

EFFECTUL TIPULUI DE TRATAMENT TERMIC ASUPRA PROPRIETĂȚILOR PELICULELOR COLUMNARE DE ZnO:Eu³⁺

Cristian LUPAN^{1*}

¹ Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, grupa MN-161, Chișinău, Moldova)

*Autorul corespondent: Lupan, Cristian, cristian.lupan@mib.utm.md

Rezumat. În această lucrare sunt sistematizate datele experimentale privind efectul tratamentului termic convențional și a tratamentului fonic rapid asupra proprietăților peliculelor de ZnO:Eu. Aceste pelicule de ZnO:Eu³⁺ au fost obținute prin metoda sintezei chimice din soluții la temperaturi relativ joase (95 °C). A fost cercetată structura cristalină cu ajutorul difracției XRD și morfologia suprafeței cu microscopul SEM. Se demonstrează posibilitatea de detecție a gazului de H₂ ale probelor dopate cu 0.20 at% Eu la o temperatură de operare de 200 °C și răspunsul obținut $S = 38$.

Cuvinte cheie: tratament termic, tratament fonic, pelicule columnare, ZnO:Eu³⁺, senzor de gaze, H₂.

Introducere

Structurile oxid de zinc sunt folosite pe larg pentru cercetări și aplicații senzoriale datorită metodelor simple de obținere, diferitor tipuri de morfologii, mobilitate electronică înaltă, stabilitate chimică și termică [1-3]. Pentru mărirea proprietăților bazice a oxidului de zinc se pot utiliza mai multe metode, printre care doparea cu elementele pământurilor rare (Ce, Er, La, Eu, etc.), ce au proprietăți optice excelente, dar pot fi utilizate și în aplicații senzoriale [2]. Ulterior după depunerea peliculelor prin metoda sintezei chimice din soluții (SCS), acestea pot fi tratate termic convențional (TA) sau fonic rapid (RTA) la diferite temperaturi și durate, pentru îmbunătățirea cristalinității peliculelor și a proprietăților senzoriale a acestora [3]. Alți autori au raportat temperatura optimă a tratamentului termic de 650 °C pentru obținerea răspunsului maxim la anumite gaze, deoarece odată cu temperatura variază dimensiunile granulelor și cristalinitatea materialului, ceea ce influențează și proprietățile senzoriale [4]. În această lucrare se vor prezenta morfologia, difractogramele cu raze X și proprietățile senzoriale ale peliculelor columnare de ZnO dopate cu Eu supuse diferitor tipuri de tratamente termice, fonice și compararea cu cele inițiale. De asemenea, se va demonstra posibilitatea de detecție a H₂ ale probelor ZnO dopate cu Eu la temperaturi de operare mai mici.

Partea experimentală

Peliculele de ZnO:Eu au fost obținute prin metoda sintezei chimice din soluție SCS [5]. Pentru obținerea concentrațiilor necesare de Eu (0.05 at %, 0.2 at %) a fost adăugată soluția EuCl₃. Ulterior peliculele prelucrate post-depunere cu două tipuri de tratamente termice: tratament fonic rapid (T=650 °C, cu durata t=60 s) și tratament termic în cuptor (T=450, 550, 650 °C, t=2 ore). Cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj au fost obținute imaginile SEM ale suprafeței peliculelor columnare cu diferite concentrații a dopantului și tipuri de tratament termic. Caracterizarea structurală a peliculelor columnare de ZnO:Eu cu diferite tipuri de tratament termic a fost efectuată cu instrumentul XRD Seifert 3000 TT care operează la 40 kV și 40 mA, cu radiația CuKα1 ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Ulterior au fost cercetate proprietățile senzoriale ale peliculelor la diferite temperaturi și gaze, cu ajutorul echipamentului descris anterior folosind instrumentul Keithley 2400 și măsuratoarele de flux [5], [6].

Rezultate și discuții

Figura 1 reprezintă imaginile SEM ale peliculelor de ZnO:Eu, unde se observă clar schimbarea suprafeței columnelor-cristalitelor de ZnO:Eu, fiindcă devine mai netedă după tratamentul termic în cuptor la temperatura de 650 °C timp de 2 ore față de cele inițiale, iar dimensiunile cristalitelor se măresc (figura 1d). Nu sunt prezente insule unde lipsește creșterea cristalitelor columnare sau aglomerări a acestora la tipurile de tratamente termice și concentrațiile din figură.

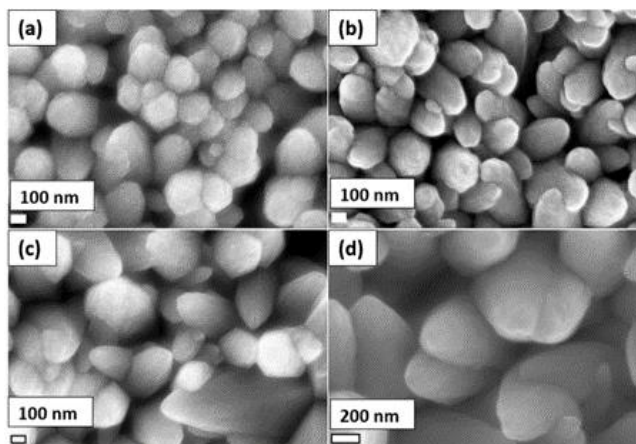


Figura 1. Imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Eu. Concentrația Eu de 0.05 at% (a-b); concentrația Eu de 0.2 at% (c-d) la diferite tratamente termice. Tipul tratamentului termic: inițiale-fără tratament termic (a,c), tratament fonic rapid la temperatura de 650 °C timp de 60 s (b), tratament termic în cuptor la temperatura de 650 °C timp de 2 ore (d)

Figura 2 reprezintă difractogramele XRD ale peliculelor columnare de ZnO:Eu cu diferite tipuri de tratament, iar fiecare vârf de difracție din difractograme a fost atribuit unui plan cristalin a ZnO în conformitate cu valoarea 2θ (JCPDS File Card No. 36-1451). Nu au fost observate impurități sau faze secundare a Eu sau oxidului acestuia, de exemplu Eu_2O_3 , indicând că ionii de Eu nu modifică esențial structura cristalului, dar posibil sunt încorporați în interiorul acestuia. Intensitatea maximă este pentru vârful de difracție (0002) la peliculele cu tratament fonic rapid și tratament termic în cuptor cu axa c orientată perpendicular pe suprafața substratului. Pe măsură ce ZnO se cristalizează odată cu tratamentul termic sau fonic în structura Wurtzite, în care atomii de oxigen sunt aranjați într-un tip închis hexagonal închis (hcp) cu atomi de zinc care ocupă jumătate din locurile tetraedrice [7].

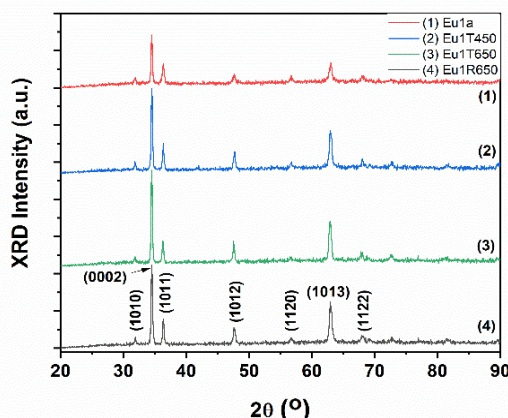


Figura 2. Difractogramele XRD ale peliculelor columnare de ZnO:Eu cu diferite tipuri de tratament termic: (1) - inițial; (2) - convențional TA450°C; (3) - TA650°C; (4) - fonic rapid - RTA450°C

Atomii de Zn și O sunt coordonați tetraedric între ei și au, prin urmare, o poziție echivalentă. Structura de zinc este deschisă pentru toate locurile octaedrice și jumătate din locurile tetraedrului sunt goale. Constantele rețelei au fost calculate a și c ale structurii Wurtzite ZnO, conform legii lui Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

unde n-ordinul de difracție, λ -lungimea de undă, d-spațiul dintre plane. Astfel, pentru proba inițială $d=2.597\text{\AA}$, iar pentru cele tratate convențional TA450 și fonic rapid R650 este de $d=2.595\text{\AA}$.

În continuare sunt cercetate răspunsurile la gaze ale acestor pelicule columnare inserate în senzori cu contacte din Au de tip meandru. Răspunsul la gaz (S) a fost calculat prin raportul curenților măsurați la expunerea la gaz (I_{gaz}) a peliculei integrate în senzor în camera de test și la expunerea în aer (I_{aer}):

$$S = \frac{I_{\text{gaz}}}{I_{\text{aer}}} \quad (2)$$

Figura 3a reprezintă răspunsul la gazul H₂ în funcție de tipul tratamentului termic a peliculelor columnare de ZnO:Eu (acoperite cu nanopuncte de Pd pe suprafață cu diametrul de 5 – 15 nm, iar densitatea de $\sim 7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) la temperatura de operare de 200 °C și 250 °C, de unde se observă că răspunsul maxim la 100 ppm H₂ este de aproximativ $S = 115$ ori la concentrația de 0.05 at% Eu, temperatura de operare de 250 °C și tratament fonic rapid. De asemenea, s-a observat că la peliculele fără tratament termic cu concentrația maximă de Eu (0.2 at%) răspunsul maxim de aproximativ $S = 37$ ori s-a obținut la temperatura de operare 200 °C, la fel observându-se și pentru cele tratate termic convențional în cuptor la temperatura de 450 °C timp de 2 ore. Însă, s-a observat că cu creșterea temperaturii tratamentului termic în cuptor (550 °C și 650 °C, $t=2$ ore), răspunsul maxim la H₂ se obține la temperaturile peste 300 °C, adică mai mari decât la probele tratate fonic rapid.

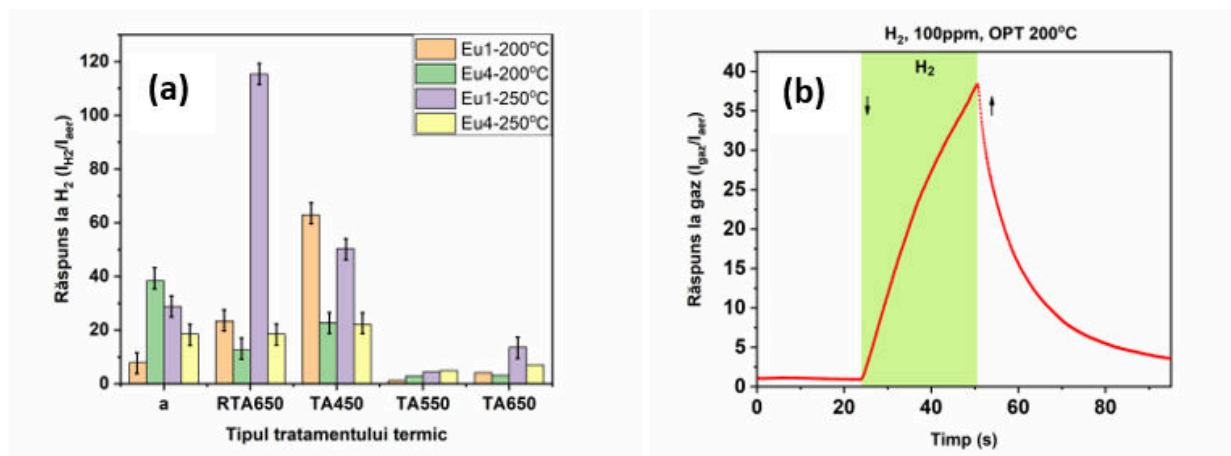


Figura 3. a) Răspunsul la 100 ppm H₂ gaz în funcție de tipul tratamentului termic a peliculelor columnare de ZnO:Eu cu nanopuncte de Pd, notate prin Eu1 (0.05 at% Eu), Eu4 (0.2 at% Eu) la temperatura de lucru de 200 °C și 250 °C. Tipul tratamentului termic: a-fără tratament termic, RTA650-tratament fonic rapid, TA450, TA550, TA650-tratate termic în cuptor.
b) Răspunsul dinamic la 100 ppm H₂ la temperatura de lucru de 200 °C a peliculei de ZnO:Eu fără tratament termic cu concentrația Eu3+ 0.2 at% și nanopuncte de Pd.

În figura 3b este reprezentat răspunsul dinamic al peliculei columnare de ZnO dopate cu Eu, cu nanopuncte de Pd pe suprafață fără tratament termic, la 100 ppm H₂ la temperatura de operare de 200 °C, obținând o valoare a răspunsului de aproximativ 38 de ori. Timpul de răspuns este de 21 s, iar cel de recuperare este de 41 s, valori promițătoare pentru implementarea ulterioare în dispozitive de detectare.

Concluzii

În această lucrare a fost demonstrat că pe suprafața peliculelor columnare de ZnO dopate cu Eu la toate tipurile de tratament termic nu sunt prezente aglomerări sau insule unde lipsesc granule. Din difractogramele cu raze X s-a observat că valoarea maximă a intensității este pentru peliculele tratate termic în cuptor la temperatura de 450-650 °C și cele tratate fonic rapid la 650 °C, 60 s, precum și lipsa vârfurilor pentru impurități sau compuși ai Eu. Ulterior la compararea răspunsului între tipurile tratamentului termic, s-a observat că peliculele tratate termic în cuptor la temperaturi de 550 °C-650 °C au răspunsul maxim la 100 ppm H₂ la temperatura de operare de 300-350 °C, iar pentru cele tratate fonic rapid s-a observat un răspuns maxim $S = 118$ la temperatura de operare de 250°C pentru pelicula cu concentrația dopantului de 0.05 at%, de unde reiese că acest tip de tratament fonic are avantajul micșorării temperaturii de operare cu 50-100 °C. De asemenea, la temperatura de operare de 200 °C a fost obținut un răspuns de ~38 ori pentru pelicula columnară de ZnO dopată cu 0.2 at% Eu, cu timpi de răspuns și de recuperare mici, demonstrând că la creșterea concentrației dopantului temperatura de operare se poate micșora esențial, cu aproximativ 50 °C. Cu ajutorul rezultatelor obținute, se pot face recomandări pentru fabricarea ulterioară și aplicarea pe scară largă a senzorilor de gaze pe baza ZnO:Eu, prin optimizarea tipului de tratament termic și concentrației dopantului, pentru micșorarea temperaturii de operare și măririi valorii răspunsului la gaz.

Mulțumiri. Cristian Lupan este recunoscător Universității din Kiel, Functional Materials, Germania și PSL Université, Chimie-ParisTech IRCP, Paris, Franța pentru stagiul de practică în 2018-2019, în special echipei Profesorului Adelung, Profesorului Dr. Hab. Trofim și Universității Tehnice a Moldovei.

Referințe

1. KUMAR, R., AL-DOSSARY, O., KUMAR, G., UMAR, A. Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: A review. In: *Nano-Micro Letters*, 2015, 7 (2), pp. 97–120.
2. STĂNOIU, A., SIMION, C.E, SOMĂCESCU, S. NO₂ sensing mechanism of ZnO-Eu₂O₃ binary oxide under humid air conditions. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2013, 186 (2), pp. 687–694.
3. MONDAL, B., DUTTA, L., ROYCHAUDHURY, C., MOHANTA, D., MUKHERJEE, N., SAHA, H. Effect of annealing temperature on the morphology and sensitivity of the zinc oxide nanorods-based methane sensor. In: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, 27 (4), pp. 593–600.
4. DESHWAL, M., ARORA, A. Annealing temperature optimization for highly sensitive ZnO based acetone gas sensor. In: *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 2019, 57(6) pp. 422–426.
5. POSTICA, V., HÖLKEN, I., SCHNEIDER, V., KAIDAS, V., POLONSKYI, O., CRETU, V., TIGINYANU, I., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced UV and ultra-fast ethanol vapour sensing. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 49, pp. 20–33.
6. LUPAN, O., PAUPORTÉ, T., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., AHMADI, M., CUENYA, B., RUDZEVICH, Y., LIN, Y., CHOW, L. Eu-doped ZnO nanowire arrays grown by electrodeposition. In: *Applied Surface Science*, 2013, 282, pp. 782–788.
7. LUPAN, O., PAUPORTÉ, T., CHOW, L., VIANA, B., PELLÉ, F., ONO, L. K., ROLDAN CUENYA, B., HEINRICH, H. Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. In: *Applied Surface Science*, 2010, 256(6), pp. 1895–1907.