

Academia Română
Institutul de Chimie-Fizică “Ilie Murgulescu”

MARIA DUȚĂ-CAPRĂ

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Structuri multifuncționale pe bază de
materiale TCO preparate prin metode fizice
și chimice pentru aplicații optoelectronice**

Conducător științific:
Dr. MĂRIUCA GARTNER

București, 2015

CUPRINS

PARTEA I CONSIDERAȚII TEORETICE

1. Introducere.....	7
1.1. Filme subțiri oxidice multifuncționale	7
1.2. Materiale transparente conductoare	9
1.3. Direcții noi de cercetare	11
1.3.1. Materiale TCO clasice cu conducție de tip n – metode de îmbunătățire	11
1.3.2. Materiale TCO noi ca alternative la materialele clasice cu conducție de tip n.....	14
1.3.3. Materiale noi cu conducție stabilă de tip p	18
1.4. Scopul și obiectivele tezei.....	21
1.5. Structura tezei.....	22
2. Metode de depunere a filmelor subțiri.....	23
2.1. Procese fizice.....	24
2.2. Procese chimice.....	25
2.2.1 Metoda sol-gel	25
2.2.2 Metoda hidrotermală.....	28
3. Metode de caracterizare a filmelor subțiri.....	30
3.1 Difracție de raze X	30
3.2 Microscopie de forță atomică.....	33
3.3 Microscopie electronică de balieaj și Spectroscopie de raze X dispersivă	35
3.4 Microscopie electronică de transmisie și Difracție de electroni pe arie selectată.....	37
3.5 Spectroscopie de fotoelectroni de raze X.....	40
3.6 Măsurători de unghi de contact	42
3.7 Spectroscopie elipsometrică.....	43
3.8 Măsurători de Efect Hall	45
3.9 Măsurători capacitate-tensiune.....	48
3.10 Măsurători curent-tensiune	50
3.11 Măsurători de senzori de gaze	52

PARTEA a II-a REZULTATE EXPERIMENTALE

4. Filme subțiri ITO obținute prin metode de depunere fizice și chimice	56
4.1. Filme subțiri ITO preparate prin metoda r.f. sputtering - depunere.....	56
4.2. Filme subțiri ITO preparate prin metoda sol-gel - depunere.....	57
4.3. Comparație între sisteme.....	59
4.3.1. Caracterizare electrică	59

4.3.2. Caracterizare optică	62
4.3.3. Caracterizare structurală	68
4.3.4. Caracterizare morfologică	71
4.4. Concluzii parțiale	78
5. Filme subțiri de TiO ₂ dopat depuse prin metoda sol-gel	80
5.1. TiO ₂ dopat cu Nb - depunere.....	80
5.2. TiO ₂ dopat cu V - depunere.....	80
5.3. Comparație între sisteme	81
5.3.1. Caracterizare optică	81
5.3.2. Caracterizare electrică	84
5.3.3. Caracterizare structurală	92
5.3.4. Compoziția chimică	94
5.3.5. Caracterizare morfologică	99
5.4. Proprietăți de senzor CO	102
5.5. Concluzii parțiale	105
6. Filme subțiri ZnO cu conducție de tip p obținute printr-o metodă chimică	107
6.1. ZnO codopat cu In și N – depunere.....	108
6.2. Caracterizare electrică	109
6.3. Caracterizare optică.....	117
6.4. Compoziția chimică.....	119
6.4.1. Caracterizare elementală (EDX).....	120
6.4.2. Moduri vibraționale (IRSE).....	121
6.4.3. Compoziția chimică (XPS).....	122
6.5. Caracterizare structurală.....	126
6.6. Caracterizare morfologică	129
6.7. Concluzii parțiale	131
7. Concluzii finale, contribuții originale, cercetări viitoare, diseminarea rezultatelor	133
7.1. Concluzii finale	133
7.2. Contribuții originale	135
7.3. Direcții viitoare de cercetare	135
7.4. Diseminarea rezultatelor	136
Bibliografie	139
Lista de abrevieri.....	159

Cuvinte cheie: oxizi transparenți conductori, aplicații optoelectronice, senzori, ITO, TiO₂, ZnO.

1. Introducere

Oxizii transparenți conductori (TCO) reprezintă o clasă vastă de materiale care sunt folosite în celule solare, displayuri, dispozitive electrocromice, LED-uri, etc. [1, 2]. După cum sugerează și numele, materialele sunt oxizi metalici semiconductori cu diverse structuri electronice care permit transportul ușor al sarcinii electrice, menținând o transmisie cât mai ridicată. Un TCO performant prezintă o transmisie de 85 – 90% [3, 4], în timp ce rezistivitatea poate ajunge la 10^{-4} – 10^{-5} Ωcm [4, 5]. *Transmisia* depinde de indicele de refracție, de coeficientul de extincție, de energia benzii interzise, de morfologia, compoziția chimică și structura solidă a materialului. *Rezistivitatea* depinde de concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină. Concentrația purtătorilor de sarcină este limitată de respectarea cerinței unei transmisii cât mai mari, coform shiftului Burnstein-Moss (cu cât densitatea de purtători este mai mare, cu atât crește absorbția de e^- în domeniul VIS-NIR și transmisia scade) [6, 7]. Teoretic, un material ar putea ajunge la o concentrație de 10^{22} cm^{-3} , însă transmisia acestuia ar avea de suferit.

Deși în ultimul deceniu domeniul materialelor TCO multifuncționale a fost intens studiat, există trei direcții încă nelămurite: diminuarea costului de producție a materialelor TCO clasice (ex. ITO) cu conducție de tip n, obținerea unei noi clase de materiale TCO ca alternativa pt ITO, dezvoltarea de filme subțiri TCO cu conducție stabilă de tip p.

a) *Îmbunătățirea materialelor TCO clasice cu conducție de tip n pentru un raport cost-eficiență mai atrăgător*

Dintre materialele TCO clasice, cel mai des utilizat este oxidul de indiu dopat cu staniu (ITO), datorită transmisiei ridicate, a conductivității bune, a caracterului de semiconductor degenerat și a benzii interzise largi (~ 3.6 eV). Cu toate acestea, datorită rarității indiului precum și absenței de minereuri primare, prețul materialului este probabil să crească în viitor. De aceea este necesar să se identifice metode prin care să fie redus costul produselor fabricate din ITO, chiar de la scară de laborator. În procesul de depunere de filme subțiri următorii factori influențează costul: precursorii, substratul, metoda de depunere, regimul termic care afectează consumul energetic, aditivii (care pot fi scumpi sau toxici). În această teză, au fost considerate numai *metoda de depunere* și *substratul*. Filmele subțiri ITO depuse prin metoda sol-gel au fost comparate cu cele depuse prin r.f. sputtering, din punct de vedere al rezistivității și transmisiei precum și parametrii care le influențează. Filmele sol-gel au fost depuse pe sticlă microscopică ieftină (acoperită cu strat buffer de SiO_2 obținut prin sol-gel), pe când cele obținute prin sputtering au fost depuse pe un substrat mai scump, silice topită.

May et al. au investigat diferențele dintre filme ITO obținute prin sputtering în curent continuu sau la frecvență medie, întrucât aceasta metodă pare să conducă la filme puțin rezistive [8]. Kim et al. au comparat filmele obținute prin evaporare cu fascicul de e^- cu cele obținute prin sputtering la frecvență radio și au concluzionat că cele din urmă au o dimensiune de cristalit mai mare care le face mai bune pentru aplicații LED [9]. *În literatura de specialitate, nu există nici o comparație între filme ITO obținute prin sputtering și sol-gel, așadar rezultatele prezentate în această teză sunt originale și noi: caracterizarea complexă și investigarea pas cu pas a modului*

în care diferențele structurale și morfologice dintre filmele depuse fizic și chimic afectează în mod direct proprietățile lor optoelectrice.

b) Înlocuirea materialelor TCO clasice cu conducție de tip n cu alternative noi

Pe termen lung, ITO ar trebui înlocuit cu un material nou, competitiv din punct de vedere optoelectric, dar cu disponibilitate mai mare și cost mai scăzut. O astfel de opțiune ar putea fi TiO_2 dopat cu metale tranziționale precum Nb sau V, datorită netoxicității, dopării ușoare și rezistivității scăzute ($10^{-4} \Omega\text{cm}$) [10]. Totuși, datorită rezultatelor conflictuale privind proprietățile electrice ale filmelor $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ [10-12] și a datelor insuficiente privind filmele $\text{TiO}_2\text{:V}$ [13-15], investigarea lor suplimentară este pe deplin justificată. Pentru a obține un material TCO performant, este necesară înțelegerea mecanismului de conducție din film, determinarea concentrației și mobilității purtătorilor de sarcină și a factorilor care le influențează în vederea controlării și îmbunătățirii lor. În această teză, am obținut filme TiO_2 dopate cu Nb și V prin metoda sol-gel pe substraturi de sticlă și Si. Folosind măsurătorile I-V și C-V, a fost identificat rolul nivelelor adânci în legătură cu defectele de rețea și s-a făcut corelația cu proprietățile structurale, morfologice, chimice și optice. Rezultatele pot fi corelate cu constatări anterioare raportate în literatură și pot conduce la o mai bună înțelegere a impedimentelor ce apar în drumul către un "un metal transparent". Dat fiind faptul că filmele obținute aici nu au prezentat proprietăți electrice suficient de bune pentru aplicații de tip TCO (deși transmisia optica este promițătoare), s-au investigat aplicații alternative și anume senzor de CO. *La momentul actual nu există nici o lucrare despre filme $\text{TiO}_2\text{:V}$ ca senzori de CO, ceea ce face această investigare originală și nouă, iar comparația cu filmele dopate cu Nb crește interesul. În această teză, s-a studiat și raportat pentru prima dată influența grosimii de strat a filmelor TiO_2 sol-gel dopate cu Nb și V asupra proprietăților de senzor de CO. S-a realizat o corelație între structura și morfologia filmelor și proprietățile de senzor ale filmelor TiO_2 dopate.*

c) Obținerea de noi oxizi semiconductori cu conducție stabilă de tip p

În prezent, dezvoltarea de semiconductori cu conducție stabilă de tip p este necesară pentru mai multe aplicații pe bază de joncțiuni, cum ar fi celulele solare, laserii și LED-urile [5]. Oxidul de zinc este un candidat în acest domeniu mai ales datorită faptului că permite obținerea de homojoncțiuni. Totuși, există anumite probleme de depășit: sarcinile localizate, efectul de auto-compensare și solubilitatea ionilor acceptori. Pentru a ameliora acest ultim punct, s-a încercat co-doparea cu o pereche donor-acceptor. Literatura arată că utilizarea co-dopării conduce la solubilitate crescută a ionilor acceptori în rețeaua de ZnO, creând interacții puternice acceptor-donor care compensează interacțiile între acceptori [16, 17]. În plus, datorită versatilității ZnO, prin alegerea metodei de depunere corecte, se pot obține morfologii diferite. Metoda hidrotermală poate conduce la nanobețe, nanofire sau nanotuburi care pot fi apoi utilizate în aplicații optoelectrice. Din acest motiv, dar și datorită rezultatelor promițătoare privind sistemele co-dopate, am încercat să obținem conducție de tip p în filme subțiri de ZnO prin dopare cu In și N. Majoritatea datelor despre p-ZnO obținut prin co-dopare cu In, N implică metode fizice de depunere [17-20], dar există anumite avantaje în utilizarea unei rute chimice,

care implică temperaturi scăzute și fezabilitate pentru producție la scară largă. *Noutatea rezultatelor incluse în această teză constă în obținerea de filme subțiri ZnO depuse pe diverse substraturi, cu conducție stabilă de tip p, realizată prin co-doparea cu In și N printr-o metodă chimică în doi pași (sol-gel și hidrotermală). Conducția de tip p a fost confirmată prin două metode de analiză diferite și stabilitatea sa s-a menținut mai bine de 6 luni.*

Scopul principal al acestei teze a fost dezvoltarea, caracterizarea și optimizarea proprietăților filmelor subțiri TCO obținute prin metode fizice și chimice pentru aplicații optoelectronice. Trei obiective majore au fost stabilite pornind de la cele trei direcții de cercetare descrise mai sus, în fiecare caz vorbindu-se de filme oxidice diferite.

Obiectivul 1: Realizarea unei analize comparative sistematice a filmelor ITO depuse prin metode fizice și chimice, corelând proprietățile lor optoelectrice cu structura și morfologia.

Obiectivul 2: Realizarea unei caracterizări electrice complexe a filmelor de TiO_2 dopat cu Nb și V, având în vedere aplicații optoelectronice și de senzori de gaze.

Obiectivul 3: Dezvoltarea, caracterizarea și optimizarea filmelor subțiri de ZnO cu conducție stabilă de tip p.

Teza de față este structurată în 7 Capitole care urmăresc și verifică împlinirea obiectivelor propuse.

Capitolul 1 conține o trecere în revistă a progresului recent din domeniul materialelor TCO. Au fost identificate și investigate trei tendințe curente majore de cercetare. Au fost analizate cele mai importante aspecte privind oxizii cu conducție de tip n și p, în special ITO, TiO_2 și ZnO identificând în fiecare caz problemele încă nerezolvate. Pe baza acestei analize critice, au fost formulate scopul și obiectivele programului doctoral.

În **Capitolul 2** sunt descrise succint metodele fizice și chimice utilizate în teză.

În **Capitolul 3** sunt descrise metodele utilizate la analiza structurii, morfologiei, compoziției chimice și a proprietăților optoelectrice ale filmelor subțiri.

În **Capitolul 4** este prezentată comparația dintre două serii de filme ITO preparate prin r.f. sputtering și sol-gel, în special modul în care diverși parametri de depunere afectează structura și morfologia care la rândul lor influențează proprietățile optoelectrice. Este considerată și substituția filmelor mai scumpe obținute prin sputtering cu cele sol-gel.

În **Capitolul 5** este prezentată o comparație detaliată între filmele TiO_2 sol-gel dopate cu Nb și V. Este discutată influența structurii, a morfologiei și a compoziției chimice asupra proprietăților optoelectrice și de senzor de gaze.

În **Capitolul 6** este investigat un sistem ZnO co-dopat cu In și N obținut printr-o metodă chimică în doi pași, din punct de vedere structural, morfologic, chimic, optic și electric. Este studiat de asemenea tipul de conducție al filmelor și factorii care îl influențează.

Sinteza celor mai importante contribuții aduse de teza de față și diseminarea rezultatelor sunt prezentate în **Capitolul 7**.

2. Rezultate experimentale și discuții

Filme subțiri ITO obținute prin metode de depunere fizice și chimice

În cadrul tezei, s-au obținut două seturi de filme ITO: unul prin metoda fizică r.f. sputtering și altul prin metoda chimică sol-gel. Pentru fiecare set de probe, s-a variat o serie de parametri de depunere pentru obținerea celor mai promițătoare proprietăți optice și electrice. Filmele ITO sputtering au fost depuse în două *atmosfere* (25% Ar–75% N₂ sau 100% N₂), cu aplicarea ulterioară a unui tratament termic rapid (RTA) la diferite *temperaturi* (400, 500, 600°C) timp de 1 minut. Filmele sol-gel au fost obținute prin varierea *numărului de depuneri* între 1-10 straturi, a *tipului de substrat* (sticlă, SiO₂/sticlă sau Si) și a *concentrației soluției* inițiale (0.1 M sau 0.25 M). Scopul acestei cercetări a fost de a determina dacă metoda de depunere chimică poate produce filme subțiri competitive optoelectronic cu cele obținute prin metoda fizică, menținând avantajele de cost scăzut, depunere pe suprafețe mari, dopaj controlat și accesibilitate. De aceea, parametrii de control pentru filmele ITO au fost proprietățile optoelectrice, în special transmisia (T) și rezistivitatea (ρ). S-a investigat influența indirectă a parametrilor de depunere asupra T și ρ , prin intermediul structurii și al morfologiei. În ambele cazuri, morfologia a avut cea mai mare influență asupra comportamentului electric al filmelor, prin rugozitatea și porozitatea care crează fenomene de împrăștiere și recombinare a purtătorilor de sarcină.

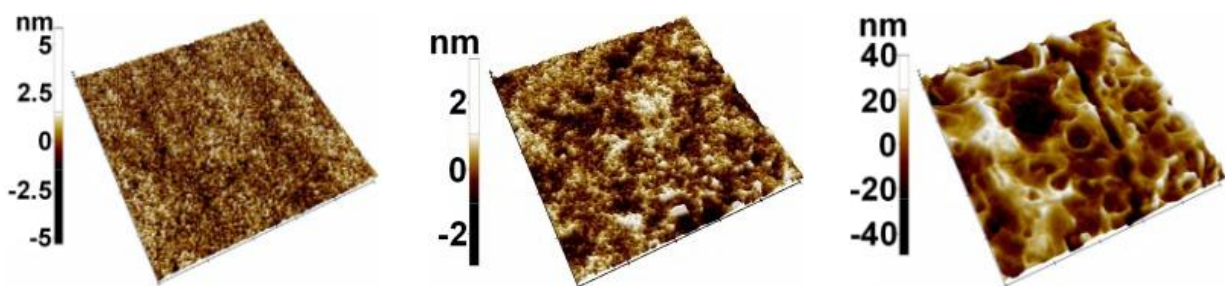


Fig. 1. Imagini AFM 3D ale filmelor ITO obținute prin sputtering și sol-gel: 100% N₂, RTA 500°C pe silice topită (stânga), 0.1M – 10 straturi pe sticlă (centru) și 0.25 M – 5 straturi pe sticlă (dreapta).

Pentru filmele obținute prin sputtering, morfologia este influențată în primul rând de temperatura RTA și mai puțin de atmosfera de depunere; astfel la RTA 600°C, se formează microfisuri care scad mobilitatea purtătorilor de sarcină. Pentru filmele sol-gel, morfologia este afectată în special de concentrația soluției inițiale; soluția 0.1 M conduce la filme dense, cu rugozitate și porozitate scăzute, comparabile cu ale filmelor sputtering (Fig. 1). Tipul de substrat este de asemenea un parametru important întrucât reactivitatea sa poate determina gradul de rugozitate (ex. SiO₂/sticlă) în timp ce numărul de depuneri poate fi corelat cu grosimea filmelor.

Cele mai promițătoare probe sputtering au fost obținute în 75% N₂ cu RTA 500°C, pe când pentru cele sol-gel parametrii optimi de depunere au fost concentrația soluției de 0.1 M, 10 straturi pe SiO₂/sticlă. Aceste probe au valori similare ale transmisiei (>80% - Fig. 2) și ale concentrației de purtători (10²⁰-10²¹ cm⁻³ - Fig. 3), confirmând totodată caracterul lor de semiconductor degenerat. Competitivitatea filmelor ITO sol-gel cu cele obținute prin sputtering este astfel demonstrată.

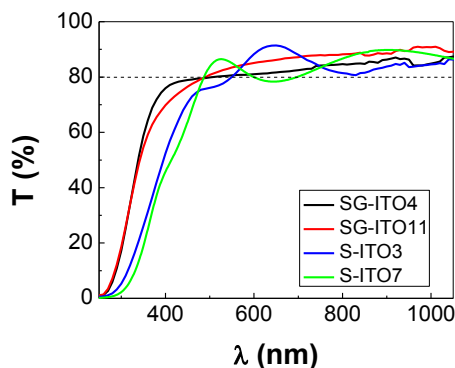


Fig. 2. Transmisia filmelor ITO sputtering (75% și 100% N_2 , RTA 500°C – S-ITO 3 și 7) comparativ cu cea a filmelor sol-gel (0.1M – 10 straturi pe sticlă și SiO_2 /sticlă – SG-ITO4 și 11)

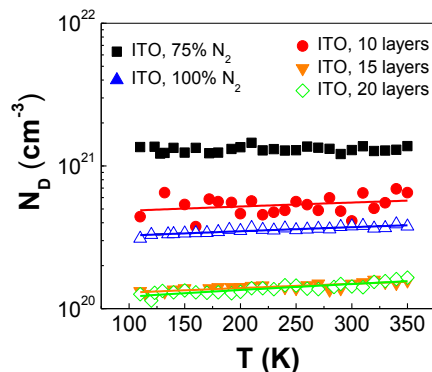


Fig.3. Variația concentrației de purtători cu $\Delta T=110-350$ K pentru filmele sputtering(S-ITO3 și S-ITO7) comparativ cu cea a filmelor sol-gel (0.1 M – 10, 15 și 20 straturi pe SiO_2 /sticlă)

Filme subțiri TiO_2 dopat obținute prin metoda sol-gel

S-au obținut filme subțiri de TiO_2 dopat cu Nb și V prin metoda sol-gel pe substraturi de sticlă și Si. Concentrația dopantului a fost fixată la 1.2 at.% în timp ce *specia dopantă* (Nb sau V) și *numărul de straturi* (1-10 depuneri) reprezintă parametri de depunere variați. Deși proprietățile optice ale filmelor au fost promițătoare (transmisie $>80\%$), valoarea ridicată a rezistivității nu le face suficient de atractive ca materiale TCO (Tabelul 1).

Tabel 1. Concentrația purtătorilor de sarcină, N_D , rezistivitatea specifică, ρ , și mobilitatea efectivă a electronilor, μ_{ef} , pentru filmele cu 10 straturi de TiO_2 dopate cu Nb și V depuse pe Si

Parametri electrici	5 TiO_2 :Nb	10 TiO_2 :Nb	5 TiO_2 :V	10 TiO_2 :V
$\rho(\Omega cm)$	3.0×10^5	6.3×10^4	4.8×10^4	5.2×10^5
$\mu_{ef}(cm^2 V^{-1} s^{-1})$	9.1×10^{-4}	1.7×10^{-3}	3.3×10^{-3}	4.6×10^{-4}
$N_D (cm^{-3})$	$>2.2 \times 10^{16}$	$>5.7 \times 10^{16}$	$>3.9 \times 10^{16}$	$>2.6 \times 10^{16}$

Acest lucru se datorează mobilității scăzute a e^- care sunt captați în poziții acceptoare de nivel adânc. Așadar, nu a fost atins scopul înlocuirii filmelor ITO cu cele de TiO_2 dopat.

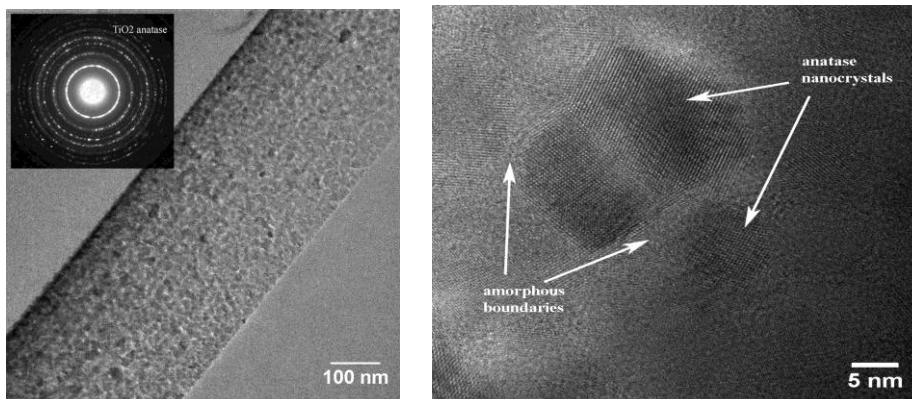


Fig. 4 Imagine XTEM și spectrul SAED corespunzător (stânga) și imagine TEM de rezoluție înaltă (dreapta) pentru filmul 10 TiO_2 :Nb depus pe Si

Analizele structurale și morfologice au pus în evidență faptul că filmele conțin grăunți de anatas înconjurați de zone amorfă (Fig. 4). Acest lucru se poate datora fie unei faze de TiO_2 rămas încă necristalizat, fie unui compus cu Nb amorf. S-au obținut filme multistrat continue și aderente atât pe substratul de Si cât și pe sticlă (Fig. 4).

Porozitatea ridicată și absența fazei rutil, identificate prin analize SEM și XRD&SAED, recomandă filmele obținute pentru aplicația de senzori de gaze. S-a studiat influența numărului de depuneri și a tipului de dopant asupra structurii, morfologiei, proprietăților optoelectrice și a compoziției chimice pentru a determina modul în care acestea afectează sensibilitatea față de CO. Cele mai promițătoare rezultate din punct de vedere al sensibilității, dar și al timpului de răspuns și recuperare s-au înregistrat pentru filmul dopat cu V cu 10 straturi, la 400°C (Fig. 5).

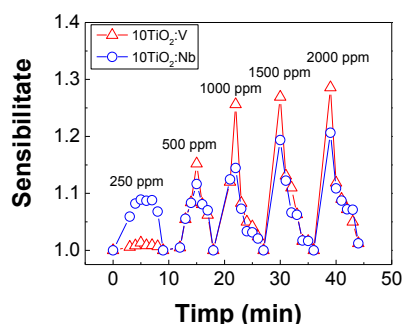


Fig. 5. Timp de reacție și răspuns pentru probele $10\text{TiO}_2:\text{Nb}$ și $10\text{TiO}_2:\text{V}$ la temperatura de operare de 400°C

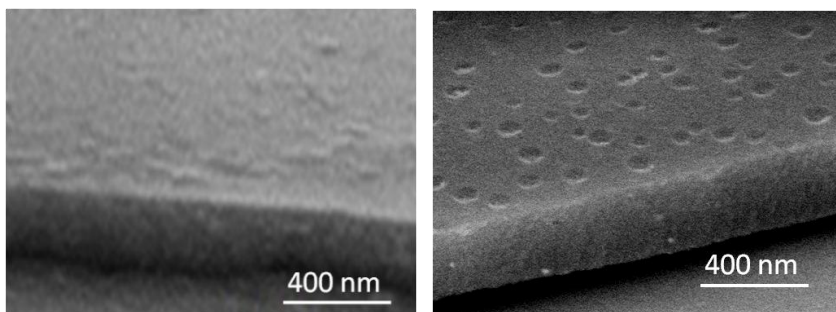


Fig. 6. Imagine SEM a filmelor $5\text{TiO}_2:\text{Nb}$ (stânga) și $5\text{TiO}_2:\text{V}$ (dreapta) depuse pe sticlă

S-au stabilit următoarele corelații:

- Proprietatea de senzor față de CO este puternic influențată de morfologie prin intermediul porozității care afectează suprafața specifică, dar și de proprietățile electrice datorită concentrației defectelor și a distribuției lor în film;
- Porozitatea și rugozitatea depind în principal de tipul dopantului, filmele cu V având valorile cele mai ridicate (Fig. 4);
- Proprietățile electrice pot fi proiectate atât prin specia dopantă cât și prin numărul de straturi și depind de structură și morfologie, care la rândul lor pot conduce la captarea și împrăștierea purtătorilor de sarcină;
- Structura depinde de numărul de depuneri și de de numărul tratamentelor termice aferente.

Filme ZnO cu conducție de tip p obținute printr-o metodă chimică

Filmele ZnO co-dopate cu In și N au fost depuse pe substraturi izolatoare (sticlă și Al_2O_3) și conductoare (Si (100)), printr-o metodă chimică în doi pași: în primă fază se depune un strat de germinare ZnO prin metoda sol-gel pentru creșterea aderenței filmului co-dopat; apoi, în etapa hidrotermală, substratul acoperit cu stratul de germinare este introdus în autoclava de teflon pentru 2 ore la 90°C . Filmele astfel obținute sunt apoi tratate termic la 100°C -12 ore, 300°C -1 oră și 500°C -1 oră. Astfel că parametrii de depunere variați sunt *tipul de substrat* și *condițiile*

tratamentului termic (*timp, temperatură*). Scopul acestei cercetări a fost determinarea influenței fiecărui parametru asupra structurii, morfologiei și compoziției chimice care la rândul lor au efect asupra proprietăților optoelectrice ale filmelor și în special asupra tipului de conducție.

Filmelor depuse pe substraturi izolatoare au fost măsurate prin Efect Hall, în timp ce cele depuse pe Si au fost integrate în structuri Metal-Izolator-Semiconductor (MIS) și supuse la teste I-V, C-V și de admitanță. Semnul pozitiv al coeficientului Hall precum și forma graficelor I-V și C-V (Fig. 7 și 8) confirmă conducția de tip p a filmelor. Aceste teste au fost repetate 6 luni mai târziu și tipul de conducție s-a menținut confirmând *stabilitatea* acestora.

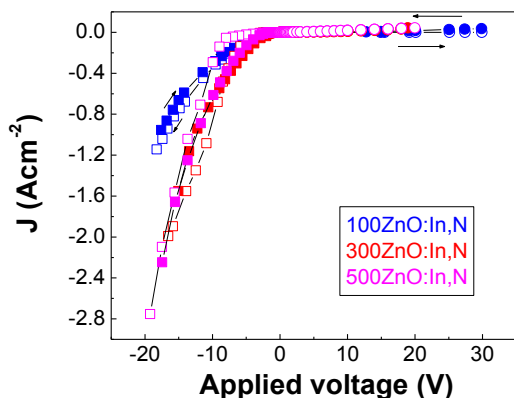


Fig. 7. Desnitarea de curent versus tensiunea aplicată structurii MIS ce conține filmele ZnO:In,N tratate termic la diferite temperaturi.

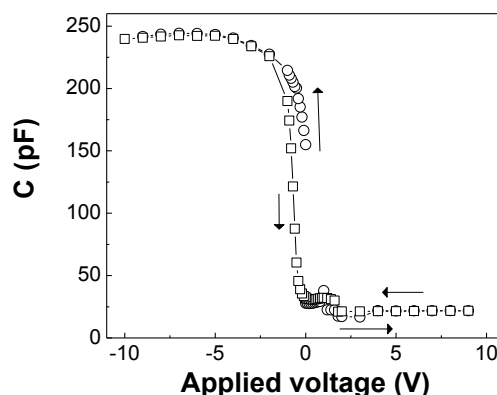


Fig. 8 Caracteristica capacitate-tensiune a structurii MIS ce conține filmul ZnO co-dopat tratat termic la 500°C.

Proprietățile optoelectrice au fost investigate și se dovedesc atractive, întrucât s-a putut obține: transmisie mai mare de 80% și concentrație de purtători de ordinul 10^{17} cm^{-3} . S-a studiat influența tipului de substrat (sticlă, alumina, Si) și a temperaturii de tratament termic (100°C, 300°C și 500°C) asupra structurii, morfologiei și compoziției chimice în vederea determinării rețetei optime pentru filme ZnO:In,N cu calități optoelectrice înalte. S-au stabilit următoarele corelații:

- Proprietățile optoelectrice (Fig. 9) depind în special de compoziția chimică (prin gradientul de azot din volumul filmelor pus în evidență de studiul XPS de profilare în volumul filmului - Fig. 10) urmată de morfologie (uniformitatea, continuitatea filmelor) și structură (nivelul de stres din rețea - Fig. 11);
- Compoziția chimică depinde de temperatura tratamentului termic (apare o modificare în compoziția elementală a filmelor la temperatura de 300°C - Fig. 10);
- Morfologia de nanobețe a filmelor este influențată de tipul de substrat (filmele depuse pe Al_2O_3 sunt neuniforme, dar cele depuse pe sticlă sau Si sunt omogene) și de metoda de obținere a filmelor (Fig. 12);
- Structura depinde atât de temperatura tratamentului termic (la 500°C se obține cel mai ridicat grad de cristalinitate și cele mic stres - Fig. 11) cât și de tipul de substrat.

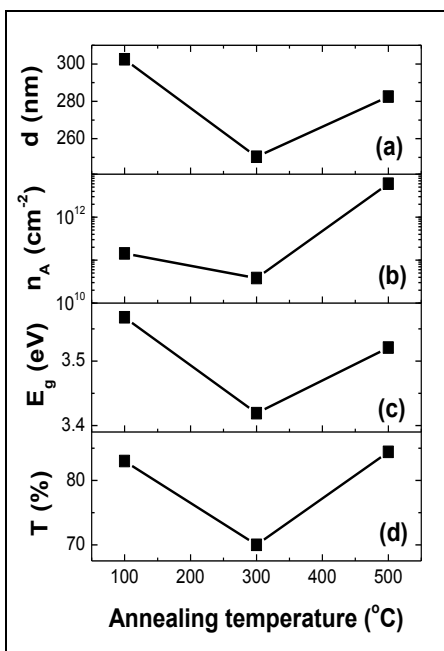


Fig. 7. Variația (a) grosimii filmului, d , (b) concentrației de suprafață a purtătorilor, n_A , (c) energiei benzii interzise, E_g și (d) transmitanței, T , înregistrate la $\lambda=700$ nm cu temperatura tratamentului termic.

3. Concluzii generale

1. Oxizii transparenți conductori sunt o clasă de materiale multifuncționale care prezintă atât transmisie ridicată cât și conductivitate mare.
2. Proprietățile optoelectrice ale materialelor TCO depind de structura, morfologia și compoziția lor chimică ce pot fi controlate prin parametri de depunere atent aleși.
3. În prezent, există trei direcții principale de cercetare: (a) reducerea costului de producție a materialelor TCO clasice cu conducție n; (b) dezvoltarea de materiale TCO noi, competitive, de tip n, cu cost redus; (c) obținerea de noi materiale TCO cu conducție stabilă de tip p.
4. Pe baza analizei critice a literaturii recente în domeniul materialelor TCO și a proprietăților acestora, s-a definit scopul tezei: dezvoltarea, caracterizarea și optimizarea proprietăților filmelor subțiri TCO obținute prin metode fizice și chimice pentru aplicații optoelectronice;
5. Principalele obiective au fost atinse:
 - a. S-a realizat o analiza comparativă sistematică între filmele ITO depuse fizic și chimic și s-a observat că:
 - Filmele ITO depuse prin r.f. sputtering pe silice topită pot fi înlocuite cu filmele de sol-gel depuse pe SiO₂/sticlă care au cost mai scăzut;

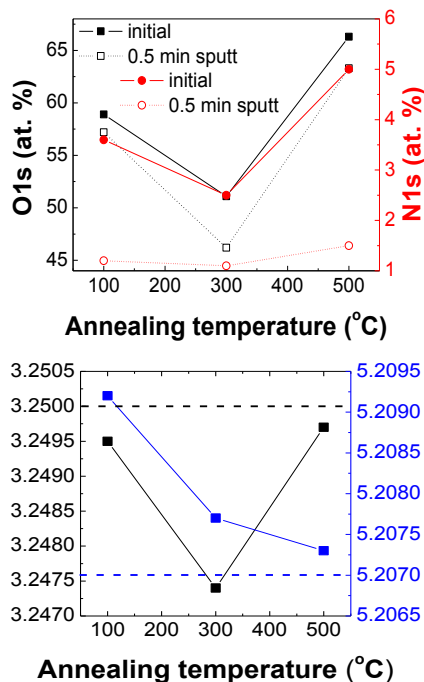


Fig. 8. Variația cu temperatura tratamentului termic a concentrațiilor elementare pentru N1s, O1s.

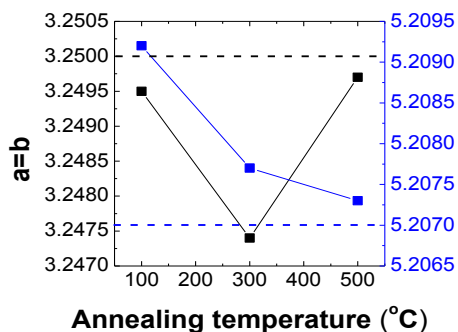


Fig. 9. Variația parametrilor de celulă cu temperatura tratamentului termic (liniile punctate reprezintă valorile din BD pentru ZnO publere).

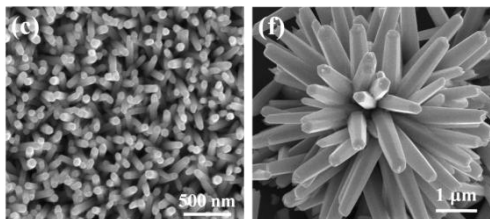


Fig. 10. Imagini SEM ale filmului 500ZnO:In,N pe Si cu (stânga) și fără strat de germinare (dreapta).

- S-au obținut valori similare pentru transmisia (>80%) și concentrația purtătorilor de sarcină ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ale ambelor serii de filme;
 - Cel mai promițător film din seria depusă prin metodă fizică a fost obținut în atmosferă 75% N_2 și tratat termic prin RTA la 500°C ;
 - Cel mai promițător film din seria depusă prin metodă chimică a fost obținut din soluție 0.1 M, pe SiO_2 /sticlă după 10 depuneri;
 - Proprietățile optoelectrice ale ambelor serii de filme au fost influențate în principal de morfologie (rugozitate și porozitate) și mai puțin de structură (nivel de cristalinitate);
 - Pentru filmele sputtering, temperatura RTA are efect asupra morfologiei, formându-se microfisuri la 600°C indiferent de atmosfera de depunere utilizată;
 - Pentru filmele sol-gel concentrația soluției și tipul substratului afectează porozitatea, rugozitatea, grosimea filmului, iar numărul de depuneri influențează cristalinitatea.
- b. *S-a realizat o caracterizare electrică complexă a filmelor TiO_2 dopate cu Nb și V, avându-se în vedere aplicațiile optoelectrice și de senzori de gaze:*
- S-au obținut transmisie (>80%) și rezistivitate ridicate (10^4 - $10^5 \Omega\text{cm}$) atât pentru filmele TiO_2 dopate cu Nb, cât și cu V;
 - Nici unul dintre filmele din serie nu pot fi utilizate pentru înlocuirea ITO ca material TCO cu conducție de tip n, dar se dovedesc promițătoare ca senzor CO datorită suprafeței specifice mari;
 - Cea mai promițătoare probă în acest sens este TiO_2 dopat cu V, cu 10 straturi;
 - Tipul de dopant influențează atât porozitatea cât și proprietățile electrice ale filmelor;
 - Se pot ingineri grosimea de strat, E_g și cristalinitatea prin numărul de straturi.
- c. *S-a dezvoltat, caracterizat și optimizat un sistem ZnO co-dopat cu conducție stabilă de tip p:*
- S-a confirmat conducția p în filme ZnO dopate cu In și N prin măsurători de Efect Hall, I-V și C-V. Tipul de conducție s-a menținut timp de 6 luni;
 - S-au obținut transmisie ridicată (>80%) și concentrație de purtători mare ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$);
 - Cea mai promițătoare probă din serie este depusă pe sticlă, tratată termic la 500°C -1 oră;
 - Proprietățile optoelectrice pot fi proiectate prin intermediul structurii (stresul în rețea) morfologiei (uniformitate/omogenitate) și al compoziției chimice (distribuția azotului);
 - Temperatura tratamentului termic poate modifica structura și compoziția chimică a filmelor, în timp ce tipul de substrat afectează mecanismul de creștere.

În concluzie, se poate observa că scopul programului doctoral a fost atins prin împlinirea tuturor obiectivelor.

4. Contribuții originale

Ținând cont de rezultatele obținute în cadrul tezei doctorale și raportându-le la nivelul actual al cunoștințelor în domeniul materialelor TCO, contribuțiile aduse de actuala teză sunt în special următoarele:

- Obținerea de filme ITO sol-gel cu proprietăți controlate care pot concura cu filme sputtering;
- Obținerea unui material nou cu proprietăți optimizate ca senzor CO prin doparea TiO_2 cu Vanadiu;
- Obținerea de filme subțiri ZnO co-dopate cu In și N cu conducție stabilă de tip p, cu morfologie de nanobețe.

5. Direcții viitoare de cercetare

Cercetarea întreprinsă în cadrul acestei teze deschide noi direcții de dezvoltare a materialelor TCO prezente până la etapa finală, cea de aplicație optoelectronică. Astfel, se menționează următoarele puncte:

- Integrarea materialelor TCO optimizate (ITO sol-gel și $\text{ZnO}:\text{In},\text{N}$ hidrotermal) în hetero- și homojoncțiuni pentru celule solare, laseri, etc. urmată de caracterizarea și optimizarea acestor joncțiuni;
- Investigarea limitei de detecție, a selectivității, stabilității și reproductibilității filmelor TiO_2 dopate cu V ca senzori de CO;
- Integrarea filmelor TiO_2 dopate cu V în senzori CO cu circuite și substraturi standard urmată de caracterizarea și optimizarea lor ulterioară;
- Testarea filmelor ITO și ZnO co-dopate ca senzori de gaze însoțite de caracterizarea și optimizarea acestora în cazul obținerii unor rezultate preliminare promițătoare;
- Îmbunătățirea proprietăților electrice ale filmelor TiO_2 dopate cu Nb și V prin tratament în microunde, tratament termic în atmosferă reductoare sau depunere în gaz de formare.

Bibliografie selectivă

- [1] A. Klein et al., Materials 3 (2010) 4892-4919.
- [2] A. Stadler, Materials 5 (2012) 661-683.
- [3] S. Sohn, Y.S. Han (2011), ISBN: 978-953-307-273-9, InTech, Croatia.
- [4] Z. Qiao, et al., Thin Solid Films 466 (2004) 250-258.
- [5] L. Castenada, Mater. Sci. Appl. 2 (2011) 1233-1242.
- [6] F. Lai, et al., Thin Solid Films 515 (2007) 7387-7392.
- [7] M. Grundmann, The physics of semiconductors: An introduction including devices and nanophysics, Springer, NY, 2006.
- [8] C. May, et al., Thin Solid Films 351 (1999) 48-52.
- [9] K.K. Kim, et al., Electro. Mater.Lett. 7 (2011) 145-149.
- [10] Y. Furubayashi et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 252101.
- [11] Q. Wan et al., Appl. PhysLett. 88 (2006) 226102.
- [12] Y. Furubayashi, et al., Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 226103.
- [13] G.N. Shao, et al., Appl. Surf. Sci. 351 (2015) 1213–1223.
- [14] F. Ren et al., Appl. Catal. B: Env. 176–177 (2015) 160–172.
- [15] B. Tian, et al., Chem. Eng. J. 151 (2009) 220–227.
- [16] J.M. Bian, et al., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 541-543.
- [17] L.L. Chen, et al., Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 252106.
- [18] D.A. Tua et al., Int. Conf. of Green Technol.Sust. Development, J. Eng. Technol. Edu. (2012).
- [19] N. Yuan, et al., Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 4990–4993.
- [20] Z. Yan, et al., J. Mater. Sci. 46 (2011) 2392–2396.