

## STRATURI NANOSTRUCTURATE DE ZnO DOPATE CU Al PENTRU FOTOELECTROZI ÎN STRUCTURILE HIBRIDE PE BAZA FTALOCIANINEI DE CUPRU

*Vadim FURTUNĂ, Dumitru DUCA, Tamara POTLOG*

*Universitatea de Stat din Moldova*

În articol este prezentat un studiu al structurii și proprietăților optice ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Al atât netratate termic, cât și tratate termic în flux de hidrogen la 445°C, precum și proprietățile electrice ale structurilor pe baza acestora. Structura acestor straturi a fost făcută utilizând difracția de radiații X, iar proprietăților lor optice – prin spectroscopia UV-VIS. S-a constatat că straturile ZnO:Al au structură policristalină de tip wurtzite; dimensiunea cristalelor depinde de regimul tehnologic. Cu creșterea concentrației de Al dimensiunea acestora se micșorează, iar tratarea termică în hidrogen conduce la micșorarea valorii  $E_g$  indiferent de regimul tehnologic de fabricare a straturilor subțiri. Au fost realizate structuri ZnO/CuPc și cercetate proprietățile lor electrice utilizând caracteristicile curent-tensiune și capacitate-tensiune. Dependența capacității de tensiune justifică prezența regiunii de sarcină spațială.

**Cuvinte-cheie:** ZnO, CuPc, pulverizare magnetron în regim RF, metoda volumului cvasiînchis, dispozitiv fotovoltaic.

### NANOSTRUCTURED ZnO THIN FILMS DOPED WITH Al FOR PHOTOELECTRODES IN THE HYBRID STRUCTURES BASED ON THE COPPER PHTHALOCYANINE

In this paper, a study of the structure and optical properties of ZnO thin films doped with Al, both untreated and treated in hydrogen at 445°C, as electrical properties of structures based on them it is presents. Studies on the structure and optical properties were made using X-ray diffraction and UV-VIS spectroscopy. It was found that the ZnO: Al layers were polycrystalline and have a wurtzite structure, crystallite size depends on the technological regime, with increasing concentration of Al their size decreases and annealing in hydrogen leads to decrease in  $E_g$  value indifferently of the manufacturing technology. ZnO/CuPc structures were fabricated. Their electrical properties using current-voltage and capacitance-voltage characteristics were investigated. The capacitance-voltage characteristics justify the presence of a space charge region.

**Keywords:** ZnO, CuPc, RF magnetron sputtering, close spaced sublimation method, photovoltaic device.

### Introducere

Dintre toate tipurile de straturi oxidice (TCO) cel mai pe larg utilizat în optoelectronică este oxidul de indiu dopat cu staniu (ITO). Alți oxizi transparenti pe larg folosiți ca electrozi transparenti pentru dispozitive optoelectronice și aplicații sunt SnO<sub>2</sub> și ZnO. Menționăm că ZnO are un preț relativ scăzut, este abundent în natură, netoxic și are proprietăți electrice și optice compatibile cu alți TCO. ZnO are o serie de caracteristici importante, cum ar fi: stabilitate chimică și termică ridicată, coeficient de transmisie mare (80-95%) în domeniul vizibil [1,2], valoare mare a lărgimii benzii interzise ( $E_g=3,34\text{eV}$ ,  $T=300\text{ K}$ ) [3], conductivitate electrică ridicată în cazul dopării cu In și Al [4-6]. Datorită proprietăților sale optice, electronice și acustice, straturile subțiri de ZnO sunt folosite la fabricarea de senzori și diverse alte dispozitive optoelectronice [7-11]. Fiind transparent, ZnO este folosit pentru electrozi insensibili la radiația din spectrul vizibil [12]. Datorită lipsei din celula elementară a unui centru de simetrie la inversie, prezintă proprietăți piezoelectrice ce pot fi exploatate la construirea de traductori [13]. Oxidul de zinc nanostructurat a captat interesul în dezvoltarea unui nou tip de senzor bazat pe principiile opticii ghidate, destinat detecției gazelor și emanațiilor toxice provenite din poluarea industrială [14-15]. Straturile subțiri de ZnO, având coeficient de transmisie mare (80-95%) în domeniul vizibil și valoare mare a lărgimii benzii interzise, pot juca rolul de „fereastră” în dispozitivele cu heterojuncțiune. Aranovich și colaboratorii [16] au fabricat celule solare  $n\text{ZnO}/p\text{CdTe}$  și au investigat proprietățile electrice și fotovoltaice ale acestora. Astfel, ei au constatat că, la iluminare, celulele solare prezintă un circuit deschis cu tensiunea de 0,54V, curent cu densitatea de scurt circuit de 19,5 mA/cm<sup>2</sup> și un randament de conversie de 8,8%. Pentru celulele solare  $p\text{CuInS}_2/n\text{ZnO}$  eficiența de conversie depinde de parametrii de obținere a stratului de  $p\text{CuInS}_2$ , rezistivitate și temperatura de tratare termică. M.S. Tomar și colaboratori [17] au obținut celule solare ZnO/CuInSe<sub>2</sub> cu o tensiune de circuit deschis 0,3 V, densitatea curentului de scurt circuit de 23 mA/cm<sup>2</sup>, factor de umplere de 0,29 și o eficiență de conversie de 2%. Celule solare cu eficiență de conversie de 21,7%

au fost obținute, în cazul celulelor solare cu structura ZnO/CIGS cu un strat dublu de i-ZnO/ZnO:Al, de către colaboratorii NREL, SUA [18]. G.D. Sharma și colaboratorii [19] au obținut celule solare pe baza amestecului dintre nanoparticule de ZnO și polimerul pCuPc, având ca electrozi Al și ITO, respectiv, cu tensiunea de circuit deschis 0,84 V, densitatea curentului de scurtcircuit  $3,6 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, factorul de umplere 0,56. De asemenea, autorii lucrării [20] au realizat celule solare pe baza structurilor hibride P3HT/ZnO și P3HT/ZnPc/ZnO cu eficiența de conversie de 0,06% și 0,09%. În lucrarea de față vor fi studiate structura și proprietățile optice, electrice ale straturilor de ZnO dopate cu Al obținute prin pulverizare magnetron în regim radiofrecvență (RF) și ale structurilor hibride pe baza acestuia și metalofalocianinelor.

## I. Aspecte legate de tehnica de depunere a straturilor de ZnO și a structurilor pe baza lor

### I.1. Depunerea straturilor nanostructurate ZnO prin pulverizare magnetron în regim radiofrecvență (RF)

Pulverizarea la presiune este una dintre cele mai promițătoare tehnici privind producția de straturi subțiri. Diferitele tipuri de tehnici de pulverizare în regim magnetron sunt cele în curent continuu (DC), curent alternativ (AC), radiofrecvență (RF) și în curent continuu pulsant (pulsed-dc magnetron sputtering). Pulverizarea reactivă în sistem magnetron utilizează câmpul magnetic creat în interiorul sistemului de depunere prin introducerea celor doi magneți și a țintei, care sunt componentele principale ale unui magnetron. Pentru a mări eficiența (viteza) pulverizării și a reduce presiunea, depunerea se face asistată de câmpul magnetic generat de magnetron. Rolul câmpului magnetic este de a mări drumul efectiv al electronilor și, ca rezultat, de a mări densitatea ionilor de argon. Pe parcursul depunerii prin pulverizare magnetronică, compoziția suprafeței unei ținte va depinde de presiunea parțială a gazului reactiv, de ionii curenți ai țintei și de câmpul de pulverizare a materialului țintei. Metodele de pulverizare în curent continuu (DC) nu pot fi folosite pentru pulverizarea țintelor izolatoare datorită acumulării încărcăturii la suprafața țintei. Această dificultate poate fi depășită prin folosirea pulverizării cu radiofrecvență (RF). Utilitatea metodei cu radiofrecvență este bazată pe faptul că tensiunea are polarizare automată, negativă cu respect pentru potențialul plasmii și se dezvoltă pe orice suprafață care este cuplată la o descărcare luminescentă. Potențialul de încărcare este negativ comparativ cu potențialului plasmii, având o cantitate care depinde de clasa gazului și de funcția de distribuție a energiei generate de electronii plasmii cu valori cuprinse de la -20 până la -50 V. Aceste valori sunt prea mici pentru a produce o pulverizare semnificativă asupra mai multor materiale. Când asupra electrodului este aplicată o tensiune alternativă, are loc o creștere a debitului de curent electronic atunci când electrodul este pozitiv, în comparație cu potențialul fluctuant al curentului ionic atunci când electrodul este negativ [21]. De aceea, pentru obținerea straturilor de ZnO s-a ales pulverizarea magnetron în regim RF (Fig.1). Straturile de ZnO au fost obținute pe suporturi de sticlă optică din țintă de Zn cu puritatea 99,99%. În camera în care se producea pulverizarea s-a creat vid  $1 \times 10^{-5}$  mbar cu o pompă turbomoleculară. Distanța dintre țintă și substrat a fost variată, deoarece s-a constatat că la o putere RF de 50 W și la o presiune de 10 mTorr, substratul aflându-se la o distanță de 50 mm față de țintă, rata de depunere nu variază mult cu distanța țintă-suport, fiindcă energia cinetică a particulelor pulverizate catodic în zona de termalizare este puternică. Totuși, atunci când substratul se află în zona de difuzie, rata de depunere descrește odată cu creșterea distanței țintă-suport, deoarece, datorită gradientului de concentrație a materialului, transportul particulelor pulverizate catodic de la sursa virtuală la substrat se realizează prin difuzie [22]. De asemenea, Meng și Dos Santos [23] consideră că descreșterea ratei de depunere odată cu creșterea distanței țintă-suport are loc datorită emisiei unghiulare de la țintă. Emisia unghiulară rezultă într-o distribuție unghiulară cosinusoidală de la țintă. Astfel, atunci când substratul se îndepărtează de țintă, o parte din atomi lovesc pereții incintei unde condensează, rezultând într-o descreștere a ratei de depunere. Descărcarea electrică s-a produs într-un amestec de gaze Ar și O<sub>2</sub>, menținând volumul de gaz constant prin introducerea a 21 sccm Ar (99,99%) și 7 sccm O<sub>2</sub> (99,99%). Presiunea gazului a fost menținută constantă la valoarea de  $5 \times 10^{-2}$  mbar. De asemenea, pe durata depunerii puterea RF a fost menținută constantă la 150 W. Temperatura substratului s-a ridicat puțin mai sus de temperatura camerei și atingea valoarea de aproape 90°C. Pentru dopare au fost utilizate pastile făcute din praf de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu puritatea 99,999%, care se situau pe ținta de Zn circular în regiunea cu intensitatea maximă a pulverizării. După depunere straturile de ZnO erau supuse tratamentului termic în atmosferă de hidrogen la temperatura de 445°C, timp de 30 min. A fost obținut un set de straturi care au fost notate: ZO1, ZO2, ZO4 și ZO6. Straturile ZO1 și ZO2 au fost obținute în aceleași condiții tehnologice, însă distanța țintă-suport a fost modificată: în cazul ZO1, ZO6 a fost de 17,5 cm, în cazul ZO2 – de 20 cm, iar în cazul ZO4 – de 22,5 cm. În Tabelul 1 este indicat procentul de

Al cu care au fost dopate straturile de ZnO și grosimea acestora. Stratul subțire de ZnO depus pe sticlă optică cu transmitanță  $> 85\%$  în domeniul vizibil, rezistivitate electrică  $< 10 \Omega/\text{sq}$  la grosimi  $< 500 \text{ nm}$  servește ca fereastră. În calitate de anod a fost utilizat indiul depus prin evaporare termică. Peste stratul de ZnO au fost depuse prin volum cvasiînchis stratul de CuPc. Straturile de CuPc au fost depuse pe suport rece la temperatura de evaporare  $465^\circ\text{C}$ , iar după depunere erau tratate termic în flux de hidrogen la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . Pe stratul de CuPc a fost depus prin evaporare termică în vid un strat subțire de Al care a servit drept catod.

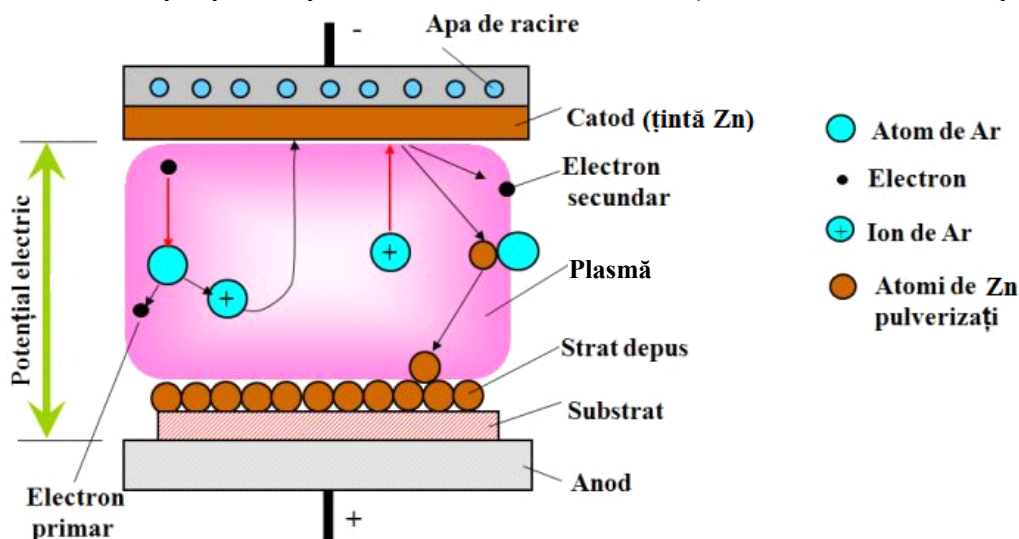


Fig.1. Schema de principiu a pulverizării magnetron pentru depunerea straturilor.

Tabelul 1

Parametrii tehnologici utilizați la fabricarea straturilor de ZnO

Straturi de ZnO	Al (%)	Grosimea (nm)	Distanța sursă-suport (cm)
ZO1	0,42	1410	17,5
ZO2	0,60	1240	20
ZO4	0,85	1230	22,5
ZO6	1,25	800	17,5

### 1.2. Tehnici de cercetare

Pentru înregistrarea transmitanței și reflextanței a fost utilizat spectrofotometrul JASCO V-670 UV-VIS. Difractometrul de raze X - Brucker D8 Discover,  $\text{CuK}\alpha 1 = 1,5406 \text{ \AA}$ , 40 kW, 20 mA, pasul 0,02, viteza de scanare 2 sec/pas, domeniul  $2\theta$  de la  $20^\circ$  până la  $80^\circ$  a fost utilizat pentru identificarea structurii cristaline. Mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină electrică în dispozitivele fotovoltaice realizate a fost studiat prin intermediul caracteristicilor curent-tensiune la întuneric și iluminare  $100 \text{ mW/cm}^2$  folosind modelul Keithley 6517A cu sursa de alimentare încorporată.

## II. Rezultate și discuții

### 2.1. Structura straturilor de ZnO dopate cu Al

În Figura 2 sunt ilustrate spectrele de difracție a razelor X ale stratului de ZnO dopat cu diferite concentrații de Al, atât după depunere, cât și după tratarea termică în flux de hidrogen la  $445^\circ\text{C}$ , timp de 30 min. În toate spectrele se observă un maximum intensiv situat în jurul valorii  $34,34^\circ$ . Poziția și intensitatea acestuia se modifică cu distanța sursă-suport și concentrația de Al (Fig.2, Tab.2). În difractogramele probelor ZnO apar doar reflexiile corespunzătoare familiei de plane (002), fapt ce arată că majoritatea cristalelor sunt orientate în așa fel, încât au planul (002) paralel cu suprafața substratului. Maximul situat la  $72,46^\circ$  este foarte slab pronunțat în toate probele.

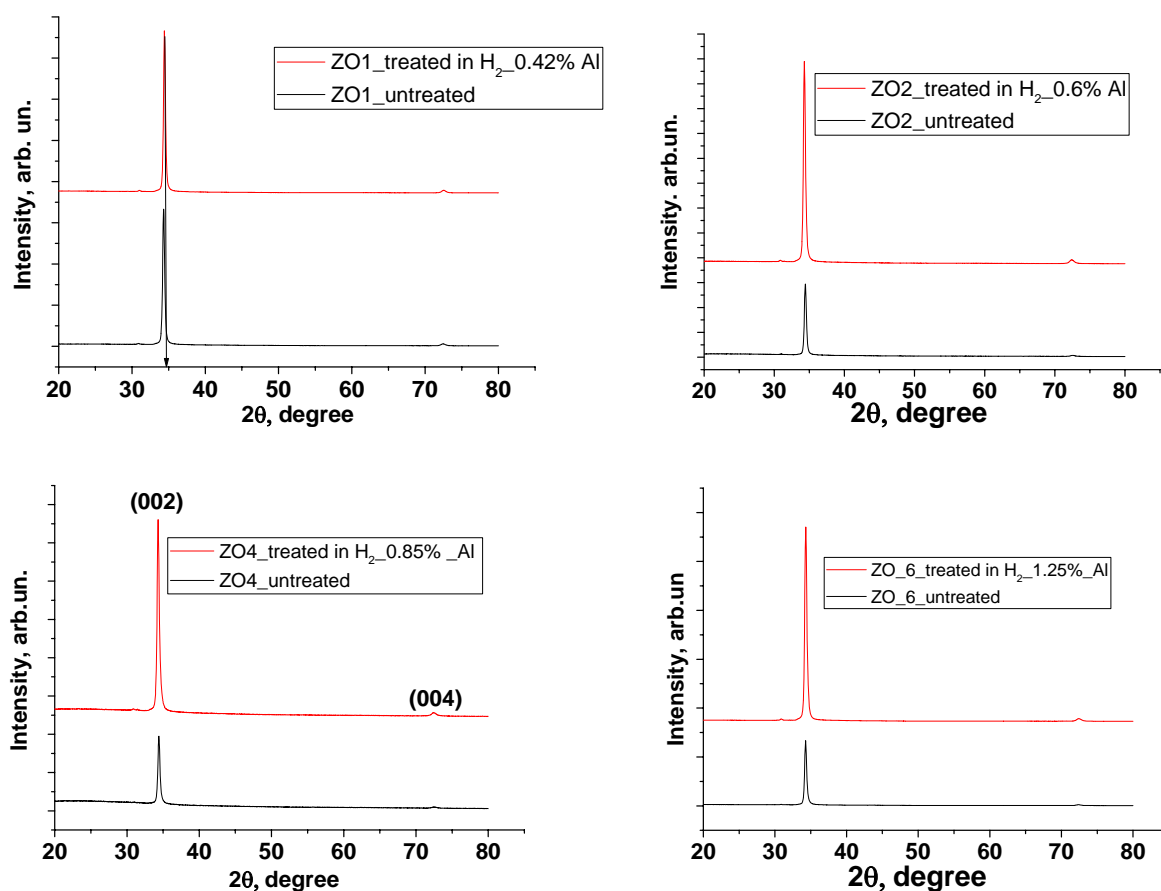


Fig.2. Spectrele de difracție  $\theta$ - $2\theta$  pentru ZnO dopat cu diferite concentrații de Al înainte de tratarea termică și după tratarea termică în atmosfera de hidrogen la 445°C; durată tratării – 30 min.

Investigațiile XRD arată că straturile nanostructurate de ZnO sunt policristaline și au structură de tip wurtzite, grupa spațială P6<sub>3</sub>mc. Dimensiunea cristalitelor a fost calculată cu ajutorul relației Debye-Scherrer [24].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

unde:  $k$  este constanta Scherrer;  $\lambda$  – lungimea de undă a radiației utilizate  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\beta$  – semilărgimea peakului de difracție, corespunzătoare unghiului de difracție  $2\theta$ ;  $\theta$  – unghiul Bragg. Dimensiunile cristalitelor, calculate cu relația Debye-Scherrer, aveau valori cuprinse între 140 nm și 355 nm.

Pentru toate probele de ZnO:Al, în afară de ZO4, tendința de reducere a dimensiunii cristalitelor se observă cu tratarea termică. Proba ZO4, fiind obținută la o distanță țintă-sursă mult mai mare față de celelalte probe netratate termic analizate, are cea mai mică dimensiune a cristalitelor. De aceea, tratarea termică în flux de hidrogen în cazul ZO4 conduce la creșterea valorii dimensiunii cristalitelor. Creșterea intensității maximului de difracție (002) de trei ori în comparație cu a celui netratat termic indică la îmbunătățirea structurii. Observăm că structura straturilor de ZnO este influențată de distanța țintă-sursă. Rezultă că tratarea în  $\text{H}_2$  la 445°C poate conduce la micșorarea sau creșterea dimensiunii cristalitelor în funcție de distanța țintă-suport utilizată pentru depunerea straturilor (Tab.1, 2). Parametrii celulei elementare a ZnO au fost determinați pe baza difractogramelor de radiații X utilizând relația dintre distanța interplanară și parametrii celulei elementare [24]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

unde:  $a$ ,  $c$  sunt parametrii celulei elementare;  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – indicii Miller;  $d_{hkl}$  – distanța interplanară.

Tabelul 2

## Parametrii structurali ai straturilor nanostructurate de ZnO dopate cu diferite concentrații de Al

Probe ZnO	2-theta (grade)	d (ang.)	FWHM (grade)	Int. I (imp. grad)	d (ang.)	a (ang.)	c (ang.)	ε (strain)
ZO1_netratat								
1	34,34	2,6094	0,24	511951	354	3,3568	5,2188	0,049
2	72,46	1,3032	0,61	17734	169			
ZO1_tratat în H <sub>2</sub>								
1	34,28	2,6133	0,29	448024	291,6	3,3490	5,2266	0,059
2	72,36	1,3048	0,63	14179	162			
ZO2_netratat								
1	34,39	2,6053	0,31	163075	276,8	3,3532	5,2106	0,064
2	72,52	1,3024	0,64	5504	159			
ZO2_tratat în H <sub>2</sub>								
1	34,25	2,6156	0,32	476863	268,1	3,3386	5,2312	0,066
2	72,33	1,3053	0,69	20214	148			
ZO4_netratat								
1	34,39	2,6051	0,295	53035	295	3,3526	5,2102	0,061
2	72,47	1,3031	0,72	1867	143			
ZO4_tratat în H <sub>2</sub>								
1	34,30	2,6116	0,2793	157894	310,9	3,3504	5,2232	0,058
2	72,35	1,3050	0,67	6599	154			
ZO6_netratat								
1	34,26	2,6148	0,29	379925	294,5	3,3284	5,2296	0,060
2	72,30	1,3057	0,65	11515	158			
ZO6_tratat în H <sub>2</sub>								
1	34,25	2,6156	0,34	1193986	254,8	3,3386	5,2312	0,070
2	72,34	1,3051	0,708	37547	145			

Valorile parametrilor celulei elementare sunt indicate în tabel. Doparea cu Al conduce la modificarea constantei rețelei cristaline în toate cazurile, indiferent de distanța sursă-suport. Acestea sunt foarte apropiate de valorile teoretice pentru ZnO wurtzite [25-28]. Difractogramele straturilor de ZnO dopate cu Al nu indică prezența acestuia și nici prezența altor faze. Valoarea tensiunii ce apare între microcristalitele care formează stratul poate fi evaluată pe baza relației [29]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

Tensiunea între cristalite este dependentă de distanța țintă-sursă și de concentrația de Al. După tratarea termică în atmosferă de hidrogen valoarea acesteia crește. Din analiza XRD reiese că o parte din ionii de Al ocupă poziții interstițiale în loc să substituie zincul în nodurile rețelei cristaline.

## 2.2 Proprietățile optice ale straturilor de ZnO

Spectrele de transmisie și reflexie optică au fost trasate în domeniul spectral (300 -1000) nm.

În Figura 3 sunt reprezentate spectrele de transmisie și reflexie pentru straturile subțiri ZO1, ZO2, ZO4 și ZO6. Studiarea transmitanței tuturor straturilor de ZnO indică o transparentă destul de înaltă ~90% și formă cu maxime caracteristice fenomenului de interferență. Se observă de asemenea că tratarea termică puțin modifică valoarea transmitanței, însă se observă o deplasare mai pronunțată a pragului de absorbție cu creșterea concentrației de Al și a pozițiilor maximelor de interferență spre lungimi de undă puțin mai mari. Datorită fenomenului de interferență observat în straturile subțiri de ZnO, cunoscând poziția a două maxime sau minime vecine din spectrele de transparentă, poate fi determinată grosimea straturilor după relația [30,31]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 n_1 - \lambda_1 n_2)}$$

unde  $n_1$ , și  $n_2$  sunt indicii de refracție a două maxime (sau minime) adiacente;  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  – lungimile de undă corespunzătoare valorilor maximelor (sau minimelor) transmitanței.

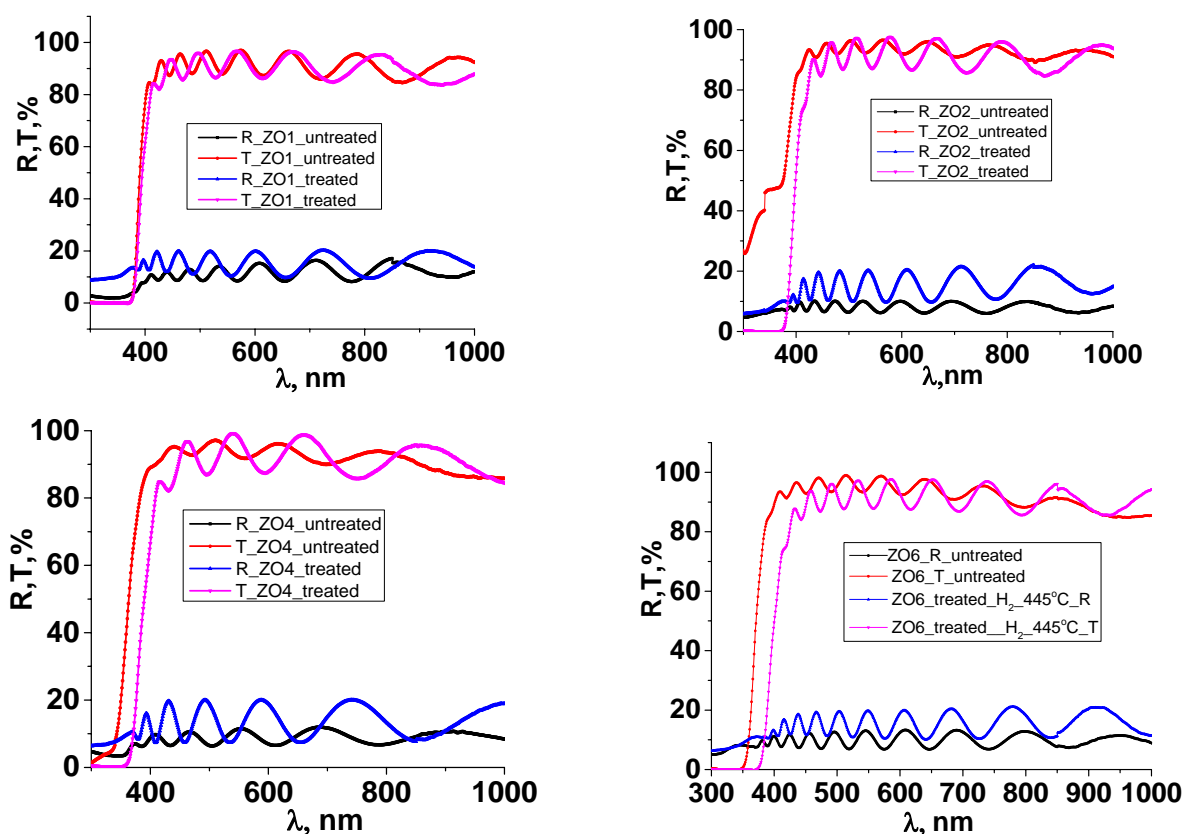


Fig.3. Spectrele de transitanță și reflectanță a straturilor de ZnO dopate cu concentrații diferite de Al netratate și tratate termic la temperatura 445°C, timp de 30 min, în flux de hidrogen.

Cunoscând reflectanța  $R = f(\lambda)$  și grosimea  $d$  pentru straturile de ZnO, a fost determinat coeficientul de absorbție conform relației:

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

Dependența  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  ilustrată în Figura 4 indică prezența unei singure pante liniare în toate cazurile și sugerează faptul că tranzițiile care au loc între banda de valență și banda de conducție sunt directe permise. Extrapolarea acestei regiuni liniare până la  $\alpha=0$  ne permite să evaluăm valoarea lărgimii benzii interzise ( $E_g$ ), care observăm că variază atât cu modificarea concentrației de Al, cât și cu tratarea termică a straturilor în flux de  $H_2$  (Tab.3).

Tabelul 3

### Proprietățile optice ale straturilor de ZnO

Proba	Concentr. Al, %	$\lambda_1$ , nm	$\lambda_2$ , nm	$n_1$ [*]	$n_2$ [*]	d, nm	$E_g$ , eV
ZO1, netratat	0,42	464	512	2,087	2,042	983,12	3,157
ZO1, tratat		496	568	2,055	2,011	830,67	3,143
ZO2, netratat	0,60	458	502	2,095	2,050	1021,49	3,163
ZO2, tratat		515	578	2,040	2,007	1021,55	3,044
ZO4, netratat	0,85	440	510	2,105	2,044	643,37	3,230
ZO4, tratat		463	540	2,088	2,025	657,76	3,069
ZO6, netratat	1,25	435	470	2,105	2,080	1206,37	3,406
ZO6, tratat		491	534	2,059	2,028	1264,58	3,210

$\lambda_1, \lambda_2$  – lungimile de undă corespunzătoare valorilor maximelor adiacente ale transitanței;  
 $n_1$ , și  $n_2$  – indicii de refracție a maximelor adiacente la lungimile de undă  $\lambda_1, \lambda_2$ .

După cum se vede din Tabelul 3, pentru straturile ZnO dopate cu diferite concentrații de Al, dar netratate termic, largimea benzii interzise crește odată cu creșterea concentrației Al. Tratarea termică conduce la micșorarea valorii largimii benzii interzise care e condiționată de micșorarea dimensiunii cristalitelor după tratare termică conform analizei difracției razelor X.

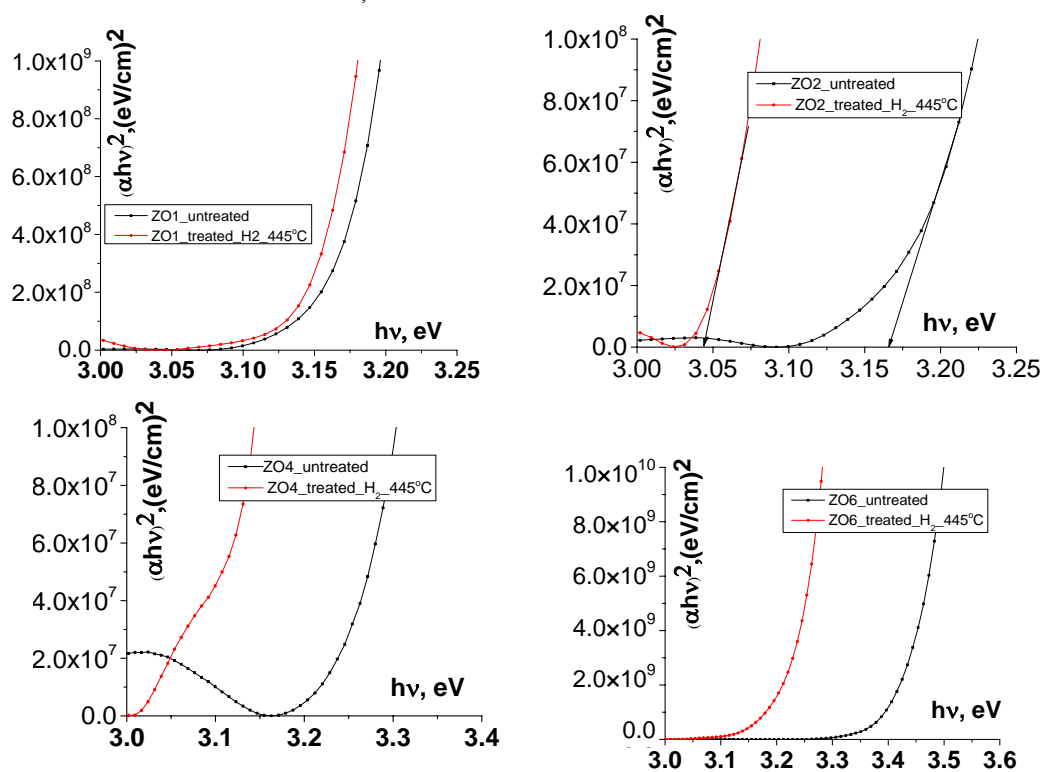


Fig.4. Dependența  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  pentru straturile de ZnO dopate cu diferite concentrații de Al atât netratate, cât și tratate termic în flux de H<sub>2</sub> la 445°C, timp de 30 min.

### 2.3. Principiul de funcționare a dispozitivelor fotovoltaice ZnO/CuPc

Straturile de ZnO dopate cu Al cu concentrația 1,25%, cu rezistivitatea  $4,2 \times 10^{-4}$  Ohm cm, au fost utilizate în calitate de fereastră pentru a realiza heterojuncțiunea cu semiconductorul organic de tip *p*/CuPc cu lărgimea benzii interzise optimă spectrului solar. În prezenta lucrare propunem structura ZnO/CuPc, unde, fiind iluminată prin ZnO, aceasta poate fi utilizată pentru aplicații fotovoltaice. Ftalocianinele sunt substanțe care cristalizează în sistem monoclinic, în cazul ftalocianinei de cupru celula elementară aparținând sistemului monoclinic cu baze centrate, cu constantele de rețea:  $a = 19,6 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,8 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,6 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 124^\circ$ . În Figura 5 este ilustrată morfologia stratului de CuPc depus pe suportul ZnO/sticlă. Cristalinitatea straturilor de CuPc a fost observată prin secțiunea transversală a imaginii SEM prezentată în Figura 6. Grosimea stratului de ZnO:Al este de 109 nm, iar a stratului de CuPc – de 870 nm.

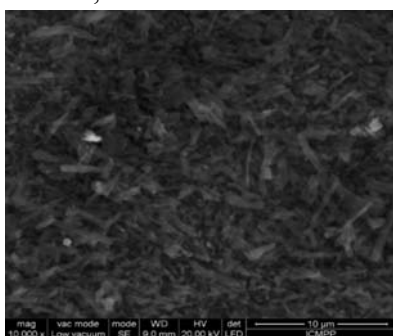


Fig.5. Imaginea SEM a stratului CuPc depus pe ZnO/sticlă.

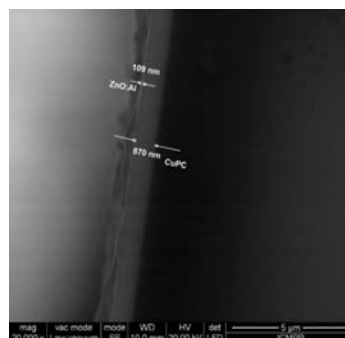


Fig.6. Imaginea SEM a secțiunii transversale a structurii ZnO/CuPc.

Fotonii cu energie mai mică decât energia de prag în ZnO sunt absorbiți în regiunea de interfață și în bază (stratul de CuPc).

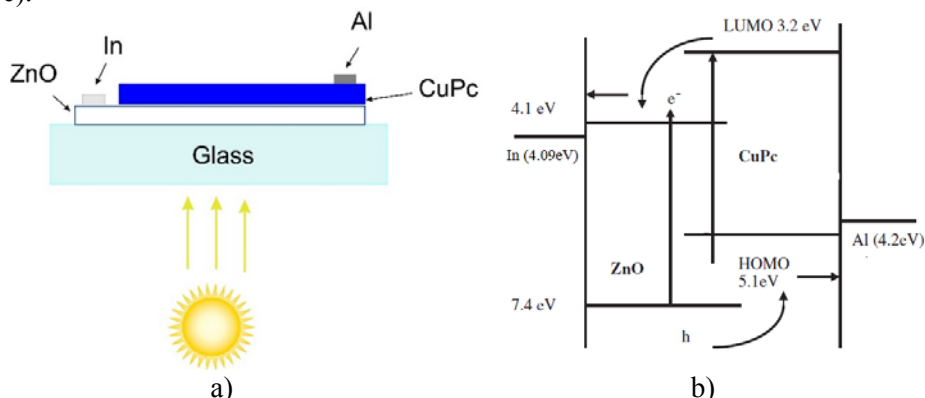


Fig.7. Structura dispozitivului fotovoltaic ZnO/CuPc și diagrama energetică.

Prin absorbția unui foton, un electron este excitat trecând de pe cel mai de sus orbital molecular ocupat (HOMO) pe cel mai de jos orbital molecular neocupat (LUMO) al CuPc. Energia de legatură a perechii electron-gol se află în intervalul 0,1–1,4 eV. Comparativ cu materialele anorganice, unde energia de legatură a excitonului are o valoare de câțiva mili-electron-volți, această energie de legatură în cazul semiconductoarelor organice e mai mare, deoarece funcțiile de undă ale electronului și golului sunt localizate, iar constantele dielectrice sunt mici ( $\epsilon \sim 3-4$ ), amplificând atracția coulombiană dintre electron și gol. Excitonii migrează la interfață, unde există o cădere de potențial chimic suficientă pentru a conduce la disocierea excitonului într-o pereche de purtători liberi. Această interfață este de fapt o interfață între un material donor (cu afinitate redusă pentru electroni) și un material acceptor (cu afinitate mare pentru goluri).

#### 2.4. Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor ZnO/CuPc

Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului fotovoltaic ZnO/CuPc au fost studiate la iluminarea prin ZnO. Caracteristicile curent-tensiune măsurate la iluminarea cu  $100 \text{ mW/cm}^2$  și la întuneric,  $T = 300 \text{ K}$ , sunt ilustrate în Figura 9. Se observă că la valori mici ale tensiunii directe curentul crește exponențial cu tensiunea. Pentru determinarea mecanismului de trecere a curentului prin structura cercetată a fost reconstruită ramura directă a caracteristicii  $I-U$  în scară semilogaritmică. În Figura 9 este ilustrată această dependență, din care se vede că la tensiuni joase intensitatea curentului electric se descrie conform legii:  $I = I_o \exp\left(\frac{eU}{nkT}\right)$ , unde factorul de idealitate  $n$  ia valorile indicate în tabel.

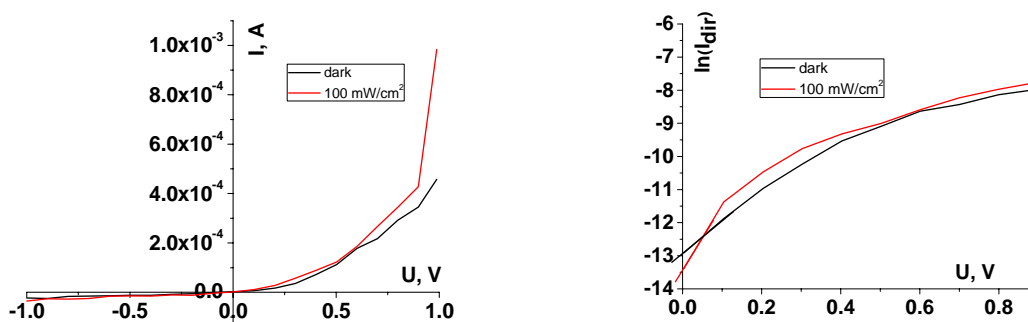


Fig.9. Caracteristicile  $I = f(U)$  și  $\ln I = f(U_{dir})$  ale dispozitivului fotovoltaic ZnO/CuPc.

Structura realizată simte slab lumina, de aceea la iluminare se comportă la fel ca o diodă, a cărei rezistență puțin se micșorează. Tensiunea de potențial de contact la iluminare crește, iar curentul de saturație se micșorează (Tab.4).

Pentru a justifica prezența regiunii de sarcină spațială au fost efectuate măsurători ale dependenței capacității de tensiune (C-U). În Figura 10 este ilustrat comportamentul C-U al structurii ZnO/CuPc.



Observăm că la polarizare inversă capacitatea aproape nu depinde de tensiunea aplicată. Acest lucru indică la faptul că regiunea de sarcină spațială a structurii este complet epuizată. La polarizare directă, capacitatea crește datorită injectării de purtători de sarcină electrică.

Tabelul 4

Parametrii electrici ai structurii ZnO/CuPc

Proba CuPc/ZnO	k, coeficient de redresare (U=1V)	Is, $\mu$ A	Uc, V	n	R <sub>a</sub> , kOhm (U=0,8 V)
iluminare	19	1,52	0,38	1,95	1,26
întuneric	28	2,41	0,36	3,91	1,55

Motivul poate fi formarea stratului de acumulare de sarcină electrică la interfețele Al/CuPc și/sau In/ZnO, CuPc/ZnO.

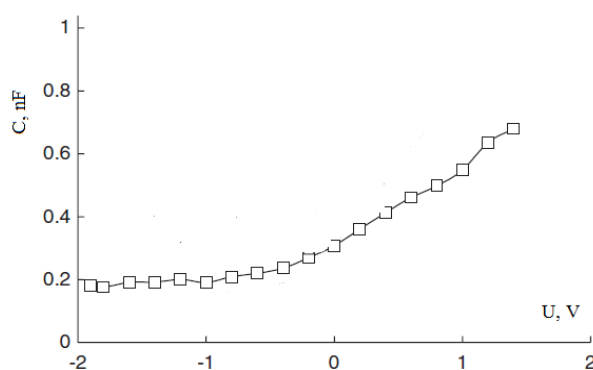


Fig.10. Dependența C-U a structurii ZnO/CuPc măsurată la T=300 K.

### Concluzii

Astfel, am realizat un studiu asupra structurii, proprietăților optice ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu diferite concentrații de Al atât netratate termic, cât și tratate în flux de hidrogen la temperatura 445°C, timp de 30 min. De asemenea, am încercat aplicarea acestora în realizarea dispozitivelor fotovoltaice hibride pe baza ftalocianinei de cupru. În urma acestui studiu am constatat:

1. Straturile de ZnO dopate cu diferite concentrații de Al, obținute prin pulverizare magnetron în regim RF, atât tratate termic, cât și netratate, au structură policristalină de tip wurtzite. Am stabilit că valorile parametrilor de structură (dimensiunea medie a cristalitelor, parametrii celulei elementare, tensiunile dintre microcristalite) calculate din difractogramele de radiații X depind atât de condițiile de obținere a straturilor subțiri oxidice (anume – distanța sursă-suport), cât și de concentrația de Al și de tratarea termică.

2. După tratarea termică în flux de hidrogen distanța interplanară crește, iar dimensiunea cristalitelor se micșorează indiferent de distanța sursă-substrat.

3. Straturile subțiri de ZnO:Al, atât netratate termic, cât și tratate, prezintă o transmisie optică, în domeniul vizibil de peste 85%. Utilizând spectrele de transmisie și reflexie optică au fost calculate valorile pentru lărgimea benzii interzise. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate. Tratarea termică conduce la micșorarea valorii largimii benzii interzise.

4. Pe baza straturilor de ZnO dopate cu Al netratate termic au fost realizate structuri ZnO/CuPc. Cercetarea caracteristicilor curent-tensiune ale structurilor realizate au arătat că cu creșterea tensiunii aplicate atât curentul direct, cât și cel invers crește, coeficientul de redresare, factorul diodic la iluminare se micșorează.

5. Studiul caracteristicii capacitate-tensiune justifică prezența regiunii de sarcină spațială în structura realizată ZnO/CuPc.

### Referințe:

1. CHEN, H., QIU, C., PENG, H., et al. *Co-sputtered aluminium doped zinc oxide thin film as transparent anode for organic light-emitting diodes*. Center of Display Research. The Hong Kong University of Science and Technology, 2004, p.489-492.

2. ELLMER, K., KLEIN, A., and RECH, B. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, 2008. ISBN 978-3-540-73611-0.
3. SRIKANT V., CLARKE D.R. On the Optical band gap of Zinc Oxide. In: *Journal Applied Physics*, 1998, vol.83, no10, p.5447-5451.
4. CHEN L.L., et al. *Appl. Phys. Lett.* 87, 2005, p.252106.
5. TUA, D.A. et al. Int. Conf. of Green Technol. Sust. Development. In: *J. Eng. Technol. Edu*, 2012.
6. YUAN N., et al. In: *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2007, p.4990-4993.
7. YAN Z., et al. In: *J. Mater. Sci.* 46, 2011, p.2392-2396.
8. JIAQIANG, X., YU'AN, Sh., QINGYI, P., JIANHUA, Q. Sensing characteristics of double layer film of ZnO. In: *Sensors and Actuators B* 66, 2000, p.161-163.
9. CHTANOV, A. and GAL,M. Differential optical detection of hydrogen gas in the atmosphere. In: *Sensors and Actuators B* 79, 2001, p.196-199.
10. DIKOVSKA, O., PETAR, ATANASOV A. et al. Periodically structured ZnO thin films for optical gas sensor application. In: *Sensors and Actuators A* 140, 2007, p.19-23.
11. HOFFMAN, R.L., NORRIS, B.J., WAGER, J.F. ZnO-based transparent thin-film transistors. In: *Applied Physics Letters*, 82(5), 2003, p.733-735.
12. KEIS, K., BAUER, C., BOSCHLOO, G. et al. Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 148(1-3), 2002, p.57-64.
13. OZGUR, U., ALIVOV, Y.I., LIU, C. et al. A comprehensive review of zno materials and devices. In: *Journal of Applied Physics*, 2005, vol.98, p.1-103.
14. MAZINGUE, T., ESCOUBAS, L., SPALLUTO, L. et al. Nanostructured ZnO coatings grown by pulsed laser deposition for optical gas sensing of butane. In: *Journal of Applied Physics*, 98(7), 2005, 074312-17.
15. GONG, H., HU, J.Q., WANG, J.H. et al. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. In: *Sensors and Actuators*, B 115(2), 2006, p.247-51.
16. ARANOVICH, J.A., GOLMAYO, D., FAHRENBRUCH, A.L., BUBE, R.H. In: *Journal of Applied Physics*, 1980, vol.51, no8, p.4260-4268.
17. TOMAR, M.S. et.al. A ZnO/p-CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cell prepared entirely by spray pyrolysis. In: *Thin Solid Films*, 90, 1982, p.419-423.
18. PERN, F.J., MANSFIELD, L., DE HART, C. Et al. Thickness Effect of Al Doped ZnO Window Layer on Damp Heat Stability of CuInGaSe<sub>2</sub> Solar Cells. In: *Proceedings of the 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Seattle, Washington June 19-24, 2011, p.1-6.
19. SHARMA, G.D. Charge generation and photovoltaic properties of hybrid solar cells based on ZnO and copper phthalocyanines (CuPc). In: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2006, p.933-943.
20. MATTIOLI, G., SADOK DKHIL, B. et. al. Interfacial Engineering of P3HT/ZnO Hybrid Solar Cells Using Phthalocyanines: A Joint Theoretical and Experimental Investigation. In: *Adv. Energy Mater*, 2014, p.1301694.
21. FREYMAN, C.A., CHUNG, Y.W. Synthesis and characterization of hardness-enhanced multilayer oxide films for high-temperature application. In: *Surface and Coatings Technology*, vol.202, Issue 19, 2008, p.4702-4708.
22. WU, W.F., CHIOU, B.S. Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing. In: *Thin Solid Films*, vol.247, 1994, p.201-207.
23. MENG, L.J., SANTOS, M., DOS, P. Influence of the target-substrate distance on the properties of indium tin oxide films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering. In: *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol.18(4), 2000, p.1668-1671.
24. FIERRO, J.L. *Metal Oxides: Chemistry & Applications*. CRC Press., 2006, p.182. ISBN 0824723716.
25. XU, J.Q., PAN, Q.Y., SHUN, Y.A., TIAN, Z.Z. Grain Size Control and Gas Sensing Properties of ZnO Gas Sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.66, no1-3, 2007, p.277-279.
26. MCMURDIE, H., MORRIS, M., EVANS, E., et al. *Powder Diffr.* 1, 1986, p.76. (ICDD ZnO pattern 00-036-1451).
27. FATIMA, A., RAZAK, A., DEVDASON S. et al. Effect Of Annealing on Structural And Optical properties of Structural and Optical properties of ZnO thin films by Sol Gel Technique. In: *Chalcogenide Letters*, vol.8, no9, 2011, p.511-519.
28. BALU, A.R., NAGARETHINAM, V.S., Syed M.G. et al. *Materials Science and Engineering B* 171, 2010, p.93-98.
29. VENKATACHALAM, S., MANGALARAJ, D. et al. Structural studies on Vacuum Evaporated ZnSe/P-Si Schottky Diodes. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol.103/2-3, p.305-311.
30. TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. In: *Mater Res Bull*, 1970, N5, p.721.
31. SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. In: *J.Phys. E. Sci. Instrum.*, 1983, no16, p.214.
32. KHAN, Z.R., MOHD, S.K., ZULFEQUAR, M. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method. In: *Materials Sciences and Applications*, 2011, no2, p.340-345.
33. ILICAN, S., CAGLAR, Y., CAGLAR, M. Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method. In: *J. Opt. and Adv. Materials*, 10, 2008, p.2578.

**Notă:** Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului instituțional **15.817.02.39A** „Celule solare multi-joncțiune pe baza straturilor subțiri nanostructurate din semiconductori organici și anorganici”.

Prezentat la 02.08.2016