

CZU: 621.315.592

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.4457488>

## INFLUENȚA DOPĂRII CU ALUMINIU ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO

Ion LUNGU

Universitatea de Stat din Moldova

Straturile nanostructurate ZnO au fost sintetizate din soluții chimice prin metoda pirolizei pulverizate. Prin analiza difracției cu raze X (XRD) și a spectroscopiei UV-Vis au fost studiate efectele variației concentrației de aluminiu asupra proprietăților optice ale straturilor nanostructurate de ZnO. Concentrația aluminiului în soluția inițială a fost fixată la 0, 1, 2, 3 și 5%. Analiza difracției cu raze X (XRD) confirmă că doparea cu 1% de aluminiu, în comparație cu celelalte concentrații, îmbunătățește structura cristalină. Cu creșterea concentrației de aluminiu dimensiunea cristalitelor se micșorează. Studiul spectroscopiei UV-Vis a straturilor subțiri indică o transmitanță sporită (~90%) în regiunea vizibilă a spectrului energetic cu lărgimea benzii interzise de 3,23 eV pentru ZnO nedopat și de 3,32 eV pentru ZnO dopat cu Al, care este aproape de valoarea „bulk” a ZnO (3,36 eV).

**Cuvinte-cheie:** ZnO, transmitanță, reflectanță, absorbantă, pulverizare prin piroliză, dopare.

### THE INFLUENCE OF THE DOPING WITH ALUMINUM ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS

ZnO nanostructured layers were synthesized from chemical solutions by the spray pyrolysis method. By using X-ray diffraction (XRD) method and UV-Vis spectroscopy, the effects of varying aluminium concentration on the optical properties of ZnO nanostructured layers were studied. The concentration of aluminium was set at 0, 1, 2, 3 and 5% in the initial solution. X-ray diffraction (XRD) analysis confirms that doping with 1% aluminium, compared to other concentrations, improves the crystal structure. As the concentration of Al increases, the size of the crystallites decreases. The study of UV-Vis spectroscopy of thin layers indicates an increased transmittance (~90%) in the visible region of the energy spectrum with a bandwidth of 3.23 eV for undoped ZnO and 3.32 eV for Al-doped ZnO, which is close to the “bulk” value of ZnO (3.36 eV).

**Keywords:** ZnO, transmittance, reflectance, absorbance, spray pyrolysis, doped.

### Introducere

Oxizii conductivi transparenți au o gamă largă de aplicații în optoelectronică, ferestre electronice, diode emițătoare de lumină (LED), afișaje cu ecran plat, senzori de gaz/vapori, degradare fotocatalitică, fotodiode și celule solare etc [1,2]. Acești oxizi sunt materiale-cheie în dezvoltarea fonică industrială datorită proprietăților lor optice și electrice excelente. Cu toate că materialele oxidice, așa ca oxidul de staniu ( $\text{SnO}_2$ ), oxidul de cadmiu ( $\text{CdO}$ ) și oxidul de indiu ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), au o transmitanță mai înaltă și o rezistivitate scăzută, acestea sunt limitate de prețul ridicat, de toxicitate și de procesul dificil de preparare. Din acest punct de vedere, oxidul de zinc (ZnO), ca oxid conductiv transparent promițător alternativ, oferă o bandă optică largă (3,36 eV) și o energie excitonică mare (60 meV). Mai multe metode de depunere au fost utilizate pentru obținerea straturilor subțiri de ZnO, cum ar fi evaporarea termică în vid [3], depunerea chimică a vaporilor [4], pulverizare magnetron [5], piroliza prin pulverizare [6], depunerea laser pulsată [7,8] și procesul sol-gel [9,10].

Mai multe studii asupra straturilor subțiri de ZnO dopate cu elemente 3d ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$  etc.) au fost efectuate (Lee și Park [11]). Aluminiul este frecvent utilizat pentru a spori proprietățile optice și electrice ale ZnO prin înlocuirea ionilor  $\text{Zn}^{+2}$  cu  $\text{Al}^{+3}$  și a arătat fotoluminescență în domeniul ultraviolet (UV) și spectrul vizibil datorită proprietăților sale optice și emisiilor excitonice la temperatura camerei (Wong și Season [12]). Oxidul de zinc dopat cu Al ( $\text{ZnO:Al}$ ) a atras o mare atenție datorită costurilor sale scăzute, proprietăților optice și electronice bune, stabilității termice, non-toxicității și transparenței ridicate în domeniul vizibil (90%) (Ellmer și colaboratorii [13]). Mai multe rapoarte sugerează că rezistivitatea obținută în straturile subțiri de ZnO dopate depinde de cristalizarea stratului preparat pe substraturi la temperatură scăzută, de concentrația de dopant și de tehnică de depunere (Minami et al. [14]; Minami, Sao et al. [15]; Hartnagel et al. [16]).

Dintre acestea, piroliza prin pulverizare este o metodă ușoară și eficientă din punctul de vedere al costurilor, fără necesitatea utilizării vidului sau de instalații instrumentale sofisticate. Comparativ cu majoritatea celorlalte metode, este o metodă simplă, cost redus de producere, sigură din punctul de vedere al mediului și poate produce straturi subțiri cu o rată ridicată de creștere într-un mediu non-vid. Metoda este potrivită și pentru depunerea straturilor pe suprafețe mari. În lucrarea de față, metoda pirolizei prin pulverizare a fost folosită pentru depunerea straturilor subțiri ZnO dopate cu Al.

### Detalii experimentale

Straturile subțiri de ZnO, atât dopate, cât și nedopate cu Al, au fost depuse pe substraturi de sticlă utilizând metoda pirolizei prin pulverizare. Soluția precursoră inițială a fost preparată prin dizolvare a 0,2 M de acetat de zinc  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O)]$  în soluție de metanol-apă în raport 25:65. Acetatul de zinc prezintă o solubilitate mai mare în metanol (constanta dielectrică mare). Apa a fost adăugată pentru a crește constanta dielectrică și, prin urmare, contribuie la dizolvarea acetatului de zinc. În urma dizolvării acetatului de zinc, fiecare ion de zinc este înconjurat de șase molecule de metanol. Pentru stabilizarea soluției au fost adăugate câteva picături de acid acetic. Soluția a fost agitată timp de 40 de minute la 50°C. Parametrii de sinteză care sunt mai relevanți pentru această metodă sunt molaritatea concentrației soluției precursoră, rata fluxului de gaz purtător și temperatura de sinteză. Pentru a găsi regimul optimal de obținere a straturilor subțiri de ZnO, primul set de straturi subțiri de ZnO au fost sintetizate la temperaturi diferite ale substratului pe suporturi de sticlă. În această lucrare, temperatura substratului a fost menținută la  $T=400^\circ\text{C}$ . Substraturile de sticlă au fost degresate preventiv în toluen și alcool izopropilic, corodate în metanol + 5% Br timp de 10 min, uscate în vapori de alcool izopropilic și apoi au fost plasate în camera de depozitare. În calitate de gaz purtător a fost utilizat argonul cu puritatea de 99,99%. Distanța dintre duză și substrat a fost de 30 cm, iar rata de pulverizare de 2 ml/min. Pentru doparea straturilor subțiri de ZnO a fost utilizată clorura de Al cu concentrațiile de 0, 1, 2, 3 și 5%. Ulterior, acestea au fost supuse tratării termice în vid la 420°C timp de o oră.

### Rezultate și interpretări

Cu ajutorul spectrofotometrului Jasco V-670 cu fascicul dublu de înregistrare în domeniul lungimilor de undă 200–800 nm au fost măsurate spectrele de transmitanță (T), absorbantă (A) și reflectanță (R).

Spectrele de transmitanță ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Al sunt prezentate în Figura 1. Din grafice se poate vedea că transmitanța straturilor variază între 70 și 90%, minimumul de 70% fiind atins pentru stratul de ZnO nedopat. Doparea cu Al duce la o transmitanță sporită (90%). Toate spectrele arată o scădere a transmitanței în apropierea absorbției fundamentale, care identifică o cristalinitate bună a straturilor obținute. În regiunea vizibilă a spectrului energetic curbele prezintă tabloul de interferență ce permite estimarea grosimii straturilor subțiri conform relației:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (1)$$

unde  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  sunt lungimi de undă ale maximelor sau minimelor spectrelor de transmisie, iar  $n$  este indicele de refracție pentru ZnO. Figura 2 prezintă reflectanța difuză a straturilor subțiri de ZnO dopate cu Al. Cunoașterea reflectanței (R) și a grosimii stratului subțire (d) apreciate conform relației (1) permite a determina coeficientul de absorbție ( $\alpha$ ) conform formulei:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2)$$

Dacă  $\alpha d \sim 1$ , al doilea termen al denominatorului poate fi neglijat și relația (2) devine:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (3)$$

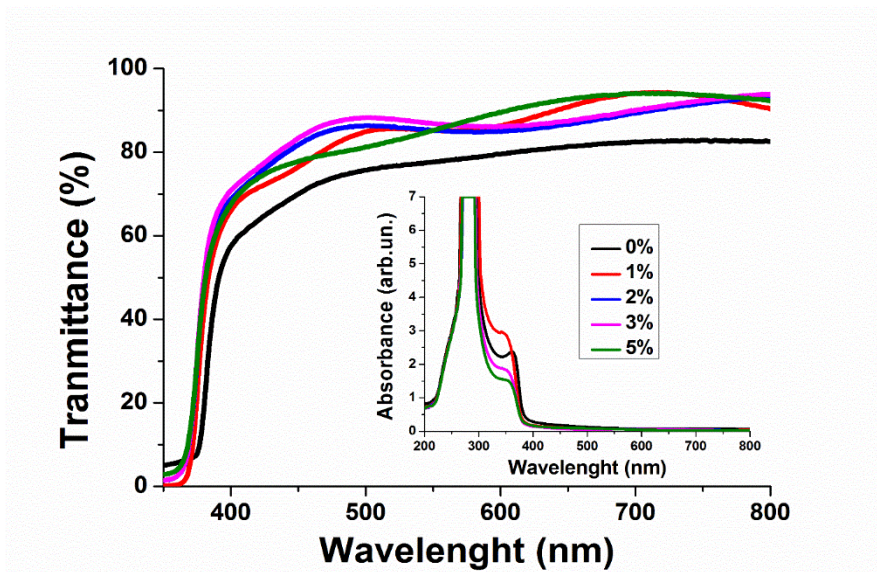


Fig.1. Spectrele de transitanță ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Al. Graficul inserat prezintă spectrul de absorbantă a straturilor subțiri respective.

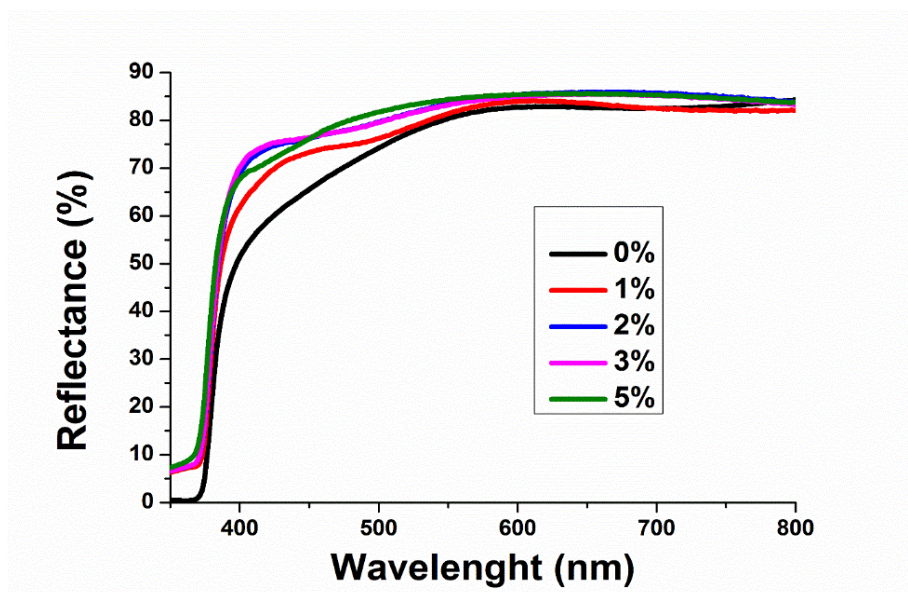


Fig.2. Spectrele de reflectanță ale straturilor de ZnO dopate cu Al.

Coeficientul de absorbție  $\alpha(h\nu)$  în regiunea marginii benzii de absorbție a straturilor subțiri de ZnO, atât nedopate, cât și dopate cu Al, sunt prezentate în Figura 3. Se observă că marginea benzii fundamentale de absorbție a straturilor ZnO dopate cu Al se modifică foarte puțin, în timp ce marginea benzii fundamentale de absorbție a stratului ZnO nedopat este ușor deplasată spre stânga. Coeficientul de absorbție  $\alpha(h\nu)$  în regiunea de margine a spectrului crește odată cu energia și se descrie bine cu o funcție de putere caracteristică tranzițiilor optice directe:

$$\frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (4)$$

unde  $A$  – constantă care nu depinde de energie;  $E_g$  – lărgimea benzii interzise;  $\nu$  – frecvență;  $h$  – constanta lui Plank;  $n$  – indicele puterii.



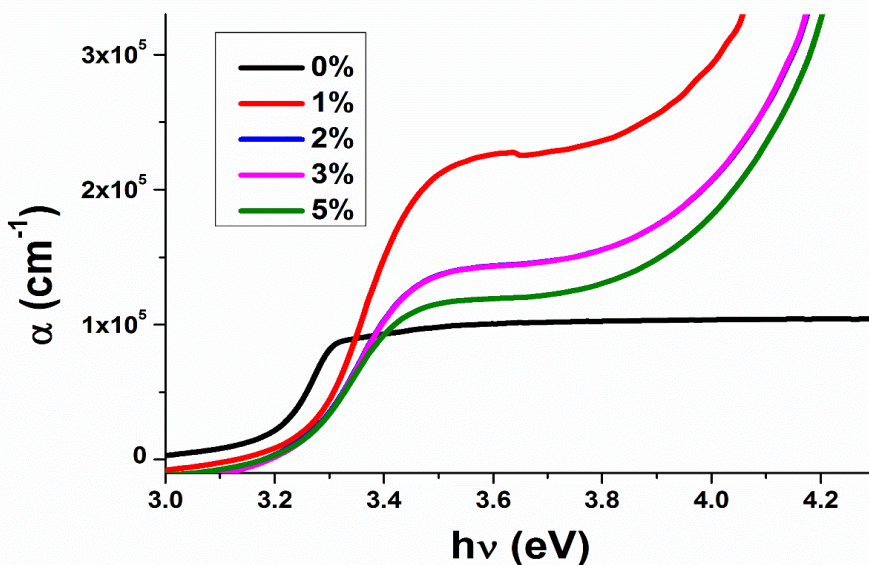


Fig.3. Coeficientul de absorbție al straturilor de ZnO dopate cu Al.

Figura 4 prezintă dependența  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  a straturilor subțiri de ZnO atât nedopate, cât și și dopate cu Al. Prezența unei singure porțiuni liniare sugerează că tranzițiile optice ce au loc permit trecerea directă a electronilor din banda de valență în banda de conducție. Comportament liniar pentru dependențele  $(\alpha h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$ ,  $(\alpha h\nu)^{2/3}=f(h\nu)$  și  $(\alpha h\nu)^{1/3}=f(h\nu)$  nu a fost observat. Lățimea benzilor interzise s-a determinat prin extrapolarea la zero a coeficientului de absorbție. Pentru ZnO nedopat lățimea benzii indică valoarea de 3,23 eV. Doparea cu 1% de Al mărește valoarea  $E_g$  până la 3.32 eV, însă creșterea în continuare a concentrației de Al micșorează puțin valoarea  $E_g$ . Această scădere a valorii benzii interzise cu creșterea concentrației de Al este atribuită creșterii concentrației purtătorilor de sarcină. Rezultat similar a fost observat de Ilican și colaboratorii [17], care au constatat că creșterea concentrației purtătorilor de sarcină duce la micșorarea benzii cu o schimbare a valorii benzii interzise optice.

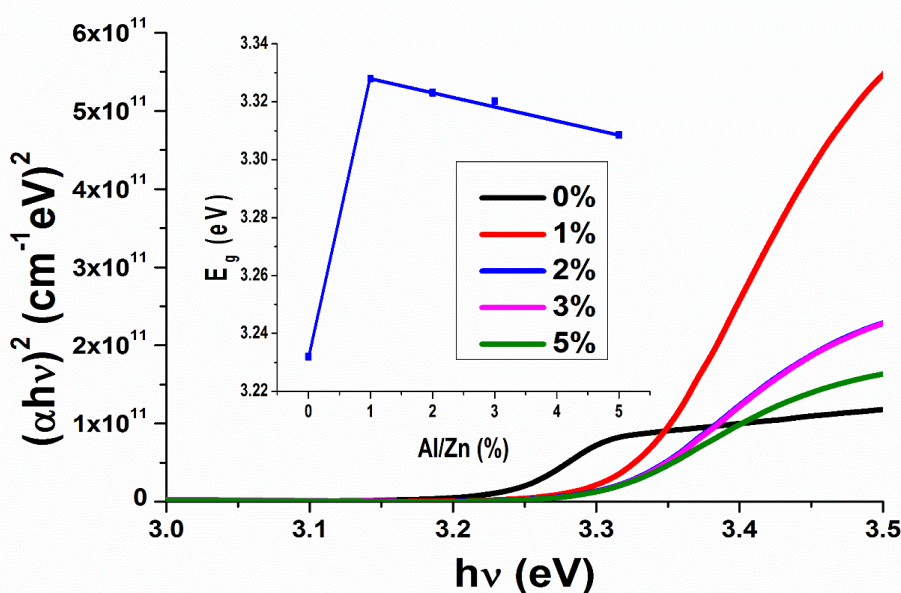


Fig.4. Dependența  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  a straturilor ZnO dopate cu Al.

Indicele de refracție a fost determinat conform relației:

$$n = \frac{1+R^{1/2}}{1-R^{1/2}} \quad (5)$$

De asemenea, coeficientul de extincție a fost estimat folosind formula:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (6)$$

Variația indicelui de refracție ( $n$ ) și a coeficientului de extincție ( $k$ ) cu lungimea de undă pentru straturile subțiri de ZnO dopate cu Al sunt prezentate, respectiv, în Figura 5 și în Figura 6. Coeficientul de extincție scade odată cu creșterea lungimii de undă. Scăderea valorii coeficientului de extincție a straturilor de ZnO dopate cu Al indică o omogenitate mai bună la o concentrație de Al mai mare (Shanmuganathan et al. [18]). Bhaskar et al. de asemenea au menționat că valoarea scăzută a coeficientului de extincție este o indicație calitativă a rugozității excelente a straturilor subțiri [19].

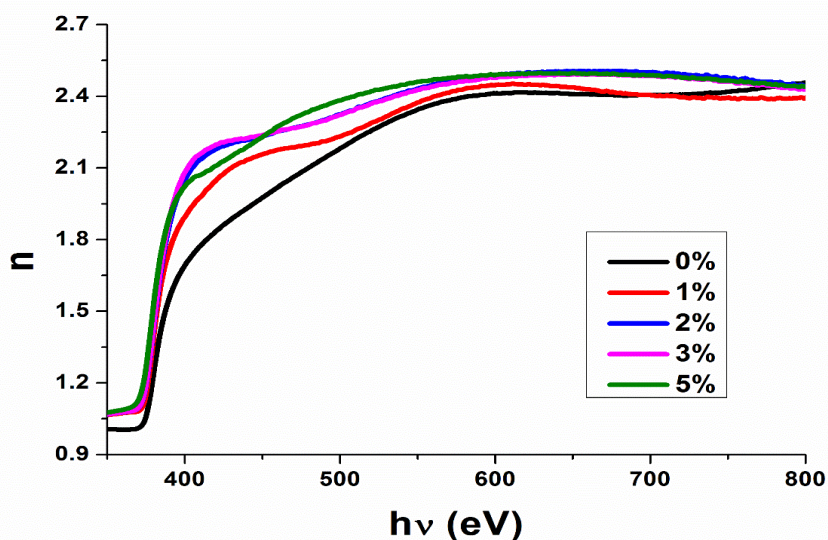


Fig.5. Dependenta indicelui de refracție al straturilor de ZnO dopate cu Al.

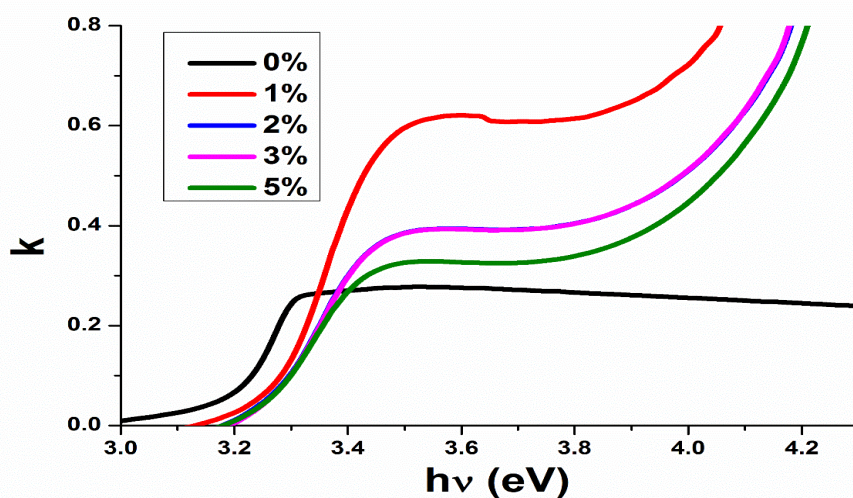


Fig.6. Coeficientul de extincție al straturilor de ZnO dopate cu Al.



Micșorarea indicelui de refracție  $n$  în regiunea absorbției fundamentale se observă pentru toate probele. Creșterea valorii indicelui de refracție cu creșterea concentrației de Al poate fi cauzată de micșorarea deformării rețelei cristaline. Indicele de refracție al straturilor subțiri ZnO dopate cu Al prezintă modificări ale valorii în regiunea vizibilă, care este preferată pentru materialele utilizate ca strat antireflectant.

Conductivitatea optică  $\delta_{op}$  a fost calculată pe baza relației:

$$\delta = \frac{\alpha n c}{4\pi}, \quad (7)$$

unde  $c$  este viteza luminii.

Figura 7 prezintă variația conductivității optice cu energia fonică pentru straturile ZnO dopate cu diferite concentrații de Al. Conductivitatea optică înaltă la energii mari a fotonilor se datorează absorbției ridicate a straturilor subțiri ZnO din acea regiune.

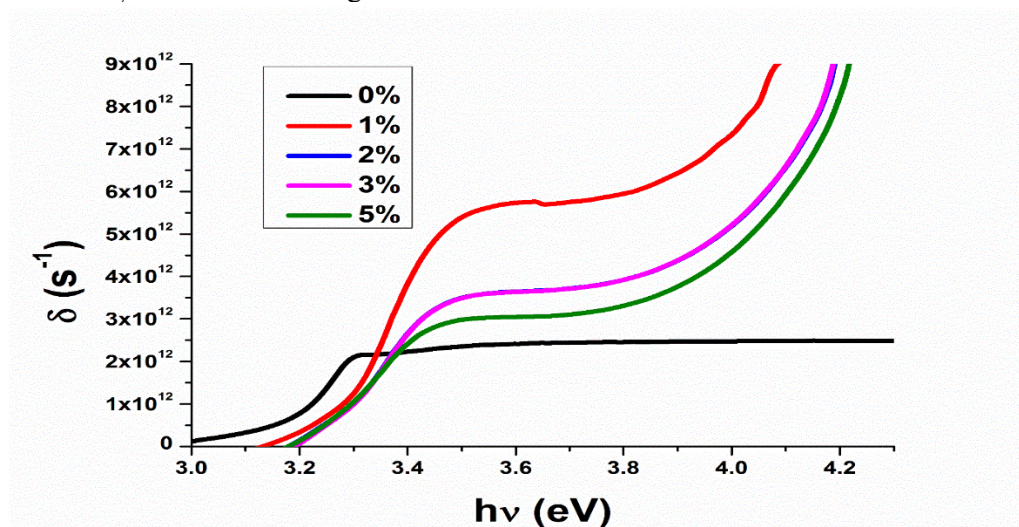


Fig.7. Conductivitatea optică a straturilor de ZnO dopate cu Al.

Pentru o mai bună înțelegere a concentrației optime de Al a fost studiată difracția razelor X ale straturilor obținute cu difractometrul *Ultima IV* în configurația  $\theta - 2\theta$  cu radiația  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Toate straturile subțiri prezintă structură policristalină hexagonală de tip wurtzite și sunt în concordanță cu baza de date (PDF, Card No. 00-036-1451 QualityS). Trei maxime de difracție intense pot fi observate în difractogramă, situate la  $31,8$ ,  $34,4$  și  $36,2^\circ$  cu orientarea  $[1000]$ ,  $[0002]$  și  $[1001]$ , respectiv. Intensitatea maximului de difracție cu direcția  $[0002]$  este mai puternică decât la celelalte maxime, ceea ce indică o creștere preferențială a cristalitelor în această direcție.

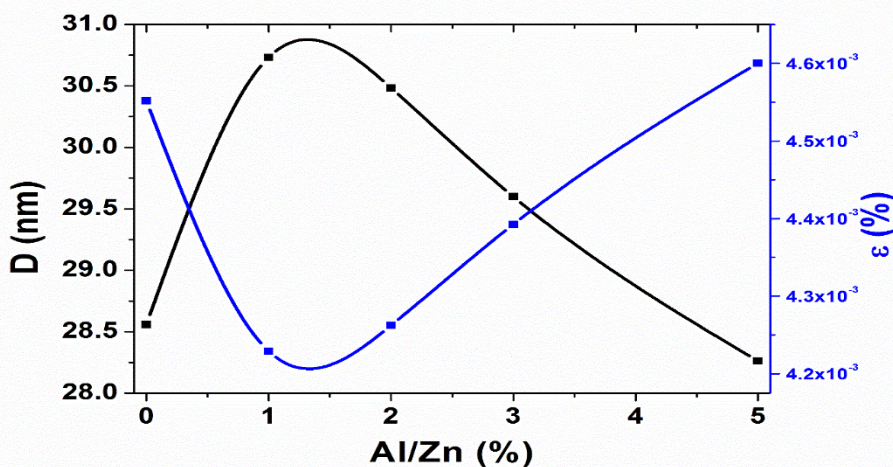


Fig.8. Dependența dimensiunii cristalitelor și a deformării rețelei cristaline față de raportul Al/Zn.

În Figura 8 sunt prezentate dependențele dimensiunii cristalitelor  $D$  și a deformării rețelei cristaline ( $\epsilon$ ) în funcție de concentrația de Al pentru planul de difracție cu orientarea [0002]. Aici putem observa că proba de ZnO dopată cu 1% de Al posedă cea mai mare dimensiune a cristalitelor cu deformări ale rețelei cristaline cele mai mici. Creșterea concentrației de Al micșorează dimensiunea cristalitelor, iar deformarea rețelei cristaline se mărește.

### Concluzii

În lucrare au fost studiate proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu diferite concentrații de Al (0, 1, 2, 3 și 5%) care au fost obținute prin metoda pirolizei pulverizate. Doparea straturilor subțiri cu Al, indiferent de concentrație, sporește transmitanța optică medie până la ~90% în comparație cu ZnO nedopat (~70%). De asemenea, doparea cu Al duce la creșterea benzii interzise de la 3,23 eV pentru ZnO nedopat până la 3,32 eV pentru stratul dopat cu 1% de Al. Creșterea indicelui de refracție cu creșterea concentrației de Al este influențată de micșorarea deformării rețelei cristaline. Stratul subțire de ZnO dopat cu 1% de Al prezintă valoarea indicelui de refracție de până la 2,5 în regiunea vizibilă a spectrului energetic, ceea ce permite utilizarea acestuia ca strat antireflectant în dispozitivele fotovoltaice.

### Referințe:

1. KHOMCHENKO, V.S., KRYSHTAB, T.G., SAVIN, A.K. Fabrication and properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films. In: *Superlattices Microstruct.*, 2007, no.42, p.94–98.
2. LEE, H.W., CHOI, B.G., SHIM, K.B., OH, Y.J. Preparation of Ti doped ZnO transparent conductive thin films by PLD method. In: *J. Ceram. Process. Res.*, 2005, no.6, p.52–56.
3. TANG, H., YE, Z., ZHU, L., HE, H., ZHAO, B., ZHI, M., YANG, Z. Synthesis of radial ZnO nanostructures by a simple thermal evaporation method. In: *Phys.*, 2008, no.40, p.507–511.
4. ROTH, A.P., WILLIAMS, D.F. Properties of zinc oxide films prepared by the oxidation of diethyl zinc. In: *J. Appl. Phys.*, 1981, no.52, p.6685.
5. PENG, L.P., FANG, L., YANG, X.F., RUAN, H.B., et al. Characteristics of ZnO:In thin films prepared by RF magnetron sputtering. In: *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2009, no.41, p.1819–1823.
6. NUNES, P., FORTUNATO, E., MARTINS, R. Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films. In: *Thin Solid Films.*, 2001, no.383, p.277–280.
7. VAN, L.H., HONG, M.H., DING, J. Structural and magnetic property of Co-doped-ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. In: *J. Alloys Compd.*, 2008, no.449, p.207–209.
8. WEI, X.Q., MAN, B.Y., LIU, M., XUE, C.S., ZHUANG, H.Z., YANG, C. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. In: *Physica B Condens. Matter.*, 2007, no.388, p.145–152.
9. JIMENEZ-GONZALEZ, A.E., URUETA, J.A., SUAREZ-PARRA, R. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol–gel technique. In: *J. Cryst. Growth.*, 1998, no.192, p.430–438.
10. ARMELAO, L., FABRIZIO, M., GIALANELLA, S., ZORDAN, F. Sol–gel synthesis and characterisation of ZnO-based nanosystems. In: *Thin Solid Films.*, 2001, no.394, p.89–95.
11. LEE, K.E., WANG, M., KIM, E.J., HAHN, S.H. Structural, electrical and optical properties of sol–gel AZO thin films. In: *Current Applied Physics.*, 2009, no.9, p.683–687.
12. WONG, E.M., SEARSON, P.C. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition. In: *Applied Physics Letters.*, 1999, no.74(20), p.2939–2941.
13. ELLMER, K., KUDELLA, F., MIENTUS, R., SCHIECK, R., FIECHTER, S. Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films. In: *Thin Solid Films.*, 1994, no.247(1), p.15–23.
14. MINAMI, T., NANTO, H., SATO, H., TAKATA, S. Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminium-doped ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films.*, 1988, no.164, p.275–279.
15. MINAMI, T., SATO, H., IMAMOTO, H., TAKATA, S. Substrate Temperature Dependence of Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. In: *Japanese Journal of Applied Physics.*, 1992, 31 (Part 2, no.3A), p.257–260.
16. HARTNAGEL, H.L., DAWAR, A.L., JAIN, A.K., JAGADISH, C. *Semiconducting transparent thin films*. 1st edn. IOP Publishing Ltd, Bristol, 1995, p. 22.
17. ILICAN, S., CAGLAR, Y., CAGLAR, M., & YAKUPHANOGLU, F. Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol–gel process. In: *Applied Surface Science.*, 2008, no.255(5), p.2353–2359.

18. SHANMUGANATHAN, G., BANU, I.B.S., KRISHNAN, S., RANGANATHAN, B. Influence of K-doping on the optical properties of ZnO thin films grown by chemical bath deposition method. In: *Journal of Alloys and Compounds.*, 2013, no.562, p.187–193.
19. BHASKAR, S., MAJUMDER, S.B., JAIN, M., DOBAL, P.S., KATIYAR, R.S. Studies on the structural, microstructural and optical properties of sol–gel derived lead lanthanum titanate thin films. In: *Materials Science and Engineering: B.*, 2001, no.87(2), p.178–190.

**Notă:** Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului Programa de Stat (2020-2023) *Fotosensibilizatori pentru aplicații în terapia fotodinamică și fotovoltaică*, cu cifrul 20.80009.5007.16.

**Date despre autor:**

**Ion LUNGU**, doctorand, Școala doctorală *Științe Fizice și Inginerești*; cercetător științific stagiar în LCȘ *Materialle organice/anorganice în optoelectronică*, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** ionlungu.usm@gmail.com

*Prezentat la 14.12.2020*