

## Struktur dan Sifat Optik Filem Nipis Nanozarah ZnO Terdop Ga (Structural and Optical Properties of Ga-doped ZnO Nanoparticle Thin Films)

R. AWANG\*, SITI N.H.M. DAUD, CHI CHIN YAP, MOHAMMAD HAFIZUDDIN HAJI JUMALI & Z. ZALITA

### ABSTRAK

Filem nipis ZnO terdop Ga (ZnO:Ga) disediakan menggunakan teknik sol-gel dan salutan berputar. Ga didopkan kepada ZnO dengan peratusan berat (wt. %) yang berbeza iaitu 0, 2, 4, 6 dan 8 wt. %. Kesan pengedopan Ga ke atas struktur dan sifat optik filem nipis ZnO dikaji. Pencirian struktur filem nipis ini dilakukan menggunakan kaedah pembelauan sinar-X (XRD), mikroskop imbasan elektron pancaran medan (FESEM) dan mikroskop daya atom (AFM). Pencirian sifat optik filem nipis pula dilakukan menggunakan spektroskopi ultraungu cahaya nampak (UV-VIS) dan fotoluminesen (PL). Ujian XRD mengesahkan kesemua sampel berstruktur wurtzit. Saiz kristalit ZnO mengecil dengan peningkatan peratusan berat Ga seterusnya mengurangkan kekasaran permukaan filem. Pengedopan Ga menunjukkan peratus transmisi cahaya pada panjang gelombang 300 - 380 nm bertambah berbanding filem nipis ZnO tanpa dop. Nilai jurang tenaga optik,  $E_g$  dan keamatan PL filem nipis ZnO meningkat apabila pengedopan Ga dilakukan. Hasil kajian ini menunjukkan saiz kristalit yang lebih kecil memberi kesan ke atas sifat optik sampel pada peratus pengedopan Ga 0-6%. Pada peratus pengedopan Ga yang lebih tinggi, kesan transformasi struktur menjadi lebih dominan dalam mempengaruhi nilai  $E_g$ .

*Kata kunci:* Fotoluminesen; jurang tenaga optik; sol-gel

### ABSTRACT

Ga-doped zinc oxide (ZnO:Ga) thin films were prepared by using sol-gel spin coating method. Different weight percentage, wt. % (0, 2, 4, 6 and 8 wt. %) were doped into ZnO thin films. The effects of Ga dopant on structural and optical properties of these films were investigated. The structural properties of these thin films were studied by X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and atomic force microscope (AFM). The optical properties were examined by ultraviolet visible spectroscopy (UV-VIS) and photoluminescence (PL) spectroscopy. XRD measurement indicates that all the samples displayed wurtzite structure. The crystallite size of the films reduced with the increase of Ga concentrations and the surface roughness remarkably decreased. Ga-doping has clearly increased the light transmission percentage for wavelength in the range of 300 - 380 nm as compared to un-doped ZnO film. The optical band gap,  $E_g$  and the PL intensity of the films increased with the Ga-doping. The experimental results showed that, smaller crystallite size has an effect on the optical properties of the samples at 0-6% of Ga-doping. Structural transformation has more dominant influence to the  $E_g$  value at higher percentage of Ga-doping.

*Keywords:* Optical band gap; photoluminescence; sol-gel

### PENGENALAN

Filem nipis ZnO dikaji dengan meluas kerana sifat transmisi cahaya dan kekonduksian elektrik yang tinggi. Ia sangat berpotensi untuk pelbagai kegunaan terutamanya dalam peranti optoelektronik pada panjang gelombang pendek seperti pemancar cahaya ultraungu, sebagai diod pemancar cahaya (LED), sel suria, transduser dan sensor kimia. Keperluan kepada saiz peranti yang kecil dengan pengangkutan elektrik berkelajuan tinggi menggalakkan kajian filem nipis ZnO bernanostruktur. Pelbagai kaedah digunakan untuk menyediakan filem nipis ZnO seperti MBE, MOCVD, PLD, pemejalan-wap (Oh et al. 2008), percikan magnetron (Kim et al. 2010) dan sol-gel (Yang et al. 2008). Penyediaan filem nipis ZnO dengan kaedah sol-gel ternyata lebih murah dan ringkas serta ia boleh didopkan dengan beberapa jenis ion untuk disesuaikan dengan kegunaannya. Bahan dop jenis-n yang

biasa digunakan ialah Al (Ding et al. 2009), Ga (Tsay et al. 2010) dan In (Caglar et al. 2009) kerana kebolehan bahan dop ini meningkatkan sifat optik dan elektrik filem ZnO. Filem nipis ZnO terdop Ga menunjukkan kepekatan pembawa yang lebih tinggi, mobiliti pembawa dan kestabilan terma yang lebih baik berbanding filem nipis ZnO tanpa dop (Ellmer 2001; Kim et al. 2010; Paul & Sen 2002). Selain daripada itu, kaedah sol-gel juga boleh menghasilkan filem ZnO berstruktur nano dengan jurang tenaganya lebih lebar dan sifat kepancarannya lebih tinggi berbanding ZnO yang berstruktur mikron (Hosokawa et al. 2007; Paul & David 1995).

Sehingga kajian ini dilakukan, tidak banyak kajian melaporkan tentang sifat optik filem ZnO terdop Ga yang disediakan dengan kaedah sol-gel. Selain daripada itu, kajian terhadap filem ZnO terdop Ga dengan kaedah ini menjadi semakin menarik kerana pelbagai jenis bahan

pelarut dan larutan ZnO dengan kemolaran berbeza boleh digunakan dan diubahsuai untuk mendapatkan filem ZnO dengan sifat yang tertentu. Dalam kajian ini, filem nipis ZnO terdop Ga disediakan melalui kaedah sol-gel dan salutan berputar. Ga dipilih sebagai bahan dop kerana ia adalah kurang reaktif dan lebih tahan terhadap pengoksidaan berbanding Al. Kesan peningkatan pendedapan Ga ke atas struktur dan sifat optik filem nipis ZnO dikaji dan dibincangkan berdasarkan analisis ke atas data-data pencirian yang bersesuaian.

#### KAEDAH EKSPERIMEN

Filem nipis nanozarah ZnO terdop Ga disediakan melalui kaedah sol-gel dan salutan berputar. Serbuk zink asetat dihidrat  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2(H_2O)$  dan galium (III) nitrat  $Ga(NO_3)_3$  dilarutkan ke dalam campuran 2-metoksietanol kemudian dietanolamina, DEA ( $C_4H_{11}NO_2$ ) ditambah ke dalam larutan sebagai penstabil sol. Larutan sol tersebut kemudiannya dipanaskan pada suhu  $60^\circ C$ , dikacau pada kelajuan 400 r.p.m menggunakan pengacau magnet selama 1 jam sehingga larutan yang jernih dan homogen terhasil.

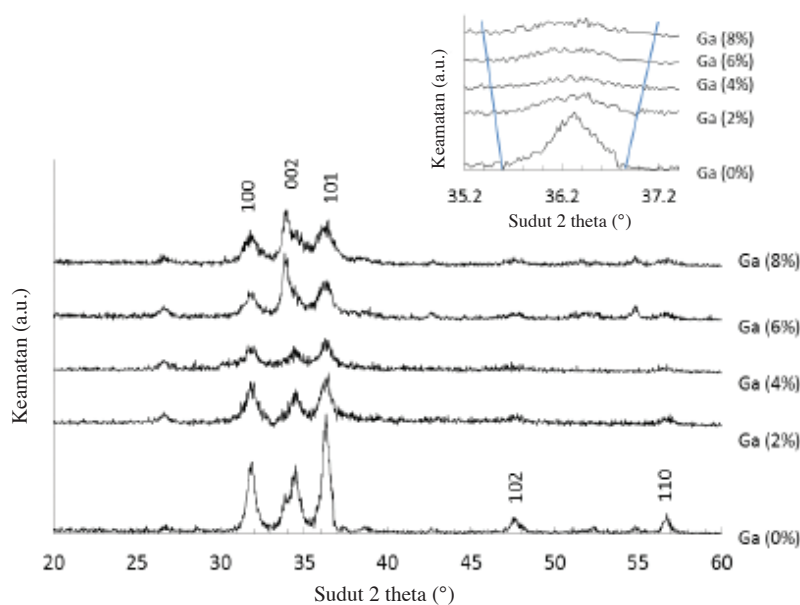
Larutan sol ZnO terdop Ga dihasilkan dengan peratus berat Ga pada 0, 2, 4, 6 dan 8 wt. % dengan kandungan Ga dikira melalui nisbah  $Ga/(Ga + Zn)$  (Tsay et al. 2010). Kemolaran larutan ZnO dimalarkan pada  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  dan nisbah kemolaran  $Zn:DEA$  ditetapkan pada 1:1. Sebelum pendedapan filem dilakukan, larutan sol ZnO terdop Ga dibiarkan selama 24 jam untuk mendapatkan larutan yang homogen (Li et al. 2010). Pendedapan filem dilakukan dengan menitikkan larutan sol sebanyak  $80 \mu L$  ke atas substrat kuartza. Kemudian, substrat disalutputarkan menggunakan pemutar salutan (CHEMAT KW-4A) pada kelajuan 3000 r.p.m selama 30 s. Setelah itu, substrat dipanaskan di atas plat pemanas selama 10 min pada

suhu  $100^\circ C$  untuk penyejatan pelarut dan penyingkiran bahan organik. Prosedur pendedapan filem ini diulang sebanyak lima kali untuk mendapatkan ketebalan yang dikehendaki. Akhirnya, sampel disepuh lindap pada suhu  $500^\circ C$  selama satu jam.

Kajian ke atas struktur filem nipis ZnO terdop Ga dilakukan menggunakan teknik pembelauan sinar-X (XRD, D8 ADVANCE) dan mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM, Zeiss/SUPRA55VP). Saiz kristalit dikira daripada pengukuran kelebaran corak pembelauan XRD (puncak 101) dengan menggunakan persamaan Debye-Scherrer. Ketebalan filem diukur melalui keratan rentas daripada mikrograf FESEM. Kekasaran permukaan filem nipis ZnO terdop Ga diukur menggunakan mikroskop daya atom (AFM, Veeco CPM). Sifat optik filem nipis ini dikaji menggunakan spektroskopi ultraungu cahaya nampak (UV-VIS, Perkin Elmer Lambda 900) dan spektrum fotoluminesen (PL, Perkin Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer) diperoleh pada panjang gelombang pengujaan ditetapkan pada 325 nm.

#### HASIL DAN PERBINCANGAN

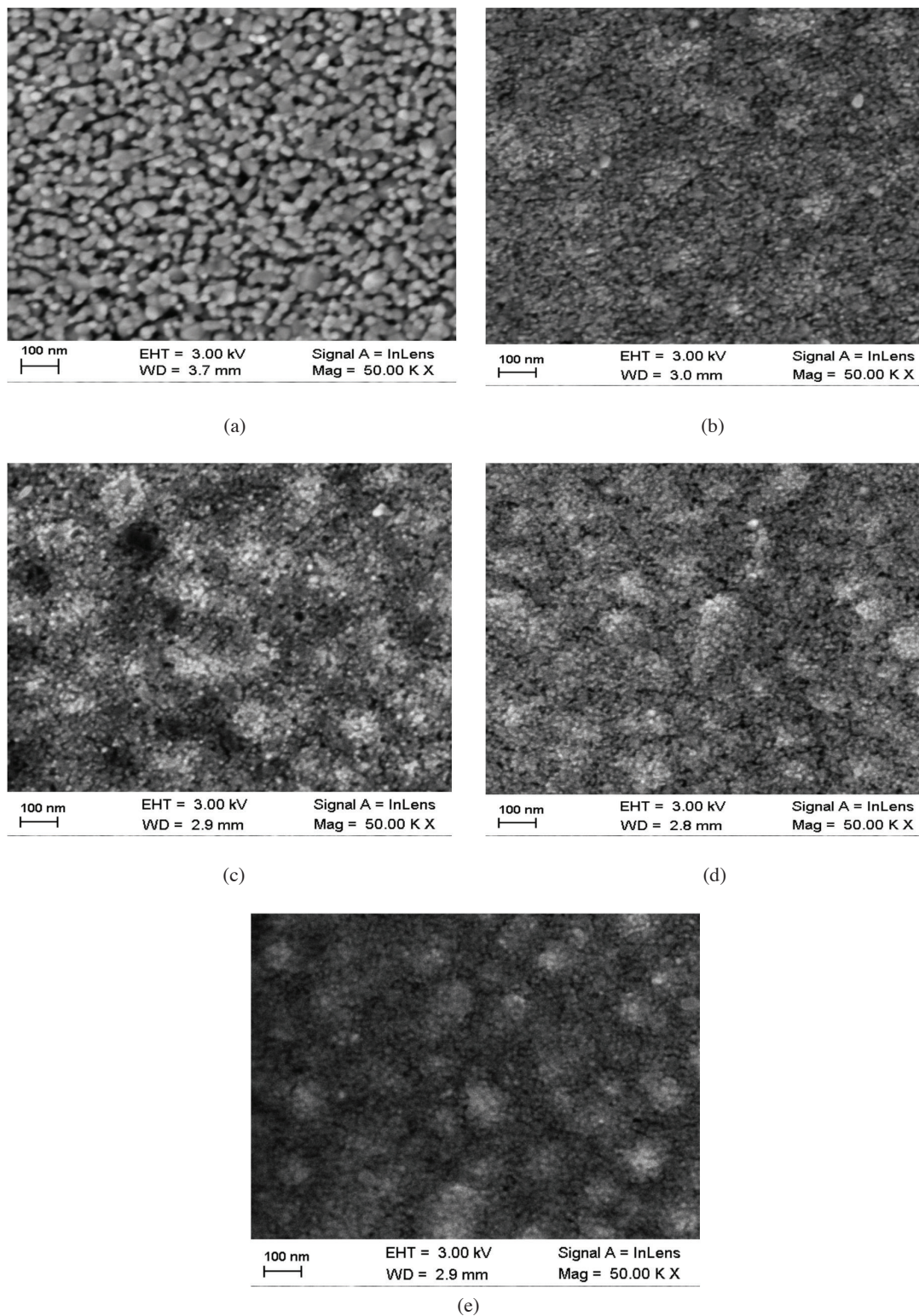
Rajah 1 menunjukkan corak pembelauan sinar-X filem nipis ZnO terdop Ga pada peratusan berat Ga 0, 2, 4, 6 dan 8 wt. %. Puncak pembelauan bagi kristalit ZnO yang dapat dikesan adalah (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2) dan (1 1 0). Puncak (1 0 1) pada sudut  $35\text{-}37^\circ$  merupakan puncak yang jelas dikesan bagi kesemua sampel. Penambahan Ga menunjukkan puncak (101) menjadi semakin lebar (rajah kecil pada Rajah 1) menandakan berlakunya penyusutan kepada saiz kristalit (Rajah 6). Pengecilan saiz kristalit ini boleh dijelaskan akibat gangguan kepada kelaan atom. Kehadiran ion  $Ga^{3+}$  menyebabkan berlakunya kecacatan



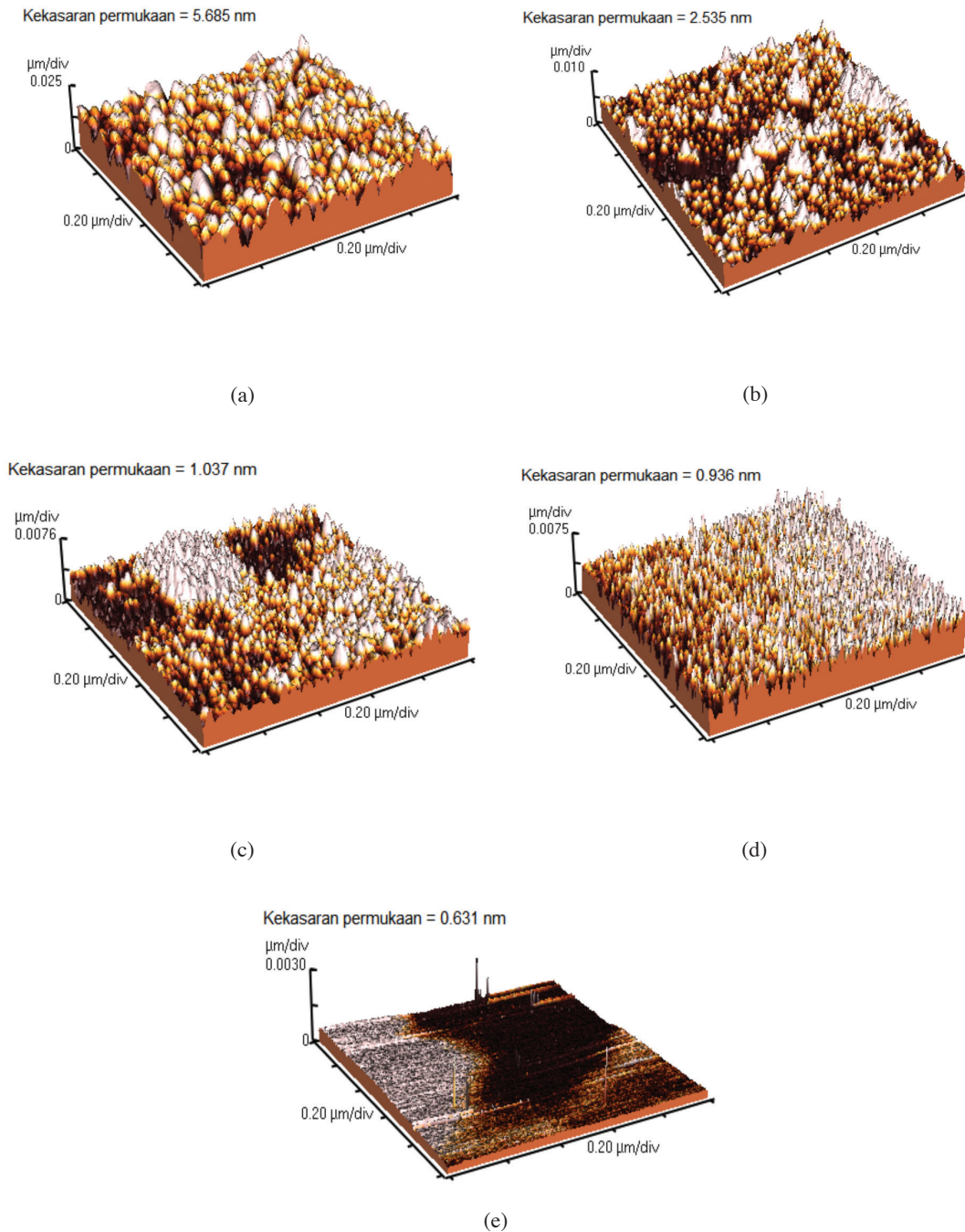
RAJAH 1. Corak pembelauan sinar-X filem nipis ZnO terdop Ga

dalam jaringan ZnO. Terdapat sejumlah ion  $\text{Ga}^{3+}$  tidak dapat memasuki jaringan ZnO menyebabkan wujudnya puncak yang lebar pada corak pembelauan XRD. Pertambahan Ga akhirnya mengakibatkan lebih banyak gangguan kepada susunan atom hablur ZnO dan seterusnya menyebabkan saiz kristalit semakin mengecil.

Morfologi filem nipis ZnO terdop Ga daripada mikrograf FESEM dan imej AFM ditunjukkan dalam Rajah 2 dan 3. Berdasarkan mikrograf FESEM, dapat ditunjukkan bahawa Ga terdop ZnO tersebar secara sekata dan meliputi keseluruhan permukaan substrat. Imej AFM jelas menunjukkan variasi morfologi akibat



RAJAH 2. Mikrograf FESEM filem nipis nano zarah ZnO terdop Ga pada peratus berat (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6% dan (e) 8%



RAJAH 3. Imej AFM filem nipis nanozarah ZnO terdop Ga pada peratus berat (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6% dan (e) 8%

pendopan Ga. Bentuk butiran adalah hampir sama tetapi saiz butiran secara kualitatifnya mengecil apabila Ga didopkan sehingga peratus berat 6 wt. %. Pendopan Ga pada peratus berat 8 wt. % menunjukkan morfologi yang sangat berbeza daripada morfologi asal filem nipis ZnO. Oh et al. (2008) melaporkan bahawa had kebolehlarutan Ga ke dalam nanozarah ZnO adalah sehingga 7% untuk mengekalkan morfologi asal ZnO. Peningkatan bahan dop melebihi peratus tersebut menyebabkan transformasi morfologi hablurnya. Nilai kekasaran filem nipis ZnO terdop Ga yang diperoleh daripada imej AFM diplotkan

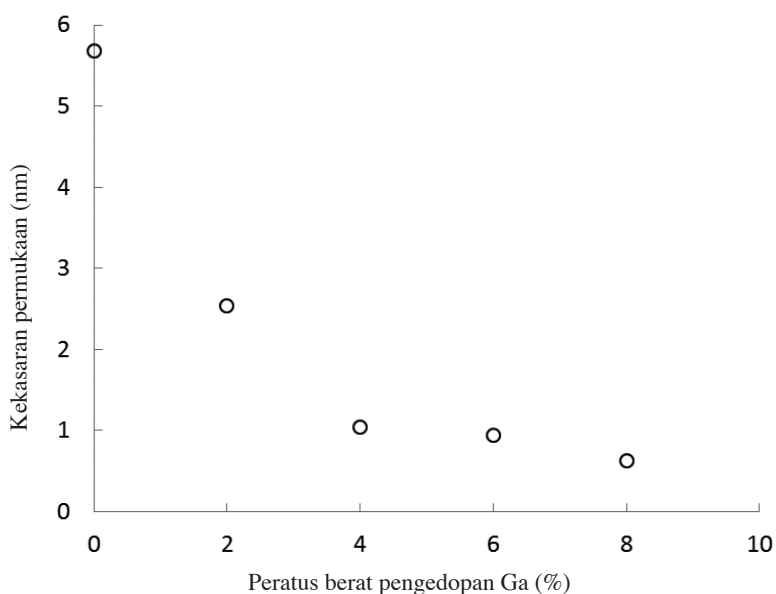
seperti Rajah 4. Peningkatan peratus dop menyebabkan kekasaran permukaan filem nipis berkurang.

Pinggir serapan untuk bahan semikonduktor dengan transisi secara terus boleh dianalisis untuk mengira jurang tenaga optik,  $E_g$  bagi filem nipis dengan merujuk kepada persamaan Tauc,  $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$  dengan  $A$  ialah pemalar,  $\alpha$  ialah pekali penyerapan dan  $h\nu$  ialah tenaga foton, iaitu  $h$  ialah pemalar Plank dan  $\nu$  ialah frekuensi foton (Tauc 1974). Nilai  $\alpha$  boleh dikira melalui  $\alpha = (1/d) \ln(1/T)$  dengan  $d$  ialah ketebalan filem nipis dan nilai  $T$  transmisi cahaya. Rajah 5 menunjukkan graf  $(\alpha h\nu)^2$

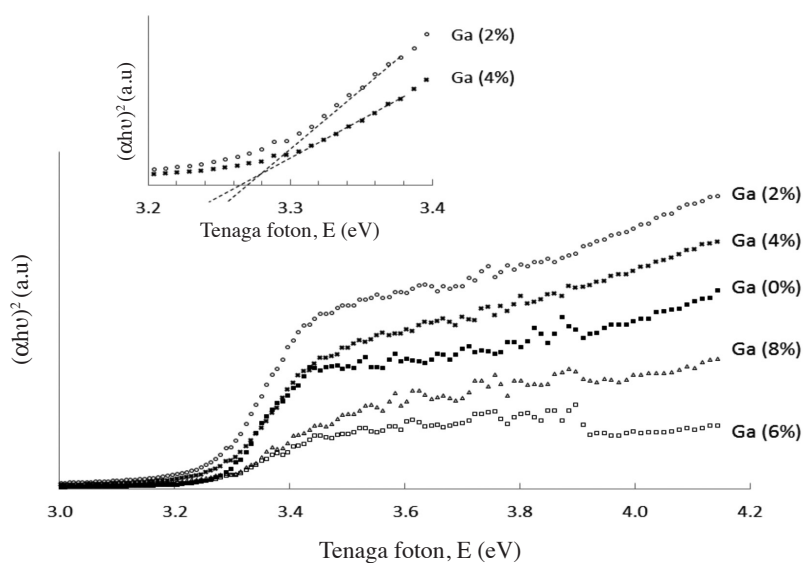
melawan tenaga foton. Nilai  $E_g$  diperoleh secara terus dengan mengekstrapolasi suatu garis lurus pada julat lurus graf seperti ditunjukkan pada rajah kecil dalam Rajah 5.

Hasil pengiraan nilai  $E_g$  dipaparkan dalam Jadual 1 dengan nilai  $E_g$  yang diperoleh adalah dalam julat nilai  $E_g$  daripada kajian terdahulu (Adachi 2005; Kittel 1985; Ozgur et al. 2005). Nilai  $E_g$  bagi filem nipis ZnO terdop Ga adalah lebih besar berbanding nilai  $E_g$  filem nipis ZnO tanpa dop. Keadaan ini menunjukkan bahawa pengedapan Ga meningkatkan nilai  $E_g$  filem nipis ZnO. Rajah 6 menunjukkan kesan pendapan ke atas saiz butiran dan nilai  $E_g$  daripada eksperimen ini. Pendapan Ga daripada 0

– 6%, jelas meningkatkan nilai  $E_g$ . Peningkatan nilai  $E_g$  ini disumbangkan oleh faktor pengurangan saiz kristalit dan saiz butiran. Hasil ini setara dengan kajian yang mendapati peningkatan nilai  $E_g$  apabila saiz kristalit mengecil (Marotti et al. 2006) dan saiz butiran mengecil Wei Lan et al. (2006). Walau bagaimanapun, apabila Ga ditambah kepada 8%, nilai  $E_g$  dalam kajian ini tidak lagi meningkat yang mungkin disebabkan oleh transformasi struktur yang berlaku pada peratus pengedapan yang tinggi. Selain daripada itu, menurut Wolff (1962) pengurangan nilai  $E_g$  pada peratus Ga yang tinggi adalah disebabkan oleh interaksi yang berlaku antara cas, kehadiran bendasing atau kecacatan jalur. Schubert (t.th) menyatakan bahawa interaksi yang



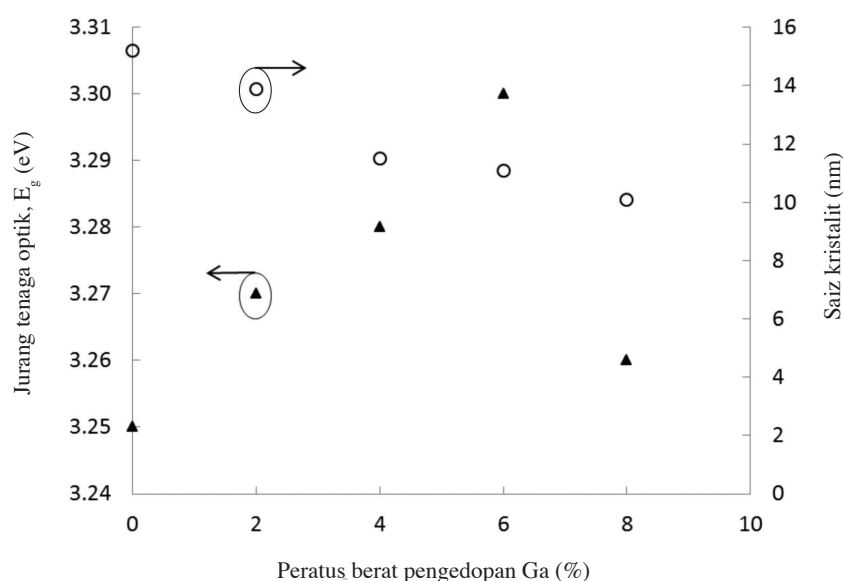
RAJAH 4. Kesan pengedapan Ga ke atas kekasaran permukaan filem nipis ZnO terdop Ga



RAJAH 5. Graf  $(\alpha h\nu)^2$  melawan tenaga foton filem nipis ZnO terdop Ga. Rajah kecil menunjukkan ekstrapolasi pada graf merujuk kepada pengiraan nilai  $E_g$

JADUAL 1. Nilai  $E_g$  filem nipis ZnO terdop Ga

Peratus pengedopan Ga, (%)	Jurang tenaga optik, $E_g$ (eV) (kajian ini) ( $\pm 0.01$ )	Jurang tenaga optik, $E_g$ (eV) (kajian terdahulu)
0	3.25	3.2 (Kittel 1985), 3.3 (Ozгур 2005), 3.4 (Adachi 2005).
2	3.27	-
4	3.28	-
6	3.30	-
8	3.26	-



RAJAH 6. Kesan pengedopan Ga ke atas jurang tenaga optik dan saiz kristalit filem nipis ZnO terdop Ga

berlaku antara cas adalah seperti interaksi antara elektron serta interaksi antara elektron dan penderma. Kedua-dua interaksi tersebut mengurangkan pinggir jalur konduksi lalu mengakibatkan pengurangan jurang tenaga.

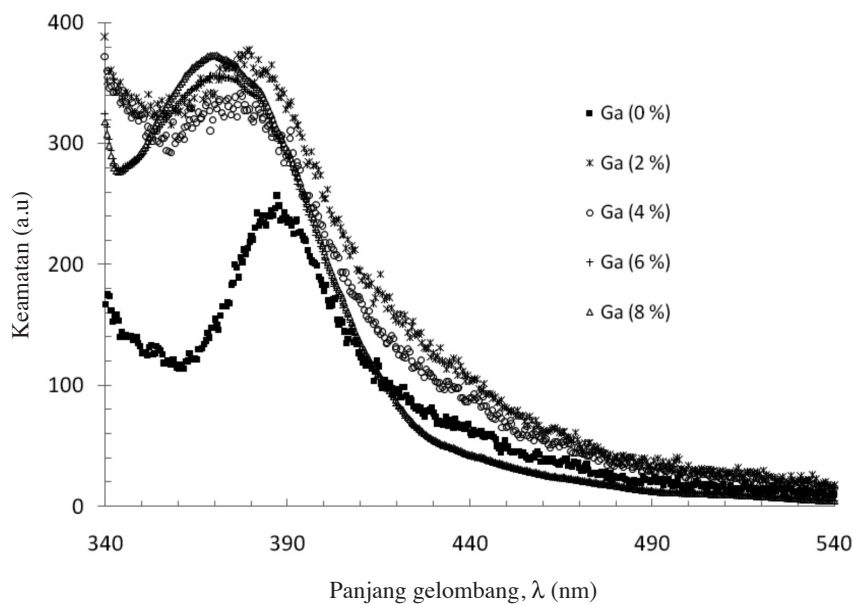
Spektrum fotoluminesen, PL menunjukkan posisi dan keamatan puncak PL berubah dengan pendopan Ga (Rajah 7). Menurut Yang et al. (2008), anjakan biru bagi puncak PL ini berasal daripada perubahan tegasan tegangan akibat herotan kekisi. Kesan herotan ini semakin ketara apabila peratus pengedopan Ga ditingkatkan. Anjakan ke panjang gelombang,  $\lambda$  yang lebih kecil menjelaskan pelebaran  $E_g$  apabila pengedopan Ga bertambah. Tetapi peningkatan peratus pengedopan Ga melebihi 6 wt. % tidak lagi menunjukkan peningkatan anjakan  $\lambda$ . Faktor pengedopan Ga yang tinggi menjadi sangat dominan menyebabkan nilai  $E_g$  tidak lagi meningkat.

Puncak ultraungu atau lebih dikenali sebagai pancaran pinggir jalur hampir (NBE) terhasil pada panjang gelombang 383 nm disebabkan oleh penggabungan semula eksiton bebas dalam ZnO (Yang et al. 2008). Pancaran pada julat cahaya nampak atau lebih dikenali sebagai pancaran aras dalam (DLE) tidak kelihatan.

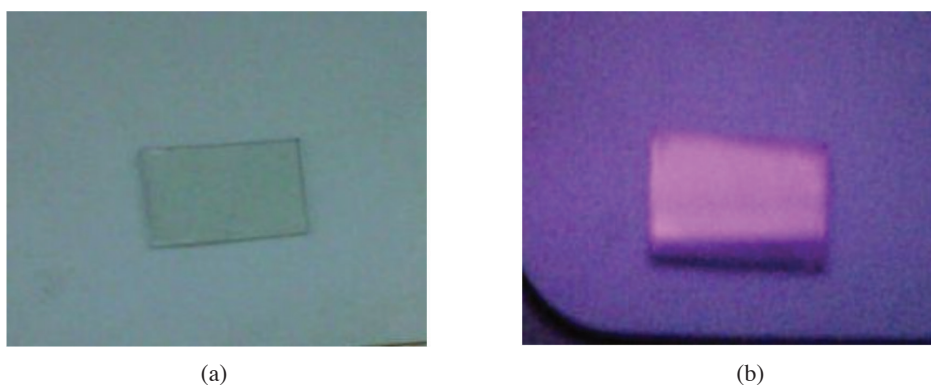
Keadaan ini boleh dijelaskan melalui pendedahan filem nipis ZnO terdop Ga di bawah cahaya UV, ia memancarkan cahaya ungu tetapi tiada pancaran cahaya dikesan pada keadaan cahaya boleh nampak seperti ditunjukkan dalam Rajah 8. Pengedopan Ga kepada ZnO jelas menunjukkan peningkatan keamatan pancaran UV tetapi pertambahan seterusnya bahan pengedopan daripada 2 kepada 8% tidak mempengaruhi nilai keamatan pancaran dengan ketara.

#### KESIMPULAN

Kesan pengedopan Ga terhadap ZnO ke atas struktur dan sifat optik telah dikaji pada peratus pengedopan Ga 0–8%. Saiz butiran filem nipis ZnO terdop Ga semakin berkurang dengan pertambahan peratus Ga seterusnya mengurangkan kekasaran permukaan filem nipis nanozarah ZnO terdop Ga. Struktur sedemikian mempengaruhi sifat optik filem nipis iaitu meningkatkan nilai  $E_g$ . Tetapi, pada peratus pengedopan Ga yang tinggi, kesan transformasi morfologi hablurnya menjadi lebih dominan dalam mempengaruhi nilai  $E_g$  yang menyebabkan nilai  $E_g$  tidak lagi meningkat.



RAJAH 7. Spektrum fotoluminesen filem nipis ZnO terdop Ga



RAJAH 8. Filem nipis nanozarah ZnO terdop Ga (a) pada keadaan biasa (cahaya nampak), (b) didedahkan di bawah cahaya ultraungu

#### PENGHARGAAN

Penyelidikan ini dibiaya oleh UKM-GGPM-NBT-092-2010 dan UKM-DIPM-026-2011. Sokongan Universiti Kebangsaan Malaysia amatlah dihargai.

#### RUJUKAN

- Adachi, S. 2005. *Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Caglar, M., Ilican, S. & Caglar, Y. 2009. Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: In films by sol-gel method. *Thin Solid Films* 517: 5023-5028.
- Ding, J.J., Ma, S.Y., Chen, H.X., Shi, X.F., Zhou, T.T. & Mao, L.M. 2009. Influence of Al doping on the structure and optical properties of ZnO films. *Physica B* 404(16): 2439-2443.
- Ellmer, K. 2001. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: Current status and physical limit. *Journal of Physics D: Applied Physics* 34: 3097-3108.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M. & Toyokazu, Y. 2007. *Nanoparticle Technology Handbook*. United Kingdom: Elsevier.
- Kim, C.E., Moon, K., Kim, S., Myoung, J.M., Jang, H.W., Bang, J. & Yun, I. 2010. Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films. *Thin Solid Films* (518): 6304-6307.
- Kittel, C. 1985. *Introduction to Solid State Physics*. Edisi ke-6. New York: John Wiley.
- Li, Y., Xu, L., Li, X., Shen, X. & Wang, A. 2010. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science* 256: 4543-4547.
- Marotti, R.E., Giorgi, P., Machado, G. & Dalchiele, E.A. 2006. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90: 2356-2361.
- Oh, S.J., Jung, M.N., Ha, S.Y., Choi, S.G., Kim, J.J. & Kobayashi, K. 2008. Microstructure evolution of highly Ga-doped ZnO nanocrystals. *Physica E* 41: 31-35.
- Ozgur, U., Alivov Ya, I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. & Morko, H. 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98(4): 1-103.

- Paul, M.A. & David, G.S. 1995. *Optical Properties of Semiconductors, Handbook of Optics Devices, Measurements and Properties*. Edisi ke-2. Jil 2. United Kingdom: McGraw Hill Inc.
- Paul, G.K. & Sen, S.K. 2002. Optical properties of some sol-gel derived gallium-doped ZnO films. *Materials Letters* (57): 959-963.
- Schubert. t.th. *High Doping Effect*. 16: 166-185. www.ecse.rpi.edu. (8 December 2011).
- Tsay, C.Y., Wu, C.W., Lei, C.M., Chen, F.S. & Lin, C.K. 2010. Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films* 519: 1516-1520.
- Wei Lan, Yanping Liu, Ming Zhang, Bo Wang, Hui Yan & Yinyue Wang. 2007. Structural and optical properties of La-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. *Materials Letters* 61: 2262-2265.
- Wolff, P.A. 1962. Theory of the band structure of very degenerate semiconductors. *Physical Review* 126: 405-412.
- Yang, J., Gao, M., Zhang, Y., Yang, L., Lang, J., Wang, D., Wang, Y., Liu, H., Fan, H., Wei, M. & Liu, F. 2008. Synthesis and optical properties of Ce-doped ZnO. Article ID 1005-9040(2008)-03-266-04. *Chem. Res. Chinese Universities* 24(3): 266-269.

Pusat Pengajian Fizik Gunaan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 UKM Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: rozida@ukm.my

Diserahkan: 13 Jun 2012  
Diterima: 11 Jun 2013