



**Universitatea „Babeş-Bolyai”, Cluj
Şcoala Doctorală a Facultăţii de Fizică**



-Rezumat-

**Studiul filmelor subţiri şi nanoparticulelor al
materialelor de ZnO dopate**

Doctorand
Maria-Iuliana Toma

Coordonator Ştiinţific
Prof. Dr. Aurel Pop

Cluj-Napoca, 2021

Cuprins

	Introducere	4
	Motivația și structura tezei	4
Capitolul 1	Proprietățile generale ale ZnO și stadiul actual de cercetare	7
1.1.	Prezentare generală a literaturii. Nanoparticule și materiale 2D	7
1.2.	Proprietățile ZnO și importanța dopajului	8
1.3.	Metode generale în obținerea filmelor subțiri și a nanoparticulelor	9
Capitolul 2	Tehnici de caracterizare pentru filme subțiri și nanoparticule	10
2.1	Difracția de raze X (XRD)	10
2.2.	Microscopie de forță atomică (AFM)	11
2.3.	Spectroscopie Raman	11
2.4.	Microscopie cu transmisie de electroni (TEM) și difracția cu electroni a zonei selectate (SAED)	11
2.5.	Spectroscopie de transmisie și reflectanță	12
2.6.	Fotoluminescență (PL) și măsurători de absorbție	12
2.7.	Măsurători de rezistivitate	12
Capitolul 3	Metodele de obținere și parametrii de depunere pentru filme subțiri și nanoparticule	13
3.1.	Sinteza filmelor subțiri prin tehnica de pulverizare cu sistem radiofrecvență magnetron	13
3.2.	Compoziția țintei, pregătirea filmelor subțiri și parametrii de depunere prin metoda pulverizării cu sistem magnetron	13
3.3.	Metoda chimică de sinteză a nanoparticulelor	14
Capitolul 4	Studiul filmelor subțiri de ZnO dopate cu Ga și (Al+Ga)	15
4.1.	Analiza cristalografică a țintelor de ZnO, GZO și AGZO și a filmelor subțiri	15
4.2.	Analiza topografică a filmelor subțiri de GZO și AGZO	16
4.3.	Studiul filmelor subțiri GZO și AGZO prin spectroscopie Raman	17
4.4.	Proprietățile optice ale filmelor subțiri GZO și AGZO	17
4.5.	Caracterizarea electrică a filmelor subțiri de GZO și AGZO	19
Capitolul 5	Studiul filmelor de ZnO dopate cu Ga și RE (RE = Nd, Gd, Er)	21
5.1.	Analiza cristalografică a țintelor de GZO și RE-GZO și a filmelor	21
5.2.	Analiza topografică a filmelor subțiri de RE-GZO	23
5.3.	Studiul filmelor subțiri de RE-GZO prin metoda spectroscopiei Raman	24

5.4.	Proprietățile optice ale filmelor subțiri de RE-GZO	24
5.5.	Caracterizarea electrică a filmelor subțiri de RE-GZO	25
Capitolul 6	Studiul nanoparticulelor de ZnO dopate cu elemente RE	28
6.1.	Proprietățile fotoluminescenței (PL) și rezultatele absorbției optice pentru nanoparticulele de ZnO dopate cu RE	28
6.2.	Rezultatele microscopiei cu transmisie de electroni (TEM) și ale difracției de electroni a zonei selectate (SEAD) pentru nanoparticulele de RE-ZnO	29
6.3.	Studiul NP de ZnO dopate cu RE prin metoda spectroscopiei Raman	30
	Concluzii finale	31
	Referințe	34

Cuvinte cheie: nanostructuri de oxid de zinc dopat, aluminiu și galiu, lantanide (neodim, gadoliniu, erbiu), proprietăți structurale, proprietăți optice și electrice

Introducere

Poluarea ridicată a mediului și prezența gazelor cu efect de seră au determinat cercetătorii și industriile să înlocuiască combustibilii fosili convenționali cu surse alternative de energie și metode moderne de filtrare care sunt mai ecologice și favorabile din punct de vedere economic [1-3]. Viața noastră de zi cu zi depinde de diferite forme de energie, indiferent dacă conducem mașini, utilizăm diferite aparate sau chiar capacitatea de a vedea în întuneric. Totuși, acesta este, de asemenea, una dintre principalele problemele în „Top Zece” preocupări globale [4]. Astfel, alternativele de energie curată și regenerabilă cu emisii reduse de carbon sunt cele mai importante în zilele noastre. Deoarece resursele de energie regenerabilă au fost întotdeauna solicitate, materialele semiconductoare sunt o soluție promițătoare de utilizat pentru energia solară în dispozitivele fotovoltaice [5,6].

Cercetările recente în știința materialelor asupra oxidului de zinc au dus la progrese enorme în comercializarea nano-tehnologiilor care utilizează energie regenerabilă. Mai mult, strategiile emergente pentru utilizarea nanosistemelor sau dispozitivelor sofisticate se schimbă rapid. Acest lucru a început cu industria electronică, unde noi scopuri și soluții mai bune au fost oferite cu ajutorul nanotehnologiei [7]. Pentru dezvoltarea dispozitivelor nano-electronice și opto-electronice, nano-electronica s-a concentrat asupra proprietăților optice, structurale, magnetice și de fotoluminescență ale nanostructurilor [8]. Aceste proprietăți au un rol foarte important la nivel nano în comparație cu compușii de tip bulk.

O altă clasă relativ nouă de materiale cu aplicații practice în domeniul senzorilor, componentelor electronice, precum și în domeniul bio-medical, este reprezentată de filme organice subțiri, care au un rol cheie în acoperirea senzorilor chimici și biochimici, dispozitivelor electronice, și dobândirea straturilor de pasivare. Datorită posibilității producției pe scară largă a dispozitivelor electronice la costuri reduse, acest tip de filme contribuie la fabricarea bateriilor, tranzistorilor, dielectricilor organici cu performanțe ridicate și a dispozitivelor optice pentru stocarea datelor [9].

Motivația și structura tezei

Scopul acestei teze a fost de a investiga caracteristicile morfo-structurale, optice și electrice ale filmelor subțiri de ZnO, respectiv, al nanoparticulelor. Pentru a obține filmele 2D, s-a folosit pulverizarea cu sistem magnetron în regim RF (la o temperatură de 150°C). Pentru nanostructuri a fost dezvoltată o metodă chimică umedă. După ce

am stabilit parametrii de sinteză, am adăugat mai întâi Ga și Al la filmele ZnO pentru a evalua influența diferită asupra proprietăților structurale, optice și electrice ale filmelor. Astfel, elementele de dopaj au fost adăugate la materialul gazdă ZnO individual și împreună (Ga+Al). Al doilea pas a fost adăugarea diferiților dopanți RE (Nd, Gd, Er) și Ga la materialul gazdă primar, ZnO. Prin aceasta am dorit atât îmbunătățirea proprietățile optice, cât și cele electrice prin co-dopare cu Ga și RE.

Noutatea acestei lucrări a plecat de la ideea dopării filmelor subțiri ZnO cu diferite elemente (Ga+Al) pentru a crește conductivitatea și pentru a îmbunătăți transparența, iar în acest sens am adăugat elemente RE cu scopul de a avea materiale adecvate pentru dispozitive optoelectronice și fotovoltaice. Cu toate acestea, o altă idee interesantă a fost utilizarea elementelor 4f pentru a dopa nanostructuri de ZnO și apoi evaluarea modificărilor în fotoluminescență, dimensiune și cristalinitate. Pentru a păstra consistența acestei lucrări am ales aceleași lantanide pentru doparea nanoparticulelor de ZnO ca în cazul filmelor subțiri. Astfel, ne-am concentrat asupra proprietăților semiconductoare unice și distincte ale nanostructurilor de ZnO dopate cu pământuri rare în ceea ce privește științele aplicate. Mai mult, materialele de ZnO sunt mai rezistente la radiații decât alte materiale semiconductoare obișnuite, cum ar fi Si, GaAs, CdS și chiar GaN; prin urmare, ar trebui să fie util pentru aplicațiile spațiale [10]. Așadar, după această scurtă discuție a materialelor 0D și 2D, teza este împărțită în șase capitole, inclusiv introducerea.

Capitolul 1 oferă o prezentare generală a tendințelor actuale de cercetare. Tot aici sunt descrise principalele proprietăți ale materialului principal, ZnO, precum și elementele de dopaj pe care le-am ales (Al, Ga, Nd, Gd, Er). **Capitolul 2** include caracterizarea proprietăților structurale, optice și electrice pentru filmele subțiri dopate cu ZnO, precum și tehnicile de caracterizare pentru nanoparticulele de RE-ZnO. **Capitolul 3** prezintă tehnici detaliate de sinteză atât pentru nanoparticule, cât și pentru filmele subțiri. Mai mult, au fost explicate condițiile de funcționare pentru sistemele cu filme subțiri împreună cu pașii principali și precursorii utilizați pentru sintetizarea nanostructurilor. **Capitolul 4** oferă informații despre filmele subțiri de ZnO dopate cu Ga (GZO) și co-dopate cu (Al+Ga), (AGZO) luând în considerare analiza rezultatelor cristalografice ale țintelor utilizate pentru sinteza ulterioară a filmelor. Au fost utilizate tehnici suplimentare de caracterizare pentru a determina proprietățile de suprafață, optice și electrice. **Capitolul 5** descrie influența filmelor subțiri GZO dopate cu RE (Nd-GZO, Gd-GZO, Er-GZO) asupra proprietăților structurale, optice și electrice.

Capitolul 6 cuprinde proprietățile structurale și optice ale nanostructurilor de ZnO dopate cu RE sintetizate printr-o metodă chimică umedă. În cele din urmă, este prezentat un rezumat al rezultatelor cu observații finale.

Capitolul 1. Proprietățile generale ale ZnO și stadiul actual de cercetare

1.1. Prezentare generală a literaturii. Nanoparticule și materiale 2D

Cea mai comună reprezentare a materialelor zero-dimensionale (fără dimensiune sau 0D) sunt nanoparticulele. Acestea sunt nanomateriale în care toate dimensiunile sunt măsurate la nanoscală, de obicei sub 100 nm [11]. Nanoparticulele pot fi amorfe, cristaline sau policristaline, iar compoziția lor poate consta din mai multe elemente chimice. Pot fi metalice, ceramice sau polimerice și pot lua diferite forme. Nanostructurile de dimensiuni cuantice pot exista individual sau pot fi încorporate într-o matrice. În cazul metalelor și semiconductorilor, funcțiile de undă electronică a electronilor de conducție sunt delocalizate pe întreaga particulă [12]. Mai mult, atunci când dimensiunile materialelor cristaline bulk sunt reduse la scară nano comportamentul lor general se schimbă. Confinarea cuantică implică restricționarea mișcării unei particule într-un anumit volum. Când dimensiunea particulei este comparabilă cu volumul, atunci stările de energie disponibile devin discrete și pentru purtătorii de sarcină din materialele semiconductoare, crește diferența efectivă a benzii interzise dintre valența și benzile de conducție. Astfel, dacă semiconductorul este limitat în toate cele trei direcții, atunci se creează un QD (nanomaterial 0D) și nu are loc delocalizarea electronilor [13]. În cazul materialelor 2D, electronul de conducție va fi limitat în grosime, dar delocalizat în planul stratului. Pentru a atrage acest efect cuantic, pentru materialele 0D electronii sunt complet limitați, în timp ce pentru materialele 2D confinarea și delocalizarea electronică coexistă (acest efect cuantic este disponibil și pentru materialele 1D) [14].

Pe de altă parte, filmele subțiri sunt materiale 2D obținute prin utilizarea diferitelor tehnici chimice sau fizice depuse pe suporturi definite ca substraturi. Proprietățile din filme sunt diferite de cele ale acelorași materiale de tip bulk. Datorită dimensiunilor lor reduse, geometriei, mărimii granulelor, defectelor rețelei, golurilor și altor caracteristici care sunt mai predominante în filmele subțiri în comparație cu materialul bulk. Suprafețele subțiri ale unui film sunt atât de apropiate una de cealaltă, rezultând o influență puternică asupra proprietăților fizice interne ale filmului. Aceste proprietăți unice dau naștere la diverse aplicații. În prezent, cunoștințele noastre s-au extins spre scările atomice, ceea ce face ca viața noastră să beneficieze de toate

inovațiile: telefoane mobile inteligente cu ecran tactil, diverse aplicații biomedicale, celule solare organice și multe altele [15].

1.2. Proprietățile ZnO și importanța dopajului

ZnO aparține grupului binar II-VI de semiconductori cu energia excitonului $E \sim 60$ meV, care poate cristaliza în structurile wurtzite, zincblende sau rocksalt, așa cum este ilustrat în Figura 1.3.1. În plus, ZnO este format prin legare tetraedrică (sp^3), în timp ce structura sa wurtzite este cea mai stabilă formă la temperatura camerei și este din sistemul de cristal hexagonal. Această structură wurtzite este alcătuită din două subrețele hexagonale întrepătrunse (hcp), în care fiecare subrețea include patru atomi pe unitate de celulă și fiecare atom de un fel (atomul grupului II) este înconjurat de patru atomi de celălalt fel (grupul VI) sau invers, care sunt coordonate la marginile unui tetraedru (Figura 1.3.1). Cu toate acestea, atunci când este redus la scală nano, proprietățile sale devin foarte interdependente de dimensiune și structură. Aceasta înseamnă că prin schimbarea condițiilor morfologice în timpul procesului de sinteză putem produce o mare varietate de structuri care sunt interconectate în proprietăți, datorită efectului de confinare cuantică [16]. Mai mult, procesul de dopaj și/sau co-dopaj poate îmbunătăți diverse proprietăți ale materialului gazdă de la caracteristici optice la cele electrice care ar putea face materialul final potrivit pentru aplicații. Este bine cunoscut faptul că adăugarea de defecte sau a impurități în rețelele semiconductoare este principalul mijloc de control al proprietăților optice, luminescente, ale conductivității electrice, magnetice și ale altor proprietăți fizice.

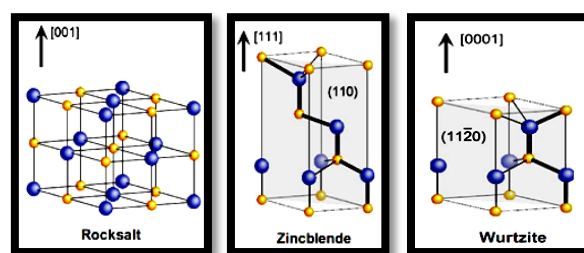


Fig.1.3.1 Reprezentarea structurilor cristalografice ZnO, de la stânga la dreapta: rocă (cubică), zincblende, wurtzite hexagonală. Sferele galbene denotă Zn, iar sferele albastre reprezintă atomi de oxigen [17]

Atât Al, cât și Ga fac parte din același grup de elemente cu valori de rază ionică apropiate de cea a Zn, ceea ce face favorabilă substituirea atomilor de Zn din rețea. De asemenea, prin doparea materialului ZnO cu fiecare dintre aceste două elemente, Al și Ga, au ca rezultat semiconductori de tip-n. Pe de altă parte, datorită electronilor liberi

din starea 4f, elementele RE prezintă proprietăți unice atunci când sunt combinate cu materiale cu o structură electrochimică 3d, creând centre fotoluminescente.

În ceea ce privește importanța lor în dopaj, atât Al_2O_3 , cât și Ga_2O_3 au fost utilizate pentru a îmbunătăți conductivitatea electrică a filmelor finale. Cu toate acestea, pentru a îmbunătăți proprietățile optice, s-au ales elemente RE, cum ar fi, Nd_2O_3 , Gd_2O_3 și Er_2O_3 [18]. Ionii de lantanide sunt investigați intens cu privire la proprietățile lor spectroscopice optice și unice datorită configurației lor electronice. Electronii lor 4f parțial ocupați sunt responsabili pentru proprietățile caracteristice de tranziție optică pentru RE^{3+} . Acești orbitali 4f au diferite energii care prezintă o structură bogată a nivelului de energie, lungimea de undă acoperind de la UV-VIS până la partea IR a spectrului.

Pentru a putea folosi nanoparticulele de ZnO în aplicații sofisticate, este necesară soluția optimă pentru îmbunătățirea proprietăților de performanță ale ZnO fără a-și modifica proprietățile fizico-chimice. Cu toate acestea, pentru a spori proprietățile nanostructurilor de ZnO, trebuie să adăugăm impurități sau defecte în momentul sintezei lor. În nanostructurile de ZnO, există două tipuri de defecte: defecte intrinseci și defecte extrinseci.

1.3. Metode generale în obținerea filmelor subțiri și a nanoparticulelor

Filmele subțiri pot fi obținute prin diferite metode, de exemplu depunerea chimică și depunerea fizică. Una dintre cele mai utilizate tehnici pentru filmele de ZnO este pulverizarea cu sistem magnetron. Disponibilitatea multor parametri care controlează depunerea prin pulverizare îl face un proces complex, cu un grad mare de control asupra creșterii și microstructurii filmului. La început, numai curentul continuu a fost folosit pentru a crește filme de ZnO dintr-o țintă de Zn într-un amestec de gaz Ar și O. Cu toate acestea, diodele de curent continuu sunt inadecvate pentru depunere din cauza ratelor de depunere lente, a tensiunilor ridicate și a curenților mici. Pentru a evita aceste dezavantaje, a apărut o sursă de alimentare cu radiofrecvență (RF).

În ceea ce privește formarea nanoparticulelor, pot exista diverse metode fizice, chimice, biologice sau hibride [19]. NP pot fi preparate din orice material solid sau lichid, inclusiv metale, dielectrice și semiconductori. Cele mai frecvente exemple a abordărilor bazate pe soluții pentru sintetizarea nanostructurilor de ZnO includ soluțiile hidrotermale, sol-gel, precipitații, proces de depunere electrochimică, metoda chimică umedă și altele.

Capitolul 2. Tehnici de caracterizare pentru filme subțiri și nanoparticule

2.1. Difracția de raze X (XRD)

Difracția cu raze X (XRD) este o tehnică utilizată pentru a caracteriza structura cristalină, mărimea cristalitelor și orientarea preferențială a acestora în probele cristaline. Un fascicul de raze X lovește suprafața probei care interacționează cu planurile cristaline, rezultând un model de difracție pentru interacțiuni constructive care urmează legea lui Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

unde, n , este ordinul de difracție, λ este lungimea de undă a razelor X, d este distanța interplanară a planurilor cristaline și θ este unghiul de incidență al razelor X.

Structura filmului a fost caracterizată prin analiza XRD, utilizând un difractometru cu raze X Brucker D8 cu radiația $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$). Fazele cristaline au fost identificate prin compararea valorilor 2θ și intensităților reflexiilor pe difractogramele de raze X cu baza de date JCP utilizând programul Diffraction AT-Brucker. Măsurătorile filmelor au fost efectuate utilizând aceeași parametri de scanare între valorile 2θ : $20^\circ - 80^\circ$, cu o etapă tipică de achiziție de $0,02 / 5 \text{ pas/secundă}$ și 12 rpm . Parametrii utilizați pentru măsurarea țintelor au fost următorii: 2θ între $20^\circ - 80^\circ$, cu timpul de achiziție $0,1 / 5 \text{ pas/secunda}$ și 12 rpm . Vârfurile XRD au fost fitate folosind o funcție Lorentziană (ecuația 2.1.1) a programului Origin2017.

$$F(x) = \frac{2 \cdot A}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (x - x_0)^2 + w^2} \quad (2.1.1)$$

Aici A , x_0 și w reprezintă parametrii vârfului, precum poziția vârfului și lățimea maximă la semi-înălțime (FWHM). Informații suplimentare sau modificări pot fi găsite în fiecare capitol..

Influența distanței substrat-țintă, d , asupra tensiunii de-a lungul direcției axei c pentru toate filmele subțiri a fost investigată utilizând modelul tensiunii biaxială, pentru rețeaua hexagonală a ZnO, iar tensiunea (σ) din film a fost calculată de următoarea formulă:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \varepsilon \quad (2.1.2)$$

unde, ε , este parametrul rețelei netensionate (conform cu Societatea Americană pentru Testare și Materiale), având formula:

$$\varepsilon(\%) = \frac{(c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}})}{c_{\text{bulk}}} \times 100 \quad (2.1.3)$$

unde, $c_{\text{bulk}} = 0.5206$ nm și c_{film} este măsurat de XRD. Folosind constantele elastice c_{ij} ale ZnO monocristalin din referința [20], obținem $\sigma_{\text{film}} = -233 \times \varepsilon$ (GPa). Această tensiune de comprimare are loc chiar în timpul procesului de depunere.

2.2. Microscopie de forță atomică (AFM)

AFM este un instrument folosit pentru a caracteriza topografia suprafeței și morfologia filmelor subțiri. Pentru toate probele s-a folosit modul de contact intermitent (tapping mode), unde a fost determinată topografia suprafeței filmului. În modul de contact intermitent, cantilever-ul oscilează în apropierea frecvenței sale de rezonanță. Tipul de vârfuri utilizate au fost achiziționate de la Tipsnano, seria NSG 10, cu o rază nominală a vârfului între 8-10 nm. Rugozitatea medie a suprafeței (RMS) tuturor filmelor a fost estimată utilizând software-ul WSXM5.

2.3. Spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman este o tehnică versatilă pentru studiul rapid și nedistructiv al încorporării dopanților. Spectrele Raman ale tuturor probelor (filme subțiri) au fost înregistrate folosind un dispozitiv de tip Renishaw Via Raman Microscope. S-a folosit laserul He-Ne cu o putere de 50 mW. Rezoluția spectrală a spectrelor înregistrate a fost de aproximativ 4 cm^{-1} . Pentru măsurătorile Raman ale filmelor de ZnO dopate cu (Ga + Al), s-a folosit un obiectiv de 40x, o lungime de undă de 532 nm - 2,33 eV (excitație verde) și filtrul de densitate neutră de 10%. Spectrele înregistrate sunt media a 4 acumulări cu timp de integrare de 10 s. Pentru restul filmelor s-a folosit laserul He-Cd cu o putere de 50 mW. Spectrele înregistrate sunt media a 4 acumulări cu timp de integrare de 10 s, obiectiv de 50x și excitație UV (325 nm - 3,81 eV) cu linii de rețea-2400. Cu toate acestea, pentru măsurătorile de NP în soluție coloidală, spectrele au fost luate folosind spectrometrul HORIBA LabRAM HR 800 cu un laser de tip laser He-Cd și o excitație de 325 nm și cu linii de rețea-2400. Probele au fost măsurate în faza lichidă folosind Si (111) ca substrat. Pentru a minimiza efectul de încălzire, puterea laserului a fost menținută sub 50 μW și un obiectiv de tip 40 x CaF2..

2.4. Microscopie cu transmisie de electroni (TEM) and difracție de electroni a zonei selectate (SAED)

Măsurătorile TEM și SAED au fost efectuate pe un microscop de tip Philips CM 20 FEG la o tensiune de accelerare de 200 kV. TEM oferă imagini ale structurii interne

a unei probe suficient de subțiri (~ 100 nm) pentru a permite transmisia electronilor, de obicei între 100 kV - 300 kV. Paternurile de difracție a electronilor oferă informații cristalografice detaliate, cum ar fi orientarea cristalului, parametrii rețelei și grosimea eșantionului. Denumirea de SAED se datorează faptului că utilizatorul poate alege cu ușurință din ce parte a probei să obțină tiparul de difracție.

2.5. Spectroscopie de transmitanță și reflectanță

Măsurătorile de transmisie optică s-au făcut cu un spectrometru Carry 500 (în intervalul de 300 nm - 1000 nm). Din spectrele de transmisie, constantele optice au fost calculate utilizând programul PARAV-V2.0 [21]. Proprietățile optice au fost accentuate prin spectroscopie de transmisie care a arătat valori cuprinse între 80% - 95% pentru lungimea de undă cuprinsă între 350 nm și 1000 nm.

2.6. Fotoluminescență (PL) și măsurători de absorbție

Fotoluminescența (PL) a fost înregistrată pe un spectrofotometru de fluorescență de tip Varian Cary Eclipse. Pentru a obține spectre PL probele au fost măsurate cu lungimea de undă de 290 nm (4,27 eV) în recipiente standard de cuarț de 10,0 mm. Profilele de absorbție au fost înregistrate folosind un spectrofotometru cu fascicul dublu, Specord 220, în recipiente standard de cuarț de 1,0 mm folosind soluție de acetat de zinc (II) în DMSO ca probă de referință.

2.7. Măsurători de rezistivitate

Conductivitatea electrică a filmelor subțiri este de obicei măsurată prin metoda celor patru contacte. Această tehnică implică aducerea a 4 contacte plasate la distanță egală ce vin în contact cu materialul de rezistență necunoscută. Dacă se cunoaște grosimea probei, ecuația folosită va fi următoarea:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot R \cdot t \quad (2.7.1)$$

unde, ρ , este rezistivitatea, R este rezistența filmului măsurată la temperatura camerei și t reprezintă grosimea filmului subțire.

Pentru măsurarea probelor am folosit următorii parametri: $I = 50 \mu\text{A}$, $T = 1 \text{ K}$, iar temperatura a scăzut în intervalul (300 K) la 20 K.

Capitolul 3. Metodele de obținere și parametrii de depunere pentru filme subțiri și nanoparticule

3.1. Sinteza filmelor subțiri prin tehnica de pulverizare cu sistem radiofrecvență magnetron

Motivul alegerii metodei de pulverizare cu sistem RF magnetron se datorează principalelor sale avantaje, cum ar fi o bună reproductibilitate și o grosime uniformă a filmelor obținute și o suprafață mare de depunere datorită energiei cinetice ridicate a atomilor pulverizați pe substrat. Sursele de pulverizare folosesc adesea magnetroane care utilizează câmpuri electrice și magnetice puternice pentru a limita particulele de plasmă încărcate aproape de suprafața țintei pulverizate. În preajma magnetronului se produce un câmp magnetic și electronii urmează căi elicoidale în jurul liniilor de câmp, rezultând apariția eroziunii în formă de inel pe suprafața țintei (Figura 3.1.1).



Fig.3.1.1 Eroziune circulară pe suprafața țintei

3.2. Compoziția țintei, pregătirea filmelor subțiri și parametrii de depunere prin metoda pulverizării cu sistem magnetron

Ținta reprezintă o structură ceramică rotundă care conține: 5 g de compus din care: pentru filme subțiri de ZnO dopate cu Ga₂O₃: 98% procent masic de ZnO și 2% p.m. de Ga₂O₃. În timp ce, pentru filmele subțiri de ZnO co-dopate cu Al₂O₃, Ga₂O₃: 97% p.m. de ZnO, 2% p.m. de Al₂O₃ și 1% p.m. de Ga₂O₃. Mai mult, pentru filmele ZnO co-dopate cu Ga₂O₃ și RE₂O₃: 97% p.m. de ZnO, 2% p.m. de Ga₂O₃ și 1% p.m. de Gd₂O₃, Er₂O₃, și Nd₂O₃. Toate substanțele chimice utilizate au fost achiziționate de la Sigma Aldrich (toate cu un grad de puritate de 99,9%).

Pentru depunerea filmelor subțiri au fost utilizați următorii parametri: temperatura substratului de 150°C și presiunea de depunere a fost menținută la $2,1 \times 10^{-2}$ mbar. Raportul de flux pentru gazul de pulverizare $F_{O_2} = f_{O_2} / (f_{Ar} + f_{O_2})$ utilizat a fost de 0,375, densitatea puterii RF a fost de 19,72 W / cm² și timpul de depunere a fost de 90 de minute. Între timp, au fost utilizate 3 distanțe diferite între substrat-țintă în timpul

depunerii, rezultând un total de 16 probe (o probă de ZnO și 15 probe de ZnO dopate) prezentate în tabelul 3.2.1.

Tabel 3.2.1 Detalii despre probe, parametri și tipuri de analize

Nume	Distanța substrat-țintă, d (cm)	Compoziția în procente masice (%)	Grosime film, t (nm)	Tipuri de măsurători
ZnO	6	100%	1000±0.1	XRD, Raman, Transmittance
GZO	4	98% ZnO + 2% Ga ₂ O ₃	1552±0.1	XRD, AFM, Raman, Transmittance, Resistivity
	6		1015±0.1	
	8		687±0.1	
AGZO	4	97% ZnO + 2% Al ₂ O ₃ + 1% Ga ₂ O ₃	1686±0.2	XRD, AFM, Raman, Transmittance, Resistivity
	6		990±0.2	
	8		540±0.2	
Nd-GZO	4	97% ZnO + 2% Ga ₂ O ₃ + 1% Nd ₂ O ₃	2190±0.1	XRD, AFM, Raman, Transmittance, Resistivity
	6		900±0.2	
	8		565±0.1	
Gd-GZO	4	97% ZnO + 2% Ga ₂ O ₃ + 1% Gd ₂ O ₃	2133±0.1	XRD, AFM, Raman, Transmittance, Resistivity
	6		1036±0.1	
	8		552±0.1	
Er-GZO	4	97% ZnO + 2% Ga ₂ O ₃ + 1% Er ₂ O ₃	2019±0.2	XRD, AFM, Raman, Transmittance, Resistivity
	6		663±0.2	
	8		440±0.1	

3.3. Metoda chimică de sinteză a nanoparticulelor

Substanțele chimice utilizate pentru prepararea nanoparticulelor au fost achiziționate de la Sigma Aldrich: acetat de zinc (anhidru), azotat de erbiu (III) hexahidrat, azotat de neodim (III) hexahidrat și azotat de gadoliniu (III) hexahidrat (toate cu un grad de puritate de 99,9%). În timp ce, solvenții: hidroxid de tetraetilamoniu - TEA-OH (soluție apoasă 20%), dimetil sulfoxid - DMSO (99%+ puritate), etanol și tetrahidrofuran (THF) au fost achiziționați de la Alfa Aesar. Sinteza a fost efectuată la presiunea ambiantă utilizând acetat de Zn și nitrați RE în soluții de DMSO și TEA-OH în mediu apos. În primul rând, acetatul de Zn și fiecare dintre nitrații RE au fost dizolvați în DMSO pentru a prepara soluții cu concentrații de 1,0 mol% și 0,1 mol%. În etapa următoare, 0,2 ml soluție stoc de acetat de Zn preparată mai sus și 0,02 ml soluție RE-dopant au fost diluați în 9,63 ml DMSO. La acest amestec, s-au adăugat 0,15 ml de TEA-OH în mediu apos 20% în timp ce s-a agitat magnetic. După această etapă, soluțiile coloidale transparente finale au fost supuse tratamentului termic la 80°C timp de 60 de minute. Pentru măsurările TEM și SAED ale probelor, a fost necesară o etapă de purificare.

Capitolul 4. Studiul filmelor subțiri de ZnO dopate cu Ga și (Al+Ga)

4.1. Analiza cristalografică a țintelor de ZnO, GZO și AGZO și a filmelor subțiri

În primul rând, XRD-urile țintelor subliniază o cristalinitate bună, cu vârfuri clare pentru fiecare fază a elementului (Figura 4.1.1). Nu s-au format faze cristaline intermediare, ceea ce indică faptul că nu există faze chimice noi legate de dopajul cu Ga_2O_3 și $Al_2O_3+Ga_2O_3$

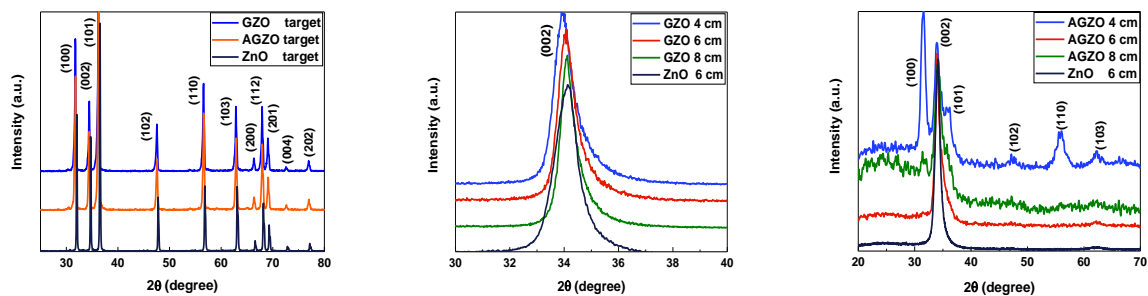


Fig.4.1.1 Difractogramele înregistrate pentru ținte și filmele de ZnO, GZO și AGZO

Rezultatele pentru filmele GZO confirmă o structură hexagonală de tip wurtzita orientată perpendicular pe suprafața substratului, în direcția cristalografică [001]. Această orientare preferată se datorează energiei minime a suprafeței planului (002) care corespunde planului compactat al structurii hexagonale ZnO. Prin creșterea distanței dintre substrat-țintă, d, de la 4 cm la 8 cm, intensitatea vârfului de difracție (002) scade ca urmare a scăderii grosimii filmului, iar înălțimea celulei unitare o mică creștere de la $c = 0,5237$ nm la $c = 0,5241$ nm (Tabelul 4.1.1).

Tabel 4.1.1 Parametrii structurali ai filmelor subțiri de ZnO, GZO și AGZO

Nume	Distanța substrat-ținta, d (cm)	Grosime film, t (nm)	Parametri de rețea, c_{film} (nm)	Tensiunea din film, σ_{film} (GPa)	Dimensiunea cristalitului, D (nm)	Rugozitate medie, RMS (nm)
ZnO	6	1000±0.1	0.5209	-0.40	26.4	
GZO	4	1552±0.1	0.5237	-1.65	15	35±0.1
	6	1015±0.1	0.5240	-1.79	14.5	23±0.1
AGZO	8	687±0.1	0.5241	-1.84	12	13±0.1
	4	1686±0.2	0.5248	-2.14	12.7	25±0.2
	6	990±0.2	0.5251	-2.28	12.6	22±0.2
	8	540±0.2	0.5251	-2.28	6	21±0.1

Pentru d = 4 cm, filmele AGZO depuse au fost policristaline, cu vârfuri de difracție ale structurii hexagonale de ZnO: (110), (002), (101), (102), (110) și (103). Pentru d = 6 cm este prezent doar vârful de difracție (002), sugerând că structura este

orientată preferențial de-a lungul axei c. Pentru $d = 8$ cm au fost prezente vârfurile de difracție (101) și (110), dar cu intensitate mult mai mică comparativ cu vârful de difracție al axei c (002). Stresul din film calculat [22] în direcția axei c crește odată cu creșterea distanței dintre substrat-țintă pentru GZO evidențiat în tabelul 4.1.1. Acest stres dezvoltat în filmele subțiri este în general legat de parametrii de creștere a filmului, defecte, impurități și distorsiunea rețelei cristaline din filme. Nepotrivirea tensiunii rețelei dintre film și substrat a fost dificil de calculat datorită naturii amorfe a substratului de sticlă. Semnul negativ al tensiunii din film este indicația stresului compresiv. Dopajul cu Ga și co-dopajul cu Al+Ga duc la creșterea stresului compresiv în comparație cu filmul de ZnO.

4.2. Analiza topografică a filmelor subțiri de GZO și AGZO

În imaginile de mai jos (Figurile 4.2.1 și 4.2.2) filmele prezintă o suprafață compactă și uniformă, cu structuri sferice, și au dezvăluit că tipul de dopaj și distanța dintre substrat-țintă au modificat microstructura filmelor subțiri.

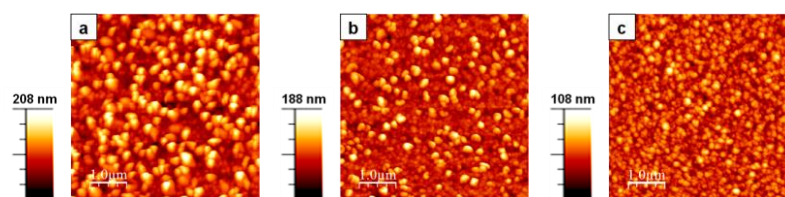


Fig.4.2.1 Imaginile AFM măsurate pentru filmele GZO depuse cu distanță variabilă substrat-țintă 4 cm, 6 cm și 8 cm prezentate în a, b, respectiv c

Pentru filmele GZO, suprafața este compusă din structuri compacte (Figura 4.2.1). Prin scăderea distanței dintre substrat-țintă se observa o creștere a rugozității medii (Tabelul 4.1.1). Filmele AGZO prezintă o suprafață uniformă, precum și o structură compactă ce reprezintă o densitate tipică. În plus, există o scădere a valorilor RMS cu creșterea distanței substrat-țintă, de la 35 la 13 nm pentru probele GZO, iar pentru probele AGZO, de la 25 la 21 nm.

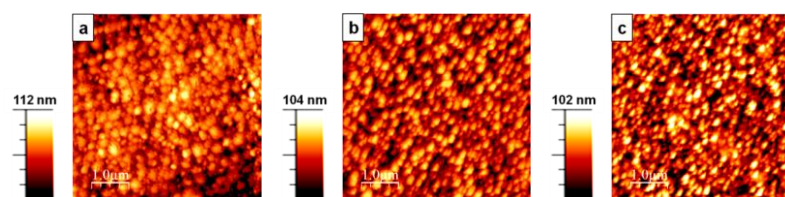


Fig.4.2.2 Imaginile AFM măsurate pentru filmele AGZO depuse cu distanță variabilă substrat-țintă 4 cm, 6 cm și 8 cm prezentate în a, b, respectiv c

4.3. Studiul filmelor subțiri GZO și AGZO prin spectroscopie Raman

Figura 4.3.1 prezintă spectrele Raman ale filmelor de ZnO, GZO și AGZO colectate cu lungimea de undă de 532 nm. Filmul ZnO ($d = 6$ cm) prezintă maxime de intensitate la 100 cm^{-1} , 273 cm^{-1} , 332 cm^{-1} , 436 cm^{-1} și 581 cm^{-1} . Maximele din jurul valorilor de 100 cm^{-1} și 436 cm^{-1} sunt atribuite atât modului acustic $E_{2(\text{low})}$ dublu degenerat, cât și modului de energie ridicată (optic) $E_{2(\text{high})}$, fononi ai structurii wurtzite. Maximul de la 273 cm^{-1} poate fi atribuit la modul vibrațional acustic degenerat individual $B_{1(\text{low})}$ și maximul de la 332 cm^{-1} la regimul optic transversal $A_1(\text{TO})$ degenerat individual. Maximul de la 581 cm^{-1} aparține modului LO-optic longitudinal (suprapunerea modurilor $E_1(\text{LO})$ și $A_1(\text{LO})$).

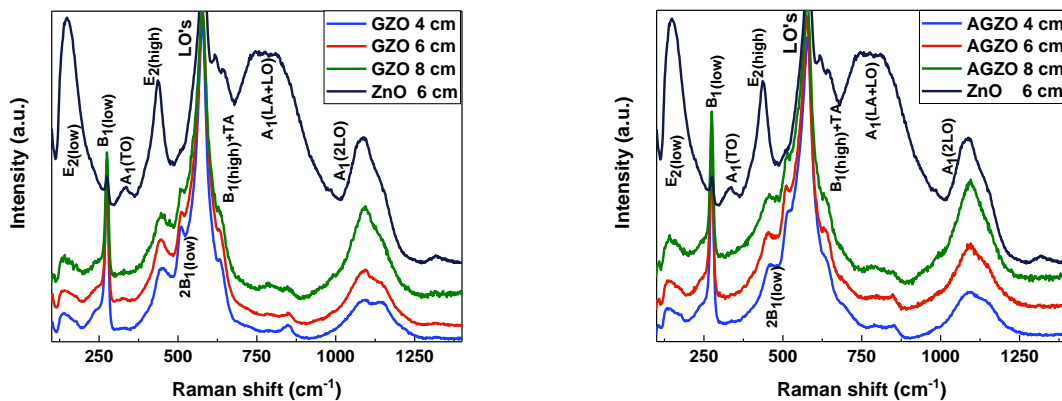


Fig.4.3.1 Spectrele Raman ale filmelor de ZnO, GZO și AGZO

Dopajul cu Ga și Al+Ga introduce banda vibrațională acustică $2B_{1(\text{low})}$ degenerată și duce la creșterea intensității pentru banda LO, sugerând creșterea vacanțelor de oxigen. Distanța dintre substrat-țintă are influență doar asupra formei ultimelor două benzi de ordinul doi. Datorită combinațiilor optice, banda are două maxime locale la 1090 cm^{-1} și 1140 cm^{-1} pentru proba GZO ($d = 4$ cm) și un singur maxim asimetric la 1090 cm^{-1} pentru GZO ($d = 8$ cm).

4.4. Proprietățile optice ale filmelor subțiri GZO și AGZO

Pentru filmele de GZO (Figura 4.4.1), cu scăderea distanței, grosimea filmelor crește, iar transmitanța filmelor scade (de la 90% pentru probele obținute la $d = 6$ cm și $d = 8$ cm la 83% pentru proba obținută la $d = 4$ cm). Pentru filmele AGZO (Figura 4.4.1), distanța dintre substrat-țintă de $d = 6$ cm și $d = 8$ cm nu afectează semnificativ absorbția optică în regiunea vizibilă (transmitanță optică de aproximativ 91%).

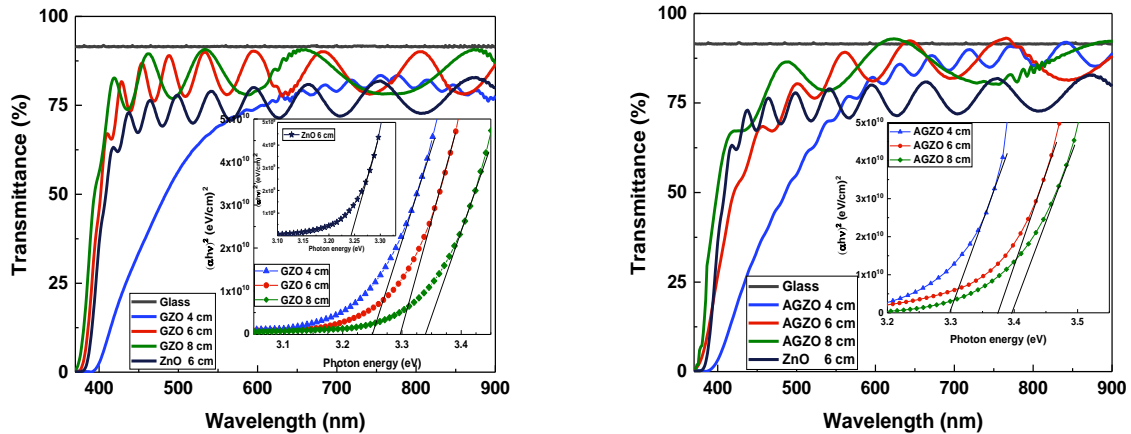


Fig.4.4.1 Spectrele de transmisie ale substratului de sticlă și filmelor de ZnO, GZO și AGZO. Inserția din fiecare spectru reprezintă graficul Tauc pentru trei distanțe diferite

Banda optică interzisă, E_g , a fost determinată în funcție de relația Tauc (ecuația 4.4.1):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (4.4.1)$$

unde A este o constantă care depinde de mobilitatea purtătorilor de sarcină (electron-hole), h este constanta lui Planck și m este modul de tranziție al puterii, care este dependent de natura materialului, în cazul nostru este $\frac{1}{2}$ (pentru tranziția direct). Astfel, coeficientul de absorbție optică este definit ca:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{(1 - R)^2}{T} \quad (4.4.2)$$

unde t este grosimea filmului și R și T sunt reflectanța și respectiv transmitanța. Banda optică interzisă (E_g) a fost estimată prin extrapolarea porțiunii liniare la axa energetică în grafic $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, așa cum este subliniat în graficele inserate în Figura 4.1.1. Prin creșterea lui d de la 4 cm la 8 cm, valoarea benzii (E_g) a crescut de la 3,26 eV la 3,34 eV pentru GZO, respectiv de la 3,30 eV la 3,39 eV pentru AGZO. Creșterea decalajului de energie optică se datorează efectului Burstein-Moss, care indică creșterea dezordinii și defectelor structurale. Incorporarea Al și Ga în structura cristalină ZnO a scăzut dimensiunea cristalitului și a crescut stresul rezidual al filmelor subțiri.

4.5. Caracterizarea electrică a filmelor subțiri de GZO și AGZO

Probele următoare dezvăluie curba de rezistivitate dependentă de temperatură, $\rho(T)$, iar inserțiile reprezintă curbele $\ln(\rho)$ vs. $1/T$ care se potrivesc în mod rezonabil cu datele experimentale din intervalul de temperatură specific pentru fiecare probă.

Probele GZO și AGZO prezintă tendințe de tranziție similare, care pot fi împărțite în două regiuni și un minim absolut în care are loc tranziția metal-semiconductor (MST). Astfel, ambele probe prezintă un comportament metalic (de la temperatura camerei până la punctul MST) până la un comportament semiconductor (de la MST la 20 K). Ambele probe prezintă o caracteristică de tip n cu o rezistivitate sub $10^{-3} \Omega \times \text{cm}$, care este atribuită calității bune a cristalitelor filmelor și a deplasării atomilor de Ga și Al în locul Zn, oferind electroni liberi suplimentari în banda de conducție.

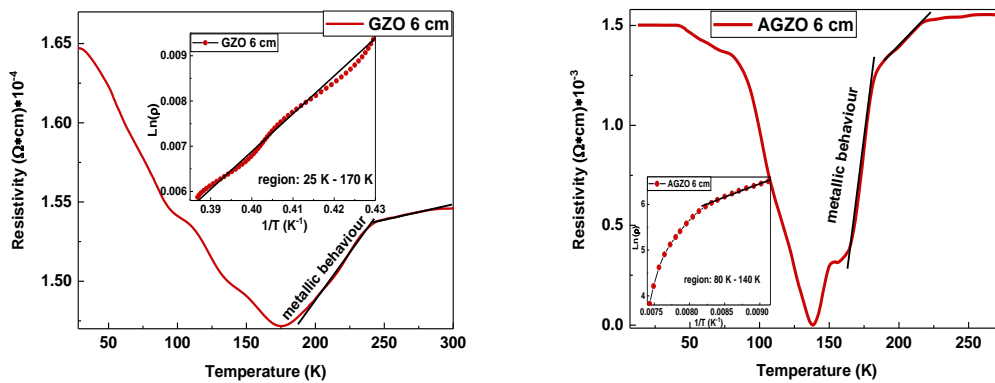


Fig.4.5.1 Dependența de temperatură a rezistivității electrice a filmelor GZO și AGZO. Inserțiile arată potrivirea curbei experimentale pentru comportamentul semiconductor

Tranziția metal-semiconductor (MST) observată în filmele dopate cu ZnO poate fi explicată printr-un mecanism combinat de împrăștiere a purtătorilor de sarcina (comportamentul metalic) și activare (comportament semiconductor). ρ este dată de:

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (4.5.1)$$

Unde, n este concentrația purtătorului, e este sarcina electronică și μ este mobilitatea.

Dependența de temperatură a rezistivității electrice este legată de dependența de temperatură a mobilității- μ , respectiv a concentrației purtătorului- n . Competiția dintre mecanismele de activare și împrăștiere a purtătorului schimbă funcția temperaturii.

Mecanismul principal care influențează mobilitatea electronilor în filmele dopate de ZnO de tip n este împrăștierea electronilor. Mobilitatea reciprocă a filmelor poate fi exprimată

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_i} \quad (4.5.2)$$

unde, μ_g , μ_l , și μ_i sunt contribuții la mobilitate datorată împrăștierii la granița cristalitelor, împrăștierea vibrației în rețea și împrăștierea impurităților ionizate.

Prelucrând împreună dependența de temperatură a mobilității și dependența de temperatură pentru mobilitate, se obțin următoarele ecuații:

$$n(T) = n_0 \left[1 + n_1 \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \right] \rightarrow \frac{1}{\mu} = B + CT^2 \quad (4.5.3)$$

unde, B și C sunt constante, în timp ce n_1 este o constantă care este o măsură a contribuției relative a activării purtătorului de la defecte native și E_g este energia de activare.

S-a observat că tranziția metal-semiconductor are un punct de schimbare între 170 K și 175 K pentru filmul GZO, în timp ce pentru filmul AGZO această tranziție este între 140 K și 165 K. Această schimbare a rezistivității ar putea fi atribuită tendinței descrescătoare a dimensiunii de cristalit duce la efecte considerabile la granița acestora, ce distribuie proprietățile electrice. Rezistivitatea, ρ , este invers proporțională cu produsul concentrației purtătorului, n , și a mobilității, μ . Prin urmare, schimbarea rezistivității cu diferite tipuri de dopanți se datorează schimbării lui n și / sau μ care se reflectă în structura filmului. S-a constatat că proprietățile structurale, morfologice, vibraționale și optice ale filmelor sunt influențate de distanța dintre substrat și țintă.

Capitolul 5. Studiul filmelor de ZnO dopate cu Ga și RE (RE = Nd, Gd, Er)

5.1. Analiza cristalografică a țintelor de GZO și RE-GZO și a filmelor

Comparativ cu ținta de ZnO, pentru restul probelor sunt vizibile vârfuri mai largi. Trecerea către valori de grad mai mic subliniază faptul că dopanții au fost încorporați cu succes în structura materialului gazdă-ZnO. Țintele RE-GZO arată două vârfuri suplimentare în jurul valorii de 28 de grade, care sunt, de asemenea, deplasate una față de alta. În plus, pentru ținta GZO dopată cu Nd apare un vârf dublu în jur de 30°.

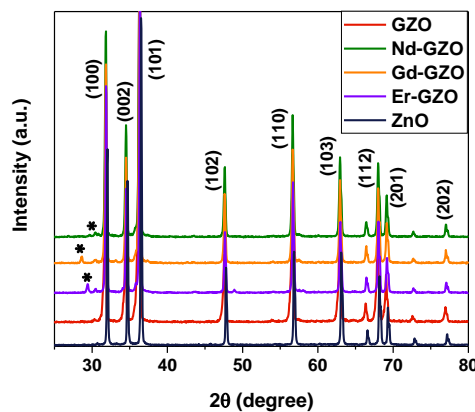
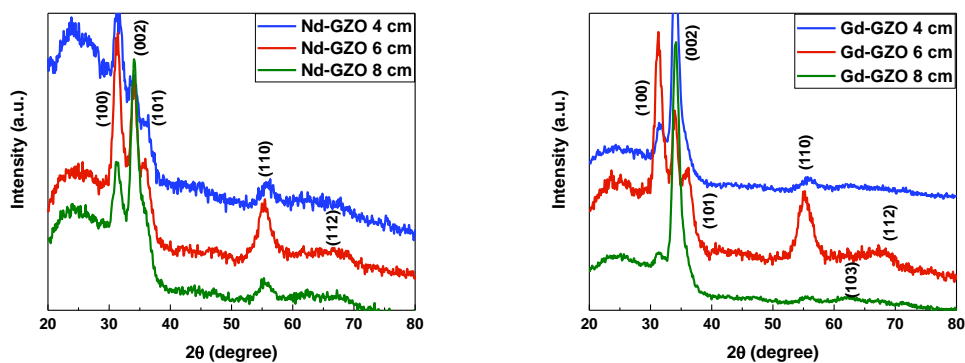


Fig.5.1.1 Difractogramele înregistrate pentru ținte de ZnO, GZO și RE-GZO

Mai mult, încorporarea unor cantități mici de dopanți RE în rețeaua gazdă are ca rezultat maxime suplimentare marcate cu asteriscuri (*) în Figura 5.1.1. Dopajul cu RE poate provoca distorsiuni ale rețelei cristaline a ZnO, ce poate fi cauzată de nepotrivirea razelor ionice și dezechilibrul între sarcinile ionilor RE^{3+} și Zn^{2+} . Cu toate acestea, în cazul nostru, majoritatea atomilor RE substituie Zn, fiind evident din deplasarea maximelor de difracție principale (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (202) și foarte puțini dintre ei ocupă poziții interstițiale. Deplasarea către unghiul superior are loc în general atunci când un dopant cu raze ionice mai mari este substituit în poziția ZnO cu raze ionice mai mici. Figura 5.1.2 prezintă rezultatele XRD pentru filmele RE-GZO.



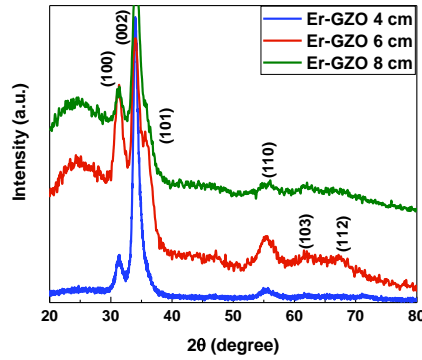


Fig.5.1.2 Difractogramele înregistrate pentru filmele RE-GZO depuse la trei distanțe diferite între substratul țintă

Tabel 5.1.1 Grosimea filmelor, dimensiunea cristalitelor, parametrii de rețea și rugozitatea filmelor RE-GZO

Nume	Distanța substrat-țintă, d (cm)	Grosime film, t (nm)	Parametri de rețea, c_{film} (nm)	Tensiunea din film, σ_{film} (GPa)	Dimensiunea cristalitului, D (nm)	Rugozitate medie, RMS (nm)
Nd-GZO	4	2090±0.1	0.5512	10.41	-13.98	15±0.1
	6	740±0.2	0.5498	8.64	-13.35	10±0.1
	8	461±0.1	0.5491	6.85	-13.03	8±0.1
Gd-GZO	4	2028±0.1	0.5501	9.52	-13.48	14±0.1
	6	890±0.1	0.5509	10.3	-13.83	12±0.1
	8	453±0.1	0.5488	8.8	-12.90	11±0.1
Er-GZO	4	2013±0.2	0.5489	10.9	-12.94	25±0.1
	6	600±0.2	0.5506	7.21	-13.71	17±0.1
	8	471±0.1	0.5511	8.64	-13.93	7±0.1

Se poate observa că pentru filmele subțiri RE-GZO depuse la 6 cm distanță substrat-țintă, majoritatea maximelor de difracție sunt clar vizibile (100), (002), (101), (110), (112), comparativ cu filmele depuse la 4 cm și respectiv 8 cm. Luând în considerare toate filmele RE-GZO, cristalinitatea evaluată de la FWHM a vârfului de difracție (002) s-a îmbunătățit pentru filmele depuse la 6 cm distanță. Acest lucru sugerează că distanța substrat-țintă de 6 cm are mai mult potențial în manifestarea unei cristalități mai bune în întreaga structură a filmului. Comparând valorile tensiunii în cazul filmelor GZO cu filmele RE-GZO, există o creștere notabilă în ultimele, ajungând la valori de până la -13,98 GPa. Aceasta înseamnă că cel puțin o fracțiune din ionii RE^{3+} este prezentă în cristalitele ZnO și că acești ioni induc stres suplimentar în structura ZnO.

5.2. Analiza topografică a filmelor subțiri de RE-GZO

Toate probele au o suprafață uniformă și compactă formată din structuri sferice. Rugozitatea medie a filmelor este influențată de tipul de dopanți (Ga^{3+} , RE^{3+}) adăugați la materialul de ZnO. Mai mult, toate probele prezintă o morfologie de suprafață similară, constând din structuri compacte și bine definite.

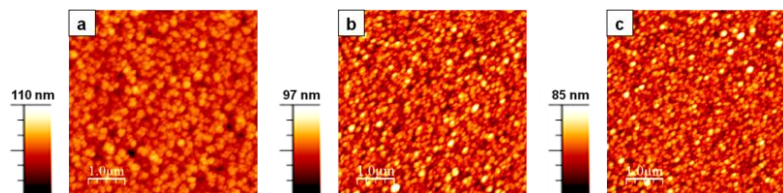


Fig.5.2.1 Imaginile AFM măsurate pentru filmele Nd-GZO depuse la distanță variabilă substrat-tintă de 4 cm, 6 cm și 8 cm prezentate în a, b și c

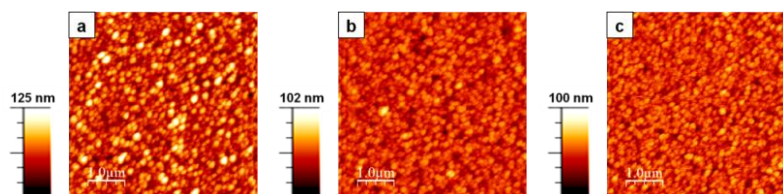


Fig.5.2.2 Imaginile AFM măsurate pentru filmele Gd-GZO depuse la distanță variabilă substrat-tintă de 4 cm, 6 cm și 8 cm prezentate în a, b și c

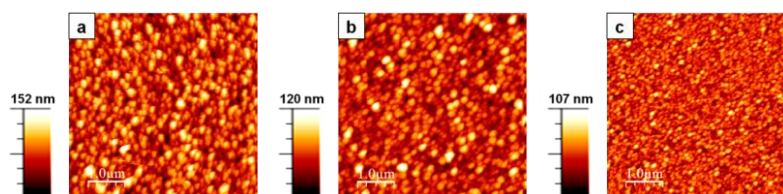


Fig.5.2.3 Imaginile AFM măsurate pentru filmele Er-GZO depuse la distanță variabilă substrat-tintă de 4 cm, 6 cm și 8 cm prezentate în a, b și c

Rugozitatea medie (RMS) pentru filmele subțiri, calculată utilizând software-ul echipamentului AFM este prezentată în Tabelul 5.1.1. Mai mult, prin adăugarea ionilor RE^{3+} , aceștia induc mici distorsiuni ale structurii filmului. De asemenea, în funcție de tipul ionului RE^{3+} , se evidențiază diferențe în ceea ce privește rugozitatea medie, cu o mică creștere pentru filmele Er-GZO comparativ cu filmele Nd-GZO și Gd-GZO, păstrând aceleași condiții de depunere. Imaginile AFM corespunzătoare prezentate în figurile de mai sus pot fi corelate cu caracteristicile structurale studiate anterior.

5.3. Studiul filmelor subțiri de RE-GZO prin metoda spectroscopiei Raman

Toate probele prezintă patru benzi intense, care rezultă în principal din modurile de simetrie $A_1(LO)$ și subtonurile acestora prezentate în Figura 5.3.1.

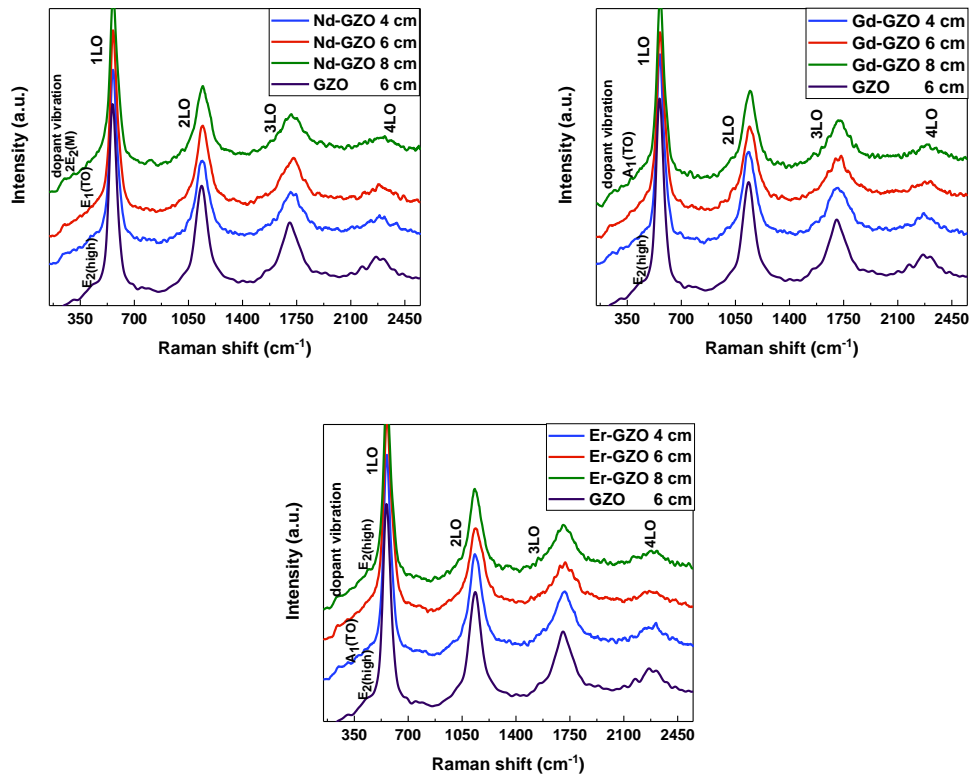


Fig.5.3.1 Raman spectra of Nd-GZO, Gd-GZO, and Er-GZO thin films deposited at three deposition distances between substrate-target

Luând în considerare toate probele de RE-GZO, se observă că forma modurilor de vibrație specifice dopantului sunt relativ mai largi, iar acest aspect este legat de stresul compresiv rezidual. Așa cum s-a explicat în măsurătorile precedente, tensiunea din rețeaua filmelor RE-GZO este mai mare decât a filmelor GZO, rezultat observat din analiza XRD care este în concordanță cu modurile prezente în analiza Raman. Prin urmare, confirmă faptul că ionii RE^{3+} ocupă pozițiile Zn^{2+} din cauza defectelor din rețea.

5.4. Proprietățile optice ale filmelor subțiri de RE-GZO

Măsurătorile de transmitanță subliniază faptul că dopanții RE au o influență puternică asupra proprietăților optice. Se observă o ușoară creștere a transmitanței în cazul filmelor Er-GZO în comparație cu filmele Nd-GZO și Gd-GZO, posibil datorită

dispersării mai mari a luminii elementului Er. Toate spectrele prezintă o transparență ridicată în domeniul vizibil, cu o transmisie de peste 85%.

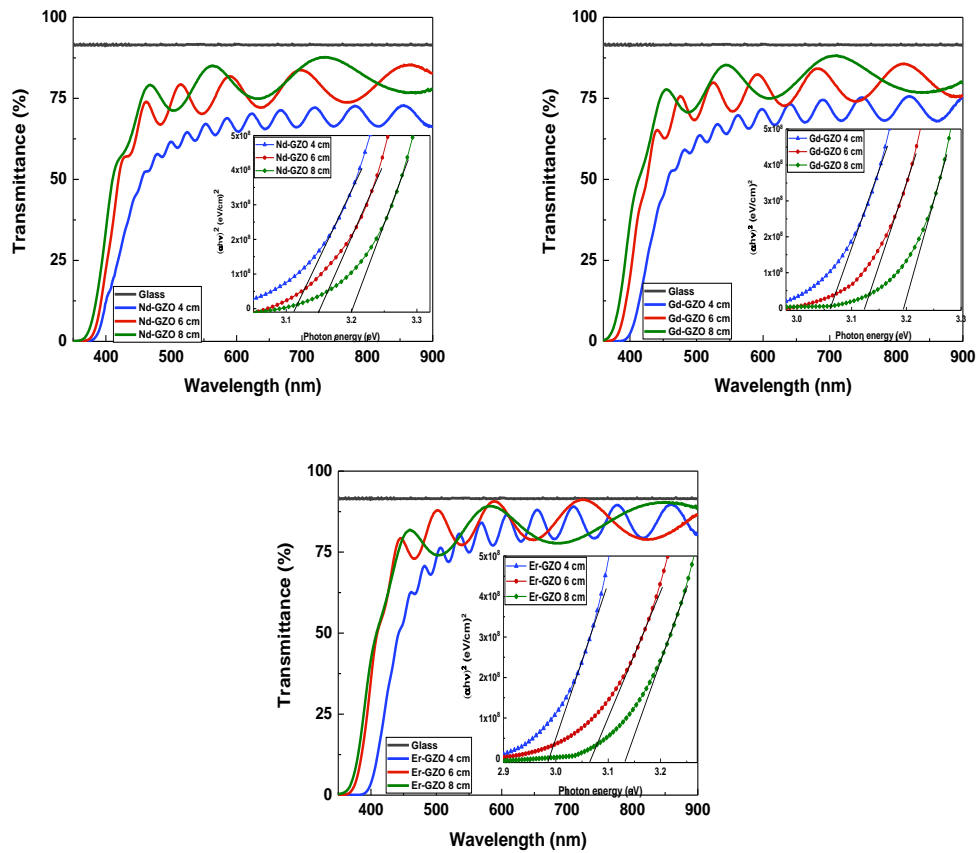


Fig.5.4.1 Spectrele de transmisie ale substratului de sticlă și filmelor de Nd-GZO, Gd-GZO, respectiv Er-GZO. Inserția din fiecare spectru reprezintă graficul Tauc pentru cele trei distanțe

Banda optică interzisă (E_g) a fost estimată prin extrapolarea porțiunii liniare la axa energetică în graficul $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ [23], așa cum este evidențiat în inserțiile grafice Tauc. Valorile intervalului benzi optice interzise variază în funcție de tipul de dopant RE, între 2,98 eV și 3,20 eV, cea mai mică valoare aparținând probei Er-GZO depuse la 4 cm distanță substrat-țintă. De asemenea, valorile grosimii variază între 460 nm și 2090 nm, unde valorile cele mai mici corespund probelor GZO dopate cu Er.

5.5. Caracterizarea electrică a filmelor subțiri de RE-GZO

Rezistivitatea electrică, ρ , reprezentată grafic în funcție de temperatură pentru filmele RE-GZO, a prezentat un comportament de tranziție atât metalic, cât și metal-semiconductor în jurul unui anumit punct de temperatură subliniat pentru fiecare dintre probe, după cum urmează.

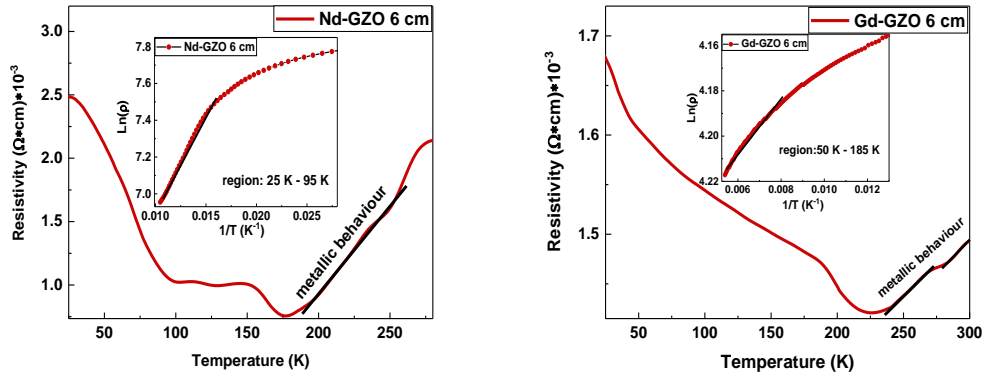


Fig.5.5.1 Dependența de temperatură a rezistivității electrice a filmelor de Nd-GZO și Gd-GZO. Inserțiile arată potrivirea curbei experimentale pentru comportamentul semiconductor

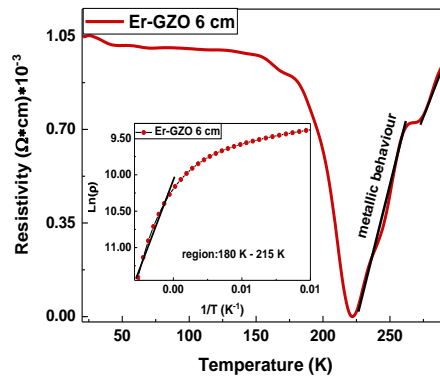


Fig.5.5.2 Dependența de temperatură a rezistivității electrice a filmelor de Er-GZO. Inserțiile arată potrivirea curbei experimentale pentru comportamentul semiconductor

Măsurătorile de rezistivitate arată comportamentul de tranziție atât metalic cât și metal-semiconductor al filmelor. Aceste tranziții pot fi împărțite în două regiuni distincte pentru fiecare film măsurat. De obicei, comportamentul metalic este situat de la temperatura camerei până la un minim absolut, unde are loc tranziția metal-semiconductor (MST). Prin scăderea în continuare a temperaturii în timpul măsurării, până la 20 K, toate probele prezintă un comportament semiconductor.

Ca primă concluzie, prin utilizarea ecuației de rezistivitate explicată în capitolul 2 (2.7.1), valorile rezistivității probelor măsurate la temperatura camerei sunt următoarele: $0.155 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$ pentru filmul GZO, în timp ce pentru proba AGZO este $1.093 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$, $3.63 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$ pentru filmul Nd-GZO, $14.31 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$ pentru proba Gd-GZO și pentru proba Er-GZO valoarea este $5.23 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$. Schimbarea

valorilor critice ale temperaturii pentru fiecare probă relevă tranziția metal-semiconductor. Această schimbare a rezistivității ar putea fi atribuită tendinței de scădere a dimensiunii de cristalitelor, ceea ce duce la efecte considerabile la granița dintre acestea care influențează proprietățile electrice.

Dopajul atât cu Ga cât și cu elemente RE duce la adăugarea de defecte în structura cristalină a ZnO. Acest lucru are un efect profund asupra măsurătorilor de rezistivitate corespunzătoare, ceea ce indică modificări ale simetriei rețelei cristaline și pierderea calității cristaline.

Capitolul 6. Studiul nanoparticulelor de ZnO dopate cu elemente RE

6.1. Proprietățile fotoluminescenței (PL) și rezultatele absorbției optice pentru nanoparticulele de ZnO dopate cu RE

În Figura 6.1.1, se observă două benzi de emisie diferite, banda de emisie (NBE) în jurul valorii de 380 nm și o emisie predominantă de nivel profund (DLE) între 450 nm și 700 nm. Mai mult, rezultatele absorbției optice pentru NP de ZnO dopat cu RE sunt de asemenea prezentate mai jos.

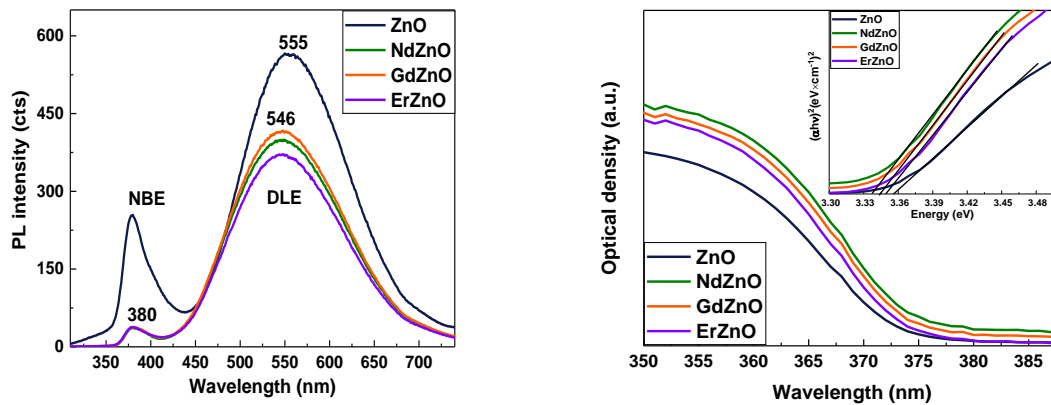


Fig.6.1.1 PL și Spectre de absorbție optica ale NP de ZnO și RE-ZnO. Inserția din spectrul 2 reprezintă graficele Tauc ale nanoparticulelor

Diferitele intensități ale acestui vârf NBE prezintă un număr mai mic de recombinări ale excitonului pentru NP de ZnO dopate. O tendință similară este păstrată în regiunea spectrală legată de emisia de la nivel (DLE) [22]. Această bandă din intervalul vizibil, în jurul valorii de 555 nm (verde), este de obicei atribuită multor diferitelor tipuri de defecte, cum ar fi defecte OH atașate la suprafața NP de ZnO, locuri vacante de oxigen, sau recombinarea acceptor-donator. În plus, diferența de intensitate a benzii NBE în comparație cu banda DLE indică cel mai probabil faptul că ionii RE³⁺ acționează ca defecte neradiative, a căror natură este diferită de defectele ce emit radiație responsabile pentru banda DLE. Mai mult, există o deplasare clară a maximului de emisie de la 555 nm la 546 nm, cu încorporarea elementelor RE în materialul ZnO care poate fi atribuit recombinării donator-acceptor sau tranziției de la banda de conducție la nivelul de oxigen "antisite" de la nivelurile intermediare.

Din spectrele de absorbție, diferența benzii optice interzise a probelor este determinată prin aplicarea unei tangente liniare descris în graficul-Tauc pentru tranziția optică directă. Valorile calculate sunt relativ apropiate unele de altele, cu o mică variație

între 3,35 eV pentru NP de ZnO la 3,33 eV pentru NP de NdZnO. Această deplasare vizibilă pentru de NP de RE-ZnO indică faptul că diferența benzii optice interzise se îngustează și poate proveni din transferul de încărcare între banda de conducție a ZnO și electronii 4f sau 5d ai elementelor RE care au un rol important în structura electronică a ZnO.

6.2. Rezultatele microscopiei cu transmisie de electroni (TEM) și ale difracției de electroni a zonei selectate (SEAD) pentru nanoparticulele de RE-ZnO

Figura 6.2.1 relevă morfologia și cristalinitatea nanocristalelor determinate folosind metoda TEM. Imaginile TEM prezentate mai jos arata fațete bine definite și franjele rețelei cristaline cu spațiu interplanar $d = 2,82 \pm 0,05 \text{ \AA}$ corespunzător planurilor (100) ale structurii hexagonale ale materialului ZnO. Datorită diferențelor de morfologie, diametrul a fost evaluat între 3 nm și 7 nm.

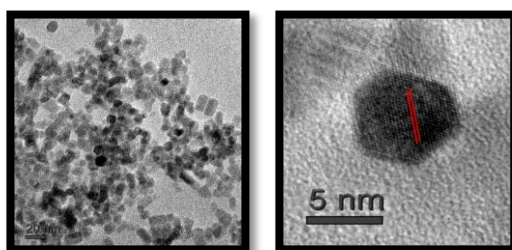


Fig. 6.2.1 Imagini TEM ale distribuției și formei NP de ZnO. Distanța $d = 2,82 \pm 0,05 \text{ \AA}$ între marginile de rețea corespunde planurilor (100) ale structurii hexagonale de ZnO

Pentru a determina fazele cristaline, s-a efectuat analiza SAED. În Figura 6.2.2, este observat un set de inele concentrice, tipice pentru difracție pe un ansamblu de NP orientate aleatoriu de dimensiuni foarte mici.

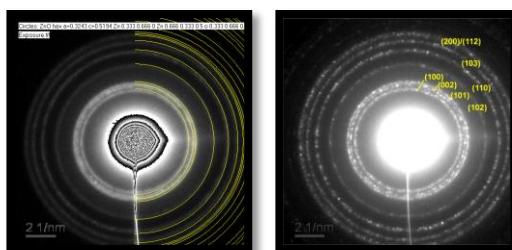


Fig. 6.2.2 Rezultatele SAED ale cristalinității NP de ZnO

Indexarea patren-urilor SAED este atribuită indicilor Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103) și (200) / (112). Aceasta arată natura cristalină bună a probelor.

Calculul distanțelor de spațiere interplanare rezulta următoarele valori 2,80, 2,59, 2,46, 1,93, 1,63, 1,48 și 1,37 Å ce sunt caracteristice pentru structura hexagonală wurtzite a ZnO (ICDD PDF card nr. 36-1451). Parametrii rețelei calculați pentru structura hexagonală sunt $a = 0,324$ nm și $c = 0,519$ nm.

6.3. Studiul NP de ZnO dopate cu RE prin metoda spectroscopiei Raman

Rolul excitonilor în proprietățile optice este analizat în continuare în spectrele Raman prezentate în Figura 6.3.1, unde se observă subtonurile modului longitudinal-optic (LO) până la ordinul 2 în toate probele.

Maximul intens caracteristic valorii 574 cm^{-1} este atribuit modului $A_1(\text{LO})$ al NP de ZnO. Intensitatea sa ridicată măsurată cu lungimea de undă de 325 nm (3,81 eV) se datorează interacțiunii puternice electron-fonon a stărilor electronice cu câmpul electric al modului (LO).

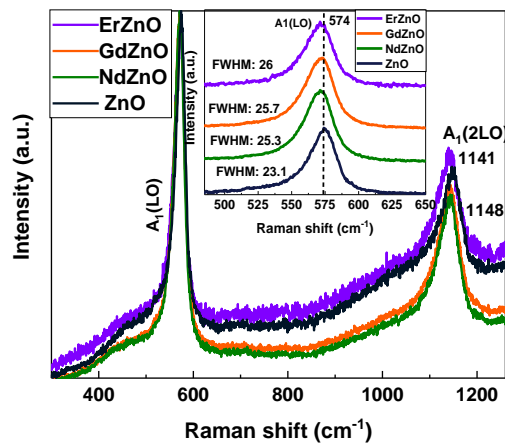


Fig.6.3.1 Spectrele Raman ale NP de ZnO și RE-ZnO măsurate în formă lichidă. Insertul arată un zoom la schimbarea și lărgirea maximului de ordinul unu

În comparație cu NP de ZnO, cu adăugarea dopanților de RE, poziția maximului modului $A_1(\text{LO})$ se deplasează de la 574 cm^{-1} la 571 cm^{-1} . Pentru a determina lățimea la semi-înălțime (FWHM) a fiecărui maxim, a fost utilizată o curbă de fitare de tip Lorentz. Pentru NP de ZnO nedopat, maximul fononului $A_1(\text{LO})$ are FWHM aproximativ $23,1 \pm 0,4$, în timp ce pentru probele de ZnO dopate cu RE, valorile FWHM variază după cum urmează: NdGZO: $25,3 \pm 0,4$, GdGZO: $25,7 \pm 0,4$ și ErGZO: $26 \pm 0,4$ după cum se evidențiază în inserția din figura de mai sus..

Cocluzii finale

În general, un material semiconductor poate fi considerat ca având o formă geometrică care are un volum și o suprafață, unde structura benzii energetice va fi afectată de limitele materialului. Pe măsură ce dimensiunea unui semiconductor scade, electronii vor fi mai limitați în material, ducând la efectul cuantic de confinare, rezultând creșterea decalajului de energie al materialului bulk. Mai mult, va exista o creștere a raportului dintre suprafața-volum. În plus, există un efect de dimensionalitate (forme 1D, 2D, 3D) a materialului asupra structurii benzii energetice și acestea afectează structura benzii energetice din cauza efectului cuantic mecanic de confinare. Prin urmare, o astfel de dependență a fost utilizată pentru a produce efecte specifice în dispozitivele opto-electronice.

Filmele subțiri GZO, AGZO și RE-GZO au fost obținute utilizând tehnica de pulverizare cu sistem magnetron în regim de radiofrecvență pe substraturi de sticlă, variind trei distanțe între substrat și țintă. S-a constatat că proprietățile structurale, morfologice, vibraționale, optice și electrice ale filmelor sunt influențate de distanța dintre substrat-țintă, precum și de tipul de dopanți utilizați pentru materialul gazdă, ZnO.

Măsurătorile XRD confirmă o structură hexagonală cu o orientare preferențială de-a lungul axei c în direcția cristalografică [001] pentru ZnO nedopat și dopat cu Ga. Cu toate acestea, co-doparea atât cu Ga, cât și cu RE duce la creșterea non-epitaxială a filmelor subțiri. Înlocuirea ionilor RE^{3+} în structura GZO a creat un stres intern suplimentar în rețeaua cristalină datorită razelor ionice mai mari ale ionilor RE^{3+} în comparație cu Ga. În ceea ce privește stresul din interiorul structurii filmului, am observat aceeași tendință de stres compresiv în toate filmele.

Imaginile AFM subliniază o suprafață uniformă și compactă cu structuri sferice. Rugozitatea medie a filmelor este influențată de tipul de dopanți (Ga^{3+} , Al^{3+} , RE^{3+}) adăugați la materialul de ZnO, precum și de distanța substrat-țintă.

Analiza Raman subliniază că dopajul cu Ga și co-dopajul cu Al+Ga introduce banda $2B_{1(low)}$ și conduce la creșterea intensității pentru banda LO, sugerând creșterea locurilor vacante de oxigen. Forma maximelor pentru combinațiile optice și a celor optico-acustice au fost influențate de distanța dintre substrat-țintă. Banda lărgită se datorează combinațiilor optice, care prezintă pentru proba GZO ($d = 4$ cm) două maxime locale, iar pentru proba GZO ($d = 8$ cm), prezintă un singur maxim asimetric.

Între timp, co-dopajul cu Ga și RE creează noi moduri de vibrație și generează multe defecte. Mai mult, rezultatele indică prezența modurilor (LO) până la patru subtonuri și maxime mai puțin intense, care sunt specifice pentru structura wurtzita ZnO și vibrații specifice ale dopanților pentru unele dintre probe. Am concluzionat că deplasarea modurilor (LO) se datorează tensiunii/stresului, care poate apărea din cauza dopajului RE și/sau datorită împrăștierii radiației induse de defecte (impurități și/sau locuri vacante de oxigen). Acest lucru fiind confirmat și de rezultatele XRD.

Măsurătorile de transmisie arată o transparență ridicată pentru toate filmele subțiri, peste 85%. În plus, probele GZO dopate cu Er prezintă cea mai mare transparență în comparație cu celelalte filme co-dopate. Banda optică interzisă E_g a fost determinată din spectrele de absorbție. Astfel, majoritatea probelor prezintă o absorbție de peste 3 eV. Comparând valorile E_g pentru filmul de ZnO, cu ale filmelor GZO și AGZO (din capitolul 4), există o scădere a valorilor benzii optice interzise pentru probele RE-GZO. Există o ușoară creșterea a energiei E_g odată cu creșterea distanței dintre substrat-țintă, care este în concordanță cu creșterea tensiunii compresive. Datorită diferenței de valență și raza ionică a Zn^{2+} și RE^{3+} , ionii RE^{3+} pot fi încorporați în două modalități: în interiorul cristalitelor și la limitele dintre acestea. În comparație cu filmul nedopat de ZnO, motivul pentru creșterea transmitanței optice în filmele dopate-ZnO se poate datora spațiilor ocupate în ZnO de către ionii dopanți.

Măsurătorile de rezistivitate arată un comportament metalic și o tranziție metal-semiconductor al filmelor. Aceste tranziții pot fi împărțite în două regiuni distincte pentru fiecare film măsurat. De obicei, comportamentul metalic este situat de la temperatura camerei până la un minim absolut, unde are loc tranziția metal-semiconductor (MST). Prin scăderea în continuare a temperaturii în timpul măsurării, până la 20 K, toate probele prezintă un comportament semiconductor. În funcție de natura dopantului, s-a observat că intervalul de tranziție MST se deplasează de la 170-175 K pentru filmul GZO la 140-165 K pentru filmul AGZO. Investigațiile XRD, AFM, Raman, transmitanță și rezistivitate confirmă creșterea numărului de locuri vacante de oxigen în probele dopate.

Pentru a rezuma discuția, co-dopajul (Ga+Al, Ga+RE) duce la defecte suplimentare în structura cristalină a ZnO. Acest lucru are un efect profund asupra măsurătorilor de rezistivitate corespunzătoare, ceea ce indică modificări ale simetriei rețelei și pierderea calității cristaline. Ca rezultat, alegerea distanței potrivite în timpul depunerii și a procentului adecvat de dopanți poate îmbunătăți proprietățile structurale,

electrice și optice ale filmului de ZnO, ceea ce este benefic pentru aplicații optice și conductoare.

Rezultatele PL au dezvăluit adouă tipuri de benzi optice de emisie NBE și DLE. Luminescența în regiunea vizibilă a NP de ZnO dopate cu RE constă din două benzi distincte la aproximativ 380 nm (NBE) și 550 nm (emisie DLE). Comparând NP de ZnO cu NP RE-ZnO, spectrele PL au arătat o deplasare spre emisia albastră. Mai mult, deplasarea limitei de absorbție în spectrele de absorbție optică ale probelor de ZnO dopate cu RE indică îngustarea benzii optice interzise care provine din formarea locurilor vacante de oxigen și a nivelurilor suplimentare de energie din atomii de impuritate introduși în rețeaua ZnO.

Măsurătorile TEM arată distribuția, cristalinitatea, forma și diametrul nanoparticulelor, rezultând un diametru între 3 nm și 7 nm, cu o formă hexagonală. Măsurătorile SAED dezvăluie inele concentrice care sugerează natura nanocristalină a nanoparticulelor și confirmă structura cristalină hexagonală de tip wurtzite a ZnO cu parametrii rețelei specifici $a = 0,324$ nm și $c = 0,519$ nm.

Analiza Raman a confirmat structura de tip wurtzite a NP de ZnO dopate cu RE. Au fost determinate subtonuri ale modului de vibrație LO, iar maximul pentru NP de ZnO a fost 574 cm^{-1} , iar pentru NP de RE-ZnO au fost deviate la valoarea de 571 cm^{-1} . În plus, subtonurile modului (LO) prezente în spectrele Raman au dovedit cristalinitatea NP de ZnO, aspect care este în conformitate cu rezultatele TEM. Deplasarea descendentă a modului A1(LO) pentru NP de ZnO dopate cu RE sunt dovada încorporării ionilor RE³⁺ în materialul de ZnO, ceea ce creează o tensiune. În general, această tensiune apare dintr-o nepotrivire între rețeaua cristalină și distorsiuni ale acesteia. Prin urmare, dopajul cu elemente RE este considerat a fi principalul factor care ar provoca distorsiunea rețelei cristaline.

Referințe

- [1] M. Fowles, *Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy*, Biomass and Bioenergy, 31, 426–432, **2007**. doi: 10.1016/j.biombioe.2007.01.012
- [2] R. William, *Becquerel photovoltaic effect in binary compounds*, Journal of chemical physics, 32, **1960**. doi:10.1063/1.1730950
- [3] M. A. Green, *Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond*, Physica E, 14, 65–70, **2002**. doi:10.1016/s1386-9477(02)00361-2
- [4] R. E. Smalley, *Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge*, MRS Bulletin, 30, 412–417, **2005**. doi:10.1557/mrs2005.124
- [5] A. Al-Omair Nuhad, Safenaz M. Reda, Farah M. Al-Hajri, *Effect of Organic Dye on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized ZnO Solar Cell*, Advances in Nanoparticles, 3, 31–35, **2014**. doi: 10.4236/anp.2014.31005
- [6] N. Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, *Empowering the Future With Organic Solar Cell Devices*, Nanomaterials for Green Energy, 325–350, **2018**. doi:10.1016/b978-0-12-813731-4.00010-2
- [7] U. Wurfel, A. Cuevas, P. Wurfel, *Charge Carrier Separation in Solar Cells*, IEEE Journal of Photovoltaics, 5, 461–469, **2015**. doi:10.1109/jphotov.2014.2363550
- [8] S. K. Hau, H. L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, A. K. Y. Jen, *Airstable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer*, Applied Physics Letters, 92, 253301, **2008**
- [9] T. Alammari, A.V. Mudring, *Sonochemical Synthesis of 0D, 1D, and 2D Zinc Oxide Nanostructures in Ionic Liquids and Their Photocatalytic Activity*, ChemSusChem, 4, 1796–1804, **2011**. doi:10.1002/cssc.201100263
- [10] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, *Fine structure on the green band in ZnO*, Journal of Applied Physics, 89, 6189–6191, **2001**. doi:10.1063/1.1356432
- [11] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*, Chemical Reviews, 112, 2373–2433, **2011**. doi:10.1021/cr100449n
- [12] E. Roduner, *Size matters: why nanomaterials are different*, Chemical Society Reviews, 35, 583–592, **2006**. doi:10.1039/b502142c
- [13] B. A. Gregg, M. C. Hanna, *Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*, Journal of Applied Physics, 93, 3605–3614, **2003**. doi:10.1063/1.1544413

- [14] A. P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*, Science, 271, 933–937, **1996**. doi:10.1126/science.271.5251.933
- [15] A. E. Raevskaya, Y. V. Panasiuk, O. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmiy, V. M. Dzhagan, A. G. Milekhin, D. R. T. Zahn, *Spectral and luminescent properties of ZnO–SiO₂ core–shell nanoparticles with size-selected ZnO cores*, RSC Advances, 4, 63393–63401, **2014**. doi:10.1039/c4ra07959k
- [16] V. V. Khomyak, M. M. Slyotov, I. I. Shtepliuk, G. V. Lashkarev, O. M. Slyotov, P.D. Marianchuk, V. V. Kosolovskiy, *Annealing effect on the near-band edge emission of ZnO*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 74, 291–297, **2013**. doi:10.1016/j.jpcs.2012.10.001
- [17] S. Repp, E. Erdem, *Controlling the exciton energy of zinc oxide (ZnO) quantum dots by changing the confinement conditions*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 152, 637–644, **2015**. doi:10.1016/j.saa.2015.01.110
- [18] C. Lung, D. Marconi, **M. Toma**, A. Pop, *Characterization of the Aluminium Concentration upon the Properties of Aluminium Zinc Oxide Thin Films*, Analytical Letters, 49, 1278–1288, **2016**. doi: 10.1080/00032719.2015.1094663
- [19] A. Azarov, A. Galeckas, A. Hallén, A. Kuznetsov, E. Monakhov, B. G. Svensson, *Optical activity and defect/dopant evolution in ZnO implanted with Er*, Journal of Applied Physics, 118, 125703, **2015**. doi:10.1063/1.4931423
- [20] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, *Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties*, Journal of Applied Physics, 83, 1087–1095, **1998**. <https://doi.org/10.1063/1.366798>
- [21] A. Ganjoo, R. Golovchak, *Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10, 1328–1332, **2008**.
- [22] **M. Toma**, D. Marconi, M. Pop, C. Lung, A. Pop, *Influence of Substrate-Target Distance on Structural and Optical Properties of Ga and (Al + Ga)-doped ZnO Thin Films Deposited by Radio Frequency Sputtering*, Analytical Letters, 52, 2227–2238, **2019**.
- [23] **M. Toma**, D. Marconi, C. Lung, O. Ponta, A. Pop, *Structural, morphological and optical properties of re-doped AZO thin films (RE=Nd, Gd, Er) grown by RF magnetron sputtering*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Chemia. 60, 71–80, **2015**
- [22] L. Honglin, L. Yingbo, L. Jinzhu, Y. Ke, *Experimental and first-principles studies of structural and optical properties of rare earth (RE = La, Er, Nd) doped ZnO*, Journal of Alloys and Compounds, 617, 102–107, **2014**. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.019