 are o structură cristalină wurtzite cu unele incluziuni de MgO ce provin din faza cubică (rock salt), iar la concentrații mai mari de Mg (0.8) structura cristalină tinde a fi mixtă din considerente că în experimentele noastre curba din graficul Tauc ocupa poziția între valorile lui *x* = 0.4 - 0.6. În Tabelul 5.3 sunt prezentate valorile benzilor interzise atât pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda depunerii din aerosol (DA), cât și celea obținute prin metoda de centrifugare (MC) în comparație cu datele din literatură. În Figura 5.19 este prezentată banda interzisă optică dedusă din graficul Tauc în funcție de conținutul de Mg din filme (*x*). Datele obținute sunt comparate cu datele raportate anterior în literatura de specialitate pentru filmele obținute prin PLD [12,152].

Tabelul 5.3. Valorile benzilor interzise ale filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin metoda depunerii din aerosol (DA) și metoda de centrifugare (MC) în comparație cu datele din literatură

Compoziția filmului (*x*)	Poziția benzii interzise(nm) DA/MC	Energia benzii interzise (eV) DA/MC/[b]	Concentrația Mg din (soluția precursoare) (%)	Concentrația Mg (EDX) (%) DA/MC
ZnO	~ 366 / 372	3.34 / 3.37 / 3.35	0.0	0.0 / 0.0
$Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$	~ 330 / 335	3.78 / 3.70 / 3.80	0.2	10.25 / 10.65
$Zn_{0.7}Mg_{0.3}O$	~ 308 / 311	4.07 / 3.98 / 4.10	0.3	15.69 / 15.24
$Zn_{0.6}Mg_{0.4}O$	~ 285 / 288	4.35 / 4.31 / 4.40	0.4	20.57 / 20.11
$Zn_{0.4}Mg_{0.6}O$	~ 238 / 247	5.2 / 5.02 / 5.55	0.6	30.28 / 30.93

[b] din literatură [15,35,102]

Datele experimentale sunt, de asemenea, ajustate la ecuația standard de arcuire, corespunzătoare fazei cubice (rock salt) (curba superioară) și fazei wurtzite (curba inferioară). Conform referinței [152], banda interzisă se potrivește cu faza wurtzite până la valoarea lui *x* de 0.27 și cu faza cubică de la valoarea lui *x* de 0.4. Pe de altă parte, calculele noastre arată că banda interzisă a filmelor pregătite atât prin metoda de centrifugare, cât și prin depunere din aerosoli se potrivesc cu curba corespunzătoare fazei wurtzite până la valoarea lui *x* de 0.6. Aceste date demonstrează că, în ciuda faptului că filmele reprezintă un amestec de faze wurtzite și cubice la valori ale lui *x* mai mari de 0.4, așa cum indică datele din analiza XRD, faza wurtzite este predominantă și determină banda optică interzisă a filmelor cu valoarea lui *x* de până la 0.6.

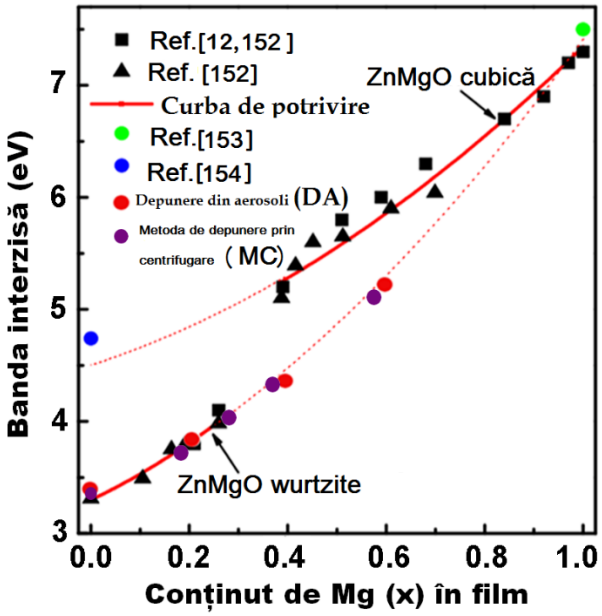


Fig. 5.19. Dependența benzii interzise de conținutul de Mg în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute pe substraturi de cuarț prin metoda de centrifugare (MC) (punctele violete) și prin depunerea din aerosoli (DA) (punctele roșii)

Această observație dovedește posibilitatea extinderii benzii interzise a filmelor de MgZnO de tip wurtzite obținute prin metoda de centrifugare sau prin depunere din aerosoli spre lungimi de unde scurte. Până în prezent, banda interzisă de 4.55 eV a unui film de $Mg_xZn_{1-x}O$ de tip wurtzite cu valoarea lui *x* de 0.55 a fost obținută prin metoda de creștere MBE pe substrat de Al_2O_3, folosind un strat tampon cvasi-omogen de $Mg_{0.17}Zn_{0.83}O$. Acest strat tampon a fost aplicat pentru a acomoda o serie de discrepanțe structurale și, prin urmare, pentru a evita separarea fazelor într-un film cu conținut ridicat de Mg [155,156].

Cei mai importanți parametri pentru perceperea performanței fotodetectorului sunt (Responsivitatea și Detectivitatea) care au fost calculați pe baza datelor experimentale în conformitate cu formulele (5.2) și, respectiv, (5.3) [157]:

$$R = \frac{I_{ilum} - I_{\hat{i}nt}}{P_{ill}} \quad (5.2),$$

$$D^* = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{2eI_{\hat{i}nt}}} \quad (5.3),$$

unde I_{ilum} este curentul la iluminare, $I_{înt}$ este curentul de întuneric, P_{ill} este puterea de iluminare (63 mW), A este suprafața activă a fotodetectorului (0.125 cm^2) și e este sarcina electrică elementară. De notat că puterea incidentă este exprimată, de obicei, în W/cm^2, iar fotocurentul în A/cm^2. Parametrii fotodetectoarelor pregătite sunt rezumați în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Parametrii fotodetectoarelor în baza filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ la polarizare directă pentru domeniul UV

Proiectarea structurii fotodetectorului	Responsivitatea (R), $mA \cdot W^{-1}$	Detectivitatea (D*), $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$
$Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/Si$	3.0	2.0×10^8
$Zn_{0.8}Mg_{0.2}O/Si$	2.2	1.8×10^8
$Zn_{0.6}Mg_{0.4}O/Si$	0.1	2.0×10^7
$Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/Zn_{0.6}Mg_{0.4}O/Si$	150	3.5×10^9
$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O/Zn_{0.65}Mg_{0.35}O/Si$	460	1.0×10^{10}

După cum s-a discutat în paragraful precedent, precum că design-ul fotodiodelor cu două straturi de $Mg_xZn_{1-x}O$ îmbunătățește selectivitatea dispozitivelor, în Figura 5.20 este prezentată relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K cu iradiere la diferite lungimi de undă pentru diferite fotodetectoare.

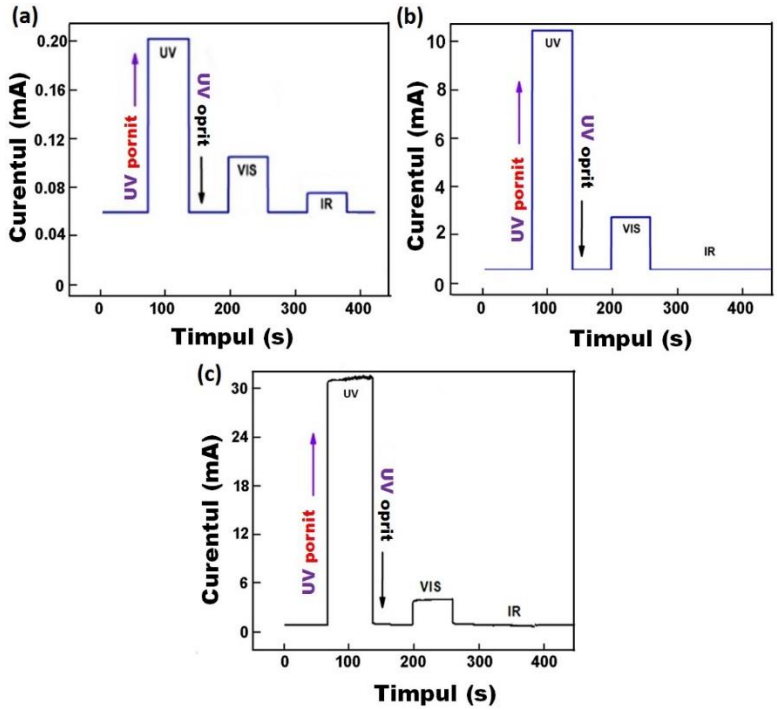


Fig. 5.20. Relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K cu iradiere la diferite lungimi de undă pentru un fotodetector cu un film de $Zn_{0.80}Mg_{0.20}O$ (a), un fotodetector multistrat n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/n-$Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ (b) și un fotodetector multistrat n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ /n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ (c) crescute pe substraturi de Si

În consecință, se poate observa că dispozitivele confecționate din două joncțiuni nu sunt sensibile la radiația infraroșie (IR), spre deosebire de dispozitivele cu o singură joncțiune de $Mg_xZn_{1-x}O$. Dispozitivul bazat pe filmele n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ este de 8 ori mai sensibil la radiația UV în comparație cu radiația vizibilă, în timp ce acest raport este de 4 pentru dispozitivul cu filmele n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/n-$Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ și de aproximativ 2.5 pentru dispozitivul cu un singur film $Zn_{0.80}Mg_{0.20}O$.

5.4. Dependența marginii de absorbție optică de compoziția filmelor $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ și parametrii fotodetectoarelor în baza lor

Pe lângă oxidul de zinc (ZnO), care are o importanță majoră în dezvoltarea aplicațiilor optoelectronice, în special pentru obținerea materialelor cu banda energetică largă prin adăugarea unui conținut de Mg în soluția precursoare [139,146,147,153], oxidul de indiu (In_2O_3) și galiu (Ga_2O_3), de asemenea, sunt materiale funcționale atractive pentru aplicații optoelectronice, senzori de gaz și oxizi conductori transparenți [67,68,120]. Aplicațiile aliajelor de $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ în electronica transparentă au fost discutate în legătură cu diferitele faze cristalografice ale acestora [56, 58 - 61]. Analiza spectrelor de absorbție optică în coordonatele $(\alpha h\upsilon)^2 = f(h\upsilon)$ este prezentată în Figura 5.21 a.

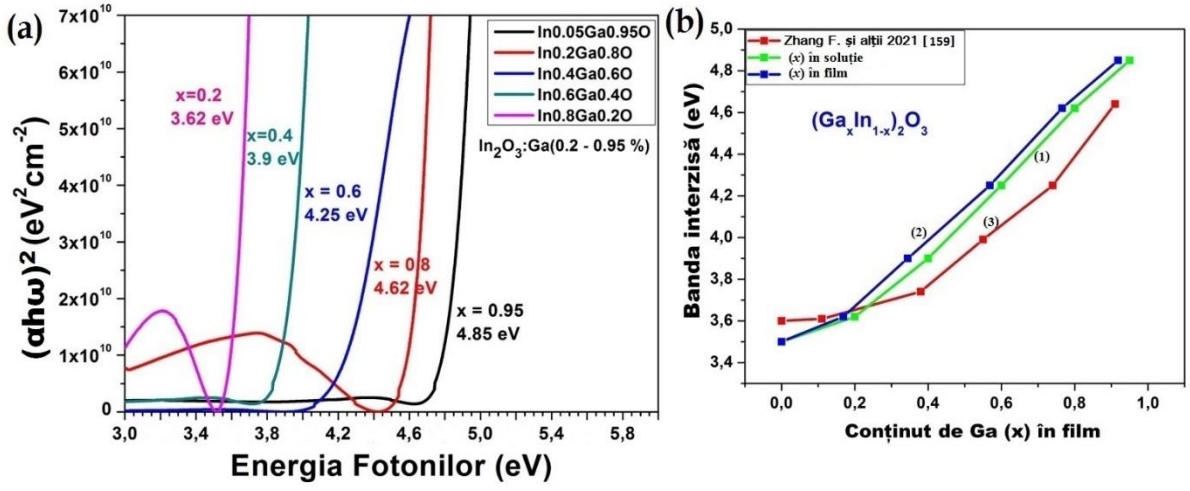


Fig. 5.21. (a) Analiza spectrelor de absorbție optică ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de cuarț; (b) Dependența benzii interzise dedusă din datele de absorbție optică de compoziția chimică a soluțiilor precursoare (1) și compoziția chimică a filmelor măsurate prin EDX (2) în comparație cu datele din literatură (3)

Banda interzisă optică dedusă din graficul Tauc în funcție de compoziția chimică a soluțiilor precursoare precum și a compoziției chimice a filmelor măsurate prin EDX este reprezentată în Figura 5.21 b. Banda energetică crește de la 3.62 eV până la 4.85 eV odată cu creșterea valorii lui *x* de la 0.2 până la 0.95. Faptul că valoarea benzii interzise în filmele produse prin depunerea din aerosoli la conținutul maxim de Ga se apropie de valoarea 4.9 eV, considerată pentru β-Ga_2O_3 pur [158], susține că filmul este compus în mare parte din cristalite de β-Ga_2O_3, la valoarea lui *x* de 0.95, în ciuda faptului că unele cristalite cu structură cubică ce provine de la oxidul In_2O_3 sunt prezente în film. După cum se arată în Figura 5.21 b, valoarea benzii interzise în filmele crescute prin depunerea din aerosoli este puțin mai mare decât valoarea observată în filmele crescute prin împrăștiere magnetron [159], aceasta fiind de 4.85 eV și 4.65 eV respectiv.

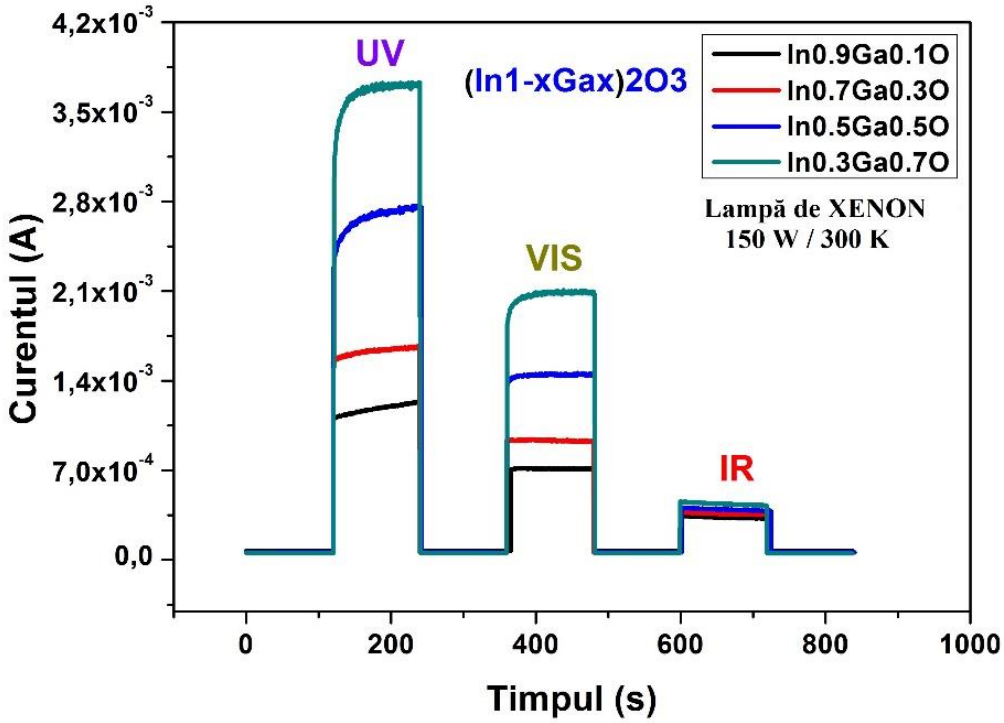


Fig. 5.22. Fotocurentul filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli cu conținut diferit de Ga

Analizând fotosensibilitatea filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ reprezentată în Figura 5.22, se poate observa că filmele sunt sensibile în domeniul spectral vizibil - UV și foarte puțin în infraroșu, cu cea mai mare sensibilitate în regiunea UV. În timp ce sensibilitatea în regiunea infraroșie a lungimii de undă se modifică nesemnificativ odată cu creșterea conținutului de Ga, fotocurentul crește brusc pentru regiunea radiației UV odată cu creșterea conținutului de Ga de la 0.1 până la 0.7, demonstrând astfel perspectivele acestor filme pentru detectarea radiației UV.

Parametrii fotodetectoarelor în baza filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ pentru domeniul UV sunt reprezentați în Tabelul 5.5. Aici putem remarca faptul că odată cu creșterea conținutului de Ga în filmele oxidice de In_2O_3, se mărește responsivitatea aproximativ de 3 ori de la 18 $mA \cdot W^{-1}$ pentru valoarea lui *x* de 0.1, până 58 $mA \cdot W^{-1}$ pentru valoarea lui *x* de 0.7. Totodată, relaxarea fotocurentului în probele obținute demonstrează existența a două componente de relaxare a fotocurentului: una rapidă și alta de lungă durată. Componenta lentă are un timp de relaxare de 80 de secunde, iar timpul de reacție si de relaxare a fotocurentului determinat de componenta rapidă este de 370 ms.

Tabelul 5.5. Parametrii fotodetectoarelor în baza filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ pentru domeniul UV

Proiectarea structurii fotodetectorului	Responsivitatea (R), $mA \cdot W^{-1}$	Detectivitatea (D*), $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$
$In_{0.9}Ga_{0.1}O$/Si	18	1.3×10^7
$In_{0.7}Ga_{0.3}O$/Si	24	1.9×10^7
$In_{0.5}Ga_{0.5}O$/Si	42	3.4×10^7
$In_{0.3}Ga_{0.7}O$/Si	58	4.8×10^7

5.5. Concluzii la capitolul 5

1. Filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute atât prin metoda de centrifugare, cât și prin depunere din aerosoli s-au dovedit a fi transparente, cu un nivel de transmisie optică mai mare decât 80 % în diapazonul spectral de la domeniul vizibil până la domeniul UV. Faza wurtzite este predominantă și determină banda interzisă a filmelor cu valoarea lui *x* de până la 0.6, ceea ce oferă posibilitatea extinderii benzii interzise a filmelor MgZnO de tip wurtzite.
2. În domeniul UV s-a observat că filmele obținute prin metoda de centrifugare posedă o relaxare de lungă durată a fotoconductibilității, în timp ce probele obținute prin depunere din aerosoli demonstrează un fotorăspuns mai rapid, atât la temperaturi scăzute (25 K), cât și la temperatura camerei (300 K). Totodată, fotosensibilitatea filmelor pregătite prin centrifugare este mai mare, decât a celor obținute prin depunere din aerosoli.
3. Parametrii fotodetectoarelor în configurația MSM cu suprafața activă a fotodetectrului de 310 x 290 μm^2 și contacte interdigitale de 10 μm obținute pe filme oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ crescute prin centrifugare ($R = 380\ mA \cdot W^{-1}$ și $D^* = 2 \times 10^{10}\ cm \times Hz^{1/2}W^{-1}$) s-au dovedit a fi mai ridicați decât pentru filmele crescute din aerosoli ($R = 264\ mA \cdot W^{-1}$ și $D^* = 9.7 \times 10^9\ cm \times Hz^{1/2}W^{-1}$).
4. S-a demonstrat funcționarea fotodiodelor cu heterostructura n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si la polarizarea directă în regim de fotodiodă cu injecție, însă diapazonul de funcționare al

dispozitivelor cu un singur strat de $Mg_xZn_{1-x}O$ este limitat până la polarizarea de 1 V, deoarece raportul dintre fotocurent și curentul de întuneric descrește odată cu creșterea tensiunii de polarizare directă.

5. Design-ul fotodiodelor cu două straturi de $Mg_xZn_{1-x}O$, unul dintre care joacă rolul de fereastră, iar al doilea este strat de absorbție, lărgește considerabil diapazonul de funcționare la polarizare directă de la 1 V până la 10 V, datorită posibilităților de modelare a indicelui funcției putere în caracteristicile curent-tensiune la iluminare, ceea ce rezultă în creșterea cu două ordine de mărime a responsivității și detectivității dispozitivului, totodată îmbunătățind și selectivitatea la radiația UV. Valorile atinse ale parametrilor pentru un astfel de dispozitiv $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O/Zn_{0.65}Mg_{0.35}O/Si$ sunt R = 460 $mA \cdot W^{-1}$ și D* = 1×10^{10} $cm \times Hz^{1/2}W^{-1}$.
6. Valorile parametrilor de responsivitate și detectivitate ale fotodetectorului cu heterojoncțiune $Ag/n\text{-}Zn_{0.65}Mg_{0.35}O/n\text{-}Zn_{0.85}Mg_{0.15}O/p\text{-}Si/Al$ sunt cu un ordin de mărime mai ridicați la polarizare directă, decât la polarizare inversă.
7. Filmele de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ depuse din aerosoli s-au dovedit a fi sensibile în domeniul spectral vizibil – UV, cu cea mai mare sensibilitate în regiunea UV, iar banda interzisă a materialului se modifică de la 3.62 eV (x = 0.2) până la 4.85 eV (x = 0.95). Odată cu creșterea conținutului de Ga în filmele oxidice de In_2O_3 până la valoarea lui x de 0.7 responsivitatea fotodetectoarelor crește până 58 $mA \cdot W^{-1}$.

CONCLUZII GENERALE

1. Au fost elaborate și optimizate condițiile tehnologice de obținere a oxizilor de $Mg_xZn_{1-x}O$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu compoziție și morfologie dirijată cu banda energetică largă, prin metode cost-efective, precum depunerea din aerosoli și depunerea prin centrifugare cu proprietăți morfologice, optice și fotoelectrice reproductibile. (*Subcapitolul 3.1 și 4.1*).
2. Condițiile optime în obținerea filmelor de MgZnO uniforme, stoichiometrice și cu cristalinitate ridicată prin metoda de centrifugare constituie tratamentul lor termic în atmosferă combinată (O_2 + Ar) la temperatura de 500 °C în decurs de 60 minute după procesul de depunere. (*Subcapitolul 3.2*).
3. S-a demonstrat că creșterea conținutului de Mg, duce la obținerea cristalitelor fără formă în cazul metodei de obținere din aerosoli, iar prin metoda de centrifugare cristalitele se micșorează în dimensiune de la 140 nm la 30 nm. Morfologia filmelor $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ de asemenea se schimbă, cristalitele crescând în dimensiune de la 70 nm la 180 nm. (*Subcapitolul 3.1, 4.1 și 4.3*)
4. Investigațiile XRD și împrăștierii Raman demonstrează incorporarea eficientă a atomilor de Mg în structura hexagonală de tip wurtzite, din considerente că reflexele (100), (002), (101) sunt deplasate treptat spre valori mai mari 2θ, iar modul de simetrie $E_2^{(jos)}$ se deplasează către numere de unde mai mari. Aceste investigații oferă posibilitatea extinderii benzii interzise a filmelor MgZnO de tip wurtzite cu valoarea lui *x* de până la 0.8. (*Subcapitolul 3.1 și 3.2*)
5. S-a demonstrat că banda interzisă a tuturor compușilor oxidici investigați se mărește odată cu creșterea concentrației de Mg sau Ga în filme, astfel că pentru oxidul ternar $Mg_xZn_{1-x}O$ cu valoarea lui $x = 0.6$, banda interzisă se mărește până la 5.1 eV, iar pentru $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ aceasta se modifică de la 3.62 eV ($x = 0.2$) până la 4.85 eV ($x = 0.95$). (*Subcapitolul 5.3 și 5.4*)
6. În baza filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ au fost elaborate fotodetectoare în configurația MSM, astfel că prin metoda de centrifugare valorile parametrilor de caracterizare fiind $R = 380\ mA \cdot W^{-1}$ și $D^* = 2\times10^{10}\ cm\times Hz^{1/2}W^{-1}$, pe când prin metoda de depunere din aerosoli parametrii fiind $R = 260\ mA \cdot W^{-1}$ și $D^* = 1\times10^{10}\ cm\times Hz^{1/2}W^{-1}$. (*Subcapitolul 5.1*)
7. Pentru îmbunătățirea parametrilor fotodetectoarelor ce funcționează la polarizare directă în regim de fotodiodă cu injecție a fost elaborat design-ul cu două straturi de $Mg_xZn_{1-x}O$ și în acest mod responsivitatea dispozitivelor a crescut de la 3 până la 460 $mA \cdot W^{-1}$. (*Subcapitolul 5.2*)

RECOMANDĂRI

1. Pentru obținerea filmelor MgZnO cu compoziție și morfologie dirijată prin metoda de centrifugare, se recomandă a le supune tratamentului termic la 500 °C în atmosferă combinată (O_2 + Ar), iar timpul tratamentului după procesul de depunere să nu depășească 60 minute.
2. La pregătirea filmelor oxidice prin metoda de centrifugare, pentru a obține o grosime uniformă a filmului similară celei obținute prin depunere din aerosoli timp de 10 minute, se recomandă aplicarea a 10 cicluri de depunere.
3. Pentru dirijarea cu banda energetică a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ și obținerea valorii benzii interzise în jur de 5 eV, se recomandă doparea cu Mg în jur de 60 % atomice. În cazul oxidului ternar $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$, pentru a ridica valoarea benzii interzise până la 4.85 eV, se recomandă setarea parametrului *x* în soluția precursoare la valoarea de 0.95.
4. Pentru producerea fotoreceptoarelor de radiație UV în configurația MSM cu timp de reacție rapid, se recomandă depunerea filmelor compușilor oxidici prin metoda de depunere din aerosoli, iar pentru producerea fotoreceptoarelor cu fotosensibilitate mai ridicată, se recomandă de aplicat depunerea prin centrifugare.
5. Pentru îmbunătățirea parametrilor de responsivitate, detectivitate, selectivitate la radiația UV și timpului de reacție a fotodetectoarelor cu heterojoncțiuni în baza filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ pe substraturi de p-Si, se recomandă utilizarea design-ului cu două filme, unul dintre care joacă rolul de fereastră, iar al doilea este strat de absorbție.

BIBLIOGRAFIE

1. KOIZUMI, S., WATANABE, K., HASEGAWA, M., KANDA, H. Ultraviolet Emission from a Diamond p-n Junction. În: *Science*, 2001, Vol. 292, No. 5523, p. 1899-1901. https://doi.org/10.1126/science.1060258.
2. TSAI, M. C., YEN, S. H., KUO, Y. K. Deep-ultraviolet light-emitting diodes with gradually increased barrier thicknesses from n-layers to p-layers. În: *Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 98, p. 111114. https://doi.org/10.1063/1.3567786.
3. FUJIOKA, A., MISAKI, T., MURAYAMA, T., Y. NARUKAWA, Y., MUKAI, T. Improvement in Output Power of 280-nm Deep Ultraviolet Light-Emitting Diode by Using AlGaN Multi Quantum Wells. În: *Applied Physics Express*, 2010, Vol. 3, No. 4, p. 041001. https://doi.org/10.1143/APEX.3.041001.
4. CHENG-ZHI, W., LIANG-WEN, J., CHIEN-HUNG, L., SHI-MING, P., SHENG-JOUE, Y., KIN-TAK, L., CHIEN-JUNG, H. Ultraviolet photodetectors based on MgZnO thin films. În: *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2011, Vol. 29, p. 03A118. https://doi.org/10.1116/1.3575552.
5. VIJAY, S. R., JEEVITESH, K. R., TRILOK, K. P., PUROHIT, L. P. Multilayer MgZnO/ZnO thin films for UV photodetectors. În: *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, Volume 764, p. 724-729. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.139.
6. JANG-WON, K., YONG-SEOK, C., BYEONG-HYEOK, K., CHANG-GOO, K., BYOUNG-HUN, L., TU, C. W., SEONG-JU, P. Ultraviolet emission from a multi-layer graphene/MgZnO/ZnO light-emitting diode. În: *Applied Physics Letters*, 2014, Vol. 104, p. 051120. https://doi.org/10.1063/1.4864282.
7. MUHAMMAD, M. M., MOHAMMAD, S., ZHENG, Z., JIANLIN, L. Ultraviolet random lasing from asymmetrically contacted MgZnO metal-semiconductor-metal device. În: *Applied Physics Letters*, 2014, Vol. 105, p. 211107. https://doi.org/10.1063/1.4902921.
8. LIU, Z. L., MEI, Z. X., WANG, R., ZHAO, J. M., LIANG, H. L., GUO, Y., KUZNETSOV, A. Y., DU, X. L. Alloy-fluctuation-induced exciton localization in high-Mg-content ($0.27 \leq x \leq 0.55$) wurtzite $Mg_xZn_{1-x}O$ epilayers. În: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, Vol. 43, p. 285402. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/28/285402.
9. SCHOENFELD, W. V., WEI, M., BOUTWELL, R. C., LIU, H. Y. High response solar-blind MgZnO photodetectors grown by molecular beam epitaxy. În: *Proceedings of SPIE*, 2014, 8987, p. 89871P. https://doi.org/10.1117/12.2045555.

10. THAPA, D., HUSO, J., CHE, H., HUSO, M., MORRISON, J. L., GUTIERREZ, D., GRANT NORTON, M., BERGMAN, L. Probing embedded structural inhomogeneities in MgZnO alloys via selective resonant Raman scattering. În: *Applied Physics Letters*, 2013, Vol. 102, p. 191902. https://doi.org/10.1063/1.4805005.
11. JR-SHIANG, S., SANJAYA, B., CHUAN-PU, L., JOW-LAY, H. Ultraviolet photodetectors based on MgZnO thin film grown by RF magnetrn sputtering. În: *Thin Solid Films*, 2016, Vol. 620, p.170–174. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.037.
12. WANG, X., SAITO, K., TANAKA, T., NISHIO, M., NAGAOKA, T., ARITA, M., GUO, Q. Energy band bowing parameter in MgZnO alloys. În: *Applied Physics Letters*, 2015, Vol. 107, p. 022111. https://doi.org/10.1063/1.4926980.
13. LEE, H.-Y., TSAI, W.-H., LIN, Y.-C., LEE, C.-T. Performance enhancement of MgZnO ultraviolet photodetectors using ultrathin Al_2O_3 inserted layer. În: *Journal of vacuum science & technology: B*, 2016, Vol. 34, p. 051207. https://doi.org/10.1116/1.4962745.
14. WRENCH, J, S., BRUNELL, I. F., CHALKER, P. R., JIN, J. D., SHAW, A., MITROVIC I. Z., HALL, S. Compositional tuning of atomic layer deposited MgZnO for thin film transistors. În: *Applied Physics Letters*, 2014, Vol. 105, p. 202109. https://doi.org/10.1063/1.4902389.
15. TONUMA, T., ONO, M., ISHII, K., KANEKO, K., YAMAGUCHI, T., FUJITA, S., HONDA, T. Impact of local arrangement of Mg and Zn atoms in rocksalt-structured $Mg_xZn_{1-x}O$ alloys on bandgap and deep UV cathodoluminescence peak energies. În: *Applied Physics Letters*, 2018, Vol. 113, p. 061903. https://doi.org/10.1063/1.5031174.
16. WANG, L. K., JU, Z. G., ZHANG, J. Y., ZHENG, J., SHEN, D. Z., YAO, B., ZHAO, D. X., ZHANG, Z. Z., LI, B. H., SHAN, C. X. Single-crystalline cubic MgZnO films and their application in deepultraviolet optoelectronic devices. În: *Applied Physics Letters*, 2009, Vol. 95, p. 131113. https://doi.org/10.1063/1.3238571.
17. NURI, W. E., SRIRAM, M., PAN, W., RICHARD, H. W., YIMIN, C., YICHENG, L. $Mg_xZn_{1-x}O$: A New Piezoelectric Material. În: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2003, Vol. 50, No. 5, p. 537–543. https://doi.org/10.1109/tuffc.2003.1201466.
18. SONG, P. B., TONG, Y. R., GUO, N., WANG, Y. L., WEI, X. Q., XU, X. J. Structure, Morphology and Optical Properties of MgZnO/MgO Nanorod Compounds Fabricated by Hydrothermal Method. În: *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2017, Vol. 9, No. 5, p. 774-778. https://doi.org/10.1166/nnl.2017.2388.

19. CHEN, X., RUAN, K., WU, G., BAO, D. Tuning electrical properties of transparent p-NiO/n-MgZnO heterojunctions with band gap engineering of MgZnO. În: *Applied Physics Letters*, 2008, Vol. 93, p. 112112. https://doi.org/10.1063/1.2987514.
20. SINGH, A., VIJ, A., KUMAR, D., KHANNA, P. K., KUMAR, M., GAUTAM, S., CHAE, K. H. Investigation of phase segregation in sol–gel derived MgZnO thin films. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2013, V. 28, 025004, p. 1-8. https://doi.org/10.1088/0268-1242/28/2/025004.
21. MORARI, V., BRINCOVEANU, O., MESTERCA, R., BALAN, D., RUSU, E., ZALAMAI, V., PRODANA, M., URSACHI, V., ENACHESCU, M. Synthesis of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films by spin coating and aerosol deposition methods. În: *The 9th International Conference on Management and Computer Science*, Publications by Technical University of Moldova, Chisinau, 19–21 Oct 2017, p. 483. ISBN 978–9975-4264-8-0.
22. MORARI, V., POSTOLACHE, V., MIHAI, G., RUSU, E.; MONAICO, E., URSACHI, V. V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I. M. Electrical and Photoelectrical Properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Thin Films Obtained by Spin Coating and Aerosol Deposition Method. În: *The 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Eds.; Springer Nature: Switzerland*, 2020, p. 105–109. https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_23.
23. WEI, M., DENG, H., CHEN, H., CHEN, J. Characteristics of MgZnO thin films prepared by the Sol-gel method. În: *Advanced Materials Research*, 2009, Vol. 60-61, p. 110–113. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.60-61.110.
24. CHEBIL, W., BOUKADHABA, M. A., MADHI, I., FOUZRI, A., LUSSON, A., VILAR, C., SALLET, V. Structural, optical and NO_2 gas sensing properties of MgZnO thin films prepared by the sol gel method. În: *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2017, Vol. 505, p. 9–16. https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.028.
25. LOPEZ-PONCE, M., HIERRO, A., MARÍN-BORRÁS, V., TABARES, G., KURTZ, A., ALBERT, S., AGOURAM, S., MUÑOZ-SANJOSÉ, V., MUÑOZ, E., ULLOA, J. M. Optical properties of MgZnO films grown by spray pyrolysis and their application to UV photodetection. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2015, Vol. 30, 105026, p. 1-7. https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/10/105026.
26. WINKLER, N., EDINGER, S., KAUR, J., WIBOWO, R. A., KAUTEK, W., DIMOPOULOS, T. Solution-processed all-oxide solar cell based on electrodeposited Cu_2O and MgZnO by spray pyrolysis. În: *Journal of Materials Science*, 2018, Vol. 53, p. 12231–12243. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2482-2.

27. YAN, W., TAN, J., ZHANG, W., LIANG, Y., FENG, S., LEI, X., WANG, H. Spray pyrolysis derived MgZnO:In thin films: Investigation of the structural, optical and electrical properties. În: *Superlattices and Microstructures*, 2013, Vol. 60, p. 407–413. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.05.021.
28. WINKLER, N., WIBOWO, R. A., KAUTEK, W., DIMOPOULOS, T. Influence of the aqueous solution composition on the morphology of Zn1−xMgxO films deposited by spray pyrolysis. În: *Journal of Materials Chemistry C*, 2019. https://doi:10.1039/c8tc06097e.
29. OHTOMO, A., KAWASAKI, M., KOIDA, T., MASUBUCHI, K., KOINUMA, H., SAKURAI, Y., YOSHIDA, Y., YASUDA T., SEGAWA, Y. $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II–VI widegap semiconductor alloy. În: *Applied Physics Letters*, 1998, Vol. 72, No. 19, p. 2466-2468. https://doi.org/10.1063/1.121384.
30. PARK, W. I., GYU-CHUL, Y., JANG, H. M. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of MgxZn1-xO ($0 \leq x \leq 0.49$) thin films. În: *Applied Physics Letters*, 2001, Vol. 79, No. 13, p. 2022-2024. https://doi.org/10.1063/1.1405811.
31. CHEN, X., KANG, J. The structural properties of wurtzite and rocksalt $Mg_xZn_{1-x}O$. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2008, Vol. 23, 025008, p. 1-6. https://doi.org/10.1088/0268-1242/23/2/025008.
32. WANGCHANG, G., NAN, L., XIAOTIAN, L., XIAOYONG, L., LIFENG, W., BEIHONG, L., JIAJIA, N., JINCHUN, T., SHILUN, Q. Synthesis and photoluminescent properties of mesoporous $(MgO)_x(ZnO)_{1-x}$ materials. În: *Materials Research Bulletin*, 2008, Vol. 43, No. 3, p. 601–610. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.04.013.
33. CHEN, N. B., WU, H. Z., QIU, D. J., XU, T. N., CHEN J., SHEN, W. Z. Temperature-dependent optical properties of hexagonal and cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ thin-film alloys. În: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, Vol. 16, p. 2973-2980. https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/17/024.
34. MATSUI, H., TABATA, H., HASUIKE N., HARIMA, H. Critical thickness and lattice relaxation of Mg-rich strained $Mg_{0.37}Zn_{0.63}O$ (0001) layers towards multi-quantum-wells. În: *Journal of Applied Physics*, 2006, Vol. 99, p. 024902. https://doi.org/10.1063/1.2161422.
35. TAKEUCHI, I., YANG, W., CHANG, K. S., ARONOVA, M. A., VENKATESAN, T., VISPUTE R. D., BENDERSKY, L. A. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $Mg_xZn_{1-x}O$ composition spreads. În: *Journal of Applied Physics*, 2004, Vol. 95, p. 7336-7340. https://doi.org/10.1063/1.1623923.
36. CONG, C. X., YAO, B., XING, G. Z., XIE, Y. P., GUAN, L. X., LI, B. H., WANG, X. H., WEI, Z. P., ZHANG, Z. Z., LV, Y. M., SHEN, D. Z., FAN, X. W. Control of structure,

conduction behavior, and band gap of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by nitrogen partial pressure ratio of sputtering gases. În: *Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 89, p. 262108. https://doi.org/10.1063/1.2424449.

37. HAN, D., SHEN, D. Z., ZHANG, J. Y., ZHAO, Y. M., JIANG, D. Y., JU, Z. G., ZHAO, D. X.,YAO, B. Characteristics of cubic MgZnO thin films grown by radio frequency reaction magnetron co-sputtering. În: *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 485, p.794–797. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.088.
38. TZOLOV, M., TZENOV, N., DIMOVA-MALINOVSKA, D., KALITZOVA, M., PIZZUTO, C., VITALI, G., IVANOV, I. Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. În: *Thin Solid Films*, 2000, Vol. 379, No. 1-2, p. 28–36. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01413-9.
39. BELOGOROKHOV, A. I., POLYAKOV, A. Y., SMIRNOV, N. B., GOVORKOV, A. V., KOZHUKHOVA, E. A., KIM, H. S. PEARTON, S. J. Lattice vibrational properties of MgZnO grown by pulsed laser deposition. În: *Applied Physics Letters*, 2007, Vol. 90, No. 19, p. 192110. https://doi.org/10.1063/1.2738196.
40. SOURAV, B., CHRISTYVES, C., SIDI-OULD, S. H., NICOLAS, F. Optical and Electrical Properties of MgZnO with High Mg Content Elaborated by Ultrasonic Spray Pyrolysis Using Water-Based Solutions. În: *Applications and Materials Science*, 2022, Vol. 219, No. 16, p. 2200091. https://doi.org/10.1002/pssa.202200091.
41. SHARMA, A. K., NARAYAN, J., MUTH, J. F., TENG. C. W., JIN, C., KVIT, A., KOLBAS, R. M., HOLLAND, O. W. Optical and structural properties of epitaxial $Mg_xZn_{1-x}O$ alloys. În: *Applied Physics Letters*, 1999, Vol. 75, No. 21, p. 3327-3329. https://doi.org/10.1063/1.125340.
42. SU, S. C., LU, Y. M., ZHANG, Z. Z., SHAN, C. X., LI, B. H., SHEN, D. Z., YAO, B., ZHANG, J. Y., ZHAO, D. X., Fan, X. W. Optical Properties of MgZnO Nanowalls Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. În: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, Vol. 10, No. 3, p. 1681-1684. https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2112.
43. THOMAS, A., WASSNER, BERNHARD, L., STEFAN, M., ANDREAS, L., BRUNO, K. M., MARTIN, S., MARTIN, E. Optical properties and structural characteristics of MgZnO grown by plasma assisted molecular beam epitaxy. În: *Journal of Applied Physics*, 2009, Vol. 105, p. 023505. https://doi.org/10.1063/1.3065535.
44. PAN, C. J., LIN, K. F., HSU W. T., HSIEH, W. F. Reducing exciton–longitudinal optical phonon coupling with increasing Mg incorporation in MgZnO powders. În: *Journal of Applied Physics*, 2007, Vol. 102, p.123504. https://doi.org/10.1063/1.2820100.

45. NI, P., SHAN, C., BINGHUI L., SHEN, D. High Mg-content wurtzite MgZnO alloys and their application in deep-ultraviolet light-emitters pumped by accelerated electrons. În: *Applied Physics Letters*, 2014, Vol. 104, p. 032107. https://doi.org/10.1063/1.4862789.
46. FAN, M.-M., LIU, K. W., CHEN, X., WANG, X., ZHANG, Z. Z., LI, B. H., SHEN, D.-Z. Mechanism of Excellent Photoelectric Characteristics in Mixed-Phase MgZnO Ultraviolet Photodetectors with Single Cutoff Wavelength. În: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7, No. 37, p. 20600–20606. https://doi.org/10.1021/acsami.5b04671.
47. LI, J. Y., CHANG, S. P., HSU, M. H., CHANG, S. J. High Responsivity MgZnO Ultraviolet Thin-Film Phototransistor Developed Using Radio Frequency Sputtering. În: *Materials*, 2017, Vol. 10, No. 2, 126, p. 1-8. https://doi.org/10.3390/ma10020126.
48. RANA, V. S., RAJPUT, J. K., PATHAK, T. K., PUROHIT, L. P. Multilayer MgZnO/ZnO thin films for UV photodetectors. În: *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, Vol. 764, p. 724–729. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.139.
49. LIU, H., LIU, Q., MA, X., WANG, H., ZANG, M., ZHANG, X. Synthesis and photoelectric properties of nanometer size $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ films. În: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, Vol. 74, p. 199–202. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.033.
50. ZHAO, M., JIANG, D. Y., LIU, W. J., YANG, G., LI, D. J. Ultraviolet Photodetectors Based on MgZnO Thin Films. În: *Advanced Materials Research*, 2014, Vol. 852, p. 291–29. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.852.291.
51. MIRSAGATOV, S. A., KABULOV, R. R., MAKHMUDOV, M. A. Injection photodiode based on an n-CdS/p-CdTe heterostructure. În: *Semiconductors*, 2013, Vol. 47, Nr. 6, p. 825–830. https://doi:10.1134/s106378261306016x.
52. ЛЕЙДЕРМАН, А. Ю., МИНБАЕВА, М. К. Механизм быстрого роста прямого тока в полупроводниковых диодных структурах. În: *Физика и техника полупроводников*, 1996, т. 30, № 10, с. 1729-1738.
53. MIRSAGATOV, S. A., LEĬDERMAN, A. Y., AĬTBAEV, B. U., MAKHMUDOV, M. A. Investigation of current-voltage characteristics of the n-CdS-p-CdTe structure with an extended layer of the intermediate solid solution. În: *Physics of the Solid State*, 2009, Vol. 51, Nr. 10, p. 2032–2039. https://doi:10.1134/s1063783409100072.
54. ISMOILOV, K. K., ABDUGAFUROV, A. M., MIRSAGATOV, S. A., LEĬDERMAN, A. Y. Mechanism of charge transfer in n-CdS/p-CdTe heterostructures with a thick layer of the CdTe1−xSx solid solution. În: *Physics of the Solid State*, 2008, Vol. 50, Nr. 11, p. 2033–2039. https://doi:10.1134/s1063783408110061.

55. MIRSAGATOV, S. A., LEIDERMAN, A. Y., ATABOEV, O. K. Mechanism of charge transfer in injection photodiodes based on the In-n^+-CdS-n-CdS_xTe_{1-x}-p-Zn_xCd_{1-x}Te-Mo structure. În: *Physics of the Solid State*, 2013, Vol. 55, Nr. 8, p. 1635–1646. https://doi:10.1134/s1063783413080192.
56. HUANG, W. L., HSU, M. H., CHANG, S. P., CHANG, S. J., CHIOU, Y. Z. Indium Gallium Oxide Thin Film Transistor for Two-Stage UV Sensor Application. În: *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, Vol. 8, p. Q3140−Q3143. https://doi.org/10.1149/2.0251907jss.
57. KIM, Y. G., KIM, T., AVIS, C., LEE, S. H., JANG, J. Stable and High-Performance Indium Oxide Thin-Film Transistor by Ga Doping. În: *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2016, Vol. 63, p. 1078−1084. https://doi.org/10.1109/TED.2016.2518703.
58. SALVADOR, A., PALOMARES, S., BERNARD, E. W., DETLEF, K., ANDREA, B., ANTONELLA, P., SALVATORE, V., ROBERTO, F. Sol-gel growth and characterization of In_2O_3 thin films. În: *Thin Solid Films*, 2018, Vol. 645, p. 383-390. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.049.
59. HAO, S., YINONG, Y., KUN, T., KARTHIKEYAN, B., LIBING, D., XIAORU, Z., ASHUTOSH, T. Growth and characterization of Ga_2O_3 thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors. În: *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, Vol. 766, p. 601-608. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.313.
60. GELLER, S. Crystal Structure of β-Ga_2O_3. În: *Journal of Chemical Physics*, 1960, Vol. 33, No. 3, p. 676-684. https://doi.org/10.1063/1.1731237.
61. MEDENBACH, O., THEERANUN, S., SUBRAMANIAN, M. A., SHANNON, R. D., FISCHER, R. X., GEORGE, R. R. Refractive index and optical dispersion of In_2O_3, $InBO_3$ and gahnite. În: *Materials Research Bulletin*, 2013, Vol. 48, No. 6, p. 2240-2243. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.02.057.
62. NISHANT, S. J., AMIRKIANOOSH, K. Gallium Oxide Nanostructures: A Review of Synthesis, Properties and Applications. În: *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, No. 12, p. 2061. https://doi.org/10.3390/nano12122061.
63. OLIVER, B., JAMES, S. S. High electron mobility In_2O_3 (001) and (111) thin films with non-degenerate electron concentration. În: *Applied Physics Letters*, 2010, Vol. 97, No. 7, p. 072103. https://doi.org/10.1063/1.3480416.
64. KANG, Y., KRISHNASWAMY, K., PEELAERS, H., VAN DE WALLE, C. G. Fundamental limits on the electron mobility of β-Ga_2O_3. În: *Journal of Physics Condensed Matter*, 2017, Vol. 29, No. 23, p. 234001. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa6f66.

65. OISHI, T., KOGA, Y., HARADA, K., KASU, M. High-mobility β-Ga_2O_3(201) single crystals grown by edge-defined film-fed growth method and their Schottky barrier diodes with Ni contact. În: *Applied Physics Express*, 2015, Vol. 8, No. 3, p. 031101. https://doi.org/10.7567/APEX.8.031101.
66. PASSLACK, M., HUNT, N. E. J., SCHUBERT, E. F., ZYDZIK, G. J., HONG, M., MANNAERTS, J. P., OPILA, R. L., FISCHER, R. J. Dielectric properties of electron-beam deposited Ga_2O_3 films. În: *Applied Physics Letters*, 1994, Vol. 64, No. 20, p. 2715 - 2717. https://doi.org/10.1063/1.111452.
67. PEELAERS, H., STEIAUF, D., VARLEY, J. B., JANOTTI, A., VAN DE WALLE, C. G. $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ alloys for transparent electronics. În: *Physical Review Journals B*, 2015, Vol. 92, No. 8, p. 085206. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.085206.
68. SWALLOW, J. E. N., PALGRAVE, R. G., MURGATROYD, P. A. E., REGOUTZ, A., LORENZ, M., HASSA, A.,VEAL, T. D. Indium Gallium Oxide Alloys: Electronic Structure, Optical Gap, Surface Space Charge, and Chemical Trends within Common-Cation Semiconductors. În: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, Vol. 13, No. 2, p. 2807–2819. https://doi:10.1021/acsami.0c16021.
69. OSHIMA, T., FUJITA, S. Properties of Ga_2O_3-based $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ alloy thin films grown by molecular beam epitaxy. În: *Physica Status Solidi (C)*, 2008, Vol. 5, No. 9, p. 3113–3115. https://doi.org/10.1002/pssc.200779297.
70. ALEXANDRA, P., TAKAHIRO, N., OLIVER, B. The electrical conductivity of cubic $(In_{1-x}Ga_x)_2O_3$ films ($x \leq 0.18$): native bulk point defects, Sn-doping, and the surface electron accumulation layer. În: *Japanese Journal of Applied Physics*, 2022, Vol. 61, p. 045502. https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac4ec7.
71. CHAKER, F., MAX, K., HOLGER, V. W., MARIUS, G., MARKO, T., FAN, R., ERIC, L., PEARTON, S. J. Valence band offsets for ALD SiO_2 and Al_2O_3 on $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ for $x = 0.25–0.74$. *APL Materials*, 2019, Vol. 7, 071115. https://doi.org/10.1063/1.5110498.
72. POLYAKOV, A. Y. Halide Vapor Phase Epitaxy of In_2O_3 and $(In_{1-x}Ga_x)_2O_3$ on Sapphire Substrates and GaN/Al_2O_3 Templates. În: *Physica Status Solidi (A)*, 2020, Vol. 218, No. 3, p. 2000442. https://Doi:10.1002/pssa.202000442.
73. SUZUKI, N., KANEKO, K., FUJITA, S. Growth of corundum-structured $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ alloy thin films on sapphire substrates with buffer layers. În: *Journal of Crystal Growth*, 2014, Vol. 401, p. 670–672. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.02.05.

74. KOKUBUN, Y., ABE, T., NAKAGOMI, S. Sol-gel prepared $(Ga_{1-x}In_x)_2O_3$ thin films for solar-blind ultraviolet photodetectors. În: *Physica Status Solidi (A)*, 2010, Vol. 207, No. 7, p. 1741–1745. https://doi:10.1002/pssa.200983712.
75. KRANERT, C., LENZNER, J., JENDERKA, M., LORENZ, M., VON WENCKSTERN, H., SCHMIDT-GRUND, R., GRUNDMANN, M. Lattice parameters and Raman-active phonon modes of $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ for $x < 0.4$. În: *Journal of Applied Physics*, 2014, Vol. 116, No. 1, p. 013505. https://doi:10.1063/1.4886895.
76. DEMIN, I. E., KOZLOV, A. G. Effect of composition on properties of In_2O_3–Ga_2O_3 thin films. În: *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, Vol. 858, p. 012009. https://doi:10.1088/1742-6596/858/1/012009.
77. CHEN, K. Y., YANG, C. C., SU, Y. K., WANG, Z. H., YU, H. C. Impact of Oxygen Vacancy on the Photo-Electrical Properties of In_2O_3-Based Thin-Film Transistor by Doping Ga. În: *Materials*, 2019, Vol. 12, No. 5, 737, p. 1-9. https://doi:10.3390/ma12050737.
78. WEI, Y., THOMAS, N., SUBASH, K., ROBERT, T., SCOTT, MC., HOLLY, M. GaN/AlGaN UV Photodiodes and Phototransistors. În: *Proceedings of SPIE - Photodetectors: Materials and Devices III*, 1998, Vol. 3287, p. 188-197. https://doi.org/10.1117/12.304481.
79. ТАРАСОВ, С.А., ЛАМКИН, И.А., МИХАЙЛОВ, И.И., ЕВСЕЕНКОВ, А.С., СОЛОМОНОВ, А.В. Селективные ультрафиолетовые фотоприемники на основе барьера Шоттки «металл- AlGaN. În: *Фотоэлектроника*, *Успехи прикладной физики,* 2016, Vol. 4, No. 5, p. 480-484. ISSN 2307-4469.
80. YANG, W., VISPUTE, R. D., CHOOPUN, S., SHARMA, R. P., VENKATESAN, T., SHEN, H. Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ thin films. În: *Applied Physics Letters*, 2001, Vol. 78, No. 18, p. 2787–2789. https://doi.org/10.1063/1.1368378.
81. ZHU, H., SHAN, C. X., LI, B. H., ZHANG, Z. Z., YAO, B. Deep-ultraviolet light-emitting device realized via a hole-multiplication process. În: *Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 99, p. 101110. https://doi.org/10.1063/1.3637575.
82. HOU, Y. N., MEI, Z. X., LIANG, H. L., YE, D. Q., GU, C. Z. Dual-band MgZnO ultraviolet photodetector integrated with Si. În: *Applied Physics Letters*, 2013, Vol. 102, p. 153510. http://dx.doi.org/10.1063/1.4802486.
83. Hwang, J. D., Yang, C. C., Chu, C. M. MgZnO/ZnO Two-Dimensional Electron Gas Photodetectors Fabricated by Radio Frequency Sputtering. În: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, Vol. 9, No. 28, p. 23904-23908. https://doi.org/10.1021/acsami.7b03201.

84. CHANG, T.-H., CHANG, S.-J., WENG, W.-Y., CHIU, C.-J., & WEI, C.-Y. Amorphous Indium–Gallium–Oxide UV Photodetectors. În: *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(19), p. 2083–2086. https://doi:10.1109/lpt.2015.2453317.

85. TING-HAO CHANG, SHOOU-JINN CHANG, CHIU, C. J., CHIH-YU WEI, YEN-MING JUAN, & WEN-YIN WENG. Bandgap-Engineered in Indium–Gallium–Oxide Ultraviolet Phototransistors. În: *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(8), p. 915–918. https://doi:10.1109/lpt.2015.2400446.

86. TIAN, C., JIANG, D., ZHAO, Y., LIU, Q., HOU, J., ZHAO, J., LIANG, Q., GAO, S., QIN, J. Effects of continuous annealing on the performance of ZnO based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors. În: *Materials Science and Engineering: B*, 2014, Vol. 184, p. 67-71. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.01.008.

87. WENG, W. Y., CHANG, S. J., HSU, C. L., HSUEH, T. J., CHANG, S. P. Lateral ZnO Nanowire Photodetector Prepared on Glass Substrate. În: *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, Vol. 157, No. 2, p. K30-K33. https://doi.org/10.1149/1.3264650.

88. PARK, N., SUN, K., SUN, Z., JING, Y., WANG, D. High efficiency NiO/ZnO heterojunction UV photodiode by sol–gel processing. În: *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, Vol. 1, No. 44, p. 7333-7338. https://doi.org/10.1039/C3TC31444H.

89. SINGH, S. K., HAZRA, P., TRIPATHI, S., CHAKRABART, P. Performance analysis of RF-sputtered ZnO/Si heterojunction UV photodetectors with high photo-responsivity. În: *Superlattices and Microstructures*, 2016, Vol. 91, p. 62-69. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.12.036.

90. WANG, R. C., LIN, H. Y., WANG, C. H., LIU, C. P. Fabrication of a Large-Area Al-Doped ZnO Nanowire Array Photosensor with Enhanced Photoresponse by Straining. În: *Advanced Functional Materials*, 2012, Vol. 22, No. 18, p. 3875-3881. https://doi.org/10.1002/adfm.201200344.

91. CHANG, S. J., DUAN, B. G., HSIAO, C. H., YOUNG, S. J., WANG, B. C., KAO, T. H., TSAI, K. S., WU, S. L. Low-Frequency Noise Characteristics of In-Doped ZnO Ultraviolet Photodetectors. În: *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, Vol. 25, No. 21, p. 2043-2046. https://doi.org/10.1109/LPT.2013.2280719.

92. Zheng, Q., Huang, F., Huang, J., Hu, Q., Chen, D., Ding, K. High-Responsivity Solar-Blind Photodetector Based on $Mg_{0.46}Zn_{0.54}O$ Thin Film. În: *IEEE Electron Device Letters*, 2012, Vol. 33, No. 7, p. 1033-1035. https://doi:10.1109/LED.2012.2196675.

93. YU, J., TIAN, N., DENG, Y. F., ZHANG, H. H. Ultraviolet photodetector based on sol–gel synthesized MgZnO nanoparticle with photoconductive gain. În: *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, Vol. 667, p. 359-362. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.169.
94. JYUN-YI, L., SHENG-PO, C., MING-HUNG, H., TSUNG-HSIEN, K., SHOOU-JINN, C. Characterization of High Mg Content MgZnO UltravioletPhotodetectors with Noise Properties. În: *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, Vol. 5, No. 7, p. Q191-Q194. https://doi.org/10.1149/2.0021607jss.
95. CICEK, E., MCCLINTOCK, R., CHO, C. Y., RAHNEMA, B., RAZEGHI, M. $Al_xGa_{1-x}N$ based back-illuminated solar-blind photodetectors with external quantum efficiency of 89%. În: *Applied Physics Letters*, 2013, Vol. 103, No. 19, p. 191108. https://doi.org/doi:10.1063/1.4829065.
96. ZHAO, D. G., DE-SHENG, J. GaN Based Ultraviolet Photodetectors. În cartea: *Photodiodes - World Activities*, 2011. https://doi.org/10.5772/19172.
97. MARTENS, M., SCHLEGEL, J., VOGT, P., BRUNNER, F., LOSSY, R., WÜRFL, J., WEYERS, M., KNEISSL, M. High gain ultraviolet photodetectors based on AlGaN/GaN heterostructures for optical switching. În: *Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 98, p. 211114. https://doi.org/10.1063/1.3595303.
98. MALINOWSKI, P., JOHN, J, BARKUSKY, F, DUBOZ, J.-Y., LORENZ, A., CHENG, K., DERLUYN, J., GERMAIN, M., DE MOOR, P., MINOGLOU, K., BAYER, A., MANN, K., HOCHEDEZ, J.-F., GIORDANENGO, B., BORGHS, G., MERTENS, R. Radiation hardness of $Al_xGa_{1-x}N$ photodetectors exposed to Extreme UltraViolet (EUV) light beam. În: *Proceedings of SPIE*, 2009, Vol. 7361, p. 73610T1-73610T8. https://doi.org/10.1117/12.820691.
99. ZHOU, C., LIU, K., ZHU, Y., YANG, J., CHEN, X., LI, B., ZHANG, Z., SHEN, D. Self-powered Solar-blind Ultraviolet Photodetector Based on Au/MgZnO/ZnO:Al with Comb-shaped Schottky Electrode. În: *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, Vol. 295, p. 623-628. https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.06.042.
100. SEM INSTRUMENTS, Focused ion beam (FIB) Microscopy, Helios NanoLab 600 DualBeam (FEI). CENTER FOR ELECTRON MICROSCOPY AND ANALYSIS (CEMAS). [citat 16.05.2023]. Disponibil: https://cemas.osu.edu/capabilities-0/focused-ion-beam-fib-microscopy/helios-nanolab-600-dualbeam-formerly-produced-fei/.
101. SÎRBU, L. *Luminescența și emisia undelor THz ale materialelor nanostructurate în baza compușilor semiconductori III-V.* Teză de doctor în fizică. Chișinău, 2011, p. 47.

102. KASCHNER, A., HABOECK, U., STRASSBURG, M., STRASSBURG, M., KACZMARCZYK, G., HOFFMANN, A., THOMSEN, C., ZEUNER, A., ALVES, H.R., HOFMANN, D.M., MEYER, B.K. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. În: *Applied Physics Letters*, 2002, Vol. 80, p. 1909–1911. https://doi.org/10.1063/1.1461903.
103. RAJALAKSHMI, M., ARORA, A.K., BENDRE, B.S., MAHAMUNI, S. Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. În: *Journal of Applied Physics*, 2000, Vol. 87, p. 2445–2448. https://doi.org/10.1063/1.372199.
104. MORARI, V., PANTAZI, A., CURMEI, N., POSTOLACHE, V., RUSU, E. V., ENACHESCU, M., TIGINYANU, I. M., URSAKI, V. V. Band tail state related photoluminescence and photoresponse of MgZnO solid solution nanostructured films. În: *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2020, Vol. 11, p. 899–910. https://doi.org/10.3762/bjnano.11.75.
105. MORARI, V., POSTOLACHE, V., RUSU, E., LEISTNER, K., NIELSCH, K., URSAKI, V. V., TIGINYANU, I. M. Photosensivity of heterostructures produced by aerosol deposition of MgZnO thin films on Si substrates. În: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2020, Vol. 11718. https://doi.org/10.1117/12.2571189.
106. YANG, J. L., LIU, K. W., SHEN, D. Z. Recent progress of MgZnO ultraviolet photodetector. În: *Chinese Physics B*, 2017, Vol. 26, No. 4, p. 047308. https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/4/047308.
107. YIN, H., CHEN, J., WANG, Y., WANG, J., GUO, H. Composition dependent band offsets of ZnO and its ternary alloys. În: *Scientific Reports*, 2017, Vol. 7, p. 41567. https://doi.org/10.1038/srep41567.
108. URSAKI, V. V., TIGINYANU, I. M., ZALAMAI, V. V., RUSU, E. V., EMELCHENKO, G. A., MASALOV, V. M., SAMAROV, E. N. Multiphonon resonant Raman scattering in ZnO crystals and nanostructured layers. În: *Physical Review B*, 2004, Vol. 70, p. 155204. https://doi.org/10.1103/physrevb.70.155204.
109. SHEINKMAN, M. K., SHIK, A. Y. Long-term relaxation and residual conductivity of semiconductors. În: *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 1976, Vol. 10, No. 2, p. 209-233.
110. MONAICO, E., POSTOLACHE, V., BORODIN, E., URSAKI, V., LUPAN, O., ADELUNG, R., NIELSCH, K., TIGINYANU, I. Control of persistent photoconductivity in nanostructured InP through morphology design. În: *Semiconductor Science and Technology*, 2015, Vol. 30, p. 035014. https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/3/035014.

111. JIANG, H. X., BROWN, G., LIN, J. Y. Persistent photoconductivity in IIVI and IIIV semiconductor alloys and a novel infrared detector. În: *Journal of Applied Physics*, 1991, Vol. 69, p. 6701–6708. https://doi.org/10.1063/1.348889.
112. MEYER, B. K., ALVES, H., HOFMANN, D. M., KRIEGSEIS, W., FORSTER, D., BERTRAM, F., CHRISTEN, J., HOFFMANN, A., STRAßBURG, M., DWORZAK, M., HABOECK, U., RODINA, A. V. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. În: *Physica Status Solidi (B)*, 2004, Vol. 241, p. 231–260. https://doi.org/10.1002/pssb.200301962.
113. URSAKI, V. V., TIGINYANU, I. M., ZALAMAI, V. V., MASALOV, V. M., SAMAROV, E. N., EMELCHENKO, G. A., BRIONES, F. Photoluminescence and resonant Raman scattering from ZnO-opal structures. În: *Journal of Applied Physics*, 2004, Vol. 96, p. 1001–1006. https://doi.org/10.1063/1.1762997.
114. ZHANG, Q., GU, X., ZHANG, Q., JIANG, J., JIN, X., LI, F., CHEN, Z., ZHAO, F., LI, Q. MgZnO:ZnO composite films for fast electron transport and high charge balance in quantum dot light emitting diodes. În: *Optical Materials Express*, 2018, Vol. 8, p. 909–918. https://doi.org/10.1364/ome.8.000909.
115. QASIM, I., MUMTAZ, M., NADEEM, K., QAMAR A. S. Zinc Nanoparticles at Intercrystallite Sites of $(Cu_{0.5}Tl_{0.5})Ba_2Ca_3Cu_4O_{12-\delta}$ Superconductor. În: *Journal of Nanomaterials*, 2016, 9781790, p. 1-6. https://doi.org/10.1155/2016/9781790.
116. HASNIDAWANI, J. N., AZLINA, H. N., NORITA, H., BONNIA, N. N., RATIM, S., ALI, E. S. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. În: *Procedia Chemistry*, 2016, Vol. 19, p. 211–216. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095.
117. PHAN, T. L., VINCENT, R., CHERNS, D., DAN, N. H., YU, S. C. Enhancement of multiple-phonon resonant Raman scattering in Co-doped ZnO nanorods. În: *Applied Physics Letters*, 2008, Vol. 93, No. 8, p. 082110. https://doi.org/10.1063/1.2968307.
118. ZALAMAI, V. V., URSAKI, V. V., RUSU, E. V., ARABADJI, P., TIGINYANU, I. M., SIRBU, L. Photoluminescence and resonant Raman scattering in highly conductive ZnO layers. În: *Applied Physics Letters*, 2004, Vol. 84, p. 5168–5170. https://doi.org/10.1063/1.1763980.
119. PHAN, T. L., VINCENT, R., CHERNS, D., NGHIA, N. X., URSAKI, V. V. Raman scattering in Me-doped ZnO nanorods (Me = Mn, Co, Cu and Ni) prepared by thermal diffusion. În: *Nanotechnology*, 2008, Vol. 19, p. 475702. https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/47/475702.

120. MOHAMED, H. Transparent Conductive Gallium-doped Indium Oxide Nanowires for Optoelectronic Applications. În: *Journal of the Korean Physical Society*, 2013, Vol. 62, p. 902-905. https://doi.org/10.3938/jkps.62.902.
121. JIAYONG G. J., LU, X., WU, J., XIE, S., ZHAI, T., YU, M., ZHANG, Z., MAO, Y., WANG, S. C. I., SHEN, Y., TONG, Y. Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In_2O_3 nanocubes. În: *Scientific Reports*, 2012, Vol. 3, p. 1021. https://doi.org/10.1038/srep01021.
122. KRANERT, C., STURM, C., SCHMIDT-GRUND, R., GRUNDMANN, M. Raman tensor elements of β-Ga_2O_3. În: *Scientific Reports*, 2016, Vol. 6, p. 35964. https://doi.org/10.1038/srep35964.
123. MAITY, S., SAHU, P. P., BHUNIA, C. T. High photo sensing performance with electrooptically efficient silicon based ZnO/MgZnO heterojunction structure. În: *IEEE Sensors Journal*, 2018, Vol. 18, p. 6569–6575. https://doi.org/10.1109/jsen.2018.2849089.
124. LIANG, H. L., MEI, Z. X., ZHANG, Q. H., GU, L., LIANG, S., HOU, Y. N., YE, D. Q., GU, C. Z., YU, R. C., DU, X. L. Interface engineering of high-Mg-content MgZnO/BeO/Si for p-n heterojunction solarblind ultraviolet photodetectors. În: *Applied Physics Letters*, 2011, Vol. 98, p. 221902. https://doi.org/10.1063/1.3595342.
125. RUSU, E., POSTOLACHE, V., CURMEI, N., URSAKI, V. A comparative study of photoconductivity decay in zno-based MSM structures and nanowires. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2016, V. 15, Nr. 3-4, p. 158-163. ISSN 1810-648X.
126. CORR, S. A. Metal Oxide Nanoparticles. În: *Nanoscience*, 2013, Vol. 1, p. 180–207. https://doi.org/10.1039/9781849734844-00180.
127. YANWEI, L., CHUN, Z., DELIANG, Z., PEIJIANG, C., SHUN, H., YOUMING, L., MING, F., WENJUN, L., WANGYING, X. Recent Advances of Solution-Processed Heterojunction Oxide Thin-Film Transistors. În: *Nanomaterials*, 2020, Vol. 10, 965, p. 1-12. https://doi.org/10.3390/nano10050965.
128. KIM, M., JEONG, W. H., KIM, D. L., RIM, Y. S., CHOI, Y., RYU, M. K., PARK, K. B., KIM, H. J. Low-Temperature Solution Processing of AlInZnO/InZnO Dual-Channel Thin-Film Transistors. În: *IEEE Electron Device Letters*, 2011, Vol. 32, p. 1242-1244. https://doi.org/10.1109/LED.2011.2160612.
129. OZGUR, U., ALILIV, Y. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S. J., MORKOC, M. A comprehensive review of ZnO materials and devices. În. *Journal of Applied Physics*, 2005, Vol. 98, p. 041301. https://doi.org/10.1063/1.1992666.

130. ZHAO, X., ZHOU, R., HUA, Q., DONG, L., YU, R., PAN, C. Recent Progress in Ohmic/Schottky-Contacted ZnO Nanowire Sensors. În: *Nanomaterials*, 2015, ID:854094, p. 1-20. https://doi.org/10.1155/2015/854094.
131. NEMARIAN, N., CONCINA, I., BRAGA, A., ROZATI, S. M., VOMIERO, A., SBERVEGLIERI, G. Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. În: *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, Vol. 50, p. 12321-12325. https://doi.org/10.1002/anie.201104605.
132. YUQI, C. Review of ZnO Transparent Conducting Oxides for solar applications. În: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 423, 012170. https://doi:10.1088/1757-899X/423/1/012170.
133. BUDDHA, D. B. Zinc Oxide Ultraviolet Photodetectors: A Rapid Progress Towards Conventional to Self-powered. În: *Nanoscale Advances*, 2019, Vol. 1, Issue 6, p. 2059-2085. https://doi.org/10.1039/C9NA00130A.
134. GHOSH, S. P., DAS, K. C., TRIPATHY, N., BOSE, G., KIM, D. H., LEE, T. I., MYOUNG, J. M., KAR, J. P. Ultraviolet photodetection characteristics of Zinc oxide thin films and nanostructures. În: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, 115, 012035. https://doi:10.1088/1757-899X/115/1/012035.
135. SOSNA-GŁĘBSKA, A., SIBIŃSKI, M., SZCZECIŃSKA, N., APOSTOLUK, A. UV–Visible silicon detectors with zinc oxide nanoparticles acting as wavelength shifters. În: *Materials Today: Proceedings*, 2020, Vol. 20, Part. 1, p. 25-29. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.157.
136. ABBEY, K., NA, L., YUCHEN, H., SATHYA, S., BARBARA, R. D. R., ROBIN, W., KAI, W., BED, P., SANJU, G., SHASHANK, P. Development of Tetrapod Zinc Oxide-Based UV Sensor for Precision Livestock Farming and Productivity. În: *Biosensors*, 2022, 12 (10), 837; https://doi.org/10.3390/bios12100837.
137. CHETIA, S. K., RAJPUT, P., R. AJIMSHA, S., SINGH, R., DAS, A. K., KUMAR, R., PADHI, P. S., SINHA, A. K., JHA, S. N., SHARMA, T. K., MISRA, P. Bandgap tunability and local structure of $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films grown by RF magnetron co-sputtering. În: *Applied Physics A*, 2022, 128:724. https://doi.org/10.1007/s00339-022-05797-2
138. MIRSAGATOV, SH. A., SAPAYEV, I. B. Injection Photodiode Based on a p-Si–nCdS–n+CdS Structure. În: *Journal of Semiconductors*, 2014, Vol. 48, No. 10, p. 1363–1369. https://doi.org/10.1134/S1063782614100212.

139. MORARI, V., RUSU, E. V., POSTOLACHE, V., URSACHI, V. V., TIGINYANU, I. M., ROGACHEV, A. V., SEMCHENKO, A. V. Injection photodiode based on an Al–p-Si–n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$–n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$–Ag structure. În: *Romanian Journal of Physics*, 2021, Vol. 66, No. 609, p. 1-11. ISSN 1221-146X.

140. RÖHR, J. A., MOIA, D., SAIF, A. H., KIRCHARTZ, T., NELSON, J. Exploring the validity and limitations of the Mott-Gurney law for charge-carrier mobility determination of semiconducting thin-films. În: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018, Vol. 30, No. 10, p. 105901. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaabad.

141. BABAR, H., AASMA, A., TAJ, M. K., MICHAEL, C., BAHMAN, Z. Electron Affinity and Bandgap Optimization of Zinc Oxide for Improved Performance of ZnO/Si Heterojunction Solar Cell Using PC1D Simulations. În: *Electronics*, 2019, 8 (2), 238. https://doi.org/10.3390/electronics8020238.

142. UDAY, S., KAWSAR, A. Proposition and computational analysis of a kesterite/kesterite tandem solar cell with enhanced efficiency. În: *RSC Advances*, 2017, Vol. 7, p. 4806 - 4814. https://doi.org/10.1039/c6ra25704f.

143. MEHER, S. R., BALAKRISHNAN, L., ALEX, Z. C. Analysis of Cu_2ZnSnS_4/CdS based photovoltaic cell: A numerical simulation approach. În: *Superlattices and Microstructures*, 2016, S0749-6036 (16) 30482-7, https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.028.

144. DUTTA, M., BASAK, D. p-ZnO⁄n-Si heterojunction: Sol-gel fabrication, photoresponse properties, and transport mechanism. În: *Applied Physics Letters*, 2008, Vol. 92, Issue 21 , 212112. https://doi.org/10.1063/1.2937124.

145. COLI, G., BAJAJ, K. K. Excitonic transitions in ZnO/MgZnO quantum well heterostructures. În: *Applied Physics Letters*, 2001, Vol. 78, p. 2861–2863. https://doi.org/10.1063/1.1370116.

146. ZHANG, H. H., PAN, X. H., LU, B., HUANG, J. Y., DING, P., CHEN, W., HE, H. P., LU, J. G., CHENA, S. S., YE, Z. Z. Mg composition dependent band offsets of $Zn_{1-x}Mg_xO$/ZnO heterojunctions. În: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, Vol. 15, Issue 27, p. 11231-11235. https://doi.org/10.1039/C3CP51156A.

147. SU, S. C., LU, Y. M., ZHANG, Z. Z., SHAN, C. X., LI, B. H., SHEN, D. Z., YAO, B., ZHANG, J. Y., ZHAO, D. X., FAN, X. W. Valence band offset of ZnO/$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ heterojunction measured by x-ray photoelectron spectroscopy. În: *Applied Physics Letters*, 2008, Vol. 93, Issue 8, 082108. https://doi.org/10.1063/1.2977478.

148. WISZ, G., VIRT, I., SAGAN, P., POTERA, P., & YAVORSKYI, R. Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method. În: *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1). https://doi:10.1186/s11671-017-2033-9.
149. SUCI, M. W., VIVI, F. Fabrication of UV-VIS photodetector based on the ZnO/MoS_2 and ZnO/WS2 heterostructures. În: *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, Vol. 2274, 012004. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2274/1/012004.
150. BRIAN, D., VIEZBICKE, S. P., BENJAMIN, E. D., DUNBAR, P. B. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. În: *Physica status solidi B*, 2015, Vol. 252, No. 8, p 1700–1710. https://doi.org/10.1002/pssb.201552007.
151. ZHANG, D., HE, Y., & WANG, C. Z. Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures. În: *Optics & Laser Technology*, 2010, 42(4), p. 556–560. https://doi:10.1016/j.optlastec.2009.10.003.
152. WANG, X., SAITO, K., TANAKA, T., NISHIO, M., GUO, Q. Lower temperature growth of single phase MgZnO films in all Mg content range. În: *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, Vol. 627, p. 383–387. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.128.
153. JANG, S.H., CHICIBU, S.F. Structural, elastic, and polarization parameters and band structures of wurtzite ZnO and MgO. În: *Journal of Applied Physics,* 2012, Vol. 112, p. 073503. https://doi.org/10.1063/1.4757023.
154. NI, H.Q., LU, Y.F., REN, Z.M. Quasiparticle band structures of wurtzite and rock-salt ZnO. J *Journal of Applied Physics*, 2002, Vol. 91, p. 1339–1343. https://doi.org/10.1063/1.1424058.
155. LIU, Z.L., MEI, Z.X., ZHANG, T.C., LIU, Y.P., GUO, Y., DU, X.L., HALLEN, A., ZHU, J.J., KUZNETSOV, A.Y. Solar-blind 4.55 eV band gap $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ components fabricated using quasi-homo buffers. În: *Journal of Crystal Growth*, 2009, Vol. 311, p. 4356–4359. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.030.
156. DU, X., MEI, Z., LIU, Z., GUO, Y., ZHANG, T., HOU, Y., ZHANG, Z., XUE, Q., KUZNETSOV, A.Y. Controlled growth of high-quality ZnO-based films and fabrication of visible-blind and solar-blind ultra-violet detectors. În: *Advanced Materials,* 2009, Vol. 21, p. 4625–4630. https://doi.org/10.1002/adma.200901108.
157. SIRKELI, V.P., YILMAZOGLU, O., HAJO, A.S., NEDEOGLO, N., NEDEOGLO, D.D., PREU, S., KUPPERS, F., HARTNAGEL, H.L. Enhanced Responsivity of ZnSe-Based Metal-Semiconductor-Metal Near-Ultraviolet Photodetector via Impact Ionization. În:

Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2017, Vol. 12, No. 2, p. 1700418. https://doi.org/10.1002/pssr.201700418.

158. VARLEY, J. B., WEBER, J. R., JANOTTI, A., VAN DE WALLE, C. G. Oxygen vacancies and donor impurities in *β*-Ga2O3. În: *Applied Physics Letters*, 2010, Vol. 97, No. 14, p. 142106. https://doi.org/10.1063/1.3499306.
159. FABI, Z., JINYU, S., HAIOU, L., JUAN, Z., RONG, W., TANGYOU, S., TAO, F., GONGLI, X., QI, L., XINGPENG, L., XIUYUN, Z., DAOYOU, G., XIANGHU, W., ZUJUN, Q. Band-gap tunable $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ layer grown by magnetron sputtering. În: *Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering*, 2021, Vol. 22, p. 1370–1378. https://doi:10.1631/FITEE.2000330.

Anexa 1. Lista lucrărilor la tema tezei

Articole în reviste din bazele de date Web of Science şi SCOPUS cu factor de impact:

1. **MORARI, V.**, URSAKI, V. V., RUSU, E. V., ZALAMAI, V. V., COLPO, P., TIGINYANU, I. M. Spin-Coating and Aerosol Spray Pyrolysis Processed $Mg_xZn_{1-x}O$ Films for UV Detector Applications. În: *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, Nr. 18, 3209, (10pp). https://www.mdpi.com/2079-4991/12/18/3209. **IF = 5.570.**
2. **MORARI, V.**, RUSU, E. V., POSTOLACHE, V., URSAKI, V. V., TIGINYANU, I. M., ROGACHEV, A. V., SEMCHENKO, A. V. Injection photodiode based on an Al-p-Si/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$-Ag structure. În: *Romanian Journal of Physics*, 2021, V. 66, Nr. 7-8, Article no. 609, pp. 1-11. ONLINE: ISSN 1221-146X. https://rjp.nipne.ro/2021_66_7-8/RomJPhys.66.609.pdf. **IF = 1.888.**
3. **MORARI, V.,** PANTAZI, A., CURMEI, N., POSTOLACHE, V., RUSU, E. V., ENACHESCU, M., TIGHINEANU, I. M., URSAKI, V. V. Band tail state related photoluminescence and photoresponse of MgZnO solid solutions nanostructured films. În: *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2020, Vol. 11, pp. 899–910. https://doi.org/10.3762/bjnano.11.75. **IF = 2.612.**

În reviste din Registrul Național al revistelor de profil:

4. **MORARI, V.**, URSAKI, V., GHIMPU, L., RUSU, E., TIGINYANU, I. A study of wide band MgxZn1-xO and $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ thin films prepared by spin coating method. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences (MJPS)*, Chisinau, Republic of Moldova, 2022, Vol. 21, Nr. 1, pp. 25-33. ISSN 1810-648X. DOI: https://mjps.nanotech.md/archive/2022/article/202205. **Categoria C.**
5. **MORARI, V.,** URSAKI, V., RUSU, E., TIGINYANU, I. Injection photodiods based on metal oxide semiconductors. În: *Moldavian Journal of the Physical Sciences (MJPS)*, Chisinau, Republic of Moldova, 2020, Vol. 19, Nr.1-2, pp. 98–109. ISSN 1810-648X. DOI: 10.5281/zenodo.4118693. https://mjps.nanotech.md/archive/2020/article/112704. **Categoria C.**

Articole în lucrările conferințelor și altor manifestări ştiinţifice incluse în bazele de date Web of Science şi SCOPUS

6. **MORARI, V**., ZALAMAI, V., RUSU, E. V., URSAKI, V. V., COLPO, P., TIGINYANU, I. M. Study of $(In_{1-x}Ga_x)_2O_3$ thin films produced by aerosol deposition

method. International Conference ,,Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies - XI", 2022, august 25-28, Contanta, Romania În: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, March 2, 2023, Vol. 12493, p. 324-330. ISSN 0277786X. https://doi.org/10.1117/12.2642127.

7. **MORARI, V.**, RUSU, E. V., URSAKI, V. V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I. M. Aerosol spray deposited wurtzite MgZnO alloy films with MgO nanocrystalline inclusions. The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chişinău, Moldova, November 3 – 5, 2021. În: *IFMBE Proceedings – Springer Nature Switzerland AG*, 2022, V. 87, pp. 32-39. ISSN 16800737. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-92328-0_5
8. **MORARI, V.**, POSTOLACHE, V., RUSU, E., LEISTNER, K., NIELSCH, K., URSAKI, V. V., TIGINYANU, I. M. Photosensivity of heterostructures produced by aerosol deposition of MgZnO thin films on Si substrates. International Conference ,,Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies - X", 2020, 20-23 august, Contanta, Romania. În: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Bellingham, USA*, Vol. 11718. ISSN-0277786X. https://doi.org/10.1117/12.2571189.
9. **MORARI, V.,** POSTOLACHE, V., MIHAI, G., RUSU, E., MONAICO, Ed., URSACHI, V. V., NIELSCH, K., TIGINYANU, I. M.. Electrical and photoelectrical properties of MgxZn1-xO thin films obtained by spin coating and aerosol deposition method. The 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chişinău, Moldova, September 18 – 21, 2019. În: : *IFMBE Proceedings – Springer Nature Switzerland AG*, 2019, Vol.77, p.105-109. Print ISBN: 978-3-030-31865-9. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-31866-6_23

Articole în lucrările conferințelor și altor manifestări ştiinţifice în alte baze de date acceptate de către ANACEC

10. **MORARI, V.**, RUSU, E., URSAKI, V., TIGINYANU, I. M. Responsivity and detectivity of $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/p-Si prepared by spin coating and aerosol deposition method. *The 12th International Conference on Intrinsic Josephson Effect and Horizons of Superconducting Spintronics (SPINTECH-NANO-2021)*, Abstract Books, 2021, 22-25 September, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 66. ISBN 978-9975-47-215-9. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/p-66_3.pdf

11. **MORARI V**. Afinitatea electronilor și optimizarea benzii interzise a filmelor de MgxZn1-xO. În tezele conferinței: *Technical-Scientific Conference of Undergraduate, Master and Phd Students*, 2021, UTM, Chisinau, 23-25 March, Vol. I, pp. 319-322. ISBN 978-9975-45-700-2. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/p-319-322.pdf
12. **MORARI, V**. Caracterizarea filmelor $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținute prin metoda de centrifugare spin coating și depunerea din aerosoli pe suporturi de p-Si. În tezele conferinței: *Conferința Internațională - Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*, 2020, ediția a IX-a, USDC, 10 iunie, Chișinău, Vol.I, pp. 61-66. ISBN 978-9975-3389-5-0. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/112741
13. **MORARI, V**. Studiul morfologiei și proprietăților electrice a structurii n-Si/n-ZnO/p-MgZnO. În tezele conferinței: *The technical scientific conference undergraduate, master and phd students*, 2020, UTM. 01-03 april, Chisinau, Vol.1, pp. 281-284. ISBN 978-9975-45-633-3. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/106416
14. **MORARI**, **V.** CURMEI, N. Proprietățile electrice a joncțiunii p-Si/n-MgxZn1-xO obținute prin metoda de centrifugare. În tezele conferinței: *Conferința Internațională - Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*, 2019, ediția a VIII-a, USDC, Chișinău, 10 iunie, pp. 25-28. ISBN:978-9975-108-65-2. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/25-28_16.pdf
15. **MORARI, V.** Proprietățile optice ale filmelor oxidice de MgxZn1-xO obținute prin metoda de centrifugare. În tezele conferinței: *Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*, 2019, UTM, 26-29 martie, Chișinău, Vol. 1, pp. 402-405. ISBN 978-9975-45-588-6. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/402-405_4.pdf
16. **MORARI, V.**, RUSU, E., URSAKI, V. Morphology, optical and electrical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$:In thin films obtained by aerosol deposition method. În tezele conferinței: *Conferința Internațională - Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*, 2018, ediția VII, USDC,15 iunie, Chișinău, pp. 65-70. ISBN 978-9975-108-44-7. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/63942
17. **MORARI, V.**, BRINCOVEANU, O., MESTERCA, R., BALAN, D., RUSU, E., ZALAMAI, V., PRODANA, M., URSACHI, V., ENACHESCU, M. Syntesis of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films by spin coating and aerosol deposition. În tezele conferinței: *The 9th ICMCS & The 6th CFM*, 2017, Publications by Technical University of Moldova, Chișinău, october 19 – 21, pp. 483. ISBN 978-9975-4264-8-0. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/483_Synthesis%20of%20MgxZn1-

xO%20thin%20films%20by%20spin%20coating%20and%20aerosol%20deposition%20methods.pdf

18. RUSU EMIL, **VADIM MORARI**. Obţinerea filmelor de ZnO prin metoda împrăştierii aerosol şi din faza de vapori. În culegere de teze: *Conferinţa Ştiinţifică a Studenţilor şi Masteranzilor (cu participare internaţională), Viitorul ne aparţine Ediţia a VI-a,* Chişinău, p. 94, (2016). ISBN:978-9975-3936-5-1. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/94_2.pdf

Anexa 2. Brevet de invenție



REPUBLICA MOLDOVA

Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

BREVET
DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. **1618**

eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Fotoreceptor de radiație ultravioletă**

Titular: **INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII IIEN "D. Ghițu", MD**

Data depozit: **2020.10.27**

Durata brevetului : **6 ani**

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte integrantă a prezentului brevet de invenție de scurtă durată

Director general

AGENȚIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALĂ • REPUBLICA MOLDOVA •

CHIȘINĂU

MULȚUMIRI

Autorul aduce sincere mulțumiri conducătorilor de doctorat, academicianului, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, președinte al Academiei de Științe a Moldovei **Ion Tighineanu** și d-lui doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar, cercetător, membrului corespondent **Veaceslav Ursachi**, pentru îndrumarea, ghidarea, consultarea și ajutorul acordat pentru elaborarea tezei.

De asemenea, țin să-i mulțumesc mult d-lui doctor habilitat, cercetător conferențiar **Emil Rusu** pentru ajutorul acordat în atingerea obiectivelor propuse. Mulțumiri aduc de asemenea doamnei **dr.,** cercetător conferențiar **Lidia Ghimpu** și **dr.,** cercetător științific superior **Nicolae Leporda** al Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu" al UTM, pentru îndrumarea și sprijinul acordat în elaborarea tezei. Vreau să mulțumesc și colegilor de la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, în special dl. **dr. Eduard Monaico**, **dr. Tudor Braniște**, **dr. Vladimir Ciobanu**, **dr. Victor Zalamai** și **dr. Vitalie Postolache** pentru colaborare frumoasă și eficientă, contribuind la rezultatele reflectate în teză.

Aș vrea de asemenea să mulțumesc mult d-lui Profesor universitar, **Prof. dr. Marius Enachescu** de la Centrul pentru Știința Suprafeței și Nanotehnologie, Universitatea Politehnică din București, pentru colaborarea fructuoasă și publicarea rezultatelor obținute.

I want to thank the German Academic Exchange Service (DAAD) for the scholarship at the Leibniz Institute for Solid State and Materials Research in Dresden, Germany during 2019 – 2021. Many thanks to **Prof. dr. Kornelius Nielsch** and **dr. Karin Leistner** for fruitful collaboration during my doctoral studies. I would especially like to thanks to **dr. Pascal Colpo** of the European Commission's Joint Research Center for agreeing to make measurements in their world-class NanoBioTechnology Laboratory.

Nu în ultimul rând aduc sincere mulțumiri organizațiilor care au contribuit cu un suport financiar în realizarea tezei date și anume Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu" al UTM, Universității Tehnice din Moldova în cadrul proiectului NanoMedTwin prin care a fost posibil efectuarea mai multor vizite de cercetare în diverse laboratoare europene, Guvernului Republicii Moldova și Serviciului de Schimb Academic German.

Cu stimă,
Vadim Morari

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, Vadim Morari, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatele propriilor cercetări şi realizări ştiinţifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Numele, Prenumele - **Vadim Morari**

Semnătura

Data:

CV-ul autorului



Numele: Morari

Prenumele: Vadim

Cetățenia: Moldovenească

Studii:

2017 / 2023 – Doctorat. Fizica și tehnologia materialelor. Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu” al Universității Tehnice din Moldova.

2014 / 2016 – Masterat în Fizică Teoretică. Universitatea de Stat din Moldova.

2011 / 2014 – Licențiat în Fizică și Inginerie. Universitatea de Stat din Moldova.

2009 / 2011 – Diplomă de bacalaureat în științe reale. Liceul Teoretic „Mihai Eminescu” din s. Antonești, r-nul. Ștefan Vodă, Moldova.

Stagieri:

- Aprilie – Iulie 2022: Stagiu de cercetare la Centrul de Cercetări comune al Comisei Europene, în cadrul proiectului H2020 NanoMedTwin, Ispra, Italia.
- 3 – 6 iulie 2022: Stagiere la Școala de vară pe tema „Inovații în Nanomedicină”, în cadrul proiectului H2020 NanoMedTwin, Chișinău, Universitatea Tehnică din Moldova.
- Aprilie – August 2021: stagiu de cercetare științifică la Institutul Leibniz pentru Cercetarea Stării Solide și a Materialelor din Dresden, Germania.
- Octombrie 2019 – Februarie 2020: stagiu de cercetare științifică la Institutul Leibniz pentru Cercetarea Stării Solide și a Materialelor din Dresden, Germania.
- 14 – 17 septembrie 2019: Stagiere la Școala de toamnă pe tema „Nano-Bioinginerie”, în cadrul proiectului H2020 NanoMedTwin, Chișinău, Universitatea Tehnică din Moldova.
- 4 – 7 iunie 2019: Stagiere la Școala de formare privind sinteza nanomaterialelor și tehnici avansate de caracterizare la scară nanometrică și atomică, de la Centrul pentru Știința Suprafețelor și Nanotehnologii, Universitatea Politehnică din București, Romania.
- Martie – Mai 2018: stagiu de cercetare științifică la Institutul Leibniz pentru Cercetarea Stării Solide și a Materialelor din Dresden, Germania.

Domenii de interes științific:

Nanotehnologii, fotoreceptoare, optoelectronică, ingineria benzii interzise, MgZnO, filme oxidice, depunere prin centrifugare, depunere din aerosoli.

Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

1. 2020 – 2023: Materiale nanostructurate avansate pentru aplicații termoelectrice și senzori - #20.80009.5007.02.
2. 2018 – 2022: NanoMedTwin 810652 H2020 Project.
3. 2019 – 2020: Dezvoltarea şi studiul materialelor fotoactive pentru domeniul spectral al undelor scurte in baza soluțiilor solide oxidice multicomponente - # 19.80013.50.07.02A/BL.
4. 2016 – 2018: Tehnologii de fabricare şi aplicaţii ale nanoparticulelor şi a nanoarhitecturilor bi- şi tridimensionale pe bază de semiconductori de tip III-V - #16.80013.5007.08/Ro.
5. 2015 – 2019: Materiale nanostructurate cu bandă interzisă largă pentru dispozitive optoelectronice şi plasmonice - #15.817.02.08A.

Participări la foruri științifice naționale și internaționale:

1. Conferinţa Internațională Tehnico-Ştiinţifică a Studenţilor, Masteranzilor şi Doctoranzilor, UTM, Chișinău, între anii 2019-2022;
2. Conferința Internațională - Tendințe Contemporane ale Dezvoltării Științei: Viziuni ale Tinerilor Cercetători, edițiile VII, VIII și IX, USDC, Chișinău, între anii 2018-2020;
3. Conferința Internațională despre Știința Materialelor și Fizica Materialelor Condensate, ediția a IX-a, 25-28 Septembrie, Chișinău, Moldova, 2018;
4. Conferinţa Internaţională de Telecomunicaţii, Electronică şi Informatică, ediția a VI-a, UTM, 24-27 mai, Chișinău, 2018;
5. Conferinţa Internaţională în Microelectronică și Știința Computațională, ediția a IX-a, UTM, Chișinău, octombrie 19 – 21, 2017;
6. Conferința Internațională SPINTECH-NANO-2019: Limitele Nanoștiinței și Nanotehnologiilor, 24-27 Septembrie, Chișinău, Moldova, 2019;
7. Conferința Internațională: Subiecte Avansate în Optoelectronică, Microelectronică și Nanotehnologii, edițiile 10 și 11, Constanța, România, în anii 2020 și 2022;
8. Conferința Internațională în Nanotehnologii și Ingineria Biomedicală, UTM, edițiile 4 și 5, Chișinău, Republica Moldova, în anii 2019 și 2021;
9. Conferința Internațională de Nanotehnologie Aplicată și Nanoștiință, Paris, Franța, 24-26 martie, Online, 2021;

10. Conferința Internațională privind Efectul Josephson Intrinsec și Orizonturile Spintronicii Supraconductoare (SPINTECH-NANO-2021), 22-25 septembrie, Chișinău, Republica Moldova, 2021;

Lucrări științifice la tema tezei:

18 lucrări științifice publicate în reviste recenzate la tema tezei;

7 lucrări ştiinţifice incluse în bazele de date Web of Science şi SCOPUS;

9 publicații la conferințe naționale și internaționale;

3 articole științifice cu factor de impact;

2 articole științifice în reviste naționale;

4 lucrări cu un singur autor;

1 brevet de invenție.

Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice:

- **Bursa de excelență a Guvernului** – anul 2021.
- Bursa **Serviciului de Schimb Academic German** pentru stagii de cercetare științifică la Institutul Leibniz pentru Cercetarea Stării Solide și a Materialelor din Dresden, Germania, în perioada 2019 – 2021.
- Laureat al premiului „**Academician Dumitru Ghițu**” pentru realizările științifice ale tinerilor cercetători ai Institutului de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, pentru rezultate excelente obținute în anul 2020.
- ***Trei medalii de aur și trei de argint*** la expozițiile naționale și internaționale de inventică: „**INVENTICA**” și „**EUROINVENT**”, de la Iași, România, și „**INFOINVENT**”, de la Chișinău, Moldova, între anii 2019 – 2022.
- Bursă a Fundației Alexander von Humboldt - 01 Martie 2018 - 31 mai 2018.

Cunoașterea limbilor:

Limba maternă: Limba română;

Limba engleză: Nivel intermediar;

Limba franceză: Nivel elementar;

Limba ucraineană: Nivel intermediar;

Limba rusă: Nivel avansat.

Date de contact de serviciu:

Universitatea Tehnică din Moldova, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, str. Academiei 3/3, Chișinău 2028, Republica Moldova.

Tel. + 373-22-73-70-92.

e-mail: vadim.morari@iien.utm.md, vadimmorari2018@gmail.com.