

# Efectele Co-dopării și Tratatului de Lungă Durată Asupra Proprietăților Peliculelor din Oxid de Cupru

Ababii N., Magariu N., Șontea V., Trofim V., Crețu V., Railean S., Lupan O.

Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală  
Universitatea Tehnică a Moldovei  
Chișinău, Republica Moldova  
nicolai.ababii@mib.utm.md

**Abstract**— Nanostructured films of copper oxide co-doped with Ag and Ni were deposited by synthesis from aqueous chemical solutions SCS. Effects of rapid and long term thermal treatments on morphological and structural properties has been carried out. Data analysis has demonstrated a clear change in morphological and structural properties of investigated oxides.

**Termeni cheie**—oxid de cupru, co-dopare, nanomateriale, tratament termic.

## I. INTRODUCERE

Tehnologiile de sinteză, precum și cercetarea proprietăților oxizilor metalelor de tranziție de dimensiuni reduse au o importanță majoră pentru multiple domenii științifice și tehnologice adiacente, inclusiv nanoelectronica, nanofotonica, optoelectronica, precum și pentru realizarea circuitelor electronice noi prin nanotehnologiile moderne cunoscute sub denumirea “de la bază în sus” [1-3]. Datorită specificului legăturilor chimice, semiconductorii oxidici cum ar fi oxizii de cupru permit de a le modifica proprietățile în mod controlat prin dopare sau co-dopare cu impurități, precum și prin tratamentul termic de scurtă și/sau lungă durată [1-3].

Procedurile alternative de tratament termic post-creștere reprezintă o abordare importantă în nanotehnologii, care se aplică în scopul îmbunătățirii proprietăților morfologice și structurale, precum și pentru a diversifica domeniul de aplicare a nanomaterialelor respective [4].

În prezent sunt foarte puține rapoarte privind modificarea proprietăților morfologice, structurale, chimice și optice ale CuO co-dopat cu diferite metale, din această cauză în lucrarea dată am studiat modificările morfologice și caracteristicile vibraționale formate datorită co-dopării, precum și efectele tratamentelor termice de scurtă și/sau lungă durată asupra peliculelor nanostructurate din oxid de cupru.

## II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Peliculele nanostructurate din oxid de cupru co-dopate cu Ag și Ni au fost crescute print-o metodă simplă și cost-eficientă, Sinteza Chimică din Soluții (SCS). Procesele de curățire a substratului și alte detalii tehnologice ale metodei SCS sunt descrise în lucrările anterioare [5, 6]. Grosimea peliculelor cercetate a fost măsurată în secțiune cu ajutorul instrumentului SEM și determinată a fi în jur de 0.8-0.9  $\mu\text{m}$ . Co-doparea cu Ag și Ni s-a efectuat prin adăugarea de  $\text{AgNO}_3$

și  $\text{NiNO}_3$ , respectiv, la soluția complexă de ioni de cupru în timpul creșterii peliculelor.

În continuare a fost efectuat tratamentul termic rapid (RTA) timp de 60 s cu ajutorul instalației de procesare termică rapidă și tratamentul termic convențional în sobă (TA) cu durata de 30 min la 650  $^{\circ}\text{C}$  și de 5 ore la 425  $^{\circ}\text{C}$  a peliculelor nanostructurate din oxid de cupru co-dopate pentru a modifica proprietățile morfologice și structurale.

## III. REZULTATE

În Fig. 1 sunt prezentate imaginile SEM ale morfologiei probelor de CuO co-dopate cu Ag și Ni și tratate termic: rapid RTA ((a)-400  $^{\circ}\text{C}$  și (b)-450  $^{\circ}\text{C}$ ); convențional TA la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 5 ore ((c) și (d)); TA la 650  $^{\circ}\text{C}$  timp de 30 min (e-f). Peliculele nanostructurate sunt compuse din nanocristalite interconectate bine evidențiate. Se poate observa că în cazul tratamentului termic rapid RTA (Fig. 1, a, b) mărimea aglomerațiilor nanocristalitelor este în jur de 600 nm – 1  $\mu\text{m}$ , iar după tratamentul termic TA la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 5 ore (Fig. 1, c, d), nanocristalitele își modifică dimensiunile și anume micșorându-se până la dimensiunile de 50 - 90 nm, la fel are loc modificarea cristalitelor și la tratamentul termic TA la 650  $^{\circ}\text{C}$  timp de 30 min (Fig. 1, e, f), obținând cristalite de dimensiuni de ~100-250 nm.

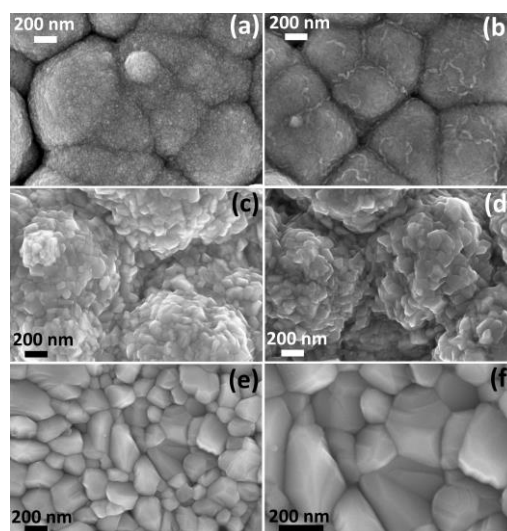


Fig. 1. Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de CuO co-dopate cu Ag și Ni și tratate termic: (a,b) RTA la 400  $^{\circ}\text{C}$  și 450  $^{\circ}\text{C}$  timp de 60 s; (c,d) TA la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 5 ore; (e,f) TA la 650  $^{\circ}\text{C}$  timp de 30 min.

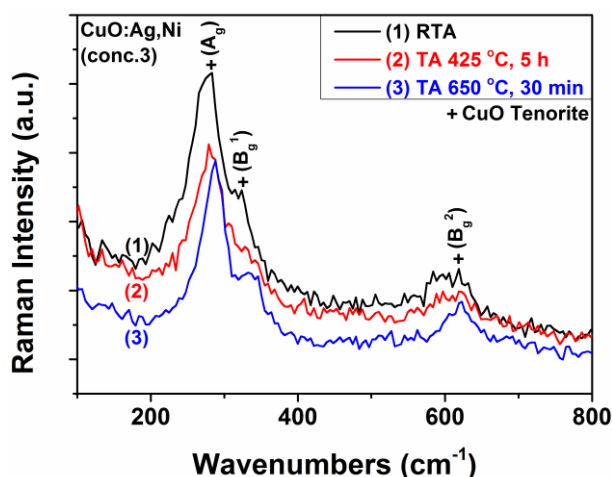


Fig. 2. Spectrele micro-Raman ale peliculelor nanostructurate din oxid de cupru co-dopate cu Ag și Ni, tratate termic: (1) RTA; (2) TA 425 °C timp de 5 ore; (3) TA 650 °C timp de 30 min.

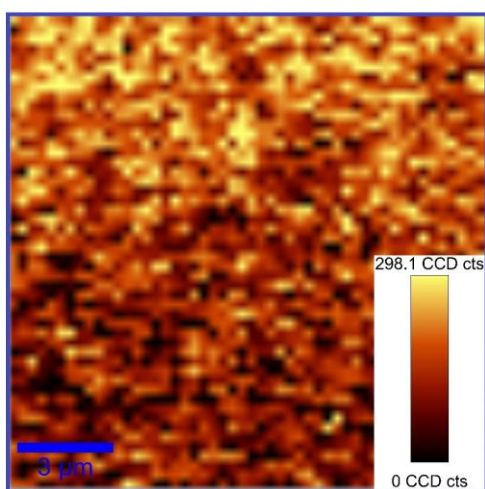


Fig. 3. Maparea micro-Raman a peliculelor nanostructurate din oxid de cupru co-dopate cu Ag și Ni, tratate termic TA 425 °C timp de 5 ore.

În Figura 2 sunt reprezentate spectrele micro-Raman pentru diferite regime de tratament termic ale probelor din oxid de cupru co-dopate cu Ag și Ni care conțin trei vârfuri intense principale la circa 283  $\text{cm}^{-1}$ , 337  $\text{cm}^{-1}$ , 621  $\text{cm}^{-1}$  ceia ce confirmă atribuirea fazei cristaline CuO (Tenorite). Comparând curbele ((1, 2, 3) din Fig. 2) observăm că vârfurile se deplasează puțin în dependență de tipul, temperatura și durata tratamentului termic.

Tehnica de mapare micro-Raman (Fig. 3) a fost aplicată pentru a determina distribuția spațială a modului fonon  $A_g$  (283  $\text{cm}^{-1}$ ) (integrat între 160  $\text{cm}^{-1}$  și 315  $\text{cm}^{-1}$ ) pentru o anumită zonă locală de peliculă nanostructurată tratată TA la 425 °C timp de 5 ore. Se poate observa că cristalinitatea oxidului de cupru co-dopat cu Ag și Ni este relativ uniformă.

În urma cercetării compoziției chimice (Fig. 4) a peliculelor nanostructurate de oxid de cupru co-dopate cu Ag și Ni, observăm distribuția uniformă a elementelor de Cu, O, Ag și Ni cu concentrațiile fiecăruia după cum urmează: 77,28 wt%; 22,4 wt%; 0,06 wt% și 0,26 wt%, respectiv.

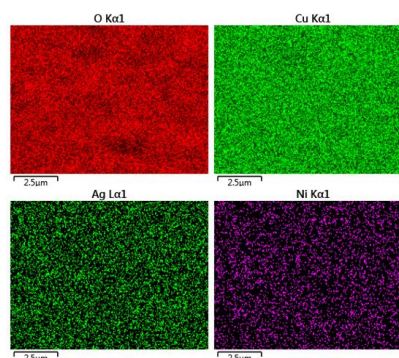


Fig. 4. Imagini compoziționale luate prin maparea elementară EDX la nivelul microstructural al peliculeidin oxid de cupru: distribuțiile Cu; O; Ag și Ni.

#### IV. CONCLUZII

În concluzii putem afirma că prin intermediul co-dopării peliculelor nanostructurate de oxid de cupru obținute prin metoda simplă și cost-eficientă SCS e posibil de modificat proprietățile morfologice și structurale ale oxidului de cupru. La fel prin intermediul tratamentului termic de scurtă și lungă durată TA, durata și temperatura tratamentului termic realizat putem modifica proprietățile morfologice și structurale ale materialului și anume dirjarea cu dimensiunile nanocristalitelor sau deplasarea vârfurilor din spectrele micro-Raman. Putem afirma că prin metoda de creștere SCS a oxidului de cupru și co-doparea acestuia cu impurități în procesul de creștere tehnologic obținem nanostructuri cu cristalinitatea relativ uniformă distribuită pe substrat.

#### CONTRIBUȚII/MULȚUMIRI

Lucrarea dată a fost susținută financiar parțial de AȘM prin Proiectul UTM2 STCU-AȘM în cadrul Grantului 6229. Autorii aduc sincere mulțumiri Domnului Profesor Rainer Adelung de la Universitatea CAU pentru susținere și colaborare în cadrul acestui Proiect științific.

#### BIBLIOGRAFIE

- [1] O. Lupan, T. Pauporté, T. L. Bahers, I. Ciofini, and B. Viana, "High Aspect Ratio Ternary  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  Nanowires by Electrodeposition for Light-Emitting Diode Applications", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 14548-14558, 2011.
- [2] O. Lupan, "Structuri de dimensiuni reduse în bază de oxizi: Tehnologii, proprietăți și dispozitive", Teză de doctor habilitat în tehnică: Universitatea Tehnică a Moldovei, p.1-335, 2011.
- [3] O. Lupan, "Tehnologia obținerii oxizilor  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  cu încălzirea fonică pentru dispozitive cu semiconductori", Teză de doctor; Universitatea Tehnică a Moldovei, p. 1-151, 2005.
- [4] V. Crețu, "Nanostructuri de oxizi semiconductori  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$  și  $\text{ZnO}$  pentru detectarea gazelor", Teză de doctor; Universitatea Tehnică a Moldovei, p. 1-166, 2017.
- [5] V. Crețu, V. Postica, N. Ababii, V. Trofim, V. Sontea, and O. Lupan, "Cercetarea Proprietăților Senzoriale ale Peliculelor Nanocristaline de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ ," *ICMCS*, vol 8, pp. 106-110, October 2014.
- [6] O. Lupan, V. Crețu, V. Postica, N. Ababii, O. Polonskyi, V. Kaidas, F. Schutt, Y. Mishra, E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Strunskus, F. Faupel, and R. Adelung, "Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 224, pp. 434-448, 2016.