

Academia Română
Institutul de Chimie Fizică “Ilie Murgulescu”

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CORELAȚII STRUCTURĂ – PROPRIETĂȚI FIZICO – CHIMICE ÎN SEMICONDUCTORI OXIDICI CU APLICAȚII OPTICE, SENZORISTICE ȘI MAGNETICE

Conducător științific:
Dr. MĂRIUCA GARTNER

Doctorand:
MYRELLA IZABELLA DASCĂLU

București
2016

CUPRINS

PARTEA I CONSIDERAȚII TEORETICE.....	5
1. Introducere.....	6
1.1 Oxizi metalici semiconductori: structură și proprietăți.....	7
1.2 Aplicații optice, senzoristice și magnetice ale semiconductoarelor oxidice.....	10
1.3 Scopul și obiectivele tezei.....	11
1.4 Structura tezei	12
2. Metode de sinteză și metode de caracterizare a sistemelor oxidice.....	13
2.1 Metoda sol – gel.....	13
2.1 Metoda r.f. sputtering.....	14
2.3 Difrakție de raze X (XRD).....	16
2.4 Adsorbție/desorbție de azot (BET)	17
2.5 Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și Spectroscopia de radiație X prin dispersie în energie (EDX).....	19
2.6 Microscopie de forță atomică (AFM)	20
2.7 Spectroscopie de fotoelectroni de raze X (XPS)	21
2.8 Spectroscopie UV – Vis.....	23
2.9 Spectroscopie elipsometrică (SE)	24
2.10 Măsuratori magnetice (VSM)	25
2.11 Spectroscopie de impedanță (IS)	27
PARTEA a II-a REZULTATE EXPERIMENTALE	29
3. Sistemul SnO ₂ – TiO ₂ modificat cu Zn și Pr - filme și pulberi oxidice.....	30
3.1 Sinteza filmelor și a pulberilor oxidice de SnO ₂ – TiO ₂ modificat cu Zn și Pr.....	30
3.2 Caracterizarea filmelor de tip SnO ₂ – TiO ₂ modificat cu Zn și Pr	31
3.2.1 Caracterizare structurală (XRD)	31
3.2.2 Caracterizare morfologică (SEM).....	33
3.2.3 Caracterizare chimică (XPS).....	33
3.2.4 Caracterizare electrică (Spectroscopie de impedanță - IS)	35
3.3 Caracterizarea pulberilor oxidice de tip SnO ₂ – TiO ₂ modificat cu Zn și Pr.....	37
3.3.1 Caracterizare structurală (XRD)	37
3.3.2 Adsorbție/desorbție de azot (BET)	39
3.3.3 Caracterizare morfologică (SEM) și analiza elementară (EDX)	40
3.3.4 Caracterizare chimică (XPS).....	43
3.3.5 Caracterizare electrică (Spectroscopie de impedanță - IS)	45
3.4 Concluzii parțiale.....	50

4. Sistemul SnO ₂ modificat cu Zn și Fe - filme și pulberi oxidice	51
4.1 Sinteza filmelor și a pulberilor oxidice pe bază de SnO ₂ modificat cu Zn și Fe	51
4.2 Caracterizarea filmelor de tip SnO ₂ modificat cu Zn și Fe.....	52
4.2.1 Caracterizare structurală (XRD)	52
4.2.2 Caracterizare morfologică (SEM) și analiza elementară (EDX)	53
4.2.3 Caracterizare chimică (XPS).....	55
4.2.4 Caracterizare optică (UV - Vis)	56
4.2.5 Caracterizare electrică.....	58
4.3 Caracterizarea pulberilor oxidice ale sistemului SnO ₂ modificat cu Zn și Fe	60
4.3.1 Caracterizare structurală (XRD)	60
4.3.2 Caracterizare morfologică (SEM) și analiza elementară (EDX)	61
4.3.3 Caracterizare chimică (XPS).....	63
4.3.4 Adsorbție/desorbție de azot (BET)	65
4.3.5 Caracterizare optică (UV - Vis)	66
4.3.6 Caracterizare magnetică (VSM).....	68
4.3.7 Caracterizare electrică (Spectroscopie de impedanță - IS)	69
4.4 Concluzii parțiale.....	76
5. Sistemul TiO ₂ – ZnO - filme.....	77
5.1 Sinteza filmelor pe bază de TiO ₂ – ZnO	77
5.2 Caracterizarea filmelor pe bază de TiO ₂ – ZnO	78
5.2.1 Caracterizare structurală (XRD)	78
5.2.2 Caracterizare morfologică (SEM).....	79
5.2.3 Caracterizare chimică (XPS).....	80
5.2.4 Caracterizare optică (Spectroscopie elipsometrică - SE).....	82
5.2.5 Caracterizare electrică (Spectroscopie de impedanță - IS)	86
5.3 Concluzii parțiale.....	88
6. Sistemul ZnO modificat cu Ti și Fe - filme și pulberi oxidice	90
6.1 Sinteza filmelor și a pulberilor oxidice de tip ZnO modificat cu Ti și Fe	90
6.2 Caracterizarea filmelor pe bază de ZnO modificat cu Ti și Fe	91
6.2.1 Caracterizare structurală (XRD)	91
6.2.2 Caracterizare morfologică (SEM).....	92
6.2.3 Caracterizare chimică (XPS).....	93
6.2.4 Caracterizare optică (UV - Vis)	94
6.3 Caracterizarea pulberilor oxidice de tip ZnO modificat cu Ti și Fe	96
6.3.1 Caracterizare structurală (XRD)	96

6.3.2 Adsorbție/desorbție de azot (BET)	97
6.3.3 Caracterizare morfologică (SEM)	99
6.3.4 Caracterizare chimică (XPS)	101
6.3.5 Caracterizare optică (UV - Vis)	103
6.3.6 Caracterizare magnetică (VSM)	105
6.3.7 Caracterizare electrică (Spectroscopie de impedanță - IS)	106
6.4 Concluzii parțiale	112
7 Semiconductori oxidici transparenți (TCO)	114
7.1 Analiza comparativă între filmele ITO depuse chimic și fizic	114
7.1.1 Sinteza filmelor de ITO	114
7.1.2 Caracterizarea filmelor de ITO	115
7.1.3 Concluzii parțiale	118
7.2 Sistemul TiO ₂ dopat cu Nb pentru aplicații ca senzor de CO	118
7.2.1 Sinteza filmelor de TiO ₂ dopat cu Nb	118
7.2.2 Caracterizare structurală (XRD)	119
7.2.3 Caracterizare morfologică (SEM și AFM)	120
7.2.4 Caracterizare chimică (XPS)	122
7.2.5 Caracterizare electrică	123
7.2.6 Concluzii parțiale	124
8. Concluzii finale, contribuții originale și cercetări viitoare, diseminarea rezultatelor	125
8.1 Concluzii finale	125
8.2 Contribuții originale și cercetări viitoare	129
8.3 Diseminarea rezultatelor	129
Bibliografie	133
Listă abrevieri	139
Cuvinte cheie: semiconductori oxidici, SnO ₂ , ZnO, TiO ₂ , ITO, Fe ₂ O ₃ , sol – gel, r. f. sputtering, aplicații optice, senzoristice, magnetice	139

1. INTRODUCERE

De-a lungul ultimelor decenii studiile materialelor la scară nanometrică au înregistrat progrese majore în domeniul tehnicilor de sinteză și caracterizare ceea ce a condus la o mare expansiune în nanoștiință. Semiconductorii oxidici cu dimensiuni nanometrice au un mare potențial ca materiale de bază în aplicații performante și moderne.

În ultima perioadă s-au raportat multe lucrări științifice referitoare la combinația SnO_2 , ZnO și TiO_2 , cu scopul de a obține materiale cu proprietăți structurale, optice, electrice, magnetice și senzoristice îmbunătățite în comparație cu materialele simple.

Obiectivele acestei teze au constat din:

A. Studiul proprietăților fizico-chimice ale sistemelor enumerate mai sus

- Realizarea și caracterizarea filmelor de TiO_2 - ZnO și stabilirea corelațiilor proprietăților optice și electrice cu structura, morfologia și chimia suprafeței.
- Obținerea și caracterizarea filmelor și a pulberilor oxidice de ZnO modificat cu Ti și Fe pentru aplicații optoelectrice și de senzor de gaz.

B. Obținerea unor noi combinații oxidice cu structuri nanometrice:

- Sinteza și caracterizarea filmelor și a pulberilor oxidice de tipul SnO_2 - TiO_2 modificat cu Zn și Pr cu aplicații de tip senzor de gaz.
- Studiul efectului Fe asupra structurii, morfologiei, chimiei suprafeței și a proprietăților electrice și magnetice ale filmelor și pulberilor oxidice pe bază de SnO_2 modificat cu Zn și Fe.

C. Studii suplimentare pe materiale TCO cu aplicații în senzori de gaze

- Efectuarea unei analize comparative a filmelor de ITO depuse prin metode chimice (sol – gel) și fizice (r.f. sputtering).
- Caracterizarea electrică, microstructurală, cât și caracterizarea chimică a suprafeței filmelor de TiO_2 dopat cu Nb pentru aplicații de tip senzor de CO.

Teza de doctorat este compusă din două părți: partea introductivă ce cuprinde studii de literatură și partea experimentală ce evidențiază contribuțiile originale aduse.

În **Capitolul 1** sunt prezentate câteva considerații generale cu privire la stadiul actual al cunoașterii în domeniul semiconductorilor oxidici, prezentându-se cu precădere proprietățile specifice și aplicabilitatea oxizilor studiați.

În **Capitolul 2** sunt descrise succint metodele de preparare și metodele de caracterizare ale sistemelor utilizate în teză. Ca tehnici de investigare a materialelor studiate s-au folosit: difracția de raze X (**XRD**), microscopia electronică de baleiaj (**SEM**), spectroscopia de raze X prin dispersie în energie (**EDX**), adsorbție/desorbție de N₂ (**BET**), microscopia de forță atomică (**AFM**), spectroscopia de fotoelectroni de raze X (**XPS**), spectroelipsometria (**SE**), spectroscopia UV-Vis, măsurători magnetice (**VSM**) și spectroscopia de impedanță (**IS**). Tot în acest capitol sunt înfațișate scopul și obiectivele prezentei teze.

Rezultatele experimentale au fost prezentate în Capitolele 3 – 7 după cum urmează:

- **Capitolul 3** - sistemul SnO₂ - TiO₂ modificat cu Zn și Pr (filme și pulberi),
- **Capitolul 4** - sistemul SnO₂ modificat cu Fe și Zn (filme și pulberi),
- **Capitolul 5** - sistemul TiO₂ – ZnO (filme).
- **Capitolul 6** - sistemul ZnO modificat cu Ti și Fe (filme și pulberi)
- **Capitolul 7** - studii suplimentare privind sol-gel ITO și TiO₂ dopat cu Nb pentru aplicații optice și senzoristice.

Capitolul 8 rezumă concluziile finale pe baza datelor experimentale fiind urmate de contribuțiile originale și de lista lucrărilor științifice. La finalul tezei sunt prezentate referințele și lista de abrevieri.

2. REZULTATE EXPERIMENTALE:

Sistemul SnO₂ - TiO₂ modificat cu Zn și Pr – filme și pulberi oxidice

În această teză s-au obținut filme și pulberi oxidice ale sistemului SnO₂ - TiO₂ modificat cu Zn și Pr (Sn:Ti:Zn:Pr conținut 60:20:15:5) în vederea realizării de noi materiale cu proprietăți îmbunătățite în comparație cu componentele separate ale oxizilor. S-au depus filme prin spin coating pe suport de sticlă, pornind de la geluri ale sistemului SnO₂ -TiO₂ modificat cu Zn și Pr obținute printr-o metodă sol-gel particularizată. Pulberile s-au obținut prin calcinare în aer la temperaturile de 600 și 800 °C .

XRD a evidențiat că filmele sunt amorfe cu o cristalizare ușoară a SnO₂. Proprietățile structurale pentru pulberile obținute la 600 °C au arătat numai prezența unei faze de SnO₂ - casiterit și a fazei de TiO₂ - anatas cu dimensiuni ale cristalitelor de 24 nm pentru casiterit și de 9 nm pentru anatas. Pentru pulberile calcinate la 800 °C faza anatas se transformă parțial în rutil, iar restul într-o fază de titanat de zinc și praseodim (tip crichtonit) (Fig. 1).

Dimensiunea cristalitelor este de 40 nm pentru casiterit, de 27 nm pentru rutil și de 28 nm pentru titanatul de zinc și praseodim.

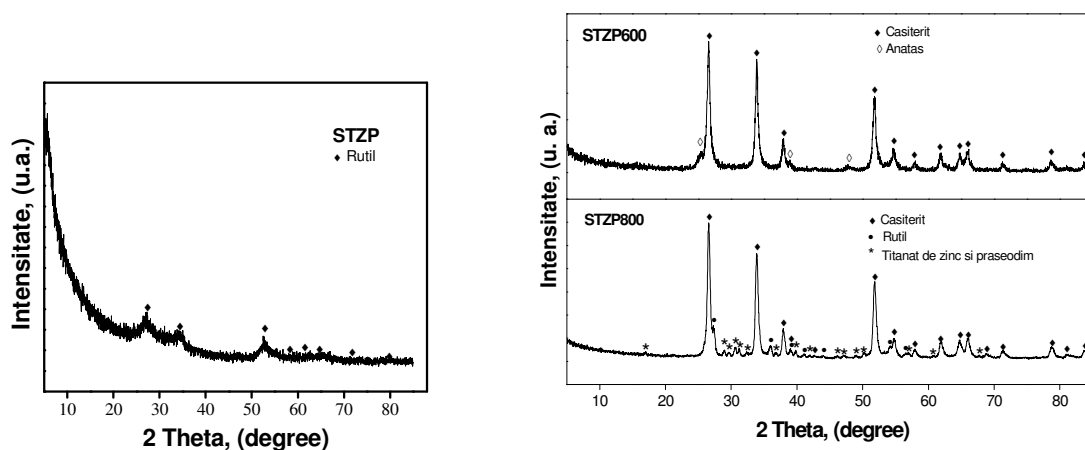


Fig. 1 Difractograme de raze X ale filmelor (sânga) și ale pulberilor (dreapta) STZP

Imaginile SEM au evidențiat formarea de filme dense și omogene (Fig. 2 stânga), precum și formarea de pulberi cu particule nanocristaline (Fig. 2 dreapta).

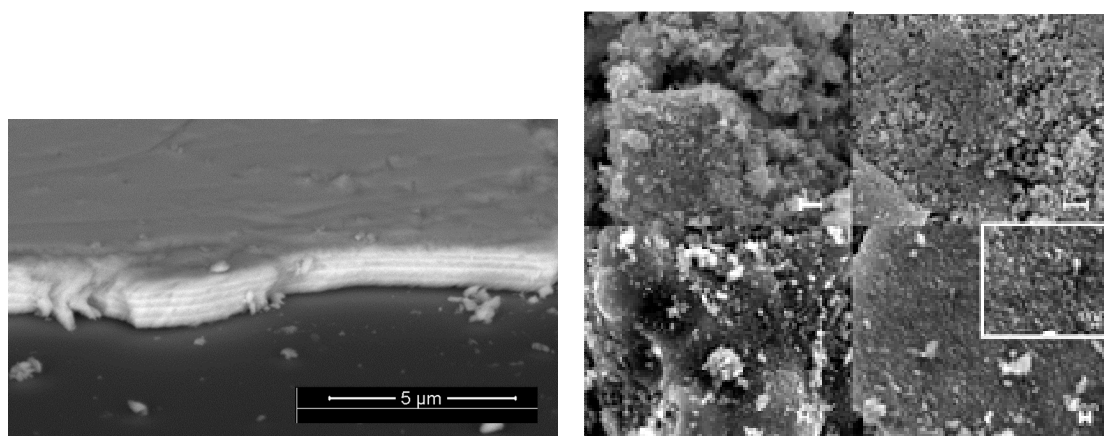


Fig. 2 Imagini SEM ale filmelor (sânga) și ale pulberilor (dreapta) STZP

Proprietățile de senzor de CO ale filmelor și pulberilor obținute au fost: timpul de recuperare totală în cazul filmelor pentru revenirea la rezistența inițială este de 25 minute, iar în cazul pulberilor este de aproximativ de 2 minute, după cum se poate observa în Fig. 3:

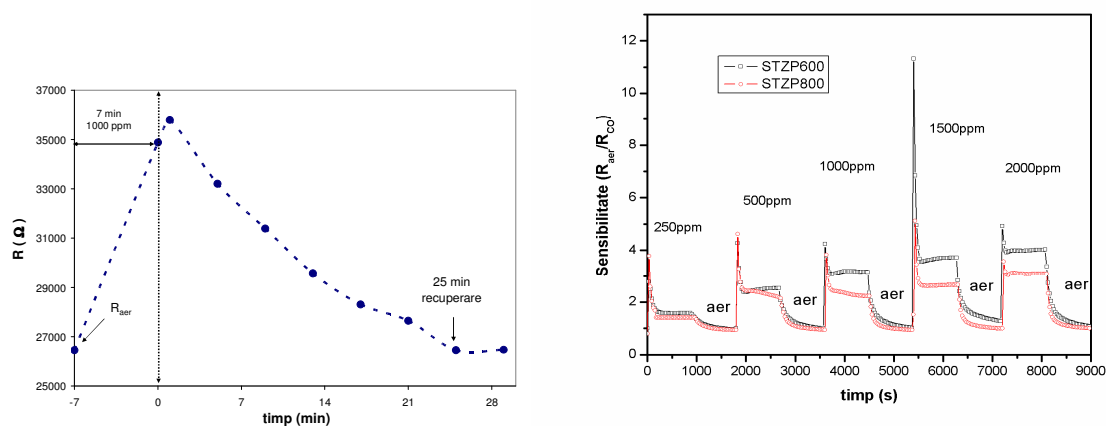


Fig. 3 Timpul de recuperare la diferite concentrații de CO ale filmelor (sânga) și ale pulberilor (dreapta) STZP

Cele mai promițătoare rezultate din punct de vedere al sensibilității, dar și al timpului de răspuns și recuperare s-au înregistrat pentru pulberile calcinate la temperatura de 600 °C, ceea ce recomandă acest material ca senzor de CO.

S-au stabilit următoarele corelații:

- Structura și porozitatea sunt influențate de temperatura tratamentului termic (la 800 °C se obține cel mai ridicat grad de cristalinitate și o scădere mare a suprafeței și volumului total al porilor).
- Proprietatea de senzor față de CO este influențată de morfologie prin intermediul porozității care afectează suprafața specifică.

Sistemul SnO_2 modificat cu Zn și Fe - filme și pulberi oxidice

În studiul de față s-a investigat sistemul SnO_2 modificat cu Zn și Fe (filme și pulberi) în vederea obținerii unui material promițător atât pentru senzori de gaze cât și pentru aplicații magnetice. În literatura de specialitate, în momentul actual există puține date referitoare la acest material compozit, așadar rezultatele prezentate în această teză sunt noi și originale.

Filmele și pulberile oxidice pe bază de SnO_2 modificat cu Zn și Fe (20 mol% Zn, 10 și 30 mol% Fe) au fost sintetizate prin metoda sol-gel.

Sensibilitatea senzorilor în atmosferă de CO este prezentată în Fig. 4:

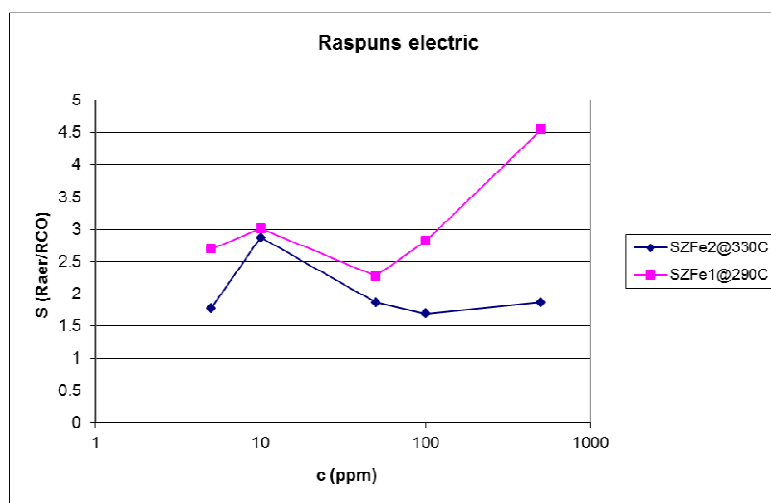


Fig. 4 Sensibilitatea la CO a SZFe1 și SZFe2

Dintre cele două filme, senzorul SZFe1 (cu mai puțin Fe în compoziție – 10 mol%) dă un răspuns mai bun la CO la concentrații mici, de 5 ppm și are o temperatură de lucru mai scăzută cu 40 de grade (290 °C) decât senzorul SZFe2 (330 °C), fapt ce constituie un avantaj economic. Recuperarea celor două filme este comparabilă, fiind completă după aproximativ 180 s, sensibilitatea revenind la linia de bază după fiecare injecție (Fig. 5).

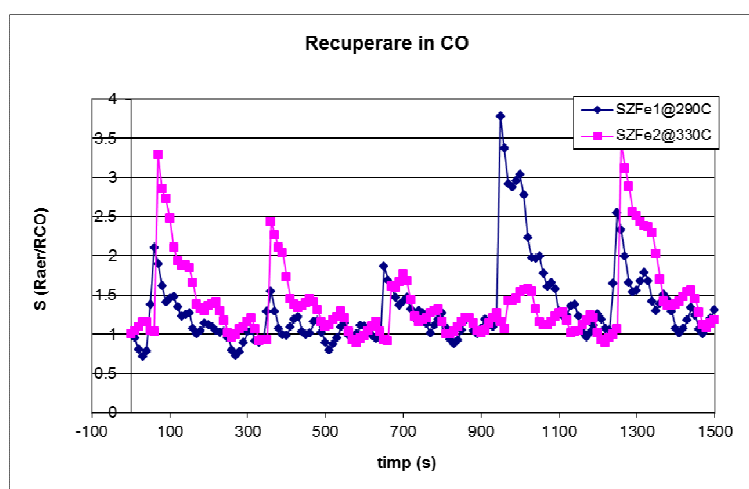


Fig. 5 Timpul de recuperare ai senzorilor SZFe1 și SZFe2

Ca urmare a rezultatelor favorabile ale senzorilor a fost determinată și selectivitatea acestora la temperatura de 290 °C și concentrație de 500 ppm. Pentru a testa selectivitatea senzorilor au fost utilizate gazele: CO, CH₄ și C₃H₈.

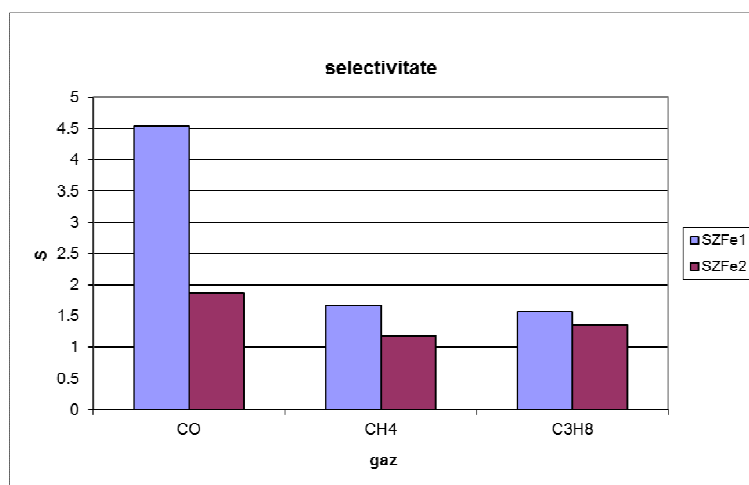


Fig. 6 Selectivitatea senzorilor SZFe1 și SZFe2

Se observă că senzorul SZFe1 este mai selectiv decât senzorul SZFe2. Răspunsul senzorului SZFe1 pentru CO este de trei ori mai mare decât în cazul metanului și al propanului (Fig. 6). Îmbunătățirea proprietăților electrice datorită procentului de Fe introdus în compoziție îl recomandă ca un material promițător pentru senzori de gaze.

Comportamentul magnetic al probelor studiate este prezentat în Fig. 7:

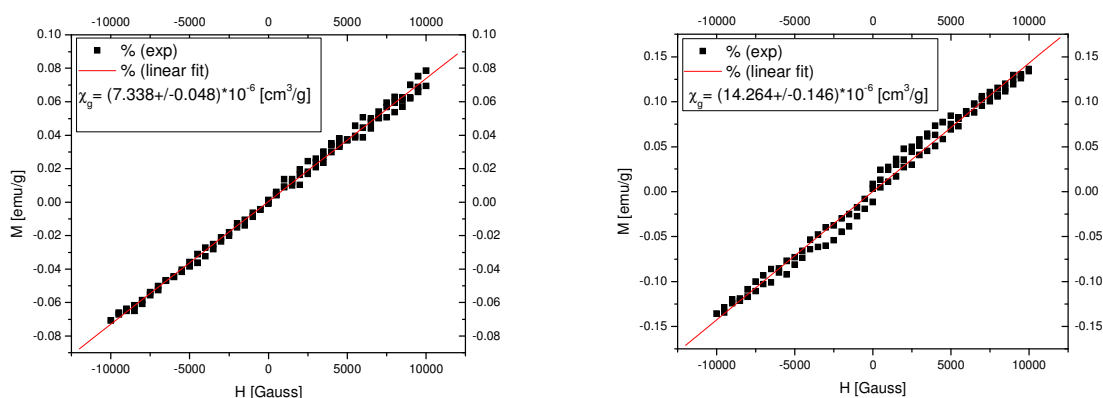


Fig. 7 Comportamentul magnetic al probelor SZFe1 (stânga) și SZFe2 (dreapta)

Formarea incipientă a ZnFe_2O_4 în proba SZFe1 poate fi vizualizată în Fig. 7 (stânga), confirmând rezultatele XRD obținute. Ponderea feritei de zinc este prea mică să se simtă, astfel încât magnetismul nu s-a manifestat, proba SZFe1 rămânând paramagnetică. În proba SZFe2 (Fig. 7 dreapta) sunt evidențiate abateri de la un comportament liniar în M vs. H . Magnetizarea probei SZFe2 este compusă dintr-o fază feromagnetică cu un comportament superparamagnetic și unul paramagnetic (Fig. 8).

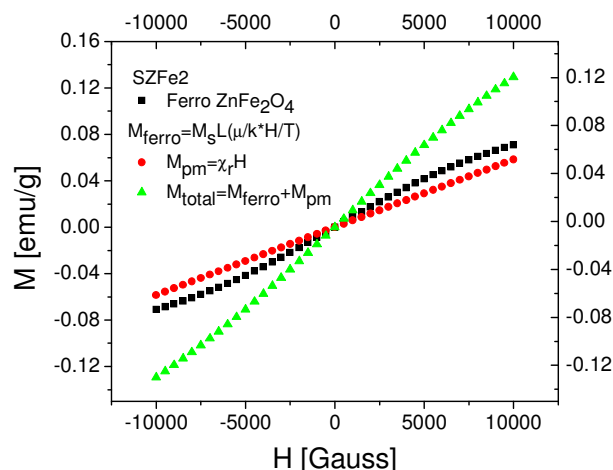


Fig. 8 Magnetizarea probei SZFe2: Fero, para și totalul contribuțiilor calculate

Metoda sol-gel s-a dovedit a fi o tehnică promițătoare pentru prepararea materialelor compozite care pot fi utilizate pentru obținerea senzorilor de CO și a materialelor magnetice moi.

S-au stabilit următoarele corelații:

- Proprietățile magnetice sunt influențate de creșterea conținutului de Fe (proba SZFe2 are un comportament superparamagnetic).
- Morfologia (uniformitate, omogenitate) influențează proprietățile de senzor.
- Proprietățile de senzor de CO depind de conținutul de Fe din matrice (senzorul SZFe1 are un răspuns mai bun).

Sistemul $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ – filme

S-au obținut filme prin spin coating, pornind de la geluri de tip $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ (40 mol% Zn și 20 mol% Zn) sintetizate prin metoda sol-gel. Filmele au fost depuse pe suporturi de sticlă.

S-a realizat o caracterizare electrică complexă a filmelor $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$, avându-se în vedere aplicațiile optoelectrice și de senzori de gaze:

Structura cristalină a fost evidențiată prin difracție de raze X și confirmă că filmele prezintă o cristalizare a TiO_2 sub formă de anatas; alte faze ale ZnO sau a combinațiilor TiO_2 -ZnO nefiind indentificate. Filmele au fost uniforme, omogene și poroase cu grosimi de ordinul micronilor. Chimia suprafeței evaluată prin XPS a evidențiat prezența tuturor elementelor pe suprafață cu stările de oxidare: Ti^{4+} și Zn^{2+} . Stoichiometria experimentală este în acord cu rezultatele XRD. Transmisia mare obținută pe aceste probe (în jur de 80%) le face atractive pentru aplicații optice

Proprietățile senzitive ale filmelor obținute au fost evaluate pentru mediu reducător de CO (în aer). Creșterea conținutului de Ti scade temperatura la care semiconductorul tip p este transformat în tip n (Fig. 9).

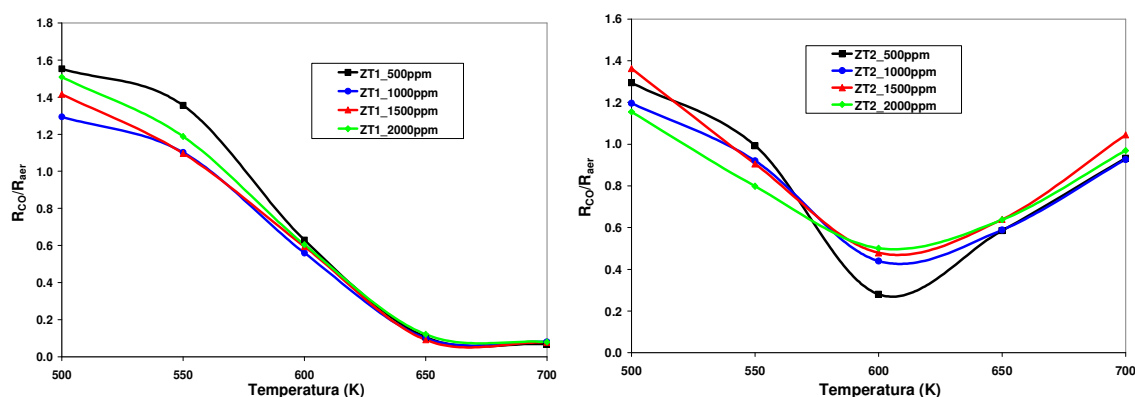


Fig. 9 Sensibilitatea filmelor ZT1(stânga) și ZT2 (dreapta) la diferite concentrații de CO în aer

Sistemul ZnO modificat cu Ti și Fe – filme și pulberi oxidice

Au fost investigate structura cristalină și compoziția chimică a materialelor obținute în vederea corelării lor cu proprietățile electrice și dielectrice. Filmele și pulberile cu un conținut diferit de Fe (10, 15 și 20 mol%) au fost preparate prin metoda sol-gel.

Datele XRD arată că sistemul de Zn-Ti-Fe-O, conține două faze, titanat de zinc și fier (FeZnTiO_4) și zincit (ZnO), așa cum este confirmat prin analiza SEM. Titanatul de zinc și fier cristalizează într-o structură cubică de spinel invers, dar cu creșterea conținutului de fier, gradul de inversie este redus datorită tendinței Fe (III) ce preferă coordonarea octaedrică.

Analiza XPS (Fig. 10) prezintă o modificare continuă în chimia suprafeței Fe odată cu creșterea conținutului de Fe. Pentru probele de ZTFe1 și ZTFe2, Fe este detectat ca un amestec între Fe^{3+} ca fază majoritară și Fe^{2+} , în timp ce în ZTFe3 există un amestec format din stările de oxidare 3+ și 2+.

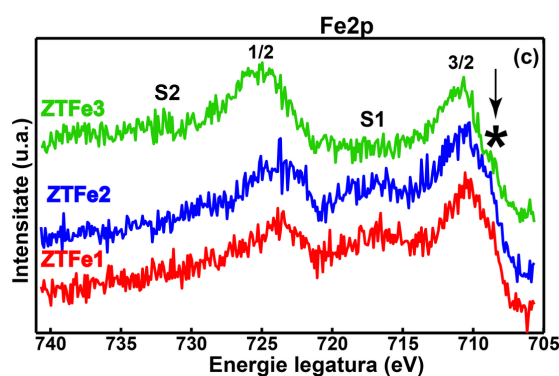


Fig. 10 Spectrul XPS suprapus pentru tranziția Fe2p a probelor ZTFe1, ZTFe2 și ZTFe3

Analiza XPS a arătat de asemenea, că creșterea conținutului de Fe este însoțită de o scădere corespunzătoare a Zn în timp ce conținutul de Ti rămâne constant (Tabel 1).

Tabel 1 Datele XPS: energiile de legătură (eV) și concentrațiile atomice relative (at. %)

Proba	Energii de legatură, eV			Concentrații atomice relative, at. %			
	Zn2p3/2	Ti2p3/2	Fe2p3/2	O	Ti	Fe	Zn
ZTFe1 (10 mol%Fe)	1021.8	458.5	710.6 709.3	54.20	6.69	5.03	34.08
ZTFe2 (15 mol%Fe)	1021.8	458.5	710.7 709.4	54.10	6.80	7.00	32.10
ZTFe3 (20 mol%Fe)	1021.8	458.5	711.0 709.4	54.19	6.73	10.06	29.03

Pentru probele analizate s-a investigat comportamentul dielectric (Fig. 11). Se poate vedea că constanta dielectrică scade odată cu creșterea frecvenței de la 100Hz la 3MHz. Valoarea mare a constantei dielectrice indică că schimbul de electroni între ionii de Zn^{2+} și Fe^{3+} este predominant la frecvențe mai mici. La frecvențe mai mari, constanta dielectrică atinge o valoare constantă datorită faptului că dincolo de o anumită frecvență schimbul de electroni între Zn^{2+} și Fe^{3+} se produce mai lent decât frecvența câmpului electric aplicat.

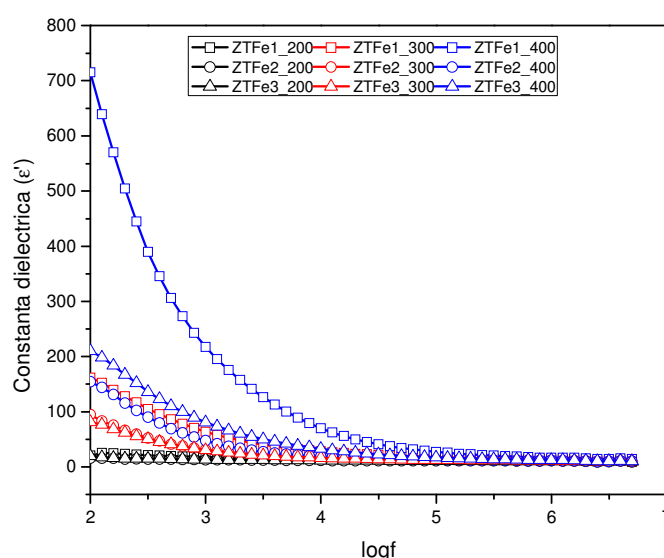


Fig. 11 Variația constantei dielectrice a probelor ZTFe 1, ZTFe2 și ZTFe3 cu frecvența la diferite temperaturi

Fig. 12 prezintă variația constantei dielectrice (ϵ) și tangenta pierdere ($\tan\delta$) cu temperatura la diferite frecvențe de 1 kHz, 10 kHz și 100 kHz.

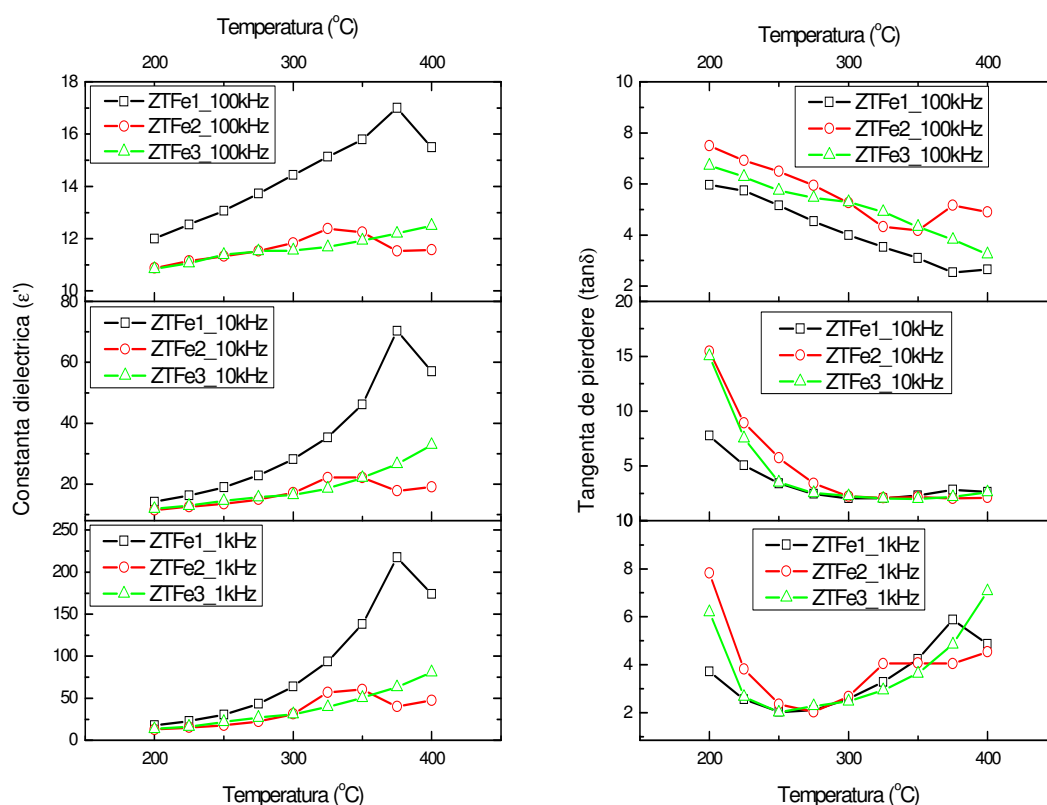


Fig. 12 Variația constantei dielectrice (stânga) și a tangentei de pierdere (dreapta) ale probelor ZTFel, ZTFe2 și ZTFe3 cu frecvența la diferite temperaturi

Cu cât crește cantitatea de Fe în probele analizate constatele dielectrice scad. Valorile tangentei de pierdere (calitatea dielectricului este invers proporțională cu valoarea tangentei de pierdere) sunt mari pentru toate probele probabil din cauza defectelor asociate cu limitele intergranulare. Proprietățile dielectrice bune recomandă aceste materiale pentru folosirea lor ca senzori, traductori și dispozitive de comandă.

S-au stabilit următoarele corelații:

- Proprietățile optoelectrice depind de structură, morfologie și de compoziția chimică.
- Porozitatea are un rol important asupra variației constantei dielectrice (când porozitatea este mare avem constante dielectrice mai mici).
- Conținutul de Fe are influență asupra constantelor dielectrice și a sensibilității la CO.

Semiconductori oxidici transparenți (TCO)

Dintre materialele TCO cel mai des utilizat este oxidul de indiu dopat cu staniu (ITO) datorită proprietăților sale remarcabile. În cadrul acestui experiment s-au dezvoltat două seturi de filme ITO nanostructurate și anume: filme preparate prin metode fizice (r.f. sputtering, depuse în atmosferă de N_2 75% și 100%) și filme realizate prin depunere chimică

(sol-gel, concentrație 0,1 M și 0,25 M) pe substraturi de sticlă (acoperite cu un strat de SiO_2). Scopul acestui studiu este înlocuirea metodei sputtering cu o metodă mai ieftină și anume sol-gel. Diversificarea parametrilor de depunere au avut influență asupra morfologiei precum și asupra comportamentului electric. Morfologia filmelor obținute prin sputtering este afectată de temperatura RTA și mai puțin de atmosfera de depunere. Morfologia filmelor sol-gel este influențată de concentrația soluției inițiale, soluția 0.25 M conduce la filme cu rugozitate și porozitate scăzute, comparabile cu ale filmelor sputtering (Fig. 13 a, b).

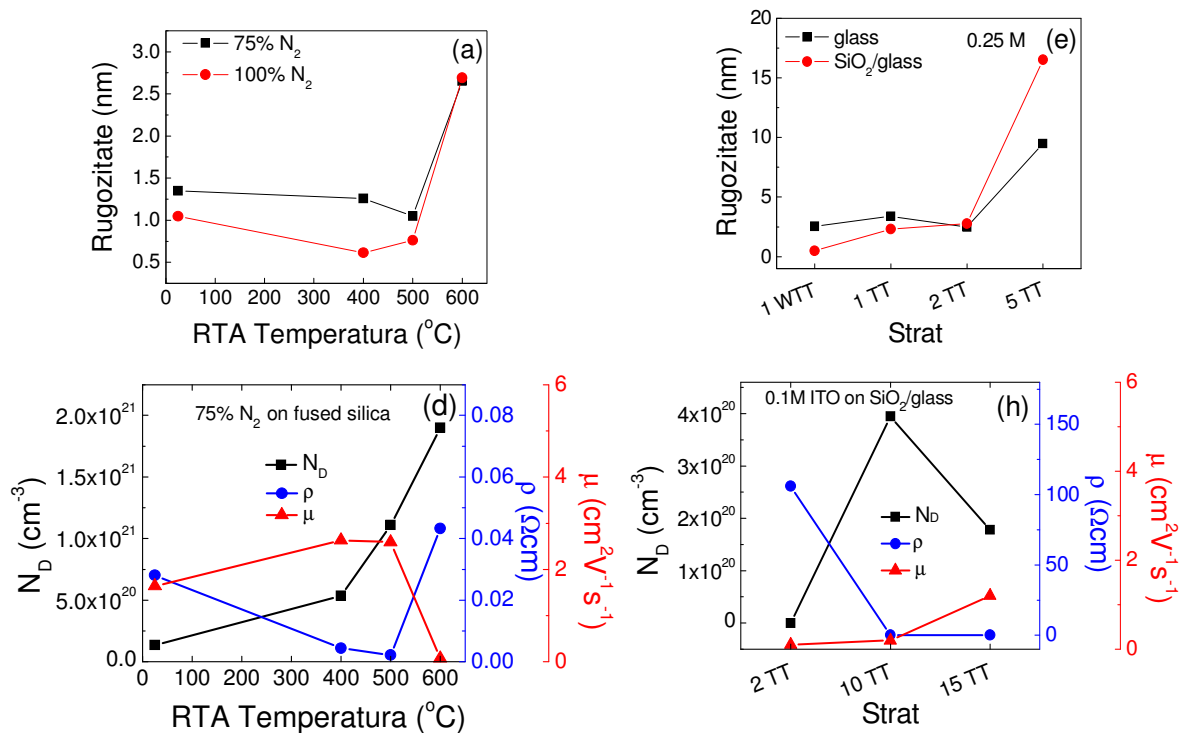


Fig. 13 Rugozitatea (a, b), concentrația de purtători, rezistivitatea și mobilitatea (c, d) pentru filme sputtering (stânga) și filme sol-gel (dreapta)

S-au obținut valori comparabile pentru proprietățile de interes între filmele din seria depusă prin metodă fizică în atmosferă 75% N_2 și tratate termic prin RTA la 500 $^{\circ}\text{C}$ cu filmele din seria depusă prin metodă chimică soluție 0.1 M, pe $\text{SiO}_2/\text{sticlă}$ (Fig. 13 c, d). Proprietățile electrice ale ambelor serii de filme au fost influențate în principal de morfologie (rugozitate și porozitate). Filmele obținute prin depunere sol-gel au un comportament asemănător cu cele depuse prin sputtering de semiconductori degenerați.

Rezultatele experimentale au demonstrat posibilitatea de a înlocui metoda sputtering cu metoda sol-gel deoarece prin metoda chimică se pot obține filme concurențiale din punct de vedere electric cu cele produse prin metoda fizică.

Sistemul TiO_2 dopat cu Nb pentru aplicații ca senzor de CO

Studiul a avut ca scop doparea TiO_2 cu Nb pentru aplicații de tip senzor de gaz. Probele au fost analizate în mediu reducător de CO. Totodată s-a urmărit și posibilitatea înlocuirii ITO cu TiO_2 dopat cu Nb (are o disponibilitate mai mare și un cost mai scăzut).

Analizele structurale și morfologice au arătat faptul că filmele multistrat conțin grăunți de anatas înconjurați de zone amorse. Filmele care conțin grăunți fini de anatas au grosime și rugozitate mică (mai puțin de 1 nm). Din analiza microscopiei de forță atomică (AFM) (Fig. 14) se poate observa topografia suprafeței filmelor TiO_2 dopat cu Nb 1 strat netratat termic și cu 1, 10 straturi tratate termic:

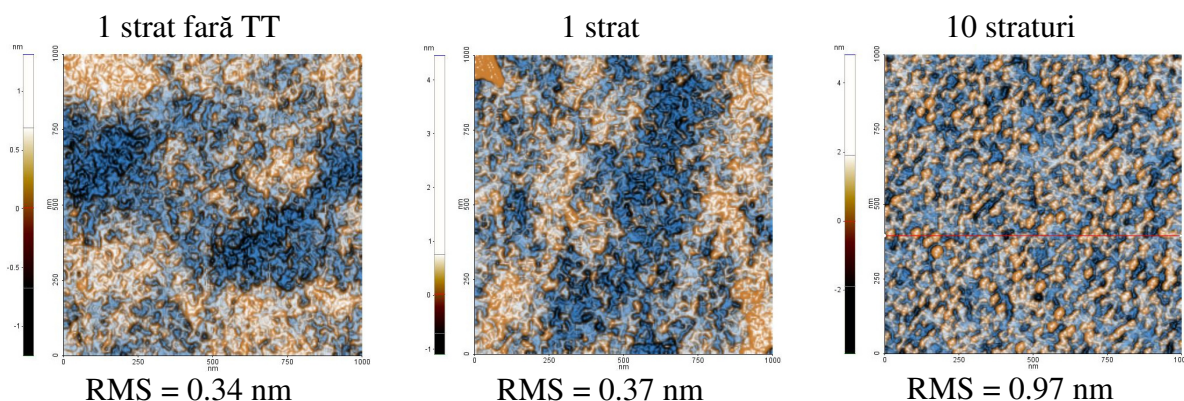


Fig. 14 Imagini AFM 2D (în format contrast ridicat) ale filmelor TiO_2 dopat cu Nb

Imaginile AFM 2D („enhanced contrast”) susțin faptul că filmele cu un singur strat sunt amorfe. Cristanilitatea crește odată cu numărul de straturi depuse, acest fapt fiind confirmat și de rezultatele analizei de difracție XRD.

Filmele din aceste serii nu pot fi utilizate pentru înlocuirea ITO ca material TCO cu conducție de tip n, dar ar putea fi utilizate ca senzor de CO grație suprafeței specifice mari.

Concluzii finale

În urma cercetărilor efectuate în această teză putem spune că proprietățile optice, senzorialice și magnetice ale semiconductorilor oxidici aleși depind de structura, morfologia și compoziția lor chimică.

Analizarea rezultatelor obținute în cadrul acestei teze de doctorat a condus la formularea următoarelor concluzii:

- S-au obținut noi materiale semiconductoare cu particule de dimensiuni nanometrice.
- Sistemele studiate în această lucrare au fost sintetizate prin metoda sol – gel și prin metoda r. f. sputtering.

- Pentru filmele sol-gel concentrația soluției și numărul de depuneri influențează cristalinitatea.
- Temperatura tratamentului termic poate modifica structura (la temperaturi mari se obține cel mai ridicat grad de cristalinitate), dar nu influențează compoziția chimică.
- Pulberile față de filmele obținute se dovedesc mai promițătoare ca senzor de CO
- Probele testate au acționat ca semiconductori de tip n dar și ca semiconductori de tip p.
- Proprietățile optice se dovedesc a fi atractive, întrucât s-a putut obține o transmisie ridicată.
- Proprietățile optoelectrice ale probelor au fost influențate în principial de de structură (nivel de cristalinitate) și mai puțin morfologie (porozitate, omogenitate).
- Introducerea de Fe în matricea oxizilor are efect asupra structurii, morfologiei, suprafeței specifice, a proprietăților magnetice și electrice.
- Probele au proprietăți feromagnetice odată cu creșterea conținutului de Fe, dar conducția este mai bună în probele cu conținut mai scăzut de Fe.
- Înlocuirea unei metode de depunere costisitoare (r. f. sputtering) cu o metodă de depunere ieftină (sol-gel) s-a dovedit încurajatoare.

Contribuții originale și cercetări viitoare

Aspectul original al acestei lucrări constă în obținerea unor noi materiale oxidice cu posibile aplicații în diverse domenii, ceea ce este în conformitate cu obiectivele propuse.

În această teză, s-au studiat pentru prima dată sistemele $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ modificat cu Zn și Pr și SnO_2 modificat cu Zn și Fe.

Rezultatele experimentale realizate au adus o contribuție importantă la baza de date din literatura de specialitate prin determinarea în special a proprietăților electrice ale materialelor avându-se în vedere aplicațiile de senzori de gaze.

Cel mai important rezultat al acestui studiu îl reprezintă depunerea filmelor de SnO_2 modificat cu Zn și Fe pe microtraductori pentru fabricarea senzorilor. Senzorul prezintă o limită scăzută de detecție, selectivitate, stabilitate și reproductibilitate foarte bune în cadrul măsurărilor de adsorbție de CO.

Pe viitor studiile se vor concentra pe îmbunătățirea proprietăților optoelectrice și magnetice ale materialelor oxidice utilizate în domeniul microelectronicii, în producția de senzori și de celule solare.