



**Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași**  
**Facultatea de Fizică**

**Teodor-Iulian ALUPULUI**

---

**REZUMAT**

**STUDIUL UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE ȘI  
ORGANICE PENTRU APLICATII FOTOVOLTAICE ȘI  
OPTOELECTRONICE**

Conducător științific  
**Prof. dr. Felicia IACOMI**

Iași - 2022



**Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași**  
**Facultatea de fizică**

În atenția:.....

Vă facem cunoscut că în ziua de 30 septembrie 2022, orele 13:00, în sala L1, domnul **Teodor-Julian ALUPULUI** va susține, în ședință publică, teza de doctorat intitulată:

**STUDIUL UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE ȘI ORGANICE PENTRU  
APLICATII FOTOVOLTAICE ȘI OPTOELECTRONICE**

în vederea obținerii titlului științific de Doctor în domeniul fundamental Științe Exacte, domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

**Președinte:**

**Prof. Univ. dr. Diana MARDARE**

Universitatea “Alexandru Ioan Cuza ” din Iași

**Conducător științific:**

**Prof. Univ. dr. Felicia IACOMI**

Universitatea “Alexandru Ioan Cuza ” din Iași

**Referenți:**

**Prof. Univ. dr. Viorica SIMON**

Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca

**Prof. Univ. dr. Habil. Liviu Leontie**

Universitatea “Alexandru Ioan Cuza ” din Iași

**CP II dr. Daniel ȚÎMPU**

Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei de doctorat. Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică.

## CUPRINS

INTRODUCERE	5
I STUDII RECENTE ALE UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE SI ORGANICE CU APLICAȚII FOTOVOLTAICE ȘI OPTOELECTRONICE	6
1.1 Straturi subțiri transparente și conductoare	6
1.2 Straturi hibride grafenă/polimer	8
1.3 Straturi subțiri oxidice și transparente	9
II METODE DE DEPURERE ȘI CARACTERIZARE A STRATURILOR SUBȚIRI OXIDICE ȘI ORGANICE	11
2.1 Metode de depunere a straturilor subțiri oxidice și organice	11
2.2 Metode de caracterizare a straturilor subțiri oxidice și organice	12
III STUDIUL UNOR STRATURI NANOCOMPOZITE GRAFENĂ/PEDOT:PSS	17
3.1 Depunere straturi nanocompozite prin metoda piroliza spray	17
3.2 Studiul XRD al structurii straturilor nanocompozite grafenă/PEDOT:PSS	18
3.3 Studiul morfologiei straturilor nanocompozite grafenă/PEDOT:PSS	22
3.4 3.4. Studiul compoziției chimice elementale	24
3.5 Studiul proprietăților optice și electrice ale straturilor compozite	25
IV STUDIUL UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE CU PROPRIETĂȚI OPTELECTRONICE	28
4.1 Straturi subțiri $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn},\text{Zn})$ și $\text{BaSrMWO}_6$ (M=Mg, Co, Ni) depuse prin metoda spin coating	28
4.2 Investigarea structurală, morfologică și compozițională a straturilor subțiri $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn},\text{Zn})$ și $\text{BaSrMWO}_6$ (M=Mg, Co, Ni)	30
4.3 Studiul proprietăților optice și electrice ale straturilor subțiri $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn},\text{Zn}$ și $\text{BaSrMWO}_6$ (M=Mg, Co, Ni)	36
Concluzii	40
Bibliografie	41
Listă publicații	43

## INTRODUCERE

Fotovoltaicele transparente și electronica transparentă sunt domenii ce cercetare relativ noi care necesită materiale transparente cu proprietăți adecvate realizării de dispozitive fotovoltaice sau de circuite electronice transparente.

Lucrarea de față încearcă să se încadreze în curentul materialelor pentru dispozitive transparente străduindu-se să aducă unele contribuții la prepararea și caracterizarea de materiale sub formă de straturi nanocompozite, respectiv straturi subțiri oxidice.

Scopul lucrării a fost acela de a obține prin metode ieftine și nepoluante straturi compozite grafenă/PEDOT:PSS și straturi subțiri oxidice în sistemul  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn},\text{Zn}$  și  $\text{BaSrMWO}_6$  ( $M=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), cu o conductivitate electrică ridicată și cu proprietăți optice adecvate pentru aplicații fotovoltaice și optoelectronice.

Lucrarea este împărțită pe patru capitole, fiecare prezentând o bibliografie la zi.

Primul capitol face o introducere în domeniul materialelor pentru aplicații fotovoltaice și optoelectronice, insistând asupra materialelor alese pentru acest studiu.

Al doilea capitol trece în revistă metodele de obținere și caracterizare ale straturilor compozite și oxidice adecvate cercetării propuse.

Următoarele două capitole prezintă rezultatele originale obținute în studiul unor straturi nanocompozite grafenă/PEDOT:PSS și al unor straturi oxidice în sistemul  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn},\text{Zn}$  și  $\text{BaSrMWO}_6$  ( $M=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).

O parte din metodele experimentale s-au desfășurat la Universitatea Mediteraneană din Heraklion, Creta, în cadrul unui program Erasmus, iar altele s-au efectuat în colaborare cu Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni din Iași, Universitatea Babeș Bolyai din Cluj Napoca și Institutul de Cercetare și Dezvoltare pentru Izotopi Stabili din Cluj-Napoca.

## CAPITOLUL I

### STUDII RECENTE ALE UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE ȘI ORGANICE CU APLICAȚII FOTOVOLTAICE ȘI OPTOELECTRONICE

#### 1.1. Straturi subțiri transparente și conductoare

##### 1.1.1. Dispozitive fotovoltaice transparente

Fotovoltaicele transparente (TPV) combină transparența în vizibil cu conversia energiei solare. S-au făcut o serie de progrese în acest domeniu atât prin stabilirea de strategii care să asigure transparența fotovoltaicelor convenționale cât și în tehnologiile de depunere de straturi subțiri, în tehnologia de transmisie selectivă a luminii și a concentratoarelor solare luminescente.

Tehnologia straturilor subțiri este cea mai convenabilă metodă de fabricare a TPV și poate fi aplicată materialelor tipic absorbante cum sunt materialele organice (polimeri, pigmenți), anorganice (seleniura de galiu indiu și cupru, CIGS, a-Si, CdTe, perovskit).

Pentru a menține transparența TPV cu straturi subțiri este necesară prezența electrozilor transparenți (TCE) atât pentru părțile din față și din spate ale dispozitivului.

S-au efectuat o serie de studii pentru dezvoltarea TPV focalizate pe transmitanță ridicată și rezistența stratului mică.

Electrozii transparenți utilizați pot fi împărțiți în cei bazați pe oxizi transparenți și conductivi, nanomateriale carbon, polimeri conductivi și metale [1].

PEDOT:PSS a fost larg utilizat pentru TPV, care au prezentat un PCE de 8.21% și o valoare medie a transmitanței, AVT, de 23% cu un factor de umplere mic de 66%.

Cel mai utilizat strat transparent și conductor continuă să fie cel de oxid de indiu dopat cu staniu, ITO, deoarece întrunește cerințele necesare pentru astfel de aplicații. Pentru anumite aplicații însă, cum ar fi cele care utilizează substraturi flexibile, ITO este fragil fiind posibil să apară fisuri la îndoiri și întinderi repetate, nu este rezistent la acizi, iar compușii indiumului sunt în general toxici. Un alt inconvenient îl constituie costurile ridicate din cauza resurselor limitate de indiu.

Ca răspuns la aceste probleme tehnice s-au efectuat cercetări extensive pentru găsirea de materiale alternative, nepoluante, stabile cu conductivitate ridicată și în același timp transparente.

O deosebită atenție s-a acordat și se acordă polimerilor organici conductori deoarece pot fi transparenți și pot avea proprietățile electronice adecvate pentru aplicații în dispozitive fotovoltaice sau optoelectronice [2].

O metodă de îmbunătățire ar consta în exploatarea de noi dopanți de balansare a sarcinii [3]. O atenție specială s-a acordat grafenei.

Grafena constituie o clasă nouă de nanostructuri de carbon  $sp^2$  bidimensionali cu mari perspective pentru aplicații în diverse domenii ale nanoelectronicii. Se presupune că utilizarea materialelor pe bază de grafenă într-o formă corespunzătoare ca și material dopant pentru PEDOT va conduce la materiale hibride cu proprietăți adecvate de conductivitate, transparență și flexibilitate [4].

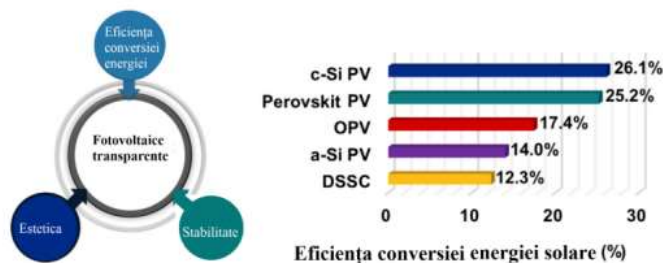


Fig.1.1. Elemente importante în construcția TPV și cele mai bune rezultate ale PCE [1].

### 1.1.2. Electronica transparentă

Electronica transparentă se focalizează pe producerea de circuite electronice și dispozitive optoelectronice invizibile. Tehnologia utilizează semiconductori cu bandă interzisă largă. Electronica transparentă utilizează conductori transparenți oxidici (TCO) precum ZnO, CdO,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ .

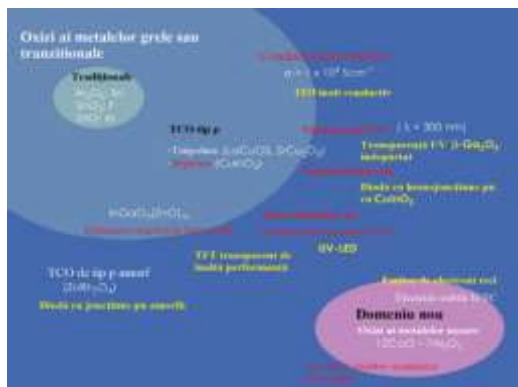


Fig.1.2. Stadiul actual al materialelor TOS și a dispozitivelor bazate pe aceste materiale [5].

Aplicațiile electronicii transparente includ electronice de larg consum, transport și surse de energie. Electronica transparentă reduce dimensiunea și crește capacitatea de memorare a dispozitivelor electronice.

În Fig.1.2 este prezentat stadiul actual al semiconductorilor oxidici transparenti, TOS și a dispozitivelor bazate pe pe aceștia [5]. Se evidențiază două progrese majore: descoperirea semiconductorilor oxidici amorfi de tip p, care pot fi depuși pe plastic la temperaturi apropiate de temperatura camerei (TC) și descoperirea unei noi categorii TCO, oxizii metalelor ușoare, care sunt compatibili cu mediul și sunt izolatori transparenti intrinseci.

## **1.2. Straturi hibride grafenă/polimer**

Energia constituie una din cele mai importante probleme ale societății umane, înlocuirea energiei provenite de la combustibilii fosili cu energii regenerabile bazate pe soare, vânt, chimicale noi și biocombustibili fiind o necesitate urgentă. Din acest motiv s-au studiat extensiv materialele care pot converti sau stoca energiile regenerabile.

### **1.2.1. Grafena**

Grafena este prezentată ca un semiconductor cu zona interzisă zero, ce prezintă o concentrație ridicată a purtătorilor de sarcină și un transport balistic datorat structurii de benzi unice, în formă de con Dirac, în apropierea nivelului Fermi [6].

Proprietățile optice și electrice unice permit utilizarea grafenei în diferite dispozitive optoelectronice pornind de la celulele solare la ecranele tactile.

### **1.2.2. Poli (3,4-etildioxitiofen): poli(stiren sulfonat), PEDOT:PSS**

Transportul mixt electronic/ionic din polimerii conductori, CP, a atras atenția datorită multitudinii de dispozitive noi care valorifică cuplarea acestora pentru a permite noi moduri de operare.

Un prototip al CP este polimerul poli(3,4-etilendioxitiofen) dopat poli(stiren sulfonat), PEDOT:PSS. Acest material a atras atenția datorită conductivității mari de goluri (41000 S cm<sup>-1</sup>), stabilității ridicate și a existenței produsului comercial sub formă de dispersie lichidă.

Studiile efectuate au evidențiat că agregatele formate constau din alternarea lanțurilor PEDOT cu lanțurile PSS în lungul direcției legăturii  $\pi$  de clădire (Fig.1.3) [7].



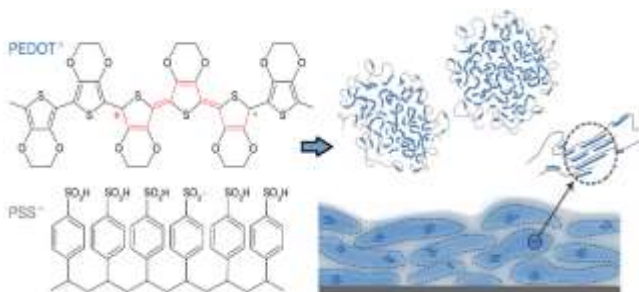


Fig.1.3. Structura, morfologia și PEDOT:PSS [7]

### 1.2.3. Nanocompozite grafenă/PEDOT:PSS

Studiile recente efectuate asupra polimerilor conductivi, a materialelor carbon și a nanocompozitelor hibride au atras interesul pentru aplicațiile acestora în o serie de domenii incluzând electrozii transparenți, supercapacitorii, diodele cu emisie de lumină și celulele solare. Există o serie de studii asupra nanocompozitelor grafenă (sau derivați ai acesteia)/PEDOT:PSS [8] care au arătat obținerea de proprietăți mecanice, electrice și termice deosebite.

O dispersie omogenă a grafenei minimizează stresul local și contribuie la un transfer uniform al sarcinilor prin interiorul matricei polimerice. Obținerea unei astfel de dispersii reprezintă o mare provocare, din moment ce grafena prezintă o interacțiune puternică între straturi datorită forțelor de tip Van der Waals, și de aceea tinde să se aglomereze ireversibil sau chiar să se restivuiască în structuri asemănătoare grafitului în interiorul polimerului. Din aceste motive se apelează la funcționalizarea suprafeței grafenei.

## 1.3. Straturi subțiri oxidice și transparente

În ultimii ani, domeniul straturilor subțiri transparente și conductoare (TCO) bazate pe diferiți oxizi metalici, nedopați cât și dopați, s-a bucurat de un deosebit interes datorită proprietăților fizice pe care aceste materiale le prezintă, cum ar fi: o bandă interzisă largă, de regulă mai mare de 3 eV și în consecință o transparență optică ridicată în regiunea spectrală extinsă de la infraroșu apropiat la ultraviolet, și o rezistivitate scăzută ( $\rho < 10^{-2} \Omega \cdot m$ ).

### 1.3.1. Straturi subțiri $In_2O_3:Sn$

$In_2O_3$  are o structură cubică cu volum centrat de tip bixbyite, cu un parametru al rețelei de 1,0117 nm în care un sfert din atomii de oxigen lipsesc formând așa-numitele vacanțe structurale.

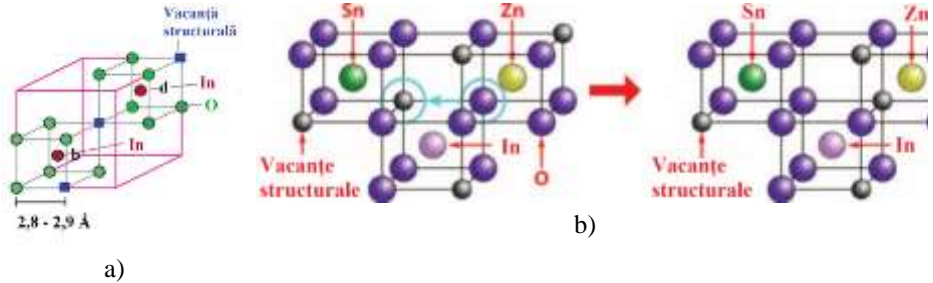


Fig.1.5. a) Structura de tip bixbyite; b) Reprezentare schematică a rearanjării atomilor de oxigen din ZITO de la Zn la Sn, pentru Zn și Sn din pozițiile d [9].

Atât  $\text{In}_2\text{O}_3$  și ITO sunt nestoichiometrice în ceea ce privește oxigenul fapt ce conduce la o formulă chimică  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Delta ( $\delta$ ) este influențat de condițiile de sinteză și concentrația de dopare și poate fi mai mare de 0.01 în oxidul de indiu nedopat. Oxigenul nestoichiometric contribuie cu doi electroni la poziția vacantă a oxigenului.

În straturile subțiri ITO, golurile provin din două mecanisme diferite: de substituție a atomilor de staniu tetravalenți și al vacanțelor de oxigen bivalent.

În structura ITO numărul de goluri generate prin dopaj cu  $\text{Sn}^{4+}$  este mult mai mare, datorită nestoichiometriei și este responsabil pentru conductivitatea ridicată a materialului. În plus, înlocuirea  $\text{In}^{3+}$  cu  $\text{Sn}^{4+}$  poate scădea valoarea lui  $\delta$ , ca și cum oxigenul ar fi încorporat în structură compensând anionii.

### 1.3.2. Straturi subțiri $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn, Zn}$

Creșterea domeniului proprietăților necesare aplicațiilor avansate a condus la necesitatea de a avea anumite proprietăți interfaciale și compatibilitatea materialelor. Această necesitate, precum și limitările impuse de costul necesar pentru ITO, au condus la dezvoltarea de materiale TCO alternative precum sistemul Zn-In-Sn-O, ZITO. Descoperirea faptului că prin codopare se poate realiza o dopare de până la 40% a deschis calea pentru dezvoltarea materialelor în acest sistem.

Motivul pentru care această solubilitate este crescută constă în înlocuirea a doi cationi  $\text{In}^{3+}$  cu un cation  $\text{Sn}^{4+}$  și un cation  $\text{Zn}^{2+}$  menținând astfel neutralitatea. În ciuda faptului că acest material este substituit isovalent,  $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$  prezintă o conductivitate de tip n, datorită prezenței vacanțelor de anioni reprezentate de  $\delta$ .

În funcție de conținutul în Zn din  $\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$ , respectiv tratamentul termic de oxidare aplicat, se pot obține straturi subțiri TCO care să prezinte o conductivitate electrică de tip p respectiv n. Astfel, pentru valori ale lui  $x > y$  straturile subțiri de  $\text{In}_2\text{O}_3$  codopate ar prezenta o conductivitate electrică de tip n, în timp ce, pentru valori ale lui  $x < y$  straturile subțiri ar prezenta o conductivitate de tip p.

Studiile efectuate asupra straturilor subțiri  $Zn_{0.20}In_{1.56}Sn_{0.24}O_3$ , au concluzionat că Sn este supracoordinat în timp ce Zn este subcoordinat. Această situație este explicată prin rearanjarea atomilor de oxygen fără a modifica stoichiometria sau neutralitatea rețelei (Fig.1.5.b) [9].

### 1.3.3 Straturi subțiri BaSrMWO6 (M=Mg, Co, Ni)

Straturile subțiri cu structura de perovskit dublu cu formula chimică BaSrMWO6 (M=Mg, Co, Ni) nu au fost studiate în literatură, au fost studiate doar ceramicile obținute prin metodele clasice prin reacție în fază solidă. Primele studii pe straturi subțiri s-au efectuat în cadrul Centrului de cercetări avansate experimentale și teoretice în fizica materiei condensate de la Facultatea de fizică, rezultatele obținute constituind subiecte de cercetare cuprinse în prezenta teza de doctorat și în teza de doctorat elaborată de L. Pungă [10].

Studiul lor prezintă interes pentru posibile aplicații în celulele solare transparente și în optoelectronică. Rezultatele obținute completează rezultatele obținute de L. Pungă prin studii structurale pe straturi subțiri tratate la 900°C și studii ale proprietăților electrice, care nu au fost studiate în literatură.

## CAPITOLUL II

### METODE DE DEPURARE ȘI CARACTERIZARE A STRATURILOR SUBȚIRI OXIDICE ȘI ORGANICE

#### 2.1. Metode de depunere a straturilor subțiri oxidice și organice

##### 2.1.1. Introducere

Metodele de depunere a straturilor subțiri se împart în trei categorii în funcție de natura depunerii. Această clasificare s-a efectuat considerând procesele fizice și chimice implicate. Procesele chimice includ metodele de depunere din fază de gaz sau din fază de soluție.. Metodele de depunere din soluție includ: piroliza spray, sol-gel, spin coating și depunerea din baie chimică (dip-coating).

##### 2.1.2 Piroliza spray

Piroliza spray este o tehnică de depunere chimică ce utilizează ca precursor, faza lichidă.

Pirolizei spray este o metodă ieftină ce poate utiliza substraturi cu geometrii complexe, nu necesită temperaturi foarte mari, straturile depuse prin această metodă fiind reproductibile și de calitate [11].

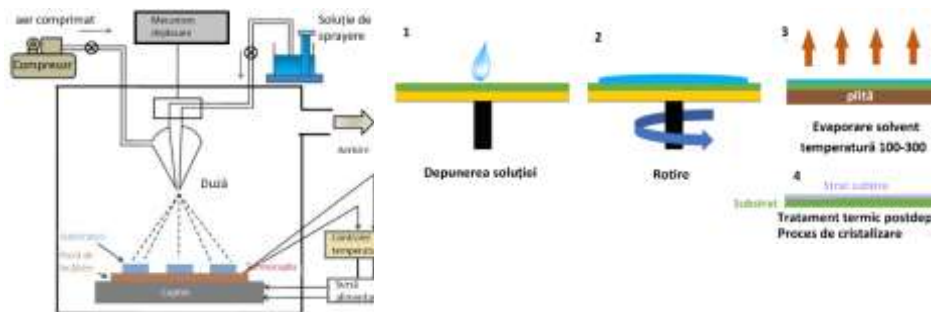


Fig.2.1. a) Schema tehnicii de depunere prin piroliza spray [11]; b) Etapele depunerii prin spin-coating [12].

Depunerea prin piroliza spray presupune atomizarea soluției precursorare; transportul aerosolilor de picături; evaporarea, împrăștierea, uscarea și descompunerea picăturilor de pe substrat (Fig.2.1.a).

### 2.1.3 Spin coating

Depunera prin „spin-coating” folosește forțele generate de rotația unei suprafețe, la o anumită viteză. Metoda „spin-coating” este folosită pentru a obține straturi subțiri ce pot avea grosimi de la câțiva nm până la  $\mu\text{m}$ . O rotație de aproximativ 500 rpm, face ca forțele ce apar în timpul procesului să realizeze un strat omogen cu acoperire completă a substratului.

Procesul de depunere prin această metodă are 4 etape: depunerea soluției, pornirea rotirii, respectiv oprirea acesteia și evaporarea (Fig.2. 1.b) [12].

### 2.1.4. Evaporare termică în vid

Metoda de depunere prin evaporare termică este o metodă fizică în care materialele care urmează a fi depuse, se evaporă într-o incintă vidată. Evaporarea are loc la încălzirea prin efect Joule sau cu ajutorul fasciculului de electroni.

Evaporarea termică în vid are loc în trei etape: evaporarea materialului, transportul vaporilor spre substrat și condensarea pe substrat.

Metoda este folosită în principal pentru depunerea de materiale metalice, sau a compușilor cu puncte de topire nu foarte ridicate.

## 2.2. Metode de caracterizare a straturilor subțiri oxidice și organice

### 2.2.1. Difracția de radiație X (XRD). Metoda difractometrică

Metoda difractometrică utilizează o radiație X monocromatică ( $\text{CuK}\alpha$ ) și analizează imaginea de difracție obținută în urma împrăștierii elastice a radiației X

de către proba de analizat. Proba policristalină este fixată pe un goniometru cu o geometrie  $\theta - \theta$  sau  $\theta - 2\theta$  (montajul Bragg – Brentano)

Din poziția picurilor XRD se poate determina distanța interplanară,  $d_{hkl}$ , folosind legea lui Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

unde  $n$  este un număr întreg natural,  $d$  este distanța interplanară,  $\theta$  este unghiul Bragg dintre radiația incidentă și probă,  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X.

Distanțele interplanare determinate pentru planele cristaline caracterizate de indicii Miller  $hkl$  sunt folosite pentru determinarea parametrilor celulei elementare. Pentru simetria cubică relația dintre distanța interplanară și parametrul rețelei este dată de relația:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a} \quad (2.2)$$

Din lărgimea picului XRD,  $w$ , exprimată în radiani, măsurată la semiînălțimea picului, se poate determina dimensiunea cristalitelor cu relația:

$$D = \frac{0.9\lambda}{w \cos \theta} \quad (2.3)$$

Densitatea de dislocații este definită ca fiind proporțională cu inversul pătratului diametrului cristalitelor:

$$\delta = 1/D^2 \quad (2.4)$$

Tensiunea din rețea poate fi determinată considerând valorile parametrilor celulei elementare tensionate și netensionate. Astfel pentru rețeaua cubică:

$$\varepsilon (\%) = \frac{a-a_0}{a_0} \cdot 100 \quad (2.5)$$

unde  $a$  este parametru celulei elementare tensionate și  $a_0$  este parametrul celulei elementare netensionate.

### 2.2.2. Spectroscopia IR

Spectroscopia IR investighează spectrul termic al materialelor datorat în principal mișcărilor de vibrație, acompaniate de rotația benzilor de absorbție ale moleculelor.

Spectrul IR rezultat în urma trecerii fasciculului IR prin probă poate fi un spectru de absorbție sau de transmisie și este reprezentat ca absorbția, sau transmitanța exprimată în %, în funcție de numărul de undă,  $\nu$ , exprimat în  $\text{cm}^{-1}$ .

În spectrul IR sunt active doar modurile de vibrație pentru care momentul de dipol este nenul. Legăturile puternic polare, precum C=O produc benzi IR intense. Legăturile cu polaritate medie și legăturile asimetrice determină benzi de vibrație medii iar legăturile slab polare sau simetrice produc benzi de vibrație slabe sau sunt inactice în IR.

### 2.2.3. Studiul morfologiei și compoziției elementale a suprafeței

#### *Microscopia electronică de scanare (SEM)*

În microscopia electronică de scanare, suprafața probei este scanată cu un fascicul îngust de electroni iar semnalele generate de interacțiunea cu proba se înregistrează și formează o imagine a suprafeței. Cu ajutorul acestei tehnici se pot obține informații legate de morfologie, topologia suprafeței și compoziția chimică elementală.

În tehnica SEM se înregistrează trei tipuri de semnale care dau informații legate de probă: electronii secundari, electronii retroîmprăștiați și radiația X caracteristică. Electronii BSE și SE se utilizează pentru obținerea imaginilor SEM, iar radiația caracteristică se utilizează pentru obținerea spectrelor de dispersie a energiei radiației X, respectiv a hărților de distribuție a elementelor chimice.

#### *Microscopia de forță atomică (AFM)*

Acestă tehnică poate analiza topografia unui material, precum și diferite proprietăți mecanice și electrice.

Majoritatea microscopelor cu forță atomică prezintă cinci elemente: un cantilver prevăzut cu un vârf ascuțit; un scanner care controlează poziționarea pe axele x-y-z; un laser cu semiconductor; un fotodetector și circuitul de control al reacției.

Există două regimuri de funcționare: modul contact și modul non-contact. În modul non-contact de lucru, cunoscut și sub denumirea de Tapping Mode, pe cantilever se aplică un semnal sinusoidal (între 100 și 400 kHz) făcându-l să vibreze la o anumită distanța de suprafață. Atunci când vârful intracționează cu suprafața, amplitudinea semnalului se va modifica, diferența de amplitudine fiind proporțională cu topografia suprafeței.

#### *Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X (XPS)*

Tehnica XPS, cunoscută și sub denumirea ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) permite detectarea stării chimice a elementelor cu numărul atomic mai mare de 3.

Într-un experiment XPS fotonii dintr-un fascicul monoenergetic de raze X, cu energia  $h\nu$ , cad pe suprafața probei. Ei sunt absorbiți de atomi probei, fiecare act de absorbție conducând la emisia imediată a unui electron.

Energia de legătură a electronului pe orbitalul atomic se poate obține dacă energia radiației X este cunoscută, energia cinetică fiind măsurată cu analizorul de energie.

Nivelul la care apare fotoemisia și starea de oxidare a atomului, chimia locală și vecinătatea fizică influențează valoarea exactă a energiei de legătură a electronilor. Modificarea vecinătății chimice a unui element v-a determina deplasarea picurilor XPS, deplasare care se numește deplasare chimică.

Spectrul XPS reprezintă o înregistrare a numărului de electroni detectați în funcție de energia de legătură a electronilor detectați. Se poate înregistra spectrul larg care conține informația prezenței tuturor elementelor din probă și spectrele în înaltă rezoluție pentru fiecare element din probă.

## 2.3. Studiul proprietăților optice și electrice

### 2.3.1 Studiul proprietăților optice, spectroscopia UV-Viz

Dispozitivul cel mai frecvent utilizat pentru caracterizarea straturilor subțiri din punct de vedere al proprietăților optice este spectrofotometrul, a cărui principiu de funcționare se bazează pe compararea intensității luminoase provenită de la o proba de referință cu cea provenită de la proba ce trebuie caracterizată.

Din studiul proprietăților optice putem obține informații despre: coeficientul de transmisie,  $T$ , coeficientul de reflexie,  $R$ , coeficientul de absorbție,  $\alpha$ , lățimea optică a benzii interzise,  $E_g$ , indicele de refracție,  $n$ , indicele de extincție,  $k$ , etc.

Pierderile prin împrăștiere sunt dominate de absorbția fundamentală în domeniul lungimilor de undă mici, iar coeficientul de absorbție este dat de relația:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (2.6)$$

unde:  $d$  reprezintă grosimea stratului;  $R$  este coeficientul de reflexie al stratului subțire;  $T$  este coeficientul de transmisie al stratului subțire. Valorile coeficientului de absorbție pot fi utilizate pentru determinarea lățimii optice a zonei interzise,  $E_g$ , dată de relația lui Tauc:

$$h\nu\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.7)$$

unde:  $A$  este o constantă ce nu depinde de energia fotonului,  $E_g$  este lățimea optică a benzii interzise,  $n$  este un parametru ce poate lua mai multe valori și descrie tipul tranziției:  $n=2$  pentru tranziții indirecte premise;  $n=1/2$  pentru tranziții directe premise;  $n=1/3$  pentru tranziții directe interzise;  $n=3/2$  pentru tranziții directe dar interzise;  $n=3$  pentru tranziții indirect interzise [13].

Prezența cozii de formă exponențială a dependenței coeficientului de absorbție de lungimea de undă poate aduce informații legate de dezordine și defecte structurale, care. induc în apropierea benzii de valență și a benzii de conducție stări localizate. În regiunea cozii, în regiunea Tauc, dependența exponențială a coeficientului de absorbție

$$\alpha(h\nu) = \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (2.8)$$

permite determinarea energiei Urbach.

Rprezentând grafic  $\ln\alpha = h\nu$  se poate determina energia Urbach.

Pentru zona de exponențială localizată la energii mai joase, se poate scrie o relație similară care permite determinarea energiei cozii de absorbție slabă,  $E_T$ .

### 2.3.2. Studiul proprietăților electrice și de efect Hall

#### *Studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice*

Măsurarea rezistenței electrice a straturilor subțiri se efectuează cel mai adesea cu ajutorul metodei celor două sonde (Fig.2.2).

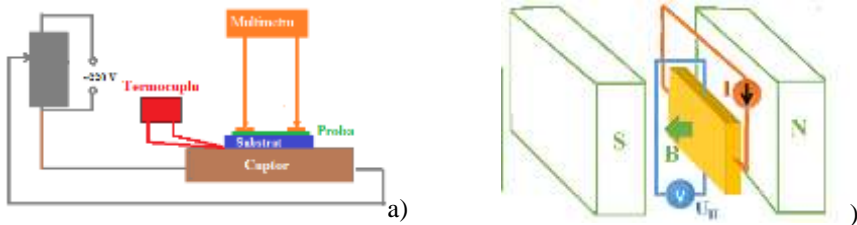


Fig.2.2.a) Aranjament experimental pentru studiul dependenței de temperatură a rezistenței electrice; b) aranjament experimental pentru studiul efectului Hall.

#### *Modele pentru mecanismul de conducție electrică*

În straturile subțiri policristaline semiconductoare mecanismele de conducție pot fi explicate prin aplicarea unor modele elaborate pentru straturi subțiri policristaline, cum ar fi: modelul limitei de grăunte (Seto), al saltului cu pas variabil (VRH), etc. [14].

Modelul Seto sau modelul limitei de grăunte presupune că materialul este format din cristalite cu o dimensiune transversală  $L$ , că există un singur tip de atomi impuritate, uniform distribuți, de concentrație  $N$ , grosimea granițelor este mult mai mică în comparație cu dimensiunea grăunților cristalini. Defectele de structură de la limita de grăunte sunt considerate capcane pentru purtătorii de sarcină, caracterizate de o densitate superficială  $Q_t$  și de un nivel energetic în banda interzisă  $E_t$ .

În cazul în care cristalitele sunt parțial sărăcite de purtători,  $Q_t < LN$ , conductivitatea electrică devine

$$\sigma \sim T^{-1} e^{-\frac{E_b}{k_B T}} \quad (2.9)$$

unde

$$E_b = \frac{e^2 L^2 N}{8\epsilon} \quad (2.10)$$



unde cu  $\varepsilon$  este permitivitatea cristalitelor. Reprezintând grafic  $\ln(\sigma T)=f(10^3/T)$  se poate determina energia barierei de potențial,  $E_b$ .

Modelul saltului cu pas variabil (VRH) propus de Mott presupune conducția electrică prin salturile purtătorilor de sarcină de la o stare localizată la alta din apropierea nivelului Fermi. Mecanismul conducerii prin salt a fost prima dată discutat în cazul semiconductorilor dopați și mai apoi a fost extins și în cazul semiconductorilor amorfi.

În acest model dependența conductivității electrice de temperatura este dată de relația:

$$\sigma = \sigma_M \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (2.11)$$

unde  $\sigma_M$  și  $T_0$  sunt parametrii Mott.

#### *Măsurători de efect Hall*

Măsurătorile de efect Hall au fost efectuate la temperatura camerei cu ajutorul unui aranjament experimental a cărui schema simplificată este prezentată în Fig.2.2.b.. Stratul subțire de investigat se introduce în câmpul creat de bobine, astfel încât direcția inducției magnetice să fie perpendiculară pe suprafața stratului și este străbătut de un curent electric a cărui direcție este perpendiculară pe direcția câmpului magnetic.

Măsurarea tensiunii Hall în funcție de inducția câmpului magnetic permite determinarea concentrației purtătorilor de sarcină și a mobilității acestora.

### **CAPITOLUL III**

#### **STUDIUL UNOR STRATURI NANOCOMPOZITE GRAFENĂ/PEDOT:PSS**

##### **3.1. Depunere de straturi nanocompozite prin metoda piroliza spray**

Pentru prepararea soluțiilor de depunere a nanocompozitelor grafenă/PEDOT:PSS s-a utilizat o soluție apoasă PEDOT:PSS 1% de la Heraeus Clevios, nanoplăcute de grafenă (GNP) de la EMFUTUR și o soluție Tween 20 de la Sigma-Aldrich. Astfel, s-a preparat o suspensie alcătuită din 0,2 g nanoplăcuțe de grafenă, 19 ml apă deionizată și 1ml Tween 20, care a fost supusă unui tratament de sonicare timp de 30 minute (Fig.3.1).

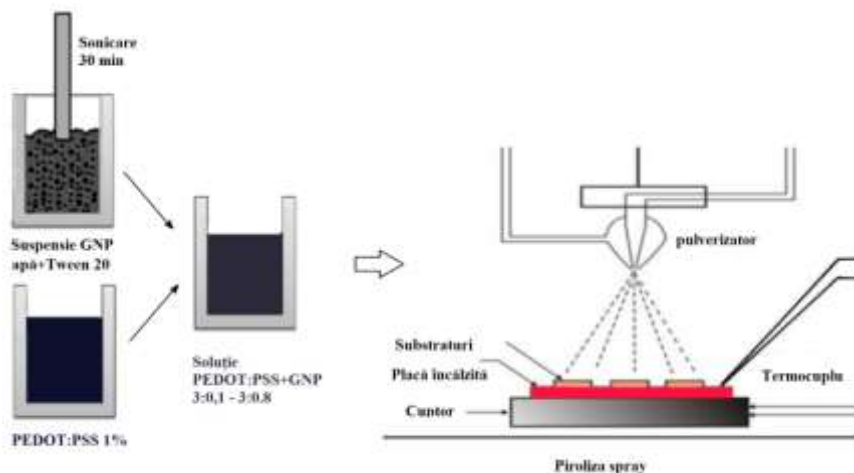


Fig.3.1. Obținerea straturilor composite Grafenă/PEDOT:PSS/sticlă

Straturile rezultate în urma depunerii pe substraturi de sticlă cu metoda piroлиза spray au fost notate: G/PD:PS0 G/PD:PS1, G/PD:PS2; G/PD:PS3; G/PD:PS4; G/PD:PS5; G/PD:PS6; G/PD:PS7; G/PD:PS8.

### 3.2. Studiul XRD al structurii straturilor nanocompozite grafenă/PEDOT:PSS

Structura straturilor nanocompozite obținute a fost analizată cu ajutorul difractometrului Shimadzu LabX XRD-6000 utilizând radiația  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) în configurație Bragg-Brentano. Spectrele XRD au fost înregistrate în domeniul  $2\theta$  cuprinzând valori între 10-80 grade, cu o viteză de scanare de 0.6 grade/minut.

Grosimea straturilor s-a determinat cu metoda profilometrică și s-a găsit a fi de  $1,0 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$ .

Difractogramele din Fig.3.2. evidențiază picul larg atribuit polimerului PEDOT:PSS și un pic XRD îngust la  $2\theta = 26,6^\circ$  atribuit planului cristalin (002) al simetriei hexagonale a materialelor grafite. Cu creșterea conținutului în GNP picul XRD corespunzător planului (002) crește în intensitate și se deplasează spre valori mai mari ale lui  $2\theta$  și începe să se observe un al doilea pic XRD, slab ca intensitate, la valori  $2\theta$  de aproximativ  $55^\circ$ , atribuit planului cristalin (004) al simetriei hexagonale.

Dacă analizăm picul XRD larg al PEDOT:PSS observăm că poate fi rezultatul suprapunerii a trei picuri largi localizate la valori  $2\theta$  de  $23,79^\circ$ ;  $32,31^\circ$  și  $42,21^\circ$  (Fig.3.3.). În literatură se menționează aspectul cvazicristalin a PEDOT:PSS, indicându-se picul de la  $25,6^\circ$  atribuit distanței dintre stivuirile  $\pi$ - $\pi$  și corespunzător

planului cristalin (010) al simetriei ortorombice [1]. Poziția acestui pic XRD depinde de natura solventului, putând suferi deplasări spre valori  $2\theta$  mai mici sau mai mari.

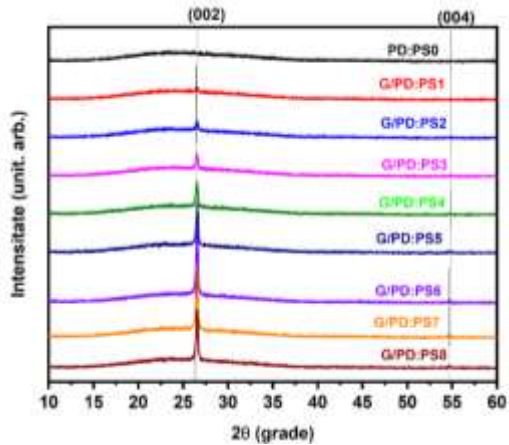
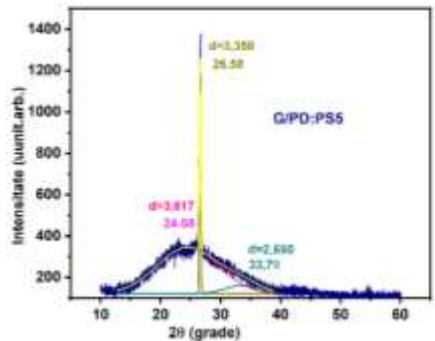
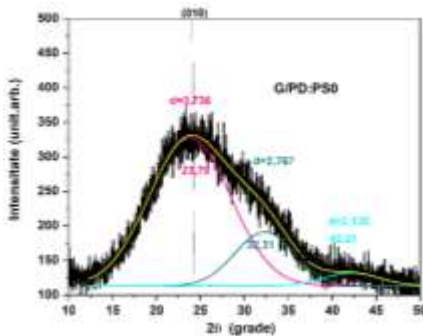


Fig.3.2. Difractogramele straturilor subțiri nanocompozite grafenă/PDOT:PSS/sticlă. Difractogramele sunt notate cu codurile probelor G/PD:PSX, unde X=0 - 8 corespunzând adaosului de ml grafenă dispersată cuprins în domeniul 0 - 0,8.



a) b)  
Fig.3.3. Deconvoluția difractogramelor în picurile componente: a) G/PD:PS0; b) G/PD:PS5

Apariția picurilor XRD la 24,0, 26,1 and 32,5° a fost atribuită alinierii lanțurilor PEDOT:PSS într-o manieră mai ordonată [15]. Având în vedere valorile apropiate ale picurilor XRD observate de noi de cele din literatură putem spune că avem o aliniere a lanțurilor PEDOT:PSS.

Deplasarea unui pic spre valori mai mari ale lui  $2\theta$  indică o expansiune a distanței interplanare în direcția în afara planului, ceea ce înseamnă că rețeaua este sub tensiune.

Pentru a avea o mai bună informație legată de influența grafenei asupra structurii PEDOT:PSS am efectuat deconvoluțiile difractogramelor în picurile componente. Picul larg al PD:PS0 fost descompus în trei picuri localizate la aproximativ 23,8°; 32,3° și 42,21°. Am observat că picul ascuțit de la 26,5° are o formă asimetrică din cauza posibilei prezențe a unui al doilea pic suprapus cu acesta.

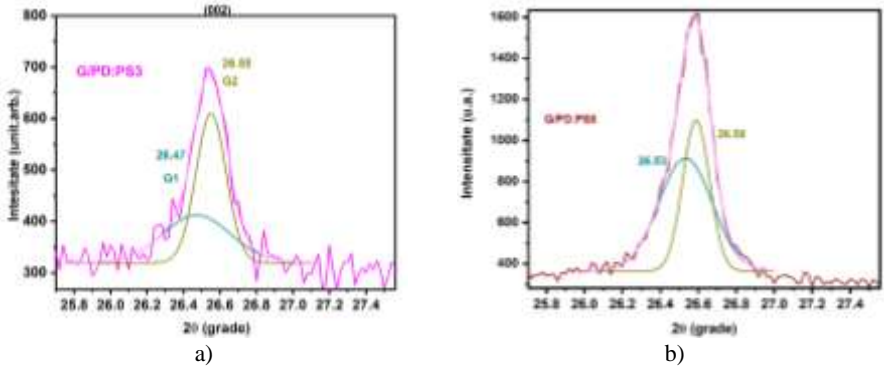


Fig.3.4. Deconvoluția picului XRD de la 26,5° în două componente G1 și G2, pentru straturile: a) G/PD:PS3; b) G/PD:PS8.

Din analiza poziției celor două picuri aparținând PEDOT:PSS, de la 2θ de 23,8° și 32,30° notate în Tabelul 3.1 cu P1 și P2, constatăm că, în limita erorilor, suferă o deplasare spre valori mai mari ale lui 2θ (Fig.3.5.a) cu creșterea conținutului în grafenă.

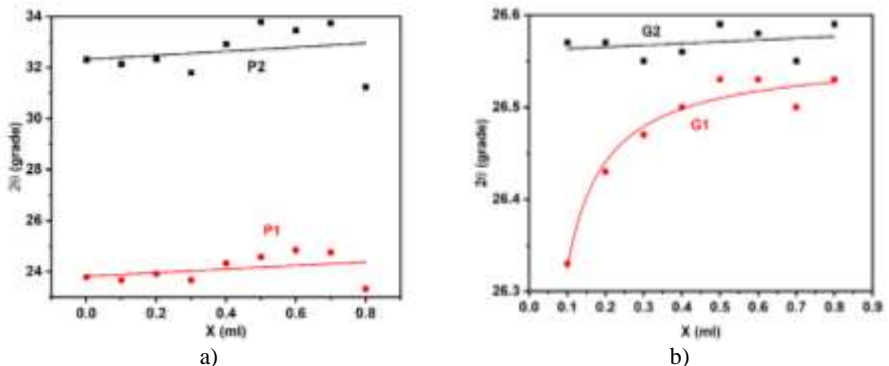


Fig.3.5. Deplasările picurilor XRD rezultate în urma deconvoluției picului XRD: a) larg al PEDOT:PSS; b) îngust al grafenei.

Analizând pozițiile picurilor rezultate din descompunerea picului observat la 26,5° constatăm că picurile rezultate au un comportament diferit (Fig.3.5.b), picul îngust notat cu G2 prezentând o creștere liniară, ca și picurile aparținând polimerului

PEDOT:PSS. Picul larg, notat cu G2, localizat la valori  $2\theta$  mai mici prezintă o dependență neliniară de conținutul de grafenă, tinzând spre o valoare limită  $26,56^\circ$ .

Tabelul 3.1. Parametrii structurali rezultați din descompunerea picului larg PEDOT:PSS și picului îngust al GNP: distanța interplanară,  $d$ , rapoartele intensităților picurilor P2/P1, G1/G2 și concentrația totală de grafenă calculată considerând ariile picurilor XRD.

Proba	$d$ (Å)		P2/P1	$d$ (Å)		G1/G2	%G
	P1	P2		G1	G2		
G/PD:PS0	3.736	2.523	0.27				
G/PD:PS1	3.754	2.782	0.29	3.382	3.351	0.40	1.01
G/PD:PS2	3.697	2.766	0.22	3.351	3.368	0.59	2.03
G/PD:PS3	3.687	2.733	0.16	3.363	3.353	0.72	3.23
G/PD:PS4	3.689	2.718	0.14	3.352	3.36	1.59	4.85
G/PD:PS5	3.617	2.650	0.11	3.348	3.355	1.51	6.51
G/PD:PS6	3.579	2.630	0.06	3.350	3.356	1.49	10.80
G/PD:PS7	3.588	2.640	0.07	3.353	3.360	1.40	9.64
G/PD:PS8	3.587	2.660	0.06	3.355	3.348	1.40	8.64

Tabel 3.2. Dimensiunile cristalitelor polimerului și grafenei,  $D$ , tensiunea din rețeaua polimerică,  $\varepsilon$ , parametrul  $c$  al GNP

Proba	$D$ (nm)		$\varepsilon$ (%)		$D$ (nm)		$a$ (Å)	
	P1	P2	P1	P2	G1	G2	G1	G2
G/PD:PS0	0.74	1.03	0.00	0.00	-	-	-	-
G/PD:PS1	0.73	0.96	0.48	10.27	26.75	35.04	6.764	6.702
G/PD:PS2	0.75	1.09	-1.04	9.63	25.66	42.74	6.702	6.736
G/PD:PS3	0.68	1.16	-1.31	8.32	26.38	41.86	6.726	6.706
G/PD:PS4	0.70	1.17	-1.26	7.73	22.18	48.02	6.704	6.72
G/PD:PS5	0.68	1.20	-3.19	5.03	22.01	52.37	6.696	6.710
G/PD:PS6	0.70	1.71	-4.20	4.24	25.50	50.74	6.700	6.712
G/PD:PS7	0.68	1.57	-3.96	4.64	23.36	49.78	6.706	6.720
G/PD:PS8	0.65	1.58	-3.99	5.43	29.15	57.9	6.710	6.696

Micșorarea distanței interplanare a polimerului cu creșterea conținutului în grafenă și micșorarea intensității picului P2, de la valori  $2\theta$  mai mari indică modificări cu creșterea conținutului de grafenă.

Dacă analizăm parametrii obținuți pentru picurile de grafenă constatăm că dacă la concentrații mici raportul ariilor G1/G2 este subunitar, cu creșterea conținutului în grafenă raportul ariilor devine 1,40.

Din tabelul 3.2 se observă că picurile P1 și P2 ale polimerului sunt supuse la tensiuni de comprimare respectiv de întindere, cele de întindere scăzând cu creșterea conținutului în grafenă, pe când cele de comprimare cresc.

### 3.3. Studiul morfologiei straturilor nanocompozite grafenă/PEDOT:PS

#### 3.3.1. Studiul SEM

Imaginile SEM ale straturilor nanocomposite s-au realizat cu ajutorul instrumentului Verios G4 UC Scanning Electron Microscope.

În Fig. 3.6. sunt prezentate imaginile SEM ale unor probe în comparație cu stratul polimeric PEDOT:PSS.

Imaginile evidențiază structura compactă și omogenă și relativ netedă a stratului polimeric. Comparativ cu acesta, straturile nanocomposite G/PD:PS1 - G/PS:PS8 sunt mai rugoase, prezentând unele aglomerări ale grafenei, dovedind că la concentrații foarte mici sau foarte mari nu s-a realizat complet intercalarea, respectiv exfolierea nanoplăcuțelor de grafenă, GNP. O intercalare mai bună se remarcă la compozitele G/PD:PS3 – G/PD:PS5, deși și în cazul lor se observă pori și unele aglomerări ale grafenei.

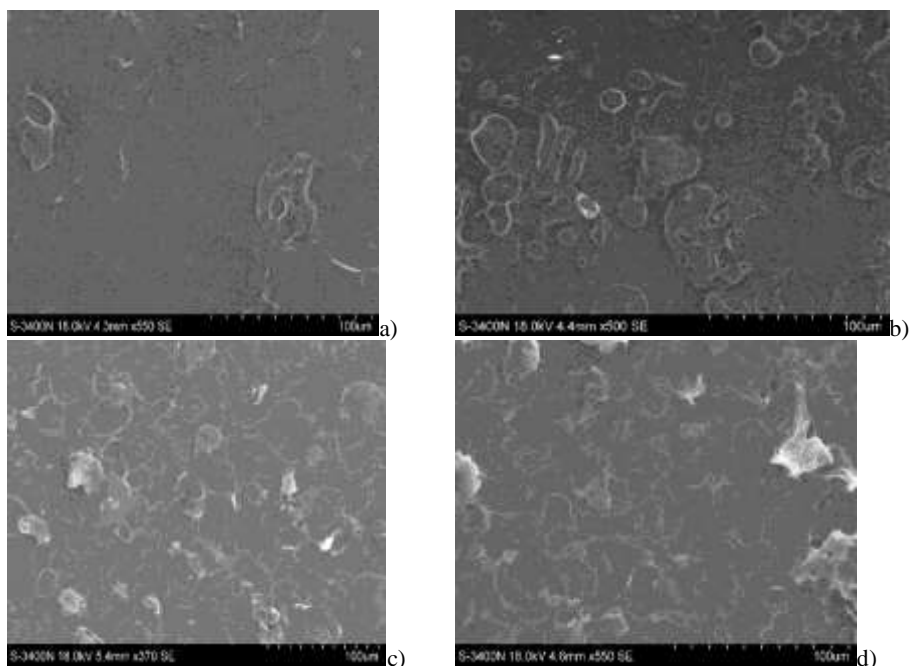


Fig.3.6. Imagini SEM ale straturilor: a)G/PD:PS0; b) G/PD:PS1; c)G/PD:PS3; d)G/PD:PS5

#### 3.3.2. Studiul AFM

Investigația AFM s-a realizat pentru straturile composite G/PD:PS1; G/PD:PS3 și G/PD:PS4. S-au înregistrat imagini AFM 2D 2µmx2µm și

imaginile corespunzătoare de forță de frecare. Imaginile de forță de frecare reușesc să pună în evidență zonele cu aglomerări de grafenă.

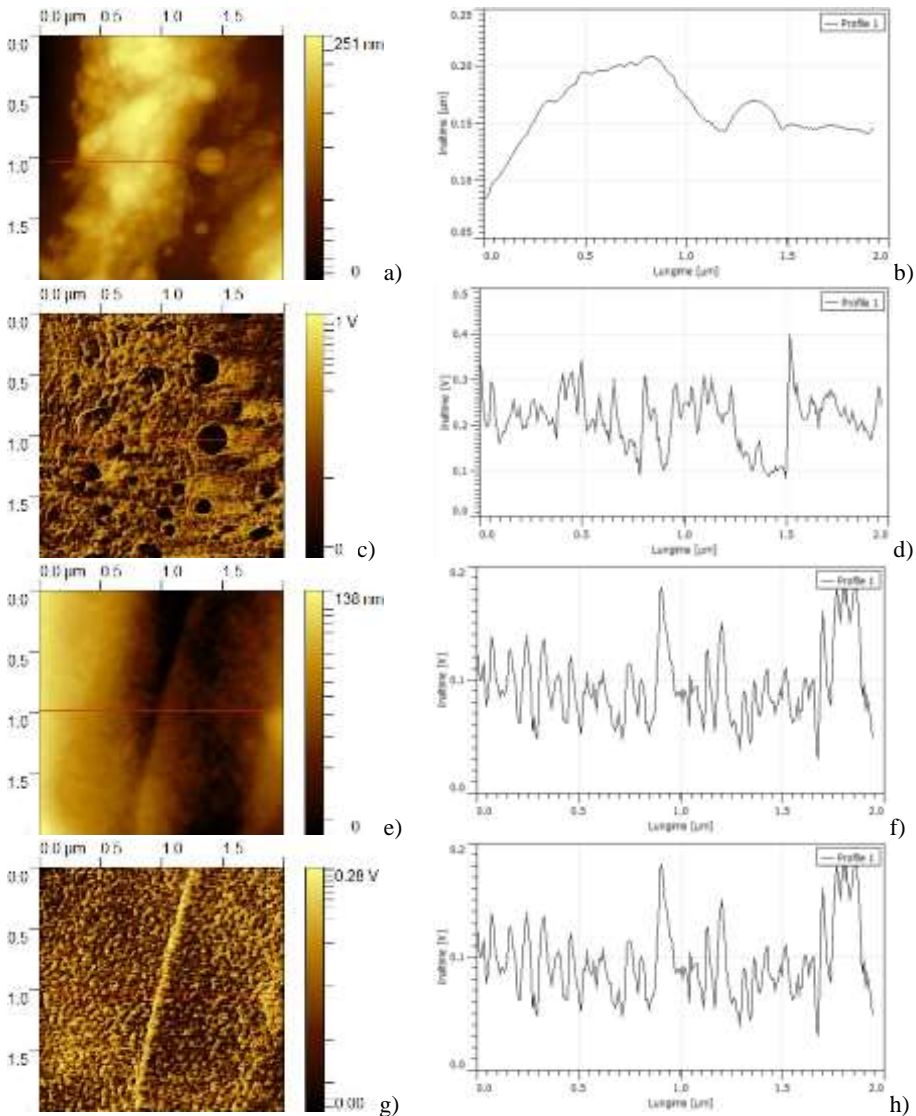


Fig.3.9. Investigare AFM: a) – d) G/PD:PS1- imagine 2 $\mu$ m $\times$ 2 $\mu$ m 2D și rugozitatea aferentă; imaginea de forță de frecare și rugozitatea aferentă; e) – h) G/PD:PS2- imagine 2 $\mu$ m $\times$ 2 $\mu$ m 2D și rugozitatea aferentă; imaginea de forță de frecare și rugozitatea aferentă.

În bună concordanță cu rezultatele obținute din difracția de radiație X și imaginile SEM, studiul AFM a evidențiat aglomerări de grafenă în stratul G/PD:PS1, susținând faptul că la concentrații mici de grafenă procesul de intercalare, respectiv omogenizare este mai slab comparativ cu nanocompozitele cu conținuturi ceva mai ridicate în grafenă.

### 3.4. Studiul compoziției chimice elementale

Spectrele XPS largi ale straturilor compozite conțin toate elementele componente ale polimerului (Fig.3.10.a). Pentru a avea o informație legată de starea chimică a carbonului, oxigenului și sulfului s-au analizat spectrele XPS în înaltă rezoluție.

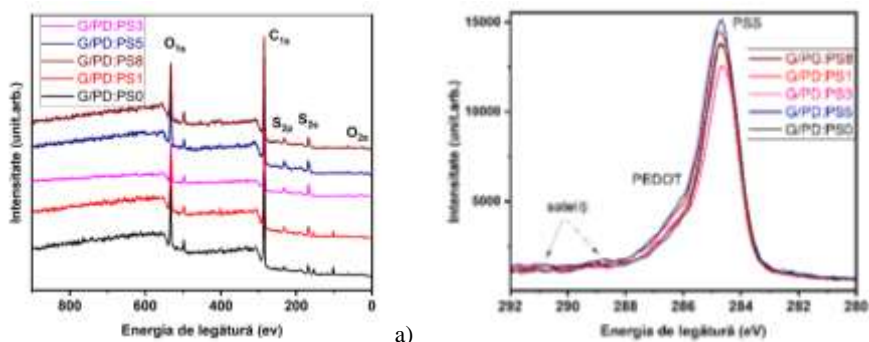


Fig. 3.10. Spectrele XPS ale unor straturi compozite în comparative cu cel al polimerului G/PD:PS0: a) spectrele largi; b) spectrele C1s

În Fig.3.10.b sunt prezentate spectrele în înaltă rezoluție C<sub>1s</sub> ale unora din straturile compozite obținute. Picurile XPS de la 284,6 eV și 286 eV pot fi atribuite legăturilor din PSS și PEDOT. Se observă o creștere a lărgimii picurilor C<sub>1s</sub> cu creșterea conținutului în grafenă, sugerând înglobarea grafenei, respectiv creșterea intensității picului atribuit grupării C=O.

Dacă analizăm spectrele O<sub>1s</sub> XPS în înaltă rezoluție comparativ cu stratul polimeric, observăm două picuri centrate la energiile 532 eV și aproximativ 532,9 eV (Fig.3.11.a). Picul de la 532 eV observat în polimer este atribuit legăturii S-O. Acest pic este deplasat spre energii mai slabe în straturile compozite, deplasarea fiind maximă pentru straturile G/PD:PS3, a cărei poziție este la 531,83 eV.

Picul XPS de la 532,9 eV apare doar în compozite și poate fi atribuit legăturii C=O a grafenei. Acest pic suferă deplasări spre valori mai mari ale energiei cu creșterea conținutului în grafenă, deplasându-se de la 532,9 eV la 533 eV, extremele fiind G/PD:PS3 și G/PD:PS8. Deplasările picurilor constituie o semnătură



pentru auto-organizarea lanțurilor polimerice în bună concordanță cu rezultatele obținute de alți autori pe compozite asemănătoare [16].

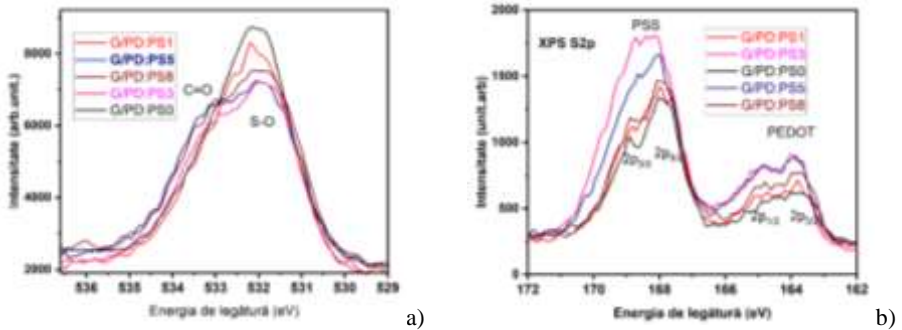


Fig.3.11. a) Spectrele în înaltă rezoluție ale straturilor composite în comparație cu stratul polimeric: a) XPS O1s; b) S2p.

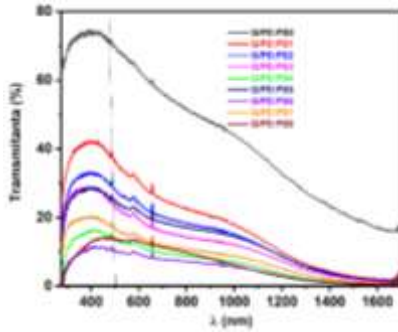
Spectrele XPS în înaltă rezoluție ale S2p sunt prezentate în Fig. 3.11.b. Picurile centrate pe energii de legătură de 164 eV sunt atribuite lui PEDOT iar cele centrate pe 168 eV sunt atribuite lui PSS. Spectrele compozitelor grafenă/PEDOT:PSS suferă deplasări spre energii mai ridicate, iar pentru PSS se observă dispariția despicării datorate interacțiunii spin-orbită ca urmare a lărgirii componentelor în urma interacțiunii cu grafena. Cea mai mare deplasare spre energii mai ridicate are loc pentru stratul compozit G/PD:PS3. La adaosul a mai mult de trei ml de suspensie de grafenă energia legăturii se micșorează din nou tinzând spre valoarea energiei de legătură a polimerului. Modificarea spectrului XPS cu adaosul de grafenă sugerează o interacțiune mai puternică cu PSS.

Asimetria spectrelor spre energii mai ridicate a sugerat prezența speciilor de suprafață. Deconvoluția spectrelor XPS a necesitat utilizarea două specii PEDOT și două specii PSS. Rezultatele deconvoluției evidențiază modificări în raportul PSS/PEDOT de la 2.94 pentru proba PEDOT:PSS0 la 2.52 pentru proba PD:PS5, sugerând îndepărtarea componentei PSS în procesul de formare a compozitelor cu atât mai mult cu cât crește conținutul în grafenă. Procentul speciilor de suprafață scade de la 48,9% în proba PD:PS0 la 20% în proba PD:PS5.

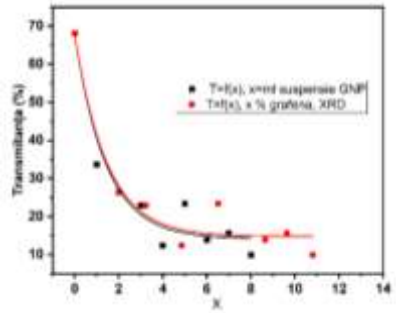
### 3.5. Studiul proprietăților optice și electrice ale straturilor compozite

Proprietățile optice ale nanocompozitelor hibride s-au investigat cu ajutorul spectrofotometrului cu dublu fascicol Shimadzu 2450 UV-Vis, în domeniul 200 – 1200 nm.

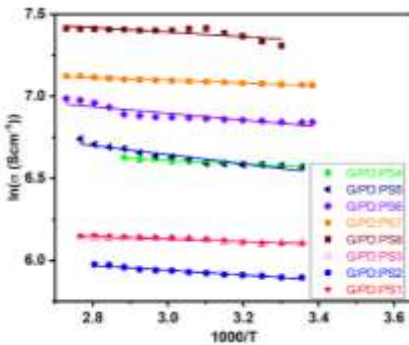
Comparând transmitanța straturilor compozite, observăm scăderea bruscă a transmitanței cu adaosul de grafenă (Fig.3.12).



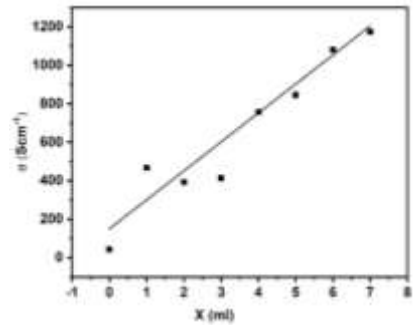
a)



b)



c)



d)

Fig.3.12. Studiul transitanței și conductivității electrice: a) spectrele de transitanță; b) dependența transitanței de concentrația de grafenă; c) dependența  $\ln\sigma=f(1000/T)$ ; d) dependența conductivității electrice de concentrația de grafenă.

Tabelul 3.1. Proprietățile optice și electrice ale straturilor subțiri compozite: transitanța,  $T$ , energia de activare termică a conductivității,  $E_a$ , conductivitatea electrică,  $\sigma$ , energiile benzii interzise pentru tranziția directă,  $E_{gdir}$ , și tranziția indirectă,  $E_{gind}$ , energia Urbach,  $E_U$ .

Proba	T (%) la 550 nm	$E_a$ (eV)	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> )	$E_{gdir}$ (eV)	$E_{gind}$ (eV)	$E_U$ (eV)
G/PD:PS0	68,10	0,003 0,02	44.05	3.62	3.39	1.55
G/PD:PS1	33,66	0,008	467.84	3.39	3.25	1.72
G/PD:PS2	26,4	0,013	393.7	3.67	3.33	1.36
G/PD:PS3	22,91	0,025	414.51	3.43	3.08	1.29
G/PD:PS4	12,4	0,006	756.14	3.69	3.44	1.47
G/PD:PS5	23,36	0,009	845.65	3.777	3.60	1.35
G/PD:PS6	9,91	0,021	1081.08	3.73	3.39	1.39
G/PD:PS7	15,64	0,007	1173	3.68	3.26	1.02
G/PD:PS8	13,85	0,012	1702.12	3.64	3.37	1.56

După cum se poate constata din Fig.3.12 intercalarea grafenei în matricea polimerică produce modificări semnificative atât în proprietățile optice cât și în cele electrice ale matricii polimerice.

S-a observă că pentru straturile nanocompozite cu o grosime de 1,0  $\mu\text{m}$  transmitanța scade după o lege neliniară iar conductivitatea electrică crește liniar cu concentrația de grafenă.

Introducerea grafenei într-un procent ridicat, prin intercalare, determină o creștere semnificativă a conductivității electrice cu două ordine de mărime, de la 45  $\text{Scm}^{-1}$  la 1200  $\text{Scm}^{-1}$ .

Aceste modificări sunt esențiale pentru aplicații în diverse domenii. Este importantă înțelegerea corelației dintre proprietățile optice și electrice, care împreună guvernează conducția purtătorilor de sarcină. Proprietățile optice în vizibil fiind influențate în special de PEDOT.

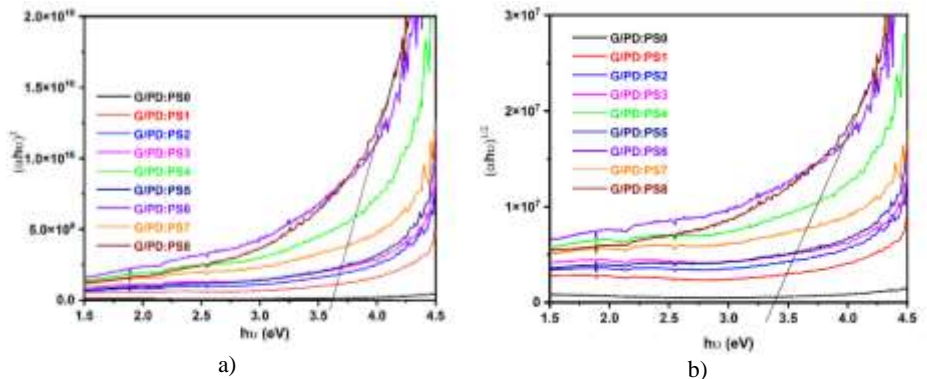


Fig.3.13. Determinarea valorilor optice ale energiei benzii interzise: a) tranziție directă; b) tranziție indirectă.

Creșterea conductivității electrice în urma adaosului GNP rezultă din formarea solitonilor, polaronilor și bipolaronilor liberi. Această creștere în excitațiile auto-organizate este indicată de creșterea absorbției în regiunea infraroșului apropiat. Datorită creșterii concentrației purtătorilor de sarcină are loc o tranziție de sub-bandă polaronică, confirmată de valorile energiei benzii interzise, care descresc cu adaosul de grafenă, indicând o deplasare spre roșu și o modificare conformațională a PEDOT:PSS.

## CAPITOLUL IV

### STUDIUL UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE CU PROPRIETĂȚI OPTOELECTRONICE

#### 4.1. StratURI subȚiri $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn}, \text{Zn})$ și $\text{BaSrMWO}_6$ ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) depuse prin metoda spin coating

##### 4.1.1. Introducere

Oxizii transparenți și conductori (TCO) se caracterizează printr-o rezistență electrică mică (o concentrație de purtători de sarcină de ordinul  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) și o transparență ridicată (bandă interzisă mai mare de 3 eV), având aplicabilitate ca electrozi în dispozitivele electronice și optoelectronice, celulele solare și dispozitivele senzor [1-5].

Co-doparea oxidului de indiu cu Sn și Zn pentru obținerea unor semiconductori de tip n și p fără a afecta semnificativ transmitanța și proprietățile conductive a atras atenția pentru realizarea de dispozitive optoelectronice [17].

Studiile efectuate asupra oxizilor cu structură de perovskit dublu oxidici, cu formula chimică  $\text{BaSrMWO}_6$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}$ ) au arătat că faza cristalină stabilă este cea cubică, Fm-3m și că acești compuși sunt interesați pentru aplicații fotovoltaice și optoelectronice [18]. Sunt puține studiile efectuate asupra straturilor subȚiri cu aceste compoziții și inexistente cele care să analizeze proprietățile electrice ale acestor straturi [18].

##### 4.1.2. Condițiile de depunere a straturilor subȚiri $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn}, \text{Zn})$ și $\text{BaSrMWO}_6$ ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}$ )

###### Depunerea straturilor subȚiri $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn}, \text{Zn})$

Pentru depunerea straturilor subȚiri s-au preparat soluții precursorare în dimetilformamidă (DMF), folosind clorura de indiu ( $\text{InCl}_3$ ), clorura stanoasă ( $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) și acetatul de zinc ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). Pentru prepararea soluțiilor s-au dizolvat 0.5 g din fiecare sare în 10 ml DMF (Fig.4. 1).

Din aceste soluții precursorare s-au realizat amestecuri de soluții cu pentru obținerea de straturi subȚiri cu formula chimică:  $\text{In}_{1.81}\text{Sn}_{0.19}\text{O}_3$  – ITO;  $\text{In}_{1.81}\text{Sn}_{0.13}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_3$  – ZITO-I;  $\text{In}_{1.81}\text{Sn}_{0.06}\text{Zn}_{0.13}\text{O}_3$  - ZITO-II;  $\text{In}_{1.62}\text{Sn}_{0.24}\text{Zn}_{0.14}\text{O}_3$  – ZITO-III și  $\text{In}_{1.62}\text{Sn}_{0.14}\text{Zn}_{0.24}\text{O}_3$  - ZITO-IV.

Ca substraturi s-au utilizat plachete de sticlă corning, cuarț, Si n și Si p. Soluțiile s-au depus pe rând, cu ajutorul unei pipete, pe substraturile prezentate în Fig.4.1, suportul fiind rotit apoi timp de 30s cu o viteză unghiulară de 1000 rot/min. După depunere, stratul a fost încălzit la 100 °C timp de 1 min și apoi la 300 °C timp

de 3 min, procedura fiind repetată de 10 ori. Pentru oxidarea straturilor s-a efectuat un tratament termic la 640 °C timp de 2h. Încălzirea probei s-a efectuat lent, cu 5 grade/min, iar răcirea s-a efectuat în cuptor. Straturile subțiri rezultate au fost supuse caracterizării structurale morfologice și funcționale.

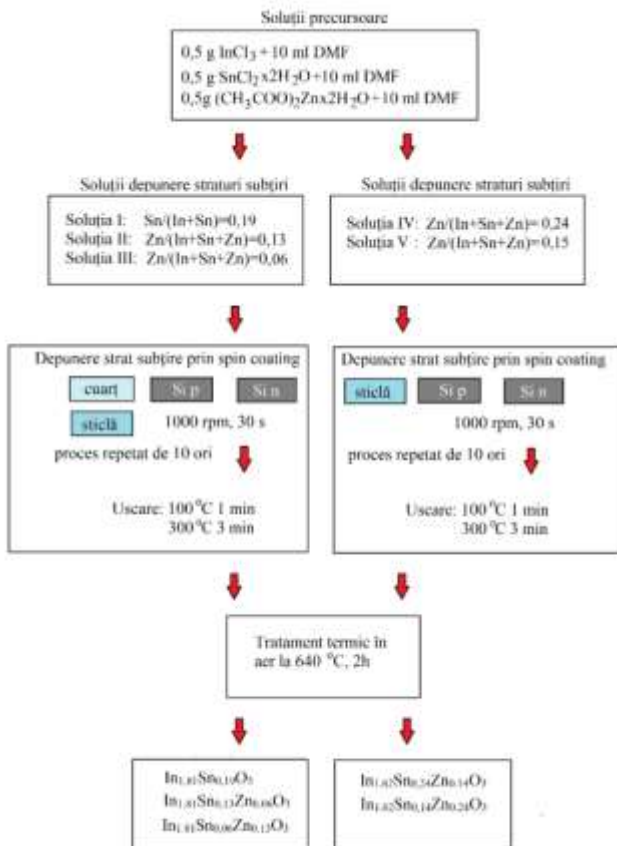


Fig.4.1. Procedura de depunere a straturilor subțiri ITO și ITZO prin spin coating.

### Depunerea straturilor subțiri BaSrMWO<sub>6</sub> (M= Ni, Co, Mg)

Pentru depunerea straturilor subțiri BaSrMWO<sub>6</sub> (M= Ni, Co, Mg) s-au preparat soluții preliminare de nitrați de Ba, Sr, Mg, Co Ni ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) și paratungstat de amoniu  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  în dimetilformamidă.

Pentru prepararea soluțiilor de depunere s-au preparat amestecuri ale soluțiilor preliminară încât să se obțină un raport Ba:Sr:Mg:W; Ba:Sr:Co:W respectiv Ba:Sr:Ni:W de 1:1:1:1. Cu soluțiile astfel preparate s-au depus succesiv 7 straturi pe substraturi de cuarț.

După fiecare depunere straturile s-au uscat la 100 °C timp de 1 min și 300 °C timp de 3 min. La final s-a efectuat un tratament termic la 900 °C timp de 1h 45 min. Straturile subțiri astfel obținute s-au notat cu BaSrMgWO<sub>6</sub>; BaSrNiWO<sub>6</sub> și BaSrNiWO<sub>6</sub>.

Studiul acestor straturi subțiri completează studiile structurale și funcționale efectuate pe straturile subțiri depuse pe substraturi de cuarț și tratate la 850 °C [10, 12].

## 4.2. Investigarea structurală, morfologică și compozițională a straturilor subțiri In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:(Sn,Zn) și BaSrMWO<sub>6</sub> (M= Ni, Co, Mg)

### 4.2.1. Studii XRD și Raman

Investigarea cristalinității probelor s-a efectuat cu ajutorul difractometrului Shimadzu XRD- 6000 folosind radiația CuKα (λ=1.54) cu filtru de Ni. Difractogramele s-au înregistrat în domeniul 2θ cuprins între 10° și 80° cu o viteză de 2°/min.

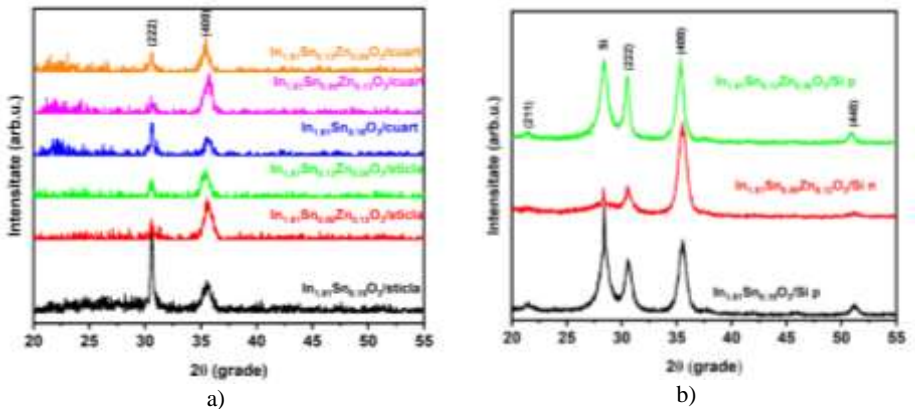
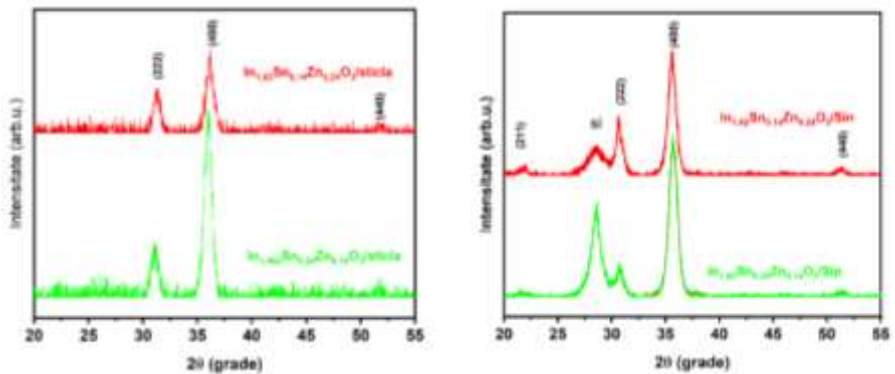


Fig.4.2. Difractogramele straturilor subțiri: a) In<sub>1,81</sub>Sn<sub>0,19-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0; 0,06; 0,13) depuse pe sticlă și cuarț și notate cu ITO/substrat; ZITO-0.06/substrat; ZITO-0.13/substrat; b) In<sub>1,81</sub>Sn<sub>0,19-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0; 0,06; 0,19) depuse pe Si n și Si p.

Difractogramele straturilor subțiri evidențiază prezența picurilor XRD caracteristice planelor cristaline (222) și (400) ale structurii cubice de tip bixbeyte a oxidului de indiu (Fig.4.2.a). Din aspectul difractogramelor se poate constata caracterul nanocristalin al straturilor subțiri și o modificare a pozițiilor picurilor

XRD, respectiv a intensităților picurilor în comparație cu stratul subțire dopat doar cu staniu, respectiv cu structura standard a oxidului de indiu. La straturile depuse pe sticlă și cuarț, are loc o modificare a orientării preferențiale de la una cu planele (222) paralele cu substratul la una cu planele (400) paralele cu substratul (Fig.4.2.a-Fig.4.3.a). Modificarea orientării preferențiale cu planele (400) paralele la substrat se observă și la straturile depuse pe siliciu (Fig.4.2. b, Fig.4.3.b)). O situație similară a fost prezentată în literatură pentru straturile subțiri ITO depuse prin ablație laser [19].

Creșterea dimensiunii celulei elementare, respectiv deplasarea picurilor spre valori  $2\theta$  mai mici are loc în cazurile în care la valoarea  $x+y=19$ ,  $y < x$ . Acest fapt este determinat de raza mai mică a  $\text{Sn}^{4+}$  față de cea a  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0,69 \text{ \AA}$  și  $0,74 \text{ \AA}$ ). În cazul în care  $y > x$ , apare o micșorare a parametrului celulei elementare, posibil datorită subcoordinării zincului.



a) Fig.4.3. Difractogramele straturilor subțiri din sistemul  $\text{In}_{1,62}\text{Sn}_{0,24-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $x=0; 0,14; 0,24$ ) depuse: a) sticlă, ZITO-IV/sticlă și ZITO-III/sticlă; b) pe Si n, ZITO-IV/Si n și Si p, ZITO-III/Si p.

S-a observat deplasarea spre valori  $2\theta$  mai mari și contracția celulei elementare la creșterea valorii  $x+y$  la de la 19 la 38. Acest fapt se datorează faptului că razele ionilor  $\text{Sn}^{4+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  sunt mai mici decât raza ionică a  $\text{In}^{3+}$  ( $0,79 \text{ \AA}$ ). Se observă o creștere a valorii parametrului celulei elementare pentru straturile subțiri depuse pe siliciu. Densitatea de dislocații și tensiunea din rețea sunt mai mari în cazul în care  $y > x$ .

Studiul XRD al straturilor subțiri  $\text{BaSrMgWO}_6$ ;  $\text{BaSrNiWO}_6$  și  $\text{BaSrNiWO}_6$  (Fig.4.4.a) a evidențiat o posibilă structură cubică texturată, cu planul cristalin (211) paralel la substrat.

Comparând difractogramele straturilor subțiri observăm diferențe în ce privește intensitatea picului XRD localizat la  $2\theta = 26,74^\circ$ , cel mai intens

corespunzând stratului subțire BaSrCoWO<sub>6</sub>. Se observă și o deplasare spre valori mai mici ale lui 2θ ale picului XRD atribuit planului (211), în cazul stratului subțire BaSrNiWO<sub>6</sub>.

Tabelul 4.1. Parametrii structurali ai straturilor subțiri In<sub>1,81</sub>Sn<sub>0,19-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0; 0,06; 0,19) depuse pe diferite substraturi

Proba	hkl	2θ °	FWHM °	d Å	D nm	δ x10 <sup>15</sup> linii/m <sup>2</sup>	ε x10 <sup>-3</sup>	a Å	I <sub>400</sub> /I <sub>22</sub>
ITO/st	222	30,598	0,285	2,918	28,86	1,20	1,20	10,102	0,78
	400	35,533	0,795	2,524	10,49	9,10	3,33		
ZITO-I/st	222	30,573	0,433	2,917	19,04	2,76	1,82	10,118	3,55
	400	35,392	0,866	2,533	9,63	10,78	3,60		
ZITO-II/st	222	30,620	0,434	2,917	18,86	2,81	1,84	10,084	7,05
	400	35,653	0,912	2,516	9,16	11,90	3,78		
ITO/cu	222	30,614	0,3153	2,917	26,13	1,47	1,33	10,085	1,15
	400	35,629	0,685	2,517	12,19	6,73	2,84		
ZITO-I/cu	222	30,569	0,469	2,921	17,56	3,24	1,97	10,124	2,82
	400	35,402	0,764	2,532	10,92	8,39	3,17		
ZITO-II/cu	222	30,655	0,543	2,914	15,14	4,36	2,29	10,085	6,37
	400	35,641	0,886	2,516	9,42	11,27	3,68		
ITO/Si p	222	30,582	0,860	2,918	9,58	10,90	3,32	10,103	1,4
	400	35,521	0,825	2,525	10,12	9,77	3,92		
ZITO-II/Si p	222	30,604	0,789	2,918	10,44	9,17	3,32	10,102	5,48
	400	35,526	0,847	2,524	8,81	12,87	3,93		
ZITO-I/Si n	222	30,462	0,618	2,931	13,32	5,64	2,60	10,154	1,53
	400	35,311	0,724	2,539	11,52	7,53	3,01		
	400	35,526	0,847	2,524	8,81	12,87	3,93		

Tabelul 4.2. Parametrii structurali ai straturilor subțiri In<sub>1,62</sub>Sn<sub>0,-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0; 0,14; 0,24) depuse pe diferite substraturi

Proba	hkl	2θ °	FWHM °	d Å	D nm	δ x10 <sup>15</sup> linii/m <sup>2</sup>	ε x10 <sup>-3</sup>	a Å	I <sub>400</sub> /I <sub>22</sub>
ZITO-III/st	222	31,287	0,758	2,856	10,89	8,43	3,18	9,915	2,08
	400	36,125	0,905	2,484	9,24	11,72	3,75		
ZITO-IV/st	222	31,087	0,842	2,856	9,79	10,44	3,54	9,934	4,31
	400	35,971	0,877	2,494	9,48	11,12	3,65		
ZITO-III/Si n	222	30,704	0,774	2,909	10,64	8,83	3,26	10,07 5	2,88
	400	35,616	0,890	2,518	9,37	11,38	3,70		
ZITO-IV/Si p	222	30,645	1,14	2,913	7,22	19,19	4,80	10,06 7	5,68
	400	35,721	0,962	2,511	8,68	13,27	3,99		

Având în vedere prezența unui singur pic XRD, cel de al doilea atribuit planului cristalin (200) fiind vizibil doar pentru stratul BaSrCoWO<sub>6</sub>, s-a efectuat și un studiu Raman (Fig.4.4.b). Luând în considerare informația din literatură [18], modurile Raman pot fi clasificate în: moduri de translație și rotație ale octaedrelor WO<sub>6</sub> la frecvențe de 200 cm<sup>-1</sup>, vibrații de îndoire O-W-O în domeniul 200 -500 cm<sup>-1</sup> și moduri de întindere ale W-O la frecvențe mai mari de 500 cm<sup>-1</sup>. Se observă modificări importante în intensitatea și poziția picurilor Raman în funcție de natura



cationului M (Co, Ni, Mg), intrat prin substituție în rețeaua de perovskit dublu. Si din spectrele Raman rezultă o cristalinitate mai mare pentru straturile BaSrCoWO<sub>6</sub>.

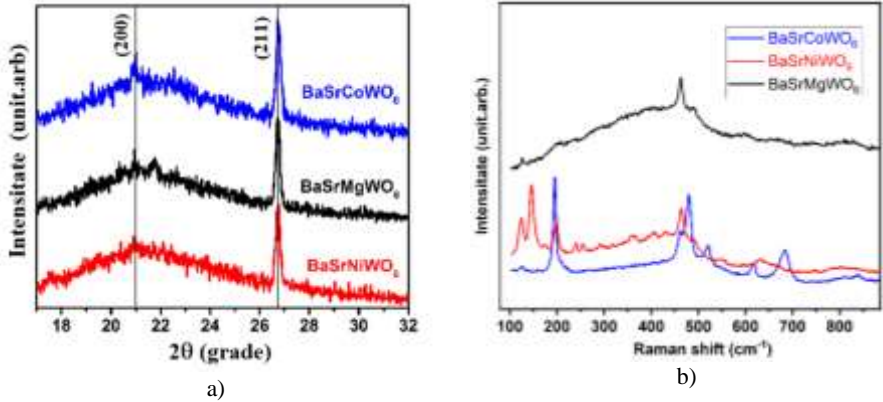


Fig.4.4. Studiul structurii straturilor subțiri BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg, Co, Ni): a) XRD; b) Raman.

#### 4.2.2. Studiul SEM

Studiul morfologiei și compoziției chimice elementale s-a efectuat cu ajutorul microscopiei electronice de scanare, utilizând aparatul FEI Quanta 3D FEG.

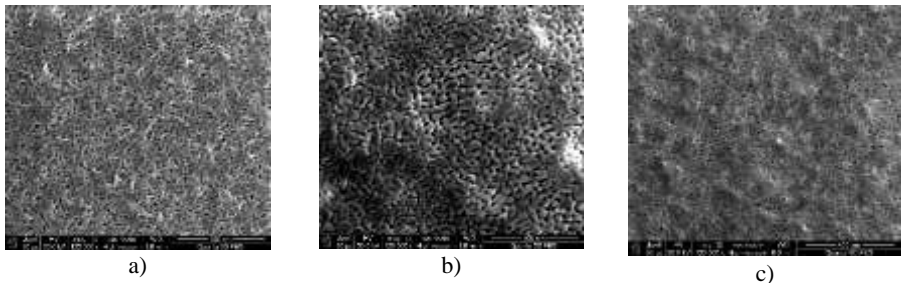


Fig.4.5. Imagini SEM ale straturilor subțirii: a) ITO/Si p; b) ZITO-1/Sip; c) ZITO-II/Sin;

Analiza imaginilor SEM din Fig.4.5.a-c arată că adaosul de Zn modifică aspectul cristalitelor, a distanțelor dintre cristalite și orientarea preferențială, în acord cu studiul XRD. Se constată o micșorare a dimensiunii cristalitelor cu creșterea conținutului de zinc în detrimentul conținutului în staniu.

Un comportament asemănător s-a observat și la setul de probe pentru  $x+y=0,38$  și se poate spune că zincul favorizează micșorarea dimensiunii cristalitelor. Acest fenomen de inhibare a creșterii dimensiunilor cristalitelor la introducerea Zn<sup>2+</sup> în structură este în acord cu rezultatele obținute din XRD și cu literatura [20].

### 4.2.3. Studiul stărilor chimice ale elementelor cu XPS

S-au înregistrat spectrele XPS în înaltă rezoluție cu ajutorul spectrometrului XPS SPECS PHOIBOS 150 MCD (sursă Al K $\alpha$ , 1486.6 eV).

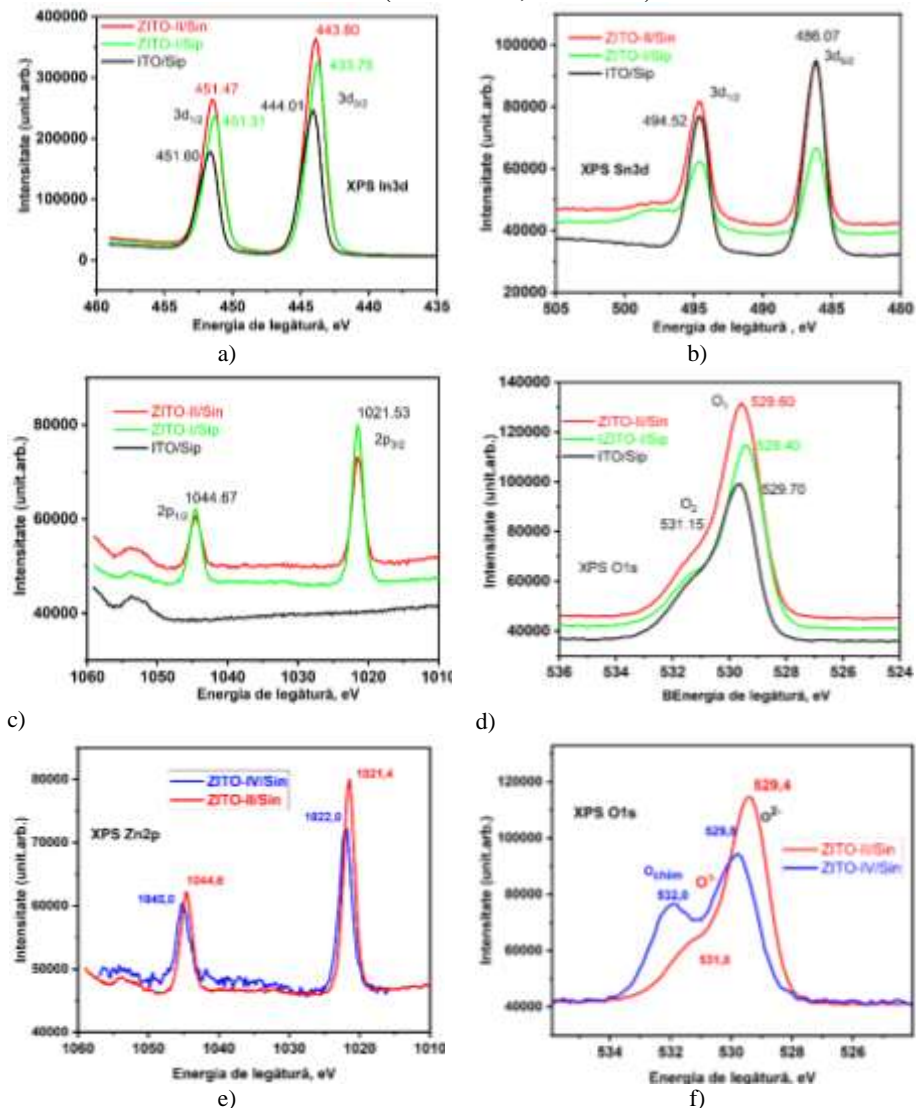


Fig.4.6. Spectre XPS ale straturilor ITO/Sip, ZITO-I/Sip; ZITO-II/Sin și ZITO-IV/Sin: In 3d; b) Sn3d; c) Zn 2p; d) O1s; e) comparație Zn2p; f) comparație O1s.

Pentru energiile de legătură s-a luat ca referință C1s la 284,6 eV.

S-a constatat că introducerea  $Zn^{4+}$  în structura ITO, deplasează spectrul XPS In 3d spre energii mai mici (Fig.4.6.a). Spectrul XPS al Sn 3d al probei ZITO-I/Sip devine asimetric, fapt ce presupune prezența unui al doilea dublet, tipic speciilor de suprafață (Fig.4.6.b).

Spectrele în înaltă rezoluție ale Zn 2p evidențiate în probele ZITO-I și ZiTO-II nu suferă deplasări (Fig.4.6.c), în schimb spectrul XPS al O1s suferă deplasări ca și In3d, picul XPS de la aproximativ 529 eV fiind atribuit oxigenului rețelei de tip bixbyte ( $O_1$  în Fig 4.6.d). Lărgirea liniei spre energii mai mari indică prezența oxigenului din rețeaua cu vacanțe de oxigen și oxigenului unei faze adsorbite pe suprafață.

Spectrele în înaltă rezoluție înregistrate pentru straturile subțiri pentru care  $x+y=0,38$ , sunt deplasate spre energii de legătură mari. (Fig.4.6.e,f). Această deplasare se poate datora creșterii tensiunii interne ca urmare a concentrației mari de dopant, situată la limita de solubilitate. Spectrele XPS ale elementelor straturilor cu concentrație mai mare de zinc sunt mai largi indicând degradarea structurii cristaline.

Studiul XPS al straturilor subțiri  $BaSrMWO_6$  ( $M=Mg, Co, Ni$ ) a pus în evidență prezența tuturor elementelor în raportul 1:1:1:1 așa cum era de așteptat (Fig.4.7).

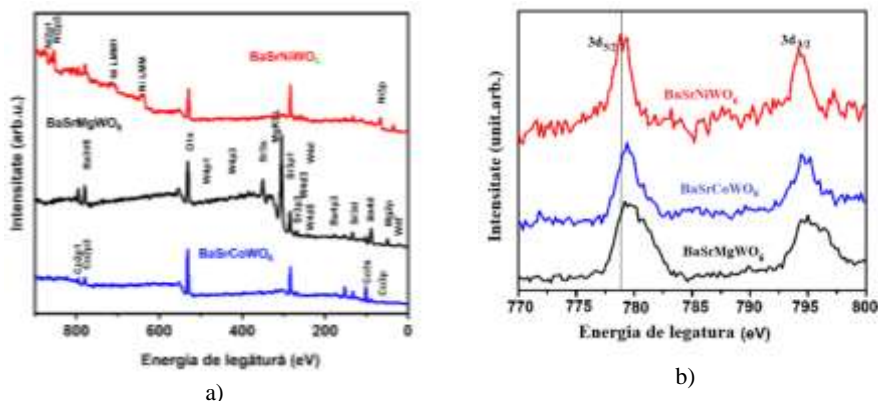


Fig.4.12. Spectre XPS ale  $BaSRMWO_6$  ( $M=Mg, Co, Ni$ ): a) în bandă largă; b) Ba 3d.

Spectrele XPS în înaltă rezoluție au evidențiat deplasări ale picurilor XPS ale Ba 3d spre valori ale energiei de legătură mai mari în funcție de natura elementului M în ordinea  $Mg > Co > Ni$ .

Lărgirea picurilor XPS spre energii mai mari indică prezența unor specii de suprafață ce presupun o coordinare mai mică decât cea octaedrică.

### 4.3. Studiul proprietăților optice și electrice ale straturilor subțiri $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn},\text{Zn}$ și $\text{BaSrMWO}_6$ ( $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

#### 4.3.1. Studiul proprietăților optice

Proprietățile optice ale straturilor subțiri au fost investigate în domeniul 200 - 1300 nm cu ajutorul spectrofotometrului Shimadzu 2450UV-Vis.

Spectrele de transitanță ale straturilor subțiri în sistemul  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn},\text{Zn}$ , depuse pe sticlă, sticlă Corning și cuarț sunt prezentate în Fig.4.13 a-c. Din aceste spectre, considerând că reflectanța este nesemnificativă s-au determinat spectrele de absorbție și mai apoi s-au determinat valorile optice ale energiei benzii interzise pentru tranziția directă și indirectă.

Analiza spectrelor de transitanță scoate în evidență că toate straturile subțiri sunt ultra transparente.

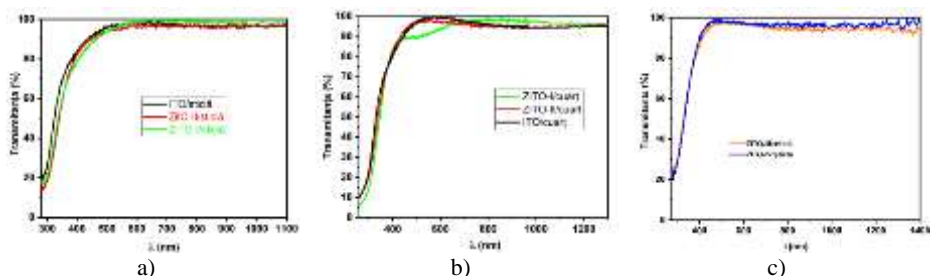


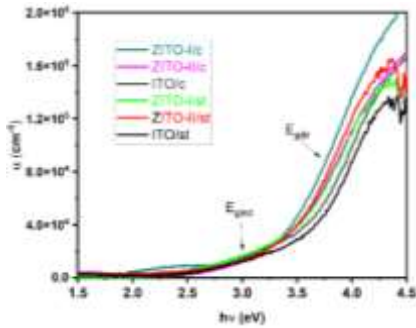
Fig.4.13. Spectrele de transitanță ale straturilor subțiri: a) ITO, ZITO-I și ZITO-II depuse pe sticlă; b) ITO, ZITO-I și ZITO-II depuse pe cuarț; c) ZITO-III, ZITO-IV depuse pe sticlă Corning.

Codoparea cu Sn și Zn determină o deplasare spre roșu a marginii benzii de absorbție, față de marginea benzii de absorbție a stratului subțire ITO.

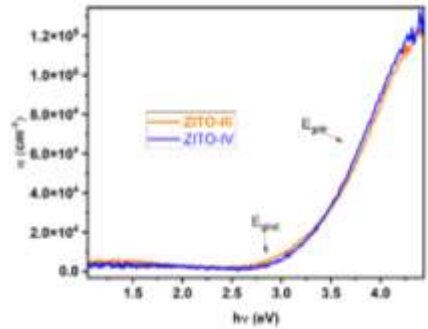
Curbele de absorbție sunt prezentate în Fig. 4.14. Coeficienții de absorbție depind de compoziția chimică a straturilor subțiri dar depind și de natura substratului folosit.

Toate curbele prezintă o coadă care poate fi atribuită dezordinei și defectelor, forma lor admitând atât tranziții directe cât și indirecte. Pentru determinarea valorilor energiilor benzii interzise pentru tranzițiile directe și indirecte s-a folosit relația lui Tauc.

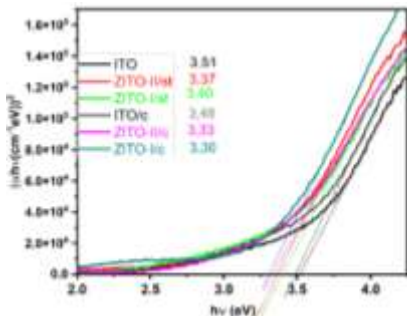
Valorile optice ale energiei benzii interzise cu tranziție directă, determinate ca în Fig.4.14, sunt comparabile cu cele din literatură [21].



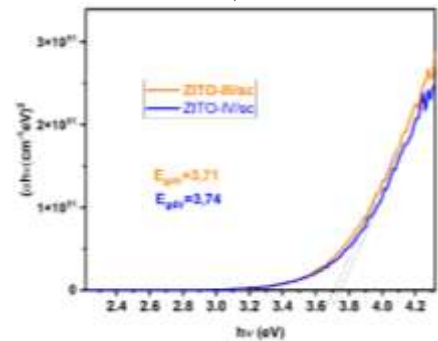
a)



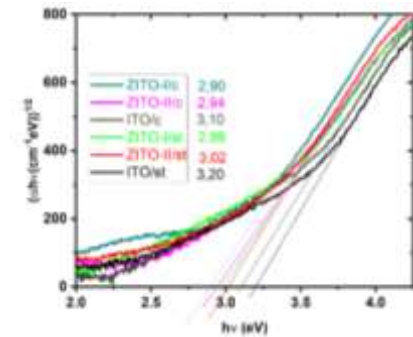
b)



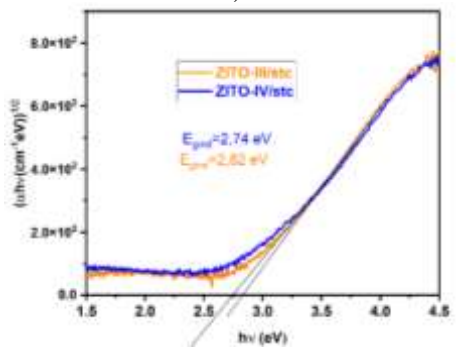
c)



d)



e)



f)

Fig.14.14. I. Curbele coeficientului de absorbtie: a) ZITO-I/st; ZITO-I/c; ZITO-II/st; ZITO-II/c; b) ZITO-III/stc; ZITO-IV/stc; II. Determinarea energiei benzii interzise pentru tranziția directă: c) ZITO-I/st; ZITO-I/c; ZITO-II/st; ZITO-II/c; d) ZITO-III/stc; ZITO-IV/stc; III. Determinarea energiei benzii interzise pentru tranziția indirectă: e) ) ZITO-I/st; ZITO-I/c; ZITO-II/st; ZITO-II/c; f) ZITO-III/stc; ZITO-IV/stc.

În comparație cu valoarea obținută pentru ITO, codoparea a condus la valori mai mici ale energiei benzii interzise. Conform cu alți autori, acest

lucru se datorează apariției de nivele adiționale de stări în zona interzisă [22]. Îngustarea benzii apare din tranzițiile electronice ale purtătorilor de sarcină între banda de conducție și banda de valență ale lui ITO spre nivelul 3d al Zn.

Valorile energiei benzii interzise directe sunt mai mari pentru probele dopate mai sever pentru care dimensiunea cristalitelor este mai mică și mai mici pentru valoarea energiei benzii interzise cu tranție indirectă.

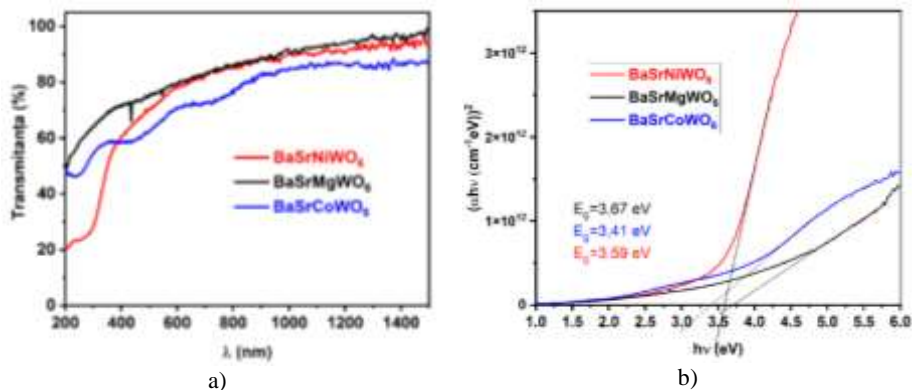


Fig.4.15. Proprietățile optice ale straturilor subțiri BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg, Co, Ni): a) transmitanța; b) calculul valorii optice a benzii interzise pentru tranziția directă.

Studiul proprietăților optice ale straturilor BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg, Co, Ni) a evidențiat că transmitanța straturilor este puternic influențată de natura ionului M (Fig. 4.15.a), transmitanța fiind mai mică decât cea obținută pentru straturile subțiri tratate de 850 °C. Se observă o deplasare spre roșu a marginii benzii interzise, respectiv se observă benzile de absorbție datorate prezenței Co<sup>3+</sup>.

Calculul valorii optice a benzii interzise (Fig. 4.18.b) a evidențiat valori mai mici comparativ su straturile tratate termic la o temperatură de 850 °C [10]. Valoarea obținută pentru BaSrMgWO<sub>6</sub>, E<sub>g</sub>=3,67 eV este comparabilă cu valoarea calculată teoretic [13] de 3,70 eV.

Valorile obținute pentru straturile BaSrCoWO<sub>6</sub>, E<sub>g</sub> = 3,41 eV și pentru BaSrNiWO<sub>6</sub>, E<sub>g</sub> = 3, 59 eV sunt mai mici.

### 4.3.2. Studiul proprietăților electrice

Delocalizarea electronilor în ITO rezultă din vacanțele de oxigen, în general, dimensiunea cristalitelor și compactitatea stratului subțire influențează conductivitatea electrică.

S-au efectuat măsurători de efect Hall pentru a evalua proprietățile electrice ale straturilor subțiri depuse pe sticlă și cuarț (Table 4.3).

Deși încorporarea zincului în locul indiului a fost posibilă din cauza razei ionice în coordinare octaedrică apropiată de cea a indiului ( $Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$ ,  $In^{3+} = 0.80 \text{ \AA}$ ) valorile conductivității,  $\sigma$ , respectiv a rezistivității  $\rho$ , pentru ZITO-I și ZITO-II sunt de același ordin de mărime cu ale lui ITO, ușor mai mici, fapt ce conduce la ideea că valorile conductivității sunt în primul rând influențate de dezordinea structurală, care generează bariere de potențial [33,34].

Tabelul 4.4. Proprietățile electrice ale straturilor subțiri depuse pe sticlă și cuarț

Proba	t (nm)	$\rho(\Omega\text{cm})$	$n_e(\text{cm}^{-3})$	$\mu_H(\text{cm}^2/\text{Vs})$
ZITO-I/st	150	$1.75 \cdot 10^{-01}$	$-1.02 \cdot 10^{19}$	3.45
ZITO-II/st	150	$7.61 \cdot 10^{-02}$	$-2.12 \cdot 10^{19}$	3.94
ITO/st	150	$1.32 \cdot 10^{-02}$	$-9.92 \cdot 10^{19}$	4.85
ZITO-I/c	150	$2.89 \cdot 10^{-02}$	$-3.28 \cdot 10^{19}$	6.47
ZITO-II/c	150	$5.19 \cdot 10^{-02}$	$-2.71 \cdot 10^{19}$	4.44
ITO/c	150	$3.33 \cdot 10^{-02}$	$-3.69 \cdot 10^{19}$	5.09

Studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice a straturilor subțiri  $\text{BaSrMWO}_6$  ( $M=\text{Mg, Co, Ni}$ ) a evidențiat că acestea sunt slab conductive (Fig.4.19) și că prezintă două mecanisme de conducție. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru modelul Seto (Fig.4.19.a) în domeniul temperaturilor mai ridicate și modelul pasului variabil, VRH, pentru domeniul temperaturilor mai scăzute (Fig.4.16.a,b).

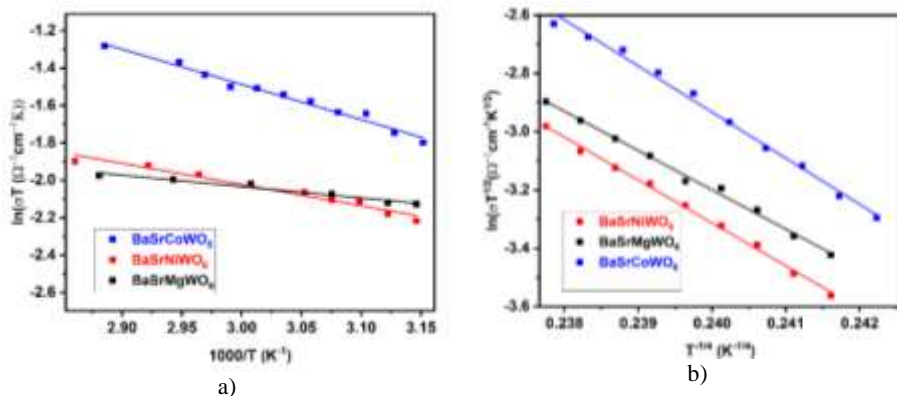


Fig.4.19. Studiul proprietăților electrice ale  $\text{BaSrMWO}_6$  ( $M=\text{Mg, Co, Ni}$ ): a) modelul limitei de graunte (Seto) pentru domeniul cu temperaturi mai ridicate; b) modelul VRH pentru domeniul cu temperaturi mai joase



Din difractograme s-a putut determina dimensiunea cristalitelor cu ajutorul relației Debye Sherrer. Astfel pentru stratul subțire  $\text{BaSrCoWO}_4$  s-a obținut o valoare  $D=40$  nm; pentru  $\text{BaSrNiWO}_6$  o valoare  $D=38,69$  nm iar pentru  $\text{BaSrMgWO}_6$  o valoare  $D=38,58$  nm. Variația dimensiunii cristalitelor justifică mecanismul de conducție al lui Seto de la temperaturi mai ridicate. La temperaturi mai joase mecanismul de conducție poate fi explicat prin saltul polaronilor (defect+sarcină) cu pas variabil, VRH.

## CONCLUZII

S-au depus straturi compozite grafenă/PEDOT:PSS înalt conductive și relativ transparente pentru grosimea de  $1,0 \mu\text{m}$ , printr-o metodă simplă, piroliza spray.

Am evidențiat că procesul de intercalare are loc mai eficient la concentrații mai mari de lichid de dispersie adăugat în PEDOT:PSS.

S-au adus contribuții originale la modul de caracterizare a straturilor nanocompozite coroborând metoda de difracției de radiație X cu AFM în regim forță de frecare, XPS și măsurătorile Uv-Viz și de conductivitate electrică.

Am studiat straturile subțiri oxidice transparente și conductoare în sistemul  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn,Al}$ , alegând pentru codopare două concentrații extreme: cea egală cu concentrația optimă printru ITO, 19%at și cea de la limita de solubilitate de 38%.

Am constatat că o concentrație mai ridicată de dopanți reduce tensiunile interne dar nu conduce la o conductivitate electrica egală sau mai mare decât cea a lui ITO.

Comparând cele două seturi de probe cu concentrații diferite am ajuns la concluzia că creșterea conținutului în zinc nu îmbunătățește remarcabil proprietățile electrice rolul cel mai important avându-l defectele de structură care apar datorită supraordinării staniului și subcoordinării zincului.

Studiul proprietăților structurale și funcționale ale straturilor subțiri  $\text{BaSrMWO}_6$  ( $M=\text{Mg, Co, Ni}$ ) au arătat că tratamentul termic la  $900^\circ\text{C}$  conduce la straturi subțiri cu o structură cubică texturată, sunt transparente și slab conductive.

Spectre de transitanță ale straturilor subțiri  $\text{BaSrMWO}_6$  ( $M=\text{Mg, Co, Ni}$ ) sunt deplasate spre roșu comparativ cu cele corespunzătoare straturilor tratate la  $850^\circ\text{C}$  [10], valorile energiei benzii interzise fiind comparabile cu cele calculate teoretic.



Straturile suşiri compozite şi oxidice studiate prezintă proprietăţi optice şi electrice adecvate utilizării lor în dispozitive fotovoltaice transparente sau optoelectronice.

## Bibliografie

- [1] K. Lee, H.-D. Um, D. Choi, J. Park, N. Kim, H. Kim, K. Seo, The Development of Transparent Photovoltaics, *Cell Rep. Phys. Sci.* 1, 100143, August 26, 2020.
- [2] Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Optical properties of conducting polymers. *Chem. Rev.* 1988, 88, 183-200.
- [3] Fan, B. H.; Mei, X. G.; Ouyang, J. Y. Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution. *Macromolecules* 2008, 41, 5971-5973.
- [4] Y. Xu, Y. Wang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, X. Wan, Y. Chen, Hybrid Material of Graphene and Poly(3,4-ethyldioxythiophene) with High Conductivity, Flexibility, and Transparency. *Nano Res* (2009) 2: 343-348.
- [5] S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, A p-Type Amorphous Oxide Semiconductor and Room Temperature Fabrication of Amorphous Oxide p-n Heterojunction Diodes, *Adv. Mater.* (2003) 15 (7), 1409
- [6] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007; 6:183.
- [7] J. Rivnay, S. Inal, B. A. Collins, M. Sessolo, E. Stavrinidou, X. Strakosas, C. Tassone, D. M. Delongchamp, George G. Malliaras, Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers, *Nat. Commun.* 2016, 7, 11287, 1-9.
- [8] Trang, L.K.H.; Thanh Tung, T.; Young Kim, T.; Yang, W.S.; Kim, H.; Suh, K.S. Preparation and characterization of graphene composites with conducting polymers. *Polym. Int.* 2012, 61, 93-98.
- [9] D. E. Proffit, D. B. Buchholz, R. P. H. Chang, M. J. Bedzyk, T. O. Mason, Q. Ma, X-ray absorption spectroscopy study of the local structures of crystalline Zn-In-Sn oxide thin films, *J. Appl. Phys.* 2009, 106, 113524, 1-6.
- [10] L. Pungă, Straturi subşiri şi nanocompozite pentru aplicaţii avansate, universitatea Allexandru Ioan Cuza din Iaşi, 2022.
- [11] Bellucci S., Gaggiotti G., Marchetti M., Micciulla F., Mucciato R., & Regi M. (2007). Atomic force microscopy characterization of carbon nanotubes. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 61(1), 99-104.
- [12] Y. Yan, J. Li, Q. Liu, P. Zhou, Evaporation Effect on Thickness Distribution for Spin-Coated Films on Rectangular and Circular Substrates, *Coatings* 2021, 11, 1322.
- [13] L. Punga, A. Abbassi, M. Toma, **T. Alupului**, C. Doroftei, M. Dobromir, D. Timpu, F. Doroftei, L. Hrostea, G. G. Rusu, A. Razouk, F. Iacomi, Studies of the Structure and Optical Properties of BaSrMgWO<sub>6</sub> Thin Films Deposited by a Spin-Coating Method, *Nanomaterials (Basel)* 2022, 12(16):2756.
- [14] A. Yildiz, B. Kayhan, B. Yurduguzel, A. P. Rambur, F. Iacomi, S. Simon, Ni doping effect on electrical conductivity of ZnO nanocrystalline thin films, *J Mater Sci: Mater Electron* (2011) 22:1473-1478

- [15] Youngno Kim , Yunryeol Kim and Jung Hyun Kim, Highly Conductive PEDOT:PSS Thin Films with Two-Dimensional Lamellar Stacked Multi-Layers, *Nanomaterials* 2020, 10, 221,
- [16] Firuze Soltani-kordshuli, Fatemeh Zabihi, Morteza Eslamian, Graphene-doped PEDOT:PSS nanocomposite thin films fabricated by conventional and substrate vibration-assisted spray coating (SVASC)
- [17] F. Iacomi, A. Lazar, R. Frunza, R. Rotaru; A. Carlescu; I. Sandu, M. Purica, R. Gavrilă, International Semiconductor Conference (CAS 2011), Vols 1, 2 Book series:International Semiconductor Conference 283-286.
- [18] A. Ezzahi, B. Manoun, A. Ider, L. Bih, S. Benmokhtar, M. Azrou, M. Azdou, J. M. Igartua, P. Lazor, X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Ni, Co, Mg) double perovskite oxides, *J. Mol. Struct.* 2011, 985, 339-345
- [19] C. A. Hoel, J.-F. Gaillard, K. R. Poeppelmeier, Probing the local structure of crystalline ZITO: In<sub>2</sub>-2xSn<sub>x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x 0.4), *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 761-768.
- [20] T. Minami, T. Yamamoto, Y. Toda, T. Miyata, Transparent conducting zinc-co-doped ITO films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 373 (2000) 189-194.
- [21] M. Ghemid, H. Gueddaoui, R. Brahimi, M. Trari, Simple and effective synthesis via sol-gel of Zn-doped ITO films and their microstructural, optical, and photoelectrochemical properties, *Appl. Physics A* 128 (2022) 816
- [22] Y.R. Denny et al., Electrical, electronic and optical properties of amorphous indium zinc tin oxide thin film. *Appl. Surf. Sci* 315 (2014) 454-458
- [23] A. Abbassi, Opto-Electronic Properties of the Co-Doped ZnO, Perovskites BiMO<sub>3</sub> and New Cubic Double Perovskite Ba-SrMgWO<sub>6</sub> Oxides: Theory and Experiment. Ph.D. Thesis, Faculte des Sciences, Universite Mohammed V, Rabat, Morocco, 2016.

## LISTĂ PUBLICAȚII

### Lucrări publicate

#### ISI

1. Luciana Punga, Abderrahman Abbassi, Mihaela Toma, **Teodor Alupului**, Corneliu Dorft. ei, Marius Dobromir, Daniel Timpu, Florica Doroftei, Laura Hrostea, George G Rusu, Abdelati Razouk, Felicia Iacomi, Studies of the Structure and Optical Properties of BaSrMgWO<sub>6</sub> Thin Films Deposited by a Spin-Coating Method, **Nanomaterials**, 2022 Aug 11;12(16):2756. doi: 10.3390/nano12162756 (IF=5,719; AIS=0.737)
2. Studies on graphene/PEDOT:PSS composite layers obtained by air carrier spray pyrolysis, I. V. Tudose, **T. Alupului**, L. Punga, G. Bulai, M. Dobromir, G. G. Rusu, S. Teodoroff, G. Tifui S. Tascu, E. Koudoumas, M. P. Sucheaa, F. Iacomi, trimisă la Nanomaterials, 2022

### Prezentari la conferințe internaționale

1. Conductive thin films in the system In-Sn-ZnO, **T. Alupului** , G. G. Rusu , G. Bulai , M. Toma , L. Punga , M. Toader , F.Iacomi. Prezentare poster la PAMS-3, Heraklion Crete, 2018
2. Studies on the structure, optical and electrical, properties of In<sub>2-(x+y)</sub>Sn<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>3-G</sub> thin films deposited by spin-coating, Y. Furubayashi T. Yamamoto, H. Mimura, T. Alupului , G. G. Rusu, G. Bulai , M. Toma, L. Punga , M. Toader, F. Iacomi. Prezentare poster la ICPAM-13, Sant Feliu de Guixols, Spania, 2021
3. Studies on graphene/PEDOT:PSS and graphene/polysiloxane composite layers, L. Punga, **T. Alupului**, A. Popa , D. Toloman, C. Grosan , L. Barbu-Tudoran, A. Bele , M. Sucheaa, M. Cazacu , D. Timpu , P. Prepelita,V. Craciun, T. Tropin, F. Iacomi. Prezentare poster la ICPAM-13, Sant Feliu de Guixols, Spania, 2021
4. Fabrication and properties of GNPs-PDOT:PSS nanocomposite films by air-carrier spray deposition, I. V. Tudose, **T. Alupului**, L. Punga, G. Bulai, M. Dobromir, G. G. Rusu, S. Teodoroff, G. Tifui , S. Tascu, E. Koudoumas, M. P. Sucheaa, F. Iacomi. **Prezentare orală** la ICPAM-14, Dubrovnik, Croatia, 2022

### Membri în proiecte de cercetare

Tema 04-4-1121-2015/2017, IUCN Dubna, proiect nr.58: Oxide thin films and nanocomposite structures with tunable properties