

CZU: 539.23:621.315.592

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.4457415>

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE STRATURILOR DE ZnO PREPARATE PE Si PRIN METODA HIDROTERMALĂ

*Simion RAEVSCHI, Leonid GORCEAC,
Vasile BOTNARIUC, Tudor BRANIȘTE*, Sergiu VATAVU*

*Universitatea de Stat din Moldova
Universitatea Tehnică a Moldovei

Straturi subțiri, de nucleație și proprii, de ZnO au fost sintetizate pe Si prin metoda hidrotermală din soluțiile compușilor zincului folosindu-se solvenții: apă, apă + etanol, apă + metanol, apă + propanol, apă + acetonă, etanol, propanol, metanol. La prepararea straturilor de nucleație s-a folosit acetatul de zinc dihidrat, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Depunerea straturilor proprii de ZnO pe structurile nucleate a avut loc prin fierberea lor în soluție apoasă de $Zn(NO_3)_2 + KOH$. În lucrare sunt date caracterizări structurale și morfologice ale straturilor buffer obținute, fiind demonstrată eficiența stratului buffer în prepararea straturilor de GaN.

Cuvinte-cheie: ZnO, buffer, metodă hidrotermală.

PHYSICAL PROPERTIES OF ZnO LAYERS PREPARED ON Si SUBSTRATES BY HYDROTHERMAL METHOD

The nucleation and proper ZnO thin layers on Si substrates were synthesized by the hydrothermal method from the solutions of zinc compounds by using different solvents such as: water, water + ethanol, water + methanol, water + propanol, water + acetone, ethanol, propanol, methanol. Dehydrated zinc acetate, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, was used for the preparation of ZnO nucleation layers. The deposition of the proper ZnO layers on the nucleated structures is carried out by boiling them in the $Zn(NO_3)_2 + KOH$ aqueous solution. The structural and morphological characterisations of the obtained buffer layers are given in the paper. The efficiency of ZnO buffer layer used in the preparation of GaN layers is demonstrated as well.

Keywords: ZnO, buffer, hydrothermal method.

Introducere

În prezent siliciul (Si) este materialul principal în electronica cu semiconductoare, însă parametrii dispozitivelor confecționate pe baza acestuia își ating valorile teoretice maxim posibile. O alternativă a siliciului este nitrura de galiu (GaN), care are conductibilitate electrică și termică mai mare, are tensiuni de străpungere mai mari, este stabil la funcționarea la temperaturi și presiuni ridicate și în medii agresive. Acestea și alte proprietăți (valoarea energiei benzii interzise, tranziții optice directe, simetrie fără inversiune) plasează GaN pe locul doi în ceea ce ține de actualitatea cercetărilor și de aplicare în electronică, fonică, acustică cu semiconductori.

În prezent, substraturi proprii de GaN cu dimensiuni necesare nu există, majoritatea surselor de lumină (LED, lasere) sunt confecționate în baza straturilor acestui material depuse pe safir. Safirul este costisitor, izolator cu conductibilitate termică relativ joasă. O alternativă a safirului poate fi siliciul (Si este de cca 10 ori mai ieftin decât safirul). Însă, o tehnologie potrivită de preparare a straturilor structural perfecte de GaN pe substraturi de Si este până în prezent în dezvoltare.

Structurile GaN/Si au largi arii de aplicare: în electronica de putere, frecvențe și temperaturi ridicate (mai sus de 250°C), la confecționarea tranzistoarelor de câmp cu gaz electronic bidimensional, la elaborarea senzorilor pentru detectarea gazelor nocive (NO, NO₂) [1–4]. Structurile GaN//Si sunt fotosensibile în regiunea 290-1130 nm și au perspectivă de aplicare ca fotodetectori pentru acest interval. În ultimul timp tot mai des sunt sintetizate și utilizate particule nanodimensionale ale nitrurii de galiu pe structuri arhitectonice tridimensionale de aerograft, oxid de zinc (aerogalnit) etc. cu proprietăți unice de aplicare în medicină [5–7].

Toate cele expuse mai sus demonstrează importanța și necesitatea cercetărilor tehnologice de sintetizare și studiere a cristalelor și straturilor subțiri de GaN sub formă de straturi subțiri sau structuri nano-, micro-dimensionale pe substraturi eterogene (pentru aplicații în electronică, fonică, acustică, medicină, senzormetrie).

La depunerea straturilor de GaN pe Si pot avea efect pozitiv numai straturile buffer care nu conțin în componența lor atomi de Ga. La moment cel mai efectiv material, utilizat ca strat buffer, este considerat AlN. Straturile subțiri de AlN diminuează difuzia Si din substrat, sunt compatibile GaN, formând soluții solide continue, aderează efectiv cu suprafața substratului. Un rol decisiv la prepararea straturilor epitaxiale de GaN

pe Si are grosimea stratului buffer. Grosimea optimală a stratului buffer pentru depunerea straturilor de AlN prin metoda HVPE este în limitele 50 -150 nm [8], temperaturile optime la depunerea straturilor fiind de cca 1100°C, ceea ce se află în concordanță cu rezultatele obținute cu aplicarea altor tehnologii de creștere [9–12]. La depunerea straturilor de AlN sunt multe dificultăți tehnologice: compușii aluminiului la temperaturi ridicate reacționează cu pereții reactorului de quartz, astfel trebuie prevăzută o conductă separată în construcția reactorului de transportare a aluminiului; la temperaturi ridicate are loc descompunerea parțială a pereților reactorului și contaminarea straturilor cu oxigen și siliciu. O alternativă a AlN pentru utilizare în calitate de buffer în tehnologia obținerii straturilor epitaxiale de GaN pe Si poate fi ZnO. Având structură cristalină similară cu cea a GaN (constanta rețelei cristaline diferă cu cca 2%), ZnO are coeficient de dilatare termică apropiat după valoare [13], este relativ rezistent în hidrogen la temperaturi înalte. Principalul avantaj, la aplicarea ZnO în loc de AlN, este posibilitatea de a fi sintetizat la temperaturi joase (de până la ~100°C) din compuși ai zincului ieftini. ZnO, la fel ca și GaN, este un material multifuncțional (are aplicare în optoelectronică, acustoelectronică, senzometrie, medicină etc.). În dependență de proprietățile necesare ale acestui compus sunt aplicate tehnologiile și metodele corespunzătoare de sintetizare ca MOCVD, MOVPE, spray pyrolysis, PLD etc. [14–18]. Sunt destul de efective și diverse metode de depunere a straturilor de ZnO din soluțiile compușilor zincului în diferiți solvenți [19–24].

Lucrarea de față este axată pe dezvoltarea tehnologiei de sintetizare a straturilor subțiri de ZnO pe substraturi de Si din soluțiile compușilor zincului prin metoda hidrotermală și pe cercetarea proprietăților fizice ale acestora, urmărindu-se folosirea lor în calitate de straturi buffer la obținerea heterojuncțiunilor GaN/.../Si.

Experiment

Straturile subțiri (buffer), de nucleație și proprii, de ZnO au fost preparate pe substraturi de Si prin metoda hidrotermală din soluțiile compușilor zincului în solvenții: apă (1), apă + etanol (2), apă + metanol (3), apă + propanol (4), apă + acetonă (5), etanol (6), propanol (7), metanol (8). La prepararea straturilor de nucleație s-a folosit acetatul de zinc dihidrat, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Raportul volumelor lichidelor în solvenții (2), (3), (4), (5) este de 1:1. La prepararea straturilor de nucleație s-a folosit acetatul de zinc dihidrat – $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, cu o concentrație de 0,1 mol/l. În calitate de substraturi au fost utilizate plăci de Si(111), poleite, cu conductibilitate electrică de tip *p* și *n*, rezistența specifică de 0,1 Ω·cm. Nemijlocit înainte de depunerea straturilor de ZnO, plăcile de Si au fost supuse tratării chimice standard (fierbere în soluții bazice și acide cu utilizarea NH_4OH și HCl , spălare în apă distilată, uscare în vapori de propanol). Soluțiile menționate au fost anterior turnate în vase Petri de dimensiuni identice. Câte 2 plachete de Si (tip *p* și *n*) au fost plasate în fiecare vas. Soluțiile au fost încălzite până la temperatura de fierbere, nucleația având loc timp de 440 de ore la 300 K. Plachetele au fost uscate, tratate termic la 500°C timp de 2 și 4 ore în aer. Depunerea straturilor proprii de ZnO pe structurile nucleate a avut loc prin fierberea lor într-o soluție apoasă de 0,2 mol/l $Zn(NO_3)_2$ + 0,42 mol/l KOH timp de 3 ore urmând tratamentul termic de 3 ore la 500°C în aer.

În vederea confirmării conceptului propus, au fost preparate straturi de GaN prin metoda HVPE în sistemul (H_2 - HCl - NH_3 - Ga) într-un reactor orizontal din quartz. În timpul depunerii substraturile erau amplasate pe un suport care se rotea sub acțiunea unui flux de H_2 cu o viteză de ~ 50 - 100 rpm. Creșterea s-a efectuat în două etape. La prima etapă era depus stratul buffer la 600°C timp de 15 min, la a doua – stratul propriu de GaN la ~ 980°C timp de ~ 40 min.

Cercetările XRD și GI-XRD au fost efectuate cu difractometrul PANalytical EMPYREAN (tub $Cu_{K\alpha}$). Morfologia suprafețelor structurilor a fost studiată cu microscopul metalurgic MTI MM500T și cu microscopul electronic TESCAN VEGA TS 5130, SEM (Scanning Electron Microscope).

Rezultate și discuții

Confirmarea prezenței straturilor de ZnO pe Si, precum și calitatea acestora a fost efectuată prin metoda XRD. În figurile 1 și 2 sunt prezentate difractogramele XRD în configurație grazing incidence ale straturilor de ZnO preparate cu folosirea diferitor solvenți. De menționat este faptul că intensitatea normalizată integrală a reflexelor în tabloul de difracție de la diferite plane ale straturilor crescute pe *p*-Si este de câteva ori mai mare decât a celor depuse pe *n*-Si (Fig.3). Solvenții cu eficiență sporită pentru prepararea straturilor pe *p*-Si sunt apa (1), metanolul (8) și apă + acetonă (5). Eficacitatea tuturor solvenților pentru prepararea ZnO pe *n*-Si variază neesențial. Difractogramele straturilor de ZnO depuse pe *p*-Si denotă caracteristici cristalografice ce caracterizează structuri structural perfecte. În consecință și straturile de GaN, preparate pe astfel de substraturi, sunt formate din granule structural mai perfecte (Fig.4 și 5). Cu toate că grosimile și morfologia straturilor de ZnO variază substanțial funcție de solvent, în straturile ulterior depuse de GaN pe structurile ZnO/Si nu sunt urme de Ga, demonstrând astfel eficiența stratului buffer de ZnO la oprirea difuziei Si din substrat în stratul de GaN.

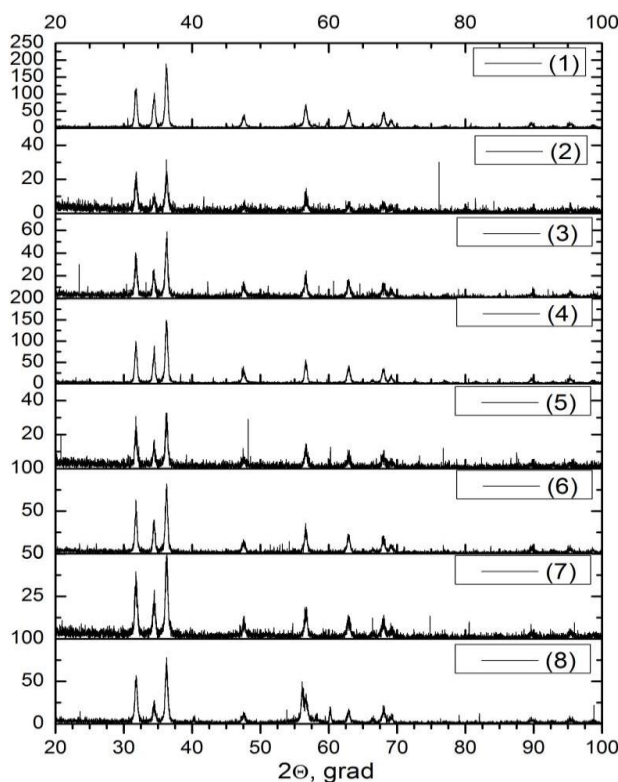


Fig.1. Difractograma în raze X la incidența sub unghiuri mici ($0,5^\circ$) - (GI-XRD) ale straturilor de ZnO sintetizate prin metoda hidrotermală pe Si cu conductibilitate de tip *p*: apă (1), apă + etanol (2), apă + metanol (3), apă + propanol (4), apă + acetonă (5), etanol (6), propanol (7), metanol (8).

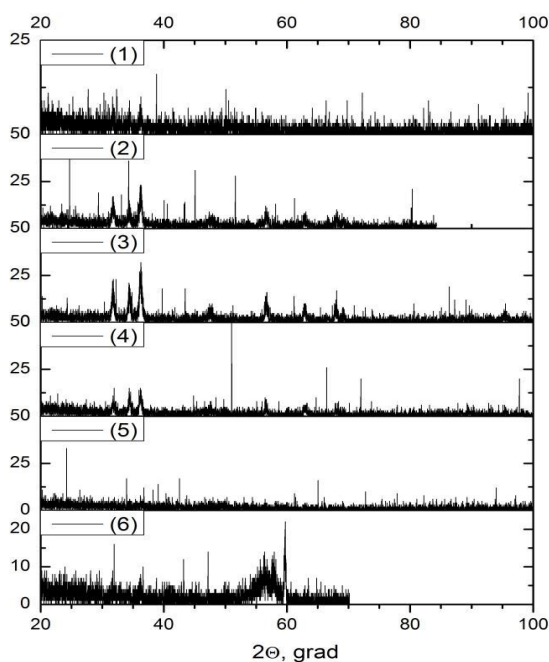


Fig.2. Difractograma în raze X la incidența sub unghiuri mici ($0,5^\circ$) - (GI-XRD) ale straturilor de ZnO sintetizate prin metoda hidrotermală pe Si cu conductibilitate de tip *n*: apă (1), apă + etanol (2), apă + metanol (3), apă + propanol (4), apă + acetonă (5), etanol (6).

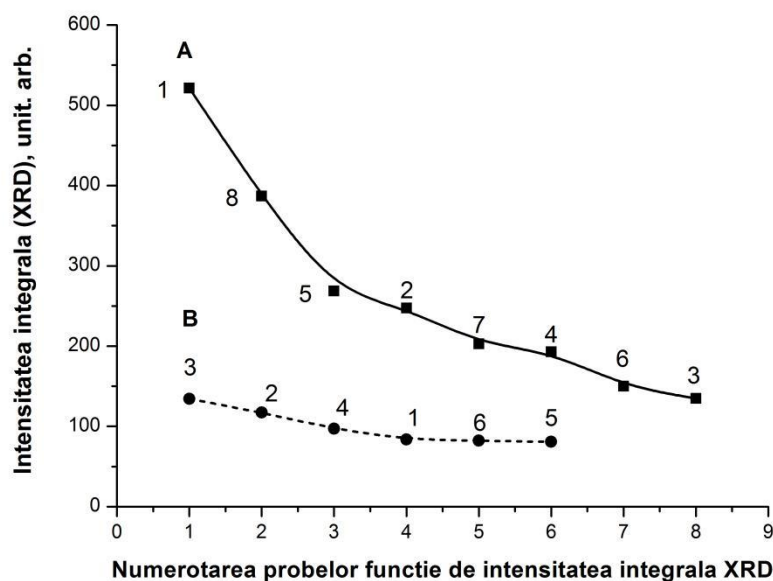


Fig.3. Intensitatea integrală a tabloului de difracție pentru straturile de ZnO depuse pe Si(111) *p* (A) și *n* (B) din soluțiile Zn(CH₃COO)₂·2H₂O în diferiți solvenți: apă (1), apă + etanol (2), apă + metanol (3), apă + propanol (4), apă + acetona (5), etanol (6), propanol (7), metanol (8).

În Figura 4a este prezentată morfologia unui strat ZnO de nucleație după tratarea termică la 500°C, iar în Figura 4b – imaginea aceluiași strat acoperit cu un strat propriu de ZnO, mai gros, dintr-o soluție apoasă a nitrului de zinc + hidroxid de potasiu, de asemenea după tratarea termică, observându-se clar modificarea morfologiei stratului.

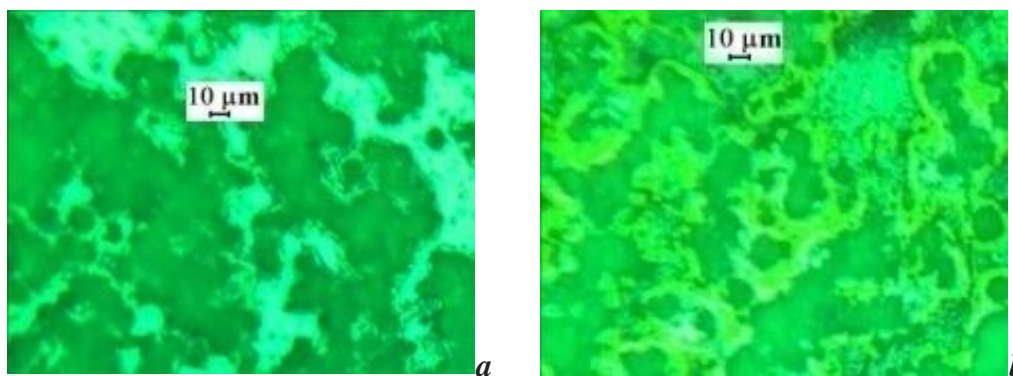


Fig.4. Morfologia stratului de nucleație ZnO (a) și a stratului propriu de ZnO (b) depus pe *p*-Si(111) solvent (1).

În figurile 5 și 6 este prezentată morfologia straturilor de GaN crescute pe structuri ZnO/Si, pentru a se confirma/infirma posibilitățile tehnologice de obținere a acestora conform conceptului propus inițial, Si având conductibilitate electrică *p* și *n*, iar straturile buffer de ZnO fiind depuse folosindu-se diferiți solvenți. Straturile de GaN preparate prezintă un ansamblu de microcristale de GaN cu structură hexagonală. Microcristalele de GaN, crescute pe *p*-Si, au perfecțiune structurală mai mare decât cele crescute pe *n*-Si. De menționat că la depunerea straturilor de GaN nemijlocit pe Si la temperaturi înalte, la interfața strat-substrat, atomii de Si dezlocuiesc atomii de Ga din compusul sintetizat de GaN; ca urmare, pe suprafața straturilor apar picături de Ga, iar structura straturilor devine substanțial deteriorată (Fig.7). Acest fenomen nu a fost prezent în cazul preparării straturilor de GaN pe Si(111) cu straturi buffer de ZnO obținute din soluțiile acetatului de zinc în fiecare din solvenții folosiți. Deci, ZnO, depus din soluțiile compușilor zincului în diferiți solvenți la temperaturi relativ joase, este un compus efectiv în calitate de buffer în dezvoltarea tehnologiilor de sinteză a straturilor de GaN pe Si, posibil și pentru alte substraturi eterogene.

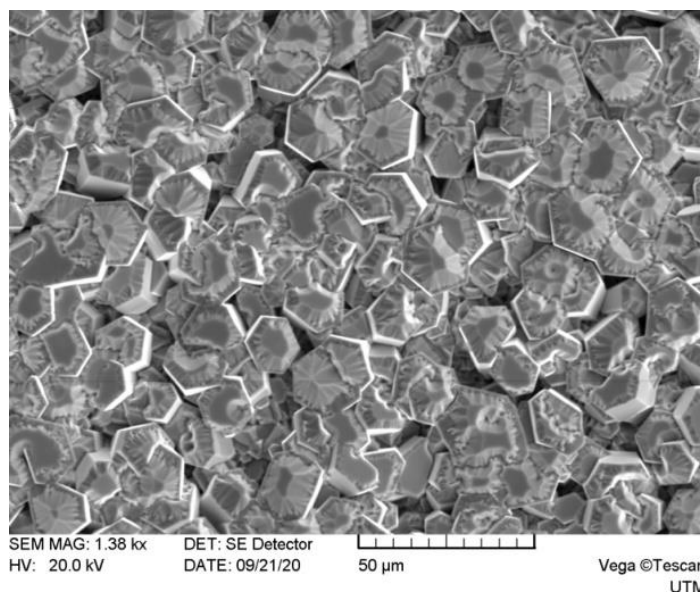


Fig.5. Imaginea SEM a stratului de GaN crescut pe *p*-Si(111), cu strat buffer de ZnO depus din soluția acetatului de zinc în metanol (solvent (8)).

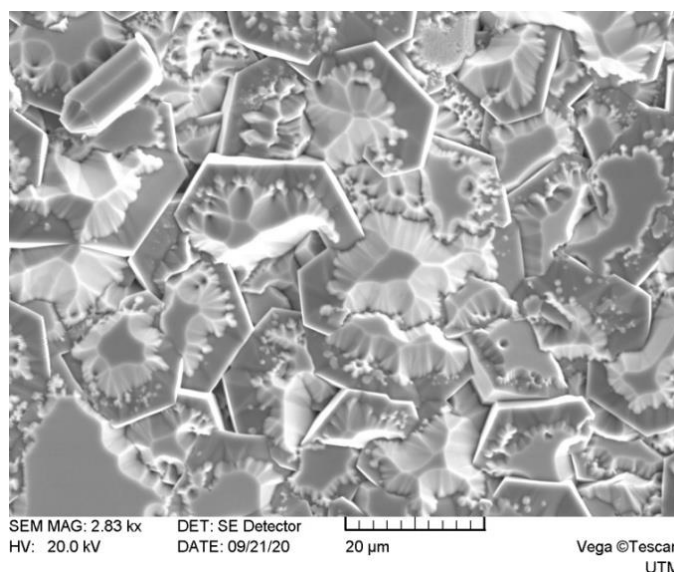


Fig.6. Imaginea SEM a stratului de GaN crescut pe *n*-Si(111), cu strat buffer de ZnO sintetizat din soluția acetatului de zinc în apă (solvent (1)).

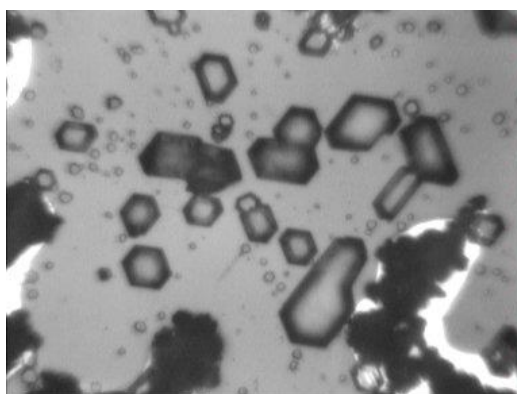


Fig.7. Imaginea unui strat epitaxial de GaN/Si cu strat buffer de AlN obținut prin metoda HVPE fiind observabile picăturile de Ga (pete albe) la interfața strat-substrat. Stratul AlN a fost sintetizat la 1080°C, iar GaN la 950°C.

Concluzii

A fost dezvoltată tehnologia de sintetizare a straturilor buffer subțiri de ZnO pe Si(111) (p, n) din compușii zincului (acetat de zinc, nitrat de zinc) în diferiți solvenți cu utilizarea lor la creșterea GaN pe suporturi de Si. A fost demonstrată posibilitatea preparării straturilor buffer de ZnO pe Si prin metoda hidrotermală și eficiența folosirii acestora în calitate de barieră la difuzia Si din substrat în stratul sintetizat de GaN. S-a demonstrat posibilitatea preparării straturilor de GaN pe p -Si cu utilizarea straturilor buffer de ZnO depuse la temperaturi joase din soluțiile compușilor zincului (acetat de zinc, nitrat de zinc). S-a demonstrat rolul decisiv al tipului de conductibilitate electrică a substraturilor de Si asupra proprietăților straturilor depuse de ZnO. Pe substraturile de tip p -Si(111) proprietățile structurale ale straturilor de ZnO sunt mai înalte.

Referințe:

1. WATANABE, N. GaN-on-Si Technology for High-Power Transistors. In: *NTT Technical Review*, 2014, 12, no.4, p.1-6.
2. ZANG, K. Gallium Nitride Based HEMT Devices. In: *Compound Semiconductor Materials and Devices*, 2003.
3. WU, Y.F., KAPOLNEK, D., IBBETSON, J.P., PARIKH, P., KELLER, B.P., MISHRA, U.K. Very High Power Density AlGaIn/GaN HEMT's. In: *IEEE Transaction on Electron Devices*, 2001, 48, no.3, p.586-590.
4. KUMAR, R., AL-DOSSARY, O., KUMAR, G., UMAR, A. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor applications. In: *Nano - Micro Letters*, 2015, 7, p.97-120.
5. BRANIȘTE, T., COBZAC, V., ABABII, P., PLEȘCO, I., RAEVSCHI, S., DIDENCU, A., MANYUK, M., NACU, V., ABABIY, I., TIGINYANU, I. Mesenchymal stem cells proliferation and remote manipulation upon exposure to magnetic semiconductor nanoparticles. In: *Biotechnology Reports*, 2020, 25, e00435, 5p.
6. BRANIȘTE, T., COBZAC, V., ABABII, P., PLEȘCO, I., RAEVSCHI, S., DIDENCU, A., MANYUK, M., NACU, V., ABABIY, I., TIGINYANU, I. The influence of semiconductor nanoparticles upon the activity of mesenchymal stem cells. In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. ICNBME 2019. IFMBE Proceedings, vol.77. Springer, Cham, p.607-611.
7. TIGINYANU, I., STEVENS-KALCEFF, M., SARUA, A., BRANIȘTE, T., MONAICO, E., POPA, V., ANDRADE, H., THOMAS, J., RAEVSCHI, S., SCHULTE, K., ADELUNG, R. Self-organized three-dimensional nanostructured architectures in bulk GaN generated by spatial modulation of doping. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, 5, no.5, p.218-227.
8. БЕССОЛЮВ, В.Н., ДАВЫДОВ, В.Ю., ЖИЛЯЕВ, Ю.В., КОНЕНКОВА, Е.В. МОСИНА, Г.Н., РАЕВСКИЙ, С.Д., РОДИН, С.Н., ШАРОФИДИНОВ, Ш., ЩЕГЛОВ, П.М., PARK, H.S., КОИКЕ, М. Хлоридная газофазная эпитаксия GaN слоев, выращенных на подложке Si (111) с AlN буферным подслоем. В: *Письма в ЖТФ*, 2005, 31, №.21, с.30-36.
9. KELLY, M.K., VAUDO, R.P., PHANSE, V.M., GÖRGENS, L., AMBACHER, O., STUTZMANN, M. Large freestanding GaN substrate by hydride vapor phase epitaxy and laser induced liftoff. In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38, p.L217-L219.
10. LUO, W., WANG, X., GUO, L., XIAO, H., WANG, C., RAN, J., LI, J. Influence of AlN buffer layer thickness on the properties of GaN epilayer on Si (111) by MOCVD. In: *Microelectronics Journal*, 2008, 39, no.12, p.1710-1713.
11. YANG, J.H., KANG, S.M., DINH, D.V., YOON, D.H. Influence of AlN buffer layer thickness and deposition methods on GaN epitaxial growth. In: *Thin Solid Films*, 2009, 517, p.5057-5060.
12. WEI, J., ZHANG, B., WANG, G., FAN, B., LIU, Y., RAO, W., HUANG, Z., YANG, W., CHEN, T., EGAWA, T. Vertical GaN-based light emitting diodes structure on Si (111) substrate with through holes. In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, 59, p.072104.
13. HANADA, T. Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials. In: Yao T., Hong SK. (eds). *Oxide and Nitride Semiconductors. Advances in Materials Research*, 2009, 12. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-88847-5_1.
14. UMIT, O., DANIEL, H., HADIS, M. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects. In: *Proceedings of the IEEE*, 2010, 98, no.7, p.1255-1268.
15. KUMARI, N., PATEL, S.R., GOHEL, J.V. Optical and structural properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis for enhanced efficiency perovskite solar cell application. In: *Optical and Quantum Electronics*, 2018, 50, 180, <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1376-5>.
16. HONGBO, H., ZHENGXIU, F., ZHENYU, Y., ZHAOSHEND, T. Sputtering of ZnO buffer layer on Si for GaN blue light emitting materials. In: *Science in China (Series E)*, 2000, 43, no.1, p.55-59.
17. MOHANTA, P., SINGH, D., KUMAR, R., GANGULU, T., SRINIVASA, R.S., MAJOR, S.S. Effect of ZnO buffer layer thickness on the epitaxial growth of GaN by reactive magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films*, 2013, 544, p.238-243.

18. ЛАШКОВА, Н.А., МАКСИМОВ, Ф.И., РЯБКО, А.А., БОБКОВ, А.А., МОШНИКОВ, В.А., ТЕРУКОВ, Е.И. Синтез наноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурных фотовольтаических элементов. В: *ФТП*, 2016, 50, №9, с.1276-1282.
19. ПЛАХОВА, Т.В., БАРАНОВ, А.Н. et al. Влияние текстурированных затравок на морфологию и оптические свойства массивов наностержней ZnO синтезированных из раствора и газовой фазы. В: *Неорганические материалы*, 2012, 48, №5, с.549-556.
20. GHORBANI, H.R., MEHR, F.P. et al. Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method. In: *Orient J. Chem.*, 2015, 31(2), <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310281>
21. НИКОЛАЕВА, Н.С., ИВАНОВ, В.В. и др. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз. В: *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2010, no.2, p.153-173.
22. МАНМООН, М.А., JAN, S.J., ШАН, I.A., KHAN, I. Growth parameters for films of hydrothermally synthesized one-dimensional nanocrystals of zinc oxide. In: *International Journal of Photoenergy*, 2016, ID3153170. 12 p.
23. FOON, K.L., KASHIF, M., HASHIM, U., LIU, W.W. Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. In: *Ceramics International*, 2014, 40, p.753-761.
24. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., JESIONOWSKI, T., KRYSZTAFKIEWICZ, A. Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn(CH₃COO)₂. In: *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2010, 44, p.93-102.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului *Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice* cu cifrul 20.80009.5007.12, Program de Stat (2020-2023).

Date despre autori:

Simion RAEVSCHI, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor*, Universitatea de Stat din Moldova.

Leonid GORCEAC, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor*, Universitatea de Stat din Moldova.

Vasile BOTNARIUC, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor*, Universitatea de Stat din Moldova.

Tudor BRANIȘTE, cercetător științific superior la Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei.

ORCID: 0000-0001-6043-4642

Sergiu VATAVU, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor* și la Centrul Regional Interdisciplinar Științifico-Educațional pentru Studiul Materialelor Avansate (CaRISMA)

E-mail: svatavu@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7328-126X

Prezentat la 15.12.2020