

**UNIVERSITATEA “ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI  
FACULTATEA DE FIZICĂ**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

*Studiul unor straturi subțiri și structuri multistrat  
cu posibile aplicații în electronica transparentă și  
spintronică*

**Coordonator științific:  
Prof. Dr. IACOMI FELICIA**

**Drd: Irimia Mihaela**

**Iași 2012**

În atenția

.....  
UNIVERSITATEA “ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI

Vă face cunoscut că în ziua de 24 septembrie 2012 orele 12<sup>00</sup>, în sala L1, doamna Irimia Mihaela va susține, în ședință publică, teza de doctorat “*Studiul unor straturi subțiri și structuri multistrat cu posibile aplicații în electronica transparentă și spintronică*” în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Prof. Dr. Diana MARDARE	<i>Președinte</i> Director al Școlii Doctorale de la Facultatea de Fizică Universitatea “A.I.I. Cuza” Iași
Prof. Dr. Felicia IACOMI	<i>Conducător științific</i> Facultatea de Fizică Universitatea “A.I.I. Cuza” Iași
Prof. Dr. Romulus TETEAN	<i>Referent</i> Facultatea de Fizică Universitatea “Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca
C.P.I. Dr. Munizer Purica	<i>Referent</i> Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie, București
Conf. Dr. George-Mihai Rusu	<i>Referent</i> Facultatea de Fizică Universitatea “A.I.I. Cuza” Iași

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

## Cuprinsul tezei

Introducere	5
Bibliografie	8
I Cercetări actuale în domeniul straturilor subțiri și structurilor multistrat pentru aplicații în electronica transparentă și spintronică	10
1.1 Importanța materialelor oxidice și structurilor multistrat pentru aplicații în electronica transparentă	10
1.1.1 Cercetari actuale în domeniul straturilor subțiri TCO	14
1.1.1.1. Designul și structura cristalină preferată	15
1.1.1.2. Tendințele actuale în dezvoltarea materialelor TCO	18
1.1.1.3. Proprietăți optice ale materialelor TCO	23
1.1.1.4. Proprietățile electrice ale materialelor TCO	27
1.1.1.5. Mecanismele de împrăștiere ce influențează proprietățile electrice ale materialelor TCO	30
1.2. Cercetări actuale în domeniul semiconductorilor magnetici pentru aplicații spintronică	32
1.2.1. Materiale semiconductoare magnetice diluate și materiale semiconductoare magnetice oxidice	32
1.2.2. Materiale semiconductoare magnetice	35
1.2.2.1. Clasificarea feritelor	37
1.2.2.2. Proprietățile magnetice ale feritelor	41
1.2.2.3. Proprietățile electrice ale feritelor de tip spinel	42
1.2.2.4. Proprietățile optice ale feritelor	45
Bibliografie	47
II Metode de procesare și caracterizare a straturilor subțiri și structurilor multistrat	56
2.1 Metode de depunere utilizate pentru obținerea unor straturi subțiri și structuri multistrat	56
2.1.1 Pulverizare catodică	56
2.1.2 Evaporarea termică în vid	59
2.1.3 Metoda spin-coating	60
2.2 Tehnici utilizate pentru caracterizarea straturilor subțiri	60

2.2.1	Metode de investigare a structurii și morfologiei straturilor subțiri	<b>60</b>
2.2.1.1	Microscopia electronică de scanare (SEM)	<b>61</b>
2.2.1.2	Microscopia de forță atomică	<b>61</b>
2.2.1.3	Metoda difractivă. Metoda GAXRD	<b>62</b>
2.2.1.4	Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X (XPS)	<b>65</b>
2.2.1.5	Determinarea grosimii straturilor subțiri. Metoda profilometrului	<b>66</b>
2.2.2	Metode de investigare a proprietăților optice	<b>66</b>
2.2.2.1	Spectroscopia de transmisie și reflexie	<b>66</b>
2.2.3	Metode de investigare a proprietăților electrice	<b>68</b>
2.2.3.1.	Studiul dependenței rezistenței electrice de temperatură	<b>68</b>
2.2.3.2.	Modele teoretice de analiză a fenomenelor de transport electronic în straturi subțiri și structuri multistrat	<b>69</b>
2.2.4	Performanțele optice și electrice ale materialelor TCO	<b>74</b>
2.2.5	Metode de investigare a proprietăților magnetice	<b>75</b>
2.2.5.1	Rezonanță electronică de spin, RES	<b>75</b>
2.2.5.2.	Măsurători de efect Hall	<b>76</b>
	<b>Bibliografie</b>	<b>79</b>
III	<b>Obținerea și caracterizarea structurală a unor straturi subțiri și structuri multistrat cu aplicații în electronica transparentă și spintronică</b>	<b>84</b>
3.1.	<b>Obținerea și caracterizarea structurală a unor straturi subțiri și structuri multistrat pe bară de Ga:ZnO</b>	<b>84</b>
3.1.1.	Condițiile de depunere și tratament termic a straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de Ga:ZnO	<b>84</b>
3.1.2.	Analiza structurală XRD a straturilor subțiri și structurilor multistrat în funcție de temperatura și natura substratului	<b>86</b>
3.1.3.	Investigații ale morfologiei rugozității suprafeței straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de Ga:ZnO cu ajutorul metodelor AFM și SEM	<b>96</b>
3.1.4.	Investigații XPS ale compoziției straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de Ga:ZnO	<b>104</b>
3.2.	<b>Obținerea și caracterizarea structurală a unor straturi subțiri și structuri multistrat de tip <math>p</math> și <math>n</math> în sistemul <math>\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>111</b>

3.2.1.	Condițiile de depunere și tratament termic a unor straturi subțiri și structuri multistrat în sistemul $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$	<b>111</b>
3.2.2.	Analiza structurală a straturilor subțiri de $\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$	<b>113</b>
3.2.3.	Investigații ale morfologiei suprafeței straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de $\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$ cu ajutorul metodei SEM	<b>119</b>
3.2.4.	Investigații XPS ale compoziției straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de ZITO	<b>123</b>
3.3.	Obținerea și caracterizarea structurală a unor straturi subțiri în sistemul $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	<b>124</b>
3.3.1.	Condițiile de depunere și tratament termic a unor straturi subțiri în sistemul $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	<b>124</b>
3.3.2.	Analiza structurală a straturilor subțiri de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	<b>125</b>
3.3.3.	Investigații ale morfologiei suprafeței straturilor subțiri de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ cu ajutorul metodelor SEM	<b>128</b>
3.3.4.	Investigații XPS ale compoziției straturilor subțiri de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	<b>130</b>
	<b>Bibliografie</b>	<b>134</b>
IV	<b>Studiul proprietăților optice și electrice ale unor straturi subțiri și structuri multistrat cu posibile aplicații în electronica transparentă și spintronică</b>	<b>138</b>
4.1.	<b>Studiul proprietăților optice a unor straturi subțiri și structuri multistrat</b>	<b>138</b>
4.1.1	<b>Studiul proprietăților optice a unor straturi subțiri și structuri multistrat pe bară de Ga:ZnO</b>	<b>138</b>
4.1.1.1	<b>Studiul transparenței straturilor subțiri pe bază de Ga:ZnO</b>	<b>138</b>
4.1.1.2	<b>Studiul transparenței straturilor subțiri pe bază de ZnO:Ga/sticlă tratate termic</b>	<b>144</b>
4.1.2	<b>Studiul proprietăților optice a unor straturi subțiri și structuri multistrat de tip p și n în sistemul <math>\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}</math></b>	<b>151</b>
4.1.3	<b>Studiul proprietăților optice a unor straturi subțiri în sistemul <math>\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4</math></b>	<b>158</b>
4.2.	<b>Studiul proprietăților electrice ale straturilor subțiri și structurilor multistrat</b>	<b>165</b>
4.2.1	<b>Studiul proprietăților electrice a straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de Ga:ZnO</b>	<b>165</b>
4.2.1.1	<b>Studiul conductivității electrice a straturilor subțiri de Ga:ZnO netratate</b>	<b>165</b>

4.2.1.2	Studiul conductivității electrice ale straturilor subțiri ZnO:Ga tratate termic	<b>172</b>
4.2.1.3	Studiul conductivității electrice ale straturilor subțiri de Ga:ZnO/pSi	<b>179</b>
4.2.1.4	Studiul conductivității electrice a structurilor multistrat pe baza de Ga:ZnO	<b>182</b>
4.2.1.5	Determinarea densității purtătorilor de sarcină prin efect Hall	<b>186</b>
4.2.2	Studiul proprietăților electrice ale straturilor subțiri și structurilor multistrat în sistemul $\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$	<b>189</b>
4.2.2.1	Studiul caracteristicilor I-V a joncțiunilor transparente	<b>193</b>
4.2.2.2	Determinarea densității purtătorilor de sarcină prin efect Hall	<b>195</b>
4.2.3	Studiul proprietăților electrice ale straturilor subțiri în sistemul $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	<b>196</b>
4.3	Studiul proprietăților magnetice ale straturilor subțiri $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	<b>201</b>
4.3.1	Învestigarea proprietăților magnetice cu ajutorul	<b>201</b>
4.3.2	Investigarea proprietăților magnetice cu ajutorul tehnicii RES	<b>207</b>
	Bibliografie	<b>210</b>
	Concluzii	<b>212</b>

## Introducere

Tehnologiile care au condus la apariția domeniului denumit *electronică transparentă sau electronică invizibilă* sunt cele de obținere a oxizilor transparenți și conductori (TCO) și a tranzistorilor pe bază de straturi subțiri (TFT) [1].

În ultimii ani, domeniul straturilor subțiri transparente și conductoare bazate pe diferiți oxizi metalici transparenți s-a bucurat de un deosebit interes datorită proprietăților fizice caracteristice pe care le prezintă, cum ar fi: o bandă interzisă largă și în consecință o transparență optică ridicată asociate cu rezistivități scăzute ( $\rho < 10^{-2} \Omega \cdot m$ ), proprietăți, pentru care straturile subțiri TCO sunt potrivite pentru aplicații în electronica transparentă [2, 3].

În funcție de natura impurităților (donoare sau acceptoare) materialele TCO se împart în două categorii materiale TCO de tip n și respectiv de tip p [4]. Ambele tipuri de materiale TCO prezintă interes pentru realizarea de dispozitive active pentru electronica transparentă [2]. S-a dovedit că procesul de co-dopare cu elemente acceptoare și donoare determină creșterea solubilității elementelor în matricea oxidică, respectiv permite controlul purtătorilor majoritari de sarcină (obținerea de semiconductori de tip n sau p) [5].

În ultimul timp domeniul transportului de spini sau spintronicii a cunoscut o dezvoltare accentuată fiind obținute noi materiale a căror proprietăți au fost îmbunătățite pentru a putea fi utilizate în astfel de aplicații [6, 7]. Utilizarea sistemelor ferimagnetice respectiv feromagnetice convenționale s-a dovedit a fi o bună alegere. Studii recente au arătat ca straturile subțiri de  $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  (cu  $0 < x < 0.9$ ) prezintă o conductivitate electrică polarizabilă de spin la 300K, confirmând potențialul acestor materiale pentru aplicații spintronice la temperatura camerei [8].

Lucrarea prezentă este focalizată pe două aspecte importante: studiul condițiilor de depunere a unor straturi subțiri oxidice nedopate și dopate în vederea controlului proprietăților acestora pentru aplicații în electronica transparentă și spintronică; și investigarea corelațiilor care există între microstructură și proprietățile electrice, optice și magnetice.

Lucrarea prezentă este focalizată pe obținerea de materiale TCO, care să prezinte o conductivitate de tip p cât și de tip n pentru aplicații în electronica transparentă, respectiv pe obținerea unor materiale semiconductoare magnetice transparente pentru aplicații în electronica transparentă și spintronică, utilizând diferite metode de obținere. Straturile subțiri și structurile multistrat obținute au fost caracterizate structural, morfologic și compozițional cu ajutorul unor metode moderne de studiu, respectiv au fost caracterizate și din punct de vedere ale proprietăților optice, electrice și magnetice.

Teza de doctorat abordează o tematică de mare actualitate și este structurată în patru capitole precedate de o introducere și urmate de concluzii.



## **CAPITOLUL I**

### **CERCETĂRI ACTUALE ÎN DOMENIUL STRATURILOR SUBȚIRI ȘI STRUCTURILOR MULTISTRAT PENTRU APLICAȚII ÎN ELECTRONICA TRANSPARENTĂ ȘI SPINTRONICĂ**

În acest capitol sunt prezentate principalele rezultate, din literatura de specialitate, legate de materialele semiconductoare oxidice cu aplicații în electronica transparentă și spintronică.

## **CAPITOLUL II**

### **METODE DE PROCESARE ȘI CARACTERIZARE A STRATURILOR SUBȚIRI ȘI STRUCTURILOR MULTISTRAT**

În acest capitol se face o descriere a metodelor de depunere utilizate în creșterea straturilor subțiri semiconductoare oxidice și a structurilor multistrat pentru posibile aplicații în electronica transparentă și spintronică, respectiv sunt prezentate metodele de investigare utilizate pentru caracterizarea straturilor subțiri și structurilor multistrat obținute.

## **Capitolul III**

### **OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALA A UNOR STRATURI SUBȚIRI ȘI STRUCTURI MULTISTRAT CU APLICAȚII ÎN ELECTRONICA TRANSPARENTĂ ȘI SPINTRONICĂ**

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale legate de obținerea și caracterizarea structurală, morfologică și compozițională a straturilor subțiri și structurilor multistrat, urmărind modul în care sunt influențate proprietățile structurale de condițiile de depunere, natura și

temperatura substratului, tratamentul termic post-depunere, natura și concentrația elementului de dopare.

### **3.1. Analiza structurală a straturilor subțiri și structurilor multistrat în funcție de temperatura și natura substratului**

Pentru a obține straturi subțiri de ZnO dopat cu Ga, GZO, s-a ales ca metodă de depunere pulverizarea catodică de rf în regim magnetron (VUP-5M).

Difractogramele corespunzătoare straturilor subțiri de Ga:ZnO, depuse pe sticlă, au evidențiat o creștere a cristalinității straturilor subțiri o dată cu creșterea temperaturii substratului [20]. Se constată o scădere a valorii parametrului  $c$  odată cu creșterea temperaturii, respectiv o creștere a dimensiunii cristalitelor.

Difractogramele obținute pentru straturile subțiri depuse pe sticlă și tratate termic evidențiază o îmbunătățire a structurii cristaline. Se observă o reducere a densității de dislocații ca urmare a tratamentelor termice efectuate în atmosfera de  $N_2 + 5\% H_2$  respectiv în  $N_2$  și apoi în  $N_2 + 5\% H_2$  [18].

Din difractogramele, obținute pentru straturile subțiri de Ga:ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si și Ga:ZnO/p-Si studiate, susțin corelația dintre structura cristalină și temperatura substratului.

Pentru toate tipurile de substrat, dimensiunea cristalitelor crește odată cu creșterea temperaturii suportului. Comparând valorile obținute pentru substratul p-Si și SiO<sub>2</sub>/Si cu cele obținute pentru substratul de sticlă constatăm că acestea favorizează creșterea cristalinității probelor și reducerea tensiunilor din strat.

### **3.1.3. Investigații ale morfologiei suprafeței straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de Ga:ZnO cu ajutorul metodelor AFM**

Studiile AFM au evidențiat o creștere a rugozității suprafeței, respectiv o creștere a dimensiunii medii a cristalitelor, odată cu creșterea temperaturii substratului [20].

### **3.1.4. Investigații XPS ale compoziției straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de Ga:ZnO**

Studiile XPS confirmă intrarea prin substituție a  $\text{Ga}^{3+}$  în rețeaua cristalină a ZnO. Compoziția chimică a suprafeței a evidențiat un conținut în 1,6 Ga at%, fapt ce reflectă compoziția chimică a țintei.

În cazul structurilor multistrat, spectrele XPS ale Zn2p și Ga2p își păstrează aspectul, confirmând starea  $\text{Zn}^{2+}$  într-o matrice deficientă în oxigen, respectiv a intrării prin substituție a ionilor de  $\text{Ga}^{3+}$  în rețeaua cristalină a ZnO.

### **3.2. Analiza structurală a unor straturi subțiri și structuri multistrat de tip $p$ și $n$ în sistemul $\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$**

Studiile au evidențiat menținerea structurii de tip bixbyit și absența unor alte faze posibile. Se constată o dependență a dimensiunii cristalitelor și a parametrului celulei elementare de conținutul în Zn, natura substratului pe care s-a depus stratul subțire, respectiv de tratamentul termic aplicat [19].

### **3.2.3. Investigații ale morfologiei suprafeței straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de $\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$ cu ajutorul metodei SEM**

Imaginile SEM au evidențiat modificări în morfologia straturilor în funcție de compoziție și de modul de efectuare a tratamentului termic.

Spectrelor EDX au evidențiat elementele In, Zn și Sn și au permis determinarea formulelor chimice. Se constată din imaginile SEM ale structurilor multistrat că straturile ZITO sunt omogene, cu cristalite ce nu prezintă variații dimensionale, păstrându-se caracterul uniform cu creșterea conținutului în Zn [19].

### **3.2.4. Investigații XPS ale compoziției straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de ZITO**

Înregistrarea spectrelor XPS pe elemente a scot în evidență o singură energie de legătură pentru In, Sn și Zn tipică pentru vecinătatea oxidică a acestora.

### **3.3. Obținerea și caracterizarea structurală a unor straturi subțiri în sistemul $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$**

Difractogramele obținute prin GAXRD pentru straturile subțiri depuse pe sticlă au evidențiat o structură nanocristalină, cu o orientare preferențială a cristalitelor cu planul (311). Se constată influența conținutului în zinc asupra structurii cristaline.

#### **3.3.3. Investigații ale morfologiei și suprafeței straturilor subțiri de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ cu ajutorul metodelor SEM**

Imaginile SEM au evidențiat faptul că toate straturile subțiri obținute sunt nanostructurate. Compoziția chimică elementală determinată din spectrele EDX indică faptul că elementele au intrat în compoziția stratului.

#### **3.3.4. Investigații XPS ale compoziției straturilor subțiri de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$**

Spectrelor XPS ale Fe2p și Ni2p evidențiază prezența clară a speciilor  $Fe^{3+}$  și  $Fe^{2+}$  respectiv  $Ni^{2+}$  și  $Ni^{3+}$ . Conținutul diferit în elemente

este susținut și de intensitatea diferită a picurilor XPS, respectiv de micile deplasări spre valori mai mari ale energiei de legătură.

## **Capitolul VI**

### **STUDIUL PROPRIETĂȚILOR OPTICE ȘI ELECTRICE ALE UNOR STRATURI SUBȚIRI SI STRUCTURI MULTISTRAT CU POSIBILE APLICAȚII ÎN ELECTRONICA TRANSPARENTĂ ȘI SPINTRONICĂ**

În acest capitol sunt prezentate rezultatele originale privind proprietățile optice, electrice și magnetice ale straturilor subțiri și structurile multistrat obținute, aceste rezultate fiind corelate cu condițiile de depunere respectiv proprietățile structurale, morfologice și compoziționale. Sunt analizate proprietățile optice ale straturilor subțiri și structurilor multistrat pe bază de ZITO și GZO, respectiv a straturilor subțiri de ferită, aceste rezultate fiind completate și de datele obținute din spectrele de absorbție. Proprietățile optice au fost corelate cu structura și morfologia straturilor subțiri și structurilor multistrat analizate urmărind modul în care acestea sunt influențate de temperatura substratului, tratamentele termice aplicate post-depunere, natura și concentrația elementului dopant, natura și caracteristicile substratului. De asemenea, utilizând spectrele de absorbție [9, 10, 14] au fost determinați o serie de parametri caracteristici.

#### **4.1. Studiul transparenței straturilor subțiri pe bază de Ga:ZnO/sticlă netratate și tratate**

S-a urmărit atât efectul temperaturii substratului asupra transparenței straturilor subțiri de ZnO:Ga cât și a tratamentului termic aplicat. Toate straturile subțiri prezintă o transparență mai mare de 80%

[11, 17]. Modificarea atmosferei în care se face tratamentul termic respectiv durata tratamentului termic influențează structura straturilor subțiri studiate, acest lucru observându-se și în forma graficelor ce dau dependența transmisiei de lungimea de undă.

#### **4.2. Studiul transparenței a unor straturi subțiri și structuri multistrat în sistemul $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$**

Din spectrele de transmisie observăm că straturile subțiri și structurile multistrat analizate prezintă o foarte bună transmitanță, peste 70%, straturile subțiri de tip p prezentând o transmitanță mai mică decât straturile de tip n. Aplicarea unor tratamente termice la temperaturi ridicate, timp de 2h, determină modificări în aspectul spectrelor de transmisie.

#### **4.3. Studiul transparenței a unor straturi subțiri în sistemul $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$**

S-a urmărit efectul conținutului în Zn asupra transparenței straturilor subțiri de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Toate straturile subțiri de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  prezintă o transmitanță mai mare de 90% și o reflectanță scăzută în domeniul vizibil.

#### **4.4.1. Studiul proprietăților electrice a straturilor subțiri și structurilor multistrat**

Se constată o creștere a conductivității electrice odată cu creșterea temperaturii suportului [11] atât în cazul straturilor subțiri netratate cât și în cazul celor tratate termic. Observăm că straturile subțiri tratate termic în diferite atmosfere controlate prezintă o conductivitate electrică mult mai bună decât straturile subțiri netratate. Acest lucru fiind datorat îmbunătățirii structurii cristaline a acestora.

Observăm diferențe semnificative pentru straturile subțiri obținute în același tur de depunere dar având substrat diferit. Valorile conductivității electrice fiind influențate atât de temperatura substratului cât și de natura și caracteristicile substratului.

Au fost luate în considerare o serie de modele pentru a explica conductivitatea electrică a straturilor subțiri [12, 13] și structurilor multistrat analizate. Pe baza acestor modele au fost calculați o serie de parametri caracteristici, urmărind modul în care proprietățile de transport sunt influențate de temperatura substratului, natura și caracteristicile substratului, tratamentele termice aplicate post depunere, natura și concentrația elementului dopant [13].

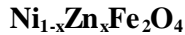
#### **4.4.2. Studiul proprietăților electrice ale straturilor subțiri și structurilor multistrat în sistemul $\text{In}_{2-(x+y)}\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_{3-\delta}$**

Observăm că straturilor subțiri de tip p prezintă o conductivitate electrică mai mică decât a celor de tip n, ambele fiind mai mici decât ale straturilor subțiri pentru care  $Zn=Sn$ .

Conductivitatea electrică a straturilor subțiri depuse pe ITO/sticlă este mai ridicată decât cea a straturilor subțiri depuse pe sticlă, crescând în același timp diferența dintre conductivitățile electrice ale straturilor subțiri de tip n și p.

Măsurătorile de efect Hall au evidențiat concentrații ale purtătorilor de sarcină de ordinul a  $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  pentru straturile subțiri de tip n și de ordinul a  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pentru straturile subțiri de tip p. Diferențe semnificative au fost observate și în cazul straturilor cu aceeași compoziție chimică, respectiv același tratament termic, dar având substrat diferit.

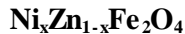
### 4.4.3. Studiul proprietăților electrice ale straturilor subțiri în sistemul



În cazul straturilor subțiri  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , conductivitatea electrică măsurată la temperatura camerei, înainte de aplicarea tratamentului termic, crește cu creșterea conținutului în Zn [15].

Mecanismul de conducție în feritele de Ni-Zn se datorează prezenței ionilor de Ni și Fe în pozițiile octaedrice, favorizând mecanismul de conducție  $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ . Aceste mecanisme depinzând și de conținutul în atomi de Zn.

### 4.4.4. Studiul proprietăților magnetice ale straturilor subțiri



Studiul proprietăților magnetice evidențiază că odată cu creșterea conținutului în Zn magnetizația de saturație crește atingând o valoare maximă pentru  $x = 0,6$  după care începe să scadă. Creșterea magnetizației de saturație odată cu creșterea conținutului în Zn poate fi atribuită necompensării momentelor magnetice a ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Ni}^{2+}$  din pozițiile tetraedrale respectiv octaedrale. Creșterea conținutului în Zn conduce la diminuarea interacțiunilor dintre ioni magnetici din pozițiile tetraedrale și octaedrale.

Se constată o scădere a câmpului corectiv respectiv a magnetizației remanente odată cu creșterea conținutului în Zn. Această descreștere poate fi atribuită intrării prin substituție a ionilor de  $\text{Zn}^{2+}$  în structura de tip spinel a feritei de Ni, în pozițiile A [16].

Aceste ipoteze sunt susținute de studiile RES efectuate la temperatura camerei.



Coroborând rezultatele RES cu cele ale măsurătorilor magnetice putem spune că cele mai bune proprietăți magnetice le prezintă probele cu un conținut în Zn de 0,6. Investigațiile structurale au arătat că în aceste probe predomină speciile de  $Ni^{3+}$ , fapt care ne conduce la ideea că aceste specii intră în structura de tip spinel astfel încât interacțiunea de schimb dintre pozițiile A și B să fie predominantă.

### **Concluzii:**

În prezenta lucrare sunt prezentate principalele rezultatele originale obținute în urma caracterizării structurale, morfologice, compoziționale ale straturilor subțiri și structurilor multistrat, respectiv sunt prezentate rezultatele originale obținute în urma analizei proprietăților optice, electrice și magnetice în vederea utilizării lor în diferite aplicații în electronica transparentă și spintronică. Astfel, în cadrul tezei de doctorat au fost studiate trei tipuri de sisteme, și anume: straturi subțiri și structuri multistrat pe bază de Ga:ZnO obținute prin pulverizare catodică de rf; straturi subțiri și structuri multistrat pe bază de  $In_2O_3-SnO_2-ZnO$  obținute prin evaporare termică în vid; straturi subțiri de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  obținute prin metoda spin coating.

- S-a studiat influența temperaturii substratului asupra proprietăților structurale, optice și electrice a straturilor subțiri analizate. S-a constatat că straturile de Zn dopat cu 2wt.%  $Ga_2O_3$  obținute la 373 K și 473 K prezintă proprietățile structurale, optice, electrice mult mai bune comparativ ce cele obținute pe un substrat neîncălzit.
- În cazul straturilor subțiri depuse pe Si/SiO<sub>2</sub> și Si-p, imaginile XRD susțin corelația dintre temperatura substratului și structura

cristalină a acestora. Observăm că proprietățile structurale ale straturilor subțiri studiate depind pe de o parte de natura și caracteristicile substratului pe care se depune stratul subțire iar pe de altă parte de temperatura substratului.

- Prin optimizarea parametrilor de depunere, s-a reușit obținerea unor straturi subțiri de ZnO:Ga și ZITO cu valori foarte bune ale rezistivității electrice și a transmitanței optice în domeniul vizibil, straturi ce pot fi utilizate cu succes la realizarea electrozilor transparenți, încălzitoare transparente, ca strat canal în tranzitori cu efect de câmp, în diverse aplicații ca senzori etc.
- Spectrele XPS corespunzătoare straturilor subțiri și structurilor multistrat de GZO obținute evidențiază faptul că acestea au un conținut ridicat de defecte.
- Observăm diferențe semnificative pentru straturile subțiri obținute în același tur de depunere dar având substrat diferit. Analizând proprietățile electrice ale straturilor subțiri obținute în același tur de depunere dar având substrat de natură diferită ajungem la concluzia că utilizarea unor suporturi de SiO<sub>2</sub>/Si și p-Si influențează într-un mod pozitiv structura, mai puțin tensionată, conducând la creșterea cristalinității probelor respectiv la creșterea mobilității purtătorilor de sarcină.
- Din studiul proprietăților electrice observăm că, după aplicarea tratamentelor termice, conductivitatea electrică a straturilor subțiri analizate crește semnificativ.
- S-a observat că straturile subțiri și structurile multistrat pe bază In<sub>2-(x+y)Sn<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub></sub> cu x>y prezintă o conductivitate de tip n în

timp ce pentru valori ale lui  $x < y$  acestea prezintă o conductivitate de tip p.

- Analiza compozițională din spectrele EDX respectiv din studii XPS a permis stabilirea formulelor chimice corespunzătoare straturilor subțiri și structurilor multistrat obținute.
- Toate straturile subțiri și structurile multistrat obținute sunt conductoare, o parte din aceste prezentând în domeniul temperaturilor înalte un comportament metalic. De asemenea, observăm că valorile obținute pentru conductivitatea electrică sunt influențate de conținutul în Zn, tratamentul termic aplicat, grosimea stratului, respectiv natura substratului.
- În cazul straturi subțiri de ferită de Ni dopată cu Zn, constatăm o dependență a conductivității electrice de compoziția chimică. În acest caz, energia de activare este asociată cu variația mobilității purtătorilor de sarcină și mai puțin cu creșterea concentrației purtătorilor de sarcină, mecanismul de conducție datorându-se saltului electronilor între ioni divalenți și trivalenți.
- Toate straturile subțiri analizate prezintă proprietăți magnetice. Rezultatele obținute cu ajutorul metodei VSM arată că proba cu un conținut în Zn de 0,6 prezintă o magnetizație de saturație mare în comparație cu celelalte compoziții.
- Studiile RES efectuate la temperatura camerei în funcție de orientarea probei în câmp magnetic confirmă rezultatele obținute cu ajutorul celorlalte metode, evidențiind faptul că momentele magnetice prezintă orientări preferențiale, în special în probele cu conținuturi mari în Zn.

- Toate aceste rezultate obținute în urma acestor studii confirmă potențialul feritelor ca materiale magnetice semiconductoare semitransparente cu proprietăți magnetice la temperatura camerei. Prin îmbunătățirea proprietăților magnetice, optice respectiv electrice putem utiliza aceste materiale la realizarea a diferite dispozitive, în electronica transparentă, spintronică, respectiv în aplicații ca senzor.

CUVINTE–CHEIE: straturi subțiri, materiale TCO, electronică transparentă, materiale magnetice semitransparente, spintronică, structuri multistrat.

## **Mulțumiri**

O parte din activitatea de cercetare a fost finanțată de către Ministerul Educației, Cercetării, Tineretului și Sportului și Fondul Social European prin proiectul POSDRU/88/1.5/S/47646.

## ***Bibliografie selectivă***

- [1]T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, J. Alloys Compd. 506 (2010) 788.
- [2]T. Minami, Thin Solid films 516 (17), 2008, 5822.
- [3]A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 50 (1-3), 2005, 52.
- [4]H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, MRS BULLETIN 2000, 28.
- [5]Steven P. Harvey, Kenneth R. Poeppelmeier, Thomas O. Mason, J. Am. Ceram. Soc., 91 (11), 2008, 3683.

- [6]R. Masrour, M. Hamedoun, A. Benyoussef, IJPS, 6 (16), 2011, 4020.
- [7]T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Appl. Surf. Sci., 223 (1-3), 2004, 62.
- [8]M. Lorenz, M. Brandt, K. Mexner, K. Brachwitz, M. Ziese, P. Esquinazi, H. Hochmuth, M. Grundmann, Phys. Status Solidi RRL 5, 12, 2011, 438.
- [9]F. Iacomi, G. Calin, C. Scarlat, M. Irimia, C. Doroftei, M. Dobromir, G.G. Rusu, N. Iftimie, A.V. Sandu, Thin Solid Films, 520 (1), 2011, 651.
- [10]G. Calin, M. Irimia, C. Scarlat, M. Purica, F. Iacomi, IEEE CAS, 2, 2010, 387.
- [11]M. Irimia, A. P. Rambu, G. Zodieru, I.I. Leonte, M. Purica, F. Iacomi, IEEE CAS, 2011, 287.
- [12]A. Amironesei, A. Airinei, D. Țîmpu, V. Cozan, A.P. Râmbu, M. Irimia, F. Iacomi, G.I. Rusu, J Optoelectron Adv Matter, 13 (7), 2011, 802.
- [13]M. Irimia, F. Iacomi, A.P. Rambu, A. V. Sandu, C. Doroftei, I. Sandu, Rev. Chim. (Bucharest), 63 (8), 2012, 791.
- [14]D. Mardare, A. Yildiz, M. Girtan, A. Manole, M. Dobromir, M. Irimia, C. Adomnitei, N. Cornei, D. Luca, Surface Wettability of Titania Thin Films with Increasing Nb Content, J Appl Phys, 2012, JAP: MS #JR12-6602R Decision Letter (acceptata).
- [15]M. Irimia, A. P. Rambu, I. Ciuchi, A. Jitariu, S. Belosetchi, A. Carlescu, F. Iacomi, FTEM 2012, Iasi, Romania (poster).
- [16] G.S. Shahane, A. Kumar, M. Arora, R.P.Pant, K. Lal, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, 2010, 1015.
- [17]M. Irimia, A. P. Rambu, G. Zodieru, I.I. Leonte, M. Purica, F. Iacomi, CAS 2011, Sinaia, oral presentation.

[18]G. Zoderu, M. Irimia, A. P. Rambu, M. Dobromir, D. Timpu, F. Iacomi, ICN+T2012, 2012, Franta (Paris)(poster).

[19]F. Iacomi, A.P.Rambu, C. Doroftei, M. Irimia, G.G. Rusu, S. Simon, NanoSEA 2012, Italia, 2012, poster.

[20]M.Irimia, F.Iacomi, A.P.Rambu, A.V.Sandu, C.Doroftei, D.Timpu, Spreing meeting of Physicist PhD.Students Faculty of Physics, organiztori: POSDRU/88/1.5/S/47646, Romania, Iasi, 2012, prezentare;

### **Articole publicate sau în curs de publicare în reviste cotate ISI în domeniul tezei**

1. F. Iacomi, G. Calin, C. Scarlat, M. Irimia, C. Doroftei, M. Dobromir, G. G. Rusu, N. Iftimie, A. V. Sandu, Functional properties of nickel cobalt oxide thin films, Thin Solid Films, 520 (1), 2011, 651-655 [impact factor: 1.890].

2. G. Calin, M. Irimia, C. Scarlat, M. Purica, F. Iacomi, "Synthesis and Characterization of Nickel Cobalt Oxide thin Films", 33rd Edition, IEEE International Semiconductor Conference, CAS-Proceedings, Vol. 2, 11-13 October, Sinaia, Romania, pp. 387–390, 2010 [impact factor: 0].

3. M. Irimia, A. P. Rambu, G. Zoderu, I.I. Leonte, M. Purica, F. Iacomi, „Ga doped ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering – preparation and properties”, Proc. of IEEE International Semiconductor Conference CAS 2011, Sinaia, Romania, 17-19 Oct. 2011, pp. 287-290 [impact factor: 0].

4. D. Mardare, A. Yildiz, M. Girtan, A. Manole, M. Dobromir, M. Irimia, C. Adomnitei, N. Cornei, D. Luca, Surface Wettability of Titania Thin Films

with Increasing Nb Content, Journal of Applied Physics 2012, JAP: MS #JR12-6602R Decision Letter (acceptata) [impact factor: 2.169].

5. M. Irimia, F. Iacomi, A.P. Rambu, A. V. Sandu, C. Doroftei, I. Sandu, Influence of Substrate Temperature on the Properties of Ga Doped ZnO thin Films, Rev. Chim. (Bucharest), 63 (8), 2012, 791 – 796 [impact factor: 0.599].

6. A. Amironesei, A. Airinei, D. Țîmpu, V. Cozan, A.P. Râmbu, M. Irimia, F. Iacomi, G.I. Rusu, „Studies on the electrical and optical properties of some polyazomethine thin films prepared by a spin-coating method”, Journal of Optoelectronic and Advanced Materials, 13 (7), 2011, 802 - 806 [impact factor: 0.457].