

UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI FACULTATEA DE FIZICĂ



## **REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

## CONTRIBUȚII LA STUDIUL STRATURILOR SUBȚIRI DEPUSE PRIN PULVERIZARE PIROLITICĂ PENTRU APLICAȚII FOTOVOLTAICE

Conducător științific: Prof. Dr. Habil. Liviu Leontie

Student doctorand: Petru Lisnic

#### UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" din IAȘI

#### Anunț

La data de **23 iunie 2022,** ora **12:00**, în **sala L1**, domnul **Petru Lisnic** va susține, în ședință publică, teza de doctorat cu titlul **CONTRIBUȚII LA STUDIUL STRATURILOR SUBȚIRI DEPUSE PRIN PULVERIZARE PIROLITICĂ PENTRU APLICAȚII FOTOVOLTAICE** în vederea obținerii titlului știinific de doctor în domeniul fundamental Științe Exacte, domeniul **FIZICĂ**.

Comisia de doctorat are următoarea componeță:

#### Președinte

Prof. univ. dr. Diana MARDARE, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

#### Conducător științific

Prof. univ. dr. habil. Liviu LEONTIE, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

#### Referenți

Prof. Univ. Dr. Emeritus Ștefan ANTOHE, Universitatea din București

Conf. Univ. Dr. Habil. Mihaela GIRTAN, Universitatea din Angers, Franța

Prof. Univ. Dr. Habil. Silviu GURLUI, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei.

#### **MULŢUMIRI**

Prezenta lucrare de doctorat reprezintă rezultatul unei frumoase colaborări între diverse laboratoare și colective de cercetare, cu participarea mai multor specialiști în domeniu. Odată cu finalizarea acestei etape din viața mea, doresc să-mi exprim recunoștința față de toți cei care cu bunăvoința și expertiza lor m-au ghidat și susținut în realizarea lucrării de față.

In primul rând, doresc să-mi exprim profunda recunoștință domnului prof. Univ. Dr. Habil. Liviu Leontie, coordonatorul științific al cercetării mele de doctorat, pentru sfaturile prețioase, bunăvoința și răbdarea cu care m-a îndrumat și pentru sprijinul acordat necondiționat pe întreaga perioadă de desfășurare a activității de cercetare și dezvoltare personală.

Sunt extrem de recunoscător doamnei Mihaela Gîrtan, Conf. Univ. Dr. Habil. la Universitatea din Angers, Franța, pentru sprijinul științific și disponibilitate, pentru bunăvoință, răbdare și încredere, pentru susținere și sfaturi prețioase acordate pe parcursul mai multor stagii Erasmus+, desfășurate în Laboratorul de Fotonică al Universității din Angers, precum și pe întreaga perioadă de desfășurare a studiilor doctorale.

Adresez călduroase mulțumiri domnului Ion Olaru, Prof. Univ. Dr. la Universitatea "Alecu Russo" din Bălți, Republica Moldova, pentru susținere și îndrumare.

În continuare, doresc să îmi exprim gratitudinea față de membrii Comisiei de Îndrumare pentru recomandările și sugestiile oferite.

Imi exprim deosebita recunoștință colegei și bunei prietene, Laura Hroștea, Doctor în Fizică și Asistent în Cercetare în cadrul Centrului RAMTECH, pentru susținere, sugestii și recomandări prețioase acordate în perioada studiilor de doctorat și a pregătirii tezei.

Adresez sincere mulțumiri personalului academic și tehnic din Laboratorul de Fizica Stării Solide, din cadrul Facultății de Fizică a Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, România, precum și celor din Laboratorul de Fotonică de la Universitatea din Angers, Franța, pentru sprijinul și asistența acordate în desfășurarea activităților experimentale. Îi mulțumesc doamnei Dr. Georgiana Bulai, CS III, de la Institutul de Cercetări Interdisciplinare (ICI), Departamentul de Științe Exacte și Științe ale Naturii, Centrul Integrat de Studii în Știința Mediului pentru Regiunea de Nord-Est (CERNESIM) al Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași (UAIC), domnului Dr. Vasile Tiron, de la Departamentul de Științe Exacte și Științe ale Naturii, Centrul RAMTECH din cadrul Facultății de Fizică (UAIC), precum și domnului Dr. Aurelian Cârlescu, asistent de cercetare în cadrul Centrului CERNESIM, domnului Dr. Marius Dobromir, CS III, în cadrul Departamentul de Științe Exacte și Științe ale Naturii al ICI, care m-au ajutat și ghidat în efectuarea mai multor măsurători ale filmelor subțiri studiate.

De asemenea, le mulțumesc domnului Leo Monnereau, Asistent de Cercetare în Departamentul de Cercetare al Laboratorului de Fotonică (LPhiA) de la Universitatea din Angers, Franța, precum și domnului Philippe Leriche, Director la UFR / Chimie - UMR CNRS -MOLTECH ANJOU, pentru sfaturi utile și ajutor tehnic acordat în perioada stagiilor de practică Erasmus+ la Universitatea din Angers.

Cu profundă recunoștință menționez aportul conducerii Liceului Teoretic Particular "Orizont" din orașul Bălți, Republica Moldova, în special cel al domnului Erkan Yılmaz, directorul liceului, pentru deosebita bunăvoință cu care în perioada de pandemie au pus la dispoziție spațiul atât de necesar pentru amenajarea instalației experimentale și crearea unui laborator.

Nu în ultimul rând, aș dori să le mulțumesc tuturor membrilor familiei mele, care mi-au fost întotdeauna alături și m-au susținut în realizarea studiilor mele de doctorat și cărora le sunt extrem de recunoscător, fapt pentru care le dedic această lucrare.

Le multumesc mult tuturor!

### CUPRINS

INTRODUCERE	5
MULŢUMIRI	9
CAPITOLUL 1 PREZENTAREA GENERALĂ A OXIZILOR CONDUCTORI TRANSPARENȚI (TCO)	11
1.1 Aplicațiile materialelor de tip TCO	11
1.2 Proprietăți electrice	.12
1.3 Proprietăți optice	.15
1.4 Oxidul de staniu dopat cu fluor	23
1.4.1 Alegerea materialului SnO <sub>2</sub> :F (FTO)	26
1.4.2 Structura cristalină și proprietăți ale FTO. Aplicații	26
<b>CAPITOLUL 2</b> TEHNICI DE DEPUNERE ȘI CARACTERIZARE A FILMELOR SUBȚIRI DE FTO	28
2.1 Procedeul de pulverizare pirolitică	31
2.1.1 Atomizarea soluției precursoare	31
2.1.2 Transportul aerosolului rezultat	.32
2.1.3 Descompunerea precursorului pe substrat	.33
2.2 Instalația de depunere a straturilor subțiri	35
2.2.1 Componentele instalației	36
2.2.2 Procedeul experimental	39
2.2.3 Parametrii variabili ai depunerii	39
2.3 Pregătirea soluției	40
2.4 Depunerea staturilor subțiri de FTO	42
<b>CAPITOLUL 3</b> METODE DE CARACTERIZARE A STRATURILOR SUBȚIRI DE SnO <sub>2</sub> :F	43
3.1 Măsurători de grosime	43
3.2 Analiza structurală și morfologică	44
3.2.1 Difracția de radiații X (XRD)	.44
3.2.2 Microscopia de forță atomică (AFM)	.46

3.2.3 Microscopia electronică de scanare (SEM)	46
3.2.4 Spectoscopia de fotoelectroni cu radiații X (XPS)	.47
3.2.5 Măsurători de unghi de contact	49
3.3 Studiul proprietăților optice	51
3.3.1 Spectroscopie optică UV-vis-NIR (280-1100 nm)	51
3.3.2 Elipsometria spectroscopică	52
3.4 Studiul proprietăților electrice	57
3.4.1 Măsurarea rezistivității electrice	.57
<b>CAPITOLUL 4</b> REZULTATE ȘI DISCUȚII	58
4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO	58
<ul><li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li><li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi</li></ul>	58 lor
<ul> <li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li> <li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi subțiri de FTO</li> </ul>	58 lor .58
<ul> <li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li> <li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi subțiri de FTO</li> <li>4.1.2 Efectul timpului de depunere</li> </ul>	58 lor .58 .68
<ul> <li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li> <li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi subțiri de FTO</li> <li>4.1.2 Efectul timpului de depunere</li></ul>	58 llor .58 .68 84
<ul> <li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li> <li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi subțiri de FTO</li> <li>4.1.2 Efectul timpului de depunere</li></ul>	58 lor .58 .68 84 lor
<ul> <li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li> <li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi subțiri de FTO</li> <li>4.1.2 Efectul timpului de depunere</li></ul>	58 lor .58 .68 84 lor .92
<ul> <li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li> <li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi subțiri de FTO</li> <li>4.1.2 Efectul timpului de depunere</li></ul>	58 ilor .58 .68 84 ilor .92 98
<ul> <li>4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO</li> <li>4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturi subțiri de FTO</li> <li>4.1.2 Efectul timpului de depunere</li></ul>	58 ilor .58 .68 84 ilor .92 98 06

## CAPITOLUL 5

CONCLUZII, CONTRIBUȚII PERSONALE, DIRECȚII DE DEZVOLTARE A	APLICATIVE
POTENȚIALE ȘI VALORIFICAREA REZULTATELOR	
5.1. Concluzii	
5.2. Contribuții personale	
5.3 Direcții de dezvoltare	
BIBLIOGRAFIE	
ANEXĂ	

#### **INTRODUCERE**

În ultimele două decenii, efortul internațional de cercetare în domeniul materialelor semiconductoare s-a axat pe studiul unor noi materiale promițătoare, cu aplicații în diverse tehnologii moderne de mare interes.

Din cauza limitărilor de combustibili fosili și a problemelor de poluare, determinate de creșterea populației, de industrializare și de globalizare, obținerea energiei regenerabile reprezentă un subiect foarte actual. Pe lângă celelalte surse de energie regenerabilă (biomasă, energia eoliană, energia hidroelectrică), energia solară presupune o serie de avantaje: se obține fără emisii toxice în atmosferă, este disponibilă în majoritatea locurilor de pe suprafața terestră etc. Din cauza costurilor ridicate și a problemelor de captare, celulele solare pe bază de siliciu sunt încet înlocuite de noi dispozitive fotovoltaice organice (cu utilizarea de noi materiale promițătoare, în particular polimeri, copolimeri) și hibride. Noile celule solare se bazează pe materiale și tehnologii ieftine și ecologice. Filmele subțiri de semiconductori oxidici conductori și transparenți (TCO) sunt materiale utilizate pe scară largă în celulele solare de nouă generație. Cei mai mulți dintre acești oxizi, precum oxidul de zinc dopat cu aluminiu (AZO), oxidul de indiu dopat cu staniu (ITO) sau oxidul de staniu dopat cu fluor (FTO), sunt utilizați ca electrozi transparenți.

Oxidul de staniu dopat cu fluor reprezintă unul dintre cele mai promițătore materiale TCO. Sub formă de pelicule subțiri, acest material este adecvat pentru aplicații de celule solare din mai multe motive:

- este rezistent la temperaturi ridicate (>400 °C);
- prezintă transmitanță ridicată la lungimi de undă din domeniul vizibil;
- are rugozitate mare a suprafeței;
- posedă inerție chimică;
- posedă toleranță ridicată la abraziune fizică etc.

Ținând cont de natura procesului de depunere, metodele utilizate pentru depunerea filmelor subțiri oxidice pot fi împărțite în două grupuri mari: metodele fizice, care includ depunerea fizică din vapori (PVD), ablația laser (PLD), epitaxia cu fascicul molecular (MBE) și pulverizarea (sputtering); metodele chimice, care cuprind metode de depunere din fază gazoasă și tehnici de depunere din soluție. Metodele de depunere din fază gazoasă cuprind depunerea chimică din vapori (CVD) și depunerea epitaxială a straturilor atomice (ALE) (creșterea unui strat monocristalin dintr-un anumit material, pe un substrat de natură diferită), în timp ce tehnicile de *pulverizare pirolitică (spray pyrolysis*), sol-gel, spin- și dip coating sunt metode care folosesc soluții precursoare.

Metoda de pulverizare pirolitică, spre deosebire de multe alte tehnici de depunere, reprezintă o metodă simplă și cu costuri reduse, în special în ceea ce privește echipamentele. Această metodă de depunere nu necesită substraturi sau materiale de înaltă calitate, este comodă și se poate aplica pe suprafețe mari. Filmele multistrat pot fi ușor depuse folosind această tehnică versatilă. Metoda spray pyrolysis este studiată în prezent pentru a fi utilizată pe larg în producția de celule solare pentru depunerea de electrozi transparenți și conductori.

Tehnica în sine este compusă din *pulverizare* și *piroliză*. Cuvântul *pulverizare* se referă la jetul unui lichid împrăștiat sub formă de picături fine cu ajutorul unui pulverizator, iar *piroliză* reprezintă un proces ireversibil de transformare a unui lichid în molecule volatile mai mici, sub efectul căldurii. Pulverizarea pirolitică constă în atomizarea unei soluții precursoare cu ajutorul unui aerosol și pulverizarea acestuia pe un substrat încălzit.

Lucrarea de față reprezintă un studiu al calității filmelor subțiri de SnO<sub>2</sub>:F depuse pe substraturi de sticlă prin metoda pulverizării pirolitice.

#### Scopul lucrării

Lucrarea de față își propune îmbunătățirea calității straturilor subțiri de oxid de staniu dopate cu fluor prin creșterea eficienței metodei de depunere. Acest lucru implică o investigare amplă din punct de vedere teoretic și practic a tehnicii de pulverizare pirolitică pentru depunerea filmelor subțiri. Pornind de la analiza comparativă a instalațiilor de depunere produse industrial și a celor existente în laborator ce utilizează această tehnică, lucrarea doctorală își propune construirea unei instalații automatizate și ghidate cu precizie prin intermediul unui software dedicat. De asemenea, își propune studiul influenței parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO obținute. Principala metodă de investigare este spectroscopia optică. Pe lângă aceasta au fost utilizate și: difracția de radiații X, microscopia electronică, profilometria.

#### **Obiectivele lucrării**:

Lucrarea de doctorat de față are următoarele obiective:

- studiul și explicarea fenomenelor fizice și chimice implicate în procesul de depunere prin pulverizare pirolitică;
- realizarea practică a unei instalații automatizate pentru depunerea straturilor subțiri prin pulverizare pirolitică;
- depunerea filmelor subțiri de SnO<sub>2</sub>:F prin modificarea parametrilor experimentali variabili: distanța dintre duză și substrat, timpul de depunere, temperatura substratului, concentrația soluției, diametrul duzei și rata de pulverizare;
- studiul impactului parametrilor ajustabili asupra proprietăților straturilor subțiri;
- caracterizarea din punct de vedere optic, electric, morfologic şi structural a filmelor de FTO;
- stabilirea unor parametri optimi pentru obținerea straturilor subțiri cu potențial promițător pentru aplicații fotovoltaice;
- identificarea de corelații între parametrii de depunere, pentru a face posibilă prognozarea proprietăților mecanice și optice.

Lucrarea este structurată pe cinci capitole, primele două reprezentând partea de abordare teoretică a proprietăților oxidului de staniu dopat cu fluor și a tehnicii de pulverizare pirolitică. Aici mai este prezentat și dispozitivul utilizat pentru depunerea straturilor subțiri. În secțiunile a treia și a patra este descrisă metodologia de studiu a straturilor depuse, precum și rezultatele experimentale obținute. În ultima parte a lucrării sunt redate concluziile cercetărilor doctorale cuprinse în teza de față și este subliniat aportul personal în abordarea temei de cercetare propuse.

Capitolul I începe cu o introducere generală privind materialele semiconductoare de tip TCO și utilizarea acestora ca electrozi transparenți pentru aplicații de celule solare. În cuprinsul acestuia, sunt prezentate și argumentate, prin prisma considerațiilor de fizica semiconductorilor, proprietățile electrice, optice și structurale ale materialelor de interes - oxidul de staniu și fluorul ca dopant. Aceste informații urmează să contribuie la interpretarea rezultatelor obținute în această teză. În capitolul II, sunt tratate și comparate mai multe tehnici de depunere a straturilor subțiri. Cercetarea se axează pe studiul metodei de pulverizare pirolitică, datorită avantajelor și aplicabilității pe care le are această tehnică. De asemenea, în acest capitol este efectuată o analiză detaliată a fenomenelor implicate în procesul de depunere folosind metoda mai sus menționată. În partea finală, este prezentată instalația de depunere utilizată și parametrii implicați în procesele de formare a filmelor subțiri. Sunt expuse detaliile experimentale corespunzătoare pentru depunerea straturilor de FTO.

În capitolul III sunt prezentate principalele tehnici de caracterizare a filmelor subțiri utilizate în teză.

Capitolul IV reprezintă un studiu comparativ al aspectelor morfologice și structurale ale filmelor de oxid de staniu dopate cu fluor, obținute în diferite condiții experimentale. Pornind de la proprietățile electrice, optice și microstructurale, este propusă identificarea unei corelații favorabile între parametrii de depunere, având ca scop optimizarea caracteristicilor filmelor de FTO, în vedera utilizării ca electrozi transparenți în aplicații de celule solare.

Capitolul V este ultimul capitol a tezei. În acest compartiment au fost enunțate concluziile lucrării doctorale subliniind punctelor cheie ale acesteia. Teza de față se încheie cu Bibliografia, urmata de Lista publicațiilor și participărilor la conferințe și proiecte internaționale.

#### **CAPITOLUL 1**

#### PREZENTAREA GENERALĂ A OXIZILOR CONDUCTORI TRANSPARENȚI (TCO)

Începând cu secolul XX-lea, oxizii semiconductori transparenți și conductori (TCO) au constituit subiectul mai multor studii, datorită gamei largi de proprietăți pe care le posedă și a aplicațiilor în care pot fi implicați. Primul film de tip TCO a fost sintetizat și caracterizat în anul 1907, când Karl Wilhelm Sali Baedeker, cercetător și profesor la Universitatea din Jena (Germania), a raportat că filmele subțiri de cadmiu, obținute într-o cameră de descărcare ar putea fi oxidate, devenind transparente, păstrându-și în același timp proprietatea de conductor electric [1, 2]. În urma acestei descoperiri, gama de materialele TCO s-a extins considerabil, inclunzând și alți compuși ca: ZnO:Al, GdInO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:F și mulți alții. Începând cu a doua jumătate a secolului al XX-lea, oxidul de indiu dopat cu staniu (ITO) a fost intens utilizat ca material TCO pentru aplicații de optoelectronică [2].

Un film subțire TCO este descris de o absorbție redusă în regiunea spectrului vizbil și de o conductivitate electrică ridicată. Aceste caracteristici sunt puternic influențate de grosimea filmului depus. Din punct de vedere electronic, acest tip de straturi oxidice și transparente se plasează în categoria semiconductori degenerați, având nivelul Fermi în interiorul benzii de conducție (BC). Aceasta le și conferă proprietatea de a fi conductoare electric, chiar și la temperatura camerei.

Dintre materialele de tip TCO expuse mai sus, dioxidul de staniu (SnO<sub>2</sub>) este unul dintre cei mai utilizați oxizi semiconductori de tip *n*, deorece se formează în mod natural sub formă de casiterită minerală, care este răspândită în natură. Acest avantaj implică și costuri reduse. Totodată, oxidul de staniu posedă proprietăți optice, electrice și structurale remarcabile. Dioxidul de staniu dopat cu diferite elemente are numeroase utilizări, printre care ca electrod transparent în aplicații fotovoltaice sau în aplicații cu nanostructuri funcționale multistrat (catalizatori, dispozitive optoelectronice, spintronice, senzori, dispozitive de conversie a energiei etc.) [3–9].

Structura cristalină a dioxidului de staniu este de tip rutil, făcând parte din grupul spațial P4/mnm [10]. Cristalul posedă o simetrie tetragonală, având doi atomi de staniu și patru atomi de oxigen, parametrii cristalografici fiind a = b = 0,475 nm și c = 0,318 nm. Fiecare atom de staniu este legat de șase atomi de oxigen, care la rândul lor sunt înconjurați de câte trei atomi de staniu (figura 1).



Fig. 1. Dioxidul de staniu (SnO<sub>2</sub>): a) casiterita minerală; b) celula elementară [11, 12].

Filmele subțiri de oxid de staniu dopat cu fluor (SnO<sub>2</sub>:F sau FTO) sunt cel mai frecvent preparate utilizând metoda de pulverizare pirolitică, dar și prin depunere chimică din vapori (CVD). Straturile subțiri de FTO sunt utilizate pe larg și în aplicații de celule solare. Aceste filme, depuse pe substraturi de sticlă, prezintă proprietăți optice și electrice promițătoare (transmisia de aproximativ 80% și rezistivitatea peliculei de ordinul  $10^{-3} \Omega$ ·cm. Unul din marile avantaje ale FTO îl reprezintă modul simplu de depunere. În prezent, produsele comerciale utilizează cel mai frecvent oxidul de staniu dopat cu indiu (ITO) și oxidul de staniu dopat cu fluor (SnO<sub>2</sub>:F, FTO). Cu toate că ITO își găsește locul în multe aplicații și este ușor de fabricat, este neavantajos din punct de vedere al resurselor naturale limitate de indiu și al toxicității pe care le au straturile subțiri depuse se insistă pe studierea și dezvoltarea materialelor promițătoare cum ar fi filmele subțiri de FTO [13–19].

#### CAPITOLUL 2 - Tehnici de depunere și caracterizare a filmelor subțiri de FTO

Proprietățile stratului subțire depind în mare măsură de tehnica aleasă. În urma depunerii aceluiași material prin două tehnici distincte se vor obține filme cu proprietăți fizice diferite. Acest lucru este cauzat de faptul că proprietățile electrice și optice ale acestor filme depind puternic de caracteristicile microstructurale și morfologice pe care le au, precum și de impuritățile prezente în acestea. De aceea este important să se găsească corelația optimă dintre proprietățile filmului și metoda de depunere. Cunoscând că SnO<sub>2</sub>:F se prepară pe bază de alcool etilic (soluție lichidă), în cele ce urmează vor fi prezentate tehnicile de depunere care folosesc soluții precursoare.

*Tehnica de pulverizare pirolitică* este utilizată pentru formarea unui film subțire prin pulverizarea unei soluții pe un substrat încălzit. Ea este compusă din pulverizare și piroliză. Termenul de *pulverizare* indică împrăștierea unui jet de lichid în picături fine, lansate cu ajutorul unui pulverizator. *Piroliza* reprezintă un proces prin care un solid (sau lichid) este supus, sub efectul căldurii, la descompunere în molecule volatile mai mici. În comparație cu celelalte tehnici menționate, pulverizarea pirolitică necesită un echipament mai simplu și mai ieftin. Un sistem tipic de depunere include pulverizatorul care conține soluția precursoare, o placă de încălzire pentru substrat și un compresor de aer (vezi figura 8). Principalele avantaje ale acestei tehnici sunt reprezentate de introducerea facilă a materialelor dopante, omogenitatea chimică a produsului finit, gama largă de precursori ce poate fi utilizată etc. Dezavantajele acestei metode de depunere privesc defectele formate în straturile obținute, cum ar fi neuniformitatea filmului, fisurile și porii. Este bine stabilit că morfologia și calitatea filmelor depuse sunt influențate puternic de temperatura substratului, de aceea metoda de depunere prin pulverizare pirolitică oferă posibilitatea obținerii unor filme subțiri cu caracteristici dorite și la un cost redus. Compoziția filmului poate fi controlată cu uşurință cu ajutorul soluției precursoare [20–23].

#### 2.1 Procedeul de pulverizare pirolitică

Modelarea proceselor ce au loc duce la îmbunătățirea calității straturilor subțiri prin optimizarea procesului de depunere. Soluția precursoare care este pulverizată comportă un mecanism de depunere care include mai multe procese ce pot avea loc simultan sau succesiv, dintre care: atomizarea soluției precursoare, transportul picăturilor și evaporarea, împrăștierea pe substrat, uscarea și descompunerea. Astfel, procesul de depunere poate fi împărțit în trei etape principale: atomizarea soluției precursoare, transportul aerosolului rezultat și descompunerea precursorului pe substrat [23–25]. Picăturile sunt transportate spre substrat folosind presiunea unui gaz (aer). Un rol important în formarea stratului subțire îl joacă compoziția chimică a soluției și temperatura de depunere (temperatura Leidenfrost – temperatură de descompunere a soluției precursoare).

#### 2.2 Instalația de depunere a straturilor subțiri

Având susținerea și sprijinul necesar din partea domnului Prof. Univ. Dr. Habil. Liviu Leontie de la Facultatea de Fizică din cadrul Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, a doamnei Conf. Univ. Dr. Habil. Mihaela Gîrtan de la Laboratorul de Fotonică din cadrul Universității din Angers și a domnului Conf. Univ. Dr. Ion Olaru de la Laboratorul de Spectroscopie și Laseri din cadrul Universității "Alecu Russo" din Bălți, Republica Moldova, am realizat un sistem de depunere a straturilor subțiri prin metoda pulverizării pirolitice<sup>1</sup>. Depunerea straturilor subțiri în cadrul studiului doctoral de față a fost efectuată cu ajutorul acestei instalații (figura 2, b). Echipamentul utilizat este alcătuit din dispozitive simple, care au fost supuse unor anumite modificări, în vederea îmbunătățirii funcționării acestora. Ca prototip al dispozitivului de depunere a servit instalația de piroliză HO-TH-04 fabricată industrial de Holmarc Opto-Mechatronics, India, și care costă peste 10.500 USD. Fotografiile sistemului de depunere prin pulverizare pirolitică, la a cărei realizare am adus contribuții originale, sunt prezentate în figura 2.



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> În special, aduc sincere mulțumiri doamnei profesor Mihaela Gîrtan, care m-a ghidat și m-a susținut în realizarea experimentală a proiectului instalației. Acest proiect presupune o schemă inovativă și detaliată care a fost concepută și propusă de doamna profesor M. Gîrtan.

Fig. 2. Instalația de depunere a straturilor subțiri prin metoda pulverizării pirolitice: a) fabricată industrial, b) montajul experimental utilizat în lucrarea de doctorat a fost amenajat în cadrul unui laborator din incinta Liceului Particular "Orizont" din orașul Bălți.

#### 2.2.1 Componentele instalației

În cazul general, instalația de pulverizare pirolitică (figura 12) este compusă din următoarele părți: o unitate de pulverizare, un sistem de alimentare cu lichid și un dispozitiv de control al temperaturii.





Principalele elemente ale instalației utilizate sunt: un compresor, o incintă sigilată și izolată termic, cu hotă, un sistem de ghidaj electronic, Un atomizor, o pompă cu seringă, Un suport cu placă de încălzire, o mască pentru acoperirea unor anumite zone de pe suprafața substratului.

#### 2.2.2 Procedeul experimental

Instalația construită este setată pentru a acoperi prin pulverizare anumite zone preferențiale. De asemenea, datorită liftului reglabil, se fixează distanța dorită dintre pulverizator și substat. După pregătirea soluției precursoare, aceasta este transportată la pulverizator cu ajutorul pompei programabile cu seringă (NE-300 Syringe Pump) și pulverizată pe suprafața substratului de sticlă (lamele de microscop ISO LAB, produse de Laborgeräte GmbH, Wertheim, Germania), cu ajutorul unui compresor de aer.

#### 2.2.3 Parametrii variabili ai depunerii

Parametrii de depunere exercită o mare influență asupra proprietăților morfologice, structurale, optice și electrice ale filmului subțire. În acest studiu au fost variați următorii parametri: temperatura substratului, concentrația dopantului în soluție, distanța dintre pulverizator și substrat, timpul de depunere, debitul soluției precursoare și diametrul duzei de pulverizare. Conform mai multor studii raportate [26–39]. Lucrarea de față își propune să stabilească parametrii optimi pentru obținerea straturilor de FTO cu potențial promițător în aplicațiile fotovoltaice.

#### 2.3 Pregătirea soluției

Pentru depunerea filmelor subțiri au fost utilizate, ca substraturi, lamele de sticlă, curățate cu soluție alcoolică de etanol și uscate cu aer comprimat. Soluția precursoare de SnO<sub>2</sub>:F utilizată în această lucrare de doctorat, a fost preparată în același mod ca în studiul efectuat de M. Gîrtan și colab. [3], fiind compusă din:

- 1. Pentahidrat de clorură de staniu (IV) de 98%,  $SnCl_4$ ·5H<sub>2</sub>O, cu masa molară M = 350,6 g/mol;
- 2. Fluorură de amoniu, NH<sub>4</sub>F, cu masa molară M = 37,037 g/mol;

3. Alcool etilic, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–OH, de 98%, cu masa molară M = 46,068 g/mol.

Soluția precursoare a fost amestecată cu ajutorul unui agitator magnetic timp de 5 h.

Tabelul 1 centralizează informații referitoare la filmele subțiri și primele măsurători legate de proprietățile electrice ale acestor probe.

Denur seriei pro	nirea i și a bei	C (SnCl <sub>4</sub> , mol·l <sup>-1</sup> )	C (NH₄F mol·l <sup>−1</sup> )	C (F,%)	V (ml)	R (ml/min)	d (cm)	θ (°C)	T (min)	D (mm)	R
Seria 1	P1           P2           P3           P4           P5	0,200	0,19 0,24 0,29 0,35 0,40	0,81 1,04 1,26 1,49 1,71	10	4	30	460	6	0,3	3,3 k Ω 2,6 k Ω 900 Ω 120 Ω 150 Ω
Seria 2	C1 C2 C3 C4 C5	0,200	0,12 0,14 0,15 0,16 0,17	0,55 0,61 0,67 0,73 0,79	40	4	30	460	15	0,3	150 Ω           20 Ω           50 Ω           70 Ω           90 Ω
Seria 3	D1 D2 D3 D4 D5	0,200	0,140	0,67	40	4	10 20 30 40 50	460	45	0,3	670 Ω           120 Ω           140 Ω           400 Ω           450 Ω
Seria 4	A1 A2 A3 A4	0,044	0,040	11,00	20	20	20	450	40 30 20 10	0,3	80 Ω           700 Ω           800 Ω           500 Ω
Seria 5	B1 B2 B3	0,044	0,040	11,00	20	20	20	400 450 500	20	0,3	260 Ω 700 Ω 3 kΩ
Seria 6	E1 E2	0,044	0,040	11,00	20	20	20	450	20	0,3 0,5	900 Ω 2 kΩ
Seria 7	F1 F2 F3 F4	0,044	0,040	11,00	40	4	20	500	40 30 20 10	0,3	10 Ω 17 Ω 50 Ω 700 Ω
Seria 8	G1 G2 G3	0,044	0,040	11,00	40	4	20	400 450 500	40	0,3	350 Ω 300 Ω 10 Ω
Seria 9	L1 L2 L3 L4	0,022	0,020	18,50	40	4 8 12 16	20	500	40	0,3	15 Ω 1,3 kΩ 20 kΩ 1,7 kΩ

Tabelul 1. Condițiile experimentale pentru prepararea probelor-straturi subțiri de SnO<sub>2</sub>:F.

C – concentrația, V - volumul soluției, r - rata de depunere, d - distanța pulverizator-probă,  $\theta$ temperatura substratului, t - timpul de depunere, D - diametrul duzei, R - rezistența elecrică
măsurată la temperatura camerei, 20 °C.

#### CAPITOLUL 3 - Metode de caracterizare a straturilor subțiri de SnO2:F

Filmele subțiri SnO<sub>2</sub>:F au fost analizate din punct de vedere morfologic, structural, optic și electric, toate măsurătorile fiind efectuate la temperatura camerei. Proprietățile optice și grosimea straturilor subțiri au fost determinate folosind un elipsometru UVVISELTM (Horiba Jobin Yvon), cu o lampă cu descărcare în vapori de Xe de înaltă presiune, de 75 W, pe intervalul spectral cuprins între 260 și 2100 nm. Transmisia optică a filmelor a fost studiată cu ajutorul unui spectrofotometru Lambda 19 UV–Vis, iar spectrele de transmisie au fost înregistrate în domeniul 280–1100 nm, utilizând lumină nepolarizată. Structura cristalină a filmelor de FTO a fost determinată prin difractometrie de radiații X (XRD) (difractometru D / MAX-rB, operat la 40 kV și 200 mA) cu radiație CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =0,15406 nm), în configurație Bragg-Brentano (modul  $\theta/2\theta$ ). Structura electronică a filmelor obținute a fost studiată prin spectroscopie fotoelectronică cu radiații X (XPS). Rezistivitatea filmelor subțiri a fost determinată prin metoda celor două sonde. Hidrofobicitatea straturilor depuse a fost sudiată utilizând un goniometru digital produs de Ossila, care măsoară unghiuri de contact cu valori cuprinse între 5° și 180°. Măsurătorile au fost efectuate în condiții de iluminare normală și în ultraviolet (UV).

#### CAPITOLUL 4 - Rezultate și discuții

## 4.1 Influența parametrilor de depunere asupra caracteristicilor filmelor subțiri de FTO

Proprietățile straturilor subțiri sunt influențate în mod special de cinetica creșterii stratului, care la rândul său este într-o strânsă legătură cu parametrii de depunere. În lucrarea de față am urmărit îmbunătățirea calității filmelor subțiri de oxid de staniu dopat cu fluor investigarea modificării proprietăților straturilor subțiri, în funcție de variația următorilor parametri de depunere: distanța dintre duză și substrat, timpul de depunere, temperatura substratului, diametrul duzei de pulverizare a atomizorului, rata de pulverizare, concentrația soluției,.

## 4.1.1 Efectul distanței dintre pulverizator și probă asupra caracteristicilor straturilor subțiri de FTO

Pentu a determina distanța optimă de depunere, au fost preparate 5 probe de oxid de staniu variind distanța pulverizator - substrat în intervalul 10–50 cm. Folosind sistemul de pulverizare pirolitică, soluția precursoare a fost pulverizată la distanțe diferite (vezi tabelul 2).

Parametrul	Valoarea numerică
Diametrul duzei	0,3 mm
Temperatura substratului	460 °C
Timpul de depunere	45 min
Presiunea gazului purtător	1,75 bar
Rata de pulverizare	4 ml/min
Distanța dintre pulverizator și probă	10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm și 50 cm

Tabelul 2. Parametrii de depunere pentru straturilor subțiri de FTO.

Dinamica de creștere a grosimii straturilor subțiri depinde de impactul picăturilor pulverizate cu suprafața substratului încălzit. Conform graficului, cu cât distanța dintre pulverizator și substrat este mai mică, cu atât este mai mare rata de depunere și mai mică zona acoperită.



Fig. 4. Dependența grosimii stratului subțire de distanța dintre duză și substrat (Tabelul 3).

S-a constatat o îmbunătățire a proprietăților optice odată cu creșterea distanței dintre duză și substrat, iar cu acestea scăderea grosimii stratului depu, precum și că distanța optimă pentru obținerea unui film subțire cu transmitanță optică ridicată a fost de 20 și 30 cm.



Fig. 5. Spectrele de transmisie și spectrele de absorbție pentru filmele subțiri de SnO<sub>2</sub>:F.

Difractogramele de radiații X pentru probele studiate au fost indexate folosind baza de date ICDD/ JCPDS (card PDF41-1445) pentru SnO<sub>2</sub>. Filmele de FTO au o natură policristalină, cu o structură tetragonală, iar intensitatea planului reticular cu orientare preferențială (200) crește odată cu creșterea distanței dintre pulverizator și probă. Odată cu aceasta se înregistrează o tendință a creșterii gradului de cristalinitate al filmelor. În domeniul 20-30 cm de distanță se constată cea mai bună cristalinitatea a filmelor (vezi tabelul 4).

|--|

Distanța duza–substrat	2θ (°)	FWHM	(hkl)	d (Å)	Constantele de rețea (Å)		Constantele de rețea (Å)		D (nm)	$\delta$ (10 <sup>14</sup> linii/m <sup>2</sup> )
(cm)					$\boldsymbol{A}$	С	()			
10	38,10	0,480	(200)	2,360	4,725	3,217	30,55	7,92		
20	38,20	0,475	(200)	2,342	4,722	3,245	30,89	1,04		
30	38,30	0,374	(200)	2,348	4,723	3,236	39,23	6,5		
40	38,20	0,389	(200)	2,342	4,721	3,233	37,77	7,05		
50	38,10	0,401	(200)	2,360	4,720	3,247	36,58	7,48		



Fig. 6. Difractogramele de radiații X ale eșantioanelor de FTO studiate.

Compoziția chimică și caracteristicile legăturilor chimice au fost studiate două filme, *D1* depus la 10 cm distanță și *D5* depus la 50 cm. Principalele elemente detectate au fost O, Sn, F și C. Spectrele de emisie obținute conțin mai multe linii de emisie, care sunt datorate interacțiunilor multiple care au loc în timpul procesului de fotoemisie. Valorile energiilor de legătură pentru nivelul de bază F1s șconfirmă prezența atomiilor de fluor în filmele depuse și că Sn cu gradul de oxidare 4+ este specia ionică dominantă în compusul SnO<sub>2</sub> (vezi tabelul 5).



**Fig. 7.** Spectrele nivelurilor de bază pentru filmele D1 (10 cm) *a*) și D2 (50 cm) *b*). **Tabelul 5.** Parametrii peak-urilor pentru probele de FTO.

(r	SnO <sub>2</sub> :F wt 0.67% → D1 [t = 10 cm] - $5,20 \times 10^{-3}$ Ωcm → D4 [t = 40 cm] - $3,21 \times 10^{-3}$ Ωcm → D2 [t = 20 cm] - $0,66 \times 10^{-3}$ Ωcm → D5 [t = 50 cm] - $3,72 \times 10^{-3}$ Ωcm	Peak Sn3d <sub>5/2</sub>	Denumirea probelor	Comp	onente
5 C 10 <sup>-2</sup> -	→ D3 [t = 30 cm] - 1,00×10 <sup>-3</sup> Ωcm	Enorgia de logătură		Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>
a ρ(		(eV)	D1	485 9	486,7
itate			D2	чо,,,	486,9
stivi		Peak O1s		O–Sn <sup>2+</sup>	O–Sn <sup>4+</sup>
Resi		Energia de legătură	D1	520.8	531,9
10	and the second sec	(eV)	D2	529,8	530,9
-		Peak F1s		Sn	-F
_		Energia de legătură	D1	68	6,1
	25 50 75 100 125 150 175 200 225 250 Temperatura <i>t</i> (°C)	(eV)	D2	68	6,5

Fig. 8. Dependența de temperatură a rezistivității electrice pentru probele de FTO.

Toate probele studiate au o stabilitate termică. Valorile conductivității electrice sunt influențate de grosimile filmilelor subțiri. Cele mai mici valori a rezistivității au fost obținute pentru filmele depuse la distanțele de 20 cm și 30 cm. Se poate conchide că distanța optimă de pulverizare este cuprinsă între 20 și 30 cm.

Tabelul 6. Corelația dintre parametrii de depunere și rezultatele experimentale obținute.

Denumirea probelor	C (SnCl <sub>4</sub> , mol·l <sup>-1</sup> )	С (F,%)	Distanța pulverizator–probă (cm)	⁰t (°C)	t (nm)	$\rho$ (10 <sup>-3</sup> $\Omega$ ·cm)	Eg (eV)	T (%) la 800 nm
D1			10		338	5,20	3,67	53,60
D2			20		316	0,66	3,40	67,80
D3	0,20	0,67	30	460	212	1,00	3,91	85,40
D4			40		176	3,21	3,75	90,40
D5			50		112	3,72	3,54	92,30

#### 4.1.2 Efectul timpului de depunere

Pentru studiul acestui parametru au fost analizate 4 probe depuse în timi diferiți.

Denumirea probei	Diametrul duzei	Temperatura substratului	Timpul de depunere	Presiunea gazului purtător	Rata de pulverizare	Distanța pulv.– probă
F1			40 min 30 min			
F2	0.20	500 0G			4	20
F3	0,30 mm	500 °C	20 min	1,75 bar	4 ml/min	20 cm
F4			10 min			

Tabelul 7. Parametrii de depunere pentru straturile subțiri de FTO.

Odată cu creșterea timpului de depunere, are loc creșterea grosimii stratului depus, care provoacă o scădere a transmitanței optice. Cu toate acestea, rezultatele arată că probele depuse timp de 30 și 40 de minute prezintă valori mai mici ale rezistivității. Diferențele dintre valorile benzii interzise sunt determinate de efectul Burstein-Moss, fenomen legat de creșterea concentrației de purtători majoritari (electroni liberi) [53-55].



Fig. 9. Spectrele de transmisie și spectrele de absorbție ale filmelor de FTO.

Difractogramele de raze X arată că filmele subțiri au natură policristalină de tip rutil cu o structură tetragonală, având orientarea preferențială pe planul (200). Intesitatea peak-ului (200) este un indicator al calității filmului. Cristalinitatea și mărimea cristalitelor cresc odată cu grosimea straturilor.



Fig. 10. Difractograma de radiații X pentru filmele de SnO<sub>2</sub>:F cu variația timpului de depunere (10, 20, 30 și 40 min).

**Tabelul 8.** Dimensiunea medie a cristalitelor (*D*) și densitatea defectelor liniare din rețeaua cristalină ( $\delta$ ).

Timpul de depunere	2θ <sup>°</sup> ()	FWHM	(hkl)	d (Å)	Constantele de rețea (Å)		D (nm)	$ \begin{array}{c}                                     $	
(min)					Α	с			
40	38,0	0,261	(200)	2,360	4,725	3,278	88,36	1,28	
30	38,1	0,318	(200)	2,362	4,728	3,255	47,02	4,52	
20	38,0	0,284	(200)	2,364	4,732	3,283	53,64	3,43	
10	38,3	0,573	(200)	2,347	4,735	3,333	21,04	2,25	

Analizele AFM și SEM (figura 42) au arătat că filmele obținute sunt dense și constau din grăunți mici cu forme neregulate, distribuite în mod uniform. Se constată o mărire aproximativ liniară a ratei de creștere a grosimii cu creșterea timpului de depunere. Analiza rezultatelor AFM relevă o creștere semnificativă a rugozității medii a suprafeței ( $R_{RMS}$ ), ceea ce indică o diminuare a calității stucturale a filmelor (vezi tabelul 11).



Fig. 11. Imaginile SEM (stânga) și AFM (dreapta) pentru probele de FTO.

Tabelul 9. Proprietăți structurale ale filmelor subțiri de FTO.



Denumirea probelor	t (min)	D (nm)	Rugozitatea (nm)	
F1	40	850	9,4	
F2	30	630	6,4	
F3	20	390	5,7	
F4	10	200	2,3	

Fig. 12. Spectru tipic EDX pentru filmele de FTO.

Analizele EDX ne confirmă faptul că filmele subțiri au aceeași compoziție chimică, deci sunt formate din SnO<sub>2</sub> dopate cu fluor. Potrivit rezultatelor analizei EDX (figura 11), compoziția chimică a straturilor subțiri de FTO este dominată de atomii de oxigen și staniu.

Denumirea probelor	Element Chimic	Compoziție chimică, % wt.	Eroare (%)	Denumirea probelor	Element Chimic	Compoziție chimică, % wt.	Eroare (%)
	Sn	53,30	3		Sn	57,52	3
F1	Si	7,16	4	EO	Si	7,34	4
	F	4,42	6	F 2	F	4,77	5
	0	31,17	8		0	30,02	8
Donumiroo	Flowert	Compoziție	<b>F</b>	Donuminoo	Flomont	Compoziție	Encone
probelor	Chimic	chimică, % wt.	Eroare (%)	probelor	Chimic	chimică, % wt.	eroare (%)
probelor	Chimic Sn	<b>chimică,</b> <u>% wt.</u> 50,77	<b>Eroare</b> (%)	probelor	Chimic Sn	<b>chimică,</b> <u>% wt.</u> 57,21	2
probelor E3	Chimic Sn Si	<b>chimică,</b> <u>% wt.</u> 50,77 15,83	Eroare (%) 3 4	probelor E4	Chimic Sn Si	<b>chimică,</b> <u>% wt.</u> 57,21 2,50	<b>Eroare</b> (%) 2 1
F3	Chimic Sn Si F	<b>chimică,</b> % wt. 50,77 15,83 4,21	<b>Eroare</b> (%) 3 4 5	probelor F4	Chimic Sn Si F	<b>chimică,</b> % wt. 57,21 2,50 4,75	2 1 4

**Tabelul 10.** Analiza semicantitativă EDX-SEM pentru filmele de SnO<sub>2</sub>:F.

Modelarea funcției dielectrice presupune construirea și aplicarea unui model elipsometric ce redă cel mai fidel datele experimentale. În cazul nostru modelul dat este bazat pe două formule de dispersie: *New Amorphous (NAM) și Drude model (DRD)*.



Fig. 13. Modelul elipsometric.

Formula *New Amorphous* reprezintă o nouă formulare de tip Tauc-Lorentz a expresiilor Forouhi-Bloomer pentru indicelele de refracție n și coeficientul de extincție k ce caracterizează materialele amorfe, date de relațiile (1) și (2) [40-46]:

$$n(\omega) = n_{\omega} + \frac{B \cdot (\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2},$$
(1)

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_{j} \cdot (\omega - \omega_{g})^{2}}{(\omega - \omega_{j})^{2} + \Gamma_{j}^{2}}, pentru \ \omega > \omega_{g} \\ 0, pentru \ \omega \le \omega_{g} \end{cases}$$
(2)

Modelul Drude a fost aplicat pentru a descrie efectul de absorbție a luminii, de către purtătorii liberi ai materialului semiconductor, asupra funcției dielectrice  $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ . Partea reală  $[\varepsilon_1(\omega)]$  și partea imaginară  $[\varepsilon_2(\omega)]$  ale funcției dielectrice sunt date de expresiile (3):

$$\varepsilon = \varepsilon(\infty) \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma^2} \right). \tag{3}$$

Conform parametrilor elipsometrici amplitudinea  $\psi$  și diferența de fază  $\Delta$ , se observă că toate probele studiate prezintă o bună concordanță între datele experimentale și cele modelate.



Fig 14. Parametrii elipsometrici Ψ și Δ ai filmelor subțiri de FTO: a) proba F1 pentru t = 40 min;
b) proba F2 pentru t = 30 min; c) proba F3 pentru t = 20 min; d) proba F4 pentru t = 10 min.





Fig. 15. Partea reală și partea imaginară ale constantei dielectrice pentru filmele de FTO



Fig. 16. Constantele optice, *n* și *k*, pentru filmele de FTO fără substrat.

Indicele de refracție al unui strat subțire depinde de proprietățile materialului. Conform dependențelor spectrale pentru n și k se constată că straturile propriu-zise de FTO (fără a lua în considerare substratul de sticlă) prezintă o variație similară a indicelui de refracție în funcție de lungimea de undă a luminii polarizate.

Tranziția electronică este strâns legată de constanta dielectrică complexă. Sensul fizic al părții reale este legat de reducerea vitezei de propagare a luminii în film, în timp ce partea

imaginară este legată de absorbția luminii. Se constată o scădere a valorilor părții reale și a părții imaginare odată cu scăderea timpului de depunere.

Denumirea	<i>d</i> (nm)	$E_g, eV$ $d$ (nm)		$E_g$ , eV	$\mathbf{V}^2$	
probei	Profilometrie	Spectrofotometrie	Elips			
<b>F1</b>	850	3,34	$856 \pm 3$	3,72	1,51	9,10
F2	630	3,26	$759\pm8$	3,63	1,61	2,36
F3	390	3,61	$282 \pm 2$	3,82	1,73	8,50
<b>F</b> 4	200	3,50	$105 \pm 1$	3,80	1,82	0,90

**Tabelul 11.** Corelația dintre mărimile fizice determinate matematic și prin metodaexperimentală.

Valorile grosimii filmelor subțiri, obținute prin metoda elipsometrică sunt foarte apropiate cu cele măsurate prin profilometrie. De asemenea, scăderea indicelui mediu de refracție  $n^{\infty}$  odată cu creșterea grosimii straturilor subțiri implică o creștere a rugozității suprafeței sau a porozității acestuia.



**Fig. 17.** Dependența rezistivității electrice de temperatură, pentru probele F1, F2, F3 și F4 depuse în 40, 30, 20, repsectiv 10 min.





Fig. 18. Măsurătorile unghiului de contact cu și fără iradiere UV a probelor.

Filmele depuse de noi sunt hidrofile ( $\theta < 90^\circ$ ), însă au prezentat sensibilitate la expunerea cu lumină UV, iar ca rezultat unghiurile de contact sau micșorat.

În conformitate cu cele expuse mai sus, duratele mai mari de depunere conduc la creșterea grosimii filmului subțire, respectiv scăderea valorilor rezistivității electrice. Astfel, se poate conchide că condițiile optime de obținere a unui film subțire conductor și transparent trebuie să includă o depunere cu durata de 30–40 minute.

#### 4.1.3 Efectul temperaturii substratului

Dintre toți parametrii ajustabili temperatura are un impact decisiv în formarea și calitatea filmelor. Pentru aceasta au fost depuse 3 probe la temperaturi diferite.

Denumirea probei	Diametrul duzei	Temperatura substratului	Timpul de depunere	Presiunea gazului purtător	Rata de pulverizare	Distanța pulv.–probă
G1		400 °C				
G2	0,3 mm	450 °C	40 min	1,75 bar	4 ml/min	20 cm
G3		500 °C				

Tabelul 12. Condițiile experimentale pentru prepararea straturilor subțiri de FTO.

Calitatea filmelor subțiri din punct de vedere optic este atribuită unei bune stoechiometrii a structurii cristaline. Conform acestor spectre, se constată o scădere a transmisiei optice a straturilor subțiri odată cu creșterea temperaturii de depunere, care poate fi cauzată de împrăștieri a radiației incidente la suprafața filmelor. Creșterea temperaturii substratului produce o scădere a valorilor lărgimii benzii interzise.



Fig. 19. Spectrele de transmisie și spectrele de absorbție ale filmelor subțiti depuse la temperaturi diferite, cu evidențierea tranzițiilor directe și determinarea valorilor  $E_g$ .

Denumirea probei	$E_{g,} \mathbf{eV}$	<i>t</i> , nm
G1	3,58	200
G2	3,57	320
G3	3,32	510

Tabelul 13. Valorile lărgimii benzii interzise.

Se constată că odată cu creșterea temperaturii, are loc o creștere a intesităților de difracție pentru planul (200), fapt ce ilustrează o cristalinitate mai bună a filmelor subțiri ca efect al creșterii temperaturii. mărind în continuare temperatura la valori mult mai ridicate, se poate ajunge la structuri fractale.



Fig. 20. Difractogramele de radiații X pentru probele depuse la diferite temperaturi.

Din analizele AFM și SEM se poate constata că filmele subțiri nu posedă fisuri după depunere. Valorile rugozității suprafețelor este îmbunătățită odată cu temperatura substratului, fapt confirmat și de scăderea valorilor figurii de merit FWHM.



Fig. 21. Imaginile SEM (stânga) și AFM (dreapta) pentru probele de FTO.

**Tabelul 14.** Dimensiunea medie a cristalitelor (D) și densitatea defectelor liniare din rețeauacristalină  $(\delta)$ .

Temperatura substratului		2θ <sup>°</sup> ()	FWHM	(hkl)	d (Å)	Const ret	tantele de țea (Å)	D (nm)	$\frac{\delta}{(10^{14} \text{ linii/m}^2)}$	
( <sup>0</sup> C	)					A c		(1111)		
G1	400	38,1	0,481	(200)	2,358	4,723	3,265	30,05	1,10	
G2	450	38,1	0,430	(200)	2,360	4,725 3,270		34,20	8,54	
G3	500	38,0	0,262	(200)	2,365	4,745	3,291	56,14	3,17	

În cazul probelor depuse la temperaturi diferite, analiza semicantitativă EDX arată că filmele sunt compuse preponderent din atomi de staniu și oxigen.



Fig. 22. Spectru tipic EDX pentru filmele subțiri de FTO. Proba G3, depusă la t = 500 °C.



Fig. 23. Variația rezistivității electrice a filmelor FTO cu temperatura.

**Tabelul 15.** Mărimi caracteristice ale filmelor de FTO, depuse la diferite temperaturi ale substratului.

Denumirea substratului	C (SnCl <sub>4</sub> , mol·l <sup>-1</sup> )	С (F,%)	t, ⁰C	Timpul de depunere (min)	t (nm)	$\rho$ (10 <sup>-4</sup> $\Omega \cdot cm$ )	$E_g$ (eV)	T (%) la 800 nm	D (nm)
G1			400		200	44,40	3,58	88,11	30,05
G2	0,044	11	450	40	320	21,33	3,57	86,85	34,20
G3			500		510	1,68	3,32	75,12	56,14

Conform acestor reprezentări grafice rezultă că filmele subțiri de FTO posedă stabilitate termică. Rezistivitatea filmelor subțiri scade odată cu creșterea temperaturii substratului și cu a grosimii stratului, ceea ce implică îmbunătățirea cristalinității. Temperatura optimă de depunre este cuprinsă în intervalul 450–500 °C.

### 4.1.4 Efectul diametrului duzei de pulverizare a atomizorului asupra calității filmelor subțiri de FTO

Creșterea presiunii aerului determină o scădere bruscă a diametrului mediu al picăturii, și invers. Pentru depunerea filmele subțiri s-a menținut o presiune constantă, Pentru depunere am utilizat 2 duze de diametre diferite.

Tabelul 16. Parametrii de depunere pentru straturile subțiri de FTO.

Parametrul	Valoarea numerică
Diametrul duzei	0,3 mm; 0,5 mm
Temperatura substratului	450 °C
Timpul de depunere	20 min
Presiunea gazului purtător	1,75 bar
Rata de pulverizare	20 ml/min
Distanța dintre pulverizator și probă	20 cm

Conform spectrelor optice, se constată că ambele probe sunt transparente și posedă o transmitanță medie de aproximativ 80%. Diferența dintre valorile transmitanței optice este justificată de valorile grosimii straturilor subțiri. O dată cu creșterea diametrului duzei, are loc o creștere a grosimii filmului și rugozității suprafeței, lucru ce implică absorbție în banda interzisă. Din graficul energiei se constată prezența tranzițiilor directe pentru ambele probe.



Fig. 24. Transmisitanța și spectrele de absorbție ale filmelor subțiti depuse la temperaturi diferite, cu evidențierea tranzițiilor directe și determinarea valorilor  $E_g$ .



Fig. 25. Difractogramele de radiații X ilustrând influența diametrului duzei.

Toate filmele au natură policristalină, cu structură tetragonală, iar intensitatea peak-urilor crește odată cu grosimea filmului. Din tabelul 24 se constată că o dată cu creșterea diametrului duzei de pulverizare are loc creștere dimenisunii medii a cristalitelor, iar valoarea figurii de merit scade pe măsură ce grosimea crește.

Dian dı	netrul 1zei	ο 2θ()	FWHM	(hkl)	d (Å)	Constan rețea	Constantele de rețea (Å)D2(nm)(10)14		$\int \int \frac{14}{(10^{-14} \text{ in ii}/\text{m})}$	
(n	nm)					A c		(1111)		
<b>E1</b>	0,3	38,00	0,421	(200)	2,366	4,723	3,265	34,83	8,24	
<b>E</b> 2	0,5	38,27	0,367	(200)	2,349	4,726	3,245	39,98	6,52	

Tabelul 17. Mărimi caracteristice ale structurii cristaline a filmelor de FTO.

Examinarea straturilor subțiri a indicat că filmele a fost compus din grăunți de dimensiuni mici, distribuiți uniform. În cazul celui de-al doilea strat subțire, obținut cu duza de 0,5 mm, suprafața filmului a prezentat o rugozitate mai mare.



Fig. 26. Imaginile SEM (stânga) și AFM (dreapta) pentru probele de FTO.

Se constată că raportul de F/Sn este dependent de diametrul duzei de pulverizare. Variația raportului poate duce la creșterea transmisiei pe măsură ce scade concentrația defectelor interne, cum ar fi vacanțele de oxigen. Acest fapt este în concordanță și cu valorile transmisiei optice și cu densitățile defectelor liniare calculate în tabel.



**Fig. 27.** Spectrele EDX pentru filmele de SnO<sub>2</sub>:F: a) E1 depus cu duza de 0,3 mm, b) E2 depus cu duza de 0,5 mm.



Fig. 28. Dependențele de temperatură ale rezistivității electrice pentru probele de FTO.

S-a constatat că proprietățile morfologice structurale, optice ale straturilor subțiri de SnO<sub>2</sub>:F sunt influențate de diametrul duzei atomizorului. Dimensiunea picăturilor influențează calitatea suprafeței filmelor subțiri [47–51].

#### 4.1.5 Efectul ratei de pulverizare asupra calității filmelor subțiri de FTO

Rata de pulverizare este strâns legată de morfologia filmului, pentru aceasta au fost depuse 4 probe folosind rate de pulverizare diferite.

Parametrul	Valoarea numerică
Diametrul duzei	0,3 mm
Temperatura substratului	500 °C
Timpul de depunere	20 min
Presiunea gazului purtător	1,75 bar
Rata de pulverizare	4 ml/min, 8 ml/min, 12 ml/min, 16 ml/min
Distanța dintre pulverizator și probă	20 cm

**Tabelul 18.** Parametrii de depunere pentru straturile subțiri de FTO.



Fig. 29. Dependența ratei de depunere a filmului de debitul soluției precursoare și spectrele de transmisie optică.



Fig. 30. Spectrele de absorbție și valorile energiei  $E_g$  pentru filmele de FTO (Tabelul 19).

Creșterea debitului de soluție pulverizată implicată variații ale ritmului de creștere a grosimii (fenomene de nucleație, stres și relaxare). Se observă o tendință de creșere a grosimii straturilor subțiri odată cu creșterea ratei de depunere. Mărind rata de pulverizare, are loc o scădere a transmisiei optice.

Valorile energiei benzii interzise cresc odată cu grosimea stratului depus, respectiv odată cu creșterea ratei de pulverizare. Această dependență este strâns legată de îmbunătățirea cristalinității și de scăderea dimensiunilor grăunților (fapt confirmat de analizele următoare).



Fig. 31. Difractogramele de radiații X ale filmelor subțiri de FTO.

Difractogramele XRD relevă faptul că filmele subțiri au o structură tetragonală cu orientare preferențială pe planul (200). Odată cu creșterea debitului de soluție, dimensiunea cristalitelor scade. Pe un interval de creștere a debitului de soluție de la 4 ml/min la 12 ml/min, dimensiunea medie a cristalitelor scade cu aproximativ 2 nm, pe când densitatea defectelor liniare crește.

Rata pulver	a de rizare	2θ ( )	FWHM	(hkl)	d (Å)	Consta rețe	antele de ea (Å)	$\begin{array}{c c} \mathbf{e} & \mathbf{D} & \boldsymbol{\delta} \\ \hline & (\mathbf{nm}) & (10^{14} \operatorname{linii}) \end{array}$		
(ml/r	nin)					a	a c			
L1	4	38,05	0,25	(200)	2,363	4,723	3,265	58,66	2,90	
L3	12	38,00	0,23	(200)	2,359	4,729	3,263	56,99	3,07	

Tabelul 20. Valorile unor parametri cristalografici.

Conform imaginilor, filmele subțiri de SnO<sub>2</sub>:F au o suprafață netedă, neporoasă și granulară. Odată cu creșterea debitului de soluție, crește și grosimea filmului. Acest lucru implică o împachetare mai bună a cristalitelor, fapt confirmat de scăderea densității defectelor liniare pentru straturile subțiri.



Fig. 32. Analizele SEM și AFM pentru probele depuse cu debit de soluție diferit.

Potrivit rezultatelor analizei EDX, compoziția chimică a filmelor subțiri este dominată de atomii de staniu și oxigen.



Fig. 33. Rezultatele analizei EDX: a) L1, 4 ml/min; b) L3, 12 ml/min.



Fig. 34. Dependența rezistivității de temperatură.

Din punct de vedere al proprietăților electrice, filmele studiate se caracterizează prin stabilitate termică. Creșterea ratei de depunere conduce la creșterea grosimii, iar prin aceasta, la obținerea unor valori mici ale rezistivității. Pentru controlul calității filmelor este necesar să fie luat în considerare și debitul soluției. Creșterea ratei de pulverizare crește și calitatea filmelor depuse [52-57].

Tabelul 21. Mărimi caracteristice ale probelor depuse cu rate de pulverizare diferite.

Denum. Probei	C (SnCl <sub>4</sub> , mol·l <sup>-1</sup> )	C (F,%)	Timpul de depunere (min)	Rata de pulv. (ml/min)	°t (°C)	t (nm)	ρ (10 <sup>-4</sup> Ω·cm)	$E_g$ (eV)	T (%)	D (nm)
L1			40	4		80	436	3,21	87,13	58,66
L2	0.022	19.5		8	500	130	134	3,24	83,55	-
L3	0,022	10,5		12	300	170	61	3,35	80,71	56,99
L4				16		200	52	-	-	-

Folosind soluții de SnO<sub>2</sub> dopate cu diferite cantități de fluor au fost depuse cinc

Tabelul 22.	Parametrii d	e depunere	pentru straturile	subtiri de FTO.
		1	1	,

Denum. Probei	Concentrația masică a F, % wt.	Diametrul Duzei	Temperatura substratului	Timpul de depunere	Presiunea gazului purtător	Debitul de depunere	Distanța pulv probă
C1	0,54						
C2	0,61	0,3 mm	460 °C	30 min	1,75 bar	4 ml/min	30 cm
C3	0,67						
C4	0,73						
C5	0,79						



Fig. 35. Efectul dopării asupra grosimii filmelor subțiri de SnO<sub>2</sub>:F. Tranmitanța filmelor.

E

(eV)

3,70

3,81

3,86

3,69

3,53

g



**Fig. 36.** Graficele dependenței  $(\alpha hv)^2$  în funcție de energia fotonului (*hv*) și valorile energiei E*g* pentru filmele subțiri de SnO<sub>2</sub> dopat cu F (**Tabelul 23**)

Are loc o creștere a ratei de depunere pe măsură ce concentrația de dopant crește. Cu toate acestea există o tendință de saturație a soluției precursoare ce influențează direct creșterea grosimii stratului subțire. În intervalul de lungimi de undă 400 nm – 900 nm, se observă franje de interferență cauzate de reflexia multiplă a radiației, la cele două interfețe ale stratului subțire. Totodată, prezența franjelor de interferență constituie un indicator al perfecțiunii planparalelismului celor două suprafețe. Difractogramele XRD relevă faptul că filmele studiate de au natură policristalină, cu o structură tetragonală. Intensitatea planului reticular cu orientare preferențială (200) crește odată cu creșterea concentrației de fluor, ceea ce subliniază o îmbunătățire a structurilor cristaline. Creșterea concentrației de dopare implică o descreștere a densității defectelor liniare, respectiv o îmbunătățire a calității filmului subțire



Fig. 37. Difractogramele XRD pentru probele C1 și C5 cu concentrații de 0,55% și 0,85% fluor.Conform spectrelor XPS aceste filmele policristaline sunt compuse din SnO<sub>2</sub> dopate cu F.

**Tabelul 24.** Valorile dimensiunilor medii ale cristalitelor și ale densității defectelor liniare din rețea.

C, F (%)	2θ (°)	FWHM	d (Å)	Constantelede rețea (Å)a		D (nm)	$\frac{\delta}{(10^{14} \text{ linii/m}^2)}$
0,55	38,1	0,256	2,514	4,625	3,278	51,19	3,81
0,79	38,1	0,250	2,514	4,625	3,255	58,67	3,44



Fig. 38. Spectrele nivelurilor de bază (Sn3d, O1s, F1s și C1s), pentru filmele C1 (0,55% F) a) și C5 (0,79% F) b).

Peak Sn3d <sub>5/2</sub>	Denumirea probei	Componente			
		Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>		
Energia de legătură (eV)	C1	495.0	487,5		
	C2	485,9	487,1		
Peak O1s		O–Sn <sup>2+</sup>	O–Sn <sup>4+</sup>		
Energia de lagătură (aV)	C1	520.8	531,9		
Ellergia de legatura (ev)	C2	529,8	530,7		
Peak F1s		Sn-F			
Eporgio do logătură (aV)	C1	691,3			
Ellergia de legatura (ev)	C2	685,1			

Conform reprezentării grafice, cea mai mică valoare a rezistenței electrice a fost obținută pentru filmele subțiri C2 și C3 cu concentrația dopantului de 0,61%, respectiv 0,67%, Aceste probe posedă cea mai bună transmisie în comparație cu de celelalte probe. De asemenea filmele prezintă o stabiltate termică ridicată. Rezistivitatea este dependentă de nivelul concentrației de fluor și de orientarea preferențială a grăunților din reteaua cristalină. Dintre toate probele depuse, filmele C2 și C3 prezintă cele mai bune proprietăți optice și electrice.



Fig. 39 Comportamentul rezistivității electrice la creșterea concentrației de dopant.

Denumirea probelor	$C (SnCl_4, -1 mol·l)$	C (F,%)	Distanța pulverizator– probă (cm)	⁰t (°C)	t (nm)	$\rho$ (10 <sup>-3</sup> $\Omega$ ·cm)	Eg (eV)	T (%) la 800 nm
C1		0,55			384	2,02	3,70	57
C2	0,20	0,61	30	460	393	0,52	3,81	73
C3		0,67			437	0,44	3,86	80
C4		0,73			451	0,72	3,69	75
C5		0,79			457	1,35	3,53	61

Tabelul 26. Corelația dintre parametrii de depunere și rezultatele experimentale obținute.

S-a constatat că rezistivitatea filmelelor de FTO scade pentru concentrații moderate de dopare cuprinse în intervalul  $0 < n_F < 0,61\%$ , însă crește pentru concentrații de dopare  $n_F < 0,70\%$ . De asemenea, se observă că filmul cu concentrația de 0,67% are rezistivitatea cea mai mică, indicând că aceasta este concentrația optimă pentru posibile aplicații [57–62].

#### CONCLUZII

Cercetările doctorale (cu un caracter preponderent experimental) au condus la concluzia că cel mai important parametru (parametrul cheie) de depunere este temperatura. Acest parametru are cea mai mare influiență asupra calității filmelor subțiri, mai exact guvernează morfologia filmului și descompunerea precursorului.

Calitatea filmelor subțiri este legată de picăturile cu dimensiuni mari, întrucât acestea transportă cea mai mare parte din masa precursorului. Picăturile mari au o cantitate suficientă de soluție pentru a face față proceselor de evaporare și de formare ale filmului pe substrat. Picăturile de dimensiuni mici se află într-o strânsă legătură cu rugozitatea suprafeței filmelor depuse, conducând frecvent la depuneri sub formă de pulbere. Se constată că diametrul duzei de pulverizare influențează dimensiunea picăturilor de soluție pulverizată, respectiv morfologia și rugozitatea straturilor subțiri. Astfel încât, folosind un diametru mic al duzei, are loc o îmbunătățire a comportamentului de împrăștiere a picăturilor pe substrat și formarea unui film neted și dens (analizele SEM, AFM și XRD ale filmelor depuse cu duza de 0,3 mm).

Utilizând o duză cu diametrul de 0,5 mm se obțin straturi mai groase, ceea ce implică o creștere a lărgimii benzii interzise și o scădere a transmisiei optice, în comparație cu filmele subțiri obținute folosind o duză de 0,3 mm.

Pe lângă acest fapt, dimensiunea medie a grăunților prezintă o tendință de creștere odată cu distanța dintre pulverizator și probă. Depunerile îndelungate (30–40 min) au un efect benefic asupra cristalinității, asfel încât filmele devin mult mai mai dense și mai conductoare. Îmbunătățirea semnificativă a proprietăților electrice se poate realiza și prin variația concentrației de fluor, anume prin creșterea procentului de dopant în soluție.

# Din rezultatele obținute în acest studiu, precum și din discuțiile aferente, se poate concluziona că:

- Utilizând tehnica pulverizării pirolitice, se poate obține un film subțire de calitate pulverizând soluția precursoare cu concentrația de 0,67% de fluor la o distanță de 30 cm față de substrat, timp de 40 min. La depunerea acestui film se va folosi o duză cu diametrul de 0,2 mm, o rată de pulverizare de 4 ml/min, menținând o temperatură constantă a substratului în intervalul 450 500 °C.
- Proprietățile filmelor subțiri relevate în studiile doctorale raportate în teză confirmă faptul că straturile de SnO<sub>2</sub>:F pot fi utilizate ca electrozi transparenți în aplicații de celule solare.

#### ANEXĂ

#### Lista lucrărilor științifice publicate în reviste indexate Web of Science:

1. L. Hrostea, **P. Lisnic**, R. Mallet, L. Leontie, M. Girtan, "Studies on the Physical Properties of TiO<sub>2</sub>:Nb/Ag/TiO<sub>2</sub>:Nb and NiO/Ag/NiO Three-Layer Structures on Glass and Plastic Substrates as Transparent Conductive Electrodes for Solar Cells", *Nanomaterials* **11** (2021) 1416; doi: 0.3390/nano11061416.

WOS IF = 5,076 AIS = 0,759

2. V. Sprincean, L. Leontie, I. Evtodiev, I. Caraman, D. Untila, M. Girtan, S. Gurlui, P. Lisnic,
M. Caraman, *Optical and photosensitive properties of flexible n (p)–InSe/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions,*Materials 15 (2022) 3140, doi.org/10.3390/ma15093140.

WOS IF = 3,623 AIS = 0,597

Lista lucrărilor știintifice în curs de publicare (acceptate) în reviste indexate Web of Science:

1. **P. Lisnic**, L. Hroștea, M. Girtan, L. Leontie, "Fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films in solar cell applications. Morphological, optical and electrical properties", *Archives of Metallurgy and Materials*, AMM-00146-2021-01.

WOS IF = 0,767 AIS = 0,125

Total IF = 9,466 Total AIS = 1,481

#### Prezentări orale la conferințe internaționale:

 V. Sprincean, L. Leontie, I. Evtodiev, I. Caraman, D. Untila, M. Girtan, S. Gurlui, P. Lisnic, M. Caraman, *Optical and photosensitive properties of flexible n (p)–InSe/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunctions,* The 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), Session T1, September 24–30, 2021, Sant Feliu de Guixols, Spain. 2. **P. Lisnic**, Laura Hrostea, Liviu Leontie, Maria-Luiza Grilli, Mihaela Girtan, *Study of the morphological, optical and electrical characteristics of FTO thin films, deposited by spray pyrolysis,* 2021 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) (Virtual Conference), May 31<sup>st</sup> – June 3<sup>rd</sup>, 2021; Poster Session S.V. 21, 2021.

3. **P. Lisnic**, L. Hroștea, M. Girtan, L. Leontie, *Fluorine-doped SnO*<sub>2</sub>:*F thin films in solar cell applications. Morphological, optical and electrical properties*, The 13th edition of International Conference on Innovative Research – ICIR EUROINVENT 2021, Session 2, May 20–22, 2021.

#### Prezentări poster la conferințe internaționale:

1. **P. Lisnic**, L. Hroștea, M. Girtan, L. Leontie, Improved properties of FTO thin films deposited by spray pyrolysis for photovoltaic applications, The 3rd International Conference Emerging Technologies In Emerging Materials Engineering, organized by the National Research & Development Institute for Non-ferrous and Rare Metals – IMNR, October 29–30, 2020.

2. L. Hroștea, **P. Lisnic**, M. Girtan, L. Leontie, *Polymer and Polymer:Fullerene blend thin films optical characterization by spectroscopic ellipsometry*, The 6th International Colloquium "Physics of Materials" PM-6, Bucharest, Romania, Nov 15 – 16, 2018.

#### Participări la proiecte europene:

Operational Programme Human Capital 2014–2020, project number POCU/380/6/13/123623, project title "PhD Students and Postdoctoral Researchers Prepared for the Labour Market", UAIC, Iasi, Romania, 01.11.2019 – 01.11.2020.

#### **BIBLIOGRAFIE**

[1] Brian G. Lewis and David C. Paine, *Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides*, MRS Bulletin, Volume 25, Issue 8: Transparent Conducting Oxides, August 2000, 22–27.

[2] B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, M. I. Bertoni, T.O. Mason, *Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides*, Journal of Electroceramics, 13 (2004) 167–175.

[3] M. Girtan, A. Bouteville, G. G. Rusu, M. Rusu, *Preparation and properties of SnO*<sub>2</sub>:*F thin films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM) **8** (1) (2006) 27–30.

[4] Z. M. Gibbs, A. LaLonde, G. J. Snyder, *Optical band gap and the Burstein–Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, New Journal of Physics, **15** (2013) 075020.

[5] David S. Ginley, Clark Bright, *Transparent Conducting Oxides*, MRS Bulletin, **25**, (August 2000) 15–18.

[6] Tadatsugu Minami, *New n-Type Transparent Conducting Oxides*, MRS Bulletin, **25** (August 2000) 38–44.

[7] Roy G. Gordon, *Criteria for Choosing Transparent Conductors*, MRS Bulletin, **25** (August 2000) 52–57.

[8] F. Sylvie, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Teză de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.

[9] Egorov-Tismenko E. M., Kristallografija i ksitalohimija, Izdatel'stvo MGU, Russia, 2006.

[10] Sang Sub Kim, Han Gil Na, Hyoun Woo Kim, Vadym Kulish, Ping Wu, *Promotion of acceptor formation in SnO*<sub>2</sub> *nanowires by e-beam bombardment and impacts to sensor application*, Scientific Reports, 5 (2015) 1–12.

[11] Naima Ben Moussa Rahmani, Samiya Belgacem, *Etude des propriétés vibrationnelles des couches minces*, Université Djilali Bounaâma Khemis Miliana, Algerie, 2017.

[12] *Dioxidul de staniu* - https://materialscomscie.wordpress.com/2015/07/24/cate-ceva-despredioxidul-de-staniu-SnO<sub>2</sub>/.

[13] Practical Electron Microscopy and Database, An Online Book,  $P4_2/mnm$  ( $D_{4h}^{14}$ , 136) Space Group, https://www.globalsino.com/EM/.

[14] G. Rey, C. Ternon, M. Modreanu, X. Mescot, V. Consonni, D. Bellet, *Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO*<sub>2</sub> *thin films*, Journal of Applied Physics, **114** (2013) 183713.

[15] O. Kendall, P. Wainer, S. Barrow, J. van Embden, E. Della Gaspera, *Fluorine-Doped Tin Oxide Colloidal Nanocrystals*, Nanomaterials, **10** (2020) 863.

[16] A. Way, J. Luke, A. D. Evans, Z. Li, Ji-Seon Kim, J. R. Durrant, H. Ka Hin Lee, W. C. Tsoi, *Fluorine doped tin oxide as an alternative of indium tin oxide for bottom electrode of semitransparent organic photovoltaic devices*, AIP Advances, **9** (2019) 085220.

[17] C. Khelifi, A. Attaf, H. Saidi, A. Yahia, M. Dahnoun, *Investigation of F doped*  $SnO_2$  *thin films properties deposited via ultrasonic spray technique for several applications*, Surfaces and Interfaces, **15** (2019) 244–249.

[18] M. Girtan, *Investigations on the optical constants of indium oxide thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis*, Materials Science and Engineering B, **118** (2005) 175–178.

[19] D. Mardare, F. Iacomi, N. Cornei, M. Girtan, D. Luca, *Undoped and Cr-doped TiO2 thin films obtained by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **518** (2010) 4586–4589.

[20] T. Zinchenko, E. Pecherskaya, D. Artamonov, *The properties study of transparent conductive oxides (TCO) of tin dioxide (ATO) doped by antimony obtained by spray pyrolysis*, AIMS Materials Science, **6 (2)** (2019) 276–287.

[21] F. Paraguay-Delgado, M. Miki-Yoshida, W. Antunez, J. González-Hernández, Y. V. Vorobiev, E. Prokhorov *Morphology and microstructure of textured SnO*<sub>2</sub> *thin films obtained by spray pyrolysis and their effect on electrical and optical properties*, Thin Solid Films, **516** (2008) 1104–1111.

[22] Corrigendum to Morphology and microstructure of textured  $SnO_2$  thin films obtained by spray pyrolysis and their effect on electrical and optical properties, Thin Solid Films, **516** (2008) 1104–1111.

[23] John B. Mooney, Shirley B. Radding, *Spray pyrolysis processing*, Ann. Rev. Mater. Sci., 12 (1982) 81–101.

[24] D. Perednis, *Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells*, Phd Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Lithuania, Zürich, (2003).

[25] D. Chapron, M. Girtan, J.-Y. Le Pommelec, A. Bouteville, *Droplet dispersion calculations for ultrasonic spray pyrolysis depositions*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. **9**, No. 4, (2007) 902–906.

[26] Sotiris E. Pratsinis, *Flame aerosol synthesis of ceramic powders*, Progress in Energy and Combustion Science, **24** (3) (1998) 197–219.

[27] M. Eslamian, N. Ashgriz, *Effect of precursor, ambient pressure, and temperature on the morphology, crystallinity, and decomposition of powders prepared by spray pyrolysis and drying*, Powder Technology, **167** (2006) 149–159.

[28] M. Girtan, A. Bouteville, G. G. Rusu, M. Rusu, *Preparation and properties of SnO*<sub>2</sub>:*F thin films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM) **8** (1) (2006) 27–30.

[29] Carl M. Lampert, *Heat mirror coatings for energy conserving windows*, Solar Energy Materials **6** (1981) 1–41.

[30] G. Mavrodiev, M. Gajdardziska, N. Novkovski, *Properties of SnO:F films prepared on glass substrates by the spraying method*, Thin Solid Films, **113** (1984) 93–100.

[31] Gregory J. Exarhos, Xiao-Dong Zhou, *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, Thin Solid Films, **515** (2007) 7025–7052.

[32] Noboru Miura, Tetsuo Ishikawa, Takashi Sasaki, Toshiyuki Oka, Hiroshi Ohata, Hironaga Matsumoto Hironaga Matsumoto, Ryotaro Nakano Ryotaro NakanoSeveral, *Several Blue-Emitting Thin-Film Electroluminescent Devices*, Japanese Journal of Applied Physics Vol. **31** (1992) 46–48.

[33] R. Vazquez-Arreguin, M. Aguilar-Frutis, Falcony-Guajardo, A. Castaneda-Galvan, L. Mariscal-Becerra, S. Gallardo-Hernandez, G. Alarcon-Flores, M. Garcia-Rochac, *Electrical, optical and structural properties of SnO*<sub>2</sub>:*Sb*:*F, thin films deposited from Sn(acac)*<sub>2</sub> by spray pyrolysis, ECS Journal of Solid State Science and Technology, **5** (3) (2016) 101–107.

[34] Iyad Saadeddin, Preparation and characterization of new transparent conducting oxides based on  $SnO_2$  and  $In_2O_3$ :ceramics and thin films, PhD Thesis, University of Brodeaux 1, France, 2007.

[35] I. Vaiciulis, M. Girtan, A. Stanculescu, L. Leontie, F. Habelhames, S. Antohe, *On titanium oxide spray deposited thin films for solar cells applications*, Proceedings of the Romanian Academy, Series A13 (4) (2012) 335–342.

[36] Mario Alberto Sánchez-García, Arturo Maldonado, Luis Castañeda, Rutilo Silva-González, María de la Luz Olvera, *Characteristics of SnO*<sub>2</sub>:*F Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effect of Water Content in Solution and Substrate Temperature*, Materials Sciences and Applications, Vol. **3**, No.10, (2012) doi:10.4236/msa.2012.310101.

[37] Al. Malik, F. J. de la Hidalga Wade, R. R. Amador, *Spray pyrolysis processing for optoelectronic applications*, INTECH, (2017) 197-215, http://dx.doi.org/10.5772/67431.

[38] Al. Malik, A. Sêecoy, E. Fortunato, R. Martins, B. Shabashkevich, S. Piroszenko, *A new high ultraviolet sensitivity FTO–GaP Schottky photodiode fabricated by spray pyrolysis*, Semiconductor Science and Technology, **13** (1998) 102–107.

[39] Al. Malik, A. Sêecoy, E. Fortunato, R. Martins, B. Shabashkevich, S. Piroszenko, A new high ultraviolet sensitivity FTO–GaP Schottky photodiode fabricated by spray pyrolysis, Semiconductor Science and Technology, **13** (1998) 102–107.

[40] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications*, Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan, 2003.

[41] Mihaela Girtan, Laura Hrostea, Mihaela Boclinca, Beatrice Negulescu, *Study of oxide/metal/oxide thin films for transparent electronics and solar cells applications by spectroscopic ellipsometry*, Materials Science, **4** (3) (2017) 594–613.

[42] Spectroscopic Ellipsometry, Technical Note for Ellipsometer at Horiba Jobin Yvon.

[43] H. El Rhaleba, E. Benamarb, M. Ramib, J. P. Rogerc, A. Hakama, A. Ennaoui, *Spectroscopic ellipsometry studies of index profile of indium tin oxide films prepared by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, **201** (2002) 138–145.

[44] Maria Losurdo, Michael Bergmair, Giovanni Bruno, Denis Cattelan, Christoph Cobet, Antonello de Martino, Karsten Fleischer, Zorana Dohcevic-Mitrovic, Norbert Esser, Melanie Galliet, Rados Gajic, Dus`an Hemzal, Kurt Hingerl, Josef Humlicek, Razvigor Ossikovski, Zoran V. Popovic, Ottilia Saxl, *Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives*, J. Nanopart. Res., **11** (2009) 1521–1554. [45] Hiroyuki Fujiwara, Robert W. Collins, Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics, Vol.
1, *Fundamental Principles and Solar Cell Characterization*, Springer Series in Optical Sciences,
212 (2108).

[46] Hiroyuki Fujiwara, Robert W. Collins, Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics, Vol.
2, *Applications and Optical Data of Solar Cell Materials*, Springer Series in Optical Sciences,
214 (2108).

[47] Yongxiang Zhu, Jie Xu, Hui Jiang, Dongfang Niu, Xinsheng Zhang, Shuozhen Hu, *The effect of fluorine doping on photocatalytic properties of hematite for water splitting*, CrystEngComm, **41** (2018) 1–9.

[48] S. M. Rozati, S. J. Mirshoja, M. Habibidesign, *Construction of spray pyrolysis system for characterization of tin oxide films*, World Renewable Energy Congress VI (WREC2000), 275–278.

[49] F. Zabihi, M. Eslamian, *Characteristics of thin films fabricated by spray coating on rough and permeable paper substrates*, J. Coat. Technol. Res., **12** (3) (2015) 489–503 doi 10.1007/s11998-015-9656-5.

[50] J. L. van Heerden, R. Swanepoel, XRD analysis of ZnO thin flms prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, **299** (1997) 72–77.

[51] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, *Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, **255** (2009) 4579–4584.

[52] Eun Mi Park, Dong Hoon Lee, and Moon Suhk Suh, *Effect of Oxygen Flux on FTO Thin Films Using DC and RF Sputtering*, Applied Science and Convergence Technology, Vol. 24, No. 2, March, (2015) 41–46.

[53] Jian Xu, Shuiping Huang, Zhanshan Wanga, *First principle study on the electronic structure of fluorine-doped SnO*<sub>2</sub>, Solid State Communications, **149** (2009) 527–531.

[54] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors*, Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 401–403.

[55] R. S. Gaikwada, G. R. Patila, M. B. Shelara, B. N. Pawara, R. S. Maneb, S. H. Hanc, O. S. Jood, *Nanocrystalline ZnO Films Deposited by Spray Pyrolysis: Effect of Gas Flow Rate*,

International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, Vol. **21**, No. 3, (2012) 178–182.

[56] N. M. Ravindra, *Energy gap-refractive index relation-some observations*, Infrared Physics, Vol. 21 (1981) 283–285.

[57] S. A. Yousaf, S. Ali, *The effect of fluorine doping on optoelectronic properties of tindioxide (F:SnO*<sub>2</sub>), Thin Films, Pk Issn 0022- 2941, Coden Jnsmac, Vol. 48, No.1 & 2 (April & October 2008) 43–50.

[58] Eun Mi Park, Dong Hoon Lee, and Moon Suhk Suh, *Effect of Oxygen Flux on FTO Thin Films Using DC and RF Sputtering*, Applied Science and Convergence Technology, Vol. 24, No. 2, March, (2015) 41–46.

[59] Le Thi Cam Tuyen, Sheng-Rui Jian, Nguyen Thanh Tien, Phuoc Huu Le, *Nanomechanical* and material properties of fluorine-doped tin oxide thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: effects of F-doping, Materials, **12** (2019) 1665 1–12.

[60] W. H. Baur, Uber die Verfeinerunt~ der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>, Acta Crystallographica, **9** (1956) 515–520.

[61] R. Nasiraei, M. R. Fadavieslam, H. Azimi-Juybari, *Structural, photoconductive, thermoelectric and activation energy measurements of V-doped transparent conductive*  $SnO_2$  films fabricated by spray pyrolysis technique, Pramana – J. Phys., **87** 30 (2016) 1–10.

[62] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties*, Current Applied Physics, **12** (2012) 1283–1287.