

**FORMAREA STĂRII EXCITATE TRIPLET
ÎN STRATURILE SUBȚIRI DOPATE
CU Ga SINTETIZATE DIN SOLUȚIE**

Rusnac DUMITRU, Ion LUNGU, Tamara POTLOG

CZU: 539.2:535.3

rusnacdumitru7@gmail.com

ionlungu.usm@gmail.com

tpotlog@gmail.com

O stare singlet se referă, de obicei, la un sistem în care toți electronii sunt perechi. Starea moleculară electronică în care spinii electronilor sunt împerecheați se numește stare singlet, și nicio scindare a nivelului de energie nu are loc, adică există o singură linie spectrală a unei stări singlet. Dimpotrivă, o stare dublet conține un electron neîmperecheat și arată divizarea liniilor spectrale într-un dublet; iar o stare triplet are doi electroni neîmperecheați și arată o divizare triplă a liniilor spectrale. O stare de singlet sau triplet se permite, dacă unul dintr-o pereche de electroni a unei molecule este excitat la un nivel mai înalt de energie. Metoda pulverizării pirolitice poate fi o metodă corespunzătoare pentru a maximaliza formarea stării excitate de triplet în straturile de ZnO dopate cu Ga. Modificarea nivelului de dopare în caracteristicile fluorescenței ZnO este esențială în aplicarea proceselor fotodinamice și, prin urmare, este obiectivul studiului acestei lucrări.

Straturile subțiri nanostructurate de ZnO au fost sintetizate folosind metoda pulverizării pirolitice raportată în lucrarea [1]. Soluția inițială a fost preparată dizolvând acetatul de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) în soluție de metanol-apă în proporția de 25:65 pentru a obține concentrația de 0,2 M. Soluția a fost amestecată la 50°C timp de 1 h. În plus, pentru a preveni procesul de agregare, câteva picături de acid acetic concentrat au fost adăugate la soluția inițială. Pentru doparea straturilor subțiri de ZnO, s-a folosit triclorura de galiu (GaCl_3). Primul set de straturi subțiri de ZnO a fost sintetizat în atmosfera de oxigen la proporția atomică Ga/Zn adăugată la soluția inițială fixată la 1, 2, 3 și 5. Al doilea a fost obținut în atmosfera de argon la aceeași proporție atomică de Ga/Zn.

Figura 1(a) arată spectrele de fluorescență a straturilor subțiri de ZnO dopate cu Ga măsurate în aceleași condiții, când sunt excitate cu o lungime de undă de 300 nm. Spectrul pentru straturile subțiri de ZnO dopate cu Ga de 1% prezintă două benzi largi, una la 380 nm (3,26 eV) și alta la 700 nm (2,06 eV). Spectrele celorlalte straturi subțiri de ZnO dopate cu Ga arată emisie intensă la 380 nm și benzi de emisie de intensitate mai mică la 600 nm. În plus, un număr la aproximativ 455 nm este depistat în spectrele de fluorescență. Vârful situat la 380 nm corespunde emisiei de lângă marginea benzii (NBE) la 3,29 eV și restul este bandă de emisie galbenă la 2,06 eV. Deci, măririi concentrației de Ga în straturile subțiri de ZnO, se vede nu o creștere treptată în intensitatea benzilor de fluorescență situate la 380 nm, dar o schimbare foarte mică a poziției benzilor la emisia violetă. Intensitatea benzilor situate la 600 nm se schimbă foarte slab prin modificarea concentrației de Ga. Figura 1 (b) ilustrează spectrele de fluorescență ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Ga de 5%, sintetizate în atmosfere de O₂ și Ar. Se vede că pentru aceste straturi emisia este maximă la ambele benzi, în comparație cu a celei sintetizate în atmosferă de Ar.

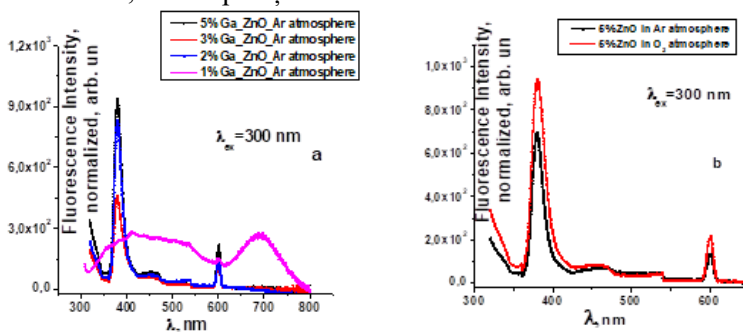


Fig. 1. Spectrele de fluorescență ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Ga de 5% sintetizate în atmosferă de Ar (a) și în atmosferă atât de O₂, cât și Ar (b)

Spectrele de fluorescență sincronice obținute pentru straturile subțiri de ZnO dopate cu Ga, sintetizate în atmosferă de Ar sunt prezentate în Figura 2 (a). Șase vârfuri de emisii la 380 nm, 409 nm, 455 nm,

487 nm, 555 nm și 573 nm au apărut în spectrele de fluorescență sincronice ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Ga de 1%, 3%, și 5%. Spectrele de emisie se observă la energii ~ 380 nm (3,26 eV), ~ 409 nm (3,03 eV) și ~ 455 nm (2,73 eV), 487 nm (2,54 eV), 555 nm (2,24 eV) și 573 nm (2,16 eV) pentru straturile subțiri de ZnO dopate cu Ga de 2%, 3% și 5%. Mai mult de atât, straturile subțiri de ZnO dopate cu Ga, conform Figurii 2 (b), au produs specii reactive de oxigen (ROS) precum oxigenul molecular, prin iradierea cu UV 300 nm. Duratele de viață a stării triplet (τ) ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Ga studiate au fost măsurate folosind o tehnică corelată timpului de numărare a fotonului unic (TCSPC). Când are loc o emisie de fosforescență, starea singlet este convertită în starea triplet și când aceasta ajunge la starea fundamentală după emisia de fosforescență de energie, aceasta se întoarce la starea de singlet. Spectrele pentru măsurările duratei de viață a fosforescenței se prezintă în Figura 3. Valorile duratei de viață a fosforescenței ZnO s-au depistat a fi dependente de concentrația de Ga și au ajuns la aproximativ 52 ms pentru concentrațiile de 1% și 5% de Ga și 102 ms pentru concentrațiile de Ga de 2% și 3%, respectiv. Studiile noastre indică clar că mostrele fotoexcitate generează specii $O_2^1\Delta_g$ cu timp de viață relativ lung în straturile subțiri de ZnO dopate cu 5% Ga. Producerea prevăzută $O_2^1\Delta_g$ poate fi folosită în reacțiile de oxidare pentru procesele fotodinamice.

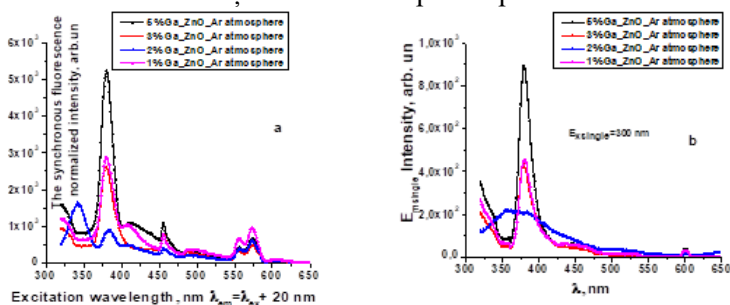


Fig. 2. Spectrele de fluorescență sincronică în funcție de lungimea de undă a excitării (a) și spectrele de fluorescență ale oxigenului molecular ale straturilor subțiri de ZnO dopate cu Ga, sintetizate în atmosferă de Ar (b)

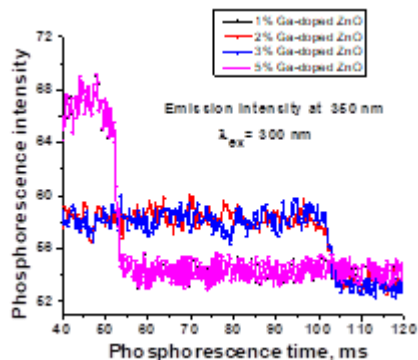


Fig.3. Determinarea timpului de viață în stare excitată a straturilor subțiri de ZnO dopate cu Ga

Așadar, studiul spectrofluorometric demonstrează că straturile subțiri nanostructurate de ZnO dopate cu Ga pot produce specii reactive de oxigen (ROS), precum oxigen molecular sub acțiunea luminii ultraviolete. Noi sugerăm că ROS generate de către straturile subțiri nanostructurate de ZnO dopate cu Ga pot fi o tehnologie promițătoare pentru procesele fotodinamice. Astfel, studiul interacțiunilor intermoleculare prezintă o gamă largă de aplicații utilizate în diverse domenii: medicină, chimie, fizică etc.

Referințe:

1. LUNGU, I., POTLOG, T. Thermally annealed in vacuum undoped and aluminium-doped zno thin films for multifunctional applications. In book: VARKONYI-KOCZY, Annamaria R. (ed.) Engineering for Sustainable Future. INTER-ACAMIA 2019. In: *Lecture Notes in Networks and Systems.*, 2019, vol.101, pp.144-158.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Programului de Stat 20.80009.5007.16.