

CZU: 621.311.592

## SINTEZA MICROSTRUCTURILOR CRISTALINE DE ZnO PRIN INFLUENȚĂ CU RADIATIE LASER IR

**Guțan Valeriu - dr., conf., Olaru Ion - dr., conf.**

(Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova)

În lucrare sunt comunicate rezultatele obținerii microstructurilor de oxid de zinc în formă de filamente, ace, tuburi și bare fațetate hexagonal prin acțiunea laserului cu CO<sub>2</sub>. Sunt prezentate instalația experimentală, tehnologia de sinteză, microstructurile obținute și rezultatele analizei morfologice și a spectrelor de fotoluminescență.

### INTRODUCERE

Tehnologiile de obținere și proprietățile oxidului de zinc reprezintă obiectul de studiu al mai multor lucrări științifice datorită diversității de micro și nanostructuri ce pot fi obținute, dar și datorită proprietăților sale avantajoase pentru elaborarea dispozitivelor optoelectronice, piezoelectrice și senzorilor de gaze. Dintre proprietățile oxidului de zinc care prezintă interes practic pot fi menționate valoarea benzii interzise (3,37 eV), energia înaltă de legătură a excitonului ( $60 \times 10^{-3}$  eV), stabilitatea la radiație etc.

Printre tehnologiile cunoscute de obținere a oxidului de zinc cristalin o răspândire largă o are tehnologia de sinteză prin aplicarea radiației laser în impuls (PLD). Pentru obținerea structurilor cristaline prin influență cu radiație laser în impuls, materialul țintă în formă de ZnO sau Zn pur este pulverizat într-o cameră tehnologică cu mediu vacuumat sau gazos care conține oxigen. Tehnologia PLD oferă posibilitatea obținerii ZnO în formă de cristale discrete de diferite dimensiuni și a filmelor policristaline pe diferite suporturi. O posibilă alternativă a acestei tehnologii este utilizarea radiației laser în undă continuă în condiții atmosferice fără utilizarea camerelor tehnologice.

În scopul continuării cercetărilor orientate spre determinarea metodelor eficiente de obținere a oxidului de zinc cristalin prin utilizarea radiației laser, în această lucrare au fost studiate particularitățile tehnologice de aplicare a radiației laser IR în undă continuă pentru sinteza diferitor microstructuri de oxid de zinc cu studierea ulterioară a proprietăților structurilor obținute.

Metoda obținerii structurilor de ZnO în condiții atmosferice, fără cameră tehnologică sub acțiunea radiației laser cu funcționare în undă continuă are un șir de avantaje față de alte metode. Simplitatea pregătirii experimentului și posibilitatea repetării lui în intervale scurte de timp, accesul liber la zona de sinteză și cristalizare pentru supravegherea proceselor, posibilitatea influențării suplimentare cu câmpuri exterioare permit modelarea diferitor regimuri termice de creștere pentru aplicarea lor ulterioară în camere tehnologice experimentale.

În [1] sunt expuse primele rezultate experimentale de obținere a cristalelor filiforme de oxid de zinc în aer cu utilizarea radiației laserului cu CO<sub>2</sub> și prezentate particularitățile spectrelor fotoluminescenței structurilor obținute. În lucrările [2-4] sunt prezentate rezultatele care confirmă posibilitatea aplicării radiației laserului cu CO<sub>2</sub> pentru obținerea structurilor filiforme și aciforme de ZnO, inclusiv, proprietățile foto și electroluminescenței.

În actuala lucrare sunt prezentate rezultatele obținerii unei game largi de microstructuri de oxid de zinc ca formă și dimensiuni prin realizarea unor diverse condiții tehnologice.

### TEHNOLOGIA DE OBȚINERE ȘI REZULTATELE EXPERIMENTALE

Pentru determinarea condițiilor optime de realizare a tehnologiei de obținere a microstructurilor cristaline de ZnO prin influență cu radiație laser IR, inițial, au fost încercate mai multe variante de pregătire a materialului țintă.

În calitate de materiale țintă au fost utilizate zincul pur și oxidul de zinc în diferite stări: granule de Zn pur cu formă neregulată, pulbere de ZnO, pastile din pulbere presată de ZnO fără prelucrare termică prealabilă, precum și pastile prelucrate termic.

Primele experimente au fost realizate cu utilizarea zincului pur în calitate de material țintă. Granulele cu dimensiunea  $d = 5-6$  mm, plasate pe un suport de ceramică, au fost supuse radiației IR ( $\lambda = 10,6$   $\mu\text{m}$ ) a laserului cu CO<sub>2</sub> de tip ILGN-704 cu puterea de 25 W. Iradierea a fost realizată în aer la temperatura camerei.

În fig.1 este prezentată schema instalației experimentale pentru sinteza structurilor semiconductoare prin acțiune laser IR.

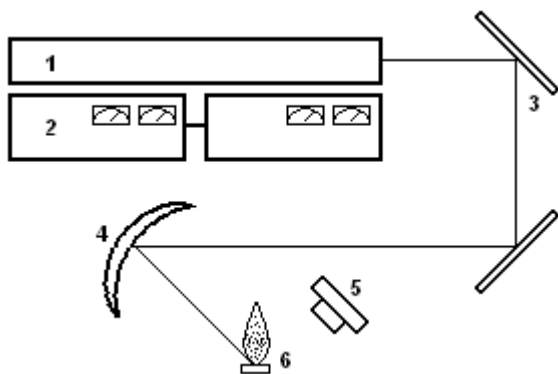


Fig. 1. Instalația experimental-tehnologică pentru sinteza structurilor semiconductoare prin acțiune laser IR. 1- Laser cu CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,6$   $\mu\text{m}$ ,  $P = 30$  W); 2 - bloc de alimentare; 3 - elemente optice; 4 - reflector; 5 - pirometru optic OPIR; 6 - ținta.

Regimul termic optimal de sinteză a fost obținut prin focalizarea razei laser incidente pe suprafața țintei cu utilizarea unei oglinzi sferice metalizate cu distanța focală  $f = 250$  mm. Prin schimbarea distanței între oglindă și țintă, în punctul de incidență a fost obținută o densitate a puterii radiației laser în limitele 800 – 1400 W/cm<sup>2</sup>.

Granula de Zn pur a fost supusă iradierii pe parcursul unui interval de timp în limitele fi 60-120 s, determinat în mod experimental pentru granule cu masă diferită. În rezultatul acțiunii radiației laser IR au loc concomitent două procese: încălzirea granulei și oxidarea suplimentară a stratului superficial.

La atingerea temperaturii de 420<sup>0</sup>C începe procesul de topire a zincului în incinta formată de stratul superficial de oxid de zinc.

Pe parcursul iradierii țintei, temperatura granulei crește continuu și, la depășirea temperaturii de fierbere a zincului ( $t = 907^{\circ}\text{C}$ ), în locul acțiunii razei laser focalizate, are loc fisurarea stratului superficial de oxid de zinc și eruperea spontană a unui get de vapori de Zn.

În regiunea eruperii, în special pe frontiera craterului în curs de formare, are loc procesul exotermic de oxidare a zincului cu obținerea concomitentă a pulberii de culoare albă și a microstructurilor aciforme cristaline de ZnO (fig.2, fig.3).

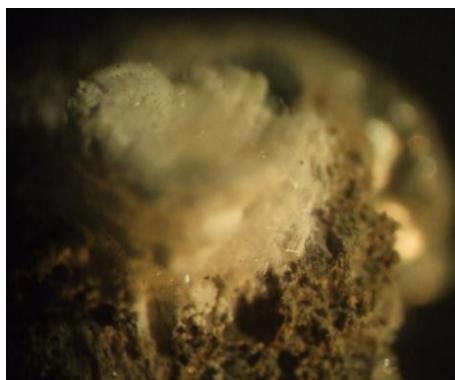


Fig. 2. Regiunea craterului obținut pe suprafața granulei de Zn pur prin acțiune cu radiație laser IR.

După cum se observă în fig.2, în interiorul craterului se formează un conglomerat din pulbere de oxid de zinc în formă de con care acoperă fisura. Această fază a procesului durează cca 1-2 s. Iradierea în continuare a țintei devine inefficientă și provoacă doar descompunerea oxidului de zinc la suprafața craterului, de aceea procesul de sinteză este întrerupt.



Fig. 3. Microstructuri de oxid de zinc aciforme formate pe frontiera craterului prin acțiune cu radiație laser IR.

Determinarea formei și dimensiunilor microstructurilor de ZnO obținute a fost

realizată cu microscop optic la o mărire de cca 200x.

În fig.3 sunt prezentate microstructuri aciforme de oxid de zinc cu lungimile de cca 30-50  $\mu\text{m}$  și diametrul de cca 3-4  $\mu\text{m}$ , formate pe suprafața granulelor de Zn în regiunea aferentă craterului.

Focarele de apariție a microstructurilor cristaline de ZnO au o repartizare aleatorie, neprognozabilă, determinată probabil de crearea unor gradiente diferite de temperatură în zona de sinteză. Deoarece durata procesului de sinteză este relativ mică și are loc doar în timpul erupției vaporilor supraîncălziți de Zn, dirijarea unui astfel de proces este dificilă.

Următoarele cercetări experimentale au fost realizate cu utilizarea în calitate de țintă a oxidului de zinc în formă de pastile din pulbere presată de ZnO, fără prelucrare termică prealabilă, precum și pastile prelucrate termic, ceea ce a creat condiții mai favorabile pentru dirijarea procesului de sinteză.

Probele în formă de pastile cu diametrul de 8 mm și grosimea de 5 mm au fost presate din praf pur de oxid de zinc și plasate pe suport de ceramică.

Pentru cercetări au fost utilizate probe supuse anterior tratamentului termic la temperatura  $t = 850^{\circ}\text{C}$ , precum și probe fără tratament termic prealabil. Tratamentul termic al probelor a fost realizat timp de 45 min într-un tub de cuarț cu încălzitor rezistiv.

Raza laser a fost focalizată pe suprafața pastilelor în corespundere cu geometria prezentată în fig.1. Densitatea puterii pe suprafața probei atinge valori de cca 1400  $\text{W}/\text{cm}^2$ .

Temperatura în zona focarului a fost determinată cu pirometrul optic OPIR-17 și atinge valori de cca 1950-20000C, ceea ce a asigurat crearea condițiilor de descompunere, evaporare și sinteză a oxidului de zinc (fig.4).

Zona de cristalizare coincide cu frontiera craterului format în urma acțiunii razei focalizate. Dimensiunile craterului (diametrul și adâncimea) variau în dependență de regimurile de prelucrare termică anterioară a probelor.

Mărirea la microscop de cca 200 ori permite identificarea pe frontiera craterului a unor formațiuni ovoidale discrete, plasate la

distanțe egale, din centrul cărora radial cresc structuri cristaline filiforme și aciforme.

În fig.5 este prezentată microfotografia unui fragment al frontierei craterului pe care se disting 4 formațiuni ovoidale formate din cristale filiforme orientate radial, la baza cărora pot fi identificate și formațiuni cu suprafață plană.



Fig. 4. Zona de sinteză la suprafața pastilei de ZnO.



Fig. 5. Microstructuri cristaline filiforme de ZnO, obținute pe suprafața pastilei neprelucrate anterior termic.

Aceste microstructuri au fost obținute cu preponderență pe pastilele neprelucrate termic anterior.

În experiențele realizate cu pastile supuse anterior prelucrării termice au fost obținute microstructuri de ZnO în formă de tuburi cu secțiune circulară și hexaedrică (fig.6) și, în unele cazuri, în formă de bare cu secțiune hexaedrică (fig.7). Lungimea structurilor atinge cca 200–500  $\mu\text{m}$  iar diametrul – 10-20  $\mu\text{m}$ .

Experimentele cu pastilele supuse anterior tratamentului termic au demonstrat posibilitatea obținerii unei diversități mai mari

de forme a microstructurilor comparativ cu probele nesupuse tratamentului termic. Acest fapt se explică prin creșterea densității pastilei în urma prelucrării termice și evacuarea unor cantități mai mari de substanță din focar pe parcursul iradierii probei.



Fig.6. Microstructuri de ZnO în formă de tuburi obținute pe suprafața pastilei supuse anterior tratamentului termic.

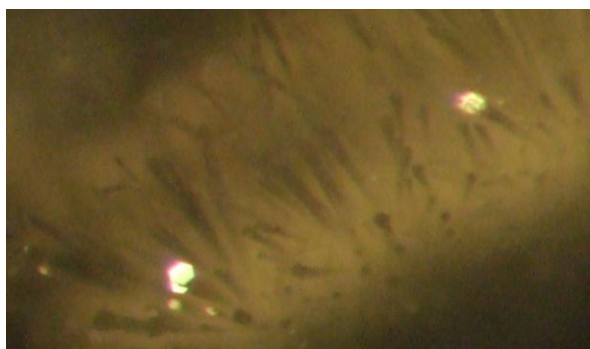


Fig.7. Microstructuri de ZnO în formă de bare hexagonale obținute pe suprafața pastilei supuse anterior tratamentului termic.

Pentru probele supuse tratamentului termic prealabil sunt necesare surse de energie mai înaltă pentru a crea condiții optime de sinteză.

Proprietățile structurilor obținute au fost studiate prin analiza spectrelor de fotoluminescență.

În spectrele fotoluminescenței microstructurilor cristaline de ZnO excitate cu radiația laserului cu azot ЛГИ-21, ( $\tau_{imp} = 10$  ns,  $\lambda=337$  nm,  $E_{imp}= 1,4$  mJ) pot fi identificate două benzi (fig. 8, curba 1): o bandă îngustă dominantă plasată în regiunea 360 – 370 nm și o bandă relativ mai largă, cu maximumul plasat la cca 385 nm. Pentru comparație, în fig. 8 (curba 2) este prezentată și fotoluminescența suprafeței pastilei de ZnO în regiunea aferentă

zonei de creștere a microstructurilor cristaline de oxid de zinc.

Este pusă în discuție natura benzilor identificate și posibilitatea de aplicare a microstructurilor obținute în elaborarea dispozitivelor optoelectronice. Este analizată posibilitatea aplicării unor factori suplimentari pentru identificarea regimurilor termice optime de obținere a microstructurilor cristaline de diferite forme și dimensiuni.

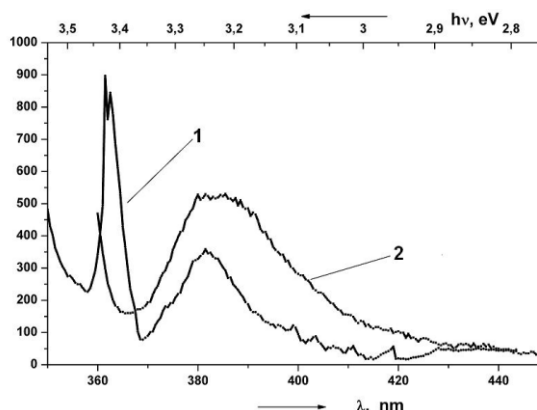


Fig.8. Spectrele fotoluminescenței microstructurilor filiforme de ZnO (1) și ale regiunilor aferente (2) ale pastilei, excitate cu laser cu N<sub>2</sub>,  $\lambda=337$  nm.

## CONCLUZII

Au fost determinate condițiile tehnologice de obținere a microstructurilor de oxid de zinc de formă și dimensiuni diferite prin influență cu radiație laser IR în condiții atmosferice.

Au fost obținute structuri micro-dimensionale în formă de filamente, ace, tuburi cu secțiune circulară și hexagonală și bare hexagonale cu lungimea de cca 50–500  $\mu$ m și diametrul 10–20  $\mu$ m.

Rezultatele studierii spectrelor fotoluminescenței confirmă o bună corelație cu rezultatele studiilor similare ale altor autori.

## BIBLIOGRAFIE

1. АТАЕВ, Б.М.; КАМИЛОВ, И.К.; МАМЕДОВ, В.В. Нитевидные кристаллы оксида цинка. Письма в ЖТФ, 1997, том 23, №21, с.58-63.
2. БАГОМАДОВА, А.М.; АТАЕВ, Б.М.; МАМЕДОВ, В.В.; ОМАЕВ, А.К.;

МАХМУДОВ, С.Ш. Способ получения нитевидных кристаллов оксида цинка. Письма в ЖТФ, 2010, том 36, №1, с.76-80.

3. ШКУМБАТЮК, П.С. Свойства нитевидных кристаллов ZnO, полученных под действием излучения CO<sub>2</sub>-лазера, Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып.8, с.1147-1150.

4. GUȚAN, V.; OLARU, I.; NEGRITU M.; SIMINEL, A. ZnO microstructures obtained by IR laser radiation influence. Abstracts of 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chishinau, September 2008, p.50.

CZU: 621.311.592

### **SYNTHESIS OF *ZnO* CRYSTALLINE MICROSTRUCTURES UNDER THE INFLUENCE OF IR LASER RADIATION**

**Guțan Valeriu - dr., ass. prof., Olaru Ion - dr., ass. prof.,**  
(Alec Russo Balti State University, Republic of Moldova)

The work informs of the results of obtaining *ZnO* microstructures in the form of filaments, needles, tubes and hexagonal faceted rods by using laser with CO<sub>2</sub>. The experimental installation, the synthesis technology, the obtained microstructures and the morphological and photoluminescence spectra analysis results are presented.

Prezentat la redacție la 09.02.2011