

ACADEMIA ROMÂNĂ

Institutul de Chimie-Fizică "Ilie Murgulescu"

Alexandra-Teodora Toader (căs. Butnaru)

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**COMBINAȚII OXIDICE ALE UNOR ELEMENTE nd^{10}
CU PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI OPTICE SPECIALE**

Conducător științific

Acad. Dr. MARIA-MAGDALENA ZAHARESCU

București, 2016

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

1.	INTRODUCERE		4	
2.	DATE DE LITERATURĂ		7	
	2.1.	METODE DE OBTINERE A COMPUȘILOR OXIDICI	7	
	2.1.1.	Sinteza prin reacții în fază solidă	7	
	2.1.2.	Sinteza mecano-chimică	7	
	2.1.3.	Metoda sol–gel	8	
	2.1.4.	Metoda hidrotermală	9	
	2.2	METODE DE CARACTERIZARE	11	
	2.2.1.	Analiza termogravimetrică (TG)	11	
	2.2.2.	Analiza termică diferențială (ATD)	11	
	2.2.3.	Spectroscopie de absorbție în UV-VIS	12	
	2.2.4.	Spectroscopie de absorbție în IR	12	
	2.2.5.	Difracția de raze X (XRD)	13	
	2.2.6.	Microscopia electronică de transmisie (TEM)	14	
	2.2.7.	Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	14	
	2.2.8.	Spectroelipsometrie (SE)	15	
	2.2.9.	Microscopia de forță atomică (AFM)	16	
	2.3.	Bibliografie	17	
3.	CONTRIBUȚII ORIGINALE		19	
	3.1.	OBIECTIVELE TEZEI	19	
	3.2.	TEHNICI DE CARACTERIZARE	21	
	3.2.1.	Caracterizarea filmelor	21	
	3.2.2.	Caracterizarea gelurilor	21	
	3.2.3.	Caracterizarea pulberilor	22	
	3.2.4.	Caracterizarea corpurilor ceramice	23	
		3.2.4.1	Determinarea proprietăților ceramice	23
		3.2.4.2	Caracterizarea termică, structurală, morfologică și electrică	23
	3.3.	COMBINAȚII OXIDICE ÎN SISTEMUL ZnO-SnO ₂ OBTINUTE	25	

		PRIN REACȚII ÎN FAZĂ SOLIDĂ	
	3.3.1.	DATE DE LITERATURĂ	25
	3.3.2.	COMPUȘI OXIDICI ÎN SISTEMUL BINAR ZnO-SnO ₂ OBȚINUȚI PRIN REACȚII ÎN FAZĂ SOLIDĂ	27
	3.3.3.	CERAMICI AVANSATE ÎN SISTEMUL BINAR ZnO-SnO ₂	36
	3.3.3.1.	Influența activării mecanice a pulberilor precursoare asupra formării fazelor	39
	3.3.3.2.	Echilibre de fază subsolidus în sistemul ZnO-SnO ₂	41
	3.3.3.3.	Abilitatea de sinterizare	42
	3.3.3.4.	Proprietăți electrice	46
	3.3.4.	Concluzii parțiale	48
	3.3.5	Bibliografie Cap.3.3.	49
3.4.		FILME NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE ZnO OBȚINUTE PRIN METODA SOL-GEL	52
	3.4.1.	FILME CU COMPOZIȚIA COMPUȘILOR BINARI ÎN SISTEMUL ZnO-SnO ₂	52
	3.4.1.1.	Soluții precursore	53
	3.4.1.2.	Filme cu raport Zn/Sn 1:1	55
	3.4.1.3.	Filme cu raport Zn/Sn 2:1	60
	3.4.1.4.	Geluri rezultate din soluțiile utilizate la obținerea filmelor în sistemul ZnO-SnO ₂	64
	3.4.2.	FILME PE BAZĂ DE ZnO ȘI SnO ₂ , DOPATE	66
	3.4.2.1.	Prepararea filmelor	67
	3.4.2.2.	Filme de SnO ₂ dopate cu Zn și filme de ZnO dopate cu Sn	67
	3.4.2.3.	Concluzii parțiale	75
	3.4.2.4.	Bibliografie Cap.3.4.1-3.4.2	75
	3.4.3.	FILME NANOSTRUCTURATE ÎN SISTEMUL ZnO-Al ₂ O ₃ OBȚINUTE PRIN METODA SOL-GEL	78
	3.4.3.1	Prepararea filmelor	78

			3.4.3.2.	Filme multistrat obținute utilizând azotatul de aluminiu nonahidratat	81
			3.4.3.3.	Geluri obținute utilizând azotatul de aluminiu nonahidratat	84
			3.4.3.4.	Filme multistrat obținute utilizând izopropoxidul de aluminiu	86
			3.4.3.5.	Concluzii pațiale	93
			3.4.3.6.	Bibliografie Cap.3.4.3.	93
		3.4.4.	FILME OXIDICE TRNSPARENT CONDUCTIVE PE BAZĂ DE ZnO CU CONDUȚIE CONTROLATĂ		95
			3.4.4.1.	Prepararea filmelor	96
			3.4.4.2.	Caracterizarea filmelor de ZnO dopate cu conducție controlată	97
			3.4.4.3.	Geluri rezultate din soluțiile utilizate la obținerea filmelor de ZnO dopate	106
			3.4.4.4.	Concluzii parțiale	121
			3.4.4.5.	Bibliografie Cap.3.4.4.	122
	3.5.	PULBERI NANOSTRUCTURATE DE ZnO OBȚINUTE DIN SOLUȚII APOASE			126
		3.5.1.	COMPORTAMENTUL TERMIC AL PULBERILOR PRECURSOARE DE ZnO OBȚINUTE DIN SOLUȚII APOASE		126
			3.5.1.1.	Prepararea pulberilor	127
			3.5.1.2.	Caracterizarea reactivilor	127
			3.5.1.3.	Pulberi obținute în condiții diferite de sinteză	135
		3.5.2.	Concluzii Cap.3.5.		138
		3.5.3.	Bibliografie Cap.3.5.		139
4	CONCLUZII GENERALE				141
5.	Lucrări publicate				145

1. INTRODUCERE

Combinățiile oxidice ale metalelor prezintă un interes deosebit datorită multiplelor aplicații practice în diferite domenii ca electrotehnică, opto-electronică, cataliză, ceramici înalt refractare. Obținerea acestor materiale la dimensiuni nanometrice, adică, de la o formă solidă extinsă nelimitat la o particulă a unui material care conține un anumit număr de atomi a avut ca rezultat variațiile remarcabile ale proprietăților optice, magnetice și electrice. Astfel, domeniile de utilizare ale acestor materiale s-au extins în: industria aerospațială, cosmetică, motoare electrice, industria auto, medicină și industria de apărare. Această clasă de materiale cuprinde materiale multistrat, materiale nanocristaline și materiale nanocompozite. Unicitatea lor se datorează parțial procentului mare de atomi de la interfețe [1-2].

Termenul de “**nano**” definește materialele cu cel puțin o dimensiune de ordinul a 10^{-9} m, astfel că în acest context în categoria nanomaterialelor [3] poate fi inclus orice material constituit din particule foarte mici ce conține un număr suficient de atomi pentru a modifica proprietățile matricei de bază.

Nanotehnologiile reprezintă începutul unei ere revoluționare în abilitatea de a controla materialele pentru binele societății umane. Sinteza și controlul materialelor de dimensiuni nanometrice poate conduce la obținerea unor materiale și dispozitive cu proprietăți și caracteristici noi. Nanotehnologia [4] a fost definită ca fiind capacitatea de a lucra la nivel atomic, molecular și supramolecular la o scară cuprinsă în domeniul 1-100 nm, cu scopul de a crea, manipula și utiliza materiale, dispozitive și sisteme, care au noi proprietăți și funcțiuni ce sunt datorate scării mici a structurii lor.

Transparența în vizibil este o cerință esențială în obținerea de conductori oxidici transparenți, o nouă clasă de compuși cu aplicații în obținerea de celule solare, acoperiri pentru ferestre și oglinzi electrocromice, pentru dezghețare (dejivrare), pentru cuptoare, pentru disipare statică, ecrane cu interfață tactilă, ecranare electromagnetică, circuite de securitate invizibile, etc.

Oxizii elementelor $3d^{10}$ (Cu, Zn, Ga) și $4d^{10}$ (Ag, Cd, In și Sn), cu orbitalii d complet ocupați, prezintă valori ale benzii interzise mai mari decât 3,1 eV și nu prezintă tranziții între benzile energetice la energii mai mici de 3,1 eV. Absența tranzițiilor la valori mai mici de 3,1 eV conferă oxizilor acestor elemente transparență în domeniul vizibil. ZnO este unul dintre

candidații cei mai promițători pentru o varietate de aplicații electronice și semiconductoare datorită toxicității sale reduse, prețului scăzut și proprietăților sale remarcabile.

Tehnologii de preparare atât în fază lichidă: metoda sol-gel [5], metoda hidrotermală [6] cât și în fază solidă, activare mecano-chimică au fost raportate pentru sinteza materialelor oxidice structurate.

Ținând cont de considerentele prezentate în introducere privind proprietățile oxizilor elementelor nd^{10} care prezintă proprietatea de conductor oxidic transparent, **obiectivul principal** al tezei l-a constituit studiul sistemelor ZnO-SnO₂, ZnO-Al₂O₃, ZnO dopat cu Li, Ni.

Astfel, **prima direcție de cercetare** a reprezentat un studiu complex privind formarea fazelor și a unor ceramici avansate prin reacții în fază solidă pentru compozițiile corespunzătoare întregului sistem binar **ZnO-SnO₂**. Abordarea acestor studii s-a considerat necesară având în vedere informațiile controversate din literatura de specialitate privind formarea compușilor definiți în sistemul considerat, ca și limita solubilității solide reciproce a ZnO în SnO₂ și a SnO₂ în ZnO.

A doua direcție de cercetare a fost reprezentată de obținerea de filme subțiri în sistemele **ZnO-SnO₂, ZnO-Al₂O₃, ZnO dopat cu Sn, Li și Ni** cu posibile aplicații în domeniul oxizilor conductori transparenți. În cazul sistemului **ZnO-SnO₂** s-au sintetizat filme cu compoziția corespunzătoare compușilor Zn₂SnO₄ și ZnSnO₃, care se pot forma în sistemul ZnO-SnO₂ și filme corespunzătoare oxizilor individuali (SnO₂ și ZnO) și dopați.

În sistemul **ZnO-Al₂O₃** s-a studiat prepararea și caracterizarea complexă a unor filme subțiri pe bază de ZnO dopat cu cantități diferite de Al utilizând precursori de Al diferiți, în vederea stabilirii condițiilor optime de dopare pentru obținerea celor mai bune proprietăți optice și electrice. În cazul sistemului **ZnO dopat cu Sn, Li și Ni** s-au realizat filme subțiri cu proprietăți de conductori oxidici transparenți (TCO) și conducție de tip **n** și **p**. În vederea obținerii soluțiilor destinate depunerii filmelor s-a utilizat metoda sol-gel, iar filmele au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, structural, optic și al proprietăților electrice.

A treia direcție de cercetare a constat în studiul influenței rutei de sinteză asupra mecanismului de formare al nanopulberilor de ZnO. Pulberile de ZnO au fost obținute în mediu apos atât prin metoda sol-gel cât și prin metoda hidrotermală. Pulberile obținute au fost caracterizate din punct de vedere termic, structural și morfologic.

Teza este structurată în **3 Capitle** care urmăresc îndeplinirea obiectivelor propuse.

Capitolul 1 cuprinde informații generale referitoare la nanomateriale, în special despre oxizii metalici nanostructurați, cu accent pe criteriile necesare ca un material să fie conductor oxidic transparent. Oxizii elementelor $3d^{10}$ (Cu, Zn, Ga) și $4d^{10}$ (Ag, Cd, In și Sn), îndeplinesc aceste cerințe ceea ce îi recomandă pentru posibile aplicații în domeniul oxizilor conductori transparenți, direcție mai puțin abordată până în prezent.

Capitolul 2 este împărțit în două subcapitole. În primul subcapitol sunt descrise principalele metode de sinteză a materialelor oxidice cu accent pe metodele care au făcut obiectul prezentei teze de doctorat. Al doilea subcapitol prezintă metodele de caracterizare ale compușilor oxidici din punct de vedere al comportamentului termic, structural, morfologic și optic.

Capitolul 3 conține cele mai importante rezultate obținute în cadrul tezei și este împărțit în trei subcapitole, corespunzătoare celor trei tipuri de materiale oxidice nanostructurate obținute: corp ceramic (bulk), filme și pulberi.

2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

2.1. COMPUȘI OXIDICI FORMAȚI ÎN SISTEMUL BINAR ZnO-SnO₂ PRIN REACȚII ÎN FAZĂ SOLIDĂ [7, 8]

Ceramicile aparținând sistemului ZnO-SnO₂ sunt materiale foarte interesante pentru aplicațiile lor ca varistori, electrozi, catalizatori și senzori de gaz. Pe baza unor serioase discrepanțe găsite în literatură cu privire la evoluția termică din sistemul binar ZnO-SnO₂, în prezentul capitol, s-a abordat un studiu sistematic al formării fazelor pe întreg domeniul compozițional în sistemul binar ZnO-SnO₂ în domeniul de temperatură 500-1500 °C. Formarea fazelor s-a studiat prin metoda reacțiilor în faza solidă, pornind de la oxizi comerciali. Amestecul de pulberi (Tabel 1) de SnO₂ și ZnO a fost omogenizat umed timp de 15 min într-un mojar de agat în alcool etilic absolut. Probele au fost obținute prin presare la 100MPa. Probele (notate 1-16) S/SZO (Tabel 1) au fost tratate termic la 500, 600, 800, 850, 900, 1000, 1100, 1150, 1200, 1300, 1400, 1500 °C, 10 ore. După tratamentul termic toate probele au fost răcite până la temperatura camerei.

Tabel 1 Compoziția și denumirea probelor studiate

Proba	Compoziția inițială (mol%)		Proba	Compoziția inițială (mol%)	
	SnO ₂	ZnO		SnO ₂	ZnO
S ₁ (1SZO)	100	0	S ₉ (9SZO)	40	60
S ₂ (2SZO)	97,5	2,5	S ₁₀ (10SZO)	33	67
S ₃ (3SZO)	95,0	5	S ₁₁ (11SZO)	30	70
S ₄ (4SZO)	90	10	S ₁₂ (12SZO)	20	80
S ₅ (5SZO)	80	20	S ₁₃ (13SZO)	10	90
S ₆ (6SZO)	70	30	S ₁₄ (14SZO)	5	95
S ₇ (7SZO)	60	40	S ₁₅ (15SZO)	2,5	97,5
S ₈ (SZO)	50	50	S ₁₆ (16SZO)	0	100

Nota: Ambele notații ale probelor au fost utilizate în cadrul tezei

În condițiile experimentale utilizate, pe lângă oxizii inițiali SnO₂ și ZnO s-a format doar compusul ternar Zn₂SnO₄ (ortostanatul de zinc) (Fig.1,2). Formarea ZnSnO₃ (metastantul de zinc) menționată în literatura de specialitate [9,10], nu a fost confirmată, datorită stabilității sale termice limitate

Ortostanatul de zinc a fost obținut chiar și în condiții ne-izoterme (cu o viteză de încălzire de 10 °C/min) până la 1500 °C, deși analizele ATD nu indică prezența nici unui efect termic precis. Se pare că interacția dintre cei doi componenți are loc în mod continuu, la creșterea temperaturii.

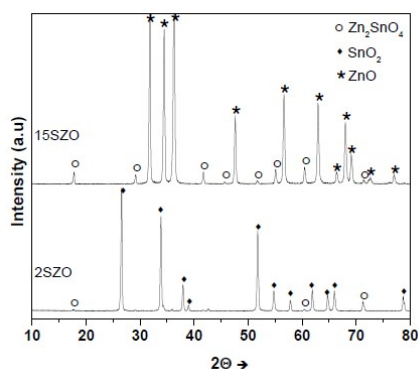


Fig. 1 Difractogramele XRD ale probelor S2 și S15 tratate termic la 1300 °C.

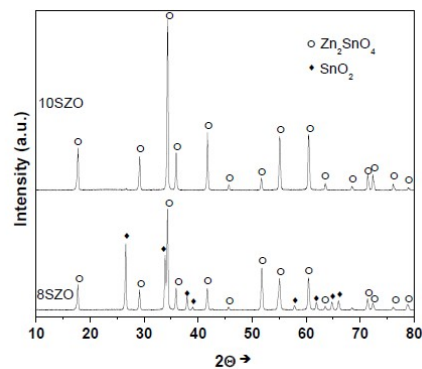


Fig. 2 Difractogramele XRD ale probelor S8 și S10 tratate termic la 1300 °C.

Din datele de difracție de raze X au fost calculați parametrii microstructurali pentru probele selectate (Tabel 2).

Tabel 2 Parametrii microstructurali din datele XRD pentru probele selectate

Proba	Compoziția fazală		Parametrii de rețea			Raport	V (Å ³)	D _c (Å)	R _{wp}	S
	Faza	(Wt %)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	c/a				
SnO ₂ ^x	SnO ₂	-	4,7382	4,7382	3,1871	0,6726	71,552			
ZnO ^y	ZnO	-	3,2539	3,2539	5,2098	1,6011	47,771			
Zn ₂ SnO ₄ ^z	Zn ₂ SnO ₄	-	8,6574	8,6574	8,6574	1	648,877			
S ₁ (1100 ⁰ C)	SnO ₂	100	4,7377	4,7377	3,1877	0,6729	71,550	217	8,9	0,92
S ₁ (1300 ⁰ C)	SnO ₂	100	4,7379	4,7379	3,1877	0,6728	71,577	232	9,7	1,01
S ₂ (1100 ⁰ C)	SnO ₂	97,8	4,7376	4,7376	3,1864	0,6725	71,518	219	9,2	0,97
	Zn ₂ SnO ₄	2,2	8,6725	8,6725	8,6725	1	652,278	216		
S ₂ (1300 ⁰ C)	SnO ₂	97,7	4,7375	4,7375	3,1869	0,6726	71,526	225	11	1,11
	Zn ₂ SnO ₄	2,3	8,6664	8,6664	8,6664	1	650,899	213		
S ₈ (1300 ⁰ C)	SnO ₂	32,7	4,7340	4,7340	3,1870	0,6732	71,423	318	13,4	1,02
	Zn ₂ SnO ₄	67,3	8,6587	8,6587	8,6587	1	649,169	293		
S ₁₀ (1300 ⁰ C)	Zn ₂ SnO ₄	100	8,6581	8,6581	8,6581	1	649,034	233	10,2	1,14
S ₁₄ (1000 ⁰ C)	ZnO	82,9	3,2492	3,2492	5,2140	1,6047	47,669	292	9,8	1,02
	Zn ₂ SnO ₄	17,1	8,6593	8,6593	8,6593	1	649,304	274		
S ₁₅ (1100 ⁰ C)	ZnO	90,3	3,2512	3,2512	5,2023	1,6001	47,621	231	7,4	1,05
	Zn ₂ SnO ₄	9,7	8,6581	8,6581	8,6581	1	649,032	205		
S ₁₅ (1300 ⁰ C)	ZnO	88,7	3,2508	3,2508	5,2040	1,6008	47,626	230	7,7	1,04
	Zn ₂ SnO ₄	11,3	8,6612	8,6612	8,6612	1	649,725	215		
S ₁₆ (1100 ⁰ C)	ZnO	100	3,2512	3,2512	5,2031	1,6003	47,628	240	7,4	1,05
S ₁₆ (1300 ⁰ C)	ZnO	100	3,2511	3,2511	5,2044	1,6008	47,639	230	9,2	1,26

Nota: V -volumul ceulei elementare; D_c este dimensiunea medie a cristalitelor; x datele citate din fișa ASTM 00-041-1445; y datele citate din fișa ASTM 01-080-0075; z datele citate din fișa ASTM 00-024-1470 ; R_{wp}-diferența dintre valorile măsurate și cele calculate, S exprimă corectitudinea fitării (1-1.5).

În plus, modificările structurale ale probelor studiate au fost investigate prin spectroscopie IR. Spectrele FT-IR ale oxizilor puri prezintă benzi de absorbție tipice rețelei SnO₂ [11] și ZnO [12] (Fig. 3,4).

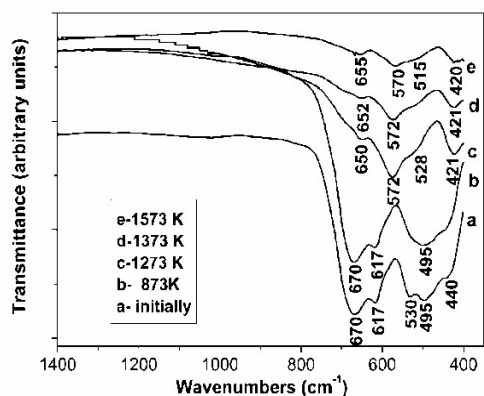


Fig. 3 Spectrele FT-IR ale probei S8 tratată la diferite temperaturi

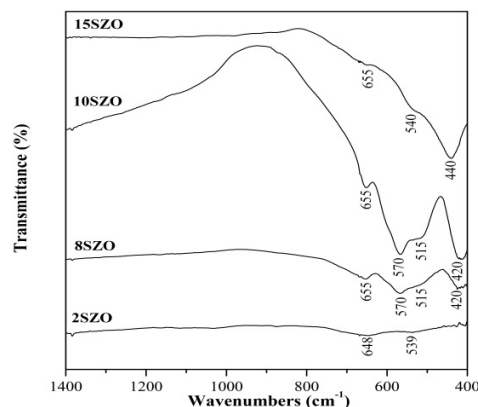


Fig. 4 Spectrele FT-IR ale probelor selectate tratate termic la 1300 °C, 10 ore

Pe baza rezultatelor obținute s-a propus o diagramă de echilibru termic fazal a sistemului ZnO-SnO₂ în domeniul subsolidus, prezentă în Fig. 5.

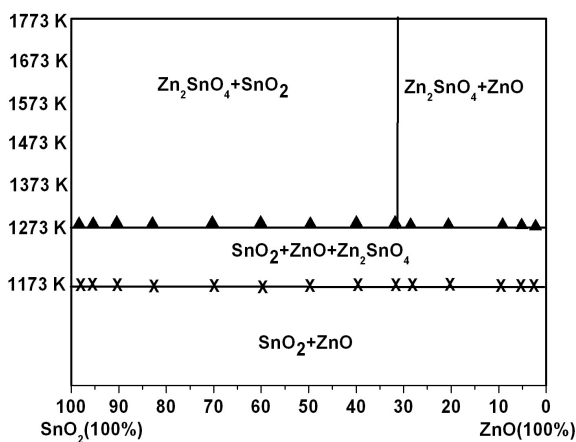


Fig.5 Diagrama de echilibru termic fazal a sistemului ZnO-SnO₂ în domeniul subsolidus

Până la 800 °C, prin analize de difracție de raze X, s-au identificat doar fazele SnO₂ tetragonal și ZnO trigonal. S-a observat formarea Zn₂SnO₄ la 900 °C. În domeniul de temperaturi 900-1000 °C se observă un amestec de trei faze (SnO₂, ZnO și Zn₂SnO₄), în timp ce începând cu 1000 °C prezența compusului Zn₂SnO₄ împarte sistemul binar în două subsisteme și anume: SnO₂-Zn₂SnO₄ (0-66.6% molare ZnO în compoziția inițială) și Zn₂SnO₄-ZnO (66.6-100%

molare ZnO în compoziția inițială). Creșterea temperaturii până la 1500 °C nu schimbă compoziția fazală.

Imaginile SEM și distribuția dimensiunii granulelor diferitelor probe sinterizate, și anume S₈, S₁₀ și S₁₄ sunt prezentate în Figura 6 a-f. Selecția s-a realizat pe baza compoziției lor și a abilității diferite de sinterizare. Dimensiunea medie a cristalitelor este 2,06 (±0,4) pentru S₈, 4,26 (±0,6) pentru S₁₀ și 2,9 (±0,8) μm pentru S₁₄. Imaginea SEM a probei S₈ (Fig. 6a) confirmă abilitatea scăzută de sinterizare, ceea ce indică o porozitate ridicată și o conectivitate mare a porilor. Proba S₁₀ este mai densă decât proba S₈ și prezintă atât pori conectați cât și izolați localizați la limitele particulelor. Cea mai mare densitate s-a obținut pentru proba S₁₄ care are doar pori închisi situați la intersecția limitelor particulelor așa cum reiese din imaginile SEM (Fig. 6e) și TEM (Fig.7).

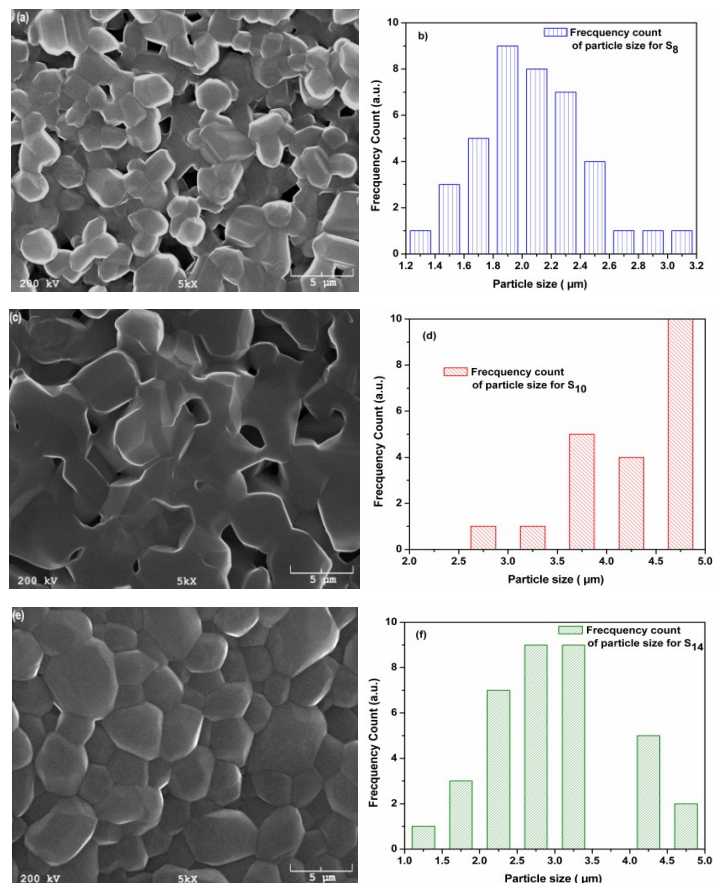


Fig 6 Imaginile SEM și distribuția dimensiunii granulelor:
 (a) imaginea SEM a probei S₈; (b) distribuția dimensiunii granulelor probei S₈;
 (c) imaginea SEM a probei S₁₀; (d) distribuția dimensiunii granulelor probei S₁₀;
 (e) imaginea SEM a probei S₁₄; (f) distribuția dimensiunii granulelor probei S₁₄

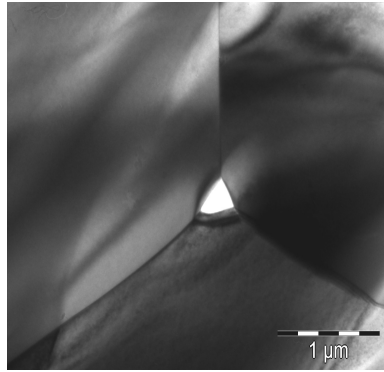


Fig. 7 Imaginea TEM a probei S₁₄

Caracteristicile electrice ale probelor selectate s-au determinat prin spectroscopia de impedanță (Fig. 8). În condițiile experimentale spectrul de impedanță al probei S₁₀ prezintă doar un semicerc, iar razele semicercului devin mai mici cu creșterea temperaturii. Pentru proba S₁₀ la temperatura camerei s-a realizat un circuit care include trei contribuții diferite la impedanța totală: limita particulelor, corpul ceramic și contactul electrozilor (Fig.8b). Toate probele investigate au prezentat comportament semiconductor de tip-n.

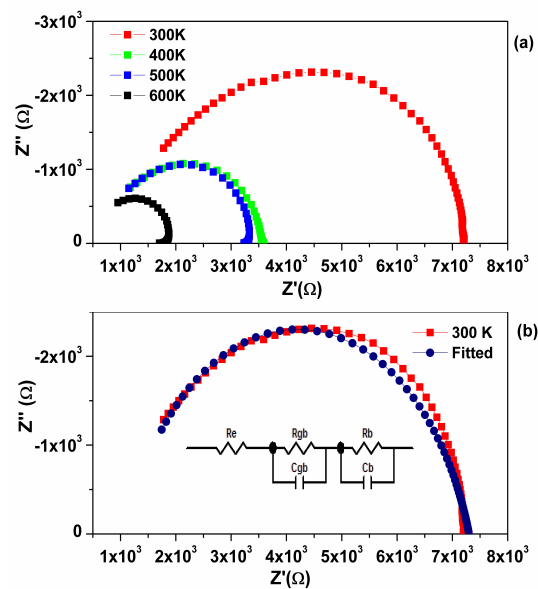


Fig. 8 Spectrul complex de impedanță al probei S₁₀ la 27 °C, 127 °C, 227 °C și 327 °C (a); Spectrul complex de impedanță pentru proba S₁₀ la 27 °C (b)

2.2. FILME NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE ZnO OBȚINUTE PRIN METODA SOL-GEL

2.2.1. Obținerea de filme în sistemul ZnO-SnO₂ prin metoda sol-gel [13, 14]

În cadrul tezei s-au obținut prin metoda sol-gel filme cu raportul atomic Sn/Zn de 1:1 și 1:2 și filme Zn_{1-x}Sn_xO_{2-x} (unde x=0; 0.025; 0.975; 1). Soluțiile preparate au fost agitate la 50°C timp de 120 min și lăsate 24 de ore la temperatura camerei înaintea depunerii prin imersie pe substraturi de sticlă și de siliciu. Condițiile de depunere au fost: viteza de retragere 5cm/min, temperatura de retragere 20°C și numărul de depuneri 1-4 (pentru filmele cu raportul atomic Sn/Zn de 1:1 și 1:2) și 5-10 straturi (pentru filmele Zn_{1-x}Sn_xO_{2-x}). Pe baza rezultatelor ATD/TG a gelurilor rezultate prin gelifierea soluțiilor preparate, filmele obținute au fost tratate termic la 500°C, 5 min după fiecare depunere, iar tratamentul termic final s-a făcut de asemenea la 500°C dar o oră. Filmele obținute în condițiile menționate anterior prezintă o bună aderență (fără exfolieri), sunt continue, omogene și prezintă o rugozitate foarte redusă.

Filmele au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic, precum și al proprietăților optice și electrice.

Prin difracție de raze X s-a pus în evidență cristalizarea incipientă a ambilor compuși binari ZnSnO₃ și Zn₂SnO₄ (Fig. 9 și 10).

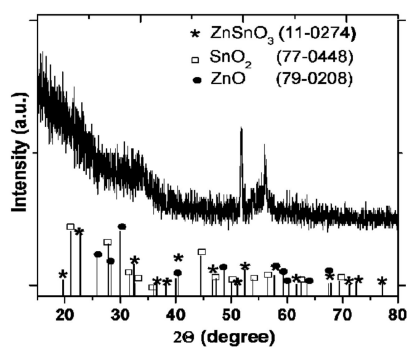


Fig.9 Diffractograma filmului Zn-Sn-O cu raportul Zn/Sn 1:1, depus pe substrat de Si

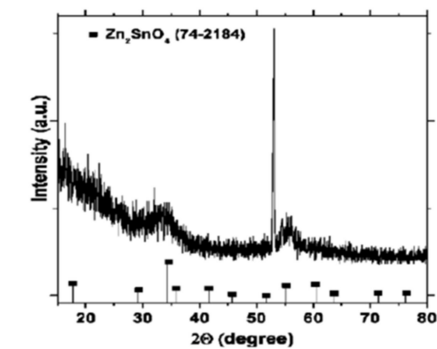


Fig. 10 Diffractograma XRD a filmului cu raportul Zn/Sn 2:1, depus pe substrat de Si

Formarea $ZnSnO_3$ în cazul filmelor tratate termic la $500\text{ }^\circ\text{C}$, o oră, confirmă datele de literatură care indică faptul că acest compus poate fi obținut doar utilizând metode neconvenționale de sinteză și stabilitatea lui termică este scăzută (sub $600\text{ }^\circ\text{C}$).

În cazul filmelor de ZnO dopat cu Sn și a celor de SnO_2 dopat cu Zn se observă numai prezența liniilor de difracție specifice oxidului nedopat (Fig.11 și 12)

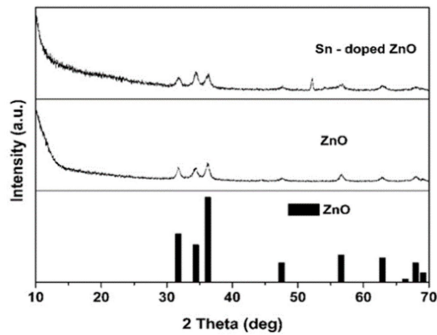


Fig.11 Difractogramele filmelor de ZnO și ZnO dopat cu SnO_2

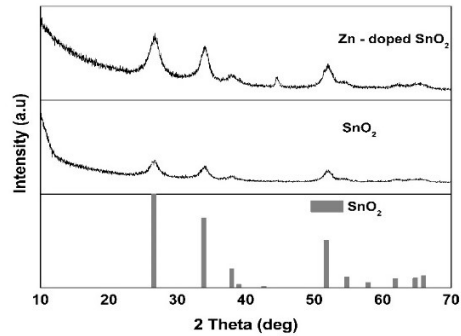


Fig.12 Difractogramele filmelor SnO_2 și SnO_2 dopat cu Zn

Pe baza analizelor de spectroelipsometrie s-au obținut indicii de refracție (n) prezentați în Fig. 13 și 14 pentru filmele depuse pe substrat de sticlă (5 respectiv 10 straturi). S-a putut observa că indicii de refracție cresc prin doparea cu Sn a ZnO și a SnO_2 cu Zn.

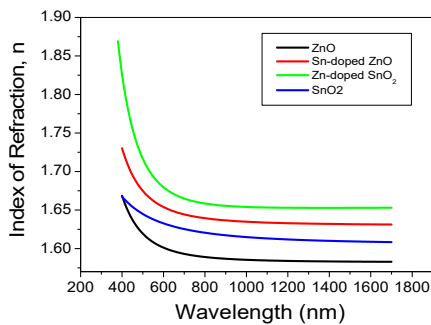


Fig. 13 Dispersia indicilor de refracție pentru filmele TCO cu 5 straturi depuse pe sticlă

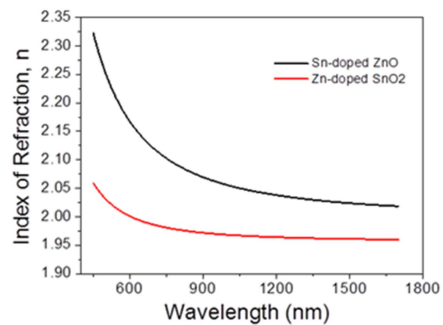


Fig. 14 Dispersia indicilor de refracție pentru filmele TCO cu 10 straturi depuse pe sticlă

În funcție de structura policristalină a filmelor (wurtzită sau rutil) coeficientul de transmisie a fost cuprins între 60-70%, în conformitate cu datele de literatură [14].

2.2.2. Filme nanostructurate în sistemul ZnO-Al₂O₃ obținute prin metoda sol-gel [15]

În cadrul sistemului ZnO-Al₂O₃ s-au obținut prin metoda sol-gel, filme mono și multistrat de ZnO dopat cu Al (cu un conținut de 0,5-5,0 % Al) utilizând acetat de zinc dihidratat ca sursă de zinc și azotat de aluminiu sau izopropoxid de aluminiu, ca sursă de aluminiu.

Filmele obținute după cinci depuneri nu prezintă fisuri și exfolieri iar valorile de rugozitate determinate prin AFM sunt de cca. 2 nm. Sunt policristaline cu o structură de tip wurtzite. Dimensiunea cristalitelor calculată din datele de difracție de raze X este de aproximativ 20 nm.

Filmele de ZnO și ZnO dopat cu Al obținute în cadrul tezei, prezintă rezistivități electrice ridicate pentru aplicații ca TCO, dar pot fi de interes pentru utilizări ca rezonatori acustici (FBAR).

2.2.3. Filme oxidice trnSPARENT conductive pe bază de ZnO cu conducție controlată [5]

S-au obținut prin metoda sol-gel filme de ZnO dopat cu (Sn, Li, Li-Ni), aderente și continue depuse pe substraturi de sticlă și de Si, cu proprietăți de conductori oxidici trSPARENTI (TCO).

Parametrii optici, electrici, structurali și morfologici ai filmelor studiate depind de compoziția chimică a soluțiilor, de numărul de depuneri și de tipul de substrat.

S-a constatat că toate filmele investigate prin XRD au o structură policristalină de tip wurtzite (Fig. 15). Modificarea parametrilor de rețea indică faptul că ionii dopanți care substituie ionii de Zn au fost încorporați în rețeaua ZnO, rezultatul fiind confirmat prin măsurători de fluorescență de raze X (XRF) și spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS).

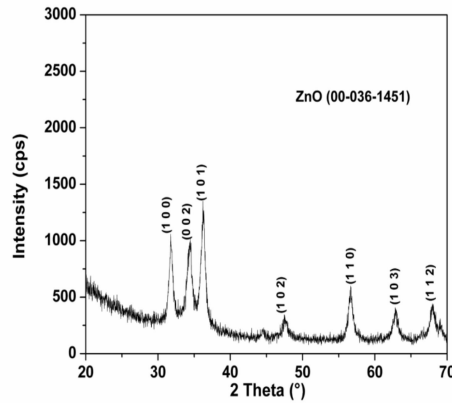


Fig. 15 Difractograma XRD a filmului ZO_{S-10}

Morfologia filmului ZnO dopat cu Li (LZO_{S-5}) la scală micro (fig.14 partea stîngă sus) este similară cu cea a filmului ZnO nedopat (ZO_{S-5}), cu porozitate superficială între particule și dimensiuni ale particulelor la scală nano. Dimensiunile particulelor și porilor sunt de aproximativ 10 nm la exterior (Fig.16 partea stîngă jos) și semnificativ mai grosiere de aproximativ 30 nm, în interiorul filmelor așa cum se prezintă în imaginile în secțiune transversală, Fig.14 dreapta.

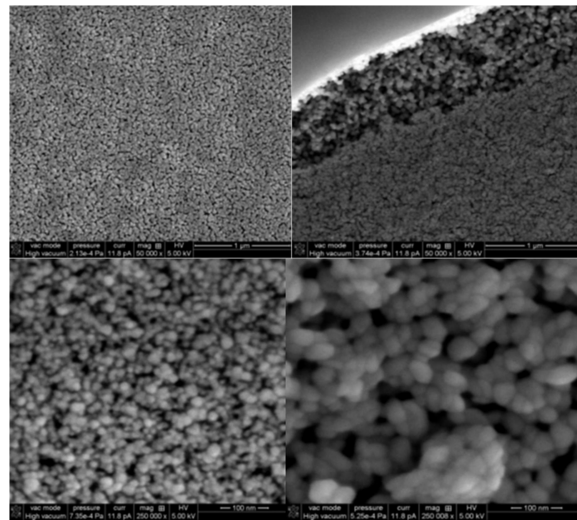


Fig.16 Micrografiile SEM prezintă microstructura tipică a filmelor de ZnO nedopat (stînga sus) morfologia suprafeței prezintă porozitate la scală micro, (dreapta sus) în secțiune transversală, microstructura internă a filmelor poroase, (stînga jos) detaliul suprafeței exterioare prezintă dimensiunea particulelor și porozitatea dintre particule, și (dreapta jos) detaliul microstructurii interne a filmului

Analizele EDX au detectat doar Zn și O în filme, corespunzătoare compoziției ZnO, Li fiind în afara ariei de detecție a EDX, așa cum ilustrează spectrul din Figura 17.

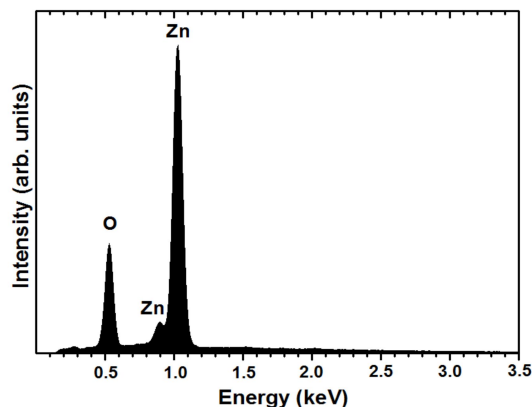


Fig. 17 Spectrul EDX al filmului ZnO

Caracterizări electrice. Filmele subțiri de ZnO dopate și nedopate au fost investigate electric prin măsurători Hall cu scopul de a determina tipul de conducție, rezistivitatea (ρ), concentrația purtătorilor (N_D), mobilitatea (μ) și măsurătorile Seebeck pentru a stabili tipul de conductivitate și coeficienții Seebeck (α). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabel 3 Proprietățile electrice ale probelor studiate

Proba	Tipul de conducție	N_D (cm^{-3})	ρ (Ωcm)	μ (cm^2/Vs)	α ($\mu\text{V}/\text{K}$)
ZO_{G-5}	n	5.48×10^{14}	4340	2.6	-
TZO_{G-10}	n	1.48×10^{17}	129	0.33	-
LZO_{G-5}	n	1.04×10^{15}	3550	1.7	-
LZO_{S-5}	p	1.83×10^{16}	234	145	+188
$LNZO_{G-5}$	n/p	3.28×10^{14}	2100	9.1	+135
$LNZO_{S-5}$	p	6.75×10^{16}	2.41	38.6	+186
$LNZO_{G-10}$	p	8.69×10^{14}	1840	3.9	+169

Evaluarea comparativă a proprietăților electrice a filmelor studiate a condus la concluzia că ZnO nedopat ca și ZnO dopat cu Sn prezintă conductivitate de tip-n. Filmele de ZnO dopate cu Li prezintă comportament semiconductor de tip-n sau de tip-p în funcție de tipul de substrat. Co-doparea ZnO cu cei doi cationi (Li și Ni) duce la formarea filmelor cu conductivitate de tip-p indiferent de tipul de substrat utilizat (sticlă sau Si/SiO_x). Prin măsurători Hall și Seebeck pe

ambele substraturi, de sticlă și Si, s-a stabilit că, conductivitatea de tip **p** s-a menținut chiar și după 4 luni de stocare.

3. PULBERI NANOSTRUCTURATE DE ZnO OBȚINUTE DIN SOLUȚII APOASE [6]

În cazul obținerii de **materiale nanostructurate de ZnO în soluții apoase**, s-au sintetizat geluri și precipitate din soluții apoase în sistemul $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (ZAH) - $(CH_2)_6N_4$ (HMTA), cu rapoarte molare de 4:1 sau 2:1.

În cazul tratamentului hidrotermal al soluției $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (ZAH)- $(CH_2)_6N_4$ (HMTA) cu raport molar 2:1 la 90 °C timp de 12 ore s-au obținut nanoroduri de ZnO cu un grad de cristalinitate mai ridicat decât cel al pulberii.

Probele au fost caracterizate prin difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu și microscopie electronică de baleiaj.

Prin difracție de raze X s-a pus în evidență prezența fazei pure de ZnO cu structură de wurtzite hexagonal în concordanță cu fișa JCPDS card Nr.00-36-1451 (Fig. 18).

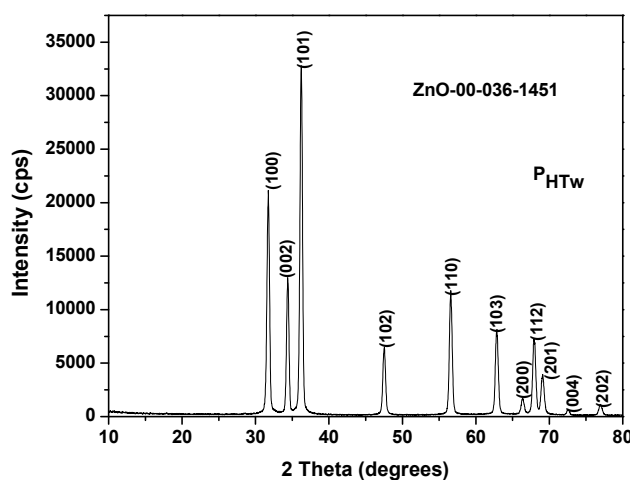


Fig. 18 Difractograma XRD pentru proba P_{HTw}

Prin metoda hidrotermală, în condițiile proprii experimentale (cu un conținut scăzut de HMTA), s-a obținut pulberea de ZnO cu aspect de nanoroduri cu fațete hexagonale orientate de-a lungul axei-c (Fig.19).

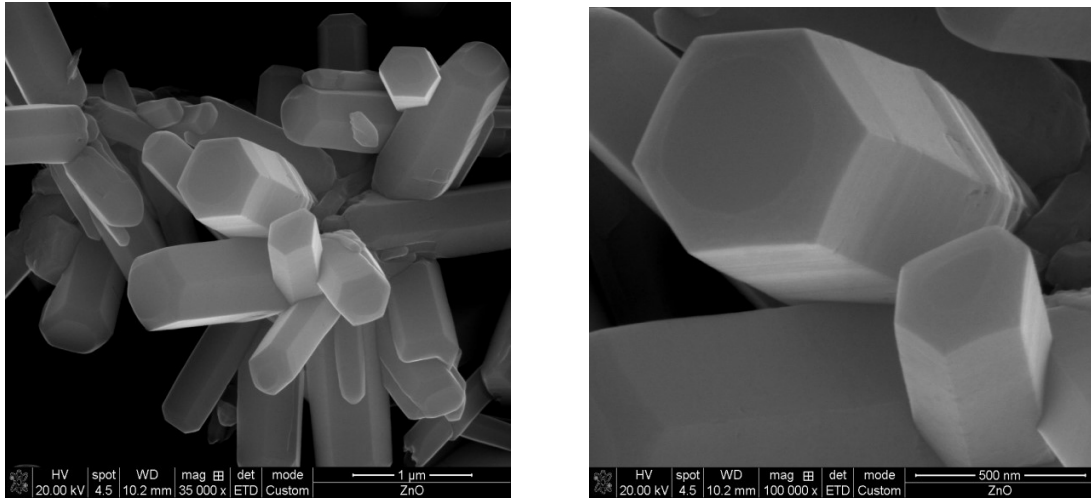


Fig. 19. Imaginile SEM pentru proba P_{HTw}

4. CONCLUZII GENERALE

În cadrul tezei de doctorat s-a urmărit obținerea de combinații oxidice ale unor elemente nd^{10} , cu proprietăți electrice și optice speciale. Dintre elementele nd^{10} a fost abordat studiul Zn și Sn ca oxizi simpli sau în sisteme oxidice policomponente de tip: ZnO-SnO₂, ZnO-Al₂O₃, ZnO dopat cu Li, Ni.

În cazul sistemului binar ZnO-SnO₂ s-a efectuat un studiu sistematic asupra formării fazelor pe întreg domeniul compozițional în intervalul de temperatură 500-1500 °C.

Probele investigate au fost preparate prin reacție în fază solidă.

Structura, morfologia și proprietățile electrice ale probelor tratate termic care aparțin sistemului ZnO-SnO₂ au fost investigate prin măsurători de difracție de raze X și spectroscopie în infraroșu, în sistemul studiat s-a format doar compusul binar Zn₂SnO₄.

Formarea compusului Zn₂SnO₄ cu structură de tip spinel invers a fost pusă în evidență în toate probele începând cu temperatura de 900 °C. În condițiile experimentale utilizate nu s-a observat formarea compusului ZnSnO₃.

Pe baza rezultatelor structurale s-a încercat trasarea diagramei de echilibru termic fazal a sistemului ZnO-SnO₂ în domeniul subsolidus. Prezența compusului Zn₂SnO₄ divide sistemul în două domenii subsolidus: SnO₂-Zn₂SnO₄ și Zn₂SnO₄-ZnO.

Prin măsurători de spectroscopie de impedanță s-a stabilit că toate probele investigate prezintă un comportament de semiconductor de tip **n**.

În cadrul aceluiași sistem oxidic s-a studiat, de asemenea, obținerea de filme depuse pe substraturi de sticlă și de siliciu monocristal prin imersie, din soluții preparate prin metoda sol-gel, a căror compoziție a fost similară cu cea a compușilor binari din sistem (Zn_2SnO_4 și $ZnSnO_3$) sau a oxizilor componenți dopați (ZnO dopat cu Sn și SnO_2 dopat cu Zn).

Filmele tratate termic la $500\text{ }^\circ\text{C}$, o oră au pus în evidență formarea ambilor compuși definiți din sistem (Zn_2SnO_4 și $ZnSnO_3$). În acest fel s-au confirmat datele de literatură care indică faptul că formarea compusului $ZnSnO_3$ are loc doar utilizând metode neconvenționale de sinteză și stabilitatea lui termică este scăzută (sub $600\text{ }^\circ\text{C}$).

În cadrul sistemului $ZnO-Al_2O_3$ s-au obținut prin metoda sol-gel, filme mono și multistrat de ZnO dopat cu Al (cu un conținut de 0,5-5,0 % Al) utilizând acetat de zinc dihidratat ca sursă de zinc și azotat de aluminiu sau izopropoxid de aluminiu, ca sursă de aluminiu.

Filmele de ZnO și ZnO dopat cu Al obținute în cadrul tezei, prezintă rezistivități electrice ridicate pentru aplicații ca TCO, dar pot fi de interes pentru utilizări ca rezonatori acustici (FBAR).

Filmele de ZnO dopate cu Li și codopate cu Li, Ni au o bună transmitanță (70-90%) din domeniul vizibil până aproape de infraroșu. Prin co-doparea ZnO cu Li și Ni s-a pus în evidență comportamentul semiconductor de tip **p** (prin măsurători Hall și Seebeck) pe ambele substraturi de sticlă și Si, care s-a menținut chiar și după 4 luni de stocare.

În cazul obținerii de materiale **nanestructurate de ZnO în soluții apoase**, s-au sintetizat geluri și precipitate din soluții apoase în sistemul $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (ZAH) - $(CH_2)_6N_4$ (HMTA), cu rapoarte molar de 4:1 sau 2:1.

În cazul tratamentului hidrotermal al soluției $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (ZAH) - $(CH_2)_6N_4$ (HMTA) cu raport molar 2:1 la 90°C timp de 12 ore, s-au obținut nanoroduri de ZnO cu un grad de cristalinitate mai ridicat decât al pulberilor.

Bibliografie selectivă:

- [1]. H. Gao, G. Fang, M. Wang, N. Liu, L. Yuan, C. Li, L. Ai, J. Zhang, C. Zhou, S. Wu, X. Zhao, *Mater. Res. Bull.*, 43, 3345-3351, **2008**
- [2]. P. Uthirakumar, J.H.Kang, S.Senthilarasu, C.-H.Hong *Physica E*, , 43, 1746-1750, **2011**

- [3]. L.-Y. Yang, S.-Y. Dong, J.-H. Sun, J.-L. Feng, Q.-H. Wu, S.-P. Sun, *J. Hazardous Mat.*, **179**, 438-443, **2010**
- [4]. M.C. Roco, *J. Nanopart. Res.*, **1**, 435, **1999**.
- [5]. M. Zaharescu, S. Mihaiu, **A. Toader**, I. Atkinson, J. Calderon-Moreno, M. Anastasescu, M. Nicolescu, M. Duta, M. Gartner, K. Vojisavljevic, B. Malic, V.A. Ivanov, E.P. Zaretskaya, *Thin Solid Films* **571**, 727–734, **2014**.
- [6]. S. Mihaiu, O. C. Mocioiu, **A. Toader**, I. Atkinson, J. Pandele Cușu, C. Munteanu, M. Zaharescu, *Rev. Roum. Chim.*, **2013**.
- [7]. S. Mihaiu, I. Atkinson, O. Mocioiu, **A. Toader**, E. Tenea, M. Zaharescu, *Rev. Roum. Chim.* **56**, 465-469, **2011**.
- [8]. S. Mihaiu, **A. Toader**, I. Atkinson, O. C. Mocioiu, C. Hornoiu, V. S. Teodorescu, M. Zaharescu, *Ceram. Int.*, **41**, 4936-4945, **2015**.
- [9]. Y.S. Shen and T. Zhang, *Sens. Actuators B Chem.*, **12**, 5, **1993**.
- [10]. D. Kovacheva and K. Petrov, *Solid State Ionics*, **109**, 327, **1998**.
- [11]. J. Fayat and M.S. Castro, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1585, **2003**.
- [12]. W. Cun, X.M. Wang, J. C. Zhao, B. X. Mai, G.Y. Sheng, P. A. Peng, J. M. Fu, *J. Mater. Sci.*, **37**, 2989-2996, **2002**.
- [13]. **A. Toader**, S. Mihaiu, M. Voicescu, M. Anastasescu, H. Stroescu, M. Nicolescu, I. Atkinson, M. Gartner, M. Zaharescu, *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VI*, edited by Paul Schiopu, Razvan Tamas, Proc. of SPIE Vol. 8411, **2012**
- [14]. S. Mihaiu, I. Atkinson, M. Anastasescu, **A. Toader**, M. Voicescu, M. Zaharescu, *Rev. Roum. Chim.*, **57**(4-5), 477-490, **2012**.
- [15]. M.S. Mihaiu, **A. Toader**, M. Anastasescu, M. Gabor, T. Petrisor jr., M. Stoica, M. Zaharescu, *Proc. Appl. Ceram.*, **3**, 79-84, **2009**.