

# PROPRIETAȚILE SENZORIALE ALE PELICULELOR COLUMNARE DE ZnO DOPATE CU Eu

Cristian LUPAN, Vasile POSTICA, Nicolae MAGARIU

Departamentul de Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

**Rezumat:** În lucrarea dată sunt prezentate proprietățile morfologice, chimice și optice ale peliculelor columnare de oxid de zinc dopate cu Eu (ZnO:Eu) prin depunerea chimică. De asemenea, sunt prezentate și proprietățile senzoriale dependente de temperatura de operare pentru aceste structuri. Peliculele columnare de ZnO:Eu au demonstrat proprietăți senzoriale la compușii organici volatili, și anume vaporii de *n*-butanol și acetonă. Rezultatele au fost explicate în baza măririi proprietăților bazice ale ZnO în urma dopării cu ioni de Eu, ceea ce conduce la catalizarea proceselor de dehidrogenare a moleculelor, și respectiv la un răspuns mai mare.

**Cuvinte cheie:** ZnO:Eu, pelicule columnare, senzori de gaze, compuși organici volatili.

## Introducere

Conform datelor din literatură, oxidul de zinc cu o bandă interzisă largă (3.37 eV la temperatura camerei) este un material atractiv pentru doparea cu elemente ale pământurilor rare, precum Ce, Er, La, Eu, etc. [1-4]. Elementele ale pământurilor rare se cunosc de a avea abilități de donare a perechilor de electroni de valență și la creșterea proprietăților bazice ale ZnO [1, 5]. În acest context, metoda de depunere a peliculelor columnare prin sinteza din soluții chimice (SCS) prezintă un avantaj, deoarece permite doparea simplă și eficientă cu ioni ai diferitor metale, inclusiv și a pământurilor rare, prin adăugarea sărurilor respective în soluția complexă cu ioni de zinc [6, 7]. Astfel doparea peliculelor are loc simultan cu depunerea lor pe diferite tipuri de substraturi [6, 7]. Printre toate elementele ale pământurilor rare, europiul (Eu) a atras o atenție deosebită din cauza proprietăților optice excelente [1-4]. Ionii de  $\text{Eu}^{3+}$  sunt niște centri de luminiscentă atractivi, din cauza că tranzițiile electronice între nivelele  $4f$  ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ ) pot genera linii de emisie intense [8]. Incorporarea cu succes a ionilor de  $\text{Eu}^{3+}$  în rețeaua cristalină a ZnO și crearea nivelelor energetice noi a fost raportată de mai mulți autori [1, 5], ceea ce prezintă un interes sporit pentru aplicațiile senzoriale. În literatură sunt prezentate doar câteva rapoarte cu privință la senzorii de gaze în baza nano- și microstructurilor de ZnO dopate/modificate cu Eu. Spre exemplu, Somacescu *et al.* a demonstrat posibilitatea de detectare selectivă a gazului de  $\text{NO}_2$  în comparație cu gazul de CO de către nanoparticulele de ZnO-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9]. Stănoiu *et al.* de asemenea a demonstrat proprietățile senzoriale excelente ale nanoparticulelor de ZnO-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la gazul de  $\text{NO}_2$  [1]. Xu și Yan au fabricat un senzor fluorescent în baza heterostructurilor de ZnO@MOF funcționalizate cu Eu(III) pentru detectarea la temperatura camerei a gazelor volatile de tip aldehide [10]. În lucrarea dată se vor prezenta proprietățile morfologice, chimice, optice și senzoriale ale peliculelor columnare de ZnO dopate cu Eu. De asemenea, se va demonstra posibilitatea de detecție a vaporilor de *n*-butanol și acetonă ale probelor dopate cu 0.20 at% Eu la o temperatură de operare de 300 °C.

## 1. Partea experimentală

Peliculele columnare de ZnO dopate cu Eu au fost depuse pe substrat de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluții (SCS) [6]. Grosimea peliculelor este de 1.3 – 1.5  $\mu\text{m}$  și a fost măsurată în secțiune cu ajutorul microscopului electronic cu balieaj (SEM). Pentru doparea cu ioni de Eu, în soluția complexă cu ioni de Zn a fost adăugat 40 mM de  $\text{EuCl}_3$ . După depunerile SCS, peliculele au fost tratate termic în aer (TA) la o temperatură de 650 °C. Caracterizarea morfologică, chimică și optică a fost efectuată conform procedurilor și echipamentului descris anterior [2, 6]. Măsurările la gaze au avut loc cu ajutorul unei instalații de tip ”*home-made*”, precum a fost descris anterior [2, 6].

## 2. Rezultate și discuții

**Figura 1** prezintă imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Eu tratate termic în aer la 650 °C timp de 2 ore. După cum se observă, peliculele sunt formate din granule cu o formă columnară, care sunt bine împachetate pe substratul de sticlă. Nu au fost observate formări de aglomerări sau insule unde lipsește creșterea granulelor (chiar și la o analiză a unei arii mai mare, vezi **Figura 1a**). Diametrul granulelor columnare este de 200 – 400 nm, ceea ce este comparabil sau aproape similar cu peliculele columnare de ZnO:Fe și ZnO:Sn, depuse prin aceeași metodă SCS, raportate anterior [6, 11]. Avantajele granulelor parțial

interconectate pentru aplicațiile senzoriale (la gaze și radiația UV) au fost deja discutate în lucrările precedente, și pot contribui esențial la mărirea răspunsului la gaze [6, 11].

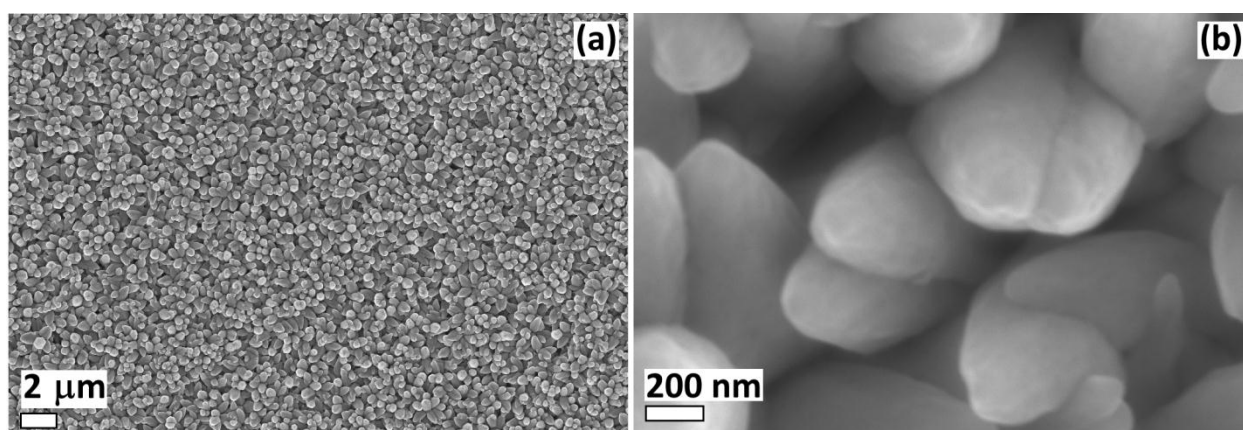


Fig. 1. Imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Eu la o mărire mai mică (a) și mai mare (b).

Cantitatea de 0.20 at% Eu în peliculele columnare de ZnO:Eu a fost măsurată cu ajutorul EDX. Figura 2 prezintă maparea spațială a elementelor chimice (Zn, O și Eu), detectate în aceste depuneri. După cum se observă, elementul Eu este bine distribuit pe suprafața peliculei, ceea ce indică doparea destul de uniformă. Datele EDX de asemenea indică și stoechiometria bună a ZnO în urma tratamentului termic în aer la 650 °C timp.

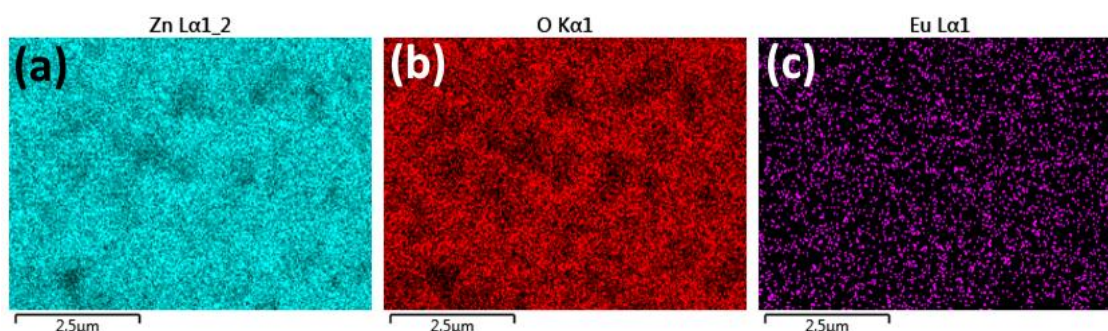


Fig. 2. Maparea spațială a elementelor chimice cu ajutorul tehnicii EDX: (a) Zn; (b) O și (c) Eu.

Figura 3a prezintă spectrul de adsorbție al peliculelor columnare de ZnO:Eu tratate termic la 650°C, măsurat la temperatura camerei. Se observă o adsorbție mai puternică pentru lungimile de undă mai mari de 400 nm, adică în domeniul radiației ultraviolete. Descreșterea rapidă a adsorbției la valoarea de aproximativ 380 nm, corespunde tranzițiilor directe ale electronilor între banda de valență și banda de conducție a ZnO :Eu. Valoarea benzii interzise a fost determinată din dependența  $(\alpha h\nu)^2$  față de energia fotonilor ( $h\nu$ ), care este prezentată în **Figura 3b**. Astfel, pentru pelicula columnară de ZnO:Eu s-a obținut o valoare de aproximativ  $E_g = 3.22$  eV.

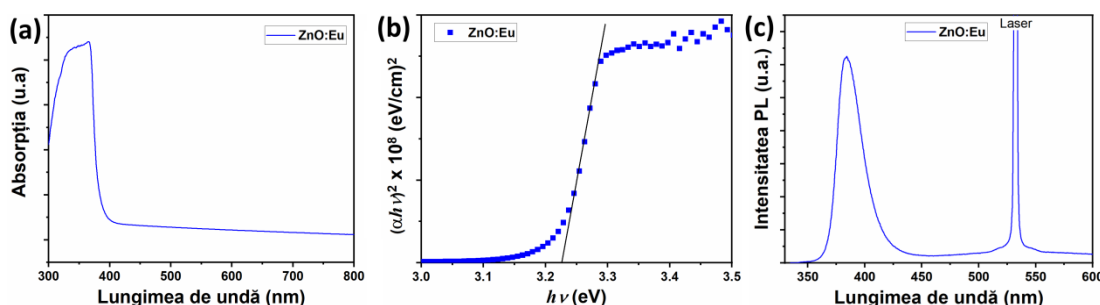


Fig. 3. (a) Spectrul de adsorbție, (b) dependența  $(\alpha h\nu)^2$  față de energia fotonilor ( $h\nu$ ) și (c) spectrul de fotoluminiscentă a peliculei columnare de ZnO:Eu.

Figura 3c prezintă spectrul de fotoluminiscentă a peliculelor columnare de ZnO:Eu tratate termic la 650 °C. Măsurările au fost efectuate la temperatura camerei. Tehnica dată poate furniza informații utile în

privința defectelor structurale ale nano- și microstructurilor de ZnO, ceea ce este foarte important pentru proprietățile senzoriale [6]. Se poate observa un vârf cu o intensitate relativ înaltă la valoarea de  $\sim 370$  nm, care poate fi atribuit emisilor între banda de valență și cea de conducție. În regiunea vizibilă a spectrului nu se observă vârfuri cu intensități mari ceea ce indică cristalinitatea înaltă a probelor depuse prin metoda SCS și urmat de tratamentul termic la  $650$  °C în aer. Prezența unui vârf lat în regiunea vizibilă este deseori atribuită defectelor și complexelor de defecte în rețeaua cristalină a ZnO, precum și vacanțelor sau interstițiilor de zinc sau oxigen.

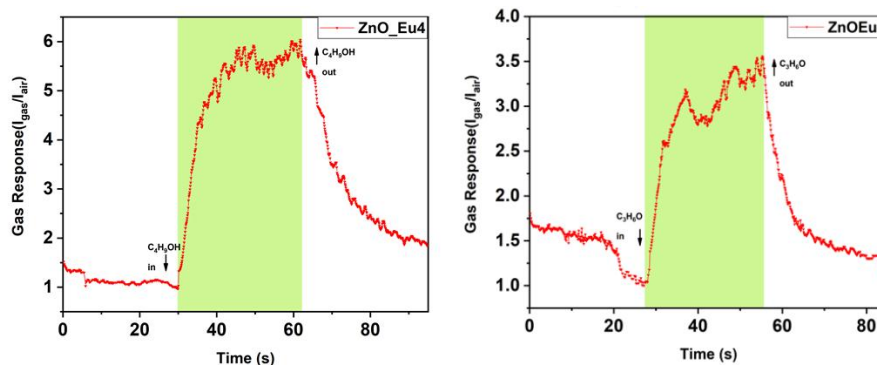


Fig. 4. Răspunsul dinamic la temperatura de operare de  $300$  °C ale peliculei columnare de ZnO:Eu la  $100$  ppm de vapori de: (a) *n*-butanol și (b) acetonă.

Răspunsul la gaz ( $S$ ) a fost calculat ca raportul curenților măsurați la introducerea gazelor ( $I_{gas}$ ) în camera de test și la expunerea doar în aer ( $I_{aer}$ ),  $S = I_{gas}/I_{aer}$ . Măsurările la gaze au fost efectuate la temperatura de  $300$  °C la  $100$  ppm de *n*-butanol ( $C_4H_9OH$ ) și acetonă ( $C_3H_6O$ ). Răspunsul dinamic este prezentat în Figura 4a și 4b, demonstrând o valoare de  $\sim 5.9$  la vaporii de *n*-butanol și  $\sim 3.5$  la vaporii de acetonă. Timpul de răspuns și recuperare în ambele cazuri sunt de  $\sim 10$  s și  $\sim 30$  s, respectiv. Rezultatele la vaporii de compuși organici volatili pot fi explicate în baza mării proprietăților bazice în urma incorporării ionilor de  $Eu^{3+}$  în rețeaua cristalină a ZnO, datorită unei electronegativități mai mici a  $Eu^{3+}$  față de  $Zn^{2+}$  [12], ceea ce conduce la mai multe procese de dehidrogenare a moleculelor de compuși organici volatili, deci respectiv conduce la un răspuns mai mare [13].

## Concluzii

Astfel, a fost raportat în lucrare că prin intermediul sintezei din soluții chimice SCS se pot depune pelicule columnare de ZnO:Eu cu o cristalinitate înaltă. Imaginele SEM au demonstrat că peliculele sunt compuse din granule columnare bine împachetate și parțial interconectate. De asemenea, măsurările EDX au demonstrat o dispersie bună a Eu prin pelicula columnară de ZnO:Eu. Măsurările optice a evidențiat că după tratamentul termic în aer la  $650$  °C timp, se poate obține un grad de cristalinitate înalt cu o densitate mică de defecte la suprafață. Măsurările la gaze au dezvăluit un potențial excelent de fabricare a senzorilor de gaze înalt senzitivi la vaporii de compuși organici volatili prin ajustarea în continuare a parametrilor de sinteză și a controlului concentrației de ioni de Eu în peliculele columnare de ZnO:Eu.

## Mulțumiri

Lupan Cristian, student la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), aduce sincere mulțumiri prof. univ., dr. hab. Adelong Ranier pentru îndrumarea pe parcursul stagiilor de practică la Universitatea din Kiel CAU din Germania și prof. univ., dr.hab. Pauporté Th. la Universitatea PSL, Paris, Franța. Postica Vasile și Magariu Nicolai, doctoranzi la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), aduc sincere mulțumiri prof. univ., dr. hab. Lupan Oleg, conducător la tezele de doctor, pentru suport, încurajare și îndrumare în timpul studiilor la UTM, precum și pentru discuțiile fructuoase în cadrul doctoratului. Cercetările au fost parțial finanțate de UTM.

## Referințe

1. A. Stănoiu, C.E. Simion, S. Somăcescu,  $NO_2$  sensing mechanism of ZnO– $Eu_2O_3$  binary oxide under humid air conditions, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186(2013) 687-694.
2. O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, M. Ahmadi, B.R. Cuenya, Y. Rudzevich, Y. Lin, L. Chow, Eu-doped ZnO nanowire arrays grown by electrodeposition, *Applied Surface Science*, 282(2013) 782-788.

3. S.M. Ahmed, P. Szymanski, L.M. El-Nadi, M.A. El-Sayed, Energy-Transfer Efficiency in Eu-Doped ZnO Thin Films: The Effects of Oxidative Annealing on the Dynamics and the Intermediate Defect States, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(2014) 1765-1772.
4. S. Geburt, M. Lorke, A.L. da Rosa, T. Frauenheim, R. Röder, T. Voss, U. Kaiser, W. Heimbrod, C. Ronning, Intense Intrashell Luminescence of Eu-Doped Single ZnO Nanowires at Room Temperature by Implantation Created Eu–O<sub>i</sub> Complexes, *Nano Letters*, 14(2014) 4523-4528.
5. S. Chi Tsang, C. Bulpitt, Rare earth oxide sensors for ethanol analysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52(1998) 226-235.
6. V. Postica, I. Hölken, V. Schneider, V. Kaidas, O. Polonskyi, V. Cretu, I. Tiginyanu, F. Faupel, R. Adelung, O. Lupan, Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced UV and ultra-fast ethanol vapour sensing, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49(2016) 20-33.
7. S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(2005) 379-386.
8. V. Kumar, V. Kumar, S. Som, M.M. Duvenhage, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, Effect of Eu doping on the photoluminescence properties of ZnO nanophosphors for red emission applications, *Applied Surface Science*, 308(2014) 419-430.
9. S. Somacescu, A. Dinescu, A. Stanoiu, C.E. Simion, J.M. Calderon Moreno, Hydrothermal synthesis of ZnO–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxide with straight strips morphology and sensitivity to NO<sub>2</sub> gas, *Materials Letters*, 89(2012) 219-222.
10. X.-Y. Xu, B. Yan, Eu(iii)-functionalized ZnO@MOF heterostructures: integration of pre-concentration and efficient charge transfer for the fabrication of a ppb-level sensing platform for volatile aldehyde gases in vehicles, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(2017) 2215-2223.
11. V. Postica, M. Hoppe, J. Gröttrup, P. Hayes, V. Röbisch, D. Smazna, R. Adelung, B. Viana, P. Aschehoug, T. Pauporté, O. Lupan, Morphology dependent UV photoresponse of Sn-doped ZnO microstructures, *Solid State Sciences*, 71(2017) 75-86.
12. A. Allred, Electronegativity values from thermochemical data, *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 17(1961) 215-221.
13. T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 155(2000) 193-200.