

## Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în subprogram în anul 2024

### MATERIALE ȘI STRUCTURI ÎN BAZA ELEMENTELOR ABUNDENTE PENTRU DETECTAREA RADIAȚIILOR ȘI CONVERSIA EFICIENTĂ A ENERGIEI

(denumirea subprogramului)

Codul subprogramului **011207**

A fost elaborată instalația și optimizată tehnologia de preparare a nanostraturilor subțiri de oxizilor NiO:(Ga, V, La, In), VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO și ZnO:(Al, Ga) prin metoda Metalorganic Aerosol Deposition (MAD) ce permite rate de creștere ale straturilor de 0,1-10 nm/s. Variațiile tehnologice permit dirijarea cu concentrațiile dopandului în soluțiile destinate aplicării, tipul dopantului, temperatura suportului și tipul suportului. Dimethylformamide, în calitate de principalul agent de transport a fost folosit datorită compatibilității depline a acestuia cu cerințele pentru MAD. SiO<sub>x</sub>/Si(111) și r-cut Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost folosite în calitate de suporturi. Temperatura suportului a variat între 450-650°C.

Analiza de fază cantitativă și precizarea parametrilor rețelei cristaline a presupus utilizarea difracției de raze X în configurație Grazing Incidence și folosirea metodei Rietveld, considerându-se factorii ce aduc un aport în tabloul de difracție și funcția Pseudo-Voight. Pentru caracterizarea morfologiei suprafețelor oxizilor au fost folosite SEM și AFM. Analiza compozițională a fost realizată cu folosirea EDXS, XRF și XPS. Proprietățile electronice ale straturilor formate au fost caracterizate prin folosirea Kelvin Probe (KP) și Photoelectron Yield Spectroscopy (PYS).

Au fost preparate filme subțiri nanometrice de ZnSnN<sub>2</sub>, utilizând DC reactive magnetron Sputtering. A fost realizată o analiză detaliată a structurii, morfologiei și proprietăților electronice ale filmelor subțiri de ZnSnN<sub>2</sub> (cu grosimi de 15-44 nm) preparate în funcție de raportul [Zn]/([Zn]+[Sn]) în filme și condițiile de sinteză. În limita adâncimii de caracterizare a metodei PYS, modificarea tipului de conductibilitate din *p* în *n*-type este influențat de raportul [Zn]/([Zn]+[Sn]) și temperatura suportului. Stratouri subțiri cu compoziția stoichiometrică 1:1:2 au fost preparate la T<sub>suport</sub> = 200°C și au conductibilitate de tip *p*-în timp ce filmele preparate la T<sub>suport</sub> >300°C și supuse tratamentului termic la 350°C în Ar sunt de tip *n*. Filmele tratate post-depunere demonstrează proprietăți fizice aplicabile în dispozitive fotovoltaice și fotodetectoare.

A fost elaborat un model teoretic al tranzițiilor fotoluminescente (FL) în regiunea impuritară și cea excitonică pentru filmele subțiri de CdTe. A fost efectuată o analiză teoretică a structurii fononice a benzilor de fotoluminescență excitonică și impuritară. Factorul Huang-Rhys (HR) pentru interacțiunea exciton-fonon în CdTe a fost calculat prin utilizarea datelor experimentale de FL. În aproximația a două benzi, replicile fononice ale excitonilor legați și liberi sunt caracterizate de elementul de matrice al interacțiunii Fröhlich  $M_{1S}(q) = \langle 1S(e^{iqr_h} - e^{iqr_e})1S \rangle$ . Factorul HR al interacțiunii excitonului cu fononii LO este:

$$N_{1S} = \sum_{q \leq q_c} \frac{2\pi e^2 \omega_{LO}^{-1}}{(q^2 + \lambda_D^{-2})} \frac{M_{1S}^2(q)}{\hbar \epsilon^* V}, \quad M_{1S}(q) = \frac{2\pi}{\pi a_B^3} \int_0^\infty dr \cdot r^2 \int_{-1}^1 dx (e^{iqr a_h} - e^{-iqr a_e}) e^{-r/a_B}$$

În aproximarea interacțiunii Fröhlich,  $N_{1S}$  este determinată de ecuația:

$$N_{1S} = \frac{G}{\hbar \omega_{LO}} \frac{5 m_e + m_h}{8 m_e} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} F(\gamma) = 0.24 \left( 1 + \gamma - \frac{3.2}{(1 - \gamma^2)^2} \left( \gamma^4 + \gamma - \frac{4\gamma^2(\gamma - \gamma^2)}{(1 - \gamma^2)} \right) \right)$$

## Summary of Activity and Results Obtained in Subprogram in 2024

### MATERIALS AND STRUCTURES BASED ON ABUNDANT ELEMENTS FOR RADIATION DETECTION AND EFFICIENT ENERGY CONVERSION

(Subprogram Name)

Subprogram Code **011207**

The experimental set-up and the technology for preparing thin nanolayers of NiO:(Ga, V, La, In), VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnO:(Al, Ga) by the Metalorganic Aerosol Deposition (MAD) was developed and the method was optimized. Growth rates of 0.1-10 nm/s have been achieved. Technological variations allow to control the dopant concentrations in the solutions, the type of dopant, the substrate temperature and the type of support. Dimethylformamide, as the main transport agent, was used due to its full compatibility with the requirements for MAD. SiO<sub>x</sub>/Si(111) and r-cut Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used as supports. The substrate temperature varied between 450-650°C.

The quantitative phase analysis and the crystal lattice parameters' value tuning involved the use of X-ray diffraction in Grazing Incidence configuration and the Rietveld method, considering the factors that contribute to the diffraction pattern and the Pseudo-Voigt function. SEM and AFM were used to characterize the morphology of the oxide surfaces. The compositional analysis was performed using EDXS, XRF and XPS. The electronic properties of the layers were characterized using Kelvin Probe (KP) and Photoelectron Yield Spectroscopy (PYS).

Nanometer-sized thin films of ZnSnN<sub>2</sub> were prepared using DC reactive magnetron sputtering. A detailed analysis of the structure, morphology and electronic properties of ZnSnN<sub>2</sub> thin films (with thicknesses of 15-44 nm) prepared as a function of the [Zn]/([Zn]+[Sn]) ratio in the films and the synthesis conditions was performed. Within the characterization depth limit of the PYS method, the change in conductivity type from p to n-type is influenced by the [Zn]/([Zn]+[Sn]) ratio and the substrate temperature. Thin layers with the stoichiometric composition 1:1:2 were prepared at T<sub>substrate</sub>=200°C and have p-type conductivity, while films prepared at T<sub>substrate</sub> >300°C and subjected to heat treatment at 350°C in Ar are n-type. The post-deposition treated films demonstrate physical properties applicable in photovoltaic devices and photodetectors.

A theoretical model of photoluminescent (FL) transitions in the impurity and excitonic regions for CdTe thin films was developed. A theoretical analysis of the phonon structure of the excitonic and impurity photoluminescence bands was performed. The Huang-Rhys (HR) factor for the exciton-phonon interaction in CdTe was calculated using experimental FL data. In the two-band approximation, the phonon replicas of bound and free excitons are characterized by the matrix element of the Fröhlich interaction  $M_{1S}(q) = \langle 1S(e^{iqr_h} - e^{iqr_e})1S \rangle$ . The HR factor of the interaction of the exciton with LO phonons is determined as:

$$N_{1S} = \sum_{q \leq q_c} \frac{2\pi e^2 \omega_{LO}^{-1}}{(q^2 + \lambda_D^{-2})} \frac{M_{1S}^2(q)}{\hbar \varepsilon^* V}, \quad M_{1S}(q) = \frac{2\pi}{\pi a_B^3} \int_0^\infty dr \cdot r^2 \int_{-1}^1 dx (e^{iqra_h} - e^{-iqra_e}) e^{-r \frac{2}{a_B}}$$

In the Fröhlich interaction approximation,  $N_{1S}$  is determined by the equation:

$$N_{1S} = \frac{G}{\hbar \omega_{LO}} \frac{5 m_e + m_h \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{m_e \varepsilon_\infty} F(\gamma) = 0.24 \left( 1 + \gamma - \frac{3.2}{(1 - \gamma^2)^2} \left( \gamma^4 + \gamma - \frac{4\gamma^2(\gamma - \gamma^2)}{(1 - \gamma^2)} \right) \right)$$