



A X-a Conferință Națională multidisciplinară - cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL - fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2010

PROPRIETĂȚI OPTICE ȘI ELECTRICE ALE FILMELOR DE Fe_2O_3 OBȚINUTE PRIN "SPRAY PYROLYSIS"

Medina Natalia BATIN, Violeta POPESCU

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Fe_2O_3 OBTAINED BY SPRAY PYROLYSIS

The paper is a review of literature data related to the optical and electrical properties of iron oxide (Fe_2O_3) films. The main optical properties studied were the transmittance, the absorption coefficient and the optical bandgap. An important electrical property which was also presented was the dark resistivity.

Cuvinte cheie: oxid de fier, filme, energia benzii interzise, absorbție, rezistivitate electrică

1. Introducere

Oxidul de fier Fe_2O_3 este un compus anorganic cu o importanță deosebită, care a captat atenția a tot mai mulți oameni de știință. Cercetările realizate cu privire la comportamentul, structura și proprietățile oxidului de fier au demonstrat că acesta este un material de actualitate în domeniul cercetării, cu numeroase aplicații în diverse domenii.

Pentru utilizarea în diverse aplicații, oxidul de fier este preparat sub formă de pulbere sau filme de diferite grosimi, prin metode ca: depunerea chimică în vapori (CVD) [1], sol-gel [2], spin-coating [3], spray pyrolysis [4 - 8], sonochimice [9] etc.

Procesul de depunere al filmelor de oxid de fier Fe_2O_3 este influențat de o serie de factori – parametri de proces cum ar fi: temperatura substratului pe care este depus filmul, timpul de depunere și alți factori specifici metodei de depunere utilizate.

Filmele de oxid de fier prezintă proprietăți optice, electrice, morfologice sau structurale bune, acestea putând fi îmbunătățite prin procesul de dopare a Fe_2O_3 cu diverse elemente alese în funcție de proprietățile care se doresc a fi îmbunătățite și de domeniul de utilizare a filmelor sau pulberilor de oxid de fier astfel obținute.

Lucrarea de față prezintă o sinteză din literatura de specialitate cu privire la proprietățile optice și electrice ale filmelor de Fe_2O_3 , depuse prin „spray pyrolysis”, obținute de cercetători.

2. Proprietăți ale filmelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Procesul de depunere al filmelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poate fi influențat de numeroși factori cum ar fi: temperatura substratului, timpul de depunere, concentrația soluției, debitul de pulverizare. Acești factori pot modifica atât structura, morfologia, cât și proprietățile filmelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Principalele proprietăți ale filmelor de oxid de fier sunt: proprietățile fizico – chimice, optice, electrice, dielectrice, structurale, magnetice [8, 10].

În continuare, vom trata cu precădere proprietățile optice și cele electrice.

2.1. Proprietăți optice

L. Dghoughi ș.a. [8] a studiat proprietățile fizico-chimice și electro-optice ale filmelor de oxid de fier. Astfel, a determinat spectrele de transmisie în vizibil, pentru lungimi de undă cuprinse între 300-1600 nm (figura 1).

Filmele de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elaborate la $500\text{ }^\circ\text{C}$ au prezentat o transmisie de aproximativ peste 80 % la lungimi de undă mai mari de 600 nm, acoperind parțial domeniul vizibil și domeniul infraroșu apropiat (NIR).

Pentru a exprima relația dintre coeficientul de absorbție α și energia luminii incidente $h\nu$, Dghoughi ș.a. a utilizat următoarea formulă:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g),$$

unde: B – este o constantă,

E_g – energia benzii interzise,
 $h\nu$ - energia fotonului,
 $n = 1/2$ pentru tranziția indirectă; $n = 2$ pentru tranziția directă.

Energia benzii interzise, determinată prin extrapolarea curbelor $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (tranziție indirectă) și respectiv $(\alpha h\nu)^2$ (tranziție directă) în funcție de energia fotonului $h\nu$, pentru filmele depuse de L. Dghoughi are următoarele valori: 1,86 eV pentru tranziția indirectă și 2,54 eV pentru tranziția directă. Aceste valori relativ mari ale energiei benzii interzise se pot datora structurii dezordonate a filmului [8].

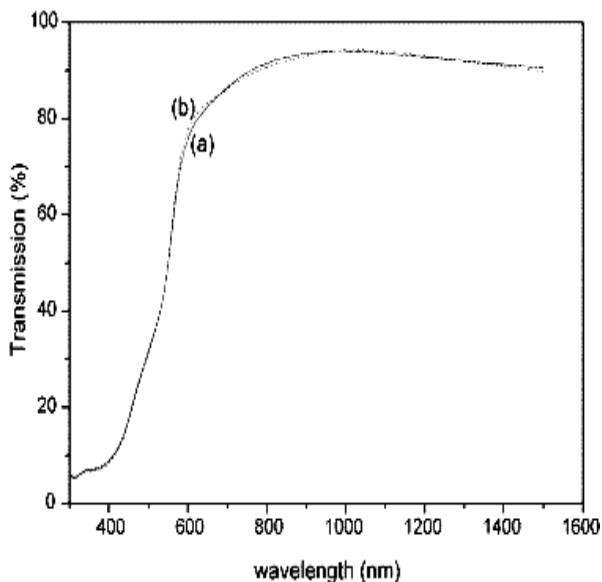


Fig. 1 Spectrul de transmisie a filmelor subțiri de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elaborate la $T_s = 500^\circ\text{C}$; (a) $t_d^1 = 7$ min , (b) $t_d = 10$ min. Concentrația soluției a fost 0,05 M iar debitul de pulverizare 5 ml/min [8]

Alla. A. AKI [4] a determinat reflectanța și transitanța filmelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depuse de acesta în intervalul de lungimi de undă cuprins între 300 – 2500 nm, cu ajutorul unui spectrofotometru, pentru filme depuse prin spray pyrolysis.

Figura 2 prezintă transmisia $T(\lambda)$ și reflectanța $R(\lambda)$ pentru trei filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depuse pe substrat de sticlă la temperatura de $T_{\text{sub}} =$

¹ t_d – timp de depunere

350, 400 și respectiv 450 °C, dintr-o soluție de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ cu concentrație de 2 % [4].

Figura 2 (a) prezintă proprietățile optice ale unor filme necristaline cu grosimea de 76,88 nm și 94 nm (timp de depunere de 5 minute), iar figura 2 (b) face referire la filme cristaline de grosime 472, 526 și 564 nm pentru un timp de depunere de 40 de minute.

Dintre proprietățile fundamentale ale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cele mai elocvente sunt coeficienții mari de absorbție optică α (valori peste 10^5cm^{-1}). În figura 3 este prezentată variația coeficientului de absorbție cu energia fotonului incident, pentru filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de grosimi diferite.

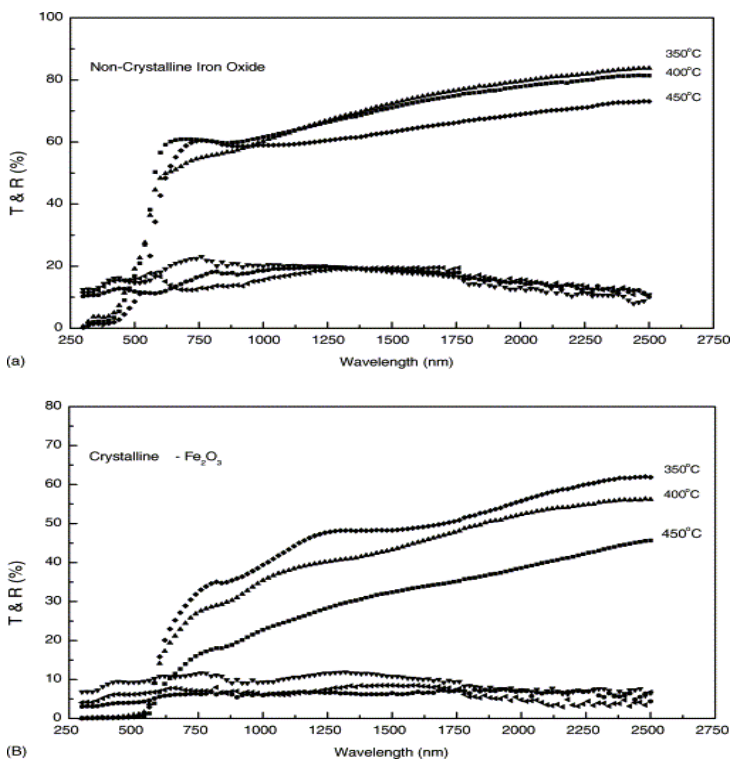


Fig. 2 Transmisia și reflexia optică vs. lungimea de undă pentru filmele de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depuse pe substraturi încălzite la diferite temperaturi: (a) filme necristaline, (b) filme cristaline de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [4]

Energia benzii interzise a filmelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depuse de Alla A. Akl [4] a fost determinată din măsurătorile optice.

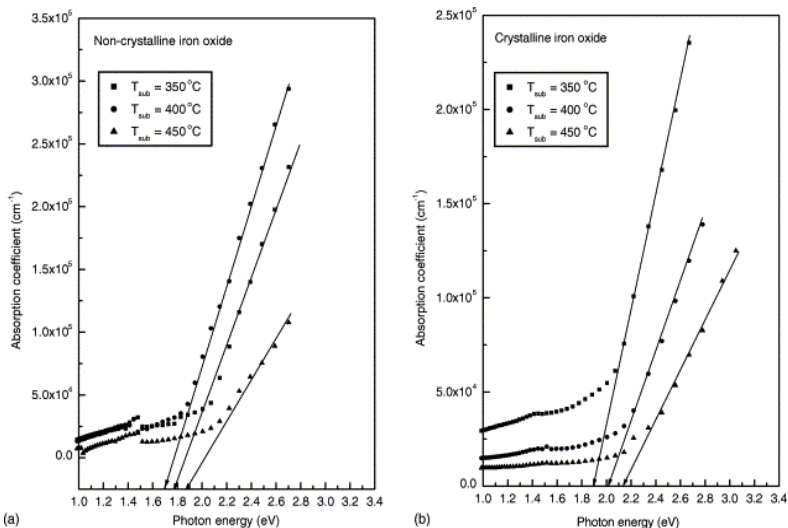


Fig. 3 Variația coeficientului de absorbție α cu energia fotonului, $h\nu$, pentru filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depuse la diferite temperaturi ale substratului, (a) filme necristaline, (b) filme cristaline [4]

Coeficientul de absorbție α (figura 3 a și b) crește brusc în apropierea valorii de prag de absorbție, ajungând la valori de aproximativ $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ la $h\nu = 2,0 \text{ eV}$. De asemenea au fost analizate și filmele cristaline cu grosimi cuprinse în intervalul $472\text{-}546 \text{ nm}$ la un timp de depunere de 40 min, figura 3 (b).

Alaa Akl ajunge la concluzia că valoarea energiei benzii interzise pentru tranzițiile directe este cuprinsă între $1,95\text{-}2,12 \text{ eV}$, pentru filmele cele mai groase (cristaline) și $2\text{-}2,18$ pentru filmele mai subțiri (necristaline).

L. Dghoughi [8] a calculat de asemenea valorile pentru energia benzii interzise obținând pentru tranziția indirectă valoarea de $1,86 \text{ eV}$ și respectiv $2,64$, pentru tranziția directă.

Valori ale energiei benzii interzise apropiate de cele obținute de Alla A. Akl [4] și L. Dghoughi [8] a obținut și Raid A. Ismail ș.a. [5] pentru filmele de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depuse prin „spray pyrolysis” și anume: $1,9 \text{ eV}$ pentru energia benzii interzise indirecte, respectiv $2,68 \text{ eV}$ pentru energia benzii interzise directe.

Calitatea, puritatea și structura filmului de oxid de fier pot influența valoarea energiei benzii interzise [5], însă este posibil ca aceasta să fie influențată și de metoda de depunere a filmului.

2.2. Proprietăți electrice

Filmele de oxid de fier obținute de A.A. Akl [6] au prezentat rezistivitate ridicată. Toate filmele de oxid de fier investigate în intervalul de temperatură 350 – 500 °C au fost semiconductoare de tip n.

În figura 4 se poate observa variația rezistivității electrice, ρ , a filmelor de oxid de fier obținute de A. A. Akl [6] la diferite temperaturi ale substratului.

Se observă ca rezistivitatea la întuneric a filmelor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tinde să scadă cu creșterea grosimii filmului și atinge o valoare aproape constantă de $3 \times 10^2 \Omega$ la o grosime a filmului de 634 nm. Alla A. Akl [6] a observat că rezistivitatea electrică depinde de temperatura substratului pe care este depus filmul de oxid de fier.

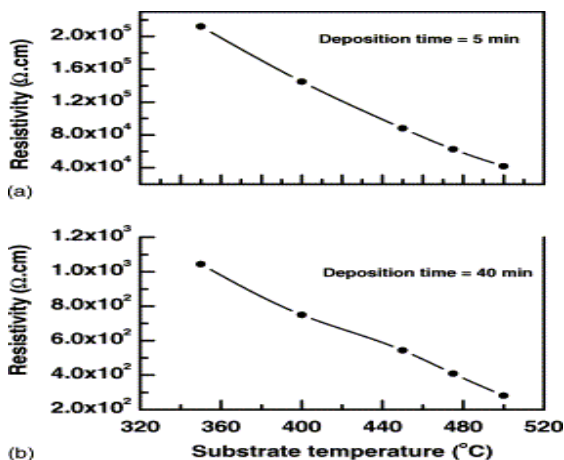


Fig. 4 Rezistivitatea la întuneric a filmelor subțiri de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în funcție de temperatura substratului, la timpi de depunere diferiți [6]

De asemenea măsurătorile electrice efectuate de Raid A. Ismail ș.a. [5] au arătat că filmele de oxid de fier depuse au prezentat conductivitate de tip n. Rezistivitatea electrică a filmelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depuse la temperatura de 450 °C s-a situat în jurul valorii de $2,5 \times 10^4$

Ωcm , în timp ce filmele depuse la temperaturi mai mici au prezentat o rezistivitate electrică mai ridicată, $5 \times 10^5 \Omega\text{cm}$, pentru filmele depuse la temperatura de 400°C și respectiv $3 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ pentru filmele depuse la temperatura de 350°C [5].

4. Concluzii

■ Filmele de oxid de fier Fe_2O_3 obținute prin „spray pyrolysis” prezintă o transmitanță² ridicată în domeniul vizibil și în domeniul infraroșu apropiat.

■ Energia benzii interzise este cuprinsă între 1,95-2,86 eV pentru tranziția directă și 1,52-1,9 eV pentru tranziția indirectă și depinde de temperatura substratului și de grosimea filmelor cristaline și necristaline.

■ Din punct de vedere al proprietăților electrice, toate filmele de oxid de fier $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au prezentat conductivitate de tip „n”.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Sivakov, V., Petersen, C., Haoshen, C.D., Frank, M., Sanjay, M., *Laser induced local and periodic phase transformations in iron oxide thin films obtained by chemical vapour deposition*, Applied Surface Science, Vol. 247/2005, pag. 513 – 517.
- [2] Pratima, C, Amapoorni, S., Trikha S.K., *Humidity sensing properties of nanocrystalline hematite thin solid films prepared by sol – gel processing*, Thin Solid Films, Vol. 346/1999, pag. 266 - 268.
- [3] Souza, F.L., Lopes, K.P., Nascente, P.A.P., Leite, E.R., *Nanostructured hematite thin films produced by spin – coating deposition solution: Application in water splitting*, Solar Energy Materials&Solar Cells, ne. 93/2009, pag. 362 – 368.
- [4] Akl, A.A., *Optical properties of crystalline and non – crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, nr. 233/2004, pag. 307 - 319.
- [5] Raid, A., Ismail, Yassen, N., Ouda, M., *Spray Pyrolysis Deposition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$* , Thin Film, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 6/2008. pag. 96 – 98.

² Transmitanța este procentul relativ de lumină care a trecut prin probă. Transmitanța procentuală este transformată într-o funcție logaritmică inversă cunoscută ca absorbantă (sau densitate optică). Legea Beer-Lambert: absorbanta este minus \log_{10} din transmitanța ($A = -\log_{10}T$). Aceasta valoare este mai utilă decât transmitanța deoarece proiecția absorbantei versus concentrație determină o linie dreaptă, absorbanta crescând odată cu creșterea concentrației (transmitanța scade odată cu creșterea concentrației de analit).

- [6] Akl Alla A., *Microstructure and electrical properties of iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, nr. 221/2004, pag. 319 – 329.
- [7] Ouertani, B., Ouerfelli, J., Saadoun, M., Ezzaouia, H., Bessaïs, B., *Characterization of iron oxide thin films prepared from spray pyrolysis of iron trichloride – based aqueous solution*, Thin Solid Films, nr. 516/2008, pag. 8584 – 8586.
- [8] Dghouhi, L., Elidrissi, B., Bernède, C., Addou, M., Alaoui, M., Regragui M., Erguig H., *Physico – chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, nr. 253/2006, pag. 1823 – 1829.
- [9] Srivastava, D.N., Perkas, N., Zaban, A., Gedanken, A., *Sonochemistry as a tool for preparation of porous metal oxides*, Pure Appl. Chem., nr. 9/2002, pag. 1509 – 1517.
- [10] Kulkarni, S.S., Lokhande, C.D., *Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films*, Materials Chemistry and Physics 82/2003, pag. 151 - 156.
- [11] Batin, M, Popescu, V, *Obținerea filmelor de Fe₂O₃ prin metoda „spray pyrolysis”*, Știință și Inginerie, vol. 18, Editura AGIR, București, 2010, p. 67–74.
- [12] Bejan, M., *În lumea unităților de măsură*, ediția a doua revăzută și adăugită, Editura Academiei Române și Editura AGIR, București, 2005.

Drd. Ing. Medina BATIN
Universitatea Tehnică din Cluj Napoca
e-mail: medina.batin@yahoo.com

Prof. Dr. Ing. Violeta POPESCU
Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, membru AGIR
Email: violeta.popescu@chem.utcluj.ro