



Investește în oameni! Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013 Axa prioritară 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere” Domeniul major de intervenție 1.5 „Programe doctorale și post-doctorale în sprijinul cercetării” Titlul proiectului: „Prin burse doctorale spre o nouă generație de cercetători de elită”

Contract POSDRU/187/1.5/S/155397



UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI

FACULTATEA DE FIZICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

STUDII ASUPRA UNOR MATERIALE ȘI STRUCTURI SEMICONDUCTOARE FUNCȚIONALE CU DIMENSIONALITATE REDUSĂ PE BAZĂ DE COMPUȘI MULTICOMPOZIȚIONALI

Îndrumător științific,
Prof. Dr. Habil. Liviu Leontie

Doctorand,
Timofti (căs. Șușu) Oana

Iași, 2019



Investește în oameni! Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013 Axa prioritară 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere” Domeniul major de intervenție 1.5 „Programe doctorale și post-doctorale în sprijinul cercetării” Titlul proiectului: „Prin burse doctorale spre o nouă generație de cercetători de elită”

Contract POSDRU/187/1.5/S/155397

**Această lucrare a fost realizată cu susținerea Fondului Social European din România,
sub responsabilitatea Autorității Manageriale pentru Dezvoltarea Programului
Sectorial Operațional pentru Dezvoltarea Resurselor Umane, 2007–2013**

Mulțumiri

Sincere mulțumiri adresez domnului prof. dr. habil. Liviu Leontie, conducătorul științific al tezei de doctorat, pentru susținerea și îndrumarea valoroasă în desfășurarea activităților necesare realizării și redactării tezei, cât și în toate celelalte etape specifice doctoratului.

De asemenea mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare, doamnei prof. dr. Felicia Iacomî și domnului conf. dr. George Mihail Rusu, care, pe parcursul anilor de studiu, mi-au oferit tot sprijinul pentru realizarea cercetării, bazându-mă deseori pe observațiile și sfaturile pertinente ale domniilor lor.

Mulțumesc doamnei conf. dr. Ramona Dănac de la Facultatea de Chimie din cadrul Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași pentru ajutorul acordat în experimentele de obținere și caracterizare chimică a straturilor subțiri organice, cât și pentru îndrumarea la redactarea părților specifice chimiei care fac parte din această lucrare.

Adâncă recunoștință domnului profesor Mihail Caraman, de la Facultatea de Fizică și Inginerie din cadrul Universității de Stat a Moldovei, pentru sprijinul incomensurabil în obținerea și studiul unor probe și pentru asistența științifică de o înaltă ținută profesională, care m-au ajutat să finalizez această lucrare.

Mulțumesc cercetătorilor Georgiana Bulai, Aurelian Cârlescu și Corneliu Doroftei, care mi-au oferit cu generozitate și răbdare sprijin în învățarea și aplicarea tehnicilor de studiu, utilizarea aparaturii de laborator și a programelor specifice, realizarea unora dintre probele folosite în studiu, a unor măsurători și multe sfaturi valoroase și susținere morală.

INTRODUCERE

În lucrarea de față au fost studiate trei clase distincte de materiale semiconductoare: oxidice, din grupul III – VI și organice (cu masă moleculară mică) și structuri aferente, pentru care au fost studiate proprietățile structurale, electrice, optice, de fotoluminescență și de fotosensibilitate, precum și cele de sensibilitate la gaze și vapori.

Oxidul de zinc este clasificat ca un semiconductor din grupul II–VI cu o bandă interzisă largă, cu valori semnificative ale energiei de legătură (60 meV), stabilitate termică și mecanică la temperatura camerei, proprietăți care îl fac atractiv pentru utilizări potențiale în electronică, optoelectronică, fonică și tehnologia laser. Proprietățile fizice remarcabile ale ZnO îl recomandă pentru aplicații în senzori, convertori/generatori de radiație și fotocatalizatori în generarea hidrogenului. Proprietățile sale mecanice (duritatea, rigiditatea, constanta piezoelectrică) îl recomandă pentru tehnologia materialelor ceramice, în timp ce toxicitatea redusă, biocompatibilitatea și biodegradabilitatea sa sunt atractive pentru biomedicină și sistemele ecologice.

Semiconductorii stratificați din grupul III–VI reprezintă o clasă de materiale (cvasi)bidimensionale insuficient explorate și exploatare, atât din punct de vedere al studiilor fundamentale, cât și aplicative. Având calități deosebite, între care o bandă interzisă largă și o fotosensibilitate semnificativă, aceste materiale prezintă interes pentru o serie de aplicații în electrochimie, optoelectronică, optica neliniară, ca fotodetectori flexibili, senzori/detectori de gaz multifuncționali și de înaltă performanță, fotocelule solare, ca material transparent în domeniul UV sau ca straturi tampon pentru structurile fotovoltaice etc. În prezent, sunt utilizate în special ca elemente de pasivare și ca straturi dielectrice în dispozitivele cu GaAs.

Semiconductorii organici ocupă un loc proeminent în cercetarea contemporană și constituie una dintre cele mai promițătoare direcții de cercetare în viitorul apropiat, pe măsura potențialului lor teoretic și aplicativ important, insuficient explorat. Acest domeniu a înregistrat o dezvoltare rapidă în ultimii ani, investigațiile abordând multiple aspecte, de la sinteza și creșterea materialelor (monocristale, straturi subțiri și nanostructuri), studiul proprietăților optice, de transport electronic, fotofizice și fotochimice, până la o gamă largă de aplicații tehnologice.

Materialele semiconductoare organice prezintă proprietăți fizice importante: electroluminescență semnificativă, mobilități ridicate ale purtătorilor de sarcină, bandă

interzisă în domeniul IR–vis etc., care pot fi modificate, într-o plajă largă, datorită tunabilității lor chimice. Acești compuși se caracterizează, de asemenea, printr-o mare prelucrabilitate (acoperire prin centrifugare, imprimare, evaporare) și versatilitate, fabricare și modelare facile, precum și compatibilitate cu substraturile mecanice flexibile și integrare cu diferite funcționalități fizice, chimice și biologice. Datorită acestor calități, semiconductorii organici sunt considerați o alternativă viabilă la electronica clasică, bazată pe siliciu.

Obiectivul tezei de față îl reprezintă evidențierea caracteristicilor de materiale avansate funcționale, cu aplicații în dispozitive electronice (termistori), optoelectronice și fotonice (receptori/generatori de radiații în domeniul UV–vis), senzori de gaze și vapori/umiditate, pentru cele trei clase de materiale studiate:

- semiconductori oxidici (ZnO depus pe suport amorf de cuarț și monocristalin de GaSe),
- semiconductori din grupul III–VI (Ga_2S_3) și structuri aferente ($\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$),
- semiconductori organici {compuși heterociclici cu structură 4,4'–bipiridinică și indolizinică de tip CLA și compuși p–terț–butil calix [4] arenici substituiți la rama inferioară, de tip NIC},

prin analize ale caracteristicilor structurale (difracție de radiații X–XRD), morfologice (microscopie de forță atomică–AFM), ale proprietăților de transport electronic și optice, de fotoluminescență și fotosensibilitate.

CUPRINS

Introducere	3
Capitolul 1 PREZENTARE GENERALĂ A STUDIILOR REALIZATE PÂNĂ ÎN PREZENT ÎN DOMENIUL SEMICONDUCTORILOR OXIDICI, DE TIP III – VI, ORGANICI, PRECUM ȘI AL UNOR STRUCTURI AFERENTE	8
Bibliografie	13
Capitolul 2 METODE DE OBȚINERE A UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE OXIDICE, DIN GRUPUL III – VI ȘI ORGANICE, CU DIMENSIONALITATE REDUSĂ, PRECUM ȘI A UNOR STRUCTURI AFERENTE FUNCȚIONALE	17
2.1. METODE DE DEPUNERE A STRATURILOR SUBȚIRI	17
2.2.1. Metoda evaporării termice în vid	18
2.2.2 Depunerea prin centrifugare (spin coating)	19
2.2.3 Oxidarea termică uscată	20
2.3 METODE DE OBȚINERE A MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE MONOCRISTALINE	21
2.3.2 Metode de obținere a cristalelor din topitură	21
2.3.3 Tehnica Bridgman de creștere a cristalelor	22
2.3.4 Metoda transportului chimic de vaporilor (Chemical vapour transport – CVT)	24
Bibliografie	26
Capitolul 3 METODE DE INVESTIGARE A STRATURILOR SUBȚIRI OXIDICE	28
3.1 MĂSURAREA GROSIMII STRATURILOR CU MICROSCOPUL INTERFERENȚIAL	28
3.2 ANALIZA PROBELOR PRIN METODA DIFRAȚIEI DE RADIAȚII X (X-RAY DIFFRACTION – XRD)	29
3.3 MICROSCOPIA DE FORȚĂ ATOMICĂ (ATOMIC FORCE MICROSCOPY – AFM)	30
3.4 SPECTROSCOPIA UV–VIS	31
3.5 SPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCENȚĂ	32
3.6 STUDIUL DEPENDENȚEI CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE (ÎN REGIM STATIC) DE TEMPERATURĂ	33

3.7	STUDIUL FOTOCONDUCTIVITĂȚII STRATURILOR SUBȚIRI SEMICONDUCTOARE	34
3.8	ANALIZELE TERMICE DE TERMOGRAVIMETRIE – TGA ȘI ANALIZA TERMICĂ DIFERENȚIALĂ – DTA	35
	Bibliografie	37
Capitolul 4 STUDIUL CARACTERISTICILOR STRUCTURALE ȘI FUNCȚIONALE ALE UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE STRATIFICATE DIN GRUPUL III – VI ȘI ALE UNOR STRUCTURI AFERENTE		
		39
4.2	OBȚINEREA MONOCRISTALELOR DE Ga_2S_3 ȘI A UNOR STRUCTURI PE BAZA ACESTORA	39
4.3	INVESTIGAREA MONOCRISTALELOR DE Ga_2S_3	40
	CONCLUZII	46
	Bibliografie	48
Capitolul 5 STUDIUL CARACTERISTICILOR STRUCTURALE ȘI FUNCȚIONALE ALE UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE OBȚINUTE PRIN OXIDARE TERMICĂ PE SUPORT AMORF ȘI MONOCRISTALIN DE TIP III – VI		
		51
5.2	OBȚINEREA STRATURILOR SUBȚIRI DE OXID DE ZINC PE SUPORT AMORF ȘI MONOCRISTALIN DE TIP III – VI	51
5.2.1	Detalii experimentale	51
5.2.2	Investigarea straturilor subțiri de ZnO obținute	51
	CONCLUZII	58
	Bibliografie	60
Capitolul 6 SINTEZA, PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI CARACTERIZĂRILE STRUCTURALE ALE UNOR COMPUȘI ORGANICI POLICICLICI (SERIILE CLA ȘI NIC). STUDIUL MECANISMULUI DE CONDUȚIE ELECTRICĂ A COMPUȘILOR ORGANICI POLICICLICI (SERIILE CLA ȘI NIC) ÎN STRATURI SUBȚIRI		
		63
6.2	CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI DE TIP CLA	63
6.2.1	Obținerea straturilor subțiri de compuși de tip CLA	63
6.2.2	Analiza structurală și morfologică a straturilor subțiri de compuși CLA	63
6.3	STUDIUL SPECTRELOR DE ABSORBȚIE OPTICĂ ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI DE TIP CLA	67
6.4	STUDIUL MECANISMULUI DE CONDUȚIE ELECTRICĂ A STRATURILOR	

SUBȚIRI DE COMPUȘI HETEROCICLICI CU STRUCTURĂ 4,4'- BIPIRIDINICĂ ȘI INDOLIZINICĂ DE TIP CLA	69
6.6 CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A COMPUȘILOR p-TERT-BUTIL CALIX [4] ARENICI SUBSTITUIȚI LA RAMA INFERIOARĂ, DE TIP NIC	75
6.6.1 Obținerea straturilor subțiri de compuși NIC	75
6.6.2 Analiza structurală și morfologică a straturilor subțiri de compuși NIC	76
6.7 STUDIUL SPECTRELOR DE ABSORBȚIE OPTICĂ ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI NIC	78
6.8 STUDIUL MECANISMULUI DE CONDUȚIE ELECTRICĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI p-TERT-BUTIL CALIX [4] ARENICI SUBSTITUIȚI LA RAMA INFERIOARĂ, DE TIP NIC	80
6.9 IDENTIFICAREA UNOR DOMENII DE APLICABILITATE A COMPUȘILOR ORGANICI DE TIP CLA ȘI NIC	87
CONCLUZII	89
Bibliografie	90
CONCLUZII GENERALE	93
Lista publicațiilor și lista participărilor la manifestări științifice	95

CAPITOLUL 1

PREZENTARE GENERALĂ A STUDIILOR REALIZATE PÂNĂ ÎN PREZENT ÎN DOMENIUL SEMICONDUCTORILOR OXIDICI, DE TIP III – VI, ORGANICI, PRECUM ȘI AL UNOR STRUCTURI AFERENTE

1.1 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL SEMICONDUCTORILOR PE BAZĂ DE OXID DE ZINC

Utilizarea tehnologică a semiconductoarelor oxidice a condus, în ultimele decenii, la o dezvoltare substanțială a electronicii, precum și la apariția unor noi domenii de studiu fundamental (fotonica, optica neliniară) [1–3] și aplicativ (senzori de gaz, dispozitive fotonice, optoelectronice, în radiocomunicații etc.) [1–5].

Senzorii de radiații UVB (radiații UV active la nivel biologic) pe bază de materiale semiconductoare oxidice își pot găsi aplicații în protecția vegetației, a rezervoarelor de apă, precum și în dispozitive medicale pentru protecția sănătății umane [1]. Sub formă de heterojuncțiuni cu materiale stratificate de tip III–VI (Bi_2O_3 , ZnO , In_2O_3)/(GaSe , InSe), se obțin structuri ce prezintă o fotosensibilitate importantă în intervalul spectral 1,5–4,0 eV [2, 5–7]. De exemplu, heterojuncțiunile $\text{ZnO}/\text{GaS}(\text{Cu})$ demonstrează o fotosensibilitate remarcabilă în intervalul spectral 250–700 nm (aproximativ 2–4 eV) [2]. Oxizii metalici sunt de asemenea bine cunoscuți pentru sensibilitatea la ambientul gazos, fiind pe larg utilizați în fabricarea senzorilor de gaz comerciali [4]. Oxizii (în particular In_2O_3 și Ga_2O_3) sunt cunoscuți pentru proprietățile de adsorbție a gazelor [4, 8], inclusiv la temperaturi ridicate (500–600 °C).

Oxidul de zinc este un semiconductor din grupul II–VI, cu bandă interzisă largă. Banda interzisă directă a straturilor subțiri de ZnO , la temperatura camerei, depinde puternic de tehnologia de preparare și de structura cristalină a probelor, acoperind un interval de energie larg, între 3,25 și 4,06 eV [9–13]. Tratamentul termic al straturilor de ZnO la temperaturi de până la 670 K, într-o atmosferă de O_2 și doparea lor cu elemente din grupa I (Li, Na) au ca rezultat diminuarea conductivității lor electrice cu mai mult de 4 ordine de mărime [14, 15]. Doparea straturilor de ZnO cu Al, în concentrații mici, conduce la creșterea conductivității electrice până la câteva unități de $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ și la o transparență optică îmbunătățită în regiunea UV–Vis, împreună cu un prag de absorbție la 300 nm și mai puțin

[16–19]. Aceste caracteristici, împreună cu faptul că este un material având costuri relativ scăzute, determină o gamă largă de aplicații ale straturilor subțiri de ZnO în dispozitive optoelectronice, senzori de gaz, fotocataliză și, în special, ca oxid conductor transparent (TCO) în celulele fotovoltaice organice, îmbunătățindu-le stabilitatea [19–24]. Conducția nativă a oxidului de zinc, datorită vacanțelor de oxigen sau a zincului interstițial, este de tip *n*. Acest semiconductor are câteva proprietăți remarcabile, incluzând, pe lângă o bună transparență, o mobilitate ridicată a electronilor (reprezentant tipic al familiei materialelor TCO) și o luminescență puternică la temperatura camerei, favorabile diverselor aplicații emergente: electrozi transparenți pentru afișaj pe bază de cristale lichide, ferestre de economisire a energiei sau a căldurii și în electronică ca tranzistori cu straturi subțiri și fotodiode [25]. Dopajul controlabil de tip *n* este ușor de realizat prin substituirea zincului cu elemente din grupa a III-a, cum ar fi Al, Ga, In sau prin substituirea oxigenului cu elemente din grupa a VII-a, precum Cl sau I [26]. Limitările actuale ale aplicațiilor electronice și optoelectronice sunt determinate și de nivelurile de dopare realizabile ale ZnO, care de obicei necesită joncțiuni de tip *n* sau de tip *p*. Elementele de dopare de tip *p* cunoscute includ elemente din grupa I (Li, Na, K), a V-a (N, P și As), precum și Cu și Ag. Cu toate acestea, mulți dintre dopanții utilizați formează niveluri acceptoare adânci și nu produc o conducție de tip *p* semnificativă la temperatura camerei [25]. Mobilitatea electronică a ZnO variază puternic cu temperatura și are un maxim de $\sim 2000 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$ la 80 K [27]. Datele privind mobilitatea golurilor sunt relativ puține, cu valori cuprinse între 5 și $30 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$ [28]. Discurile din ZnO, utilizate în aplicații de varistor, sunt materiale active în majoritatea descărcătoarelor de supratensiune [29, 30].

1.2 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL SEMICONDUCTORILOR DE TIP III–VI

Compușii din grupul III–VI constituie o clasă relativ nouă și interesantă de materiale stratificate 2D, care posedă multe proprietăți atractive, neîntâlnite în familia dicalcogenidelor de tranziție. Proprietățile și aplicațiile materialelor sunt determinate în principal de structurile lor cristaline și electronice.

Structura materialelor din grupul III–VI se caracterizează prin împachetări stratificate elementare de tip Calcogen – Metal – Metal – Calcogen (menținute prin legături predominant covalente), între care se exercită legături comparativ slabe, de tip Van der Waals [2, 5, 6]. Aceasta favorizează despicarea (clivajul) lor în plăci netede la nivel monoatomic, precum și

dopajul facil cu diferite impurități [31–34]. Materialele de tip III–VI sunt cvasibidimensionale (straturi 2D) și pot fi clasificate, potrivit stoichiometriei, în două categorii principale: $A^{III}B^{VI}$ și $A^{III}_2B^{VI}_3$, unde A reprezintă un metal de tranziție din grupa III (Ga, In etc.), iar B este un calcogen (S, Se, Te). Structurile stratificate de tip $A^{III}B^{VI}$ prezintă patru faze, β , ε , γ și δ , fiecare formându-se în condiții diferite de temperatură. Mult mai intens studiat este grupul $A^{III}_2B^{VI}_3$, cu cinci modificări structurale, β , ε , γ , δ și κ , dependente de asemenea de condițiile de temperatură. Toate formele cristaline menționate au la bază o structură tetraedrică [35–37]. În cazul In_2Se_3 , dintre cele cinci faze, γ – și δ – In_2Se_3 prezintă o structură de tip wurtzit distorsionată, respectiv structură monoclinică [36], iar fazele α , β și faza κ , descoperită recent, sunt structuri stratificate, formate prin introducerea unui plan cationic de vacanțe la fiecare trei straturi de-a lungul direcției ab , toate aceste modificări depinzând de temperatură [35, 38]. Întrucât energia asociată forțelor van der Waals (40–70 meV) este mult mai mică decât energia asociată legăturii covalente (200 – 6000 meV), este posibilă obținerea unei heterostructuri epitaxiale, chiar dacă defectele de rețea introduc diferențe semnificative între materiale [39].

Printr-o sinteză controlată se pot obține proprietăți electronice și optoelectronice superioare ale materialelor de tip III–VI stratificate, bidimensionale. În vederea integrării dispozitivelor electronice și optoelectronice, ceea ce necesită regiuni semnificative cu structură uniformă, cu un control precis al cristalizării, grosimii, poziției și orientării, se impun studii de epitaxie van der Waals și aplicarea unor tratamente de suprafață pentru controlul nucleației [35, 39, 40]. De exemplu, împreună cu epitaxia van der Waals, au fost utilizate gravarea cu oxigen în plasmă și așa-numita „microintaglio” (micro-sculptura) pentru a defini în mod eficient locurile de nucleație ale nanostraturilor de GaSe și In_2Se_3 pe mica [35–39]. Prin microsculptură, s-au obținut monocristale cu suprafețe mari, bidimensionale de Bi_2Se_3 , izolator topologic (topological insulator – TI) cu o mobilitate Hall record de $\sim 1750 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ la temperatura camerei [40].

Izolatorii topologici reprezintă o nouă fază a substanței, anunțată recent de fizica teoretică, în care materialele sunt izolatori electrici în interior și conductori de-a lungul marginilor [41]. In_2Se_3 , un alt calcogenid tipic intens studiat, a fost recent sintetizat sub formă de fulgi cu dimensiuni de ordin atomic. Tranzistorii pe bază de cristalele 2D de In_2Se_3 au demonstrat o fotosensibilitate importantă, fiind considerați candidați promițători pentru optoelectronica de înaltă performanță [40].

Datorită structurii lor specifice, cvasibidimensionale, materialele de tip III–VI prezintă o anizotropie marcantă a proprietăților mecanice, facilitând intercalarea de impurități în spațiul dintre împachetările elementare de tip III–VI. În acest mod se pot obține modificări importante ale concentrației purtătorilor de sarcină și ale spectrului nivelurilor impuritate localizate, precum și o modificare substanțială a parametrilor fundamentali ai materialului de bază [2, 5, 6]. Proprietatea de a forma cu ușurință straturi de oxizi proprii (care prezintă conductivitate electrică și transparență optică ridicate pe un interval spectral larg), adeziunea facilă și a altor tipuri de oxizi, ca și posibilitatea de intercalare a diferitelor tipuri de ioni atomici sau moleculari, conduc la obținerea unor noi materiale compozite nanodimensionale și a unor structuri perfect ordonate, cu suprafețe netede la nivel atomic și proprietăți anizotrope controlabile, cu aplicații posibile în tehnologia dispozitivelor optoelectronice și a senzorilor de gaz [31, 32]. Conversia semnalului luminos în semnal electric se bazează pe o tehnologie cu impact semnificativ asupra vieții de zi cu zi. În ultimii ani, materialele cu straturi 2D au apărut și s-au dezvoltat rapid pentru aplicații în dispozitive optoelectronice de ultimă generație, flexibile [35]. În scopul obținerii de structuri cu fotosensibilitate în bandă largă, au fost investigate heterojuncțiunile III–VI (InSe, GaSe)/oxid propriu (In₂O₃, Ga₂O₃). Fotosensibilitatea heterostructurilor pe bază de compuși III–VI este determinată, în principal, de caracteristicile stărilor energetice de la interfață. O atenție specială a fost acordată structurilor III–VI/oxid propriu, obținute prin oxidare termică uscată [33, 34].

Metodele clasice de obținere a monocristalelor de tip III–VI, tehnica Bridgman – Stockbarger, depunerea chimică din vapori (Chemical vapor deposition –CVD) ș.a., completate cu metodele de sinteză controlată, pasivarea chimică și încapsularea materialelor de tip III–VI în straturi 2D, pot îmbunătăți în continuare mobilitatea purtătorilor de sarcină. Combinarea sintezei în fază de vapori cu integrarea dispozitivului poate reprezenta un progres important în viitor. Studiul proprietăților funcționale ale materialelor stratificate din grupul III–VI, sub formă de straturi 2D, constituie un domeniu de cercetare interesant și vast, ce se extinde și la aplicații practice.

1.3 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR ÎN DOMENIUL SEMICONDUCTORILOR ORGANICI

Semiconductorii organici sunt compuși organici care prezintă conductivități electrice specifice materialelor semiconductoare, cuprinse între aproximativ 10^{-9} și 10^3 S·cm⁻¹ [55]. În ultimele decenii, ei au fost supuși unui număr important de investigații, atât datorită interesului academic, cât și din perspectiva aplicațiilor tehnologice [56–58]. Semiconductorii

organici prezintă în mod obișnuit sisteme de electroni π care pot fi modificate prin substituție chimică („inginerie moleculară”), ceea ce îi face foarte versatili. De aceea există o mare varietate de astfel de materiale organice, cu o gamă diversă de caracteristici [59].

Proprietățile fizice specifice (electroluminescență semnificativă, mobilități mari ale purtătorilor de sarcină, lărgimi ale benzilor interzise în domeniul IR–vis), sunt foarte atractive pentru tehnologia dispozitivelor electronice: tranzistori, diode emițătoare de lumină, celule solare, lasere, comutatori electronici [60–63], precum și pentru alte aplicații tehnologice, cum ar fi senzori optici de pH, catalizatori heterogeni, membrane de separare a gazelor, fotoreceptori pentru imprimarea laser etc. [64, 65]. Semiconductorii organici combină proprietățile electronice semiconductoare cu noile calități ale materialelor plastice, modelarea ușoară și costurile scăzute de fabricație. Datorită proprietăților lor unice, semiconductorii organici reprezintă în mod evident o alternativă la semiconductorii anorganici convenționali utilizați în electronica contemporană [65, 66].

Sub formă de straturi subțiri, cu proprietăți și ordine structurală controlate, semiconductorii organici se pretează într-o măsură mai accentuată la aplicațiile electronice în comparație cu monocristalele organice, care prezintă proprietăți mecanice slabe [67]. Studiul transportului de sarcină în semiconductorii organici este de o importanță deosebită, întrucât oferă informații despre mecanismele ce stau la baza acestuia, înțelegerea lor fiind capitală pentru largi aplicații tehnologice, așa cum a fost raportat de un număr semnificativ de autori [68]. Au fost realizate numeroase studii pe diferite clase de materiale organice, care prezintă proprietăți semiconductoare: derivați de acid p-aminobenzoic, materiale compozite cu polisulfone aromatice, ilide disubstituite de carbanion piridazinium, etc. [68, 69]. Utilizarea semiconductorilor organici în tranzistorii organici cu efect de câmp a fost investigată pe larg datorită numeroaselor lor avantaje potențiale, inclusiv eficiența costurilor, fabricarea pe scară largă, prelucrabilitatea umedă și compatibilitatea mecanică cu substraturile flexibile [70].

Prepararea și studiul semiconductorilor organici, în particular melanina, dopați cu concentrații relativ mici de ioni metalici, pentru a le crește conductivitatea, au condus la dezvoltarea unor compuși organici cu rezistență la sollicitările termice și de mediu, ceea ce reprezintă una dintre provocările majore din domeniu [70].

Practic, semiconductorii organici sunt mai ușori, mai flexibili și mai puțin costisitori decât conductorii anorganici. Aceste calități îi recomandă ca o alternativă dezirabilă în multe aplicații. De asemenea, creează posibilitatea unor noi aplicații care ar fi imposibil de utilizat cu ajutorul cuprului sau siliciului. Componentele electronice nu includ doar semiconductorii

organici, ci și dielectrice organici, conductori și emițători de lumină. Astfel de materiale funcționale este de așteptat să joace un rol revoluționar în electronica de generație următoare [70].

Bibliografie

- [1] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer, Berlin, 2007.
- [2] L. Leontie, M. Caraman, I. Evtodiev, E. Cuculescu, A. Mija, Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering onto p-GaSe (Cu), *Phys. Status Solidi (a)*, 205 (8) (2008), 2052–2056.
- [3] E. Damachi, Th. Dănilă, A. Tunsoiu, *Electronică Industrială*, Ed. Did. Și Ped. București, 1969
- [4] G. Korotcenkov, Ed. , Chemical Sensors: Fundamentals of Sensing materials, Vol. 1., Momentum Press, LLC, New York, 2010.
- [5] L. Leontie, I. Evtodiev, V. Nedeff, M. Stamate, and M. Caraman, Photoelectric properties of Bi₂O₃/GaSe heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 94 (7) (2009), 071903.
- [6] M. Caraman, V. Chiricenco, L. Leontie, I. I. Rusu, Photoelectrical properties of layered GaS single crystals and related structures, *Mater. Res. Bull.* 43 (12) (2008), 3195–3201.
- [7] E. Cuculescu, I. Evtodiev, I. Caraman, L. Leontie, V. Nedeff, D. I. Rusu, Transport and generation–recombination mechanisms of nonequilibrium charge carriers in ZnO/In₂O₃/InSe: Cd heterojunctions, *Thin Solid Films* 519 (21) (2011) 7356–7359.
- [8] Z. X. Cheng, X. H. Ren, J. Q. Xu, and Q. Y. Pan, Mesoporous In₂O₃: Effect of Material Structure on the Gas Sensing, *J. Nanomater.* 2011 (2011), 654715, doi: 10.1155/2011/654715.
- [9] I. Caraman, L. Dmitroglou, I. Evtodiev, L. Leontie, D. Untila, S. Hamzaoui, M. Zerdali, O. Șușu, G. Bulai, S. Gurlui, Optical properties of ZnO thin films obtained by heat treatment of Zn thin films on amorphous SiO₂ substrates and single crystalline GaSe lamellas, *Thin Solid Films* (2016),
- [10] K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, K. Sankaranarayanan, P. Misra, L.M. Kukreja, Development of a novel high optical quality ZnO thin films by PLD for III–V opto–electronic devices, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 103–108.
- [11] S. T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, S.J. Chua, Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal–organic chemical–vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 013505.
- [12] M. Suche, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6562–6566.
- [13] C. Besleaga, G.E. Stan, A.C. Galca, L. Ion, S. Antohe, Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF–magnetron sputtering on glass substrate, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8819–8824.
- [14] O. Schmidt, A. Geis, P. Kiesel, C.G. Van de Walle, N.M. Johnson, A. Bakin, A. Waag, G.H. Döhler, Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface, *Superlattice. Microst.* 39 (2006) 8–16.

- [15] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5594–5597.
- [16] C. Besleaga, L. Ion, S. Antohe, AZO thin films synthesized by RF–magnetron sputtering: the role of deposition power, *Romanian Rep. Phys.* 66 (2014) 993–1001.
- [17] S. J. Ikhmayies, N. M. Abu El–Haija, R. N. Ahmad–Bitar, Electrical and optical properties of ZnO: Al thin films prepared by the spray pyrolysis technique, *Phys. Scripta* 81 (2010) 015703.
- [18] K. Bouzid, A. Djelloul, N. Bouzid, J. Bougdira, Electrical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Phys. Status Solidi A* 206 (2009) 106–115.
- [19] M. Girtan, A. Vlad, R. Mallet, M. A. Bodea, J. D. Pedarnig, A. Stanculescu, D. Mardare, L. Leontie, S. Antohe, On the properties of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on plastic substrates from ceramic targets, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 306–313.
- [20] B. Joseph, K. G. Gopchandran, P. K. Manoj, P. Koshy, V. K. Vaidyan, Optical and electrical properties of zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, *Bull. Mater. Sci.* 22 (1999) 921–926.
- [21] C. Besleaga, L. Ion, V. Ghenescu, G. Socol, A. Radu, I. Arghir, C. Florica, S. Antohe, Transparent indium zinc oxide thin films used in photovoltaic cells based on polymer blends, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6803–6806.
- [22] X. W. Sun, H. S. Kwok, Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 408–411.
- [23] L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu, L. X. Fan, Field emission property improvement of ZnO nanowires coated with amorphous carbon and carbon nitride films, *Nanotechnology* 16 (2005) 985–989.
- [24] Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.–Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [25] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98, 041301, 2005
- [26] H. Katoa, M. Sanoa, K. Miyamotoa, T. Yao, Growth and characterization of Ga–doped ZnO layers on a–plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy
- [27] P. Wagner, R. Helbig, Halleffekt und anisotropie der beweglichkeit der elektronen in ZnO, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Volume 35, Issue 3, 1974, Pages 327–335
- [28] Y. R. Ryu, T. S. Lee, Properties of arsenic–doped p–type ZnO grown by hybrid beam deposition
- [29] R. Smeets, L. V.D. Sluis, M. Kapetanovic, D. F. Peelo, A. Janssen, *Switching in Electrical Transmission and Distribution Systems*, John Wiley & Sons, 2014. p. 316.
- [30] M. R. Patel, *Introduction to Electrical Power and Power Electronics*, CRC Press, 2012. p. 247.
- [31] S. Evtodiev, I. Caraman, L. Dmitroglu, L. Leontie, V. Nedeff, A. Dafinei, G. Lazar, I. Evtodiev, Optical Properties of III–VI Lamellar Semiconductors Doped with Cu and Cd and of Related III–VI/Native Oxide Structures, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 6 (4) (2011), 502–513.
- [32] D. Untila, I. Caraman, I. Evtodiev, V. Cantser, N. Spalatu, L. Leontie, L. Dmitroglu, E. Luchian, Crystalline structure, surface morphology and optical properties of nanolamellar composites obtained by intercalation of InSe with Cd, *Energy Procedia* 84 (2015) 149 – 155
- [33] O. Lang, C. Pettenkofer, J. F. Sánchez–Royo, A. Segura, A. Klein, W. Jaegermann, Thin film growth and band lineup of In₂O₃ on the layered semiconductor InSe, *J. Appl. Phys.* 86 (1999), 5687–5691.

- [34] V. M. Katerynychuk, M. Z. Kovalyuk, M. V. Tovarnitsky, Photoresponse spectra of intrinsic oxide – p–InSe heterojunctions, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5 (4) (2003), 853–857.
- [35] K. Xu, L. Yin, Y. Huang, T. A. Shifa, J. Chu, F. Wang, R. Cheng, Z. Wanga, J. Hea, Synthesis, Properties and Applications of 2D Layered MIIIXVI (M = Ga, In; X = S, Se, Te) Materials, *Nanoscale*, 2016,8, 16793–16801
- [36] X. Yu, T. Hou, X. Sun, Y. Li, Atomistic structures and phase transition of In₂Se₃ nanowires studied by DFT calculations and synchrotron radiation X–ray diffraction, *Solid State Communications*, Vol. 162, 2013
- [37] J. D. Zhou, Q. S. Zeng, D. H. Lv, L. F. Sun, L. Niu, W. Fu, F. C. Liu, Z. X. Shen, C. H. Jin, Z. Liu, Controlled Synthesis of High–Quality Monolayered α –In₂Se₃ via Physical Vapor Deposition, *Nano Lett.*, 2015, 15, 6400–6405.
- [38] X. Tao, Y. Gu, Crystalline–Crystalline Phase Transformation in Two–Dimensional In₂Se₃ Thin Layers. *Nano Letters*, 2013, 13(8), 3501–3505
- [39] D. F. Liu, W. H. Zhang, D. X. Mou, J. F. He, Y. B. Ou, Q. Y. Wang, Z. Li, L. L. Wang, L. Zhao, S. L. He, Y. Y. Peng, X. Liu, C. Y. Chen, L. Yu, G. D. Liu, X. L. Dong, J. Zhang, C. T. Chen, Z. Y. Xu, J. P. Hu, X. Chen, X. C. Ma, Q. K. Xue and X. J. Zhou, Electronic origin of high–temperature superconductivity in single–layer FeSe superconductor, *Nat. Commun.*, 2012, 3, 931.
- [40] W. S. Zheng, T. Xie, Y. Zhou, Y. L. Chen, W. Jiang, S. L. Zhao, J. X. Wu, Y. M. Jing, Y. Wu, G. C. Chen, Y. F. Guo, J. B. Yin, S. Y. Huang, H. Q. Xu, Z. F. Liu, H. L. Peng, Patterning two–dimensional chalcogenide crystals of Bi₂Se₃ and In₂Se₃ and efficient photodetectors, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 6972.
- [41] Y. Ando, Topological Insulator Materials, *Journal of the Physical Society of Japan* 82 (2013) 102001
- [42] R. Banerjee Ed. *Functional Supramolecular Materials: From Surfaces to MOFs*. (Royal Society of Chemistry, Piccadilly, London, 2017)
- [43] K. Iniewski Ed. *Nanoelectronics–Nanowires, Molecular Electronics, and Nanodevices*. (McGraw Hill, New York, 2011)
- [44] T. U. Kampen, *Low Molecular Weight Organic Semiconductors*. (Wiley, Weinheim, 2010)
- [45] S. Ogawa Ed. *Organic Electronics Materials and Devices*. (Springer, Tokyo, 2015)
- [46] S. Logothetidis ed. *Handbook of Flexible Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*. (Elsevier, Amsterdam, 2015)
- [47] D. A. Bernards, R. M. Owens, G. G. Malliaras, *Organic semiconductors in sensor applications* (Springer series in material science). (Springer–Verlag, Berlin, 2008).
- [48] P. Kumar, *Organic Solar Cells: Device Physics, Processing, Degradation, and Prevention*. (CRC Press, Boca Raton, 2017)
- [49] Y. Li Ed. *Organic Optoelectronic Materials*. (Springer, Cham, 2015)
- [50] S. Schols, *Device Architecture and Materials for Organic Light–Emitting Devices: Targeting High Current Densities and Control of the Triplet Concentration*. (Springer, Dordrecht, 2011)
- [51] A. Facchetti, T. J. Marks eds. *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*. (Wiley, Chichester, 2010)
- [52] I. Kymissis, *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization*. (Springer, New York, 2009)
- [53] A. G. Lebed ed. *The physics of organic superconductors and conductors* (Springer series in materials science), Vol. 110. (Springer, Berlin, 2008)
- [54] S. S. H Sun, N. S. Sariciftei (Eds.), *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*. (CRC Press, Boca Raton, 2005)
- [55] L. K. Montgomery, *Organic Conductors*, Marcel Dekker, NewYork, 1994, p. 138ff

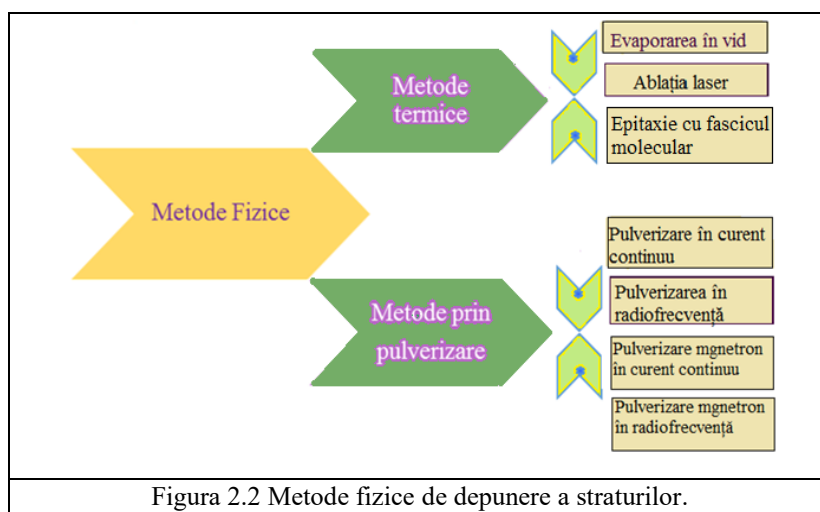
- [56] H. Kuzmany, E. M. Genies and A. Syed, in H. Kuzmany, M. Mehring and S. Roth (eds.), *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, Springer Series in Solid State Science, Vol. 63, Springer-Verlag, Berlin, 1985, p. 223.
- [57] A. Ulman, *An Introduction To Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett To Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1997, 339–402
- [58] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [59] S. Nespurek, From one-dimensional organosilicon structures to polymeric semiconductors: optical and electrical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumes 299–302, Part 2, 2002, Pages 1033–1041
- [60] H. Usui, Polymeric film deposition by ionization-assisted method for optical and optoelectronic applications, *Thin Solid Films*, Volume 365, Issue 1, 2000, Pages 22–29
- [61] S. Antohe, L. Ion, V. A. Antohe, M. Ghenescu, H. Alexandru, Defects induced by ionizing radiations in AII-BVI, polycrystalline thin films used as solar cell materials, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 9, No. 5, 2007, p. 1382 – 1394
- [62] N. L. Dmitruk, I. B. Mamontova, O. Yu. Borkovskaya, Ya. I. Vertsimakha, Influence of modified surface of GaAs on properties of heterostructures with organic semiconductors, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 384 (2002) 49
- [63] A. Bohler, P. Urbach, D. Ammermann, W. Kowalsky, Organic molecular beam deposition: technology and applications in electronics and photonics, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 51, Issues 1–3, 1998, Pages 58–65
- [64] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in Polymer Science*, Volume 27, Issue 1, 2002, Pages 135–190
- [65] S.R. Forrest, Organic-inorganic semiconductor devices and 3, 4, 9, 10 perylenetetracarboxylic dianhydride: an early history of organic electronics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 15, Number 38, 2003, S2599–S2610
- [66] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, T. Bleve-Zacheo, Organic thin film transistors: from active materials to novel applications, *Solid-State Electronics*, Volume 45, Issue 8, 2001, Pages 1479–1485
- [67] N. Karl, Charge carrier transport in organic semiconductors, *Synthetic Metals*, Volumes 133–134, 2003, Pages 649–657
- [68] L. Leontie, I. Druta, R. Danac, M. Prelipceanu, G. I. Rusu, Electrical properties of some new high resistivity organic semiconductors in thin films, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, Issue 3, 2005, Pages 175–181
- [69] G.I. Rusu, I. Caplanus, L. Leontie, A. Airinei, E. Butuc, D. Mardare, I.I. Rusu, Studies on the electronic transport properties of some aromatic polysulfones in thin films, *Acta Materialia*, Vol. 49, Issue 3, 2001, Pages 553–559
- [70] A. Dey, A. Singh, D. Das, P. K. Iyer, Organic Semiconductors: A New Future of Nanodevices and Applications, *Thin Film Structures in Energy Applications*, 97–128

CAPITOLUL 2

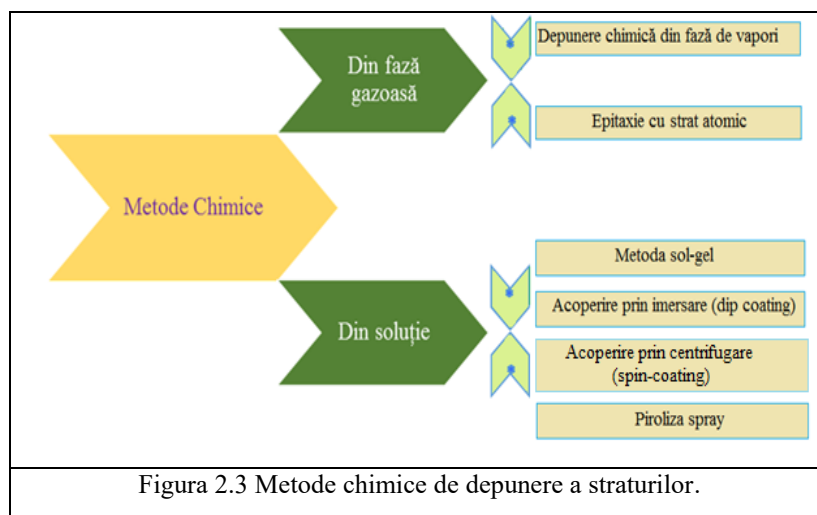
METODE DE OBTINERE A UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE OXIDICE, DIN GRUPUL III – VI ȘI ORGANICE, CU DIMENSIONALITATE REDUSĂ, PRECUM ȘI A UNOR STRUCTURI AFERENTE FUNCȚIONALE

2.1 METODE DE DEPUNERE A STRATURILOR SUBȚIRI

Principalele metode de preparare a straturilor subțiri pot fi grupate, potrivit referințelor [2–13], în metode fizice și chimice. Metodele fizice, la rândul lor, pot fi și ele clasificate în metode termice de depunere și metode de depunere prin pulverizare (figura 2.2).



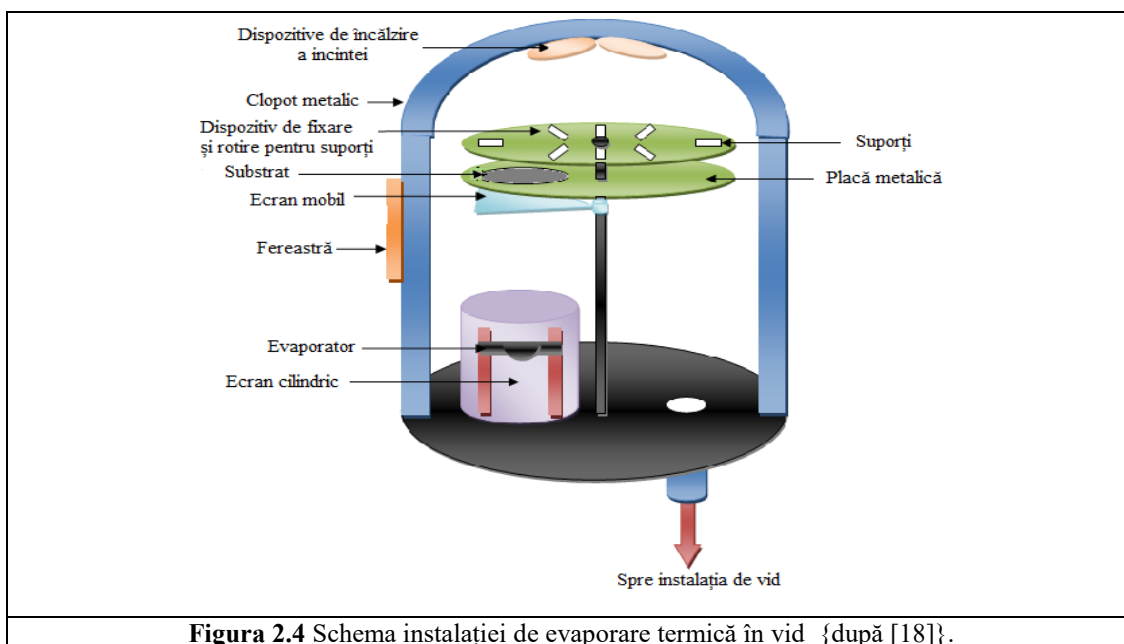
Depunerea din fază gazoasă, are loc de obicei în incinte vidate, pentru a avea controlul asupra compoziției vaporilor, astfel evitându-se impurificarea stratului rezultat. Dacă vaporii sunt creați prin mijloace fizice, fără o reacție chimică, atunci procesul este clasificat ca o depunere fizică din vapori (PVD), iar dacă materialul depus este produsul unei reacții chimice, procesul este clasificat ca depunere chimică din vapori (CVD). În ceea ce privește metodele chimice de depunere a straturilor subțiri, acestea pot pleca de la faza gazoasă sau de la cea lichidă (figura 2.3).



2.2.1. Metoda evaporării termice în vid

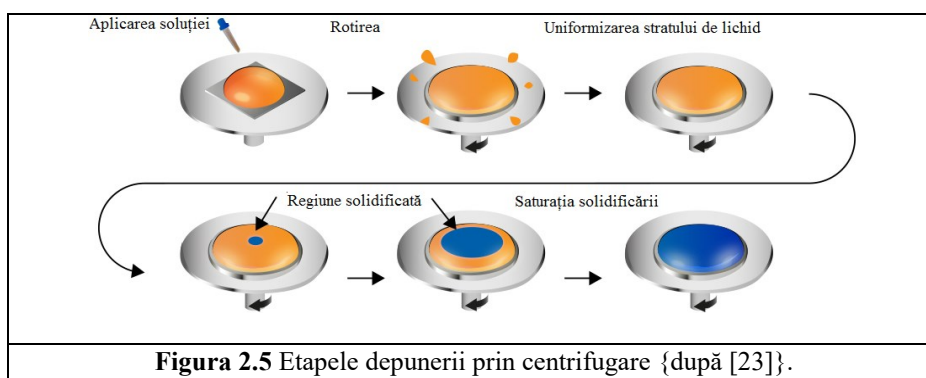
Utilizată pentru prima oară de Kundt (1888) și perfecționată după anul 1930, odată cu evoluția pompelor de vid [14], este o metodă adecvată pentru obținerea straturilor subțiri utilizate în studii ce acoperă o largă diversitate de domenii [1]: în microelectronică, pentru obținerea straturilor subțiri conductoare (pentru rezistori), dielectrice (pentru condensatori), pentru dispozitive active (diode, tranzistori, etc), supraconductori ș.a. Materialele amorfe, cele policristaline, sau materialele oxidice, utilizate în cercetări fundamentale și aplicative în sensoristică, conversia energiei solare etc., se pot obține de asemenea prin evaporare termică [15, 16, 17]. Metoda constă în topirea sau fierberea materialului de depus (dacă acesta nu sublimază), într-o incintă vidată, urmată, când se ajunge la o densitate constantă de vapori, de condensarea acestora pe substratul ales. Pentru ca straturile obținute să fie de calitate, trebuie ca în incintă să se realizeze un vid înalt, astfel ca atomii vaporilor obținuți să sufere un număr cât mai mic de coliziuni cu cei ai gazelor reziduale [1, 16].

Configurația experimentală cuprinde în general, o incintă de evaporare cu un dispozitiv de evaporare care poate avea diverse forme (spirale, bare paralele, creuzete, etc.), realizate din materiale alese în funcție de caracteristicile fizico-chimice, care trebuie să fie compatibile cu substanța de evaporat [1, 14]. Dispozitivele de încălzire pot fi directe (cu evaporatoare) sau indirecte (cu dispozitive rezistive, inductive, cu fascicul de electroni sau de ioni, laser etc.) [14]. Incinta de evaporare este cuplată la o instalație de vid înalt (figura 2.4).



2.2.2 Depunerea prin centrifugare (spin coating)

Tehnica spin coating este una dintre cele mai des utilizate pentru depunerea din soluție a straturilor subțiri de naturi diverse, inclusiv organică. O cantitate de soluție este plasată pe un substrat care va fi rotit cu viteză mare, astfel că sub acțiunea forței centrifuge, soluția se va răspândi pe suprafața substratului. Se pot aplica în mod repetat mici cantități de soluție și se menține rotația până când se obține stratul de grosime dorită. Solventul utilizat trebuie să fie ușor volatil [19]. Grosimea stratului poate fi ajustată variind turația, timpul de rotație și concentrația soluției folosite, însă după un timp mai îndelungat de centrifugare, ea rămâne constantă. Aplicarea fluidului pe substrat se face cu o seringă sau prin pulverizare [20, 21]. În cazul depunerii de substanță organică, trebuie avută în vedere compatibilitatea substratului cu cea a materialului depus, dar și a solventului cu materialul. În figura 2.5 sunt prezentate etapele depunerii prin centrifugare. Pentru cele mai multe materiale, grosimea stratului final va fi invers proporțională cu viteza de centrifugare și cu timpul de rotație [22].



2.2.3 Oxidarea termică uscată

Oxidarea este procesul chimic prin care un atom sau un ion își crește, respectiv își micșorează valența pozitivă, respectiv negativă, prin pierderea unui număr de electroni. Agenții oxidanți (în prezența cărora poate avea loc oxidarea) pot fi reprezentați de oxigen, apă, ozon, dioxid de carbon, acid azotic etc.

Există mai multe tehnici de obținere a oxidului [24]:

- oxidarea termică în prezența oxigenului, numită oxidare uscată,
- oxidarea termică în prezența oxigenului și a vaporilor de apă, numită oxidare umedă,
- oxidarea termică doar în prezența vaporilor de apă, numită oxidare în vapori,
- oxidarea pe cale electrochimică, numită oxidare anodică,
- oxidarea cu ajutorul plasmei de oxigen, numită oxidare în plasmă.

Operațiunile de oxidare au loc în cuptoare în care se introduce oxigen, uscat sau umed și/sau apă, sau pur și simplu aer (în atmosferă normală). Oxidarea cu oxigen pur duce la depuneri lente de straturi de oxid de calitate, în timp ce oxidarea cu vapori de apă face ca depunerea să fie mai rapidă, dar stratul obținut să conțină defecte. Schema unei instalații de oxidare termică este prezentată în figura 2.6.

Depunerea oxizilor prin această metodă constă în oxidarea substratului într-un mediu bogat în oxigen la temperaturi de 500–1100 °C. Procesul de oxidare și de depunere a stratului de oxid are loc prin consumarea substratului (de exemplu, pentru 1 μm de strat de SiO_2 format și depus se consumă 0,45 μm de siliciu din substrat). Pe măsură ce stratul de oxid crește, procesul de oxidare devine mai lent. Modelul fenomenologic al oxidării comportă trei etape: (i) transportul agentului oxidant din gaz la interfața oxid/gaz; (ii) difuzia agentului oxidant prin stratul de oxid deja format, (iii) reacția chimică de formare a oxidului la interfață.

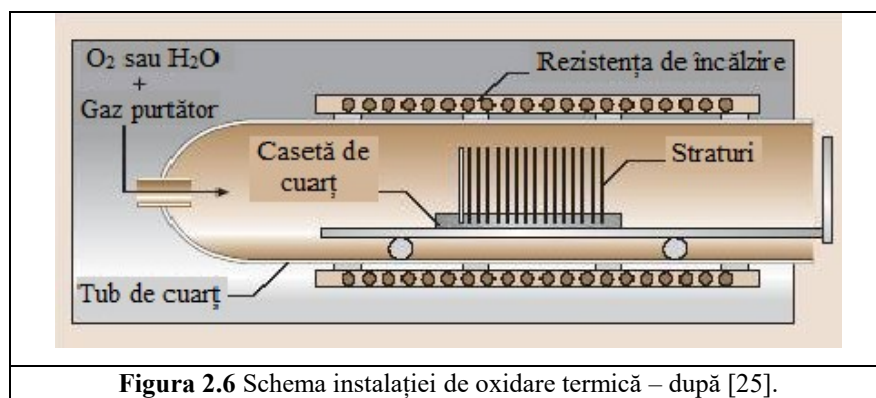


Figura 2.6 Schema instalației de oxidare termică – după [25].

2.3 METODE DE OBȚINERE A MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE MONOCRISTALINE

Cristalizarea este un fenomen de aranjare periodică a elementelor constitutive ale unui material, fenomen din care rezultă starea cristalină a solidului. Procesul de formare a unei noi faze este cauzat de un dezechilibru termodinamic ce poate fi produs de o variație de temperatură sau de concentrație în sistemul studiat [26].

2.3.2 Metode de obținere a cristalelor din topitură

Creșterea din topitură, ca fază inițială, este metoda cel mai des utilizată. Suprasaturarea în timp a acestei faze, în raport cu o componentă a cărei obținere se dorește în forma ei monocristalină, reprezintă factorul generator al transformării globale [28]. Etapele de evoluție de la topitură către starea de cristal sunt [28, 29]:

- generarea speciilor active (molecule, atomi, ioni, radicali) printr-un mecanism fizic sau chimic (topire, dizolvare, reacții chimice etc.);
- transportul speciilor generate în vecinătatea suprafeței de creștere, numită și strat de margine, aici având loc tranziția de fază;
- adsorbția / desorbția la suprafața de creștere, care depinde de natura speciilor chimice din sistem, de difuzia pe suprafață a speciilor active, de natura interacțiilor de la interfață, de fenomenele de reconstrucție superficială, de stările de suprafață etc.;
- difuzia speciilor pe suprafață;
- nucleația; se manifestă ca un fenomen de localizare ireversibilă a germenului într-o poziție bine definită a rețelei cristaline și reprezintă ansamblul proceselor de formare a unei noi faze stabile în interiorul unei faze instabile din punct de vedere termodinamic;
- creșterea cristalului, etapă în care volumul cristalului crește, conturându-se și o morfologie proprie.

Creșterea cristalelor din topitură are ca avantaje faptul că starea lichidă a substanței înainte de cristalizare oferă posibilitatea de a controla forma cristalului, orientarea acestuia, gradul de impurificare, iar aparatura este simplă și ușor manevrabilă. Dezavantajele acestei metode de creștere sunt cauzate în special de posibilitatea apariției surselor multiple de nucleație la contactul dintre substanță și creuzet, apariția bulelor de gaz în cristal și de faptul că materialele cristalului și al creuzetului au coeficienți de dilatație diferiți [27].

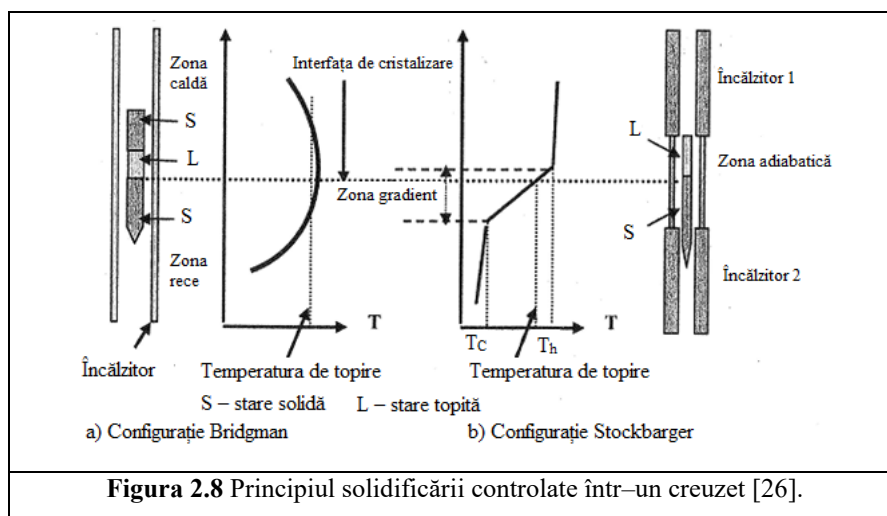
2.3.3 Tehnica Bridgman de creștere a cristalelor

Metoda Bridgman a fost utilizată prima dată de Percy Williams Bridgman și Werner Stöber în 1925 și a fost îmbunătățită în 1938 de Donald C. Stockbarger. Tehnica Bridgman este utilizată pentru obținerea unei game variate de cristale: fluoruri, semiconductori, safire, metale, etc. Poate fi utilizată în două variante: verticală, folosită în special la creșterea cristalelor metalice, sau orizontală, folosită la creșterea cristalelor din produși binari sau ternari cu o rată mare de volatilizare în faza de topitură [28].

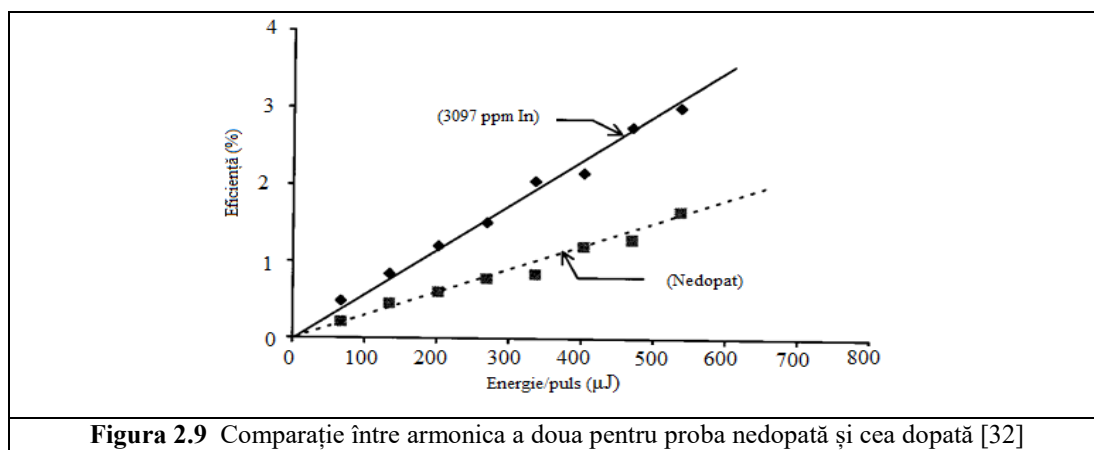
Metoda Bridgman constă în solidificarea controlată a unei topituri aflate într-un creuzet care se deplasează în interiorul unui încălzitor. Câmpul de temperatură produs de încălzitor asigură o răcire treptată a topitunii, rezultând materialul în stare cristalizată. Creuzetul se amplasează într-un sistem de încălzire, obținându-se topitura și apoi se expune în câmpul termic variabil. Suprafața care separă faza topită de cea cristalizată se numește interfață/front de cristalizare [26]. Dacă în cazul metodei Czochralski cristalul crește fără a fi în contact cu creuzetul, prin metoda Bridgman cristalul crește în contact cu pereții creuzetului. În funcție de configurația câmpului termic, obținută cu ajutorul încălzitorului, se disting mai multe variante ale acestei metode:

- ✓ Varianta Bridgman–Stockbarger, când creuzetul se mișcă în gradient de temperatură;
- ✓ Varianta Stöber când creuzetul rămâne fix și este plasat în câmp termic variabil, partea superioară fiind încălzită iar cea inferioară fiind răcită progresiv;
- ✓ Varianta Bridgman, când distribuția temperaturii este ca în figura 2.8, a [26], distribuție care nu permite ca toată substanța să fie topită în momentul începerii solidificării și nici pe parcursul solidificării. Cristalizarea începe în partea de jos a creuzetului; în orice moment există două interfețe solid–topitură, interfața de cristalizare fiind tot timpul cea inferioară. În această configurație se utilizează un singur încălzitor;
- ✓ Varianta Stockbarger, când distribuția temperaturii de-a lungul încălzitorului este ca în figura 2.8 b [26], această distribuție permițând ca substanța din creuzet să fie complet topită la începutul procesului de creștere. Pe parcursul creșterii, la baza creuzetului se află substanța cristalizată, iar la partea superioară se găsește topitura, deci există o singură interfață solid/topitură. Cristalizarea începe tot în partea inferioară a creuzetului, care se deplasează în zona cu gradient de temperatură asigurat de încălzitorul 1, după care se retrage într-o zonă cu temperatură aproximativ constantă, asigurată de încălzitorul 2 [26].

Primul studiu teoretic al interfeței de cristalizare a fost efectuat de Chang și Wilcox [30].



În ceea ce privește obținerea monocristalelor din materiale din grupul III – VI, de tipul GaSe, GaS, InSe, etc., Mooser, Bassani & Co [31] semnalau, în 1977, că aceste materiale se pot obține cu succes din topitură și din vapori, cu excepția InSe, pentru care rezultatele în vapori au fost neconcludente. Metoda Bridgman, în diverite variante (verticală, orizontală, Bridgman – Stockbarger), a fost una din metodele cu rezultate bune, obținându-se cristale de dimensiuni mari, care clivează ușor. Experimentele s-au efectuat atât cu topituri stoichiometrice, cât și nestoichiometrice. Din topituri cu raport de 55% In / 45% Se, s-au obținut prin metoda Bridgman lingouri pure monocristaline de InSe cu rețea romboedrică. S-a observat și faptul că în structurile stratificate cu legături slabe, în special în cazul GaSe și InSe, dacă topitura se obține din pudră, pot apărea erori mari în stabilirea structurii. Prin creșterea cristalelor de GaSe prin metoda Bridgman (în configurație verticală) cu încapsulare lichidă, se obțin calități net superioare pentru aplicații în conversia neliniară, coeficienții de conversie ai armonicii a doua fiind net superiori acelorai cristalelor de GaSe crescute prin metoda clasică (figura 2.9) [32]. În prezent, tehnica Bridgman se aplică și în cuptoare cu zone termice multiple plasate în câmpuri magnetice adiacente [28].



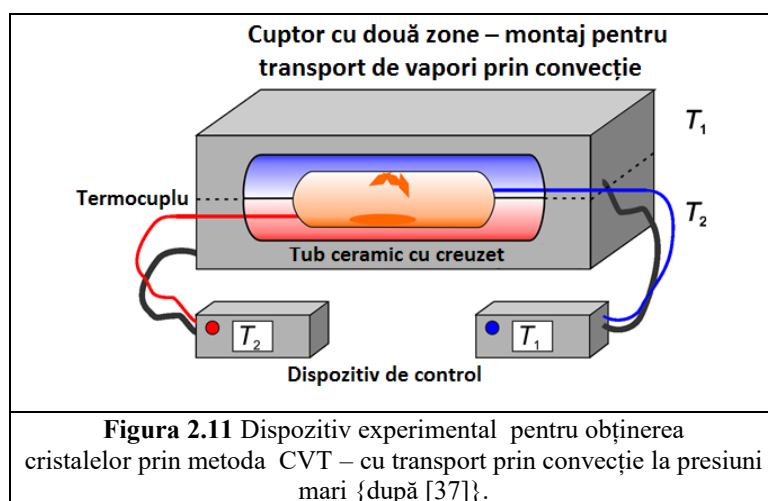
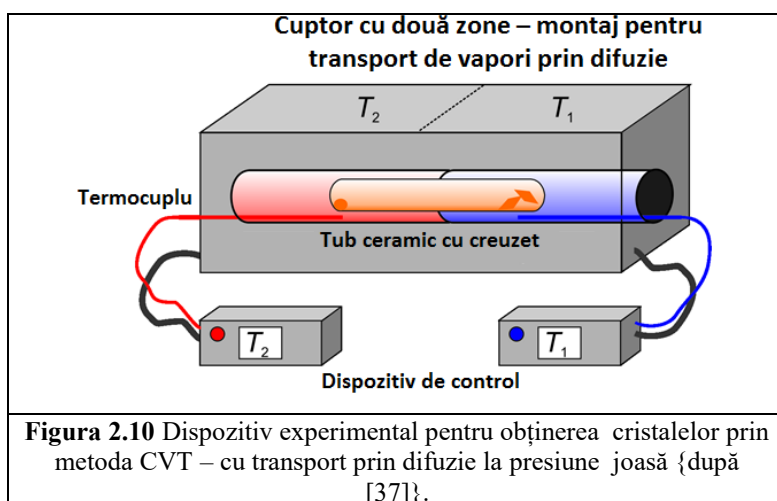
Obținerea de structuri dopate pe bază de semiconductori de tip III – VI se poate realiza chiar din faza de creștere. Practic, compușii GaSe și InSe obținuți sub formă de lingouri prin metoda Bridgman–Stockbarger, sunt dopați prin evaporare termică în vid într-un cuptor înclinat sub unghi de $20 - 30^\circ$ față de orizontală, cu două sectoare de încălzire [34].

Principalele dezavantaje ale acestei metode sunt introducerea de impurități provenite de la filament și apariția defectelor cristaline din cauza încărcării substratului cu ioni proveniți de la evaporator [1].

2.3.4 Metoda transportului chimic de vapori (Chemical vapour transport – CVT)

Transportul chimic de vapori este o metodă de creștere a cristalelor dicalcogenide în care materiile prime sunt plasate într-o fiolă cu cuarț împreună cu un agent de transport (de exemplu, iod) și încălzite într-un cuptor sub un gradient de temperatură controlat [35].

În principiu, o fază condensată, în mod tipic un solid, este volatilizată în prezența reactantului gazos (agent de transport) și depusă separat sub formă de cristal. Parametrii variabili care optimizează procesul de creștere prin CVT sunt temperatura de creștere, direcția de transport, viteza de transport a masei și energia liberă de reacție. Transportul este guvernat de două procese – convecția și difuzia [36]. Ca procedeu tehnic, transportul chimic de vapori se efectuează în tuburi cilindrice etanșe, realizate din sticlă sau cuarț de tip pyrex (figurile 2.10 și 2.11). Substanța și agentul de transport sunt sigilate sub vid. Dacă agenții de transport sunt gazoși la temperatura camerei, tubul este tratat pentru o perioadă suficientă de timp cu un gaz special și apoi este sigilat. Valorile energiei libere de reacție trebuie să fie apropiate de zero, iar constanta de echilibru trebuie să fie de aproximativ o unitate, astfel încât reacția inversă să poată avea loc, de asemenea, într-o măsură apreciabilă.



Transportul vaporilor poate avea loc prin difuzie între sursă și zonele de depunere, atunci când este utilizat un tub îngust și lung și când presiunea totală în sistem este mică (figura 2.10). Transportul are loc prin convecție la presiuni înalte în tuburi mai largi și scurte, precum și în tuburi înclinate față de orizontală (figura 2.11). Camera de cristalizare nu trebuie să fie prea mică pentru a evita intercreșterea cristalelor. Distribuția temperaturii în zona de depunere trebuie să fie uniformă, pentru a evita reapariția cristalelor în porțiunea mai caldă, în timpul experimentului [36, 37].

Avantajele transportului chimic de vapori constau în faptul că [36] temperatura de creștere este mult mai mică decât punctul de topire al materialului, cristalele materialului se dezvoltă ușor, pot fi crescute diferite forme alotropice, se poate realiza un bun control al stoichiometriei, este posibilă creșterea de straturi epitaxiale, este posibilă curățarea chimică în vapori a substratului sau a sistemului.

Limitările metodei CVT sunt determinate de faptul că [36] termodinamica și cinetica proceselor sunt complexe și deocamdată incomplet înțelese, depunerile au loc pe substrat, dar

și pe pereții containerului. Gazele reactive sunt periculoase în unele cazuri și necesită proceduri speciale de manipulare.

Bibliografie

- [1] N. Sulițanu, Fizica stării solide, Ed. Universității „A.I.Cuza”, Iași, 1997.
- [2] P.Kumar, <http://shodhganga.inflibnet.ac.in/handle/10603/9616>
- [3] D. M. Mattox, Vacuum Deposition, Reactive Evaporation, and Gas Evaporation, ASM Handbook Volume 5, Surface Engineering (ASM International), pp. 556–572, 1994.
- [4] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzier, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Self – Assembly of Tubular Fullerenes, J. Phys. Chem., vol. 99, pp. 10694–10697, July 1995.
- [5] A.Y.Cho, J.R.Arthur, Molecular beam epitaxy, Prog.Solid.State Chem.,(10)157–192, 1975.
- [6] J. Roth, Chemical sputtering, Behrish R. (ed) Sputtering by Particle Bombardment II. Topics in Applied Physics, vol 52. Springer, Berlin, 1981, 91–146
- [7] W. A. Bryant, The fundamentals of chemical vapour deposition, J. Mater. Sci., 1977, vol. 12, pp. 1285–1306
- [8] R. N. Ghoshtagore, Mechanism of CVD Thin Film SnO₂ Formation, J. Electro. Soc., 1978, 125, 110–117
- [9] T. Suntola, Atomic layer epitaxy, Thin Solid Films, vol. 216 (1), 1992, pp. 84–89
- [10] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films, J. Electro. Soc., 1966, vol. 113, pp. 86–89,
- [11] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, K. J. Ward, C. S. Ashley, Sol–Gel Thin Film Formation, J. Non–Crys. Solids, 1990, vol. 121, pp. 294–302
- [12] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, Synthesis and Characterization of (CeO₂)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}, Thin Films from Polymeric Precursors, Journal of The Electrochemical Society, 1993, vol. 140, pp. 3555–3560
- [13] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, Fundamentals of Sol–Gel Dip Coating, Thin Solid Films, 1991, vol. 201(1), p. 97–108
- [14] V. Mihai, Metode experimentale în fizica corpului solid, Ed. Univ. București, 1997.
- [15] I.Caraman, S.Evtodiev, D.Untila, L.Palachi, O.Susu, I.Evtodiev, and V.Kantser, Optical and Photoelectric Properties of Planar Structures Obtained by Thermal Annealing of Ga₂S₃ Plates in Zn Vapors, Phys. Status Solidi A, 2017, 214(12), 1700808
- [16] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/thermal-evaporation>
- [17] V. Chiricenco, M. Caraman,, L. Leontie, Study of generation–recombination processes of nonequilibrium charge carriers in single crystalline thin GaSe(Cu) films, Journal of Optoelectro and Advanced Materials Vol. 8, No. 1, February 2006, p. 112 – 118.
- [18] <http://www.ece.utep.edu/research/cdte/Fabrication/pictures/therm.htm>
- [19] <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>

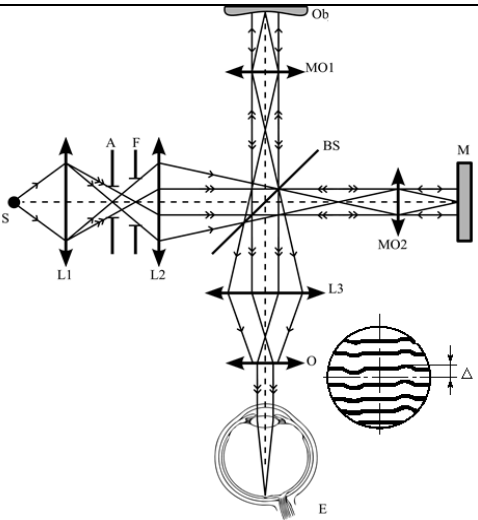
- [20] C.Reese, M.Roberts, M.Ling, Z.Bao, Organic thin film transistors, Elsev.–Mat.today, 7 (8), 20, 2004
- [21] <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>
- [22] <http://www.brewerscience.com/spin-coating-theory>
- [23] <https://www.spincoating.com/en/featured-items/how-to-do-a-sol-gel-coating-using-spin-coating-technique/205/>
- [24] I. D. Oltean, Tehnologie electronică. Tehnologia dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate, Ed. Matrix Rom, București, 2004
- [25] <https://deacademic.com/dic.nsf/dewiki/2604526>
- [26] I. Nicoară, D. Nicoară, Cristale artificiale obținute prin metoda Bridgman și EFG, Editura Universității de Vest, Timișoara, 2008.
- [27] C. Berbecaru, A. Horia, Metode experimentale în știința materialelor–creșterea cristalelor, Editura Universității din București, 2008.
- [28] M. F. Lăzărescu, Ș. A. Manea, V. Lăzărescu, Materiale semiconductoare monocristaline, Editura ICPE, București, 2000.
- [29] A.W.Vere, Crystal growth: principles and progress, Spring. Sc.& Bus. Med.,2013,67–112
- [30] C. E. Chang, W. R. Wilcox, Control of interface shape in the vertical Bridgman–Stockbarger technique, Jurnal of Crystal Growth, Volume 21, Issue 1, 1974, Pages 135–140.
- [31] E. Mooser, F. Bassani & Co, Preparation and crystal growth of materials with layered structures, Ed. R.M.A. Lieth, Technische Hoeschool, Eindhoven, Springer–Science,1977.
- [32] N. B. Singh, R. Narayanan, A. X. Zhao, V. Balakrishna, R. H. Hopkins, D. R. Suhre, N. C. Fernelius, F. K. Hopkins, D. E. Zelmon, Bridgman growth of GaSe crystals for nonlinear optical applications, Elsevier, Materials Science and Engineering B49 (1997) 243–246.
- [33] R. Fivaz, E. Mooser, Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures, Semiconducting Layer Structures. Physical Review, 1967, 163(3), 743–755.
- [34] V. Chiricenco, M. Caraman, Sci. An. USM. Kishinev Phys. Math. Ser. 6 (2001).
- [35] Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0002652&MSID=c0cs00126k>
- [36] <http://shinojvk.uccollege.edu.in/wp-content/uploads/sites/196/2016/11/Vapour-growth.pdf>
- [37] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, Chemical Vapor Transport Reactions–Methods, Materials, Modeling, Advanced Topics on Crystal Growth, S. Ferreira (Ed), Chap. 9, 227 – 305

CAPITOLUL 3

METODE DE INVESTIGARE A STRATURILOR SUBȚIRI OXIDICE

3.1 MĂSURAREA GROSIMII STRATURILOR CU MICROSCOPUL INTERFERENȚIAL

Una din cele mai utilizate metode de determinare a grosimilor straturilor subțiri este metoda optică bazată pe interferență, microscopul interferențial Linnik de tipul MII-4 utilizat în lucrarea de față, fiind prezentat în figura 3.1 a. Schema optică a microinterferometrului Linnik de tipul MII-4 este prezentată în figura 3.1 b.

	 BS divizor de fascicul S sursa de lumină, L1, L2, L3, lentile, A, F diafragme Ob obiectiv, O ocular, MO1, MO2 microlentile M oglindă, E ochi, Δ deplasarea franjei
Figura 3.1 a) Microscopul Linnik MII-4 [1]	Figura 3.1 b) Schema optică a microinterferometrului Linnik [2].

Microscopul poate lucra cu două filtre monocromatice, corespunzătoare lungimilor de undă $\lambda_1 = 551 \text{ nm}$ și $\lambda_2 = 475 \text{ nm}$. Relația cu ajutorul căreia se determină grosimea d a stratului subțire studiat este [5, 6]:

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\Delta}{i}, \quad (3.1)$$

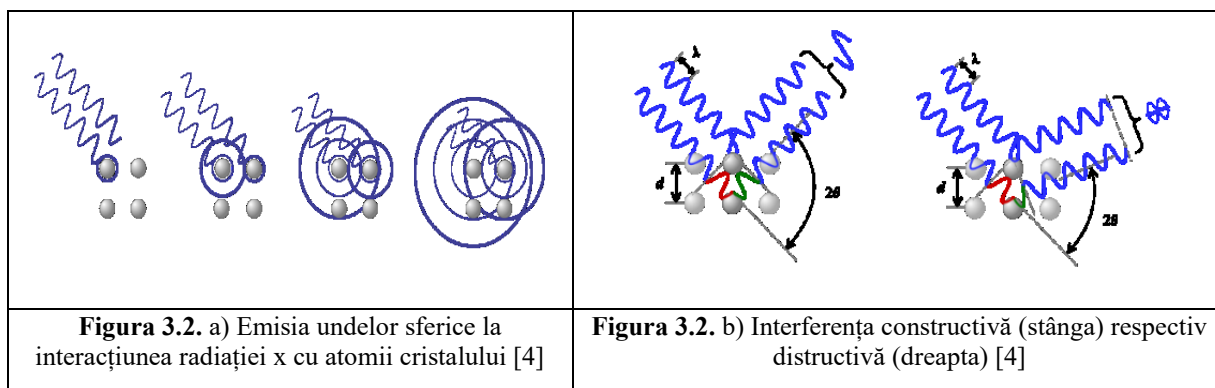
unde λ este lungimea de undă utilizată, Δ notează deplasarea franjei, iar i – interfranja. În lumină verde ($\lambda = 551 \text{ nm}$), $\lambda/2 = 0,27 \mu\text{m}$.

3.2 ANALIZA PROBELOR PRIN METODA DIFRAȚIEI DE RADIAȚII X (X-RAY DIFFRACTION – XRD)

Ca urmare a interacțiunii dintre radiația X și rețeaua cristalină, apare fenomenul de difracție atunci când structura regulată cristalină are o periodicitate de aproximativ același ordin de mărime cu lungimea de undă a radiației X incidente [3]. Atomii, care prezintă o aranjare periodică în materialul cristalin analizat, emit unde sferice atunci când fasciculul monocromatic de radiații X este focalizat pe aceștia (figura 3.2 a). Maximele de difracție vor putea fi observate atunci când are loc o interferență constructivă (figura 3.2 b), iar undele emise de toți atomii sunt în fază [3, 4]. Pentru o lungime de undă dată, comparabilă cu distanțele interatomice, direcția de difracție respectă legea lui Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda, \quad (3.2)$$

unde n este un număr întreg și reprezintă ordinul de difracție, λ este lungimea de undă a radiațiilor X, d este distanța interplanară a rețelei, iar θ este unghiul de difracție (figura 3.3).

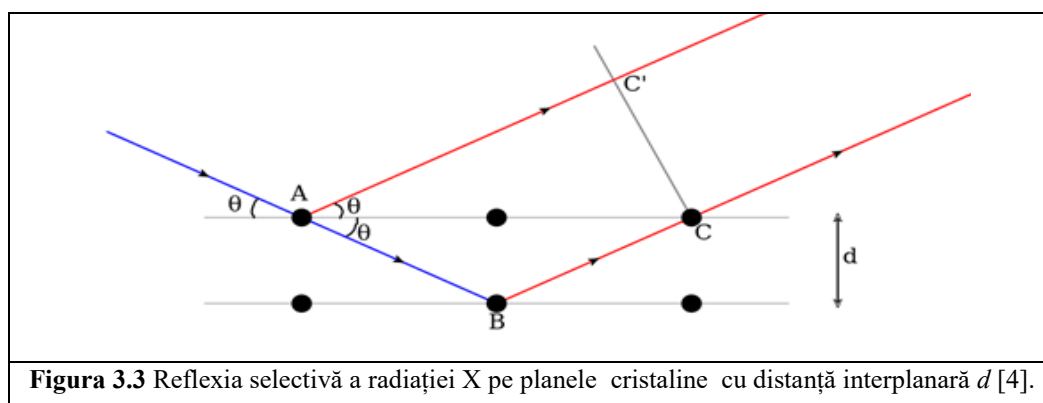


Analiza XRD este o tehnică folosită pentru a obține informații legate de structura cristalină a materialelor analizate. Se pot analiza probe sub formă de material masiv, strat

subțire sau pulbere, la temperatura camerei sau într-un interval de temperatură dat, în funcție de tipul de difractometru utilizat. Radiația provenită de la o sursă de radiații X este focalizată pe suprafața eșantionului, iar în funcție de unghiul și intensitatea radiației difractate înregistrate de detector, utilizatorul poate construi o imagine tridimensională a densității de sarcina (electroni) din interiorul probei. În marea majoritate a cazurilor sunt utilizate difractometre cu montaj Bragg–Brentano, în care tubul de radiații X este fix, iar proba și detectorul se rotesc simultan cu unghiurile θ și respectiv 2θ . Difractometrele moderne permit atât lucrul în modul $\theta - \theta$, cât și în $\theta - 2\theta$ [7].

Maximele de difracție înregistrate la diferite unghiuri 2θ depind de tipul rețelei cristaline și sunt caracterizate de indicii Miller (hkl) ai planului reflectător. Pentru aceeași structură cristalină poziția și conturul liniilor de difracție sunt influențate de prezența tensiunilor interne. Lărgimea liniei de difracție se micșorează odată cu creșterea dimensiunilor grăunților cristalini ai probei [7].

Prin această metodă de analiză se pot efectua studii referitoare la determinarea structurilor cristaline, analiza calitativă și cantitativă de fază, prezența transformărilor de fază și a tensiunilor interne, determinarea dimensiunilor cristalitelor, rafinarea celulei elementare și atribuirea grupului spațial cel mai probabil etc. [3].



3.3 MICROSCOPIA DE FORȚĂ ATOMICĂ (ATOMIC FORCE MICROSCOPY – AFM)

Microscopia de forță atomică (AFM) este o tehnică de analiză ce poate da informații legate de topografia suprafeței studiate, dar și de proprietățile mecanice ale eșantioanelor. Principiul de funcționare a microscopului de forță atomică se bazează pe interacțiunea dintre sistemul cantilever – vârf cu suprafața probei. Mișcarea cantilever-ului care scanează proba este înregistrată cu ajutorul unui sistem optic format dintr-un laser și o fotodiodă. Atunci

când cantilever-ul are o mișcare pe direcția sus-jos sau pe direcție laterală, radiația laser este deflectată în mod diferit iar fotodetectorul înregistrează această diferență [8].

Mișcarea cantilever-ului este influențată de forța de interacțiune dintre vârful utilizat (cu forma piramidală de înălțime 3–6 μm și raza între 15 și 40 nm) și atomii de la suprafața probei. Rezoluția laterală a acestui dispozitiv este scăzută (~ 30 nm), în schimb rezoluția sa verticală poate fi de până la 0,1 nm. Cele mai frecvent utilizate moduri de operare în microscopia de forță atomică sunt modul contact, modul fără contact și modul de contact intermitent (figura 3.4) [9].

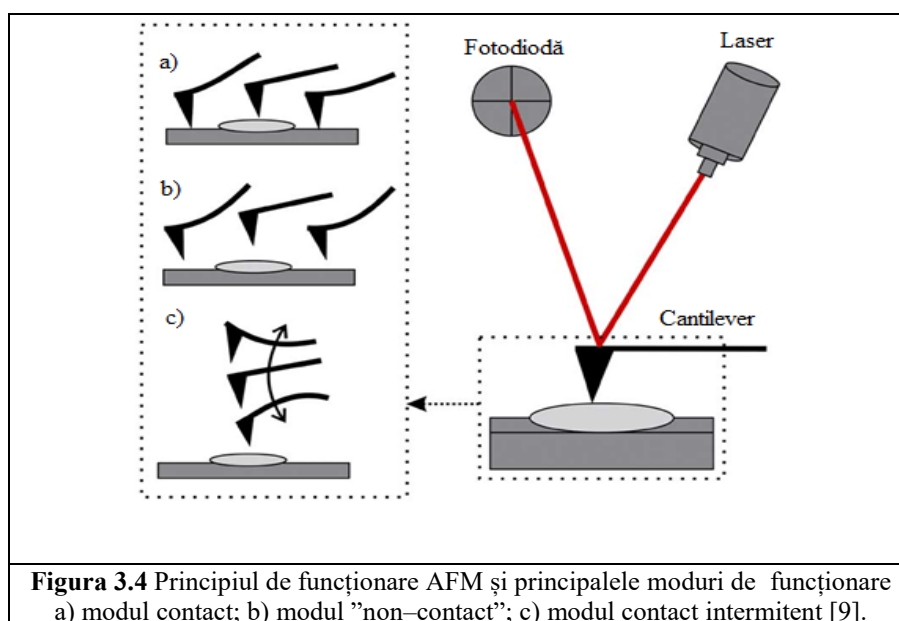


Figura 3.4 Principiul de funcționare AFM și principalele moduri de funcționare a) modul contact; b) modul "non-contact"; c) modul contact intermitent [9].

3.4 SPECTROSCOPIA UV-VIS

Spectroscopia UV-vis este una din metodele fizice moderne de studiu al structurii și proprietăților substanțelor organice și anorganice prin care este analizată radiația absorbită, reflectată, emisă sau împrăștiată de corpul studiat [10, 11]. Spectroscopia optică permite determinarea concentrațiilor substanțelor analizate și a ratelor de reacție.

În tehnologia semiconductorilor, spectroscopia UV-vis este utilizată pentru a obține informații legate de grosimea și proprietățile optice ale straturilor subțiri depuse pe diferite tipuri de substrat [12]. Prin această metodă se pot obține informații legate de parametrii optici ai probei pe domeniul spectral analizat: lărgimea benzii interzise, indicele de refracție, coeficientul de extincție. Principalele componente ale dispozitivului experimental sunt: sursa de lumină, port-eșantionul și spectrofotometrul. Prin înregistrarea spectrelor de transmisie, reflexie și absorbție se pot obține informații calitative (identificarea grupărilor funcționale,

confirmarea existenței unui compus), dar și cantitative (concentrația unei substanțe folosind legea Beer–Lambert). Lărgimea benzii interzise poate fi determinată utilizând reprezentarea Tauc [13, 14]:

$$(ah\nu)^{1/r} = f(h\nu), \quad (3.3)$$

în care r este $1/2$ în cazul tranzițiilor directe permise, $3/2$ pentru tranziții directe interzise, 2 pentru tranziții indirecte permise și 3 pentru tranziții indirecte interzise.

3.5 SPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCENȚĂ

Luminescența este fenomenul prin care o substanță transformă radiația primită (de excitare) în lumină vizibilă, la o temperatură inferioară celei de generare de lumină prin radiație termică. Dacă energia de excitare este obținută prin iradierea corpurilor cu radiații electromagnetice, atunci procesul de emisie luminoasă se numește fotoluminescență [15].

Spectroscopia de fotoluminescență este o tehnică ”non–contact” și nedistructivă, prin care se obțin informații legate de structura electronică a materialului. Radiația provenită de la un laser este focalizată pe suprafața probei unde este absorbită, iar excesul de energie este împrăștiat în material prin fotoexcitare [16]. Acest proces determină excitarea electronilor pe stări energetice permise. Când electronii revin în starea de echilibru, excesul de energie poate fi eliberat prin procese radiative (emisie de fotoni) sau neradiative. Energia radiației emise depinde de diferența de energie dintre nivelurile implicate în tranziție. Pentru detecția radiației este folosit un monocromator, iar semnalul este amplificat și transmis sistemului de achiziție. Poziția maximelor observate și forma acestora pot da informații legate de natura tranzițiilor existente și despre prezența defectelor în material [16–23]. În figura 3.5 este prezentată schema de principiu a unui fluorometru. Spectroscopia de fotoluminescență este utilizată, printre altele, în biochimie, medicină și chimie pentru analiza compușilor organici. De asemenea, a fost raportată utilizarea acesteia în diferențierea tumorilor maligne ale pielii de cele benigne [20, 21].

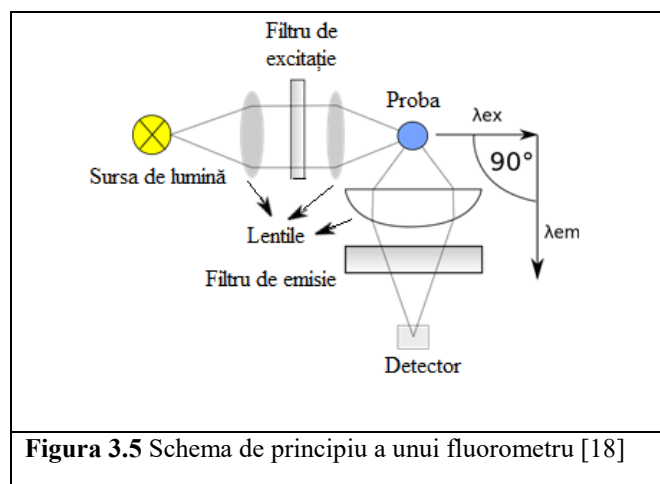


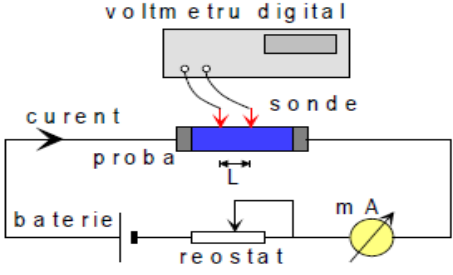
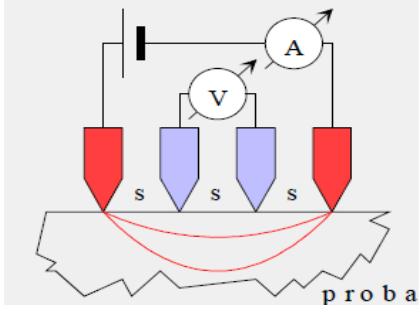
Figura 3.5 Schema de principiu a unui fluorometru [18]

3.6 STUDIUL DEPENDENȚEI CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE (ÎN REGIM STATIC) DE TEMPERATURĂ

Conductivitatea electrică caracterizează capacitatea unui material de a permite transportul purtătorilor de sarcină electrică atunci când este plasat într-un câmp electric [22, 23]. Măsurarea conductivității electrice (în regim static) a straturilor subțiri semiconductoare depinde de mai mulți parametri aflați în interdependență: dimensiunile probei, valoarea tensiunii electrice aplicate, tipul de electrozi depuși pe probă, temperatura și presiunea mediului în care se face măsurătoarea etc. [24].

Pentru a studia dependența de temperatură a conductivității electrice a straturilor subțiri, se fac măsurători directe, în curent continuu, ale rezistenței electrice, fie prin metoda celor două sonde, fie prin metoda celor patru sonde [5, 16], pentru mai multe cicluri încălzire/răcire până la o temperatură stabilă, în funcție de tipul stratului studiat. Întrucât pe straturile subțiri apare un strat de sarcină spațială care poate influența valorile obținute, metoda celor patru sonde poate conduce la erori mari [5, 16].

Schema unui dispozitiv experimental pe baza metodei celor două sonde este reprezentată în figura 3.6 a, iar pentru metoda celor patru sonde, în figura 3.6 b. Prin studiul dependenței rezistenței, respectiv a conductivității electrice de temperatură, pot fi determinate mobilitatea purtătorilor de sarcină, coeficientul de temperatură al rezistivității, tipul conducției electrice, energia de activare termică a conductivității electrice, mecanismele de conducție etc. [27, 28].

	
Figura 3.6 a) montajul experimental pentru studiul conductivității electrice prin metoda celor două sonde [26].	Figura 3.6 b) montajul experimental pentru studiul conductivității electrice prin metoda celor patru sonde [26].

3.7 STUDIUL FOTOCONDUCTIVITĂȚII STRATURILOR SUBȚIRI SEMICONDUCTOARE

Într-un strat subțire semiconductor neiluminat (la întuneric), aflat la o anumită temperatură, există o sarcină electrică de echilibru formată din electroni și goluri, care au anumite concentrații n_0 , respectiv p_0 , acestea determinând conductivitatea semiconductorului la întuneric [28]:

$$\sigma_0 = e (\mu_n n_0 + \mu_p p_0), \quad (3.9)$$

unde μ_n și μ_p sunt mobilitățile electronilor, respectiv golurilor.

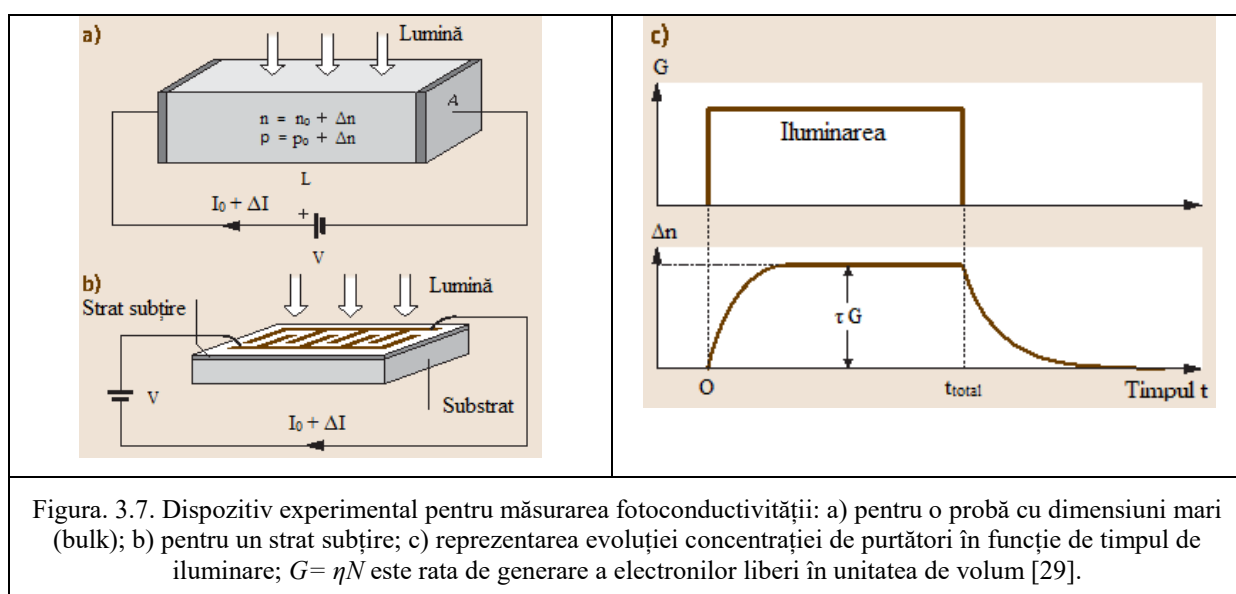
Prin iluminarea probei, are loc absorbția radiației luminoase și generarea unor noi purtători de sarcină care vor crea un dezechilibru. Concentrațiile purtătorilor de sarcină de neechilibru sunt Δn și Δp , iar conductivitatea suplimentară indusă de aceștia este $\Delta\sigma$ și se numește *fotoconductivitate* (figura 3.7) [28, 29]. Conductivitatea unui semiconductor la iluminare este dată de [28]:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma = e \mu_n (n_0 + \Delta n) + e \mu_p (p_0 + \Delta p). \quad (3.10)$$

Prin fenomenul de absorbție intrinsecă a radiației sunt generate perechi electron–gol pentru care se poate scrie condiția $\Delta n = \Delta p$, iar fenomenul se numește fotoconductivitate bipolară sau intrinsecă. Dacă absorbția se face pe impurități, ea este urmată totdeauna de emisia unui singur tip de purtători de sarcină, fenomenul fiind numit fotoconductivitate monopolară sau de impurități [28]. În semiconductorii cu impurități conducția purtătorilor de sarcină de neechilibru poate fi majoritară (predominantă) sau minoritară, în urma iluminării existând posibilitatea inversării tipului de conducție a semiconductorului. Dacă absorbția se face de către purtătorii de sarcină liberi, va avea loc doar creșterea energiei lor cinetice și prin urmare, creșterea mobilității lor. Deci mecanismul modificării conductivității este diferit,

fotoconductivitatea numindu-se în acest caz fotoconductivitate μ sau fotoconductivitate de ordinul al doilea [28]. Mecanismul de producere a fotoconducției cuprinde: a) fenomenul de generare a purtătorilor de sarcină de neechilibru, b) difuzia acestora de la suprafață spre interiorul semiconductorului, c) recombinarea purtătorilor de sarcină la suprafața probei și în volumul acesteia [28]. Reprezentându-se variația concentrațiilor de purtători de sarcină în funcție de durata iluminării (figura 3.7 c), se constată că, la început, concentrația purtătorilor de sarcină crește proporțional cu timpul de iluminare, după care procesul devine staționar. Acest comportament este datorat recombinărilor care devin comparabile ca număr cu procesele de emisie de perechi electron–gol [28].

Intervalul dintre momentul apariției sarcinii electrice excedentare prin fotoconducție și cel în care are loc recombinarea acesteia se numește timp de viață (τ).



Numărul fotonilor care pătrund în material și produc fenomenul de fotoconducție este influențat și de fenomenul de reflexie care poate avea loc pe suprafața probei.

Prin studiul curenților de fotoconducție se poate măsura densitatea defectelor de adâncime în diferiți semiconductori, se pot studia procesele de generare, transport și recombinare ale purtătorilor [30]. Modificând energia radiației incidente se poate determina lărgimea benzii interzise.

Această tehnică de investigare nu poate da informații precise despre tipul sarcinii majoritare și nici nu poate indica dacă nivelurile energetice de capcană se află în banda de valență sau în cea de conducție [31].

Dispozitivele cele mai uzuale realizate pe baza fenomenului de fotoconductivitate sunt fotorezistorii [30], utilizați în circuitele optoelectronice și de automatizare [32].

3.8 ANALIZA TERMICĂ – TERMOGRAVIMETRIE (TGA) ȘI ANALIZA TERMICĂ DIFERENȚIALĂ (DTA)

Analiza termică reprezintă o investigare a modificărilor unor proprietăți ale unei probe, sub acțiunea variației controlate a temperaturii [33]. Analiza termică cuprinde o familie de tehnici de măsurare care au o caracteristică comună: ele măsoară răspunsul unui material la încălzire, răcire, sau, în unele cazuri, la izotermie. Scopul este de a stabili o legătură între temperatură și proprietățile fizice specifice ale materialelor [34].

Analiza termogravimetrică (TGA) sau termogravimetria (TG) este o tehnică în care masa unui material este măsurată ca o funcție de timp sau de temperatură, proba fiind supusă unui program controlat de temperatură într-o atmosferă controlată [34]. Înregistrarea variației masei se poate face fie pentru o creștere constantă în timp a temperaturii, fie în condiții izoterme, ori pentru o creștere în trepte a temperaturii [35].

Variațiile de masă înregistrate indică [35]

a) atunci când masa scade:

- eliberarea, la încălzire, a unor substanțe din componența materialului, cum ar fi apa (umiditatea absorbită), solvenții reziduali, aditivii sau oligomerii cu masă moleculară mică, ce se evaporă în general între temperatura ambiantă și 300 °C;
- pierderea unor produși de reacție, cum ar fi apa, formaldehida din răcirea rășinilor fenolice și aminice, care în general se formează între 100 și 250 °C etc.;
- generarea de produse de degradare volatile rezultate din scindarea unor lanțuri chimice, care necesită, în general, temperaturi de peste 200 °C, dar nu mai mari de 800 °C.

b) atunci când masa crește:

- adsorbția de către eșantion a unei componente din atmosferă;
- o reacție chimică cu atmosfera.

Atunci când masa nu se modifică, materialul este stabil din punct de vedere termic, pentru intervalul de temperatură în care se efectuează înregistrările.

Analiza termică diferențială (DTA) este o tehnică dinamică în care diferența de temperatură, ΔT , dintre probă și un material de referință este măsurată ca o funcție de temperatură, în condițiile în care proba și referința sunt plasate în condiții identice și sunt supuse unei încălziri controlate [10, 35]. Diferențele înregistrate indică faptul că proba suferă

o modificare fizică sau o reacție chimică, ceea ce se reflectă de obicei în valorile entalpiei materialului [35]. Cinetica acestor procese poate fi utilizată pentru a modela și prevedea comportamentul unui material în anumite condiții de temperatură, stabilitatea termică și îmbătrânirea cauzată de procesele termice și termooxidante, utilizarea în siguranță a unor materiale etc. [35]. Acest tip de investigare poate fi aplicat atât materialelor anorganice, cât și celor organice.

Bibliografie

- [1] <https://www.board.com.ua/m0812-2000691249-mikrointerferometr-mii-4.html>
- [2] V. P. Riabuh, V.V. Tuchin, Metode de coerență optică în tehnica de măsurare și biofotonică, Editura Univ. de Stat din Saratov, 2009, pag. 10.
- [3] M. Aluaș, S. Simon (Eds), Metode experimentale avansate pentru studiul și analiza bio-nano sistemelor, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj Napoca, 2012, pag.286 –303
- [4] <https://myscope.training/legacy/xrd/background/concepts/diffraction/>
- [5] Ion Spînulescu, Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora, Ed. Științifică, Buc.1975
- [6] <https://pandia.ru/text/80/247/68493-16.php>
- [7] V. Pop, I. Chicinas, N. Jumate, Fizica materialelor. Metode experimentale, Presa Univ. Clujeana, Cluj–Napoca (2001)
- [8] Atomic Force Microscopy Working Principle — AFM Explained – Nanosurf. n.d., . <https://www.nanosurf.com/en/how-afm-works/afm-operating-principle>
- [9] M.Veerapandian,K.Yun, Study of Atomic Force Microscopy in Pharmaceutical and Biopharmaceutical Interactions – A Mini Review, Curr. Pharm.Analysis, 2009, 5, 256–268
- [10] N. Foca, D. Sibiescu, S. Oancea, Metode fizico–chimice aplicate în studiul combinațiilor complexe, Ed. Tehnopress, Iași, 2006.
- [11] P. M. Skrabal, Spectroscopy – An interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to RMN, vdf Hochschulverlag AG, 2012
- [12] Royal Society of Chemistry, Ultraviolet –Visible Spectroscopy (UV). RSC – Adv. Chem. Sci. 2009, 68. doi:10.1016/j.jpcs.2008.07.014.
- [13] J. Tauc, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, 1966.
- [14] D. Luca, D. Macovei, C.–M. Teodorescu, Characterization of titania thin films prepared by reactive pulsed–laser ablation, Surface Science 600(18) (2006) 4342–4346
- [15] M. Popa, Gh. I. Rusu, Fotoluminescența straturilor subțiri de ZnSe, Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente, Tipografia Universității de Stat „Alec Russo”, 1/2007, ISSN 1857–0437, pag. 24
- [16] S. Condurache–Bota, Contribuții la studiul proprietăților electrice și optice ale unor heterostructuri pe bază de semiconductori oxidici, Teza de doctorat, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 2011.
- [17] A. Sharma, S. G. Schulman, Introduction to Fluorescence Spectroscopy, Ed. John Wiley & Sons, 1999
- [18] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997) Online corrected version: (2006) "photochemistry".

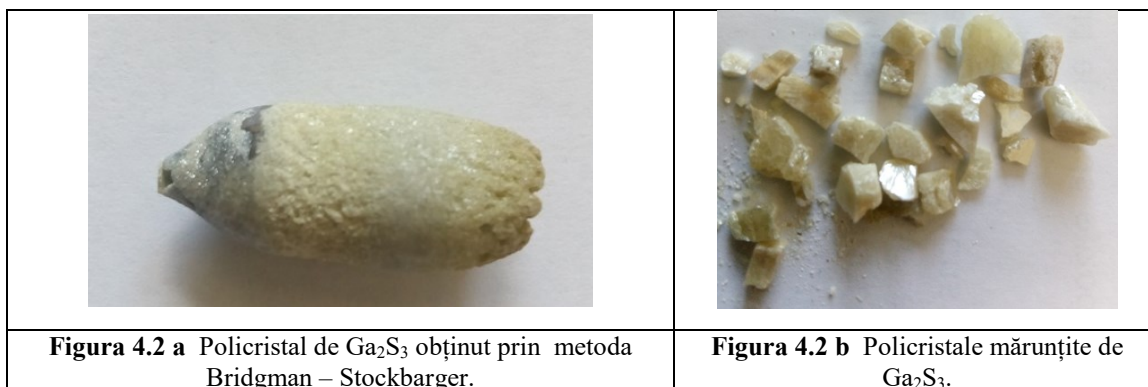
- [19] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Cengage Learning, 2006, 378 – 388
- [20] K.R.Murphy, C.A.Stedmon,P.Wenig, R.Broe "OpenFluor an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment", (2014),Anal.Methods. 6 (3): 658–661.
- [21] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition, University of Maryland School of Medicine Baltimore, Maryland, USA, ISBN–10: 0–387–31278–1, ISBN–13: 978–0387–31278–1, 2006, 1999, 1983 Springer Science+Business Media, LLC
- [22] B.I.Bleaney,B.Bleaney, Electricity and Magnetism, Third Edition, OUP Oxford, 2013.
- [23] Gh. I. Rusu, Introducere în fizica semiconductorilor, Ed. Univ. Bacău, 1998.
- [24] A. T. Burkov, A. I. Fedotov, S. V. Novikov, Methods and Apparatus for Measuring Thermopower and Electrical Conductivity of Thermoelectric Materials at High Temperatures, Thermoelectrics for Power Generation – A Look at Trends in the Technology, 351–387 doi:10.5772/66290
- [25] I.I.Nicolaescu,V.Canțer, Introducere în fizica corpului solid, Ed. „Cultura”, Pitești, 1998.
- [26] N. M. Bârlea, Semiconductori, dielectrici și aplicații, Ed. Albastră, Cluj – Napoca 2001, ISBN 973–650–028–4, 249 pagini.
- [27] A.I. Canschi, Contribuții la studiul proprietăților electrice ale unor semiconductori organici în straturi subțiri, Iași, 2011, rezumatul tezei de doctorat.
- [28] I. Munteanu, Fizica solidului, Ed.Universității din București, 2003, ISBN 973–575–812–1
- [29] S. Reynolds, M. Brînză, M. L. Benkhedir, G. J. Adriaenssens, Photoconductivity in Materials Research. In: Kasap S., Capper P. (eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, Cham, 2017, 151 – 174
- [30] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, A. Tříška, Direct measurement of the deep defect density in thin amorphous silicon films with the help of the „absolute” constant photocurrent method, Appl. Phys. Lett. 58, 2660 (1991); 10.1063/1.104799
- [31] E. C. Larkins, J. S. Harris, “Molecular Beam Epitaxy of High–Quality GaAs and AlGaAs”, in Molecular Beam Epitaxy Applications to Key Materials Systems, R. F. C. Farrow, Ed., pp. 114–274. Noyes Publications, 1995 doi:10.1016/b978–081551371–1.50004–4
- [32] <https://www.epsicom.com/pdf/pdfkitcolectie132.pdf>
- [33] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, D. J. Burlett, ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). Pure and Applied Chemistry, 2014, 86(4), 545–553.
- [34] J. Menczel, R. B. Prime (Eds), Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications, Ed. John Wiley & Sons, 2009
- [35] J. W. Robinson, E. M. S. Frame, G. M. Frame II, Undergraduate Instrumental Analysis, Sixth Editionl, CRC Press, 2005, 1137 – 1205

CAPITOLUL 4

STUDIUL CARACTERISTICILOR STRUCTURALE ȘI FUNCȚIONALE ALE UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE STRATIFICATE DIN GRUPUL III – VI ȘI ALE UNOR STRUCTURI AFERENTE

4.2 OBTINEREA MONOCRISTALELOR DE Ga_2S_3 ȘI A UNOR STRUCTURI PE BAZA ACESTORA

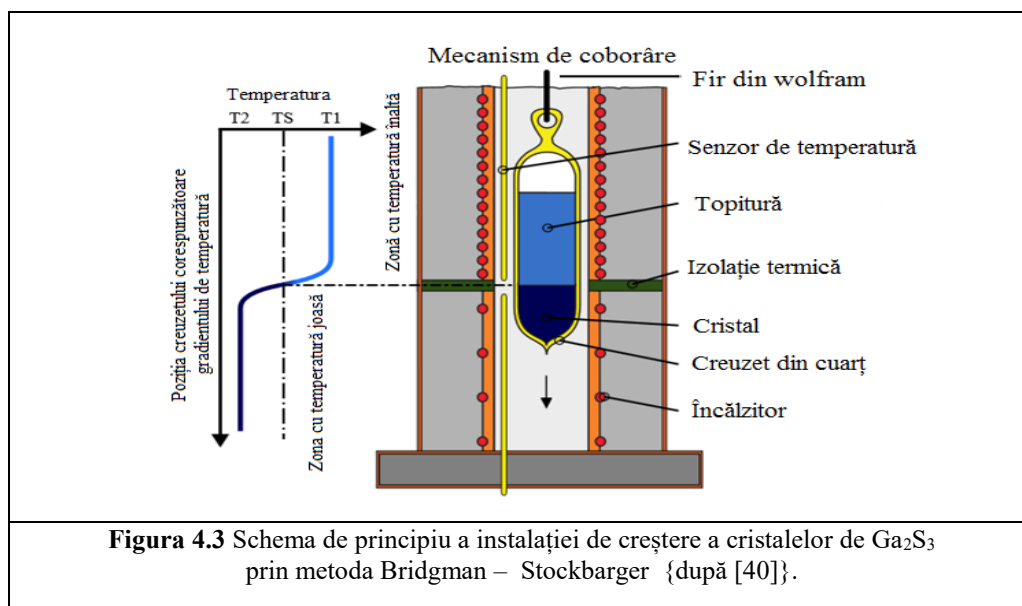
Prin metoda Bridgman – Stockbarger s-au obținut policristale de Ga_2S_3 (figura 4.2 a), care, după mărunțire (figura 4.2 b), au fost supuse unui nou proces de creștere prin metoda CVT, rezultând de această dată monocristale de Ga_2S_3 . Analizând unele proprietăți fizico-chimice ale elementelor Ga și S (tabelul 4.2), au fost stabilite condițiile de lucru în vederea creșterii monocristalelor de Ga_2S_3 , cât și pe cele necesare obținerii structurilor pe bază de Ga, S și Zn.



Policristalele de Ga_2S_3 au fost obținute prin metoda Bridgman – Stockbarger (figura 4.3) și au fost sintetizate din elementele chimice constitutive de înaltă puritate, Ga (5N) și S (5N), în cantități stoichiometrice [38, 39]. Componentele au fost introduse în fiole (creuzete) de cuarț cu diametrele interne de aproximativ 10–12 mm, care au fost acoperite cu grafit.

Substanța sintetizată în acest mod are o culoare albă și o structură policristalină (figura 4.2 a) [38]. Lingoul policristalin de Ga_2S_3 obținut prin metoda Bridgman este mărunțit (figura 4.2 b) și introdus din nou într-o fiolă de cuarț, împreună cu agentul transportor, vapori de I_2 (2 mg/cm^3).

Monocristalele de Ga_2S_3 astfel obținute au fost tratate termic în vid la 773 K timp de 1 oră, cristalele devenind alb-transparente (figura 4.4), după care, au fost din nou introduse în fiole de cuarț conținând 4 mg/cm^3 de Zn (5 N) (de înaltă puritate), în vederea tratamentului termic în atmosferă de Zn .



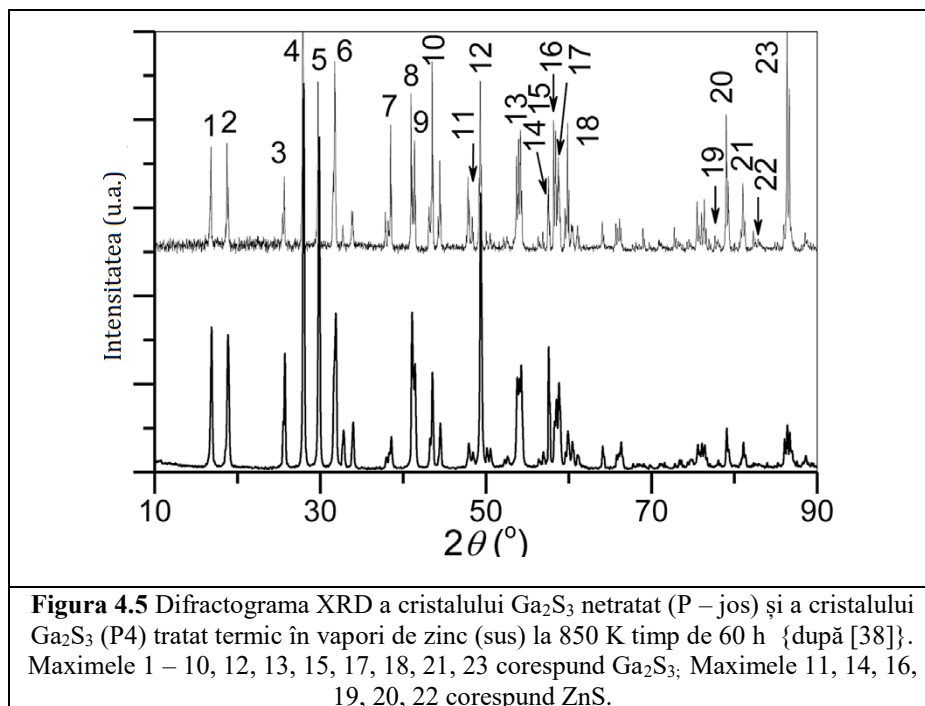
4.3 INVESTIGAREA MONOCRISTALELOR DE Ga_2S_3

A) Analiza structurală XRD

Structura materialului a fost analizată cu ajutorul unui difractometru Rigaku Ultima IV (radiație Cu K α , cu lungimea de undă 1.540 Å, la 40 kV și 40 mA, detector de bandă silicon D / teX Ultra, Rigaku) în geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$).

În figura 4.5 sunt reprezentate difractogramele XRD pentru proba P (monocristal netratat termic în vapori de Zn) și P2 (monocristal tratat termic la 850 K timp de 60 ore). Indexările maximelor de difracție sunt date în Tabelul 4.4. După cum se poate observa, aceste caracteristici corespund politipului α – Ga₂S₃ monoclinic, cu următorii parametri de rețea: $a = 1,1107$ nm, $b = 0,6395$ nm, $c = 0,7021$ nm și $\beta = 121,17^\circ$.

Rezultatele analizei XRD arată că tratamentul termic îndelungat al cristalelor de Ga₂S₃ în vapori de Zn la 850 K nu modifică structura cristalină, deoarece unghiurile 2θ și intensitatea liniilor de difracție se corelează bine cu cele ale cristalelor netratate. De asemenea, difractograma XRD la unghiuri de difracție mari conține linii ce corespund difracției pe planurile atomice ale cristalelor de ZnS cu următorii parametri de rețea: $a = b = 0,3823$ nm, $c = 18,44$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ și $\gamma = 120^\circ$. Intensitatea relativ scăzută a acestor linii este probabil determinată de concentrația scăzută a acestor cristale în compozit. Ca urmare a tratamentului termic, suprafața naturală a cristalelor de α -Ga₂S₃ fără defecte microscopice vizibile este acoperită cu un strat „îmbătrânit” (figura 4.6), în care are loc o difuzie intensă a luminii.



Aceste tipuri de straturi nu se observă în interiorul cristalelor de Ga_2S_3 . Eșantioanele de Ga_2S_3 obținute prin metoda CVT prezintă o conductivitate de goluri (de tip p), ceea ce indică absența atomilor de sulf în cristalele studiate [38].

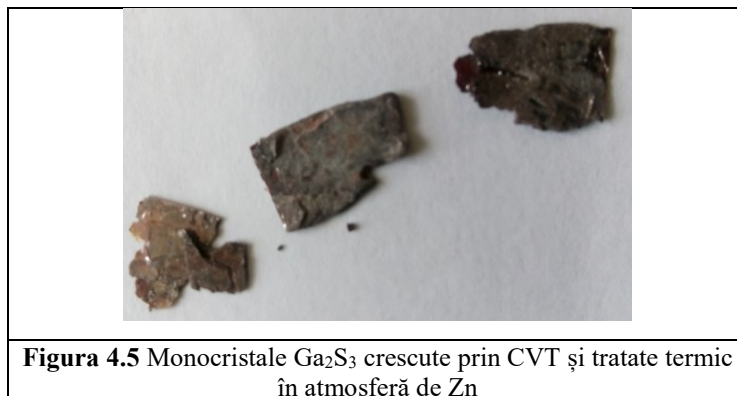


Figura 4.5 Monocristale Ga_2S_3 crescute prin CVT și tratate termic în atmosferă de Zn

B) Studiul absorbției în monocristalele de Ga_2S_3

Spectrele de transmisie ale monocristalelor de Ga_2S_3 netratate (P) cu grosimi între 20 μm și aproximativ 2 mm, precum și cele ale monocristalelor tratate termic în vapori de Zn (P1–P4) au fost înregistrate utilizând un spectrofotometru Specord M40.

Spectrele de absorbție în regiunea marginii de absorbție fundamentală a cristalelor de Ga_2S_3 netratate termic (P) și pentru structurile obținute prin tratament termic în vapori de Zn la 850 K (P2) și 1070 K (P3) sunt prezentate în figura 4.7 a (respectiv curbele 1, 2 și 3).

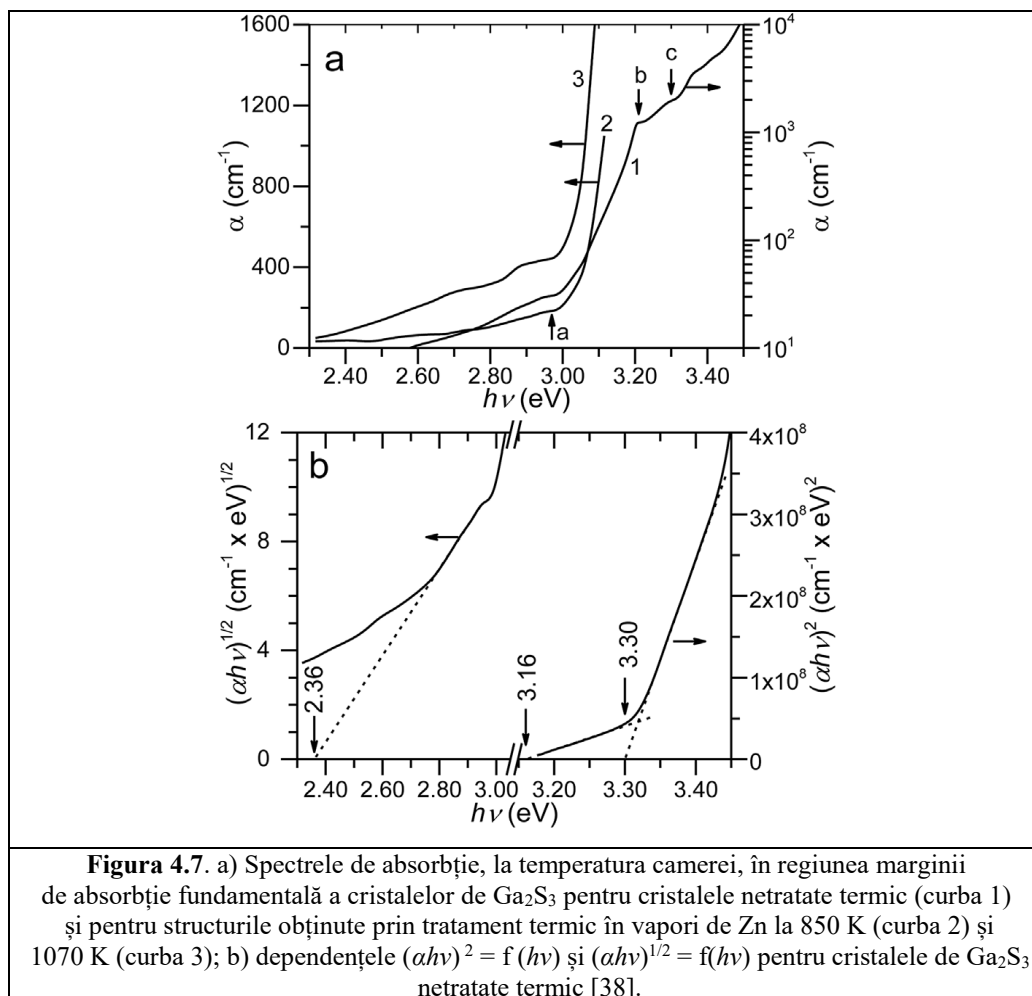
În spectrele de absorbție $\alpha = f(h\nu)$, pragurile cu valorile 2,97 eV, 3,21 eV și 3,30 eV sunt identificate ca tranziții optice directe în stări excitonice [38].

Spectrele de absorbție, înregistrate la temperatura camerei pentru monocristalele de Ga_2S_3 care au fost tratate termic în vapori de Zn la 850 K (P2) și 1070 K (P3), sunt prezentate în figura 4.7 (curba 2 și curba 3). Compararea curbelor 2 și 3 cu 1 arată că, după o creștere lentă a coeficientului de absorbție în intervalul 2,4 eV – 2,95 eV, are loc o creștere bruscă a acestuia. Acest proces corespunde tranzițiilor optice directe în monocristalele de Ga_2S_3 .

Creșterea coeficientului de absorbție în domeniul marginii de absorbție fundamentală, pentru monocristalele de Ga_2S_3 care au fost tratate termic în vapori de Zn, este cauzată de formarea unui strat compozit Ga_2S_3 – ZnS policristalin. Spectrul de absorbție din intervalul 2,95 eV – 3,09 eV, pentru probele tratate termic în vapori de Zn la 850 K corespunde tranzițiilor optice directe cu energia de 3,07 eV. Tranzițiile optice indirecte sunt prezente pentru coeficienții de absorbție mai mici de 180 cm^{-1} .

Lărgimea benzii interzise indirecte, determinată din reprezentarea dependenței $(\alpha h\nu)^{-1/2} = f(h\nu)$, este de 2,36 eV. Această valoare coincide cu valoarea lărgimii benzii interzise indirecte pentru monocristalele de Ga_2S_3 netratate termic.

Mai mult, prima regiune a benzii interzise s-a deplasat, de la 3,16 eV pentru cristalele netratate, la 3,07 eV după tratamentul termic în vapori de Zn.. Aceste straturi prezintă o absorbție accentuată în regiunea spectrală UV – vis.



B) Studiul fotoluminescenței (PL) monocristalelor de Ga_2S_3

Spectrele de fotoluminescență (PL) au fost înregistrate utilizând un sistem cu o rezoluție de 1 meV, care se bazează pe un monocromator de tip MDR – 2 și un fotomultiplicator cu fotocatod multialcalin $(\text{Na}_2\text{K})\text{Sb}:\text{Cs}$. Excitarea s-a realizat cu un laser cu N_2 ($\lambda = 337,4 \text{ nm}$) cu o putere medie de emisie de 100 mW. Densitatea fascicului excitant poate fi modificată cu ajutorul unui set de filtre optice.

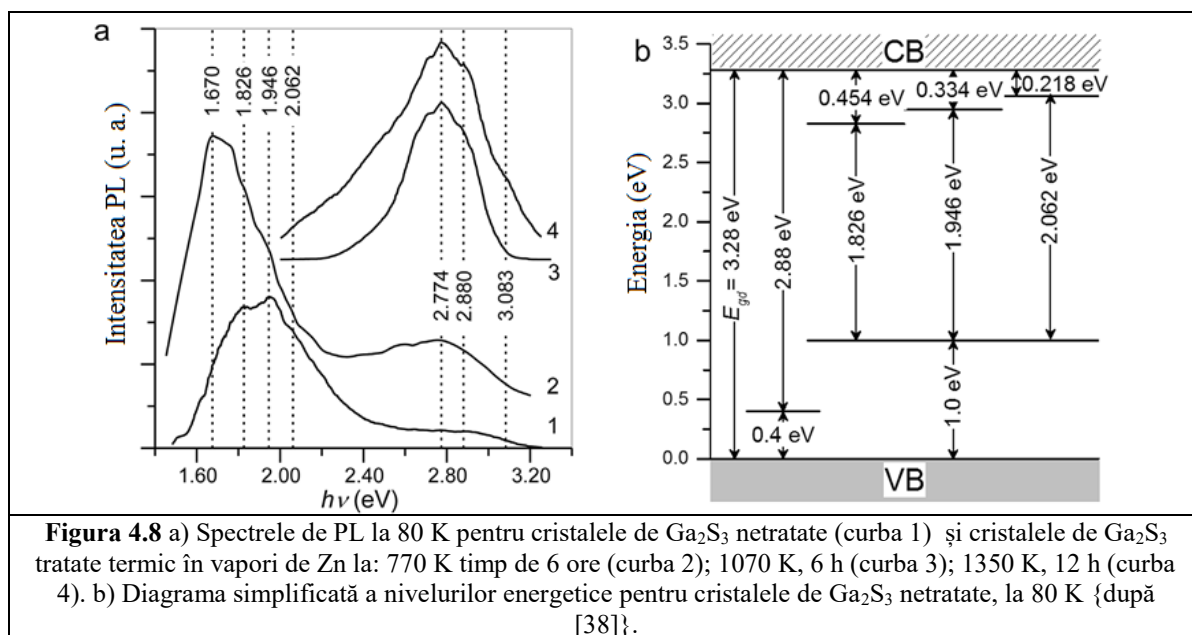
Structura spectrului PL depinde atât de metoda de obținere a monocristalelor, cât și de materialul dopant.

Spectrul de fotoluminescență, la 80 K, al monocristalelor de Ga_2S_3 obținute prin metoda CVT în vapori de I_2 , este prezentat în figura 4.8 a, curba 1, din care se poate observa că se compune din cel puțin două benzi. Prima bandă, din regiunea spectrală albastru, are intensitatea maximă la 2,85 eV – 2,90 eV, în timp ce a doua, în regiunea roșu – portocaliu, are maximul în intervalul 1,55 eV– 2,35 eV și prezintă o structură complexă. Este identificată și a treia bandă, cu maxime la 1,826 eV, 1,946 eV și 2,062 eV.

După tratamentul termic al cristalelor de Ga_2S_3 în vapori de Zn la 770 K, se observă modificarea spectrului de emisie (figura 4.8 a, curba 2). Așadar, banda PL din regiunea portocaliu pentru cristalele netratate de Ga_2S_3 (figura 4.8 a, curba 1) este deplasată către regiunea roșie și prezintă un maxim la 1,67 eV. În același timp se formează o bandă largă în regiunea spectrală albastru, cu maxim la 2,77 eV. Particularitățile spectrului PL cu maxime la 1,946 eV și 1,826 eV, pentru cristalele netratate, corespund cu două praguri aflate pe conturul benzii cu maxim la 1,67 eV. Creșterea temperaturii de tratament termic în vapori de Zn până la 1070 K duce la atenuarea benzii roșii în timp ce banda albastră cu maxim la 2,774 eV este amplificată de aproximativ 25 de ori. Câteva praguri cu energii cuprinse între 2,652 eV și 2,916 eV sunt prezente pe conturul acestei benzi (figura 4.8 a, curba 3). O structură constând dintr-o bandă de PL în regiunea albastru–violet se regăsește pentru cristalele de Ga_2S_3 tratate termic la 1350 K. Un prag centrat la 3,083 eV este, de asemenea, clar observat în spectrul PL (figura 4.8 a, curba 4).

Tratamentul termic la temperaturi ridicate ($T \geq 1000$ K) conduce la pătrunderea atomilor de Zn în cristalele de Ga_2S_3 și la formarea cristalitelor de ZnS pe suprafața acestora. Astfel, putem concluziona că structura complexă a spectrului de emisie al compozitelor tratate termic în vapori de Zn, care prezintă luminescență intensă în regiunea albastru, se obține prin suprapunerea spectrelor de PL ale ambelor componente ale compozitului (Ga_2S_3 și ZnS).

Prezența pragului de PL de la 3,083 eV (figura 4.8 a, curba 4) poate fi explicată prin creșterea ponderii componentei ZnS la temperaturi ridicate de tratament termic.



D) Studiul conductivității electrice și al fotoconductivității

Pentru măsurători fotoelectrice și de conductivitate, au fost utilizate ca electrozi straturi subțiri de In. O lampă cu descărcare în arc de tip DKSS–250, cu spectru continuu în regiunea spectrală UV–vis, a fost utilizată ca sursă de radiație. Rezoluția spectrală pentru măsurătorile fotoelectrice a fost de 2,5 meV.

Monocristalele de Ga_2S_3 obținute prin metoda CVT sunt materiale dielectrice cu conductivitate electrică redusă, având golurile ca purtători de sarcină majoritari. Tratamentul termic în vapori de Zn, în condiții controlate (durata, temperatura), conduce la creșterea conductivității electrice.

Creșterea lentă a fotocurentului în domeniul de la 2,35 la 2,90 eV este determinată de creșterea coeficientului de absorbție la tranzițiile optice indirecte.

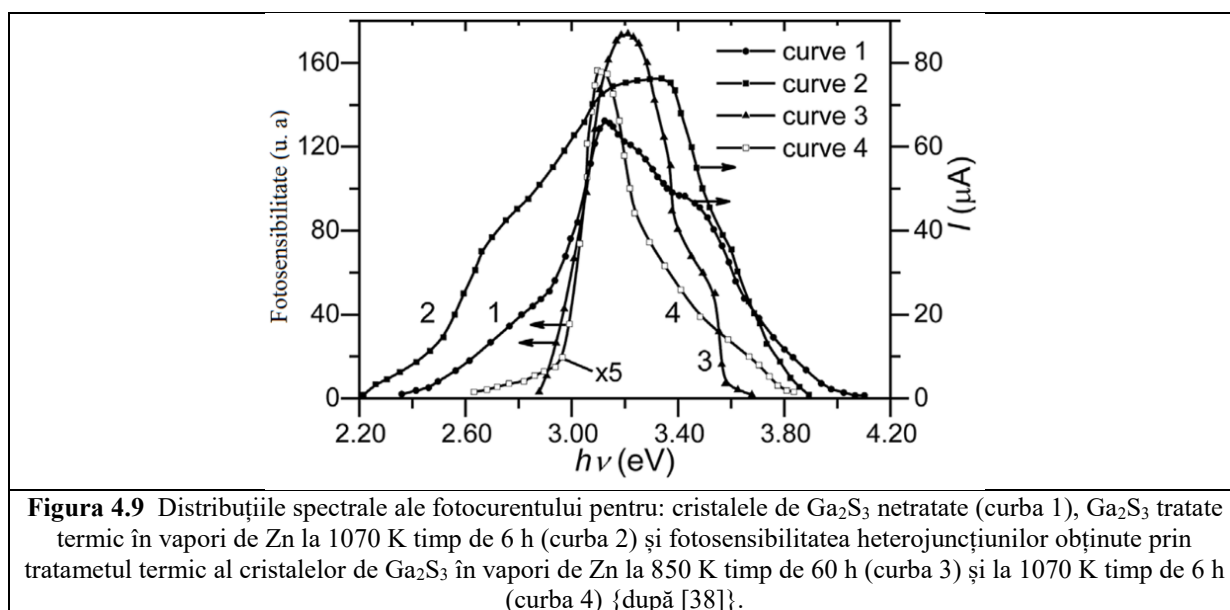
Fotocurentul scade pentru energii de peste 3,1 eV. Acest fenomen este determinat de recombinarea purtătorilor de sarcină prin stările de suprafață. Densitatea acestor stări crește atunci când grosimea stratului în care sunt efectiv absorbiți fotonii scade. După cum se poate observa din figura 4.9, monocristalele de Ga_2S_3 obținute prin metoda CVT sunt materiale cu grad ridicat de fotosensibilitate în regiunea spectrală UV.

Distribuția spectrală a fotocurentului prin stratul de suprafață al cristalelor de Ga_2S_3 tratate termic în vapori de Zn, la 1070 K, este prezentată în figura 4.9, curba 2. La creșterea maximului fotocurentului cu două ordine de mărime, se produce o extindere a domeniului de fotosensibilitate, în special în regiunea spectrală vis. Dacă se compară curbele 1 și 2, se poate

observa că maximum fotocurentului se deplasează de la 3,1 eV pentru cristalele de Ga_2S_3 netratate, până la 3,4 eV pentru cristalele de Ga_2S_3 tratate termic. Valoarea de 3,4 eV corespunde cu lărgimea benzii interzise a ZnS. Astfel, se poate admite că lăţimea maximumului curbei 2 este de asemenea determinată de contribuţia fotosensibilităţii ZnS prezent în stratul de suprafaţă al plăcii Ga_2S_3 tratat termic în vapori de Zn.

Distribuţia spectrală a fotosensibilităţii pentru probele obţinute la 850 şi 1070 K este prezentată în figura 4.9 (curba 3, respectiv curba 4).

Maximumul absolut al fotosensibilităţii acestor structuri este situat în regiunea marginii de absorbţie fundamentală a Ga_2S_3 . Fotosensibilitatea scade pentru energii mai mari de 3,1 eV (3,2 eV) în cazul structurilor obţinute la 1070 K (850 K). Acest efect este probabil determinat de defectele structurale prezente la interfaţa dintre cristalele de Ga_2S_3 şi stratul policristalin de ZnS. Scăderea fotosensibilităţii în întreaga regiune spectrală, pentru structurile obţinute la 1070 K, este probabil cauzată de creşterea grosimii stratului format pe suprafaţa plăcii de Ga_2S_3 , unde radiaţia incidentă este puternic absorbită (figura 4.8 a, curba 3).



CONCLUZII

Tratamentul termic al cristalelor de Ga_2S_3 în vapori de zinc, la temperaturi ridicate (850 K – 1350 K), conduce la obţinerea unui compozit format din cristalul de bază şi cristalite de ZnS.

Conductivitatea electrică a stratului compozit este cu 5 ordine de mărime mai mare decât cea a monocristalelor netratate.

Cristalele de Ga_2S_3 și compozitul $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$ sunt materiale fotosensibile în regiunea spectrală UV – Vis.

Marginea de absorbție a monocristalelor de Ga_2S_3 , care au fost utilizate pentru obținerea compozitului $\text{ZnS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$, este formată atât prin tranziții optice indirecte, cât și directe.

Lărgimea benzii interzise a Ga_2S_3 pentru tranzițiile indirecte, E_{gi} , este de 2,36 eV. Lărgimea benzii interzise pentru tranzițiile directe, E_{gd} , este egală cu 3,16 și respectiv 3,32 eV.

Prezența a două regiuni spectrale în care au loc tranziții optice directe este determinată de anizotropia absorbției acestor cristale.

Din studiul fotoconductibilității și al spectrelor de absorbție, s-a ajuns la concluzia că lărgimea benzii interzise a ZnS mai mică decât a Ga_2S_3 , ceea ce recomandă utilizarea ZnS în realizarea de dispozitive optoelectronice cu sensibilitate înaltă în UV.

Structurile formate de stratul subțire de ZnS și monocristalul de Ga_2S_3 sunt heterojuncțiuni cu o bandă de fotosensibilitate largă, care acoperă intervalul de energie de la 2,2 eV până la ~4 eV. De aceea, se poate recomanda utilizarea heterojuncțiunilor $\text{ZnS}/\text{Ga}_2\text{S}_3$ în optoelectronică, pentru obținerea receptorilor selectivi în domeniul UV.

Bibliografie

- [1] Silvia Evtodiev, Iulia Caraman, Liliana Dmitroglu, L. Leontie, V. Nedeff, A. Dafinei, G. Lazar, and I. Evtodiev, Optical Properties of III–VI Lamellar Semiconductors Doped with Cu and Cd and of Related III–VI/Native Oxide Structures, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 6 (4) (2011), 502–513.
- [2] L. Leontie, I. Evtodiev, V. Nedeff, M. Stamate, and M. Caraman, Photoelectric properties of Bi₂O₃/GaSe heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 94 (7) (2009), 071903.
- [3] M. Caraman, V. Chiricenco, L. Leontie, I. I. Rusu, Photoelectrical properties of layered GaS single crystals and related structures, *Mater. Res. Bull.* 43 (12) (2008), 3195–3201.
- [4] Liviu Leontie, Mihail Caraman, Igor Evtodiev, Elmira Cuculescu, Ana Mija, Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering onto p–GaSe (Cu), *Phys. Status Solidi (a)*, 205 (8) (2008), 2052–2056.
- [5] E. Cuculescu, I. Evtodiev, I. Caraman, L. Leontie, V. Nedeff, D.I. Rusu, Transport and generation–recombination mechanisms of nonequilibrium charge carriers in ZnO/In₂O₃/InSe: Cd heterojunctions, *Thin Solid Films* 519 (21) (2011) 7356–7359.
- [6] I. Caraman, G.I. Rusu, L. Leontie, The photoluminescence of CdTe thin films in SnO₂–CdS/CdTe–Ni solar cells thermally treated in CdCl₂ solution, *J. Optoelectron. Adv. Mater* 9 (5) (2007) 1546–1550.
- [7] S. Kasap, P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, Berlin, 2007.
- [8] Z. S. Basinski, D. B. Dove, E. Mooser, Relationship between structures and dislocation in GaS and GaSe. In: *Helv. Phys. Acta*, 1961, vol. 34, no. p. 373–378.
- [9] G. L. Belenkii, V. B. Stopachinskii, Electronic and vibrational spectra of III–VI layered semiconductors. In: *Sov. Phys. Usp.*, 1983, vol. 26, no. 6, p. 497–517.

- [10] C. De Blasi, D. Manno, A. Rizzo, Study of the polytypism in melt grown InSe single crystals by convergent beam electron diffraction. In: J. Cryst. Growth, 1990, vol. 100, no. 3, p. 347–353.
- [11] V. Macalet, Cristalografie si mineralogie, Ed. Didactica si Pedagogica, R.A., Buc. (1996)
- [12] D. T. Do, D. S. Mahanti, C. W. Lai, Spin splitting in 2D monochalcogenide semiconductors, <https://www.nature.com/articles/srep17044>
- [13] D. Olguin, A. Rubio-Ponce, A. Cantarero, Ab initio electronic band structure study of III–VI layered semiconductors. In: Eur. Phys. J. B., 2013, vol. 86, no. p. 350 (1–9).
- [14] Madelung, O. Semiconductors: Data Handbook, Ed. Springer Science & Business Media, 2012, ISBN.3642188656, 9783642188657, [https://books.google.ro/books?id=R0rmCAAQBAJ&dq=Madelung,+O.+Semiconductors:+Data+Handbook+\(Springer,+2004\),&lr=&hl=ro&source=gbp_navlinks_s](https://books.google.ro/books?id=R0rmCAAQBAJ&dq=Madelung,+O.+Semiconductors:+Data+Handbook+(Springer,+2004),&lr=&hl=ro&source=gbp_navlinks_s)
- [15] W. Huang, L. Gan, H. Li, Y. Ma, T. Zhai, 2D layered group IIIA metal chalcogenides: synthesis, properties and applications in electronics and optoelectronics, CrystEngComm, December 2015, <https://www.researchgate.net/publication/284204254>
- [16] A. Kuhn, A. Chevy and R. Chevalier, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., 1976, 32, 983–984.
- [17] J.C.J.M. Terhell, R.M.A. Lieth, Structures and compounds in the system Ga1–xSex. Phys. Stat. Sol. (a). 1972, vol. 10, no. 2, p. 529–535, <https://doi.org/10.1002/pssa.2210100222>
- [18] H. Hahn, G. Frank, Über die Kristallstruktur des GaS, März 1955, <https://doi.org/10.1002/zaac.19552780516>,
- [19] H. Hahn, G. Frank, Naturwissenschaften (1957) 44: 533, <https://doi.org/10.1007/BF00631405>
- [20] D. Untilă, Structuri Nanolamellate din Semiconductori Stratificați cu Funcționalități Optice și Fotoelectrice Avansate, 2017, <http://www.cnaa.md:8080/thesis/51452/>
- [21] A. Tomas, M. Guymon, M. P. Pardo, M. Guittard, J. Flaha, X-ray diffraction and electron microscopy studies of α - and β - Ga₂S₃. Physica Status Solidi (a), 107(2), 775–784. doi:10.1002/pssa.2211070232
- [22] X. Lai, F. Zhu, S. Qin, D. Chen, Y. Li, K. Yang, X. Wu, Experimental and theoretical identification of a high-pressure polymorph of Ga₂S₃ with a-Bi₂Te₃-type structure, Journal of Applied Physics 116, 193507 (2014)
- [23] A. R. Barron, MOCVD of group III chalcogenides, Adv. Mater. Opt. Electron. 1995, 5, 245.
- [24] M. P. Pardo, M. Guittard, A. Chilouet, A. Tomas, Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides, Journal of Solid State Chemistry, 102(2), 423–433. doi:10.1006/jssc.1993.1054
- [25] V. M. Koshkin, E. E. Ovechkina, V. P. Romanov, Nuclear gamma-resonance in tin neutral atoms in In₂Te₃ crystal lattice, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1975, 69, 2218.
- [26] M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, Precursor Chemistry for Main Group Elements in Semiconducting Materials, Chem. Rev. 2010, 110, 4417.
- [27] D. P. Dutta, G. Sharma, A. K. Tyagi, S. K. Kulshreshtha, Gallium sulfide and indium sulfide nanoparticles from complex precursors: Synthesis and characterization, Mater. Sci. Eng. B 2007, 138, 60.
- [28] C. H. Ho, H. H. Chen, Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in Ga₂S₃, Sci. Rep. 2014, 4, 6143.
- [29] A. E. Vol, Structure and properties of binary metallic systems. Vol. 2, Fizmatgiz, Moscow 1959, p. 982.
- [30] H. A. El Shaikh, M. Abdal-Rahman, A. E. Belal, I. M. Ashraf, Photoconductivity studies of gallium sesquisulphide single crystals, J. Phys. D: Appl. Phys. 1996, 29, 466.

- [31] W. T. Kim, H. S. Kim, Y. G. Kim, S. R. Hahn, Optical energy gaps of $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{S}_3$ thin films prepared by spray pyrolysis, *J. Mater. Sci. Lett.* 1987, 6, 479.,
- [32] E. Mooser, Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures, Laboratoire de Physique Appliquée, CH-1003, Lausanne, Switzerland,
- [33] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 1997 Elsevier Ltd., ISBN 978-0-7506-3365-9
- [34] J. Meija, B. T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska (2016), Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3). doi:10.1515/pac-2015-0305
- [35] R. E. Honig, D. A. Kramer, Vapor Pressure Curves of the Elements, Fall 1968, RCA Laboratories, Princeton vol. 30, no. p. 285
- [36] E. H. Baker, The Vapour Pressure and Resistivity of Selenium at High Temperatures, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1968, pag. 1089– 1092
- [37] D. L. Perry Handbook of Inorganic Compounds, , Taylor & Francis, 2011, ISBN 978-1-4398-1461-1
- [38] I. Caraman, S. Evtodiev, D. Untila, L. Palachi, O. Susu, I. Evtodiev, V. Kantser, Optical and Photoelectric Properties of Planar Structures Obtained by Thermal Annealing of Ga_2S_3 Plates in Zn Vapors, *Physica Status Solidi A—Applications And Materials Science*, 214 (12) (2017), 1700808
- [39] M. Caraman, V. Chiricenco, L. Leontie, I.I. Rusu, Photoelectrical properties of layered GaS single crystals, and related structures, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 3195–3201
- [40] B. Cortese, L. Velardi, I. E. Palamà, S. D’Amone, E. D’Amone, G. de Iaco, D. Mangiullo, G. Gigli, Processing Techniques, *Semiconductors*, (2019), 37–93.
- [41] T. Ahamad, S. M. Alshehri, Green Synthesis and Characterization of Gallium(III) Sulphide ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$) Nanoparticles at Room Temperature, *Nano Hybrids* 2014, 6, 37.
- [42] T. Aono, K. Kase, Green photoemission of $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ crystals, *Solid State Commun.* 1992, 81, 303.
- [43] T. Aono, K. Kase, Photoemission of Ag, Cu, and Ge-doped $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ crystals, *Solid State Commun.* 1992, 83, 749.
- [44] J. S. Lee, Y. H. Won, H. N. Kim, C. D. Kim, W. T. Kim, Photoluminescence of Ga_2S_3 and $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{:Mn}$ single crystals, *Solid State Commun.* 1996, 97, 1101.
- [45] C. S. Yoon, F. D. Medina, L. Martinez, T. Y. Park, M. S. Jin, W. T. Kim, Blue photoluminescence of $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ and $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{:Fe}^{2+}$ single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 1947.

CAPITOLUL 5

STUDIUL CARACTERISTICILOR STRUCTURALE ȘI FUNCȚIONALE ALE UNOR STRATURI SUBȚIRI OXIDICE OBȚINUTE PRIN OXIDARE TERMICĂ PE SUPPORT AMORF ȘI MONOCRISTALIN DE TIP III – VI

5.2 OBȚINEREA STRATURILOR SUBȚIRI DE OXID DE ZINC PE SUPORT AMORF ȘI MONOCRISTALIN DE TIP III – VI

5.2.1 Detalii experimentale

În lucrarea de față sunt studiate proprietățile optice și fotoluminescente (PL) ale straturilor de ZnO preparate prin oxidarea termică uscată, în atmosferă normală, a straturilor subțiri de Zn depuse pe substraturi de cuarț amorf și de GaSe (0001), în funcție de caracteristicile regimului de oxidare termică.

Ca substraturi pentru straturile de Zn au fost utilizate plăci de cuarț amorf cu un diametru de 15 mm și 1 mm grosime. Straturile subțiri de zinc cu grosimea de la 70 până la 1500 nm au fost obținute prin evaporarea în vid (3×10^{-7} Pa) a pulberilor de Zn de puritate 4 N. Straturile de Zn au fost depuse și pe substraturi cristaline de ε – GaSe (cu structură hexagonală). Monocristalele de seleniură de galiu au fost obținute prin tehnica Bridgman–Stockbarger, din Ga (5N) și Se (5N), luate în proporții stoichiometrice [14, 26]. Monocristalele de *p* – GaSe au o concentrație a golurilor de $8,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ și o mobilitate de $45 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$. Din monocristalele de GaSe au fost tăiate plăci plan-paralele, cu grosimea de 50–80 μm și aria suprafeței de $\sim 1,5 \text{ cm}^2$. Straturile metalice subțiri de Zn au fost ulterior depuse pe suprafețele GaSe (0001) ale plăcilor, în aceleași condiții ca cele depuse pe cuarț amorf. Depunerea straturilor subțiri de zinc (atât pe cuarț amorf, cât și pe GaSe monocristalin) a avut loc într-o cameră cu o atmosferă îmbogățită în oxigen (până la aproximativ 48%). Probele obținute au fost supuse unui tratament termic uscat la temperatura de 700 K, cu durate de 45 și 90 min. După tratament culoarea plăcilor de GaSe acoperite de un strat de ZnO a devenit roșu pronunțat.

5.2.2 Investigarea straturilor subțiri de ZnO obținute

Structura cristalină a straturilor de ZnO, obținute pe substraturi de cuarț amorf, a fost investigată prin metoda de difracție de radiații X, cu un difractometru Shimadzu LabX XRD–6000 cu radiație $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Spectrele de transmisie, reflexie și fotoluminescență au fost înregistrate utilizând un echipament fotometric bazat pe un monocromator MDR–2 cu rețea de difracție (600 mm^{-1}). Un fotomultiplicator cu fotocatod multialcalin $[(\text{Na}_2\text{K}) \text{ Sb} + \text{Cs}]$ a fost utilizat ca receptor de radiație. Rezoluția energetică a măsurărilor spectrale a fost de $\sim 1 \text{ meV}$.

A) Analiza structurală XRD

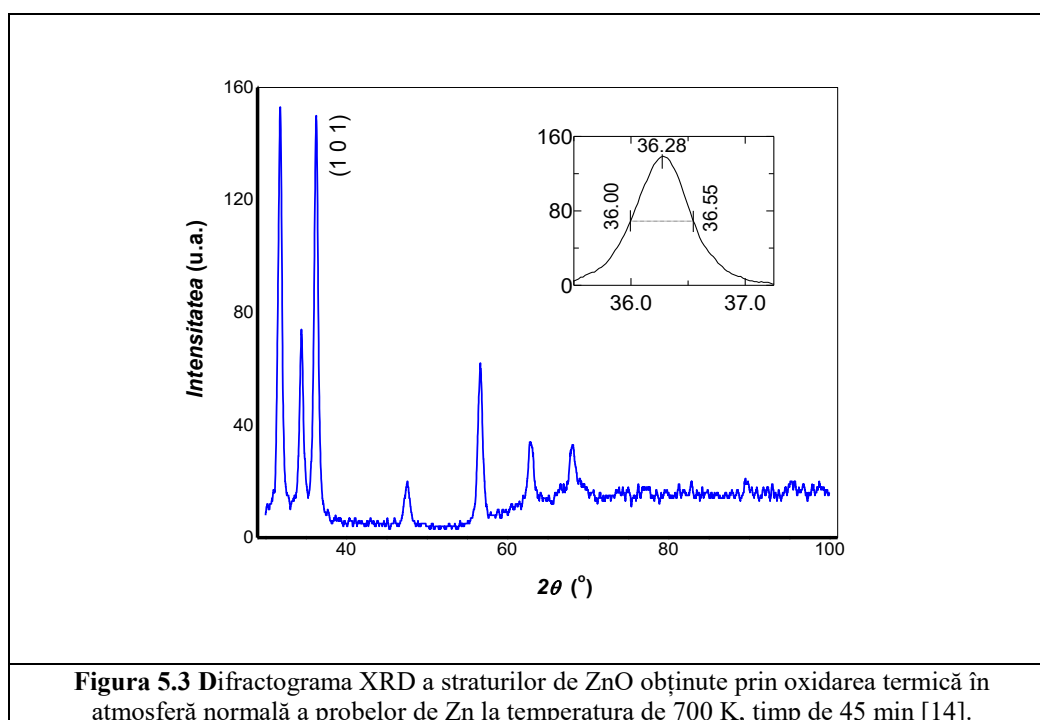
După cum au indicat difractogramele obținute, straturile subțiri de ZnO preparate prin evaporare termică în vid pe substraturi amorfe (SiO_2) sunt policristaline. În figurile 5.3 și 5.4 sunt prezentate tablourile XRD pentru două straturi subțiri de ZnO obținute prin tratamentul termic al straturilor subțiri de Zn cu grosimea de $\sim 1,8 \mu\text{m}$, la temperatura de 700 K, timp de 45 min (figura 5.3) și 90 min (figura 5.4). Maximele de difracție intense sunt înregistrate la unghiuri Bragg de 28° , $36,30^\circ$, $38,92^\circ$ și $43,22^\circ$, corespunzătoare planurilor cristaline (002), (100) și (101). După cum se poate deduce din aceste figuri, tratamentul termic al straturilor

subțiri de Zn conduce la oxidarea lor completă și are ca rezultat formarea de straturi policristaline de ZnO. Dimensiunea medie a cristalitelor din straturile subțiri de ZnO a fost estimată prin intermediul relației Debye – Scherrer [28]:

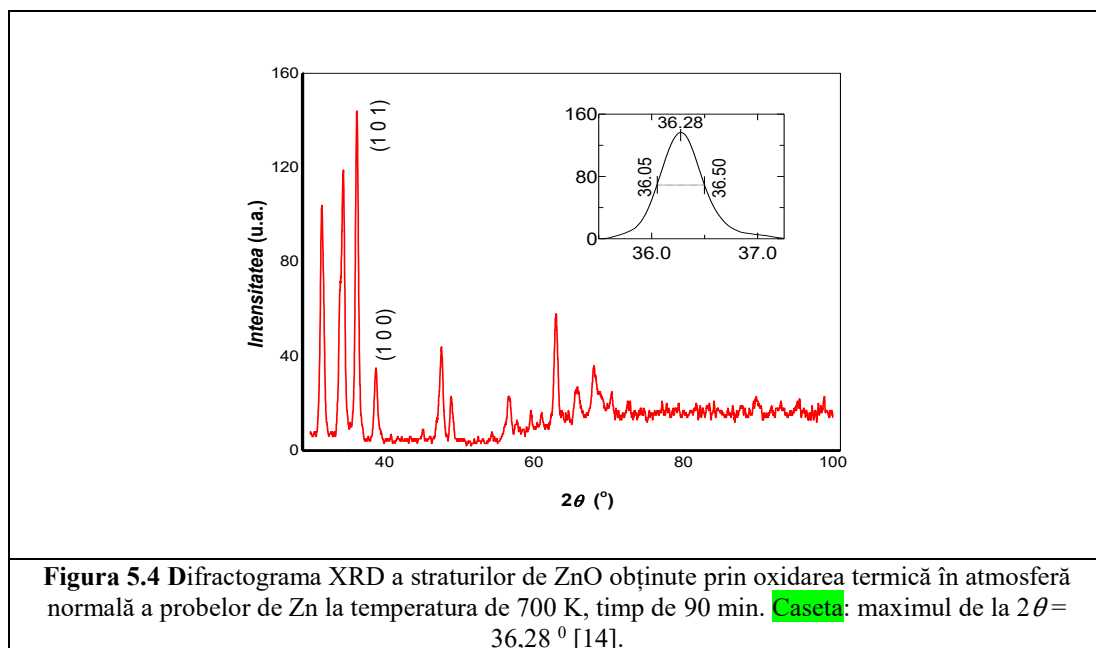
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (5.3)$$

unde β (în radiani) reprezintă lărgimea unghiulară la jumătatea maximului XRD (FWHM), corectată pentru lărgirea instrumentală, iar $k = 0,9$ este constanta Scherrer (factor de formă al cristalitelor). În figurile 5.3 și 5.4 sunt reprezentate (în casetă) și liniile de la $2\theta = 36,28^\circ$, atribuite planurilor cristaline (101), pentru straturile de ZnO preparate prin oxidarea termică uscată a straturilor de Zn, cu grosimea de $1,8 \mu\text{m}$ în atmosferă normală la 700 K, cu durata de 45 min (figura 5.3) și 90 min (figura 5.4). Dimensiunea medie a cristalitelor pentru straturile de ZnO a fost de 13,8 nm și respectiv, 18,5 nm. Prin mărirea duratei tratamentului termic la 700 K de 2 ori (de la 45 min la 90 min), a rezultat o creștere de 1,3 ori a dimensiunii medii a cristalitelor în straturile de ZnO.

În același timp, difractogramele pentru ZnO, obținut prin oxidare timp de 90 min, prezintă maxime suplimentare situate la valori $2\theta^\circ$ de 38,82, 48,90 și $57,61^\circ$. Maximul de la $38,82^\circ$ poate fi atribuit reflexiei pe planul cristalin (100) (conform bazei de date JCPDS–ICDD, card PDF 87–0713) al cristalelor de Zn, în schimb alte două linii prezente nu pot fi atribuite nici cristalitelor de Zn, nici de ZnO.



Se poate admite că prin creșterea timpului de tratament termic, are loc formarea de legături chimice ale atomilor de Zn cu cei din straturile de SiO₂ (substratul amorf pentru straturile de ZnO). Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru straturile de ZnO obținute prin oxidarea uscată a straturilor de Zn, în atmosferă normală, cresc împreună cu durata tratamentului termic și cu temperatura de oxidare [25]. Însă rata de creștere a cristalitelor depinde de grosimea stratului subțire de ZnO și nu respectă dependența liniară a dimensiunii medii a cristalitelor, D , de temperatura de oxidare T sau de durata procesului de oxidare.



B) Analize optice

Așa cum se poate observa în figura 5.5, coeficientul de absorbție, la temperatura camerei, al straturilor de ZnO de grosimi submicrometrice pe substrat de cuarț amorf crește de 5 ori în domeniul spectral 3,8 eV – 4,0 eV. În același timp, în intervalul de energii 3,0 – 3,8 eV, această creștere este mult mai puțin pronunțată (~ 1,8 ori).

Menționăm că a fost obținut un spectru de transmisie optică cu două pante distincte: una pentru intervalul de energii 3,2 – 3,4 eV și cealaltă pentru energii mai mari de 3,6 eV, în cazul straturilor de Zn depuse pe substraturi de sticlă prin pulverizare magnetron [29]. Pentru intervalul spectral cuprins între 3,9 și 4,2 eV, spectrele de absorbție ale probelor investigate pot fi descrise în mod corespunzător printr-o dependență liniară, caracteristică tranzițiilor optice directe permise, de tipul [30]:

$$(ah\nu)^2 \sim E_g - h\nu, \quad (5.4)$$

unde E_g este lărgimea benzii interzise a materialului. Prin extrapolarea la zero a porțiunii liniare a graficului din figura 5.6, a fost obținut intervalul de energie dintre limita superioară a benzii de valență și baza benzii de conducție a straturilor de ZnO, cu valoarea de 3,88 eV. Menționez că dimensiunile medii ale cristalitelor straturilor de ZnO, calculate cu formula Brus [38] pentru o deplasare de 0,44 eV a marginii benzii interzise, sunt în domeniul nanometric ($\sim 5,8$ nm).

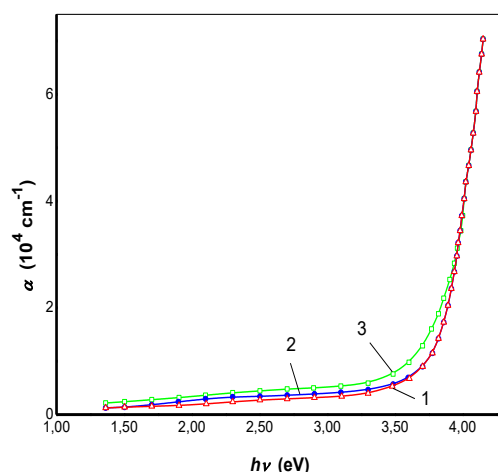


Figura 5.5 Spectrele de absorbție, la 293 K, pentru straturile subțiri de ZnO cu grosimea de 0,8 μm (curba 1), 1,1 μm (curba 2) și 1,8 μm (curba 3), pe SiO_2 amorf.

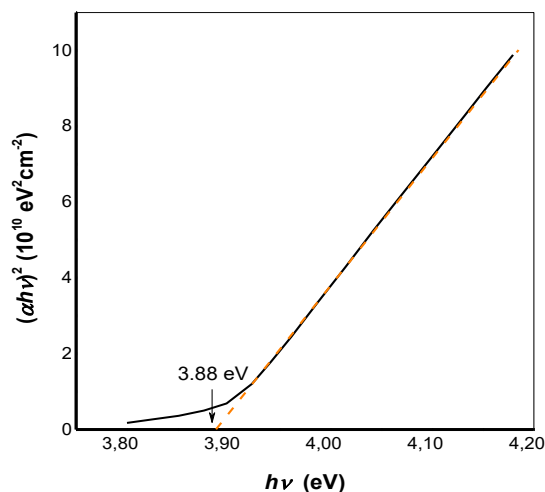
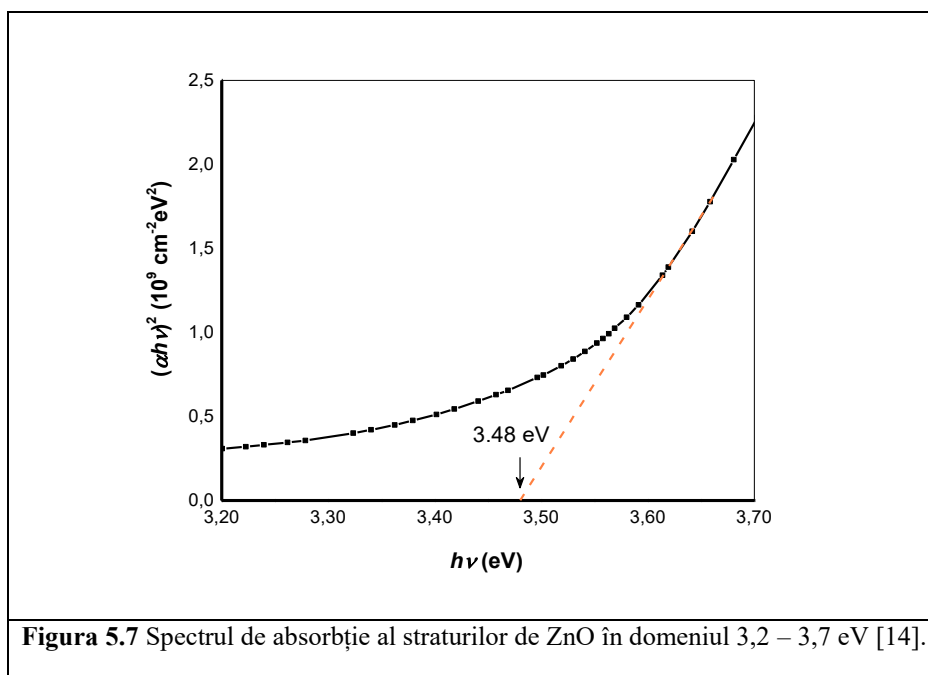


Figura 5.6 Pragul de absorbție, la temperatura camerei, pentru straturile subțiri de ZnO pe cuarț amorf. Lărgimea benzii interzise directe este egală cu 3,88 eV.



În figura 5.7, este prezentat spectrul de absorbție al straturilor de ZnO studiate, în intervalul de energie 3,2 – 3,7 eV. În regiunea spectrală 3,6 eV– 3,7 eV, pragul de absorbție este bine descris de legea (5.4). După cum se poate deduce din figura 5.7, lărgimea benzii interzise a straturilor de ZnO obținute prin tratamentul termic la 300 K al straturilor subțiri de Zn, într-o atmosferă îmbogățită în O₂, este egală cu 3,48 eV.

Spectrele de absorbție, la temperatura camerei, a straturilor de ZnO cu o grosime cuprinsă între 1,5 și 10 μm (figura 5.8) se modifică substanțial în comparație cu cele ale straturilor de ZnO submicrometrice (figura 5.5). În cazul straturilor micrometrice, se înregistrează o creștere globală rapidă a coeficientului de absorbție odată cu energia fotonului, cu excepția a două regiuni mai accentuate, separate de maximumul localizat la 3,34 eV (figura 5.8). Diferența înregistrată între spectrele de absorbție ale straturilor submicrometrice (figura 5.5) și a celor micrometrice de ZnO (figura 5.8) poate fi cauzată de faptul că pe suprafața substratului amorf de SiO₂, se formează inițial un strat de ZnO alcătuit din cristalite nanometrice și subnanometrice, care, odată cu creșterea grosimii stratului, se transformă într-unul policristalin.

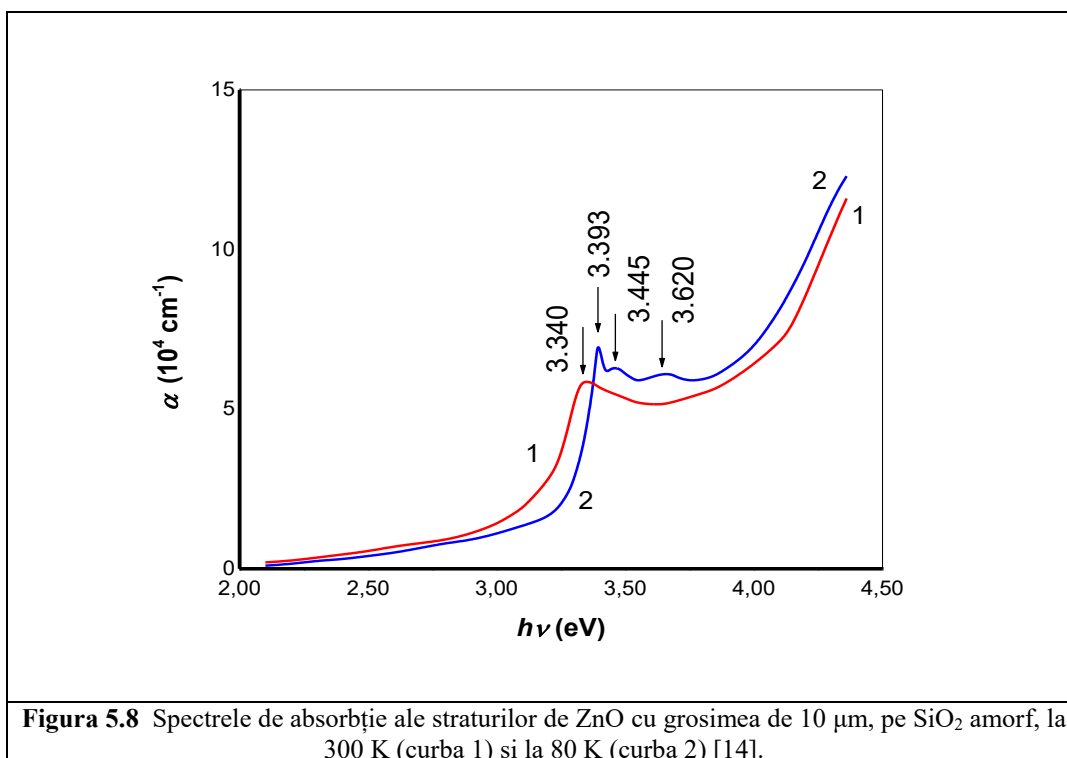
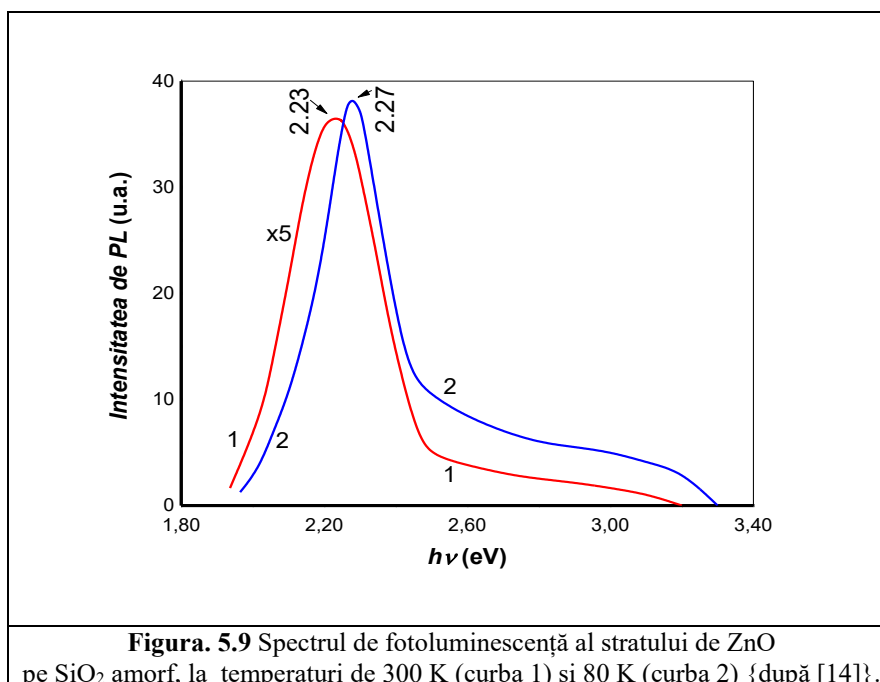


Figura 5.8 Spectrele de absorbție ale straturilor de ZnO cu grosimea de 10 μm , pe SiO_2 amorf, la 300 K (curba 1) și la 80 K (curba 2) [14].

La micșorarea temperaturii probei de la 300 K la 80 K, pragul de absorbție prezintă o deplasare spre violet, împreună cu o creștere a pantelor caracteristicilor $\alpha(h\nu)$. Maximul de la 3,34 eV, prezent la 300 K, se amplifică și se deplasează la 3,393 eV (pentru $T=80$ K). În același timp, în intervalul de energii $h\nu > 3,39$ eV, se evidențiază două maxime de absorbție, situate la 3,445 eV și 3,620 eV. Comportamentul spectrului de absorbție al ZnO la temperatură joasă, constând în prezența maximelor de absorbție în regiunea marginii de absorbție fundamentală, este bine cunoscut [34, 41], fiind interpretat ca absorbție excitonică cu formarea excitonilor direcți neionizați și a excitonilor monoionizați.

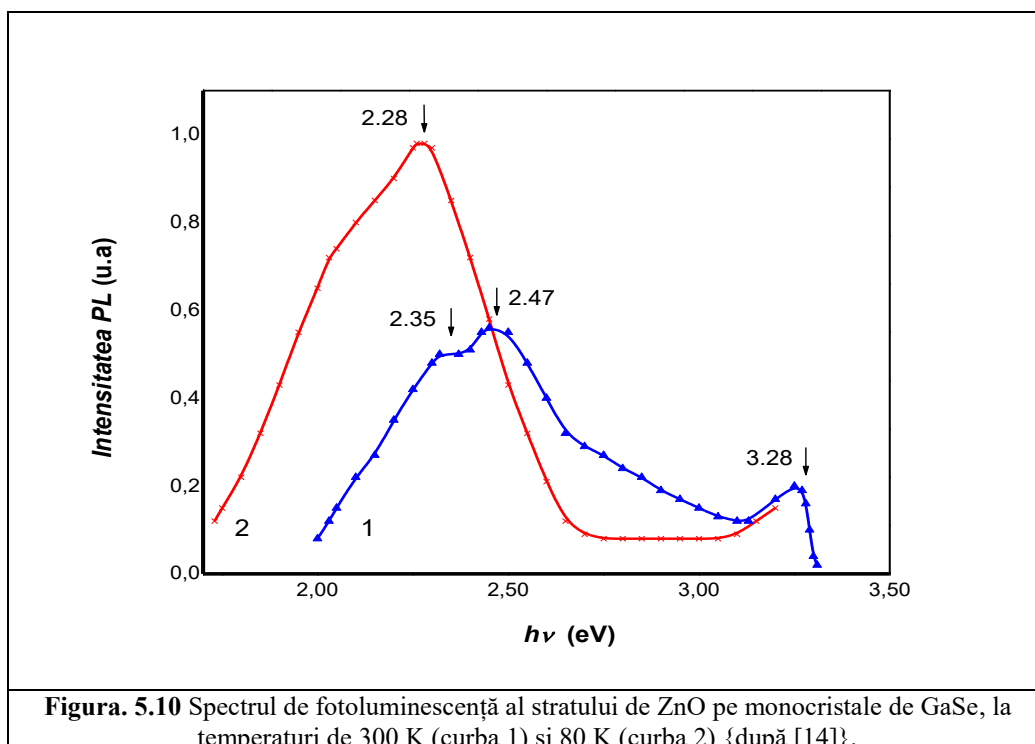
B) Analiza spectrelor de fotoluminescență (PL)

Figura 5.9 ilustrează spectrele de emisie, la temperaturile de 300 K (curba 1) și 80 K (curba 2), ale straturilor subțiri de ZnO obținute prin tratamentul termic la 700 K, timp de 90 de min, al straturilor subțiri de Zn cu grosimea de 1,8 μm , pe substrat amorf de SiO_2 . După cum se poate observa, spectrul de fotoluminescență prezintă o singură bandă (în regiunea portocaliu) cu maxime la 2,23 eV și 2,27 eV la temperaturile de 300 K și respectiv 80 K. Spectrul de fotoluminescență acoperă un interval de energii cuprins între 1,9 eV și 3,2 eV (pentru $T = 300$ K) și 3,26 eV (pentru $T = 80$ K).



Marginea spectrului PL din regiunea de energii mari este determinată de recombinarea purtătorilor de sarcină de neechilibru din benzile de conducție și valență ale ZnO. La temperatură scăzută ($T = 80$ K), straturile de ZnO policristaline prezintă o bandă îngustă de emisie la marginea regiunii de absorbție fundamentală, precum și o bandă în regiunea portocaliu (în cazul straturilor de ZnO pe cuarț amorf), ceea ce indică o mare concentrație de defecte structurale cauzate de oxigen și de vacanțele de zinc.

În figura 5.10 sunt prezentate spectrele PL, la 80 K (curba 1) și 300 K (curba 2), ale straturilor de ZnO depuse pe substrat de GaSe monocristalin. Spectrul de fotoluminescență la $T = 80$ K prezintă o bandă de emisie cu un maxim la 3,28 eV, situată în regiunea excitonică. Poziția sa energetică este deplasată cu 0,11 eV față de linia excitonică directă a cristalelor de ZnO și depășește considerabil energia fononilor optici în acest material. Astfel, banda de fotoluminescență cu maximum la 3,28 eV poate fi interpretată ca o recombinare donor–acceptor în stratul de ZnO pe substrat monocristalin de GaSe. După cum se poate vedea în figura 5.10, banda din regiunea portocaliu, provenind de la defectele structurale din ZnO, predomină în ambele spectre de emisie, la 300 K și 80 K. Particularitățile spectrale localizate la 2,35 și 2,47 eV sunt determinate de diversitatea defectelor structurale din straturile de ZnO obținute prin oxidarea termică a straturilor de Zn depuse pe substratul monocristalin de GaSe.



CONCLUZII

Prin tratamentul termic, la temperatura de 700 K, al straturilor subțiri de Zn depuse pe substrat de SiO₂ amorf și pe plăci monocristaline de GaSe, se obțin straturi policristaline de ZnO.

Pragul de absorbție al straturilor submicrometrice de ZnO pe substrat de cuarț amorf este format prin tranziții optice directe între limita maximă a benzii de valență și minimul benzii de conducție din centrul zonei Brillouin, cu o energie de 3,48 eV.

La energii de peste 3,8 eV, predomină tranzițiile optice directe între limita maximă a primei subbenzi de valență și limita minimă a benzii de conducție. Intervalul energetic dintre aceste benzi (determinat în premieră) este de 3,88 eV.

Marginea de absorbție a straturilor policristaline de ZnO pe substrat amorf de SiO₂, cu grosimea cuprinsă între 1,5 μm și 10 μm, este determinată prin absorbția excitonică, ceea ce indică o structură cristalină a ZnO (de blocuri monocristaline) de înaltă calitate.

Straturile de ZnO, atât pe substratul de cuarț amorf, cât și pe substratul monocristalin de GaSe (0001), sunt materiale cu bandă largă de fotoluminescență, dominată de emisia benzii impuritate având un maxim în regiunea portocaliu.

Bibliografie

- [1] S. O'Brien, M. G. Nolan, M. Çopuroglu, J. A. Hamilton, I. Povey, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, M. Pemble, Zinc oxide thin films: Characterization and potential applications. *Thin Solid Films*, (2010), 518(16), 4515–4519
- [2] <https://minerva.mlib.cnr.it/mod/book/tool/print/index.php?id=269>
- [3] A. H. Battez, R. Gonzalez, J.L. Viesca, J.E. Fernandez, J.M. D. Fernandez, A. Machado, R. Chou. J. Riba, CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants
- [3] M. De Liedekerke, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 56–60 doi:10.1002/14356007.a20_243.pub2
- [4] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.–J. Cho, and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98, 041301, 2005

- [5] C Klingshirn, ZnO: Material, Physics and Applications, ChemPhysChem, 2007 – John Wiley & Sons, Online Library
- [6] Hoppe–Seyler’s Zeitschrift für physiologische Chemie, Volume 190, Issue 3–6, Pages –, ISSN (Online) 1437–4315, ISSN (Print) 0018–4888
- [7] R. J. D. Tilley, Crystals and Crystal Structures, 2006, John Wiley & Sons,
- [8] Greenwood, N. N. Earnshaw, Alan, Chemistry of the Elements (2nd ed.), Butterworth–Heinemann. ISBN 978–0–08–037941–8 (1997).
- [9] J. L. G. Fierro, Metal Oxides: Chemistry & Applications, CRC Press. p. 182, ISBN 978–0824723712, (2006).
- [10] U. Rossler, et al., Ed. Landolt–Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17B, 22, 41B, Springer, Heidelberg (1999).
- [11] Klingshirn, Claus Franz; Meyer, Bruno K.; Waag, Andreas; Axel Hoffmann; Johannes M. M. Geurts, Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications
- [12] D. C. Look and J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, Residual Native Shallow Donor in ZnO, Physical Review Letters, 82 (12), 2552–2555.
- [13] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Hydrogen multicentre bonds, Nature Materials Vol. 6, Jan. 2007, doi:10.1038/nmat1795
- [14] I. Caraman, L. Dmitroglou, I. Evtodiev, L. Leontie, D. Untila, S. Hamzaoui, M. Zerdali, O. Şuşu, G. Bulai, S. Gurlui, Optical properties of ZnO thin films obtained by heat treatment of Zn thin films on amorphous SiO₂ substrates and single crystalline GaSe lamellas, Thin Solid Films, 617 (B), (2016), 103–107.
- [15] J. Müller, O. Kluth, S. Wieder, H. Siekmann, G. Schöpe, W. Reetz, O. Vetterl, D. Lundszen, A. Lambertz, F. Finger, B. Rech, H. Wagner, Development of highly efficient thin film silicon solar cells on texture–etched zinc oxide–coated glass substrates, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 66 (2001) 275–281.
- [16] J.F. Wager, Transparent electronics, Science 300 (5623) (2003) 1245–1246.
- [17] P. Mitra, A.P. Chatterjee, H.S. Maiti, Chemical deposition of ZnO films for gas sensors, J. Mater. Sci.–Mater. Electron. 9 (1998) 441–445.
- [18] K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, K. Sankaranarayanan, P. Misra, L.M. Kukreja, Development of a novel high optical quality ZnO thin films by PLD for III–V opto–electronic devices, Curr. Appl. Phys. 6 (2006) 103–108.
- [19] M. Girtan, A. Vlad, R. Mallet, M.A. Bodea, J.D. Pedarnig, A. Stanculescu, D. Mardare, L. Leontie, S. Antohe, On the properties of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on plastic substrates from ceramic targets, Appl. Surf. Sci. 274 (2013) 306–313.
- [20] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos–Barrado, Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon, J. Cryst. Growth 247 (2003) 497–504.
- [21] Y.R. Ryu, S. Zhu, J.D. Budai, H.R. Chandrasekhar, P.F. Miceli, H.W. White, Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition, J. Appl. Phys. 88 (2000) 201–204.
- [22] G. Socol, D. Craciun, I.N. Mihailescu, N. Stefan, C. Besleaga, L. Ion, S. Antohe, K.W. Kim, D. Norton, S.J. Pearton, A.C. Galca, V. Craciun, High quality amorphous indium zinc oxide thin films synthesized by pulsed laser deposition, Thin Solid Films 520 (2011) 1274–1277.
- [23] Y. Liu, L. Zhao, J. Lian, Al–doped ZnO films by pulsed laser deposition at room temperature, Vacuum 81 (2006) 18–21.
- [24] E.–G. Fu, D.–M. Zhuang, G. Zhang, W.–F. Yang, M. Zhao, Substrate temperature dependence of the properties of ZAO thin films deposited by magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 217 (2003) 88–94.

- [25] S.J. Chen, Y.C. Liu, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn, *J. Cryst. Growth* 240 (2002) 467–472.
- [26] N.B. Singh, R. Narayanan, A.X. Zhao, V. Balakrishna, R.H. Hopkins, D.R. Suhre, N.C. Fernelius, F.K. Hopkins, D.E. Zelmon, Bridgman growth of GaSe crystals for nonlinear optical applications, *Mater. Sci. Eng. B* 49 (1997) 243–246.
- [27] D.S. Gerber, G.N. Maracas, A simple method for extraction of multiple quantum well absorption coefficient from reflectance and transmittance measurements, *IEEE J. Quantum Electron.* 29 (1993) 2589–2595.
- [28] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, second ed. Addison-Wesley Publishing Company INC., Reading, Massachusetts–Menlo Park, California–London–Amsterdam–Don Mills, Ontario–Sydney, 1972 555.
- [29] C. Besleaga, G.E. Stan, A.C. Galca, L. Ion, S. Antohe, Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8819–8824.
- [30] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Ab initio electronic-structure calculations for II–VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R14316–R14319.
- [31] M.Y. Zhang, G.J. Cheng, Highly conductive and transparent alumina-doped ZnO films processed by direct pulsed laser recrystallization at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 051904.
- [32] J. Clatot, G. Campet, A. Zeinert, C. Labrugère, M. Nistor, A. Rougier, Low temperature Si doped ZnO thin films for transparent conducting oxides, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2357–2362.
- [33] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, H. Koinuma, Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S78–S91.
- [34] C. Jagadish, S.J. Pearton (Eds.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Elsevier, Amsterdam–Boston–Heidelberg–London–New York–Oxford–Paris–San Diego–San Francisco–Singapore–Sydney–Tokyo, 2006.
- [35] J.M. Nedeljković, M.T. Nenadović, O.I. Mičić, A.J. Nozik, Enhanced photoredox chemistry in quantized semiconductor colloids, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 12–13.
- [36] A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, Photo-chemistry of colloidal metal sulfides. 8. Photo-physics of extremely small CdS particles: Q-state CdS and magic agglomeration numbers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 88 (1984) 969–977 (*Ber. Bunsen. Phys. Chem.*).
- [37] A.V. Firth, S.W. Haggata, P.K. Khanna, S.J. Williams, J.W. Allen, S.W. Magennis, I.D.W. Samuel, D.J. Cole-Hamilton, Production and luminescent properties of CdSe and CdS nanoparticle-polymer composites, *J. Lumin.* 109 (2004) 163–172.
- [38] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, S.J. Chua, Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 013505.
- [39] C. Besleaga, L. Ion, S. Antohe, AZO thin films synthesized by RF-magnetron sputtering: the role of deposition power, *Romanian Rep. Phys.* 66 (2014) 993–1001.
- [40] Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata, Electronic structures and optical properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 3453–3458.
- [41] R. Yakimova, G.R. Yazdi, N.T. Son, I. Ivanov, M. Syväjärvi, S. Sun, G. Tompa, A. Kuznetsov, B. Svensson, Optical and morphological features of bulk and homoepitaxial ZnO, *Superlattice. Microst.* 39 (2006) 247–256.

- [42] D.R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.
- [43] M. Caraman, I. Evtodiev, E. Cuculescu, Some optical properties of GaSe crystals doped with elements of group I (Li and K), Moldavian J. Phys. Sci. 7 (2008) 32–38.
- [44] A.E. Vol. Handbook of binary metallic systems structure and properties, Vol. 2: Physicochemical Properties of the Elements. Systems of Bismuth, Dysprosium, Europium, Gadolinium, Gallium, Germanium, Hafnium, Holmium, Hydrogen, Iron, Tungsten, and Vanadium, State Publishing House for Physics and Mathematics, Moscow 1962, p. 542

CAPITOLUL 6

SINTEZA, PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI CARACTERIZĂRILE STRUCTURALE ALE UNOR COMPUȘI ORGANICI POLICICLICI (SERIILE CLA ȘI NIC). STUDIUL MECANISMULUI DE CONDUȚIE ELECTRICĂ AL COMPUȘILOR ORGANICI POLICICLICI (SERIILE CLA ȘI NIC) ÎN STRATURI SUBȚIRI

Studiul referitor la sinteza compușilor organici a fost realizat în colaborare cu grupul de cercetare condus de dna conf. dr. Ramona Dănac de la Colectivul de chimie organică din cadrul Facultății de Chimie a Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

6.2 CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI HETEROCICLICI CU STRUCTURĂ 4,4' – BIPYRIDINICĂ ȘI INDOLIZINICĂ DE TIP CLA

6.2.1 Obținerea straturilor subțiri de compuși CLA

Straturile subțiri au fost depuse din soluție pe substraturi din sticlă prin tehnica spin coating (acoperire prin centrifugare). Cloroformul a fost utilizat ca solvent.

Pe suprafața substratului de sticlă s-a picurat o cantitate mică (0,2 – 0,5 g) de soluție cu o concentrație bine definită (0,3 – 0,4 g / cm³). Substratul a fost atașat la o suprafață orizontală sub formă de disc plan. Viteza de rotație a discului putea fi variată între 1000 și 1500 rot / min. În cazul probelor de față, aceasta a fost menținută constantă, la 1300 rot / min, pentru toate probele preparate. După 60–80 de s, rotația discului este oprită și stratul este tratat termic timp de 10–20 minute, până la o temperatură constantă de 400 K, pentru a îndepărta solventul organic. S-a stabilit experimental că un ciclu de depunere produce o creștere a grosimii stratului subțire cuprinsă între 90 și 110 nm. Această procedură este apoi repetată de mai multe ori (de 3 până la 8 ori), în aceleași condiții, până când se obține un strat cu grosimea dorită.

6.2.2 Analiza structurală și morfologică a straturilor subțiri de compuși CLA

Grosimea d a straturilor depuse a fost determinată folosind metoda Fizeau pentru franjele de egală grosime [10], cu un microscop interferometric MII – 4 (LOMO, St. Petersburg) și a fost situată în intervalul 0,20 – 0,60 μm.

a) Analizele termice TG și DTA ale probelor cu compuși CLA

Pentru a studia impactul tratamentelor termice succesive asupra stabilității termice a probelor obținute prin metoda spin coating, s-au efectuat experimente neizoterme pe un analizor termic Netzsch STA 449 F1 Jupiter, cu înregistrarea simultană a datelor

termogravimetrice (TG) și a acelora de analiză termică diferențială (DTA). Pentru evaluarea datelor a fost utilizat software-ul Proteus 6.0.

Condițiile experimentale au fost următoarele: masa probei, între 5 mg și 10 mg; viteza de încălzire, de 5 K / min; creuzete de alumină, sub un debit constant de azot de 40 ml / min.

Analiza termică a seriilor investigate evidențiază, pentru probele CLA3 și CLA5, un vârf DTA endotermic la 70 ° și, respectiv, 150 °C (figura 6.2, a și b), corespunzând unei pierderi de masă de 3,0 %, respectiv 2,4 %, care poate fi atribuită evaporării solventului. Se poate observa din curbele DTA și TG (figura 6.2, a și b) că pragul de degradare termică este de aproximativ 180 °C pentru CLA2, de 150 °C pentru CLA5 și 140 °C pentru CLA6, în timp ce ceilalți compuși sunt stabili în acest domeniu de temperatură. În concluzie, toate probele sunt stabile termic până la 140 °C (peste 400 K, temperatura tratamentului termic postacoperire) [4].

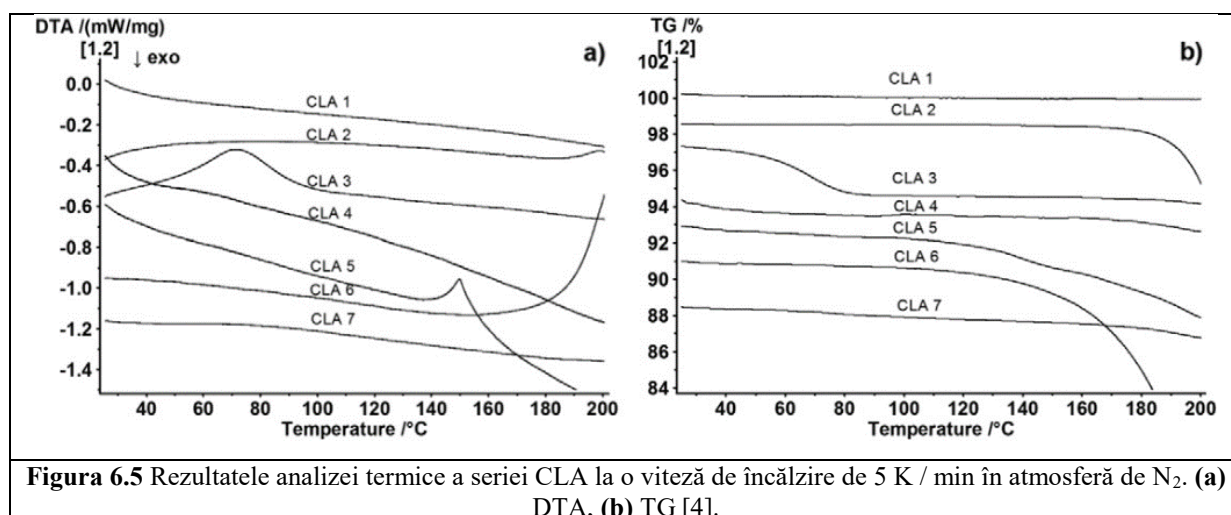


Figura 6.5 Rezultatele analizei termice a seriei CLA la o viteză de încălzire de 5 K / min în atmosferă de N₂. (a) DTA, (b) TG [4].

b) Analizele XRD ale straturilor subțiri cu compuși CLA

Studiul structurii cristaline a straturilor organice s-a efectuat prin tehnica difractometriei de radiații X pentru pulberi (radiație CuK α , $\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$), cu un difractometru DRON-2.0. Astfel s-a evidențiat că, după preparare, toți compușii prezintă o structură policristalină [11].

Difractogramele XRD pentru cele șapte probe ale compușilor heterociclici studiați, sub formă de straturi subțiri, au fost prezentate în [4]. Din figura 6.6 (a) se observă cu ușurință că difractogramele XRD au forme diferite pentru cele două grupuri de compuși investigați, dar toate indică faptul că probele studiate sunt policristaline, ce au cristalitele cu structura orientată sub formă de planuri paralele cu substratul de suprafață. Difractogramele XRD pentru primul grup de compuși (CLA1 – CLA3) prezintă mai multe linii de difracție,

comparativ cu cele corespunzătoare celui de-al doilea grup (CLA4–CLA7). Această observație indică faptul că straturile subțiri din compușii CLA4–CLA7 au un grad mai mare de orientare preferențială a cristalitelor. Se poate observa că această creștere cu orientare preferențială înaltă este caracteristică chiar și pentru straturile cu grosimea mai mică (cum ar fi CLA5), ceea ce permite presupunerea că apare în stadiile incipiente ale formării stratului subțire. Compușii CLA5–CLA7 prezintă structuri moleculare mai puțin flexibile și o dimensiune mai mare a cristalitelor față de ceilalți compuși. Difractogramele XRD ale compușilor CLA1, CLA3 și CLA6 prezintă, de asemenea, un halo, indicând faptul că ele conțin și o componentă importantă de fază amorfă. Unghiurile Bragg, 2θ , pentru liniile cele mai intense au fost determinate și utilizate pentru a calcula distanțele interplanare, d_{hkl} și dimensiunile cristalitelor, D .

Distanțele interplanare ale probelor examinate au fost calculate din ecuația Bragg [11]

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \quad (6.1)$$

unde θ este unghiul de difracție Bragg, $\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$ este lungimea de undă a fasciculului de radiații X incident, iar n este ordinul de interferență; h, k, l indică indicii Miller.

Dimensiunea medie a cristalitelor, D , poate fi exprimată folosind ecuația Debye – Scherrer [11]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (6.2)$$

unde β (în radiani) reprezintă lățimea unghiulară la jumătatea maximului liniei XRD (full – width at half – maximum, FWHM), iar $k = 0,9$ este constanta Scherrer (factor de formă al cristalitelor) [11]. Presupunând că efectul tensiunii reziduale poate fi neglijat [11], dimensiunile cristalitelor au fost determinate conform ec. (6.2). Valorile unor parametri structurali au fost determinate din difractogramele XRD utilizând metoda standard pentru analiza structurală și sunt prezentate în tabelul 6.4.

Anumite valori ale distanțelor interplanare s-au dovedit a fi comune pentru toți compușii studiați. Pe de altă parte, am admis că diferențele înregistrate pentru diferiți compuși sunt cauzate de natura distinctă a substituenților lor. Din figura 6.6 (a și b) și tabelul 6.4 se poate observa că natura substituenților influențează puternic valorile intervalului interplanar și dimensiunile cristalitelor. Mai exact, prezența unor substituenți în compușii respectivi determină o scădere a distanțelor interplanare. Acesta este cazul moleculelor cu substituenți de dimensiuni mai mari, precum CLA3 și CLA6. Efectul este de asemenea mai evident și în cazul în care inelul benzenic, care are o structură electronică specifică, este inclus în formula substituenților (ca în cazurile CLA2 și CLA6).

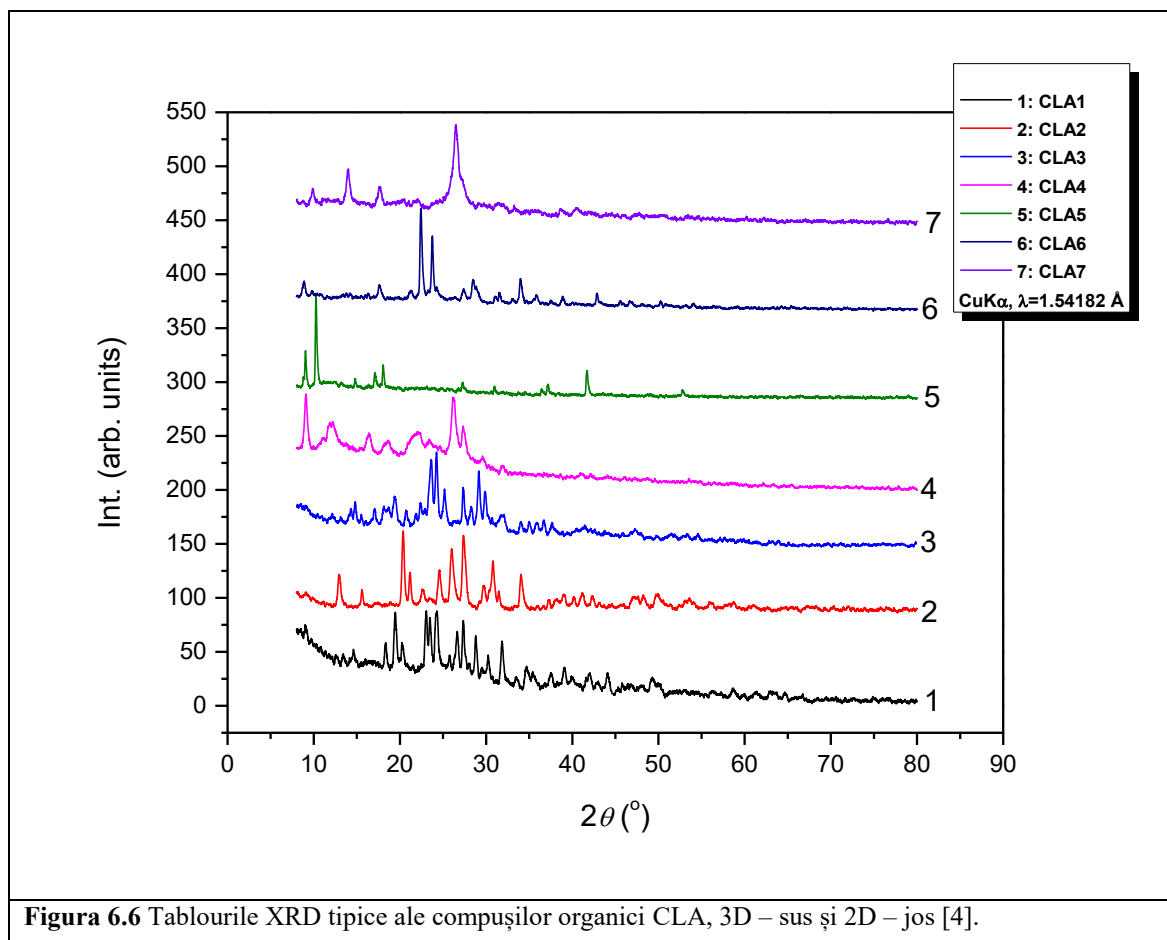


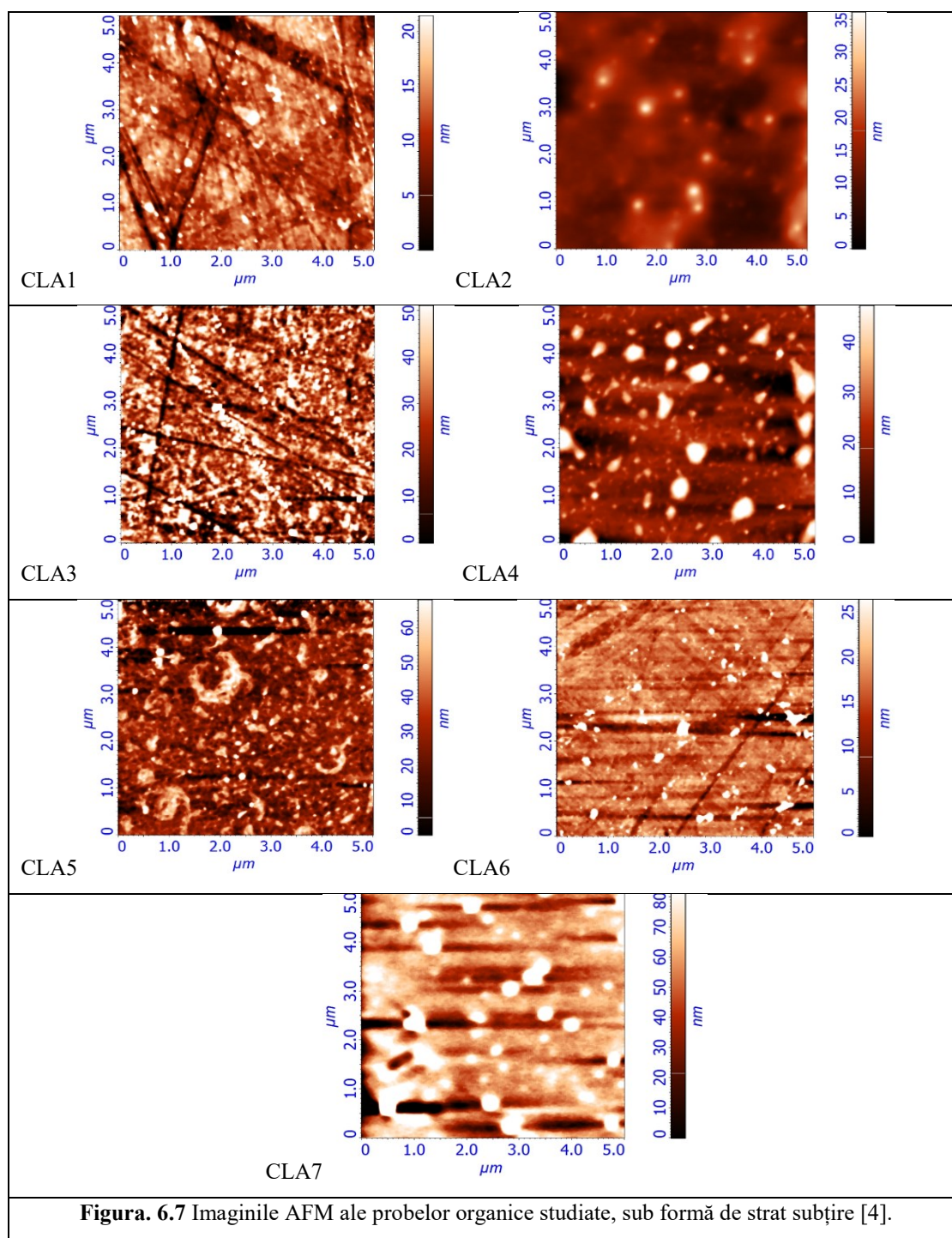
Figura 6.6 Tablourile XRD tipice ale compușilor organici CLA, 3D – sus și 2D – jos [4].

b) Analiza AFM a straturilor subțiri de compuși CLA

Morfologia suprafețelor straturilor organice [4] a fost studiată cu ajutorul Microscopiei de Forță Atomică, în modul noncontact, pentru protejarea suprafețelor probelor, cu un echipament NT – MDT SOLVER PRO – M.

Analiza AFM a straturilor organice (figura 6.7) a indicat o topografie a suprafețelor alcătuită în principal din granule cu forme și dimensiuni diferite, cu baza pe suprafața stratului. Structura granulară a suprafețelor este compactă, fără precipitate sau cavități.

Pentru a analiza și a compara rugozitatea de suprafață a straturilor subțiri depuse, în fiecare experiment s-au scanat trei suprafețe aleatoare ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) pe suprafața stratului organic subțire depus. Valorile mărimilor medii ale cristalelor și rugozitatea medie (RMS) au fost calculate folosind software-ul de procesare a imaginii.



6.3 STUDIUL SPECTRELOR DE ABSORBȚIE OPTICĂ ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI CLA

Studiul dependențelor spectrale ale coeficienților de transmisie și de absorbție în straturile organice studiate în lucrarea de față oferă o serie de informații utile despre structura și compoziția acestora.

Pentru a studia spectrele de absorbție ale straturilor subțiri de compuși CLA, trebuie mai întâi obținute spectrele de transmisie și de reflexie ale acestora. Spectrele de transmisie și de reflexie în domeniul spectral de 300 – 1400 nm, au fost înregistrate utilizând un spectrometru STEAG ETA– Optik [4].

Coeficientul de absorbție, α , al straturilor organice a fost determinat prin expresia [18, 19]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln (I_0/I), \quad (6.3)$$

unde d reprezintă grosimea stratului, iar I_0 și I sunt intensitățile fasciculului incident, respectiv emergent. Formula aproximativă de mai sus poate fi utilizată pentru straturile organice studiate, neglijând efectul reflexiei, întrucât reflectanța straturilor (R) este sub 10% pentru energii fotonice $h\nu$ mai mici decât lățimea benzii interzise, E_{go} [18, 19].

Dependența spectrală a coeficientului de absorbție poate fi descrisă prin următoarele expresii [16,17,20]:

- pentru tranzițiile directe permise, neglijând efectele excitonice:

$$\alpha h\nu = A_a (h\nu - E_{go}^d)^{1/2}; \quad (6.4)$$

- pentru tranziții interzise, de asemenea neglijând efectele excitonice:

$$\alpha h\nu = A_f (h\nu - E_{gf}^d)^{3/2}, \quad (6.5)$$

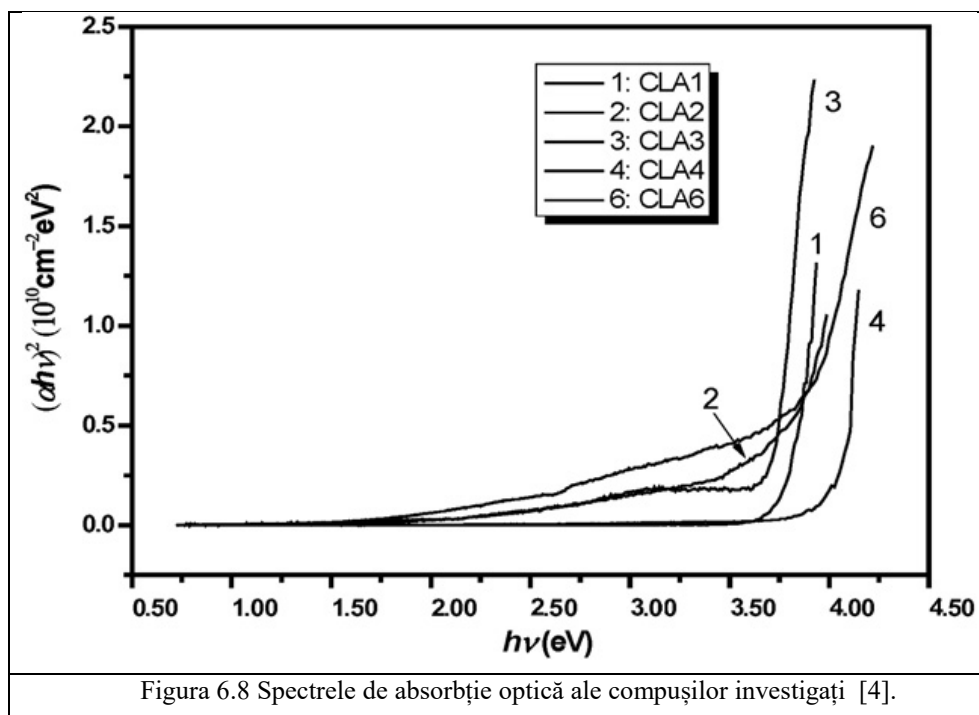
unde $h\nu$ este energia fotonului incident, E_{go}^d și E_{gf}^d reprezintă lățimea benzii interzise pentru tranzițiile respective; A_a și A_f sunt parametri caracteristici independenți de energia fonică pentru tranzițiile respective.

- Pentru tranzițiile indirecte (neglijând energia fononului) coeficientul de absorbție în regiunea marginii de absorbție fundamentale este dat de:

$$\alpha h\nu = A_i (h\nu - E_{go}^i)^2, \quad (6.6)$$

unde A_i este un parametru care este legat de masele efective asociate cu benzile de energie, iar E_{go}^i reprezintă lățimea benzii interzise indirecte [16,17,20].

Potrivit ecuațiilor (6.4 – 6.6), reprezentările grafice $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru tranzițiile directe permise, $(\alpha h\nu)^{2/3} = f(h\nu)$ pentru tranziții interzise și $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pentru tranziții indirecte trebuie să fie liniare. Analiza datelor experimentale (figura 6.8) arată că cele mai bune fitări s-au obținut pentru $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, dependențele prezentând câte o porțiune liniară. Cu ajutorul lor au fost calculate valorile lărgimilor benzilor interzise ale straturilor subțiri organice studiate, prin extrapolarea porțiunilor liniare la origine, $\alpha h\nu \rightarrow 0$. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 6.5.



6.4 STUDIUL MECANISMULUI DE CONDUȚIE ELECTRICĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI HETEROCICLICI CU STRUCTURĂ 4,4'-BIPIRIDINICĂ ȘI INDOLIZINICĂ DE TIP CLA

Majoritatea datelor experimentale obținute sunt, de regulă, interpretate apelând la diferite modele propuse pentru semiconductorii anorganici: modelul conducției în benzi, modelul Mott de conducție cu salt variabil (VRH), modele de captură etc. [4, 21–23].

Măsurătorile dependenței de temperatură ale conductivității electrice, σ , au fost efectuate folosind celule de tip suprafață [4, 21, 24]. Ca electrozi au fost utilizate filme subțiri de argint și indiu ($d = 1,5 \mu\text{m}$), separate printr-un interval de 2 – 5 mm. Ele au fost depuse prin evaporare termică în vid ($\sim 10^{-5}$ Torri), după ce pe substrat s-a aplicat o mască specială, înainte de depunerea compușilor organici. A fost verificată ohmicitatea contactelor electrod / probă organică. În plus, prin aplicarea câmpurilor electrice statice de intensități reduse (sub $10^2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$), nu s-au observat efecte neohmice.

Pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor, s-a utilizat un electrometru KEITHLEY Model 6517B. Prin metoda termosondei [18], s-a determinat tipul conductivității electrice a straturilor subțiri organice și s-a dovedit a fi de tip n , pentru toți compușii studiați (CLA1–CLA7).

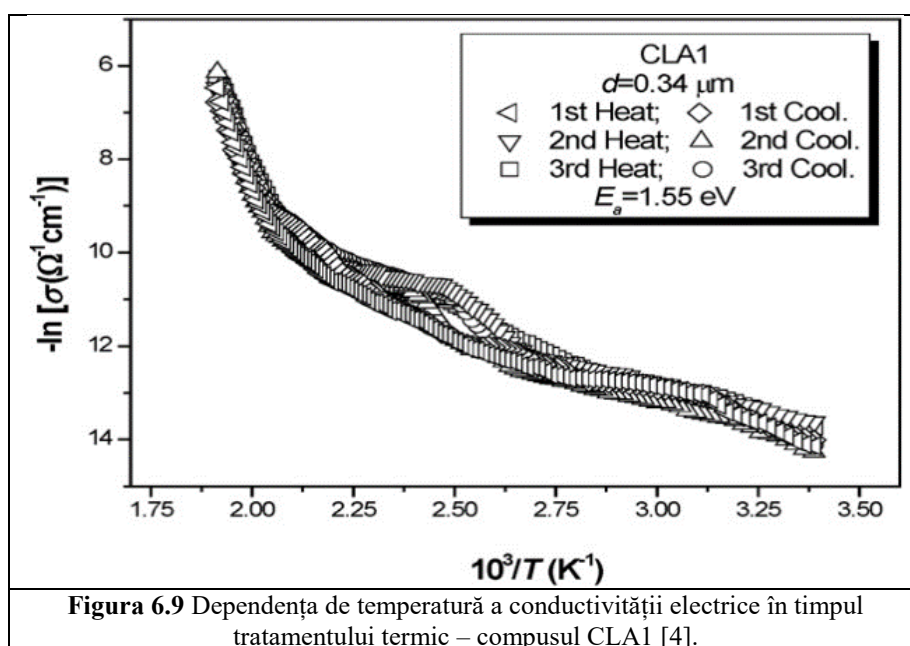
În [16, 25, 26] s-a demonstrat că tratamentele termice succesive conduc la straturi subțiri semiconductoare cu structuri și proprietăți electronice stabile, iar coeficienții de

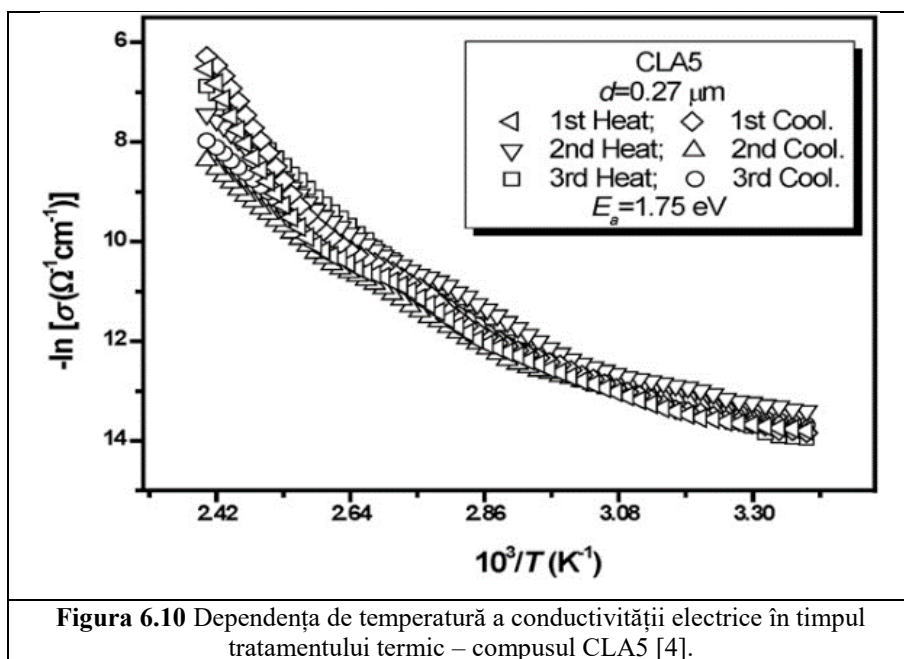
transport (conductivitatea electrică, coeficientul Seebeck etc.) depind în mod reversibil de temperatură. Concret, s-au aplicat mai multe cicluri succesive de încălzire/răcire într-un interval de temperatură determinat, ΔT , caracteristic fiecărui compus. Limita superioară a intervalului ΔT a fost stabilită prin luarea în considerare a stabilității termice a compusului respectiv, așa cum a rezultat din măsurătorile TG și DTA. În intervalul de temperatură 350–425 K, coeficientul Seebeck s-a dovedit a fi negativ pentru toți compușii studiați, electronii fiind, în consecință, purtătorii de sarcină majoritari în probele studiate. Creșterea exponențială a conductivității electrice a straturilor subțiri de compuși CLA tratate termic respectă legea [8,12–15]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / k_B T), \quad (6.7)$$

unde E_a reprezintă energia de activare termică a conducției electrice, σ_0 este un parametru caracteristic (dependent de natura compusului), iar k_B reprezintă constanta lui Boltzmann.

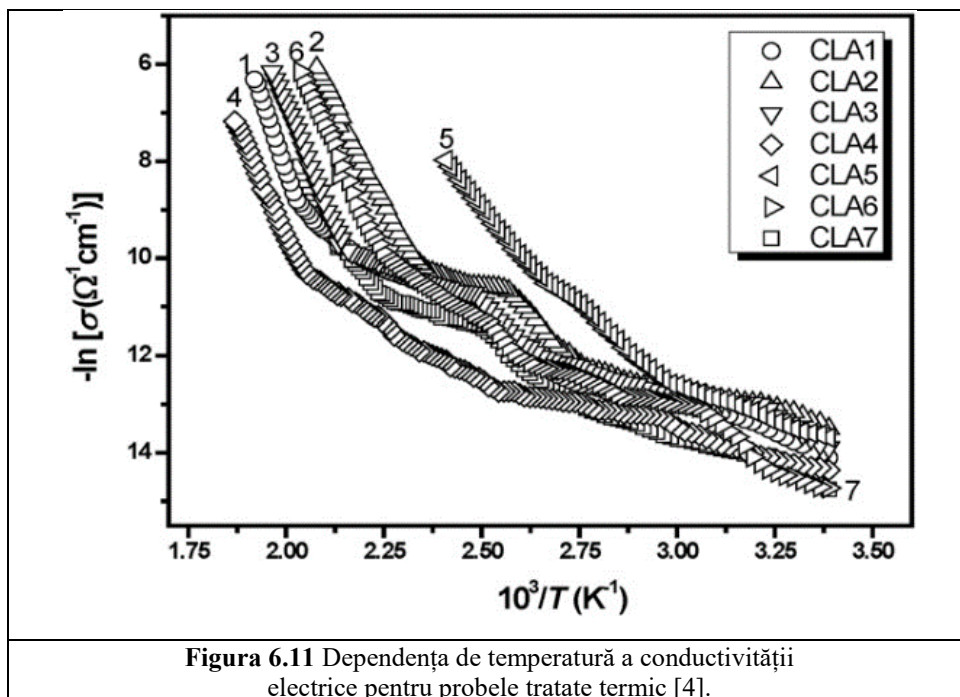
Reprezentările grafice folosind relația (6.7) au condus la obținerea unor dependențe reversibile de temperatură ale conductivității electrice (figurile 6.9 și 6.10). În figurile 6.9 și 6.10, sunt ilustrate dependențele tipice $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ în timpul a trei cicluri succesive de încălzire/răcire pentru compușii CLA1 și CLA5 [4]. În timpul primului ciclu de încălzire, s-au înregistrat anumite modificări ale microstructurii probelor (dimensiunea și forma granulelor, caracteristicile limitelor intergranulare etc.) [15] și ale purității (prin îndepărtarea gazelor adsorbite / absorbite, a unora dintre impuritățile introduse accidental în timpul sintezei chimice și a depunerii straturilor subțiri) [25, 26] acestora.





Pentru toți cei 7 compuși sintetizați și depuși sub formă de straturi subțiri, reprezentarea dependențelor de temperatură ale conductivității electrice $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ este dată în figura 6.11.

Curbele obținute au aspect tipic pentru semiconductorii cu benzi interzise largi, prezentând, în general, o porțiune cu o pantă mai mică, în intervalul de temperaturi mai scăzute și o porțiune cu o pantă mai mare în regiunile temperaturilor mai mari.



Mecanismele de transport electronic în straturile subțiri organice semiconductoare investigate depind puternic de caracteristicile lor structurale, fapt confirmat de reprezentările difractogramelor XRD ale compușilor CLA 1–7, în care se pot observa și corelațiile cu structurile moleculare. Difractogramele XRD (figura 6.6 a și b) indică faptul că straturile organice investigate prezintă o structură policristalină predominantă, care devine stabilă după tratamentul termic.

Un parametru structural important care influențează valoarea conductivității electrice este dimensiunea cristalitelor din probă. Mărimea cristalitelor este în directă dependență cu structurile moleculare ale compușilor. Astfel, proba din compusul CLA7 are dimensiunea medie a cristalitelor de 16,74 nm și conductivitatea electrică de $6,48 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, în timp ce pentru compusul CLA5, mărimea medie a cristalitelor și conductivitatea electrică sunt de 40,34 nm și respectiv $1,05 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [4].

Pentru intervalul superior de temperatură ($T > T_c$), straturile organice prezintă o conductivitate intrinsecă, iar valoarea corespunzătoare a energiei de activare este egală cu jumătate din lățimea benzii interzise a materialului, E_g ($E_a = E_g/2$), care coincide cu diferența energiilor corespunzătoare limitei inferioare a BC și limitei superioare a BV.

Valorile E_a obținute pentru intervalul de temperaturi înalte (400 – 520 K) ne îndreptățesc să afirmăm că proprietățile de transport de sarcină pot fi explicate prin modelului conducției în benzi. Regimul de conductivitate intrinsecă este demonstrat de următoarele caracteristici:

a) Panta curbelor experimentale $\ln \sigma = f(10^3/T)$ nu se modifică în timpul tratamentului termic în intervalul de temperatură indicat.

b) Forma curbelor $\ln \sigma = f(10^3/T)$ obținute pentru un compus dat, preparat cu diferiți solvenți, prezintă anumite modificări, dar numai în intervalul inferior de temperatură.

c) Pentru o serie de compuși, valorile E_g , determinate din spectrele de absorbție optică, s-au dovedit a fi apropiate de valorile obținute prin măsurători electrice [15].

Influența structurii moleculare a semiconductorilor de tip CLA asupra mecanismului de transport electronic este de asemenea importantă.

Structura compușilor organici cu masă moleculară mică este caracterizată prin prezența electronilor π (datorită grupării aromatice), care prezintă funcții de undă puternic delocalizate de-a lungul scheletului molecular. Electronii π sunt responsabili în principal de conducția electrică intramoleculară, prin excitarea lor termică, ceea ce determină o rearanjare

semnificativă a structurii electronice. Un număr mai mare de electroni π conduce, în general, la scăderea energiei de activare și la creșterea conductivității electrice de întuneric [21].

Compușii organici CLA investigați prezintă sisteme de conjugare extinse, care favorizează transferul electronic și implicit conducția electronică intramoleculară. Gradul de conjugare este semnificativ modificat de natura și poziția substituenților (R) [25, 26, 28], care afectează în mod substanțial valorile energiei de activare.

Semiconductorii organici cu moleculă mică cu structură policristalină conțin fragmente moleculare închise, care sunt legate prin forțe de tip Van der Waals. Existența cuplajului puternic între electronii π ai moleculelor suprapuse în acești compuși conduce la o delocalizare accentuată a purtătorilor și constituie un alt factor important care afectează puternic mecanismul de conducție electrică intermoleculară din materialele respective. Prin urmare, împachetarea moleculară joacă un rol important în comportamentul electronic al compușilor organici cu masă moleculară mică în straturi subțiri policristaline [22]. De asemenea faptul că straturile studiate au naturi diferite (compușii CLA 1–3 sunt săruri de bipyridiniu ionic, în timp ce compușii CLA 4–7 sunt indolizine substituite) conduce la valori diferite ale energiei de activare (E_a) a compușilor investigați. Diferențele dintre valorile E_a din compușii CLA1–3 se datorează naturii anionilor și a substituenților la azot, care influențează atât densitatea electronilor π pe inelul aromatic (prin efecte electronice), cât și capacitatea de împachetare.

Așa cum se poate observa în figura 6.4, între moleculele de CLA1 există interacțiuni intermoleculare puternice $\pi - \pi$, care, de-a lungul legăturii de hidrogen NH–O și NH–NN, contribuie nu numai la consolidarea rețelei 3D, ci și la îmbunătățirea conducției sale electrice. În seria CLA 4–7, datorită conjugării cu electronii π indolizini, toate grupările ester carbonil la carbonul 1 se află în același plan cu inelele de indolizină. Compusul CLA6 prezintă cea mai mare valoare E_a , fiind singurul care are o altă grupare metil ester ca substitut la poziția 2. Această a doua grupare ester se află în exteriorul planului indolizinei aromatice, ceea ce face dificilă împachetarea.

În partea opusă, compusul CLA5 prezintă cea mai scăzută valoare E_a , probabil din cauza planarității sale, ceea ce conferă o capacitate de împachetare foarte bună. În acest caz, planaritatea moleculelor amplifică capacitatea lor de împachetare prin interacțiuni puternice $\pi-\pi$, care sunt, fără îndoială, responsabile pentru valoarea E_a scăzută a CLA5 (figura 6.4 b).

Proprietățile electronice de transport ale straturilor subțiri semiconductoare sunt puternic influențate și de prezența stărilor de captură la granițele cristalitelor, care ajută la

captarea purtătorilor liberi. În aceste condiții, limita cristalitelor se formează o regiune de sarcină spațială și sunt create bariere de potențial pentru transportul electronic. Aceste bariere determină o scădere a conductivității electrice a probelor policristaline.

Valorile energiei termice de activare, calculate prin intermediul ec. (6.7), se situează între 0,27eV și 0,35 eV în intervalul de temperaturi joase, $T < T_c$, (unde T_c este temperatura caracteristică. Acestea corespund energiei nivelurilor donoare, în raport cu minimul BC, întrucât în straturile organice CLA1 – CLA7 predomină conducția de tip n . Aceste valori (corespunzătoare intervalului de temperatură 300–350 K) sunt prea mari pentru a utiliza modelul de transport electronic limitat de bariera de potențial de la granița dintre cristalite [29,30], modelul Mott cu salt variabil (VRH) fiind, în schimb, mai adecvat.

Din punct de vedere al formalismului, modelul Mott de conducție electrică (VRH), pentru sistemele 3D, este caracterizat de o serie de relații ce exprimă dependența de temperatură a conductivității; aceasta poate fi scrisă ca [26,31]:

$$\sigma = \sigma_M T^{-1/2} \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad (6.8)$$

unde σ_M și T_0 sunt parametrii Mott caracteristici, dependenți de densitatea stărilor localizate $[N(E_F)]$ la nivelul Fermi (E_F), coeficientul de scădere exponențială pentru funcția de undă a stărilor localizate situate lângă nivelul Fermi (α), frecvența tipică a fononului (ν_0) și distanța de salt (R), descrisă de

$$R^2 = [9/8\pi\alpha k_B N(E_F)]^{1/4} T^{1/4}, \quad (6.9)$$

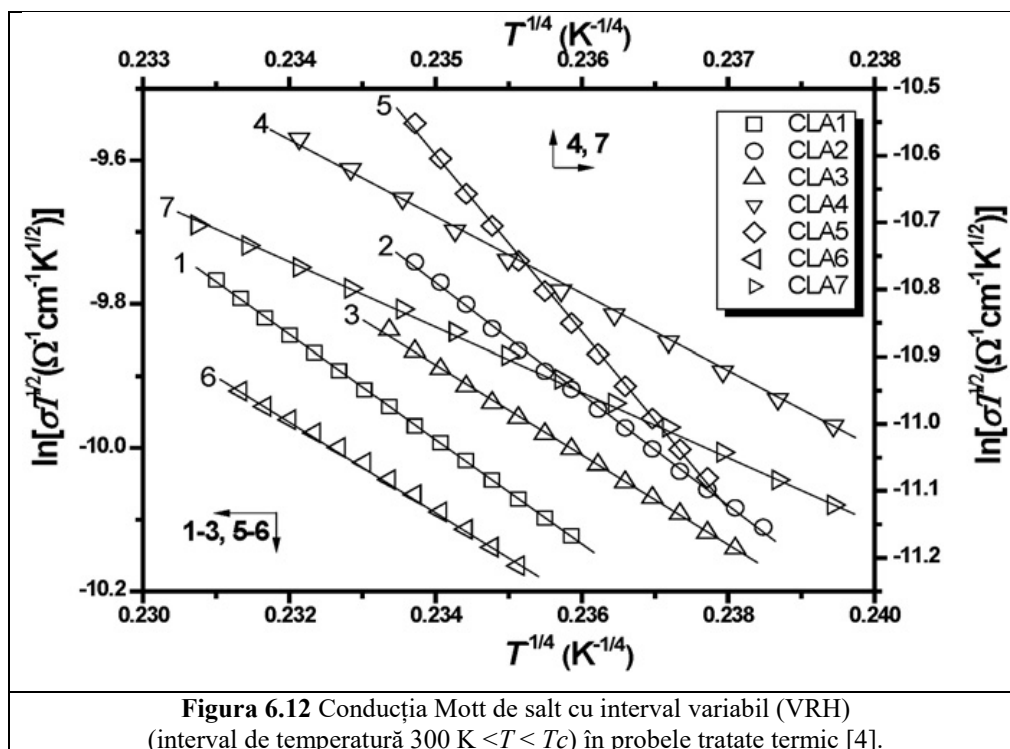
unde k_B este constanta lui Boltzmann.

În conformitate cu ecuația (6.8), dependențele $\ln(\sigma T^{1/2}) = f(T^{-1/4})$ trebuie să fie liniare. Pentru compușii organici studiați, aceste dependențe, în domeniul inferior de temperatură, $300 \text{ K} < T < T_c$, sunt prezentate în figura 6.12.

După cum se poate observa, într-adevăr, dependențele experimentale sunt liniare, confirmând valabilitatea modelului VRH în explicarea transferului de electroni în straturile organice examinate (în intervalul inferior de temperatură). Utilizând ecuația (6.8) cu datele din figura 6.12, s-au calculat valorile parametrilor Mott.

Așadar, din punctul de vedere al mecanismului conducției electrice, compușii heterociclici sintetizați, 4,4'-bipiridină și indolizină (compușii CLA) în straturi subțiri prezintă, în intervalul superior de temperatură ($T > T_c$), un mecanism de conducție electrică ce poate fi explicat în termenii modelului de conducție în benzi, în timp ce la temperaturi mai

scăzute ($300 \text{ K} < T < T_c$), poate fi utilizat în mod satisfăcător modelul Mott de conducție în salturi.



6.6 CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI P-TERȚ-BUTIL CALIX [4] ARENICI SUBSTITUIȚI LA RAMA INFERIOARĂ, DE TIP NIC

6.6.1 Obținerea straturilor subțiri de compuși de tip NIC

Straturile subțiri de compuși p-terț-butil calix [4] arenici substituiți la rama inferioară, de tip NIC, au fost depuse prin tehnica sol – gel (spin coating), la temperatura camerei, pe substraturi din sticlă [40]. Cloroformul a fost utilizat ca solvent, în care compușii sintetizați NIC1–NIC5 au prezentat o bună solubilitate. Prin reglarea condițiilor de depunere (concentrația soluției în intervalul 2–10 mg / ml, viteza de rotație cu 1500 rot / min, 6–8 cicluri de acoperire – uscare, respectiv substrat menținut la temperatura camerei etc.), au fost obținute straturi organice cu o structură compactă, bună aderență la substrat și o grosime uniformă pe suprafețe mari ale substratului.

După depunere, straturile organice au fost tratate termic în vid la 373 K, timp de 1 oră. Straturi subțiri de argint (indiu sau ITO) (cu grosimea de aproximativ 1 μm) au fost evaporate termic în vid, printr-o mască specială aplicată pe substraturi înainte de depunerea stratului, servind drept electrozi; aceștia au fost separați printr-un interval de 2–5 mm. Au fost

verificate rezistențele contactelor electrod/strat subțire organic. În plus, în toate măsurătorile efectuate au fost aplicate câmpuri electrice cu intensitate mică (sub $10^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), condiții în care nu s-au observat efecte neohmice [21, 26, 40].

6.6.2 Analiza structurală și morfologică a straturilor subțiri de compuși NIC

Grosimea stratului subțire (d) a fost determinată utilizând metoda Fizeau pentru franjele de egală grosime, cu un microscop interferometric MII-4 (LOMO, Sankt Petersburg) valorile măsurate situându-se în intervalul $0,10 - 0,80 \mu\text{m}$ [40].

a) Analiza XRD a straturilor subțiri cu compuși NIC

Structura cristalină a straturilor organice a fost investigată prin tehnica de difracție de radiații X (XRD) (radiație $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$), cu un difractometru DRON-2.0.

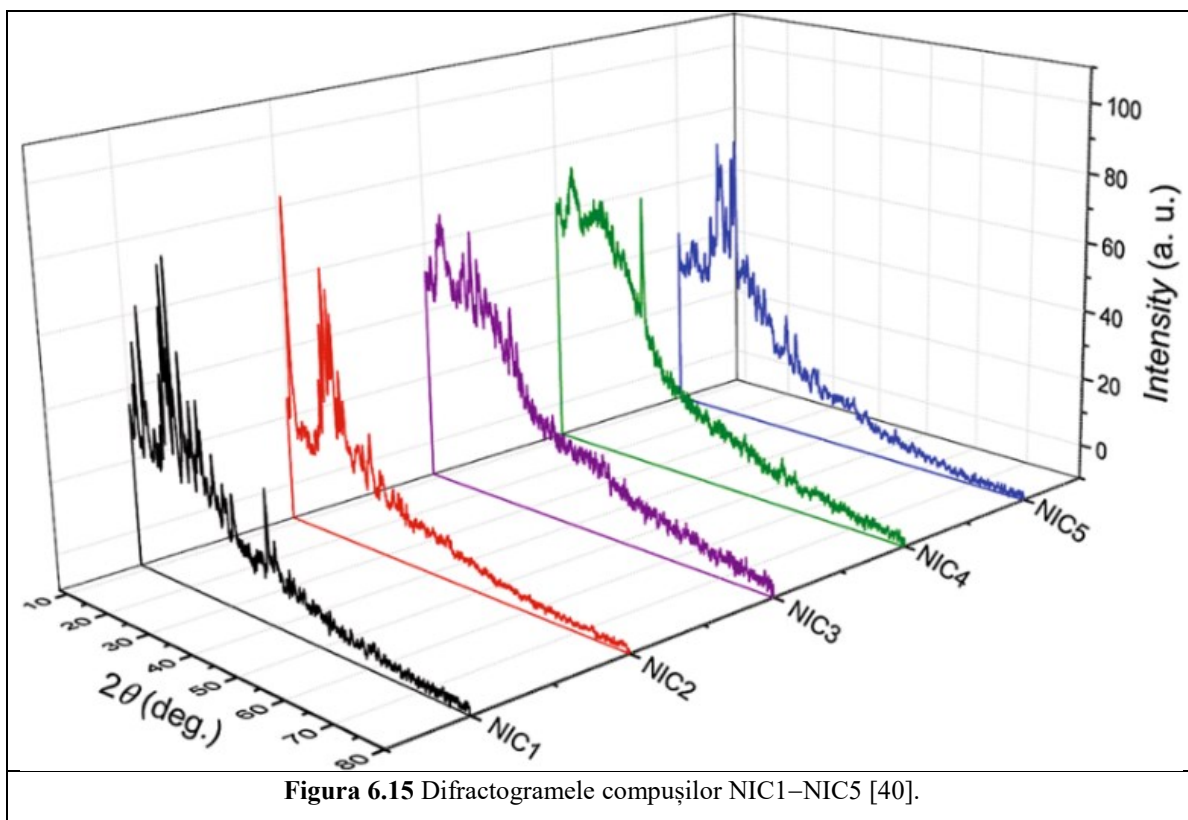
După cum reiese din studiul XRD (figura 6.15), compușii organici studiați prezintă o structură policristalină predominantă. Analizele efectuate au arătat că structura eșantionului depinde de natura compusului (structura moleculară), de grosimea stratului subțire (creșterea grosimii stratului ducând în general la dimensiuni mai mari ale granulelor), precum și de condițiile de depunere. Ele oferă informații valoroase privind caracteristicile structurale, mecanismele de creștere a straturilor subțiri policristaline, precum și proprietățile de transport electronic și proprietățile lor optice.

Toate probele examinate au prezentat planuri predominant paralele cu suprafața substratului. Difractogramele XRD ale compușilor NIC indică (ca și în cazul compușilor CLA) faptul că orientarea preferată a cristalitelor are loc chiar și în stadiile incipiente ale creșterii stratului subțire. Pentru unii dintre compușii investigați (NIC3–NIC5), difractogramele XRD prezintă de asemenea un halou, care atestă prezența unei faze amorfe [40].

Distanțele interplanare (d_{hkl}) ale probelor organice examinate au fost calculate utilizând ecuația Bragg (6.1) [41], iar dimensiunea medie a cristalitelor, prin intermediul ecuației Debye–Scherrer (6.2), cu neglijarea tensiunii reziduale [42].

Valorile unor parametri tipici, determinați conform metodei standard pentru analiza structurală, sunt prezentate în tabelul 6.9.

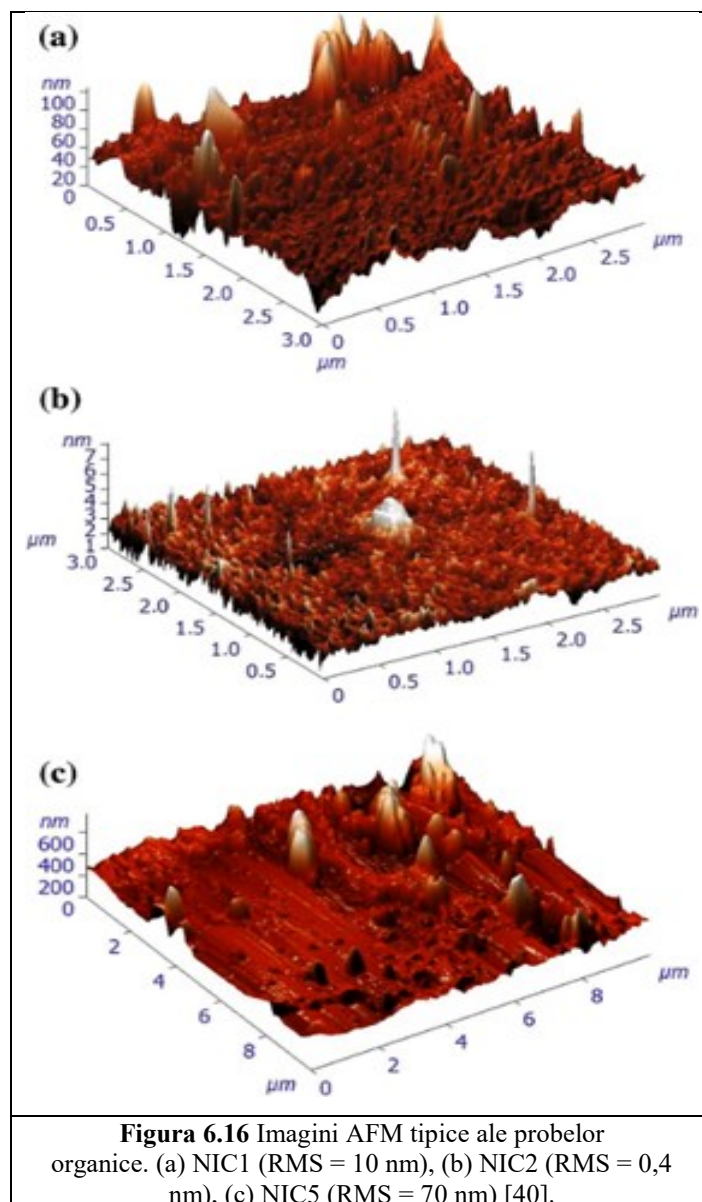
În general, dimensiunile cristalitelor au valori mici ($D = 1,63 - 29,98 \text{ nm}$) și trebuie ținut cont de faptul că valorile dimensiunilor cristalitelor pot fi mai mici comparativ cu cele ale parcursului liber mijlociu al purtătorilor de sarcină [40].



b) Analiza AFM a straturilor subțiri de compuși NIC

Morfologia suprafeței straturilor organice a fost examinată prin Microscopia de Forță Atomică, utilizând un echipament NT–MDT SOLVER PRO–M.

Analiza AFM a straturilor subțiri organice de tip NIC indică (figura 6.16) o morfologie superficială granulară de suprafață, ca fiind o trăsătură topografică caracteristică. Straturile organice sintetizate prezintă o microstructură tipic policristalină, compactă și fără goluri; ele conțin granule de diferite forme și mărimi, ale căror baze se află pe suprafața stratului. Așa cum rezultă din analiza microgafiilor AFM pentru diferite probe organice, valorile medii ale rugozității medii pătratice (RMS) au fost cuprinse între 0,4 nm și 70 nm, în timp ce dimensiunea medie a granulelor (proiecție în plan) a variat între 20 nm și 300 nm [40].



6.7 STUDIUL SPECTRELOR DE ABSORBȚIE OPTICĂ ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI DE TIP NIC

Se știe că în cazul straturilor policristaline, ale căror proprietăți de transport electronic sunt puternic influențate de caracteristicile intergranulare, determinarea lărgimii benzii interzise bazată pe spectrele de absorbție optică este mai convrnabilă. Pentru aceasta au fost înregistrate și reprezentate spectrele de reflexie și cele de transmisie, în domeniul spectral de 300–1750 nm, cu un spectrometru STEAG ETA–Optik. În timpul măsurătorilor coeficientului de reflexie, a fost utilizat un dispozitiv special de reflexie cu două fascicule, cu o oglindă de Al ca etalon de reflexie.

După cum au arătat experimentele, straturile subțiri organice de tip NIC studiate au fost transparente și au prezentat o culoare galbenă; în plus, reflectanța lor a fost mult sub 10%, în domeniul scăzut de absorbție.

Coeficientul de absorbție al probelor de straturi subțiri, α , a fost determinat folosind expresia (6.3) [18], care neglijează efectul de reflexie, putând fi utilizată pentru straturile a căror reflectanță este redusă, pentru energii $h\nu$ mai mici decât lățimea benzii interzise, E_{go} [19].

Spectrele de absorbție și valorile lărgimii benzii interzise pentru probele organice investigate sunt prezentate în figurile 6.17, respectiv, 6.18.

Figura 6.17 prezintă spectrele de absorbție ale straturilor studiate în intervalul de energie fonică UV – Vis–NIR (0,71 – 4,03 eV). Pentru toate straturile studiate, absorbția scade odată cu creșterea lungimii de undă. Probele NIC1 și NIC5 prezintă cea mai mare scădere a absorbției în regiunea UV (4,03 – 3.50 eV), în timp ce probele NIC2, NIC3 și NIC4 prezintă o scădere a absorbției pentru regiunea Vis (1,54 – 2,94 eV) [40, 43]. Potrivit ecuațiilor (6.4 – 6.6), porțiunile curbelor $\alpha h\nu = f(h\nu)$ pot fi fitate la oricare dintre dependențele standard, în special $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru tranzițiile directe permise. După cum indică analiza datelor experimentale (figura 6.18), cea mai bună fitare este obținută pentru dependențele $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ și în consecință, aceste curbe au fost utilizate pentru estimarea valorilor lărgimii benzii interzise, prin extrapolarea segmentelor liniare la $\alpha h\nu \rightarrow 0$. Valorile lărgimii benzii interzise directe, astfel determinate, corespund tranzițiilor bandă – bandă [40].

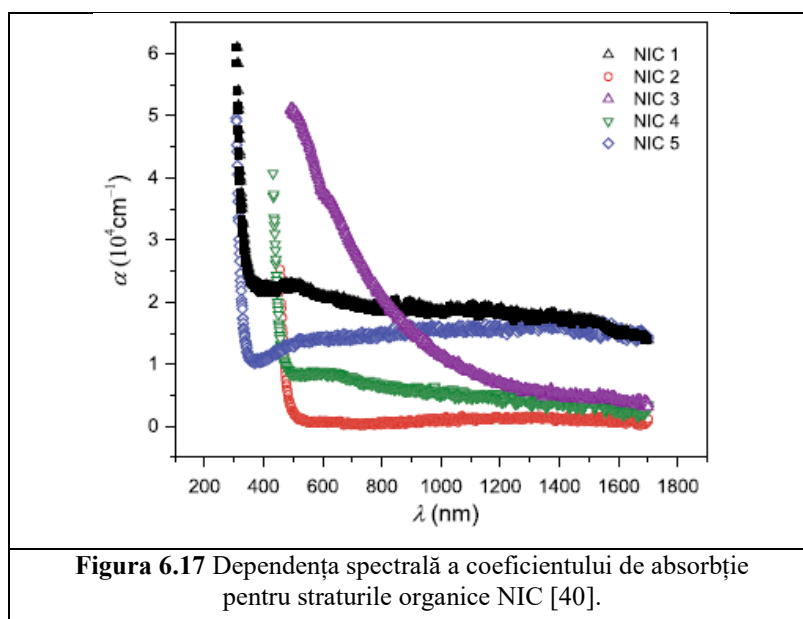


Figura 6.17 Dependența spectrală a coeficientului de absorbție pentru straturile organice NIC [40].

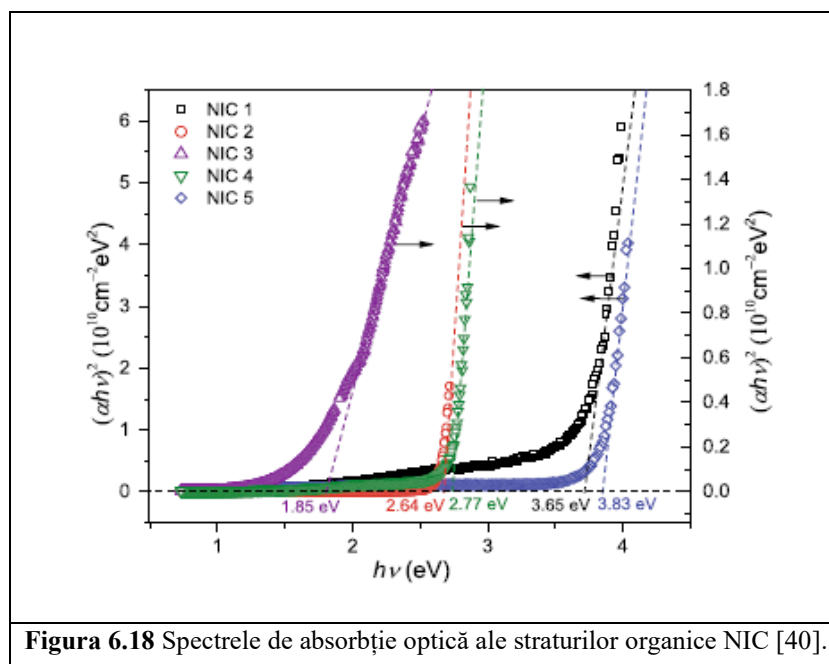


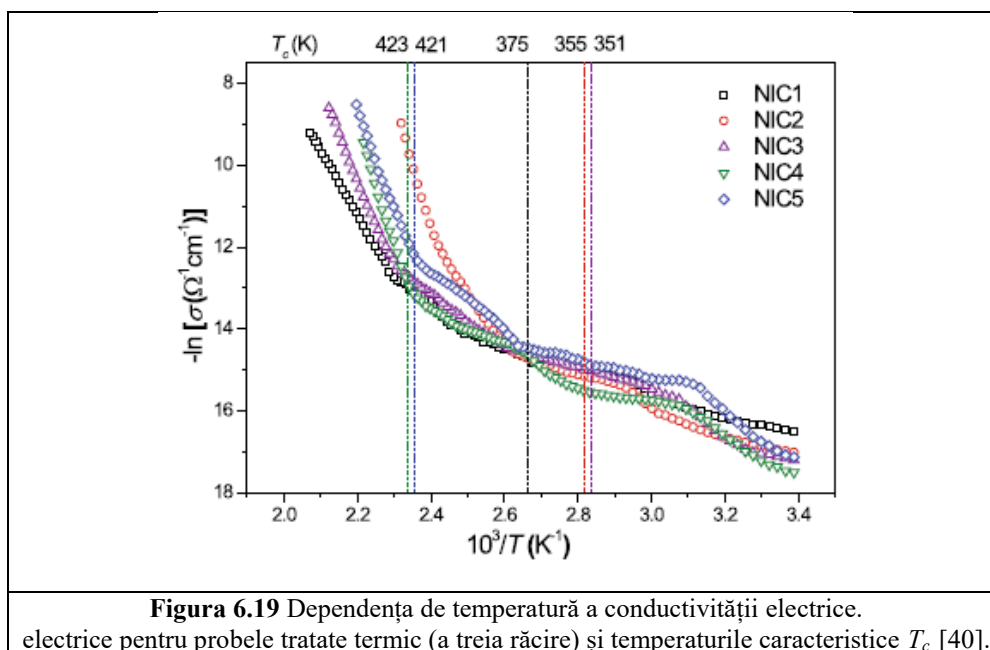
Figura 6.18 Spectrele de absorbție optică ale straturilor organice NIC [40].

6.8 STUDIUL MECANISMULUI DE CONDUȚIE ELECTRICĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE COMPUȘI p-TERT-BUTIL CALIX [4] ARENICI SUBSTITUIȚI LA RAMA INFERIOARĂ, DE TIP NIC

Și în cazul compușilor de tip NIC, este necesar tratamentul termic al straturilor subțiri obținute, pentru a se obține o structură stabilă și proprietăți de transport electronic reproductibile (dependența reversibilă de temperatură a conductivității electrice, coeficientului Seebeck etc.). Tratamentul termic constă în mai multe cicluri succesive de încălzire/răcire într-un anumit interval de temperatură, ΔT , cu limita superioară caracteristică pentru fiecare compus [26, 44, 45]. Modul de lucru a fost același cu cel utilizat în cazul compușilor CLA. Straturile obținute au fost supuse la trei cicluri succesive de încălzire și răcire.

În special în timpul primului ciclu de încălzire, pot apărea unele modificări în microstructura (dimensiunea și forma cristalitelor, caracteristicile limitelor intergranulare etc.) și puritatea stratului subțire (cauzate de îndepărtarea gazelor adsorbite / absorbite, precum și de unele impurități introduse accidental în timpul sintezei chimice, a depunerii stratului). După cum reiese din experimente, după două sau trei serii de cicluri succesive de încălzire/răcire, dependențele conductivitate – temperatură devin reversibile. Acest comportament demonstrează stabilizarea structurii stratului organic în intervalul de temperatură investigat, ΔT .

Figura 6.19 prezintă dependența de temperatură a conductivității electrice a straturilor studiate, tratate termic.



Tipul de conducție electrică în straturile subțiri organice a fost determinat folosind metoda sondei termice [46]. Pentru măsurarea rezistenței straturilor s-a utilizat un electrometru KEITHLEY Model 6517B.

Analiza dependenței conductivității (σ) de temperatură (T), pentru straturile organice cu diferite grosimi, poate furniza informații valoroase despre procesele care au loc în timpul tratamentului termic. Conductivitatea electrică a tuturor eșantioanelor studiate s-a dovedit a crește odată cu creșterea temperaturii, pe întregul interval investigat. Pentru un număr mare de compuși organici cu structuri moleculare similare, am constatat că legea exponențială binecunoscută:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T k_B}\right) \quad (6.10)$$

poate descrie în mod adecvat dependența de temperatură a conductivității electrice, unde E_a este energia de activare termică a conducției electrice, σ_0 este un parametru caracteristic în funcție de natura compusului și k_B este constanta lui Boltzmann. Conform modelului conducției în benzi, în domeniul conducției intrinseci (pentru $T > T_c$, unde T_c este dat în tabelul 6.10), energia de activare termică este egală cu jumătate din lărgimea benzii interzise a materialului, E_g ($E_a = E_g / 2$). În plus, în domeniul conducției extrinseci ($T < T_c$), E_a indică energia nivelurilor donatorilor măsurate în raport cu marginea inferioară a benzii de conducție

sau cea a nivelurilor acceptoare în raport cu maximul benzii de valență, pentru conducția de tip n , respectiv p [27,47].

În conformitate cu ec. (6.10), dependențele $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ trebuie să fie liniare, considerând un factor preexponențial independent de temperatură. Se admite că pentru straturile organice studiate este de asemenea posibilă o dependență exponențială de temperatură a conductivității electrice, descrisă de legea (6.10). În consecință, am examinat forma respectivelor dependențe conductivitate – temperatură în timpul tratamentului termic. Curbele $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ obținute pentru straturile subțiri organice tratate termic (figura 6.19) sunt tipice pentru semiconductorii cu bandă interzisă largă. Ele prezintă în general o porțiune cu o pantă mai mică, în intervalul de temperatură inferior ($T < T_c$) și o porțiune cu o pantă mai mare în domeniul temperaturilor mai mari ($T > T_c$). Cele două pante diferite indică energii de activare și mecanisme de conducție diferite care operează în straturile organice studiate în intervalele de temperatură indicate. În domeniul inferior de temperatură, straturile organice prezintă o conductivitate predominant extrinsecă. Pentru acest interval de temperatură, curba $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ corespunde cu energia nivelului donatorilor, măsurată în raport cu baza benzii de conducție (întrucât straturile organice studiate prezintă o conducție predominantă de tip n). Valorile energiei termice de activare în domeniul temperaturilor mici (E_{al}) se situează între 0,26 eV și 0,58 eV.

Același tip de dependențe, ca în cazul compușilor de tip CLA, este utilizat pentru a explica mecanismele de conducție electrică în straturile subțiri semiconductoare de tip NIC.

Conform modelului de transport bazat pe capcane [30] la limita de granulație poate apărea o densitate mare de stări de captură, ceea ce favorizează captura purtătorilor liberi. Sarcina spațială astfel creată provoacă o curbare a benzilor de energie și apariția barierelor de potențial (de obicei destul de mici, sub 0,1 eV). Aceste bariere determină o scădere a conductivității electrice în cazul probelor policristaline. Considerăm că valorile obținute pentru energia de activare în intervalul de temperatură inferior (E_{al}) sunt neobișnuit de mari pentru a utiliza modelul de conducție menționat, bazat pe transportul electronic limitat de barierele de potențial ale cristalitelor. Astfel, în modelul Seto [29], cu modificări propuse de Baccarani ș.a. [30], înălțimea barierei energetice poate fi exprimată ca:

$$E_B = \frac{e^2 D^2 N_1}{8\epsilon}, \quad (6.11)$$

$$\text{cu } N_I = \frac{8\varepsilon_0\varepsilon_r E_B}{e^2 D^2}.$$

În ecuația (6.11), D reprezintă dimensiunea cristalitului, N_I – concentrația de impurități, e – sarcina electronului, iar $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ este permitivitatea cristalitelor (ε_0 reprezintă permitivitatea vidului, iar ε_r este permitivitatea electrică relativă a compusului organic). Introducând în ecuația de mai sus valorile $E_B = 0,30$ eV, $\varepsilon_r = 6$, $D_m = 25$ nm, rezultă $N_I \approx 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ceea ce este în mod evident o valoare neobișnuit de ridicată. Din acest motiv și ținând cont de caracteristicile structurale ale probelor examinate, considerăm că în cazul straturilor subțiri de compuși organici de tip NIC, modelele bazate pe capcane la limitele cristalitelor nu sunt aplicabile, în schimb mecanismul de conducție în salturi (Mott) ar putea fi mai adecvat pentru intervalul de temperatură inferior.

În domeniul temperaturilor mai mari, funcționează mecanismul de conducție intrinsecă. După cum s-a stabilit experimental, domeniul de conducție intrinsecă începe la o anumită temperatură, T_c (tabelul 6.10), caracteristică fiecărei probe, în funcție de natura compusului și de grosimea stratului organic subțire [40]. În timpul tratamentului termic, s-a observat că valorile T_c tind să se micșoreze, acest comportament indicând o diminuare a numărului de impurități și a densității defectelor structurale în straturile organice studiate. Valorile energiei de activare pentru intervalul de temperatură mai mare (E_{a2}) s-au dovedit a depinde de natura compusului. Pantele curbelor experimentale $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ nu se modifică în timpul tratamentului termic în intervalul de temperaturi $T > T_c$. În plus, forma curbelor conductivitate – temperatură înregistrate pentru un anumit compus, preparat cu diferiți solvenți, a prezentat anumite modificări în intervalul de temperatură mai scăzut, dar nu și în domeniul temperaturilor mari. De asemenea, pentru o serie de compuși organici, s-a constatat că valorile E_a , determinate din spectrele de absorbție optică, se apropie de valorile obținute prin măsurători electrice. Aceste caracteristici confirmă faptul că în intervalele de temperatură respective funcționează un mecanism de conducție intrinsecă. În consecință, am determinat valorile energiei termice de activare, E_{a2} , pentru straturile organice prezente, de la panta curbelor experimentale $\ln \sigma = f(10^3 / T)$, în cadrul domeniului de conducție intrinsecă, conform ecuația (6.14) [40].

Din reprezentarea grafică a datelor experimentale obținute, dependența de temperatură a conductivității electrice (figura 6.19) sugerează că în intervalul de temperatură mai mare ($T > T_c$), modelul conducției în benzi ar putea fi aplicat pentru descrierea mecanismului de transport al electronilor în straturile organice studiate.

Valorile lărgimii benzii interzise (3,65 eV, 2,64 eV, 1,85 eV, 2,77 eV, 3,83 eV pentru NIC1–NIC5, respectiv) (Figura 6.18) sunt destul de diferite față de cele obținute din dependențele $\ln \sigma = f(10^3 / T)$. Acest fapt este cauzat de mecanismele de excitație destul de diferite ale purtătorilor de sarcină în procesele respective (absorbție optică și conducție electrică). Valorile lărgimii benzii interzise directe corespund tranzițiilor bandă – bandă, în timp ce cele ale energiilor de activare (E_{a2}) sunt determinate de mecanismul de transport electronic în straturile organice studiate. Din analiza datelor de conductivitate electrică se observă comportamentul tipic de semiconductor de tip *n* al compușilor organici studiați, determinat de structura stratului subțire (predominant policristalin), precum și de configurațiile moleculare specifice.

Sistemele electronice ale compușilor organici cu masa moleculară mică sunt caracterizate în mod tipic de prezența electronilor π (datorită grupării aromatice), ale căror funcții de undă sunt puternic delocalizate de-a lungul structurii moleculare. Electronii π joacă un rol cheie în mecanismul de conducție electronică intramoleculară, prin excitarea lor termică, rezultând o rearanjare semnificativă a structurii electronice. În general, creșterea numărului de electroni π este considerată ca fiind responsabilă de o diminuare a energiei de activare și o creștere a conductivității electrice.

Materialele semiconductoare organice de tip NIC prezintă sisteme de conjugare extinse, care facilitează transferul de electroni și servesc la îmbunătățirea conducției electrice la nivel intramolecular. Gradul de conjugare poate fi influențat substanțial de natura și poziția substituenților (*R*) din molecula organică, care afectează valorile obținute ale energiei de activare, E_{a2} . Aceste valori s-au dovedit a fi mai mici pentru sistemele de conjugare extinse.

Pe de altă parte, trebuie luate în considerare procesele de conducție intermoleculară, influențate în mod semnificativ de aranjamentul intermolecular. Moleculele semiconductorilor organici policristalini conțin fragmente moleculare închise, care sunt legate între ele prin forțele slabe de tip Van der Waals. Cuplajul puternic dintre electronii π ai moleculelor suprapuse în compușii NIC conduce la o delocalizare accentuată a purtătorilor, care constituie un alt factor important care afectează puternic mecanismul de conducție electrică la nivel intermolecular, în aceste materiale [48, 49, 50]. Prin urmare, împachetarea moleculară joacă un rol cheie în mecanismul transportului de electroni în cazul compușilor organici cu molecule mici în straturi subțiri policristaline [40].

Întrucât valorile obținute pentru energia de activare termică a conducției intrinseci în cazul compușilor NIC sunt diferite, în funcție de capacitatea de împachetare a moleculelor lor, aranjamentul intermolecular este considerat ca exercitând o influență semnificativă asupra procesului de conducție electrică. Deoarece toți compușii prezintă o conformație conică, prin urmare cadrul este același, capacitatea de împachetare a moleculelor va fi influențată de natura substituenților de la marginea inferioară. Astfel, compușii NIC1 și NIC2, pentru care au rezultat energii de activare mici, au substituenți mici la marginea inferioară a cadrului calixarenic, ce permit o capacitate de împachetare sporită a acestor molecule. În ciuda faptului că straturile din compușii NIC3 – NIC5 posedă grupări triazolice aromatice bogate în electroni π , probabil că majoritatea substituenților nu permite o bună capacitate de împachetare a acestor molecule, rezultând astfel scăderea conductivității lor electrice. Compusul NIC4 are gruparea 10H–fenotiazin–10–yl pe substituenți, ceea ce face dificilă împachetarea moleculară; prin urmare, el prezintă cea mai mare valoare a energiei de activare termică a conducției electrice, E_{a2} [40].

S-a presupus că în intervalul de temperatură mai scăzut ($T < T_c$), poate fi utilizat modelul Mott de salt variabil (VRH), pentru a explica în mod adecvat dependența de temperatură a conductivității electrice a straturilor organice NIC. Conform modelului VRH, pentru sistemele tridimensionale, dependența conductivitate – temperatură poate fi descrisă de [51]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left[- (T_0/T)^{1/4} \right], \quad (6.12)$$

unde

$$\sigma_0 = e^2 R^2 \nu_0 N(E_F) \quad (6.13)$$

este un factor preexponențial, în care R reprezintă lungimea saltului exprimată ca:

$$R^2 = [9/8\pi\alpha k_B N(E_F)]^{1/2} T^{1/2}. \quad (6.14)$$

Parametrul T_0 este o temperatură caracteristică Mott, dată de [66]:

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k_B N(E_F)}, \quad (6.15)$$

utilizată pentru a exprima gradul de dezordine. În relațiile de mai sus, $N(E_F)$ reprezintă densitatea stărilor localizate la nivelul Fermi (cu energia E_F), α^{-1} ($\alpha = 10^7 \text{ cm}^{-1}$) este coeficientul descreșterii exponențiale pentru o funcție de undă localizată în vecinătatea

nivelului Fermi, λ reprezintă o constantă adimensională (cu valoare aproximativă 18), v_0 este frecvența caracteristică a fononului, e este sarcina electronului, iar k_B este constanta lui Boltzmann.

Prin exprimarea parametrului σ_0 în forma [51]:

$$\sigma_0 = \sigma \cdot T^{-1/2}, \quad (6.16)$$

ecuația (6.12) poate fi scrisă ca:

$$\sigma = \sigma^* T^{-1/2} \exp \left[-(T_0/T)^{1/4} \right], \quad (6.17)$$

unde σ^* și T_0 reprezintă parametrii caracteristici Mott. Presupunând că σ_0 nu depinde de temperatură, în virtutea ec. (6.12), dependențele $\ln(\sigma \cdot T^{1/2}) = f(T^{-1/4})$ trebuie să fie liniare. Pentru compușii organici studiați, aceste dependențe, în intervalul de temperatură inferior, $329 \text{ K} < T < T_c$, sunt prezentate în figura 6.20. După cum se poate observa din ultima figură, dependențele experimentale obținute sunt liniare, ceea ce indică valabilitatea modelului VRH în explicarea adecvată a dependenței de temperatură a conductivității electrice a compușilor organici în straturi subțiri studiați, în intervalul de temperatură inferior [40].

Utilizând datele din figura 6.20, din ecuația (6.17) au fost obținute valorile parametrilor Mott σ^* și T_0 .

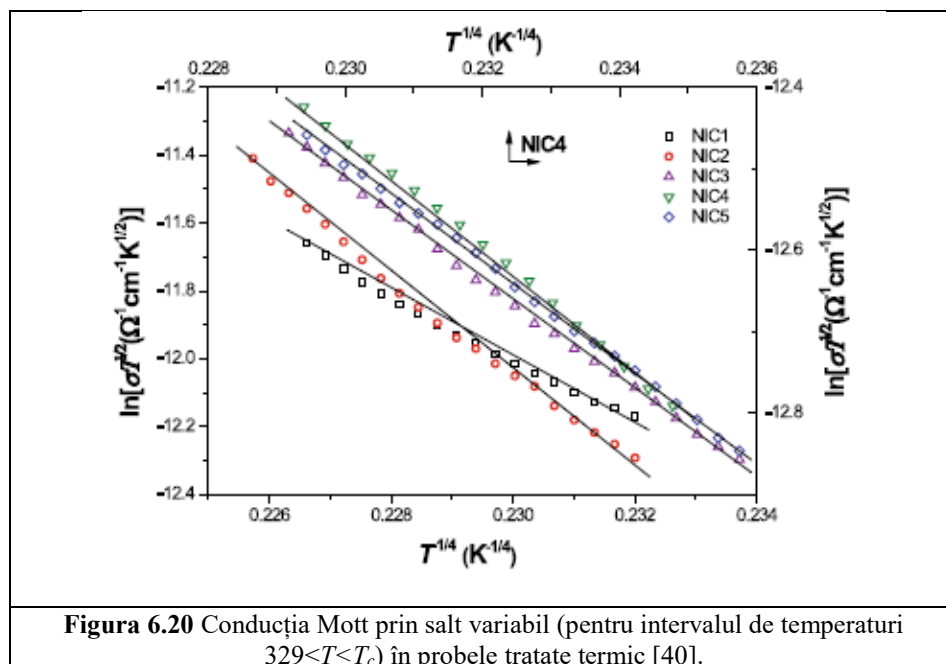


Figura 6.20 Conducția Mott prin salt variabil (pentru intervalul de temperaturi $329 < T < T_c$) în probele tratate termic [40].

6.9 IDENTIFICAREA UNOR DOMENII DE APLICABILITATE A COMPUȘILOR ORGANICI DE TIP CLA ȘI NIC

A) Verificarea funcționării ca termistor a compușilor organici de tip CLA și NIC

Dependența de temperatură a rezistenței electrice a unui termistor (în regimul de conducție intrinsecă a materialului semiconductor) poate fi descrisă de [4]

$$R_T = R_\infty \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right), \quad (6.18)$$

unde R_T este rezistența electrică la temperatura T , B – un parametru ce caracterizează sensibilitatea la temperatură a termistorului, iar R_∞ reprezintă un parametru care depinde de natura compusului.

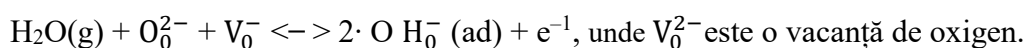
Coeficientul de temperatură al rezistenței poate fi exprimat prin

$$\alpha_T = \frac{1}{T} \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2}. \quad (6.19)$$

Valorile obținute pentru α_T și B , atât pentru compușii de tip CLA, cât și pentru cei de tip NIC, sunt comparabile cu valorile raportate în [52 – 54]. Se poate concluziona, așadar, că unii dintre compușii CLA și NIC investigați pot fi recomandați pentru utilizarea ca materiale pentru termistori [4, 40].

B) Influența umidității relative a mediului asupra compușilor organici de tip NIC

Conductivitatea electrică a unui material poate fi modificată prin adsorbția/absorbția vaporilor de apă din mediu. În lucrarea de față am făcut un studiu al influenței umidității relative a mediului asupra proprietăților electrice ale compușilor organici de tip NIC. Studiul s-a făcut pentru o temperatură apropiată de cea a camerei (la 20 °C), în intervalul de umiditate relativă 0–98% și s-a determinat domeniul optim de umiditate a mediului de lucru în care să nu fie afectată funcționalitatea compușilor în raport cu diferitele posibile aplicații. Conductivitatea stratului (la 10 Hz) indică o creștere atunci când moleculele de apă sunt adsorbite. În cazul semiconductorilor de tip n , acest lucru poate implica faptul că electronii sunt aparent transferați de la moleculele de apă la stratul subțire. Donarea aparentă a electronilor din moleculele de apă de la suprafața eșantionului poate să apară prin reacția de disociere a adsorbției cu transfer electronic [55–57]:



Sensibilitatea la umiditate (S), pentru un anumit interval de umiditate relativă, poate fi definită ca:

$$S = \frac{R_{\max}}{R_{\min}} - 1, \quad (6.20)$$

unde $R_{\max}$ și $R_{\min}$ reprezintă valorile maxime și minime ale rezistenței electrice în intervalul de umiditate studiat [58].

Caracteristicile de sensibilitate la umiditate, la 20 °C, pentru straturile studiate sunt prezentate în figura 6.21. Din punct de vedere al rezistenței / conductivității electrice, straturile sunt practic insensibile la umiditatea mediului pentru valori de umiditate redusă (0–53%). Dar pentru valori care depășesc 53%, s-a constatat o creștere substanțială a sensibilității [40].

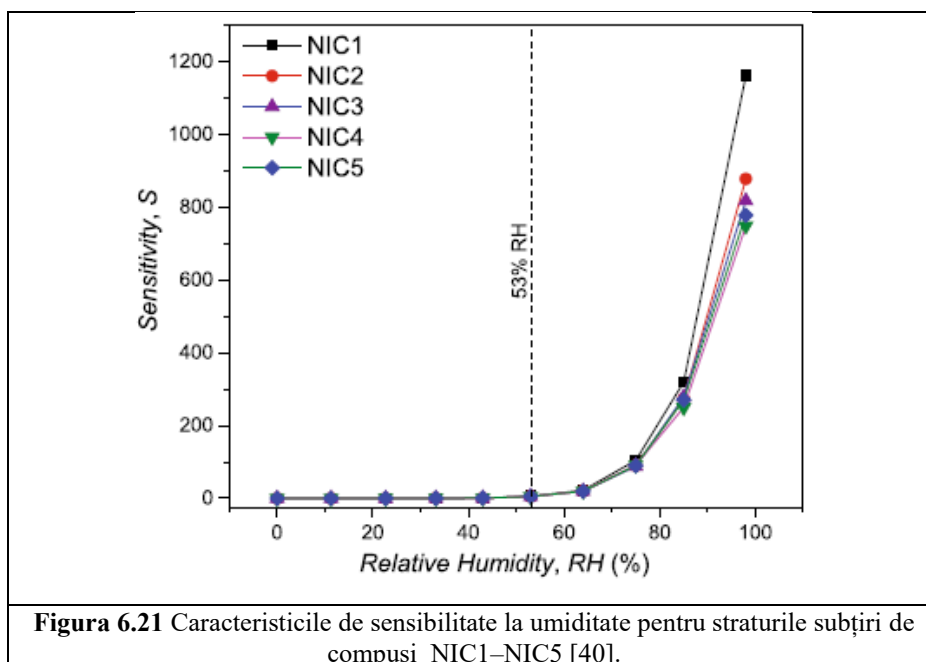
Moleculele vaporilor de apă condensăți ocupă întregul spațiu al porilor având o rază mai mare decât r_K , dată de ecuația lui Kelvin:

$$r_K = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln(\frac{p_s}{p})}, \quad (6.21)$$

unde γ este coeficientul de tensiune superficială, ρ este densitatea, iar M este masa moleculară a apei; p este presiunea vaporilor de apă, iar p_s este presiunea vaporilor de apă saturați ($p / p_s = U$, umiditatea relativă) [59–63]. În cazul straturilor organice studiate, dimensiunea microporilor permite condensarea vaporilor de apă în interiorul acestora (creșterea conductivității) pentru o umiditate a aerului care depășește 53%.

Un alt factor important este timpul de reacție la adsorbție și la desorbție, când stratul cu o anumită valoare a U este expus la o umiditate mai mare sau, în continuare, expus din nou la valoarea inițială a umidității. Pentru domeniul U de interes, 53–98%, timpul de răspuns al probelor studiate nu se modifică substanțial pentru compozițiile chimice diferite utilizate, astfel încât la adsorbție ($U=53\text{--}98\%$) a fost găsit un timp de răspuns de aproximativ 50 s, iar timpul de răspuns mai lung, de aproximativ 80 s, a fost înregistrat la desorbție ($U=98\text{--}53\%$).

În concluzie, în ceea ce privește răspunsul conductivității electrice la umiditate, compușii organici de tip NIC sunt practic insensibili la valorile umidității ambientale sub 53%, sensibilitatea crescând semnificativ cu creșterea umidității în intervalul 53–98%. După cum s-a arătat prin analiza absorbției optice în intervalul spectral UV–Vis–NIR (0,71–4,03 eV), compușii studiați prezintă benzi interzise directe în intervalul (2,64 eV–3,83 eV) [40].



CONCLUZII

Atât compușii 4,4'-bipiridină și indolizină (compușii CLA), cât și derivatele de calixarene (compușii NIC), sub formă de straturi subțiri, prezintă un comportament tipic de semiconductori de tip *n*, cu structură policristalină.

Transferul de electroni în compușii organici de tip CLA este puternic influențat de structurile lor moleculare specifice (care permit formarea sistemelor cu conjugare extinsă), de natura și poziția substituenților, precum și de aranjamentul intermolecular.

În cazul transferului de electroni în compușii organici de tip NIC, capacitatea de împachetare moleculară joacă un rol cheie în mecanismul de transport electronic.

În cazul ambelor tipuri de semiconductori studiați, în intervalul de temperatură superior ($T > T_c$), mecanismul de conducție electrică poate fi explicat prin modelul conducției în benzi, în timp ce la temperaturi mai scăzute ($300\text{ K} < T < T_c$), poate fi utilizat în mod satisfăcător modelul Mott de salt variabil.

Semiconductorii organici studiați prezintă calități promițătoare pentru aplicații de termistor.

Studiul comportamentului conductivității electrice a compușilor NIC la umiditate a evidențiat faptul că acești compuși sunt practic insensibili la valori ale umidității ambientale sub 53%, sensibilitatea crescând semnificativ cu creșterea umidității în intervalul 53–98%.

Bibliografie

- [1] L. A. Summers, The Bipyridines, In *Advances in heterocyclic chemistry*, Katritzky A.R., Boulton A. J., Academic Press, 35, (1978), p. 281–375.
- [2] I. Druță, C. Cuciuc, C. Blănuș, E. Avram, *Ann. St. Univ. "Alexandru Ioan Cuza" Iasi* **2001**, 9, 109.
- [3] A.V.Rotaru, R. P. Danac, I. Druță, Synthesis of new non-symmetrical substituted 7,7'-bisindolizines by the direct reaction of 4,4'-bipyridinium-ylides with dimethyl acetylenedicarboxylate, *J. Heterocycl. Chem.* 2004, 41, 893.
- [4] R. Danac, L. Leontie, A. Carlescu, S. Shova, V. Tiron, G. G. Rusu, F. Iacomî, S. Gurlui, O. Șușu, G. I. Rusu, Electric conduction mechanism of some heterocyclic compounds, 4,4'-bipyridine and indolizine derivatives in thin strats, *Thin Solid Strats* 612 (2016) 358–368.,
- [5] R. Danac, I. I. Mangalagiu, Antimycobacterial activity of nitrogen heterocycles derivatives: Bipyridine derivatives. Part III, *Eur. J. Med. Chem.* 74 (2014) 664–670.
- [7] CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Vers. 1.171.36.32, 2003
- [8] O.V.Dolomanov, L.J.Bourhis, R.J.Gildea, J.A.K.Howard and, H.Puschmann, olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl.Cryst.* 42 (2009), 339–341.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS, *Acta Cryst A* 64 (2008) 112–122.
- [10] S. Tolansky, *Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Strats*, Dover, New York, 1970.
- [11] B. D. Cullity, R. S. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, third ed. Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [12] E. J. Mittemeijer, U. Welzel (Eds.), *Modern Diffraction Methods*, Wiley, Weinheim, 2013.
- [13] W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, C. Baerlocher, *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press, New York, 2002.
- [14] K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1999.
- [15] G. I. Rusu, A. Airinei, M. Rusu, P. Prepeliță, L. Marin, V. Cozan, I. I. Rusu, On the electronic transport mechanism in thin strats of some new poly(azomethine sulfone)s, *Acta Mater.* 55 (2) (2007) 433–442.
- [16] T. S. Moss, G. J. Burrell, B. Elis, *Semiconductors Opto-electronics*, Butterworth & Co. Ltd., London, 1973.
- [17] J. Tauc, *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing, Amsterdam, 1973.
- [18] J. Pancove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1979.
- [19] T. S. Moss, M. Balkanski (Eds.), *Handbook on Semiconductors, Optical Properties of Semiconductors*, North-Holland, Vol. 110, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [20] D. L. Greenaway, G. Harbeke, *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors*, Pergamon, Oxford, 1968.
- [21] G. I. Rusu, I. Căplănuș, L. Leontie, A. Airinei, E. Butuc, D. Mardare, I. I. Rusu, Studies on the electronic transport properties of some aromatic polysulfones in thin strats, *Acta Mater.* 49 (2001) 553–559.
- [22] L. L. Kazmerski (Ed.), *Polycrystalline and Amorphous Thin Strats and Devices*, Academic, New York, 1980.
- [23] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, second ed. Oxford University Press, New York-Oxford, 1999
- [24] I. Căplănuș, On the Electrical Properties of Some Purified Enzymes in Thin Strats, *Sci. Annals Al.I. Cuza Univ. Iasi (Physics)* XLV–XLVI, 1999–2000 224–228.

- [25] L. Leontie, R. Danac, N. Apetroaei, G. I. Rusu, Study of electronic transport properties of some new N-(p-R-phenacyl)-1,7-phenanthroline bromides in thin strats, *Mater. Chem. Phys.* 127 (3) (2011) 471–478.
- [26] R. Danac, L. Leontie, M. Girtan, M. Prelipceanu, A. Graur, A. Carlescu, G. I. Rusu, On the direct current electric conductivity and conduction mechanism of some stable disubstituted 4-(4-pyridyl)pyridinium ylides in thin strats, *Thin Solid Strats* 556 (2014) 216–222.
- [27] H. Meier, *Organic Semiconductors*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- [28] L. Leontie, R. Danac, I. Druta, G. I. Rusu, Electronic transport properties of 1-(p-R-phenacyl)-4-([(1'-ethylcarboxylate)-(3'-p-R'-phenacyl)]-7'-indoliziny]pyridinium bromides in thin strats, *Thin Solid Strats* 516 (7) (2008) 1599–1603.
- [29] J. Y. W. Seto, The electrical properties of polycrystalline silicon strats, *J. Appl. Phys.* 46 (12) (1975) 5247–5254.
- [30] G. Baccarani, B. Riccò, G. J. Spadini, Transport properties of polycrystalline silicon strats, *J. Appl. Phys.* 49 (11) (1978) 5565–5570.
- [31] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electron Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [32] C. David Gutsche, *Calixarenes. An introduction*, 2nd edition, University of Arizona, Tucson, USA, 2008;
- [33] J. Princy, M. Shobana, *Lower-Rim substituted calixarenes and their applications*, Department of chemistry, School of Sciences, Gujarat University, Navrangpura, Gujarat, India, 2007;
- [34] R. Perrin, R. Lamartine, M. Perrin, The potential industrial applications of calixarenes, *Universite Claude Bernard, Laboratoires de Chimie Industrielle et de Cristallographie UR 060 du CNRS, France*, Vol. 65, no.7, pp. 1549–1559, 1993;
- [35] G. McMahon, S. O'Malley, K. Nolan, *Important calixarenes derivatives – their synthesis and applications*, National Centre for Sensor Research, Dublin City University, Dublin, Ireland, 2013;
- [36] W. Xu, J.J. Vittal, R. J. Puddephatt, Propargyl calyx[4]arene and their complexes with silver(I) and gold(I), *Can. J. Chem.*, 1996, 74, 766–774.
- [37] S. M. Mandel, K. Bauer, J. A. Gudmundsdottir, *Org. Lett.* 2001, 3, 523.
- [38] I. I. Rusu, A. Szumna, N. Rosu, C. Dumea, R. Danac, *Tetrahedron* 2015, 71, 2922.
- [39] V. Nair, L. G. Nair, T. G. George, A. Augustine, *Tetrahedron* 2000, 56, 7607.
- [40] L. Leontie, R. Danac, A. Carlescu, C. Doroftei, G. G. Rusu, V. Tiron, S. Gurlui, O. Susu, Electric and optical properties of some new functional lower-rim-substituted calixarene derivatives in thin strats, *Applied Physics A*, 2018, 124:355.
- [41] B.D. Cullity, R.S. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd edn. (Prentice Hall, New Jersey, 2001).
- [42] A. Benediktovitch, I. Feranchuk, A. Ulyanenko, *Theoretical Concepts of X-ray Nanoscale Analysis. Theory and Applications* (Springer, Berlin, 2014).
- [43] B. C. Yadav, R. C. Yadav, P. K. Dwivedi, Sol-gel processed (Mg-Zn-Ti) oxide nano-composite strat deposited on prism base as an opto-electronic humidity sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 148, 413–419 (2010)
- [44] L. Leontie, I. Olariu, G. I. Rusu, On the charge transport in some new carbanion disubstituted ylides in thin strats, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2) (2003) 506–511.
- [45] L. Leontie, I. Druta, R. Alupoae, G.I. Rusu, On the electronic transport in some new synthesized high resistivity organic semiconductors in thin strats. *Mater. Sci. Eng. B* 100(3), 252–258 (2003)
- [46] R. Smith, *Semiconductors*. (Cambridge University Press, London, 1980)

- [47] F. Gutman, L. E. Lyons, *Organic Semiconductors, Part A*. (Robert E. Publishing, Malabar, 1981)
- [48] D. A. Bernards, R. M. Owens, G. G. George Malliaras, *Organic Semiconductors in Sensor Applications* (Springer Series in Material Science), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [49] G. Horowitz, Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* 10(5), 365–377 (1998)
- [50] L. Leontie, R. Danac, I. Druta, A. Carlescu, G.I. Rusu, Newly synthesized fused heterocyclic compounds in thin strats with semiconductor properties. *Synth. Metal* 160(11–12), 1273–1279 (2010)
- [51] N. F. Mott, E.A. Davis, R.A. Street, States in the gap and recombination in amorphous semiconductors. *Phil. Mag.* 32(5), 961–996 (1975)
- [52] S. Jagtap, S. Rane, S. Gosavi, D. Amalnerkar, Low temperature synthesis and characterization of NTC powder and its ‘lead free’ thick strat thermistors. *Microelectron. Eng.* 87(2), 104–107 (2010)
- [53] S. Jagtap, S. Rane, R. Aiyer, S. Gosavi, D. Amalnerkar, Study of microstructure, impedance and dc electrical properties of RuO₂– spinel based screen printed ‘green’ NTC thermistor. *Curr. Appl. Phys.* 10(4), 1156–1163 (2010)
- [54] G. M. Gouda, C.L. Nagendra, Structural and electrical properties of mixed oxides of manganese and vanadium: A new semiconductor oxide thermistor material. *Sens. Actuators A: Phys.* 155(2), 263–271 (2009)
- [55] C. Doroftei, P. D. Popa, F. Iacomi, Study of the influence of nickel ions substitutes in barium stannates used as humidity resistive sensors. *Sensor Actuat. A Phys.* 173(1), 24–29 (2012)
- [56] A.W.Dunmore, An improved electric hygrometer. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 23, 701–714 (1939)
- [57] T. Morimoto, M. Nagao, F. Tokuda, Relation between the amounts of chemisorbed and physisorbed water on metal oxides. *J. Phys. Chem.* 73, 243–248 (1969)
- [58] A. Tripathy, S. Pramanik, J. Cho, J. Santhosh, N.A.A. Osman, Role of morphological structure, doping, and coating of different materials in the sensing characteristics of humidity sensors. *Sensor* 14, 16343–16422 (2014)
- [59] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2nd edn. (Oxford University Press, 2001)
- [60] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn. (Academic Press, New York, 1982), p. 121
- [61] A. W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edn. (Wiley-Blackwell, New Jersey, 1997), p. 54
- [62] H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2nd edn. (Wiley-VCH, Weinheim, 2006), pp. 16–19
- [63] C. Doroftei, Structural, electric and humidity sensitivity properties of Zn-doped LPFO thin strats deposited by rf magnetron sputtering, *Mater. Chem. Phys.* 157, 16–20 (2015)

CONCLUZII GENERALE

Au fost studiate trei clase distincte de materiale semiconductoare (oxidice, din grupul III – VI și organice cu masă moleculară mică) și structuri aferente (III – VI/II – VI) funcționale, pentru care a fost evidențiat potențialul aplicativ în dispozitive electronice (termistori) și optoelectronice (fotoreceptori/generatori de radiații în domeniul UV – vis), precum și senzori de gaze și vapori/umiditate.

Prin metodele de preparare utilizate pentru materialele anorganice studiate (oxidarea termică uscată în cazul ZnO, tehnica Bridgman combinată cu metoda CVT în cazul Ga₂S₃), se obțin compuși cu înaltă perfecțiune cristalină, fapt atestat de prezența benzilor excitonice în spectrele de absorbție optică și de fotoluminescență (în regiunea pragului de absorbție fundamentală).

S-a demonstrat că materialele anorganice și structurile aferente studiate prezintă fotosensibilitate în regiunea UV și fotoluminescență în domeniul vizibil.

Din analiza spectrelor de fotoluminescență ale materialelor III – VI au fost determinate, în premieră, energiile nivelurilor localizate în banda interzisă a semiconductorului de bază (Ga₂S₃).

În cazul studiilor materialelor oxidice au fost obținute straturi subțiri de ZnO de calitate ridicată pe substrat amorf (de cuarț).

Analiza spectrelor de absorbție optică ale straturilor subțiri de ZnO în intervalul spectral 3,25–4,20 eV a permis evidențierea tranzițiilor directe în profunzimea benzii de absorbție a oxidului de zinc. În acest sens, a fost determinată (în premieră) a doua bandă de tranziție optică directă în adâncul benzii de absorbție fundamentală a ZnO.

Transferul electronic în compușii organici heterociclici cu structură 4,4'– bipiridinică și indolizinică de tip CLA și p–terț–butil calix [4] arenici substituiți la rama inferioară, de tip NIC, este puternic influențat de structurile moleculare specifice (care permit formarea

sistemelor cu conjugare extinsă), de natura și poziția substituenților, precum și de aranjamentul intermolecular (împachetarea moleculară).

În cazul ambelor tipuri de semiconductori organici studiați, în intervalul de temperatură mai mare ($T > T_c$), mecanismul de conducție electrică poate fi explicat prin modelul conducției în benzi, în timp ce la temperaturi mai scăzute ($300\text{ K} < T < T_c$), poate fi utilizat modelul Mott de salt variabil.

Semiconductorii organici investigați prezintă calități promițătoare pentru aplicații în tehnologia dispozitivelor electronice (termistori).

Având în vedere particularitățile structurii energetice, materialele din cele trei clase investigate pot servi la realizarea de structuri anorganic/organic cu aplicabilitate în dispozitive fotoelectronice pentru regiunea UV.

Rezultatele obținute pot servi ca bază pentru modele de calcul al structurii de benzi energetice, atât în materialele anorganice și organice cu bandă largă, cât și în structurile anorganic/organic.

LISTA PUBLICAȚIILOR ȘI LISTA PARTICIPĂRILOR LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE

Lista publicațiilor WOS în domeniul tezei

1. L. Leontie, R. Danac, A. Carlescu, C. Doroftei, G. G. Rusu, V. Tiron, S. Gurlui, **O. Susu, Electric and optical properties of some new functional lower-rim-substituted calixarene derivatives in thin films**, Applied Physics A–Materials Science & Processing, 124 (5) (2018), 355. DOI: 10.1007/s00339-018-1784-1.

IF: 1,784

AIS: 0,308

2. I. Caraman, S. Evtodiev, D. Untila, L. Palachi, **O. Susu**, I. Evtodiev, V. Kantser, **Optical and Photoelectric Properties of Planar Structures Obtained by Thermal Annealing of Ga₂S₃ Plates in Zn Vapors**, Physica Status Solidi A–Applications And Materials Science, 214 (12) (2017), 1700808, DOI: 10.1002/pssa.201700808

IF: 1,795

AIS: 0,392

3. I. Caraman, L. Dmitroglou, I. Evtodiev, L. Leontie, D. Untila, S. Hamzaoui, M. Zerdali, **O. Susu**, G. Bulai, S. Gurlui, **Optical properties of ZnO thin films obtained by heat treatment of Zn thin films on amorphous SiO₂ substrates and single crystalline GaSe lamellas**, Thin Solid Films, 617 (B), (2016), 103–107, DOI: 10.1016/j.tsf.2016.01.027

IF: 1,879

AIS: 0,384

4. R. Danac, L. Leontie, A. Carlescu, S. Shova, V. Tiron, G. G. Rusu, F. Iacomi, S. Gurlui, **O. Susu**, G. I. Rusu, **Electric conduction mechanism of some heterocyclic compounds, 4,4'-bipyridine and indolizine derivatives in thin films**, Thin Solid Films, 612, (2016), 358–368, DOI: 10.1016/j.tsf.2016.06.012

IF: 1,879
AIS: 0,384

Total IF: 7,337

Total AIS: 1,468

Articole științifice publicate in extenso în reviste indexate fără factor de impact

1. M. Caraman, D. Untila, V. Canțer, Ig. Evtodiev, Iu. Caraman, **O. Susu**, L. Leontie,
"Fabrication and Optical Properties of Lamellar GaSe–ZnSe Nanocomposites"
Moldavian Journal of the Physical Sciences 14 (1–2) (2015) 61–68.

Lista participărilor la manifestări științifice

Conferințe naționale

1. Ramona Danac, Liviu Leontie*, Aurelian Carlescu, Gheorghe Shova, George Rusu, Silviu Gurlui, **Oana Șușu**, Laura Hroștea, and Gheorghe I. Rusu, **„On the DC Electric Conduction Mechanism of New Bipyridine and Indolizine Derivatives in Thin Films”**, FARPHYS 2014, 25, oct. 2014, P11, prezentare poster.
2. **Oana Șușu**, Mihai Dumitraș, Liviu Leontie, **„Metode de analiză termică. Caracteristici ale unor mono- și polizaharide determinate prin metoda termogravimetriei și prin metoda calorimetriei diferențiale”**, FTEM 2015, 16 mai 2015, CS–P17, prezentare poster.
3. Carlescu Aurelian, Doroftei Corneliu, Iacomî Felicia, Leontie Liviu, **Șușu Oana**, Gurlui Silviu, Bulai Georgiana, **„Preliminary studies on structural and electrical properties of some LSMO/LSAT thin films obtained by pulsed laser deposition”**, FTEM 2016, 14 mai 2016, CS – P11, prezentare poster.

Conferințe internaționale

1. Igor Evtodiev, Liviu Leontie, Iuliana Caraman, Valentin Nedeff, **Oana Șușu**, **„Proprietățile optice ale heterojuncțiunilor Bi₂O₃–InSe”**, Conferința Internațională a Școlilor Doctorale din Cadrul Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 2015, **Prezentare.**

2. Iuliana Caraman, Liliana Dmitroglou, Igor Evtodiev, Liviu Leontie, Dumitru Untila, Saad Hamzaoui, Mokhtar Zerdali, **Oana Şuşu**, Georgiana Bulai, Silviu Gurlui, **"Optical properties of ZnO thin films obtained by heat treatment of Zn thin films on amorphous SiO₂ substrates and single crystalline GaSe lamellas"**, *Thin Solid Films* **617 B** (2016) 103–107, (2015) E–MRS Spring Meeting and Exhibit, Lille (France), May 11 – 15, 2015, SYMPOSIUM M: Multifunctional binary and complex oxides films and nanostructures for nanoelectronics and energy applications–II).
3. Ramona Danac, Liviu Leontie, Aurelian Carlescu, Sergiu Shova, Vasile Tiron, George G. Rusu, Felicia Iacomì, Silviu Gurlui, **Oana Susu**, Gheorghe I. Rusu, **Electric Conduction Mechanism of Some Heterocyclic Compounds, 4,4'–Bipyridine and Indolizine Derivatives in Thin Films**, Third International Conference of Young Researchers “New Trends in Environmental and Materials Engineering” (TEME), 21 – 23 October 2015, Galaţi, Romania, work P54 (poster).
4. Corneliu Doroftei, Liviu Leontie, **Oana Şuşu** and Aurelian Carlescu, **Characterization And Gas Sensing Properties Of Some Spinel–Type Oxide Semiconductors**, TIM 15–16 International Physics Conference, West University Of Timisoara, 26th – 28th of May 2016; CM–P14.
5. C. Doroftei, L. Leontie, **O. Şuşu**, **Influence of colloidal environment on the gas sensing properties of the iron manganite prepared by precursor method of self–combustion**, 16th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, IBWAP 2016, Constanta, 7–9, July, 2016; work S1 P64.
6. Iuliana Caraman, Igor Evtodiev, Liviu Leontie, Silvia Evtodiev, Dumitru Untila, Mihail Caraman, Corneliu Doroftei, Aurelian Carlescu, **Oana Susu**, **Optical and photoelectric properties of submicrometer structures obtained by dry heat treatment of p– and n–InSe single crystals**, 11th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM–11), September 8–14, 2016, Cluj–Npoca, Romania; Poster Session 1, Work T5–P4 (poster), Abstract Book pp. 95–96,
7. Tarek Boudharaa, Liviu Leontie, Corneliu Doroftei, Aurelian Carlescu, **Oana Susu**, Ahmed Hichem Hamzaoui, Mihai Dumitras, Valentin Pohoata, **The microstructure and optical characteristics of sol–gel zinc silicate powders**, 11th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM–11), September 8–14, 2016, Cluj–Npoca, Romania; Poster Session 3, Work T9–P7 (poster), Abstract Book pp. 332–333.

8. **Oana Șușu**, Liviu Leontie, Aurelian Cârlescu, Georgiana Bulai, Francisca Hușanu, Corneliu Doroftei, Silviu Gurlui, Alexandra Demeter and George Stoian, **Deposition, Structural and Morphological Properties Studies of Bismuth Oxide Thin Films**, Physics Conference TIM 17, Faculty of Physics, Timișoara, 25–27 May 2017; Work CM–P18 (poster).

9. Ramona Danac, Liviu Leontie, Aurelian Carlescu, Corneliu Doroftei George G. Rusu, Vasile Tiron, **Oana Șușu**, Silviu Gurlui, Mihaela Girtan, **Synthesis and electric properties of some new lower-rim substituted calixarenes derivatives in thin films**, 16th International Conference on Global Research and Education (*Inter–Academia 2017*), September 25–28, 2017, Iasi, Romania; work 31, P.01 (poster) (<http://langmuir.plasma.uaic.ro/iA2017/>).

10. Liviu Leontie, Veaceslav Sprincean, Dumitru Untila, Iuliana Caraman, Ala Cojocaru, **Oana Șușu**, Oleg Lupan, Igor Evtodiev, Elmira Vatavu, Ion Tiginyanu, Aurelian Carlescu, Mihail Caraman, **Synthesis and optical properties of Ga₂O₃ nanowires grown on GaS substrate**, 12th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM–12) and 3rd Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS–3), Heraklion (Greece), September 22 – 28, 2018; work T6–P2.

11. 11th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM–11), September 8 – 14, 2016, Cluj–Npoca, România, participare în calitate de secretar al conferinței.

