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

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

CHIŞINĂU, 2023

Teza a fost elaborată în cadrul **Laboratorului de Nanotehnologii, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu" al Universității Tehnice din Moldova.** Studiile de doctorat au fost efectuate în cadrul **Școlii Doctorale Științe ale Naturii a Universității de Stat din Moldova.**

Conducători științifici:

TIGHINEANU Ion	doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician, președinte al Academiei de Științe a Moldovei
URSACHI Veaceslav	doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei

Componența comisiei de susținere publică a tezei de doctorat:

POTLOG Tamara	doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova - **președinte**
TIGHINEANU Ion	doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician al Academiei de Științe a Moldovei – **conducător de doctorat**
GHIMPU Lidia	doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, IIEN „D. Ghițu" al Universității Tehnice din Moldova – **referent**
ȚIULEANU Dumitru	doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei – **referent**
COJOCARU Ala	doctor în științe fizico-matematice conferențiar cercetător, Universitatea „Cristian Albrechts" din Kiel, Germania – **referent**

Susținerea va avea loc la 12.12.2023, ora 15:00 în cadrul ședinței Comisiei de susținere publică a tezei de doctor din cadrul ȘDȘN, Sediul – Școala doctorală Științe ale Naturii, Universitatea de Stat din Moldova (http://www.usm.md), str. A. Mateevici 60, blocul 4, auditoriul 222, MD-2009, Chișinău, Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate în Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Centrală a Universității de Stat din Moldova (MD 2009, mun. Chișinău, str. Alexei Mateevici 60), pe pagina web a ANACEC (http://www.cnaa.md) și pe pagina web a USM (http://www.usm.md).

Rezumatul a fost expediat la"____"Noiembrie" 2023

Președintele Comisiei de Doctorat
Doctor în științe fizico-matematice,
conferențiar universitar — **POTLOG Tamara**

Conducători științifici:

Doctor habilitat în științe fizico-matematice,
profesor universitar, academician — **TIGHINEANU Ion**

Doctor habilitat în științe fizico-matematice,
conferențiar cercetător, membru corespondent — **URSACHI Veaceslav**

Autor: — **MORARI Vadim**

© MORARI Vadim, 2023

CUPRINS

REPERE CONCEPTUALE ALE LUCRĂRII 4

CONŢINUTUL TEZEI 11

CONCLUZII GENERALE ŞI RECOMANDĂRI 26

RECOMANDĂRI 27

BIBLIOGRAFIE 28

LISTA PUBLICAŢIILOR LA TEMA TEZEI DE DOCTOR 30

ADNOTARE 32

ABSTRACT 33

АННОТАЦИЯ 34

FOAIA PRIVIND DATELE DE TIPAR 35

REPERE CONCEPTUALE ALE LUCRĂRII

Actualitatea temei

Oxizii cu banda energetică largă, în special cei în formă nanostructurată, au o gamă largă de aplicații, în special în senzori de gaz, pile de combustie, ceramică avansată, senzori chimici, biosenzori, baterii, celule solare, piroelectrice, supercondensatoare, catalizatori și acoperiri anticorozive [1]. În ultimii 5 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 [2]. O strategie cheie în aceste evoluții se bazează pe utilizarea heterojoncțiulilor [3]. 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 [4]. Ultimul deceniu a fost marcat de o explozie a studiului nanostructurilor de ZnO pentru aplicații în senzori de gaze și celulelor solare sensibilizate [5,6,7]. Există și un interes semnificativ pentru senzorii de radiație UV pe bază de ZnO [8,9], iar pentru a controla banda interzisă a materialului și domeniul de sensibilitate spectrală este necesar de obținut soluții solide [10]. Sistemul de aliaje $Mg_xZn_{1-x}O$ 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 [10-12].

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 [13] sau a materialelor în baza nitrurii de galiu (GaN) [14,15]. 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 suport pentru fabricarea dispozitivelor. De regulă, straturile de GaN sunt crescute pe suporturi 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, deoarece nu conține metale scumpe precum Ga. În plus, suporturile monocristaline de dimensiuni mari și de o puritate suficientă pentru dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice în bază de ZnO sunt obținute prin metoda hidrotermală și livrate comercial. 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 importanţă majoră în detectarea sau dozimetria radiaţiei optice, inclusiv la tratamentul antibacterian.

Descrierea situației în domeniul de cercetare şi identificarea problemelor

S-a demonstrat că 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 eficeintă doparea cu Mg, elementul cel mai utilizat pentru a modifica proprietățile filmelor și producerea soluțiilor solide MgZnO. Razele ionice ale magneziului (0.57 Å) și zincului (0.60 Å) nu diferă mult, astfel încât ionii de Zn^{2+} sunt ușor 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 ale filmelor, datorită ajustării compoziției în sistem (valoarea parametrului *x*). Cu toate acestea, structura cristalină a oxidului de zinc este hexagonală de tip wurtzite cu coordonare tetraedrică, pe când oxidul de magneziu posedă structura cubică (de tip NaCl) cu coordonare octaedrică, ceea ce limitează posibilitățile de obținere a materialului monofazic. Din cauza structurilor cristaline diferite ale ZnO și MgO, un material monofazic a fost obținut în mod fiabil numai pentru valoarea lui $x = 0 \div 0.35$ și $0.65 \div 1$, în timp ce un material cu fază mixtă se formează cu compoziții intermediare [11,16]. Lărgirea diapazonului compozițiilor soluțiilor solide cu structură monofazică rămâne a fi o problemă actuală.

În principal, pentru obținerea soluțiilor solide MgZnO au fost utilizate metodele de fabricare precum, MOCVD, ALD, PLD, MBE, care 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 soluțiilor solide, posibilitatea de dopare și pregătire ușoară a filmelor omogene cu proprietăți fotoelectrice și optice excelente.

Au fost demonstrate fotodiode cu injecție cu spectrul de fotosensibilitate optică în intervalul lungimilor de unde de 500–800 nm în baza heterostructurilor n-CdS/p-CdTe, structurilor multistrat In–n+-CdS–n-CdS_xTe_{1-x}–p-$Zn_xCd_{1-x}Te$–Mo și altor heterostructuri, rămânând neexplorată posibilitatea obținerii fotodiodelor cu injecție în baza soluțiilor solide MgZnO.

Scopul și obiectivele 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

1. Dezvoltarea tehnologiilor de obținere a filmelor de ZnO, a soluțiilor solide $Mg_xZn_{1-x}O$ cu compoziție și morfologie dirijată și a compușilor oxidici $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$, prin aplicarea metodei de depunere din aerosoli și depunere prin centrifugare.
2. 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.
3. Studiul proprietăților optice ale materialelor obținute în funcție de compoziție și structura cristalină prin aplicarea spectroscopiei de absorbție și luminescență.
4. 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).
5. Studiul caracteristicilor electrice și fotoelectrice ale structurilor produse în funcție de compoziție, structura cristalină și morfologia filmelor, pentru elaborarea ulterioară a dispozitivelor.
6. 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 $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$.
7. 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.
8. Efectuarea studiului comparativ al 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 ale fotoreceptoarelor în baza lor.

Metodologia cercetării științifice

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

- Pentru obținerea filmelor oxidice de ZnO, MgZnO și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ a fost utilizată metoda de depunere prin centrifugare și depunere din aerosoli.

- Filmele elaborate au fost caracterizate prin utilizarea următoarelor tehnici: studiul morfologiei filmelor a fost efectuat cu ajutorul microscopului electronic de scanare (SEM); compoziția chimică cantitativă a acestora a fost determinată cu ajutorul detectorului de raze X cu dispersie de energie (EDX); analiza topografică și a rugozotății filmelor a fost investigată cu ajutorul microscopului cu forță atomică (AFM); proprietățile structurale, precum și determinarea fazelor cristalografice ale filmelor oxidice au fost studiate prin difracția razelor X (XRD); determinarea modurilor vibraționale s-a efectuat folosind spectroscopia de împrăștiere Raman; tranzițiile electronice radiative au fost investigate prin spectroscopia de fotoluminescență.
- Proprietățile optice ale filmelor oxidice au fost măsurate la temperatura camerei (300 K) prin aplicarea spectroscopiei de absorbție cu ajutorul spectrometrului Jasco V-670.
- Fotodiode MSM în baza filmelor oxidice au fost elaborate cu utilizarea fotolitografiei.
- Proiectarea diferitor design-uri ale dispozitivelor fotodetectoare pe suporturi de Si, a fost efectuată 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 şi originalitatea ştiinţifică

- A fost stabilită influența parametrilor tehnologici de obținere a filmelor oxidice ZnO, $Mg_xZn_{1-x}O$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ prin metode cost-efective asupra morfologiei, compoziției chimice, structurii cristaline și proprietăților vibraționale prin schimbarea compoziției materialului 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 suport de Si a unui film de absorbţie $Mg_xZn_{1-x}O$, cu valoarea lui $x = 0 \div 0.8$, 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 mai mare cu cel puţin 0.1 eV faţă de cea a filmului 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 constă în elaborarea și optimizarea tehnologiilor de obținere a oxizilor cu banda energetică largă prin metode cost-efective cu compoziție și morfologie dirijată, însoțită de studiul proprietăților lor optice, luminescente și fotoelectrice pentru aplicații în dispozitive electronice, precum fotoreceptoare de radiație ultravioletă.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

- 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 radiției UV. Au fost demonstrate dispozitive multistrat în baza oxizilor $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ cu 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 ştiinţifice 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 MgZnO 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 obținute 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 $mA \cdot W^{-1}$ și o detectivitate de $1x10^{10}$ $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$.

Aprobarea rezultatelor ştiinţifice

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

1. Conferința Internațională „**Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor şi Doctoranzilor**”, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, (anii 2019, 2021, 2022);
2. Conferința Internațională „**Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies ATOM N-2022**”, edițiile X și XI, Constanța, România (anii 2020 și 2022);
3. Conferința Internațională „**Nanotechnologies and Biomedical Engineering**”, Universitatea Tehnică a Moldovei, 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 spintronic", (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 a Moldovei, 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 a Moldovei, 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).

Publicațiile la tema tezei

Studiile și cercetările de bază legate de tema tezei au fost publicate în **18** lucrări științifice, dintre care **3** articole în jurnale 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 fiind prezentată la sfârșitul acestui Rezumat.

Volumul şi structura tezei

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.

Cuvinte cheie: Nanotehnologii, fotoreceptoare de radiație UV, optoelectronică, ingineria benzii interzise, MgZnO, filme subțiri, depunere prin centrifugare, depunere din aerosoli.

CONŢINUTUL 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 structurilor în baza 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** sunt caracterizate filmele oxidice de MgZnO obținute prin metoda de centrifugare. Figura 1 ilustrează evoluția morfologiei oxizilor ternari de $Mg_xZn_{1-x}O$ în funcție de conținutul de Mg din filme (valoarea lui *x*) obținute prin metoda de centrifugare și supuse tratării termice la 500 °C timp de o oră în atmosferă combinată (O_2+Ar). Se poate observa că cristalitele cu formă hexagonală descresc în dimensiune de la 140 nm (x = 0.0) până la 30 nm (x = 0.6), iar la o concentrație de 0.8 cristalitele devin fără formă și conglomerate între ele cu dimensiuni de aproximativ 20-150 nm. Rugozitatea filmelor a fost dedusă din profilurile AFM, iar valorile RMS și RSkew s-au dovedit a fi de 12 nm, și respectiv 0.272. Înălțimea cristalitelor a constituit 63 nm la dimensiunea de scanare (5x5 μm^2) pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținute prin metoda de centrifugare. Totodată rezultatele analizei EDX dovedesc că compozițiile filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ sunt stoichiometrice în limita preciziei de ± 5 % a instrumentului.

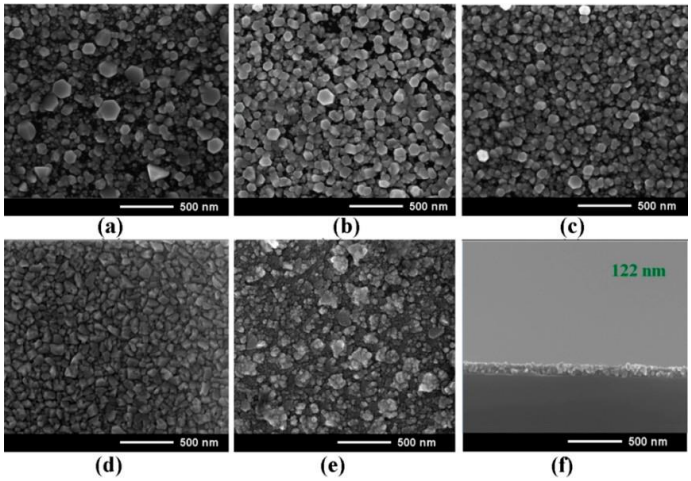


Fig. 1. Imagini SEM ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ depuse pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și supuse tratării termice la 500 °C timp de o oră în atmosferă combinată (O_2+Ar). Valorile lui *x* ale filmelor sunt: 0 (a); 0.2 (b); 0.4 (c); 0.6 (d); 0.8 (e). Imaginea SEM în secțiune transversală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

Tabloul XRD al filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 < x < 0.8$) obținute prin metoda de centrifugare este prezentat în Figura 2 a. 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. Poziția reflexului (002) se apropie de poziția unui maximum, care reprezintă o suprapunere a reflexului (101) din faza hexagonală (wurtzite) și reflexul (111) din faza cubică (rock salt). Datele XRD sunt confirmate și de rezultatele spectroscopiei de împrăștiere Raman (Figura 2 b), care demonstrează la fel o încorporare eficientă a atomilor de Mg în rețeaua wurtzite a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$, prin deplasarea modului $E_2^{(jos)}$ către numere de undă mai mari. Vârfurile 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). Tot în acest capitol este descrisă dependența morfologiei și structurii cristaline de tratarea termică a filmelor oxidice $Mg_xZn_{1-x}O$. S-a determinat că 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 prezintă morfologia filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ cu grosimea de aproximativ 100 nm și tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) la temperatura de 500 °C pentru diferite intervale de timp cuprinse între 15 și 60 de minute. Se poate observa că filmele sunt formate din cristalite cu o distribuție practic uniformă pe suprafața filmului, în timp ce dimensiunea medie a cristalitelor crește de la aproximativ 20 nm până la 70 nm odată cu creșterea timpului de tratare. S-a constatat că calitatea filmelor crește odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic până la 500 °C, iar creșterea în continuare a temperaturii duce la degradarea morfologiei filmelor, fisurarea

acestora, cât și la abaterea de la stoichiometrie cu un exces de oxigen.

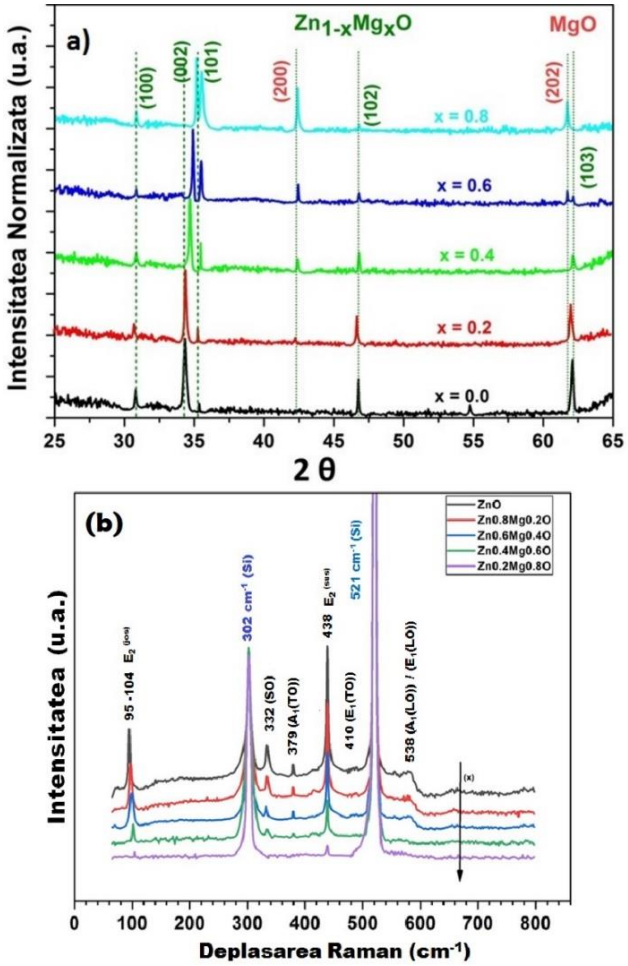


Fig. 2. Tabloul XRD (a) și spectrele RAMAN (b) ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ depuse pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare

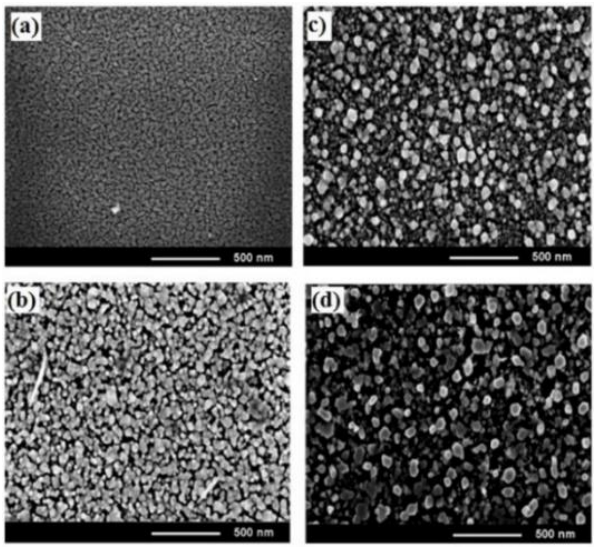


Fig. 3. Imagini SEM (vedere de sus) a filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ depuse pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic la 500 °C în atmosferă combinată (O_2+Ar) timp de 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c), 60 min (d)

Analiza XRD reprezentată în Figura 4, dovedește că, odată cu creșterea timpului de tratare termică până la 60 min, crește dimensiunea cristalitelor și calitatea cristalină 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) crește în intensitate la intervale de timp de tratare termică mai mari decât 30 min.

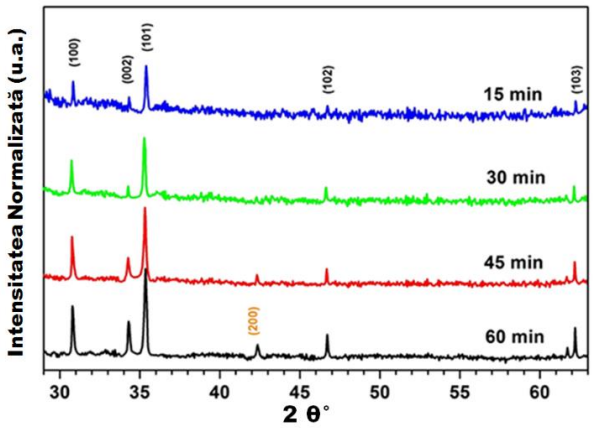


Fig. 4. Tabloul XRD al filmelor de $Zn_{0.5}Mg_{0.5}O$ depuse pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în atmosferă combinată (O_2+Ar) la 500 °C pentru diferite intervale de timp

De asemenea, s-a demonstrat că evoluția morfologiei filmelor depinde foarte mult și de tratarea termică în diferite atmosfere. Figura 5 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 ($O_{80\%}$ + $Ar_{20\%}$).

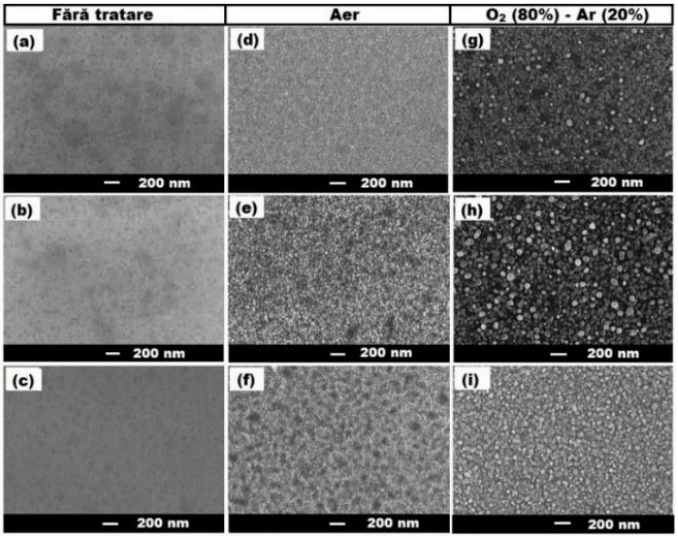


Fig. 5. Imagini SEM (vedere de sus) a filmelor oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/Si depuse pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare și tratate termic în diferite atmosfere: prima coloană - probe fără tratare termică cu 15, 10, 5 straturi (a, b, c); a doua coloană - probe tratate termic în aer cu 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)

Din imaginile SEM se poate observa că filmele fără tratare termică sunt amorfe, fără careva nanocristalite, indiferent de grosimea lor (Figura 5. a, b, c). Odată ce tratarea termică se face în aer, nanocristalitele sunt deja evidente (Figura 5. d, e, f). Cele mai pronunțate nanocristalite s-au format în probele cu 10 straturi depuse (Figura 5. e, h) ce au atins dimensiuni de aproximativ 10 - 70 nm. Analiza XRD a evidențiat o structură monofazică cu structura wurtzite a filmului de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ după tratarea termică în aer, în timp ce cea mai înaltă calitate cristalină și dimensiune a cristalitelor este obținută după tratare termică în atmosferă combinată (O_2+Ar) (Figura 5. g, h, i), indicată de intensitatea mai mare a reflexelor XRD.

Un alt studiu foarte important reiese din investigațiile spectroscopiei de fotoluminescență (FL). După cum se vede din Figura 6, 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. Cu cât valoarea lui *x* este mai mare, cu atât este mai mare diferența dintre banda interzisă și maximul benzii FL. Mai mult decât atât, luminiscența este excitată de energia fotonului de 3.81 eV, mult mai mică decât lățimea benzii interzise pentru filmul subțire cu valoarea lui *x* de 0.40 (4.28 eV).

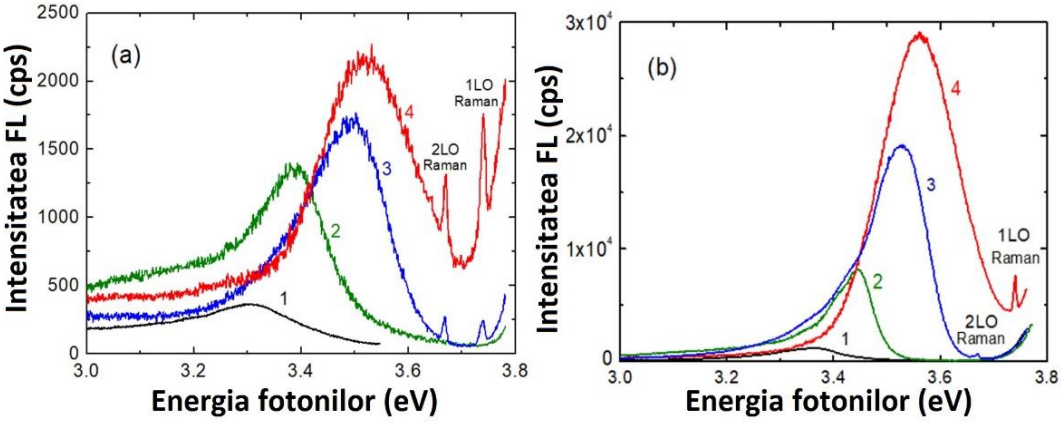


Fig. 6. Spectrele FL ale filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ depuse pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu valorile lui *x* de 0.00 (1); 0.05 (2); 0.15 (3); şi 0.40 (4), tratate termic la 500 °C și măsurate la a) 300 K și b) 20 K

Din spectrele de fotoluminescență s-a stabilit că componenta de lungă durată a relaxării fotoconductivității în filmele obținute prin metoda de centrifugare se datorează fluctuațiilor locale ale compoziției soluției solide, în urma cărora are loc lărgirea cozilor de bandă de la 70 meV pentru *x* = 0.0 până la 400 meV pentru *x* = 0.4. Un model pentru distribuția „cozilor de bandă" este propus în Figura 7 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 înaltă, acest model s-a elaborat pentru 20 K, însă, tendințele de creștere a "cozilor de bandă" cu creșterea valorii lui *x* sunt aceleași și la temperatura camerei (300 K).

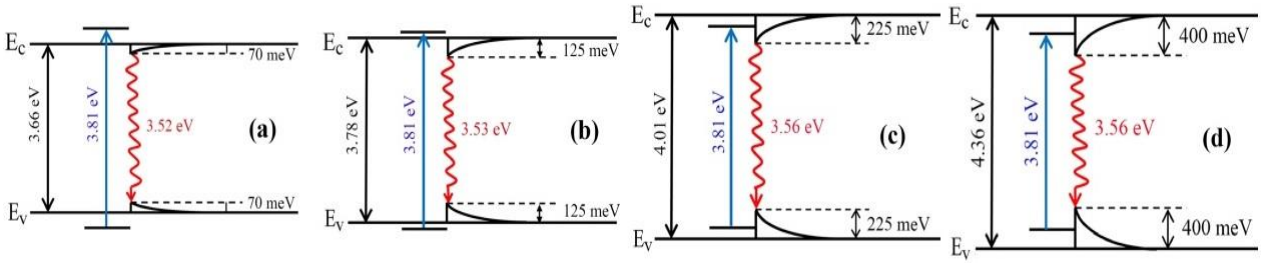


Fig. 7. Distribuția "cozilor de bandă" (20 K) ale filmelor obținute pe substraturi de Si prin metoda de centrifugare cu valoarea lui *x* de 0.1 (a), 0.15 (b), 0.25 (c) și 0.4 (d)

În capitolul 4 sunt caracterizate filmele oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ obținute la temperatura de 500 °C pe substraturi de p-Si (100) prin metoda de depunere din aerosoli cu grosimi cuprinse între 80 -150 nm și morfologie uniformă. Imagini SEM (vedere de sus) ale filmelor oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ în intervalul de compoziții a lui x = 0.00 – 0.80 sunt ilustrate în Figura 8. Structurile 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, dar păstrând într-o oarecare măsură dimensiunea cristalitelor. 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. Parametrii de rugozitate a filmelor au fost determinați din analiza imaginilor AFM, astfel că valorile RMS s-au dovedit a fi de 5.2 nm, iar RSkew de 0.116. Înălțimea cristalitelor a constituit 35 nm la dimensiunea de scanare (5x5 μm^2) pentru filmele $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ obținute prin metoda de depunere din aerosoli.

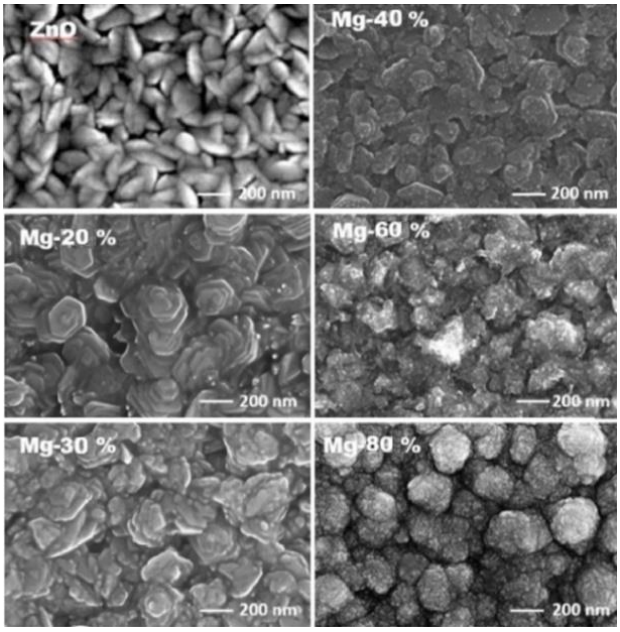


Fig. 8. Imagini SEM (vedere de sus) ale filmelor oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ depuse pe substraturi de Si în intervalul de compoziții a lui x = 0.00 – 0.80 obținute prin depunere din aerosoli

Datele XRD și analiza Raman pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ obținute prin depunere din aerosoli (Figura 9 a și b) arată aceleași tendințe ca și cele observate în cazul filmelor depuse prin centrifugare (Figura 2 a și b). Aceste investigații demonstrează că structura wurtzite este prezentă în filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ chiar și cu un conținut de Mg de 80 % 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.

Prin metoda de depunere din aerosoli s-au obținut de asemenea filme oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$, iar morfologia acestora este prezentată în Figura 10. Din imaginile SEM putem observa că filmele sunt formate din nanocristalite ale căror dimensiuni cresc odată cu creșterea conținutului de Ga de la 70 nm până la 180 nm, în timp ce grosimea filmelor este aproape constantă în jur de 150 -170 nm. Rezultatele analizei EDX au demonstrat că compoziția chimică a filmelor obținute este aproape stoichiometrică în limitele erorilor experimentale ale instrumentului de ± 5 %.

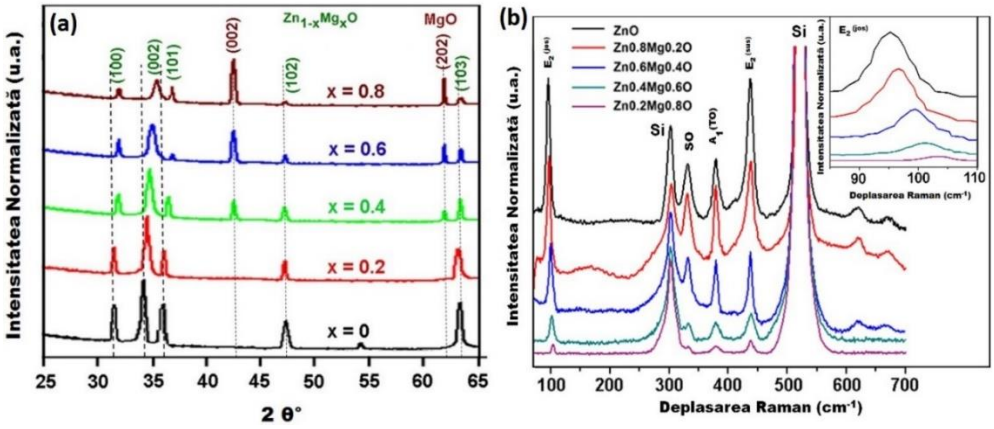


Fig. 9. Tabloul XRD (a) și spectrele Raman (b) ale filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ depuse pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli

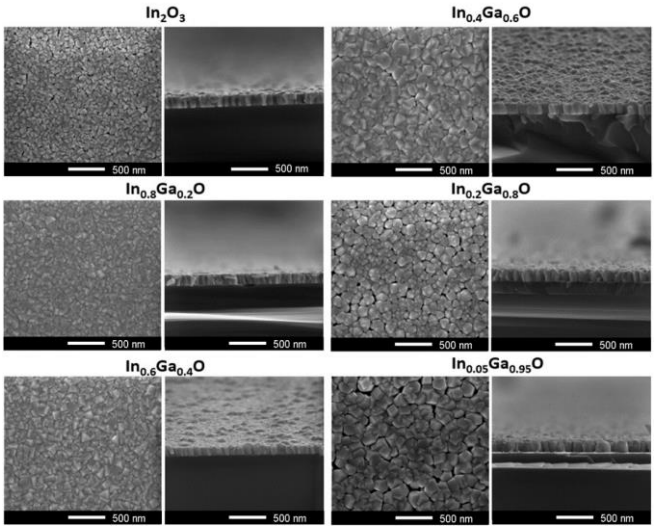


Fig. 10. Imagini SEM (în vedere de sus și în secțiune transversală) ale filmelor oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli

Investigațiile XRD dovedesc formarea unei soluții solide de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ 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 (Figura 11 a). 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. Spectrul Raman al probei (Figura 11 b) cu compoziție In_2O_3 confirmă faza cubică cu volum centrat (bcc) și grupul spațial (Ia-3), iar 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 de simetria $A_g(3)$ și $A_g(6)$ ale fazei β-Ga_2O_3.

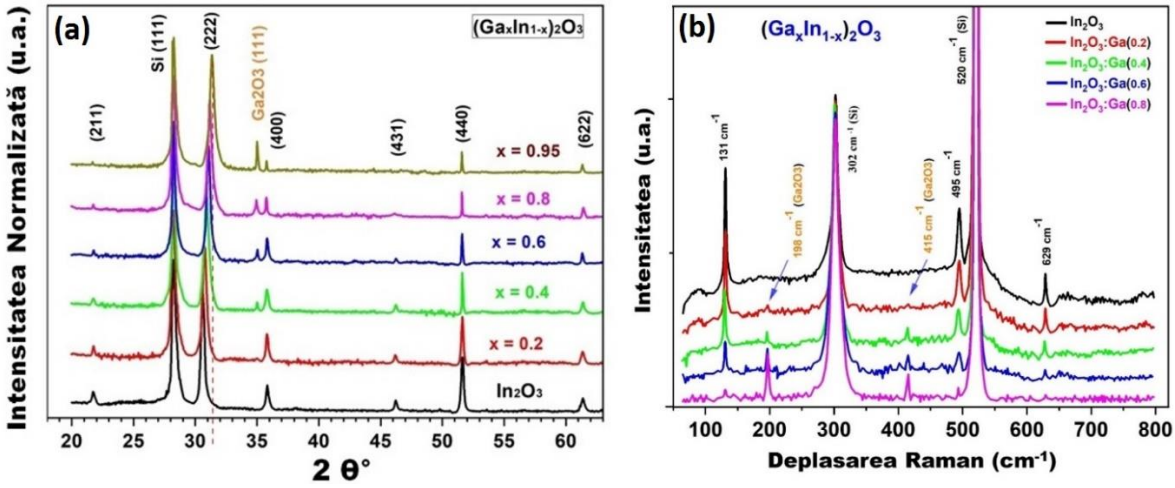


Fig. 11. Tabloul XRD (a) și spectrele Raman (b) ale filmelor de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ crescute pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli

În capitolul 5 sunt descrise și analizate dispozitivele fotoreceptoare obținute în baza soluțiilor solide. 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. Filmele au demonstrat sensibilitate la iradierea cu lumină UV, unde fotosensibilitatea a fost mult mai mare în cazul probelor obținute prin metoda de centrifugare în comparație cu cele obținute prin depunere din aerosoli, după cum este ilustrat în Figura 12. 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 contacte ohmice. 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. Din caracteristicile curent-tensiune s-a demonstrat că dispozitivele la iluminare funcționează ca dioda Schottky, atât la polarizare inversă cât și directă.

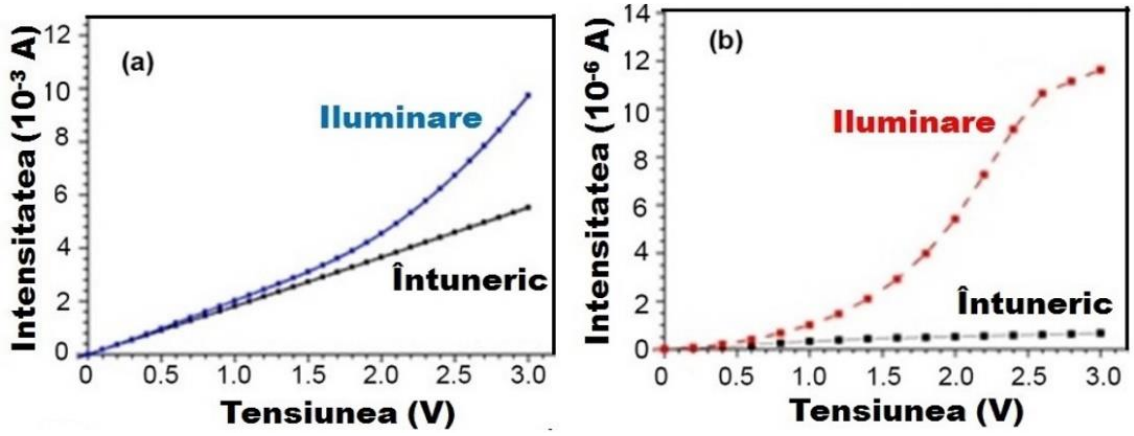


Fig. 12. Caracteristicile curent-tensiune în întuneric și sub iradierea cu lumină UV pentru filmele de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ depuse pe substraturi de Si prin metoda de depunere din aerosoli (a) și prin metoda de centrifugare (b)

Investigarea fotoconductivității excitate sub iradiere cu diferite lungimi de undă, pentru ambele filme oxidice obținute, demonstrează fotosensibilitate într-un domeniu spectral destul de larg, de la ultraviolet (UV) până la infraroșu (IR) (Figura 13 a, b).

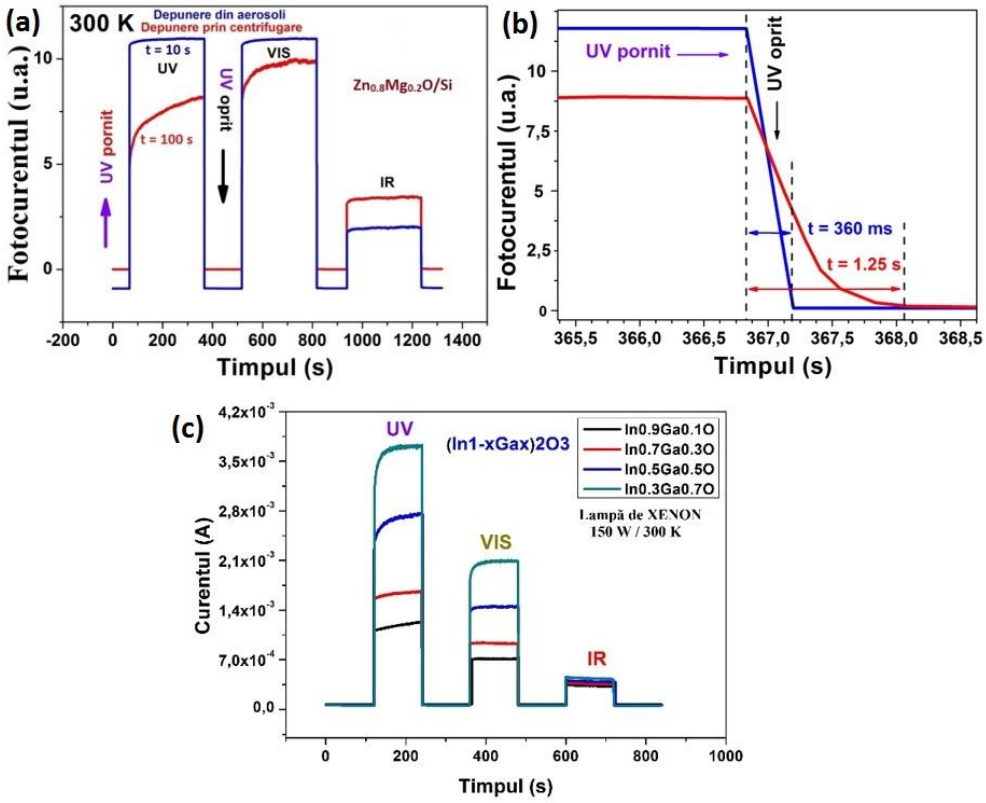


Fig. 13. Relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K în vid sub iradiere cu diferite lungimi de undă pentru filmele oxidice de $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ (a,b) și $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ (c)

Relaxarea fotocurentului în probele obținute prin metoda de centrifugare și depunere din aerosoli demonstrează două componente: una de relaxare rapidă de zeci de secunde și alta 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 13 b. O componentă de relaxare de lungă durată de asemenea este observată și în filmele de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ care au demonstrat un timp de reacție de 370 ms atât la pornirea cât și la oprirea radiației optice (Figura 13 c). Performanța fotodetectoarelor UV în 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 responsivitate (R) și detectivitate (D*) în comparație cu filmele oxidice de $(Ga_xIn_{1-x})_2O_3$ cu diferite concentrații de Ga (Figura 13 c), iar parametrii acestora sunt prezentați în Tabelul 1.

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

Struct. Fotodetect.	**U (V)**	**(R) mA·W^{-1} (DA/DC)**	**(D*) cm·Hz$^{1/2}$·W^{-1} (DA/DC)**	**Struct. Fotodetect.**	**U (V)**	**(R) mA·W^{-1}**	**(D*) cm·Hz$^{1/2}$·W^{-1}**
$Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$/Si	1	10 / 21	$6.7\times10^{8}/1.6\times10^{9}$	**$In_{0.9}Ga_{0.1}O$/Si**	5	18	1.3×10^{7}
	2	33 / 60	1.5×10^{9} / 4×10^{9}	**$In_{0.7}Ga_{0.3}O$/Si**		24	1.9×10^{7}
	5	79 / 150	$3.1\times10^{9}/6.3\times10^{9}$	**$In_{0.5}Ga_{0.5}O$/Si**		42	3.4×10^{7}
	10	264 / 380	$9.7\times10^{9}/2\times10^{10}$	**$In_{0.3}Ga_{0.7}O$/Si**		58	4.8×10^{7}

De asemenea, în acest capitol s-au studiat fotodiodele cu injecție în baza oxizilor cu banda energetică largă obținuți pe substraturi de Si. Caracteristicile curent-tensiune reprezentate în coordonate liniare ale tensiunii și coordonate logaritmice ale curentului nu se potrivesc cu formula clasică, dar se potrivesc unei linii drepte în coordonate dublu-logaritmice, ceea ce înseamnă că caracteristica corespunde unei funcții putere $I \infty U^n$, în conformitate cu teoria lui A. Lampert. În Figura 14 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune ale filmelor obținute prin metoda de centrifugare, reprezentate grafic pentru polarizare directă în scară dublu-logaritmică pentru valorile lui *x* de 0.1, 0.2 și 0.4. Valoarea lui *n* pentru caracteristicile curentului de întuneric scade de la aproximativ 4 în cazul filmelor $Mg_xZn_{1-x}O$ cu valoarea lui *x* de 0.1, până la aproximativ 3 pentru valoarea lui *x* de 0.2 și la aproximativ 2 pentru valoarea lui *x* de 0.4. 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.

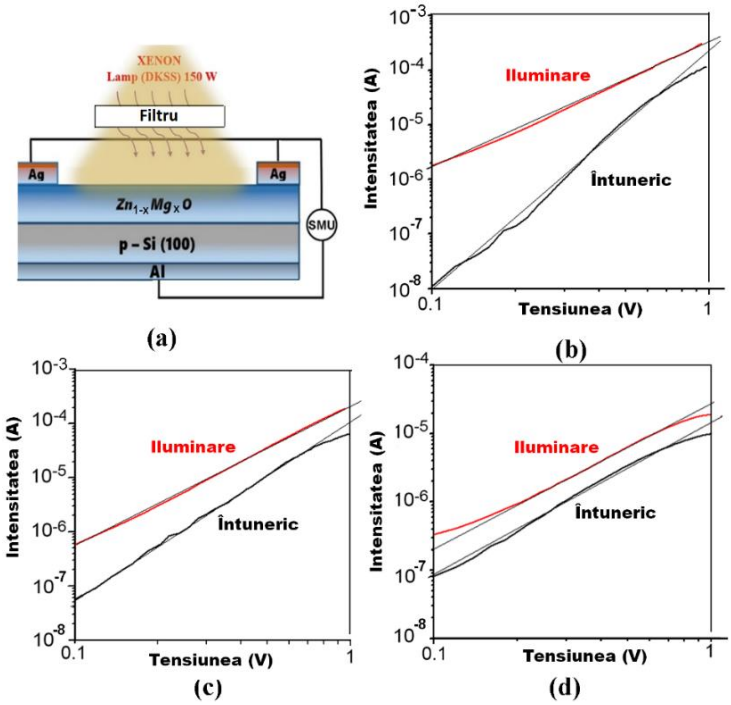


Fig. 14. Design-ul fotodiodelor cu heterostructura n-$Mg_xZn_{1-x}O$/p-Si (a) și caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivelor, reprezentate grafic pentru polarizare directă în scară dublu-logaritmică pentru valorile lui *x* de 0.1 (b), 0.2 (c) și 0.4 (d)

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. Pentru a depăși acest dezavantaj, a fost elaborată 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 15 a, unde stratul superior de $Zn_{0.65}Mg_{35}O$ 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 $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ și se așteaptă să reducă densitatea stărilor de suprafață. 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.

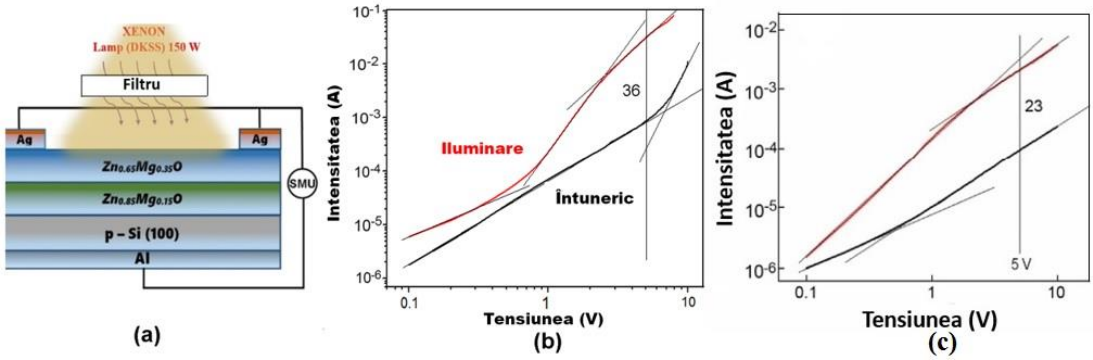


Fig. 15. (a) Design-ul unei fotodiode Ag/n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$/n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$/p-Si/Al. (b) Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului fabricat pe filme crescute pe substraturi de Si prin depunere din aerosoli, reprezentate pentru polarizarea directă în scară dublu-logaritmică la tensiuni de polarizare directă (a) și inversă (b)

Grosimea filmului de absorbție a fost de 300 nm, iar cel a ferestrei transparente aproximativ de 160 nm. 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. Valoarea lui *n* este de aproximativ 2-3 la polarizare directă, iar la tensiuni de polarizare inversă, valoarea parametrului *n* variază de la 1 până la 2 atât în întuneric, cât și sub iradiere cu lumină UV. Raportul dintre fotocurent și curentul de întuneric crește de la 2 până la 36 odată cu creșterea polarizării directe de la 0.6 V până 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 înaltă la polarizarea directă în comparație cu cea inversă (Figura 15 b, c). Responsivitatea unui astfel de dispozitiv la polarizare directă (5 V) este de 460 $mA \cdot W^{-1}$, iar la polarizare inversă (-5 V) este de 35 $mA \cdot W^{-1}$. 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 $Mg_xZn_{1-x}O$ (Figura 16). Dacă responsivitatea scade odată cu creșterea concentrației de Mg în filmele cu un singur strat până la 0.1 $mA \cdot W^{-1}$ pentru valoarea lui *x* de 0.4 la polarizare directă, atunci dispozitivul bazat pe structura multistrat 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 decât la 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 $Zn_{0.80}Mg_{0.20}O$. Parametrii fotodetectoarelor elaborate în baza filmelor oxidice de $Mg_xZn_{1-x}O$ sunt rezumați în Tabelul 2.

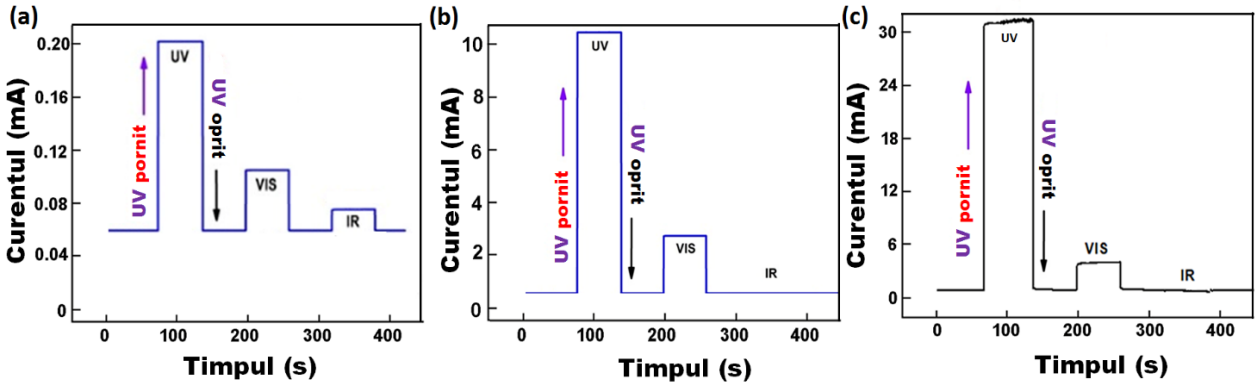


Fig. 16. Relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K cu iradiere la diferite lungimi de undă pentru un fotodetector cu un film de $Zn_{0.80}Mg_{0.20}O$ (a), un fotodetector cu filme de n-$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$/n-$Zn_{0.60}Mg_{0.40}O$ (b) și un fotodetector cu filme de n-$Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ /n-$Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ (c)

Tabelul 2. Parametrii fotodetectoarelor în baza filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ 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}

Banda energetică a filmelor de MgZnO crește odată cu creșterea concentrației de Mg. În conformitate cu formula lui Tauc, 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 17, iar relația matematică se scrie în felul următor (1) [17]:

$$(ah\upsilon)^2 = B(h\upsilon - E_g) \quad (1),$$

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.

Din Figura 17 rezultă o bandă interzisă directă de 3.37 eV pentru ZnO (curba 1). Benzi interzise precum 3.75 eV, 4.02 eV și 4.35 eV sunt estimate pentru valoarea lui x de 0.2 (curba 2), 0.3 (curba 3) și, respectiv, 0.4 Mg (curba 4). Banda interzisă crește pentru ambele metode de obținere (depunere prin centrifugare și depunere din aerosoli) până la 5.2 eV odată cu creșterea valorii lui x până la 0.6 (curba 5). De aici se poate observa că intervalul de sensibilitate al filmelor poate fi reglat de la UV - A până la UV - C prin schimbarea valorii lui x de la 0.00 până la 0.60.

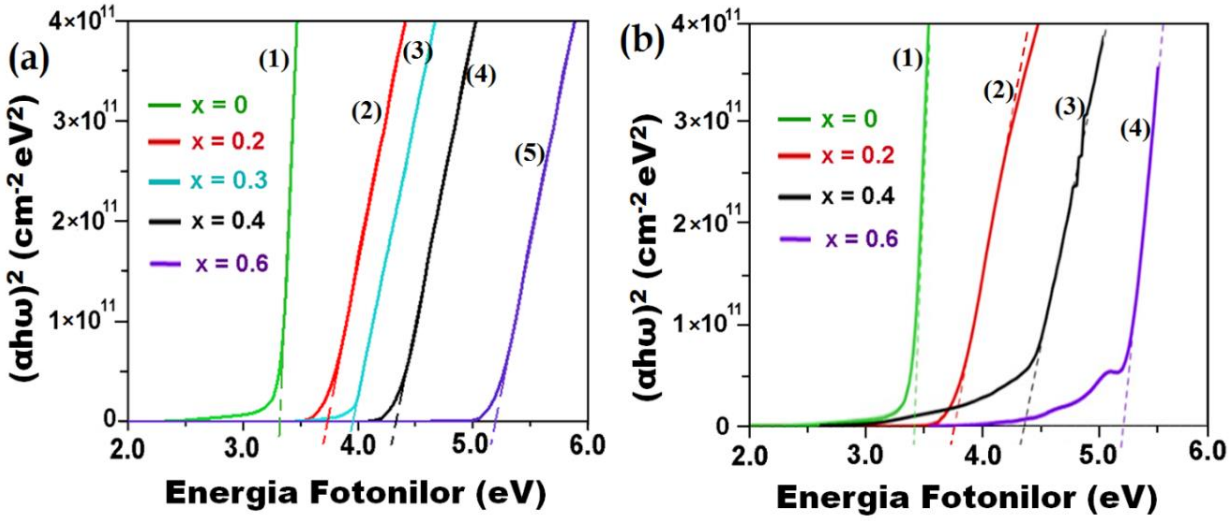


Fig. 17. Graficul Tauc al spectrelor de absorbție optică măsurate la temperatura camerei pentru filmele de $Mg_xZn_{1-x}O$ depuse pe substraturi de cuarț prin metoda de centrifugare (a) și prin depunere din aerosoli (b)

În Figura 18 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 metoda PLD. 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 [18], 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. 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 adapta o serie de discrepanțe structurale și, prin urmare, pentru a evita separarea fazelor într-un film cu conținut ridicat de Mg [21,22].

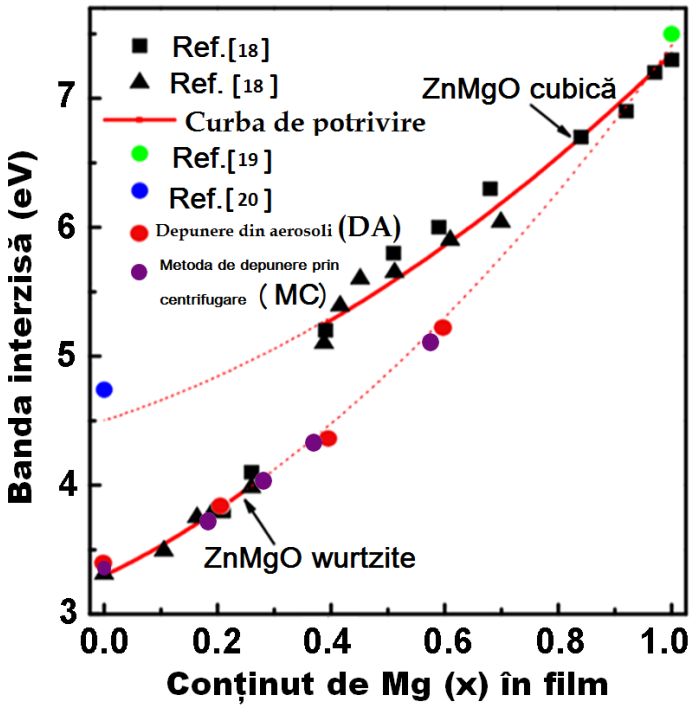


Fig. 18. Dependența benzii interzise a filmelor de $Mg_xZn_{1-x}O$ de conținutul de Mg în filmele depuse prin metoda de centrifugare (MC) (punctele violete) și prin depunerea din aerosoli (DA) (punctele roșii)

CONCLUZII GENERALE ŞI RECOMANDĂRI

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 elaborarea 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. CORR, S. A. Metal Oxide Nanoparticles. În: *Nanoscience*, 2013, Vol. 1, p. 180–207. https://doi.org/10.1039/9781849734844-00180.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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.

17. ZHANG, D., HE, Y., & WANG, C. Z. Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures. Optics & Laser Technology, 2010, 42(4), p. 556–560. https://doi:10.1016/j.optlastec.2009.10.003.

18. 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.

19. 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.

20. 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.

21. LIU, Z.L., MEI, Z.X., ZHANG, T.C., LIU, Y.P., GUO, Y., DU, X.L., HALLEN, A., et. al. 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.

22. 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.

LISTA PUBLICAŢIILOR LA TEMA TEZEI DE DOCTOR

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 MgxZn1-xO Films for UV Detector Applications. În: *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, Nr. 18, 3209, (10pp). https://doi.org/10.3390/nano12183209. **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. https://doi.org/10.53081/mjps.2022.21-1.02.
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. https://doi.org/10.5281/zenodo.4118693.

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://doi.org/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://doi.org/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.
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.
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.
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.
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.
15. **MORARI, V.** Proprietățile optice ale filmelor oxidice de MgxZn1-xO obținute prin metoda de centrifugare. În tezele conferinței: *Conferința tehnico-ştiinţifică a studenților, masteranzilor şi doctoranzilor*, 2019, UTM, 26-29 martie, Chișinău, Vol. 1, pp. 402-405. ISBN 978-9975-45-588-6.
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.
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.
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.

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, в частности, ультрафиолетового излучения от УФ-А до УФ-С (*патент на изобретение № 4618*).

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

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

Aprobat spre tipar: 07 noiembrie 2023 **Formatul hârtiei: 60x84 1/16**

Hârtie ofset. Tipar Ofset. **Tiraj: 35 ex**

Coli de tipar: 2,0 **Comanda nr. 105 / 23**

Centrul Editorial – Poligrafic al USM

Str. A. Mateevici 60, MD - 2009, Chișinău