

**UNIVERSITATEA „Alexandru Ioan Cuza” din IAȘI
FACULTATEA DE FIZICĂ**

Dragoș-Ioan RUSU

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ȘI
OPTICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO**

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

**Conducător științific,
Prof.univ.dr. Dumitru LUCA**

- Iași 2013 -

Domnului / Doamnei

Vă facem cunoscut că la data de 7.06.2013, ora , în Sala ,
domnul **Rusu Dragoș-Ioan** va susține în ședință publică, Teza de doctorat cu titlul

**„Contribuții la studiul proprietăților electrice și optice ale
straturilor subțiri de ZnO”**

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Conf. univ. dr. Sebastian Popescu

Decanul Facultății de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Membri:

Prof. univ. dr. Dumitru Luca (conducător științific)

Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Prof. univ. dr. Ștefan Antohe

Facultatea de Fizică, Universitatea București

Prof. univ. dr. Victor Ciupină

Facultatea de Fizică, Universitatea „Ovidius” din Constanța

Prof. univ. dr. Diana Mardare

Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Doresc să adresez respectuoase mulțumiri domnului Prof. univ. dr. Dumitru Luca, conducătorul științific al tezei de doctorat, pentru bunăvoința, profesionalismul și sprijinul acordat pe întreaga perioadă de efectuare a cercetărilor și de elaborare a lucrării.

De asemenea, aduc mulțumiri membrilor colectivelor de cercetare în domeniul Fizicii din cadrul Universității de Stat din Moldova, Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași precum și colegilor de la Universitatea "Vasile Alexandri" din Bacău, pentru colaborarea în obținerea și interpretarea unor rezultate experimentale.

CUPRINS

| | |
|---|----|
| Introducere | 7 |
| Cap.I Stadiul actual al cercetărilor privind structura și proprietățile semiconductoare ale straturilor subțiri de ZnO | 9 |
| 1.1 Considerații generale. Actualitatea cercetărilor..... | 9 |
| 1.2 Semiconductori oxidici. Caracteristici generale..... | 10 |
| 1.3 Unele caracteristici fizico-chimice ale zincului..... | 11 |
| 1.4 Structura cristalină a zincului..... | 12 |
| 1.5 Caracteristicile fizico-chimice ale oxidului de zinc..... | 13 |
| 1.6 Tehnici de preparare și studiu al proprietăților semiconductoare ale cristalelor de ZnO..... | 16 |
| 1.7 Unele caracteristici ale trioxidului de antimoniu..... | 18 |
| 1.8 Metode de preparare a straturilor subțiri de ZnO policristaline..... | 18 |
| 1.9 Proprietățile electrice ale straturilor de ZnO..... | 24 |
| 1.10 Mecanismul conducției electrice în straturi subțiri policristaline de ZnO..... | 25 |
| 1.10.1 Conductivitatea electrică a materialelor semiconductoare. Dependența de temperatură..... | 25 |
| 1.10.2 Conductivitatea electrică a straturilor subțiri semiconductoare. Efectul de dimensiune. Teoria Fuchs-Sondheimer..... | 28 |
| 1.10.3 Efectul de varistor..... | 31 |
| 1.10.4 Alte mecanisme de conducție electrică în straturi subțiri policristaline..... | 32 |
| 1.11 Proprietăți optice și fotoelectrice ale straturilor subțiri de ZnO..... | 35 |
| 1.11.1 Determinarea parametrilor optici ai straturilor subțiri de ZnO din Spectrele de transmisie. Metoda Swanepoel..... | 36 |
| 1.11.2 Absorbția fundamentală (intrinsecă)..... | 41 |
| 1.12 Compararea între metodele de preparare a straturilor utilizate..... | 43 |
| Cap.II Metodica experimentală | 46 |
| 2.1 Introducere..... | 46 |
| 2.2 Obținerea straturilor subțiri prin metoda evaporării termice în vid..... | 47 |
| 2.3 Creșterea straturilor subțiri pe suportul de condensare..... | 55 |
| 2.4 Oxidarea termică a straturilor subțiri de zinc..... | 58 |
| 2.5 Determinarea grosimii straturilor. Rata de depunere..... | 61 |
| 2.6 Studiul structurii straturilor subțiri de ZnO prin microscopie electronică..... | 63 |

| | |
|--|------------|
| 2.7 Studiul topografiei suprafeței straturilor subțiri cu ajutorul microscopiei de forță atomică..... | 65 |
| 2.8 Măsurarea conductivității electrice a straturilor de ZnO și studiul dependenței acesteia de temperatură..... | 67 |
| 2.9 Obținerea straturilor subțiri în instalații de tip planar-magnetron..... | 70 |
| 2.10 Reflexia în IR a straturilor subțiri de ZnO..... | 73 |
| 2.11 Fotoluminescența straturilor subțiri de ZnO..... | 74 |
| 2.12 Dependența spectrală a fotoconductivității straturilor de ZnO..... | 74 |
| Cap.III Structura straturilor subțiri de ZnO investigate..... | 76 |
| 3.1 Considerații generale..... | 76 |
| 3.2 Analiza structurii straturilor subțiri de zinc și ZnO prin difracție de radiații X..... | 77 |
| 3.3 Prepararea straturilor subțiri de zinc pure și dopate..... | 80 |
| 3.4 Condițiile de obținere și oxidare a straturilor subțiri de zinc..... | 83 |
| 3.5 Structura cristalină a straturilor de ZnO..... | 83 |
| 3.6 Structura straturilor de ZnO preparate prin pulverizare catodică..... | 90 |
| 3.7 Coeficientul de texturare..... | 91 |
| 3.8 Lungimea legăturii Zn-O..... | 92 |
| 3.9 Tensiunea reziduală. Stressul..... | 94 |
| 3.10 Determinarea dimensiunii cristalitelor..... | 97 |
| 3.11 Determinarea parametrilor de rețea..... | 98 |
| 3.12 Analiza morfologică a straturilor de ZnO prin tehnica AFM..... | 99 |
| 3.13 Spectrele XPS pentru straturile subțiri de ZnO..... | 104 |
| Cap.IV Mecanismul conducției electrice în straturile subțiri de ZnO studiate..... | 106 |
| 4.1 Efectul tratamentului termic asupra structurii și proprietăților electrice ale straturilor de ZnO..... | 106 |
| 4.2 Analiza datelor experimentale privind influența tratamentului termic asupra straturilor subțiri de ZnO..... | 108 |
| 4.3 Efectele tratamentului termic în vid..... | 115 |
| 4.4 Mecanismul conducției electrice în straturi subțiri policristaline de ZnO. Comparăția cu modelul Seto..... | 117 |
| 4.5 Împrăștierea purtătorilor pe suprafețele cristalitelor. Verificarea modelului Mayadas-Shatzkes..... | 122 |
| Cap.V Proprietățile optice ale straturilor subțiri de ZnO..... | 128 |
| 5.1 Introducere..... | 128 |
| 5.2 Spectrele de transmisie și absorbție..... | 128 |

| | |
|--|------------|
| 5.3 Spectre de absorbție la temperaturi joase..... | 134 |
| 5.4 Spectrele de reflexie în IR..... | 139 |
| 5.5 Realizarea unor module fotovoltaice pe baza straturilor de ZnO..... | 140 |
| 5.6 Recombinarea luminescentă și nivelele de captură pentru straturile de ZnO..... | 141 |
| 5.7 Fotoluminescența straturilor subțiri de ZnO..... | 141 |
| 5.8 Influența dopării cu stibiu asupra proprietăților straturilor subțiri de ZnO..... | 143 |
| Concluzii..... | 152 |
| Bibliografie..... | 155 |
| Lista lucrărilor publicate..... | 165 |

INTRODUCERE

Cercetările din domeniul fizicii materialelor semiconductoare au căpătat o amploare deosebită în ultimele două decenii. Rezultatele acestor cercetări au contribuit la elaborarea de tehnologii moderne și performante de preparare a unor materiale noi, cu structuri și caracteristici de mare interes, precum și la realizarea unor echipamente și dispozitive utilizate cu succes în tehnica modernă.

Oxidul de zinc face parte din grupa semiconductorilor oxidici transparenți și conductori, având o serie de caracteristici importante, cum ar fi: stabilitate chimică și termică ridicată, coeficient de transmisie mare (75-95%) în domeniul vizibil, valoare mare a lărgimii benzii interzise ($E_g=3,34$ eV), conductivitate electrică ridicată etc. La acestea trebuie adăugat faptul că zincul se găsește în cantitate mare în natură și are un preț de cost scăzut.

Dintre problemele ce nu și-au găsit încă rezolvarea, menționăm: prepararea unor epitaxioane cu o compoziție cât mai apropiată de cea stoichiometrică (micșorând concentrația atomilor de zinc în exces), descoperirea unor dopanți care să confere straturilor o conducție de tip p , obținerea unor orientări preferențiale a cristalitelor pentru straturile cu grosimi mai mari etc. În aceste condiții, s-ar putea prepara joncțiuni și heterojoncțiuni semiconductoare.

În teză se studiază structura și proprietățile electrice, optice și de fotoluminescență ale straturilor subțiri de oxid de zinc, preparate prin două metode: oxidarea straturilor subțiri de zinc obținute prin evaporare termică în vid și pulverizare catodică în sistem magnetron. Au fost stabilite condiții de preparare a unor epitaxioane omogene, aderente la suport, cu structură și proprietăți stabile.

Materialul din lucrare este grupat în cinci capitole precedate de o introducere, o secțiune cuprinzând concluziile cercetărilor și o bibliografie cu 167 referințe.

În primul capitol sunt prezentate considerațiile generale referitoare la structura cristalină și proprietățile semiconductoare ale straturilor subțiri de ZnO. Sunt amintite caracteristicile principale ale semiconductorilor oxidici, ale structurii cristaline a ZnO dar și câteva metode de preparare ale acestor materiale. În acest capitol sunt incluse și informații generale privind proprietățile electrice, optice și fotoelectrice ale straturilor subțiri de ZnO. În acest sens, sunt descrise mecanismele conducției electrice în straturi subțiri

policristaline de ZnO, fiind prezentate câteva modele reprezentative, cum ar fi modelul Volger, Berger sau Seto.

Capitolul al II-lea cuprinde detalii referitoare la metodica preparării straturilor subțiri de ZnO nedopate, respectiv dopate cu Sb sau Al. Sunt descrise cele două metode utilizate pentru obținerea eșantioanelor, evaporarea termică în vid și pulverizarea catodică, precum și instalațiile aferente. Capitolul prezintă și informații teoretice cu privire la creșterea straturilor subțiri pe suportul de condensare și oxidarea termică a straturilor subțiri de zinc. Sunt detaliate metodele folosite pentru determinarea grosimii straturilor, studiul structurii, al topografiei, măsurarea conductivității și a dependenței acesteia de temperatură, dar și pentru cercetarea fotoluminescenței.

În capitolul III sunt indicate rezultatele experimentale privind structura straturilor de ZnO studiate. Este prezentată difracția de radiații X, ca metodă folosită pentru investigarea structurii, calculându-se parametrii caracteristici ai acesteia (coeficientul de texturare, lungimea legăturii Zn-O, tensiunea reziduală, stressul, dimensiunea cristalelor). Se face și o analiză morfologică, prin tehnica AFM, a eșantioanelor obținute și se determină gradul de oxidare a straturilor, trasându-se spectrele XPS.

Rezultatele experimentale privind mecanismul conducției electrice în straturile subțiri studiate sunt prezentate în capitolul IV. Este analizată influența tratamentului termic în aer și în vid asupra conductivității eșantioanelor și este verificată valabilitatea modelelor Seto și Mayadas-Shatzkes în ceea ce privește acest mecanism de conducție.

Capitolul V cuprinde un studiu al proprietăților optice ale straturilor de ZnO obținute. Au fost trasate spectrele de transmisie și absorbție, inclusiv la temperaturi joase, obținându-se informații importante cu privire la poziția nivelelor introduse de impuritate, absorbția excitonică sau lărgimea benzii interzise. S-au studiat mecanismele de generare/recombinare și de transport a purtătorilor de sarcină de neechilibru în heterojuncțiunile ZnO/In₂O₃/InSe: Cd și s-au analizat caracteristicile curent-tensiune și caracteristicile spectrale ale fotocurentului de scurt-circuit. S-a analizat dependența spectrală a fotoluminescenței pentru straturile de ZnO la temperaturile de 78 K și 293 K. Capitolul cuprinde și rezultate privind influența dopării cu stibiu asupra straturilor subțiri de ZnO.

Finalul lucrării prezintă concluziile formulate pe baza cercetărilor efectuate.

Observație: În Rezumat a fost păstrată numerotarea din Teză a capitolelor și paragrafelor, precum și cea a figurilor, tabelor și indicațiilor bibliografice.

CAPITOLUL I

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SEMICONDUCTOARE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO

§1.1 Considerații generale. Actualitatea cercetărilor

Extinderea gamei de aplicații din domeniul fizicii semiconductorilor a fost determinată și de utilizarea materialelor semiconductoare oxidice pentru confecționarea unor dispozitive cu corp solid de înaltă performanță. Necesitatea de a se lărgi domeniul de temperaturi în care sunt utilizate aceste dispozitive a impus intensificarea investigațiilor privind proprietățile de transport, optice și fotoelectrice ale materialelor oxidice, acestea fiind de neînlocuit în domeniul temperaturilor înalte [1-7].

Oxizii transparenți și conductori reprezintă o clasă de materiale semiconductoare care posedă două caracteristici deosebit de importante: au un coeficient de transmisie foarte mare (peste 75%) în domeniul vizibil și au valori ridicate ale conductivității [1,3,7].

Printre alte proprietăți de mare interes (bandă interzisă largă, indice de refracție mare, stabilitate termică ridicată ș.a.) oxidul de zinc este recomandat pentru numeroase aplicații în tehnologia modernă a dispozitivelor semiconductoare (senzori de gaz, varistori, dispozitive optoelectronice ș.a.) [2,4,5].

În lucrarea de față se studiază proprietățile electrice și optice ale unor straturi subțiri de oxid de zinc (ZnO), pure și dopate cu Sb și Al, obținute prin: (a) oxidarea termică a straturilor subțiri de zinc (depuse prin evaporarea termică în vid) și (b) prin pulverizare catodică reactivă.

§1.2 Semiconductori oxidici. Caracteristici generale

Oxizii care posedă proprietăți semiconductoare tipice se numesc *semiconductori oxidici*. Conductivitatea electrică a oxizilor variază în limite foarte largi, de la valori mari, caracteristice metalelor (cum este cazul oxizilor: SnO₂, In₂O₃, ZnO, CdO etc.) la valori caracteristice izolatoarelor (Bi₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ etc.) [9-11].

Cercetările teoretice și experimentale referitoare la oxidul de zinc

prezintă o importanță deosebită, fapt ce se explică prin numărul foarte mare și varietatea de aplicații ale acestui material, începând cu ingredientii (netoxici) din unguenții utilizați în medicină, utilizarea lui în calitate de catalizator în industria cauciucului dar și în calitate de material piezoelectric pentru confecționarea traductoarelor de diferite tipuri, a celulelor solare, a electrozilor transparenți etc. Aplicațiile enumerate se bazează pe unele caracteristici importante ale acestui oxid, cum ar fi: stabilitate chimică și termică ridicate, bandă interzisă largă ($E_g > 3,0$ eV), tranziții electronice bandă-bandă directe, rezistivitate electrică mică, un grad înalt de orientare a cristalitelor în straturile subțiri [10,13,14].

§1.3 Unele caracteristici fizico-chimice ale zincului

Zincul este un metal care face parte din grupa a II-a secundară a Sistemului periodic. Acesta are valența II, masa atomică 65,37, iar structura electronică: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Energiile de ionizare pentru obținerea ionilor $Zn^0 \rightarrow Zn^+ \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Zn^{3+}$ au valorile de, respectiv, 9,391 eV, 17,96 eV, 39,70 eV. Raza atomică a zincului este 1,37 Å, iar raza ionului Zn^{2+} este de 0,83 Å [12,15,16].

§1.4 Structura cristalină a zincului

Din punct de vedere a structurii cristaline, zincul face parte din grupa magneziului (din care mai fac parte beriliul, cadmiul, α -zirconiul, γ -cromul □.a.), care include metalele care cristalizează într-o rețea hexagonală compactă (HC) [12,13].

Parametrii rețelei hexagonale a Zn sunt $a_1 = a = 2,6594$ Å și $a_3 = c = 4,9370$ Å [1-3,12]. Prin urmare, $a_3/a_1 = 1,856$. Cu aceste valori se obține un factor de compactitate $\eta = 0,64$, care este mai mic chiar decât factorul de compactitate a unei rețele CVC ($\eta = 0,680$), care nu prezintă o împachetare compactă [12,18,19]. În procesul de oxidare termică, scăderea compactității favorizează pătrunderea în rețeaua zincului a oxigenului, fapt ce crește mult rata de oxidare [3,10].

§1.5 Caracteristicile fizico-chimice ale oxidului de zinc

Oxidul de zinc este un material utilizat pe scară largă în tehnologia dispozitivelor cu corp solid (varistori, termistori, traductori pentru ultrasunete

□.a.). Acest oxid face parte din categoria oxizilor conductori □i transparen□i în domeniul vizibil, având o conductivitate electrică ridicată (mai ales în cazul în care este dopat cu Al sau In) [3,9,17]. Cristalele de ZnO sunt transparente în domeniul spectral vizibil și ultraviolet.

Oxidul de zinc este inclus, de multe ori împreună cu oxidul de cadmiu (CdO), în grupa semiconductorilor binari de tipul A^{II}B^{VI} [17,20], compuși formați prin interacțiunea elementelor din grupa a II-a secundară (Cd, Zn și Hg) și a VI-a (O, S, Se, Te). În Sistemul periodic, cele două grupe sunt simetrice față de grupa a IV-a, în care se găsesc elemente semiconductoare tipice (diamant, germaniu, siliciu).

Structura cristalină a oxidului de zinc este de tip würtzit, cu parametrii re□elei cristaline, $a_0=3,249 \text{ \AA}$ și $c_0=5,206 \text{ \AA}$. În straturi sub□iri se pot ob□ine și e□antioane cu structură de tip blendă de zinc.

Cristalele de ZnO au un exces de atomi de zinc (ocupând pozi□ii intersti□iale) care se comportă ca „impurități □i donoare”, conferindu-i oxidului o conduc□ie de tip n [10,13,14].

§1.6 Tehnici de preparare □i studiu a proprietă□ilor semiconductoare ale cristalelor de ZnO

Marea majoritate a datelor experimentale accesibile în prezent, referitoare la proprietățile ZnO, au fost obținute studiindu-se eșantioane sub formă de straturi subțiri.

Tabelul 1.1 Mărimi fizice caracteristice ale cristalelor de ZnO [2,3,9,16,20-22].

| Mărimea fizică | Valoarea și unitatea de măsură |
|--|---|
| Masa molară | 81,4084 g/mol |
| Densitatea (masică) la 20 °C | 5,42 g/cm ³ |
| Punct de topire | 1975 °C |
| Punct de fierbere | 2360 °C |
| Solubilitate (la 30°C) în apă | 0,16 mg/100ml |
| Tipul structurii cristaline | würtzit (hexagonală) |
| Parametrii de rețea | a=3,249 Å (latura hexagonului), c=5,206 Å (înălțimea prisme hexagonale) |
| Lărgimea benzii interzise, E _g (la 300 K) | 3,37 eV |
| Variația benzii interzise cu temperatura | E _g =3,34 - T/1250 (eV) |
| Indicele de refracție (pentru λ=5893 Å) | 2,068 |
| Permitivitatea relativă | 8,3 |

§1.8 Metode de preparare a straturilor subțiri de ZnO policristaline

Dintre metodele utilizate frecvent pentru prepararea straturilor subțiri de ZnO menționăm: evaporarea termică în vid, pulverizarea catodică, piroliza spray, metoda sol-gel, depunerea chimică din fază de vapori, oxidarea termică a straturilor de zinc ș.a.

Metodele de preparare a straturilor subțiri semiconductoare de ZnO pot fi grupate în două categorii: metode fizice și metode chimice [24,25]. În prima grupă sunt incluse metode care se referă la condensarea din fază gazoasă. Această grupă cuprinde, printre altele: evaporarea termică în vid, pulverizarea catodică, reacția în fază de vapori (creștere epitaxială), reacții de oxidare ș.a. [11,24,25].

După obținerea stratului subțire de zinc, acesta se oxidează în aer la temperaturi de peste 400°C [10,24,27] și se obține oxidul de zinc [9,27,28]. Prin această metodă se pot obține straturi de ZnO omogene cu o rată de depunere suficient de mare (0,1-10 μm/min.) [11,24].

Metoda pulverizării catodice folosește procedul de bombardare a catodului cu atomi ionizați ai unui gaz inert (de regulă, Ar) în incinta de descărcare. Deci catodul reprezintă materialul care urmează a fi pulverizat (ținta), iar anodul constituie suportul pe care trebuie depus stratul subțire [11,24]. Prin pulverizarea catodică se pot obține straturi subțiri din materiale greu fuzibile, care sunt dificil de obținut prin evaporare termică.

Instalația de pulverizare de tipul planar-magnetron, utilizată în această lucrare, este constituită, așa cum am menționat anterior, dintr-o diodă de pulverizare, la care se aplică un câmp magnetic orientat paralel cu suprafața catodului. În acest mod ratele de pulverizare și depunere se îmbunătățesc substanțial [35,36,39].

Calitatea straturilor, controlul temperaturii suportului în timpul depunerii, suprafața mare pe care se poate realiza o depunere uniformă, păstrarea stoichiometriei, au făcut ca instalațiile de pulverizare în sistem planar-magnetron să capete o mare extindere.

Orientarea cristalografică a straturilor de ZnO este influențată de mai mulți factori, dintre care enumerăm: natura și puritatea suportului pe care se face depunerea straturilor, natura impurităților incluse în strat în timpul depunerii, temperatura suportului, presiunea gazului de lucru ș.a. [39,42].

În marea lor majoritate, experiențele efectuate de diferiți autori, remarcă influența temperaturii suportului asupra orientării cristalografice din

straturile subțiri de ZnO. Crescând straturi pe suport și menținându-le la temperaturi de 475-700°C, se constată că grosimea stratului depus într-un anumit interval de timp descrește odată cu creșterea temperaturii suportului. Acest proces se datorează faptului că la temperaturi mai ridicate, transportul de masă spre substrat este diminuat, prin procesul de reevaporare [24,25].

Dintre metodele chimice de depunere a straturilor subțiri de ZnO, două sunt folosite în prezent pe scară largă: depunerea prin "spin coating" (sol-gel) și depunerea prin piroliză spray (spray-pyrolysis method).

Depunerea prin "spin coating" folosește o soluție care conține o sare a zincului (cel mai des se folosește acetatul de zinc) și un solvent organic (alcool etilic, alcool metilic etc.) sau un amestec de solvenți. Suportii pentru depunere sunt fixați în centrul unui disc care se rotește în jurul unei axe care trece prin centrul acestuia și este normală la planul discului.

În comparație cu alte metode de depunere, metoda spin coating are câteva avantaje: proces tehnologic mai simplu, preț de cost scăzut al echipamentelor și materialelor [40,42,43,47].

În metoda piroliza spray se folosește, de asemenea, o soluție de sare de zinc (în majoritatea cazurilor, acetatul de zinc care este ușor de preparat, dar se pot folosi și cloruri, sulfuri etc.). Ca solvenți se utilizează amestecuri de alcool (etilic, metilic) și apă. Soluția se pulverizează prin sistemul spray pe un suport încălzit la o temperatură ridicată (de regulă, peste 400°C). La această temperatură, sarea se descompune. După depunere se efectuează un tratament termic pentru o oxidare completă. În soluție se pot introduce și dopanți, tot sub forma unor săruri (In, Al). Metoda este folosită cu succes pentru prepararea straturilor subțiri de ZnO [44,46,48-50]. Și prin această metodă, în majoritatea cazurilor, straturile de ZnO sunt policristaline, cu structură de tip würtzit și o orientare a cristalitelor cu planul (002) paralel cu suprafața suportului.

§1.9 Proprietăți electrice ale straturilor de ZnO

Rezistivitatea electrică a straturilor de ZnO depinde puternic de grosimea acestora și de metoda și condițiile de depunere. În general, aceasta are valori cuprinse între $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ și $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ după depunere și se micșorează până la $10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, în urma încălzirii în vid sau în atmosfera de oxigen. Această scădere a rezistivității electrice este explicată prin faptul că are loc oxidarea atomilor de zinc în exces [2,3,22].

Analiza dependenței de temperatură a coeficientului Seebeck a arătat că straturile au o conducție de tip n și că predomină împrăștierea purtătorilor pe impuritățile ionizate [2,3].

§1.11 Proprietăți optice și fotoelectrice ale straturilor subțiri de ZnO

Straturile subțiri de ZnO, ca și materialele masive, sunt caracterizate prin tranziții optice directe. Pe baza acestora a fost calculată lărgimea benzii interzise ca fiind de 3.37 eV [74,75]. Straturile depuse prin metoda pulverizării și a pirolizei spray au un coeficient de transmisie ridicat (85%), în domeniul spectral al radiației solare. În cazul straturilor depuse prin pulverizare magnetron, în domeniul spectral 0.4-0.8 μm , coeficientul de transmisie este de aproximativ 90% [6,8,14].

Pentru straturile cu grosimi mici (de ordinul micronilor), transmisia optică este însoțită de interferență, spectrul interferențial fiind mai evident atunci când straturile sunt de bună calitate și au o compoziție stoichiometrică mai apropiată de cea a compusului natural.

Pe baza teoriei electromagnetice a luminii se arată că, în cazul incidenței normale, coeficientul de reflexie se exprimă prin indicii de refracție și de absorbție cu ajutorul expresiei [75,80,83]

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1.51)$$

Din relația (1.51) se observă că, odată cu creșterea absorbției, crește și coeficientul de reflexie. Prin urmare, dacă într-un anumit domeniu al spectrului substanța absoarbe puternic lumina, atunci, în același domeniu ea reflectă puternic radiația respectivă.

Relația (1.51) arată că reflexia se produce și în absența absorbției ($R \neq 0$ pentru $\alpha=0$ și $k=0$) [80,81]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad \text{sau} \quad \sqrt{R} = \frac{n-1}{n+1} \quad (1.52)$$

Determinarea constantelor optice (α , k și n) ale unei substanțe necesită măsurarea mărimilor specifice absorbției și reflexiei optice precum și a coeficientului de transmisie a luminii. Aceasta trebuie să fie suficient de subțire pentru a permite transmisia unei părți însemnate din intensitatea

fasciculului incident. Coeficientul de transmisie al unui strat transparent, T , se poate calcula cu relația [75]

$$T = \frac{(1 - R)e^{-ad}}{1 - R^2 e^{-2ad}} \quad (1.53)$$

unde d este grosimea stratului subțire.

Din relațiile (1.51) și (1.53) rezultă că, pentru determinarea indicelui de refracție și a indicelui de absorbție, este necesar să se măsoare fie T și R , fie T pentru două probe de grosimi diferite.

În cazul unei absorbții puternice ($R^2 e^{-2ad} \ll 1$) și relația (1.53) devine:

$$T = (1 - R)^2 e^{-ad} \quad (1.54)$$

expresie din care se poate determina coeficientul de reflexie:

$$R = [1 - T \exp(ad)]^{1/2} \quad (1.55)$$

și, de asemenea:

$$a = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2}{T} \quad (1.56)$$

În materiale semiconductoare există mai multe tipuri de absorbție [21,24,74,81,84]: absorbția fundamentală (intrinsecă), absorbția pe impurități (extrinsecă), absorbția pe vibrațiile rețelei, absorbția pe purtători de sarcină liberi, absorbția excitonică.

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \quad \text{și} \quad \Delta \vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f = 0 \quad (1.64)$$

Relația (1.64), numită regula de selecție pentru tranzițiile electronice din cristal, arată că în procesul de interacțiune dintre electronii semiconductorului și radiația absorbită sunt permise numai acele tranziții în care se conservă vectorul de undă. Acestea se numesc și tranziții verticale sau directe bandă-bandă.

CAPITOLUL II

METODICA EXPERIMENTALĂ

§2.1 Introducere

Straturile subțiri de ZnO studiate în prezenta lucrare au fost obținute prin două metode: (a) oxidarea termică a straturilor subțiri de zinc, depuse în prealabil prin evaporare termică în vid și (b) pulverizarea catodică reactivă (DC) în configurație magnetron.

În acest scop au fost utilizate echipamente din dotarea Laboratorului de Fizica Semiconductorilor de la Facultatea de Fizică, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași și a Laboratorului de Cercetare de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău. Pentru studiul structurii cristaline a straturilor subțiri au fost utilizate: difractometrul DRON-3 din dotarea Laboratorului de Analiză Structurală (Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași), spectroscopia de fotoelectroni X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS, PHI-Verso Probe 5000) și microscopul AFM, NT-MDT Solver Pro din dotarea Laboratorului de Fizica Plasmei (Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași).

§2.2 Obținerea straturilor subțiri prin metoda evaporării termice în vid

Metoda evaporării termice, urmată de condensarea în vid pe un substrat solid, se poate utiliza, în principiu, pentru orice substanță solidă simplă, dar și pentru unii oxizi (CdO, Sb₂O₃ etc.) [29,31,77,85,86] sau compuși binari (CdS, CdTe, ZnSe, ZnTe) [82,83,87,88].

Noi am folosit metoda evaporării termice în vid pentru depunerea straturilor de zinc pure și dopate, care au fost apoi oxidate, precum și pentru depunerea electrozilor metalici.

Marea majoritate a eșantioanelor au fost obținute prin metoda volumului cvasi-închis (*quasi-closed volume technique*) [87]. În această metodă, depunerea are loc într-un volum mult mai mic decât volumul incintei de depunere.

Temperatura evaporatorului a fost măsurată cu un termocuplu Pt/PtRh și putea varia între 700 K și 1500 K. Temperatura suportului în timpul depunerii, T_s , a fost măsurată cu un termocuplu Fe-Constantan (sau un termocuplu NiCr/NiAl) și putea fi fixată la o anumită valoare cu ajutorul unui dispozitiv special prevăzut cu două limitatoare care stabilesc pentru această temperatură o valoare minimă și alta maximă.

O serie de eșantioane de straturi de Zn au fost obținute cu instalația de depunere VUP-5 [89] (Fig.2.7), care are performanțe mai ridicate, însă, în principiu, are aceleași componente și același mod de funcționare ca și instalația UVH-70A-1. Cu această instalație se pot efectua depuneri și pe suporti înclinați

Pentru studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri de ZnO au fost trasate spectrele de transmisie în domeniul spectral 300-1700 nm. S-au utilizat un spectrofotometru UV-VIS tip ETA-OPTIK Steag și un spectrofotometru QPM II (Carl Zeiss Jena).



Fig.2.8 Spectrofotometru tip ETA-OPTIK Steag.

Parametrii optici ai straturilor investigate au fost determinați folosind spectrele de transmisie.

Studiul fenomenului de absorbție a luminii în straturile subțiri semiconductoare prezintă o importanță deosebită. Radiațiile absorbite în stratul semiconductor pot interacționa cu rețeaua cristalină, cu impuritățile dar și cu purtătorii de sarcină liberi, conducând la diferite tipuri de absorbție optică: absorbția intrinsecă (fundamentală), absorbția extrinsecă (pe impurități),

absorbția pe fononii rețelei cristaline, absorbția excitonică și absorbția pe purtătorii liberi.

Prezintă interes spectrele de absorbție în domeniul spectral situat la marginea benzii de absorbție fundamentale (domeniile pentru care energia fotonilor nu diferă mult de lățimea benzii interzise a stratului).

Ca urmare a absorbției, electronii efectuează tranziții pe nivele superioare. În cazul tranzițiilor bandă-bandă permise, coeficientul de absorbție se determină ținând cont de relația [4,74,84]:

$$a(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.2)$$

unde

$$A = \frac{(2m_r^*)^{3/2} n_r}{2p^2 h^2 c} P(n) \quad (2.3)$$

Aici, $P(\nu)$ este probabilitatea tranziției electronului, m_r^* este masa efectivă redusă a electronului (m_e) și a golului (m_g), n_r este indicele de refracție relativ al stratului, $h\nu$ este energia fotonului incident.

Relația (2.3) este valabilă pentru un interval limitat de valori ($h\nu - E_g$). Procesele prezentate mai sus corespund tranzițiilor optice verticale directe.

Expresia (2.2) se poate scrie sub forma

$$a^2(h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

Extrapolând dependența $a^2(h\nu)^2 = f(h\nu)$ (care este o linie dreaptă) pentru $a^2(h\nu)^2 \rightarrow 0$, se poate obține valoarea lățimii optice a benzii interzise [78,80,81].

Proprietățile optice au fost investigate prin trasarea graficelor transmisiei optice în funcție de lungimea de undă, pentru probele oxidate în diferite condiții. În acest mod, a fost posibilă determinarea coeficientului de absorbție optică și a valorii lățimii optice a benzii interzise.

Straturile subțiri pentru care s-a efectuat oxidarea prin încălzirea acestora de la temperatura ambientală la temperaturi de 500–700 °C prezintă transmisii de 80%-90% în domeniul vizibil.

§2.4 Oxidarea termică a straturilor subțiri de zinc

În contact cu atmosfera și în prezența vaporilor de apă din atmosferă, suprafața liberă a majorității metalelor se acoperă cu un strat

subțire de oxid. Pentru unele metale (Al, Sn, Zn s.a.) stratul de oxid (Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO s.a.) poate fi un strat protector, însă pentru altele (de exemplu pentru fier) oxidarea poate produce o corodare a metalului respectiv [1,7,10,27]. Acest proces stă la baza preparării straturilor subțiri de oxid prin oxidarea straturilor metalice. Straturile subțiri de SnO_2 , In_2O_3 , ZnO s.a. pot fi obținute prin această metodă [1,10,22].

În cazul straturilor policristaline oxidarea are loc la suprafața cristalitelor și prin aceasta se modifică mecanismul de transport a electronilor de la un cristalit la altul (prin modificarea lucrului de extracție).

Obținerea straturilor oxidice prin oxidarea straturilor metalice urmărește prepararea unor straturi cu compoziție stoichiometrică, uniforme, aderente la suport. În acest scop au fost propuse diferite metode printre care enumerăm: oxidarea termică la temperaturi ridicate, pulverizarea catodică reactivă, oxidarea în plasmă s.a.

Metodele de preparare a straturilor subțiri de oxizi prin oxidare termică pot fi grupate în trei categorii [3,7,27]:

- Oxidarea uscată, în care se formează un strat subțire de oxid pe suprafața unui strat metalic prin trimiterea unui flux de oxigen pe suprafața metalului menținut la o temperatură ridicată. Oxidarea este determinată de ionii de oxigen și este cu atât mai eficientă cu cât temperatura stratului metalic este mai mare. Totuși, o temperatură prea mare a stratului metalic micșorează presiunea oxigenului din vecinătatea stratului și încetinește procesul de oxidare. Grosimea stratului de oxid este evident mai mare decât cea a stratului metalic care s-a oxidat. Deci stratul de ZnO are grosimea mai mare decât stratul de Zn din care a fost obținut prin oxidare.

- Oxidarea umedă constă în formarea unui strat subțire de oxid la suprafața unui strat metalic sub acțiunea simultană a oxigenului (aerului) și a vaporilor de apă. În acest caz oxidarea este determinată de moleculele de apă.

- Oxidarea cu vapori de apă care sunt determinați să ajungă sub forma unui flux direct pe suprafața metalului care trebuie oxidat. Această metodă permite o oxidare rapidă, însă stratul de oxid obținut posedă o densitate mare de defecte structurale și din această cauză este folosită mai rar.

În teză, straturile metalice de zinc (obținute prin evaporare termică în vid) au fost supuse oxidării termice uscate în atmosferă deschisă. În condițiile folosite de noi, utilizând un mecanism de creștere a stratului de oxid de tipul celui folosit pentru dioxid de siliciu (SiO_2) se poate găsi că numărul de molecule de oxidant încorporate în unitatea de volum de oxid este

aproximativ $2,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ pentru oxidarea uscată și $4,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ pentru oxidarea umedă.

Orientarea cristalitelor în stratul de zinc metalic influențează rata de oxidare, întrucât, pentru anumite direcții cristalografice, oxidarea are loc diferit. Reacția de oxidare la interfața Zn-ZnO depinde de modul de aranjare a legăturilor chimice în direcția respectivă [10,22]. Elucidarea acestor probleme se face utilizându-se pentru experimente eșantioane sub formă de monocristale. Date experimentale numeroase sunt cunoscute doar pentru oxidarea siliciului [27]. Pentru oxidarea zincului literatura menționează legile care descriu acest proces.

Ca urmare a oxidării are loc o redistribuire a impurităților în strat. Acest proces implică și un fenomen de difuzie a impurităților, determinat de temperatura ridicată la care are loc oxidarea [37,38,39].

§2.5 Determinarea grosimii straturilor. Rata de depunere

Măsurarea grosimii straturilor prezintă, după cum se știe, o deosebită importanță atât pentru studiul structurii și al proprietăților lor semiconductoare cât și pentru multiplele aplicații ale acestor straturi. Pentru studiul dependenței de grosime a unor parametri caracteristici ai straturilor subțiri este necesar să se prepare straturi cu valori determinate ale grosimii.

Există mai multe metode de măsurare a grosimii straturilor subțiri, dar nu toate sunt comode în practică. Metodele optice sunt cele mai utilizate, permițând măsurarea grosimii straturilor transparente atât în timpul depunerii lor, cât și după scoaterea acestora din incintă.

În prezenta teză, pentru determinarea grosimii straturilor subțiri de zinc și ZnO, am folosit metoda interferometrică [24,68], care se bazează pe fenomenul de interferență a două raze de radiații monocromatice, care se reflectă pe suprafața stratului și pe cea a suportului, în locul în care stratul prezintă o treaptă egală cu grosimea stratului, obținută prin zgârierea acestuia.

§2.6 Studiul structurii straturilor subțiri de ZnO

Structura straturilor subțiri de Zn și ZnO, preparate de noi, a fost studiată prin difracție de radiație X (X-Ray Diffraction, XRD), microscopie electronică de transmisie (Transmission Electron Microscopy, TEM) și microscopia electronică de baleiaj (Scanning Electron Microscopy, SEM).

§2.7 Studiul topografiei suprafeței straturilor subțiri cu ajutorul microscopiei de forță atomică

Studiul morfologiei suprafeței straturilor subțiri de ZnO s-a efectuat cu ajutorul unui microscop de forță atomică aflat în dotarea Universității „V. Alecsandri” din Bacău.

Pentru măsurarea diferitelor proprietăți cum ar fi rugozitatea, grosimea s.a., microscopul de forță atomică este prevăzut cu un cantilever având un vârf plasat foarte aproape de suprafața de studiat. Analiza morfologică a suprafeței se poate face pe arii foarte mici, deoarece deformația actuatorului care deplasează vârful pe cele trei direcții (x, y, z) este limitată la câțiva μm [59,93,94].

Folosind tehnica AFM, s-au analizat datele cu ajutorul pachetului software de achiziție, transmitere și prelucrare automată, WinScan.

§2.8 Măsurarea conductivității electrice a straturilor de ZnO și studiul dependenței acesteia de temperatură

Dintre parametrii caracteristici ai materialelor semiconductoare, cel mai intens a fost studiată conductivitatea lor electrică. Depinzând de o serie de factori, ale căror acțiuni nu pot fi separate (forma și dimensiunile eșantionului, valoarea tensiunii electrice aplicate, temperatura, presiunea, natura materialului din care sunt confecționați electrozii, natura și presiunea gazului din incinta de depunere etc.), măsurarea conductivității electrice a straturilor subțiri semiconductoare constituie o problemă deosebit de dificilă [27,61,84,95].

Marea majoritate a datelor experimentale referitoare la conductivitatea electrică sau rezistivitatea electrică a straturilor de ZnO au fost obținute în urma măsurărilor efectuate în curent continuu prin metoda celor doi electrozi.

Utilizarea metodei celor patru electrozi (sonde) nu este indicată în cazul straturilor subțiri, fiind limitată de existența la suprafața straturilor a unui strat de sarcină spațială care influențează mult precizia măsurătorilor.

Contactele între electrozii și strat trebuie să fie ohmice, iar rezistența lor trebuie să fie mult mai mică decât cea a eșantionului. Contactele trebuie să îndeplinească anumite cerințe [18,61,95,100,101,113]:

- Trebuie să nu redreseze;
 - Să nu determine apariția unor efecte neliniare;
-

- Trebuie să prezinte, și din punct de vedere mecanic, rigiditate, siguranță și să fie stabile în timp.

Având în vedere că proba este supusă în timpul experimentelor unor încălziri, iluminări etc., contactele nu trebuie să-și modifice proprietățile sub acțiunea acestor factori.

Măsurarea rezistenței electrice și a dependenței acesteia în funcție de temperatură s-a efectuat cu ajutorul unui dispozitiv experimental prezentat schematic în Fig.2.14.

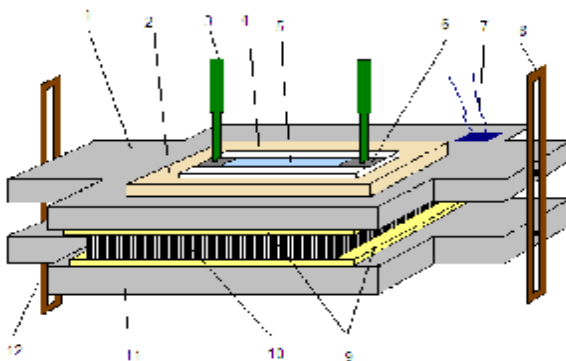


Fig.2.14 Instalația pentru măsurarea conductivității electrice ale straturilor de ZnO și a dependenței de temperatură a acesteia.

După cum se observă, suportul (4), pe care este depus stratul (5) de Zn sau ZnO, este fixat pe o placa metalică (1), care are și rolul de a uniformiza temperatura stratului. Încălzirea s-a realizat cu un cuptor special (10), confecționat dintr-o placă de steatit (prelucrat termic), pe care este înfășurată o sârmă de Kanthal (cu diametrul de 0,5 mm). Montată prin canale speciale practicate în placa de steatit (înainte de a fi prelucrată termic), sârma este izolată de plăcile metalice (9) cu ajutorul unor foițe subțiri de mică (2).

Pentru măsurarea rezistenței electrice am folosit doi electrozi metalici confecționați din cupru, argint și pe suprafața care vine în contact cu electrozii de aluminiu depuși pe suport. Un contact cât mai corect al electrozilor dispozitivului cu electrozii de pe suport s-a realizat cu ajutorul unor arcuri speciale (8).

Dispozitivul de încălzire este fixat între două plăci metalice (1, 11), care se pot deplasa pe verticală în lungul a două tije metalice (8, 12) și poate fi fixat la înălțimea dorită cu ajutorul unor șuruburi.

Măsurarea rezistenței electrice de suprafață a stratului a fost efectuată utilizându-se celule de tip suprafață, prezentate în Fig.2.15. Electrozii erau depuși pe suport (sub forma de benzi paralele) prin evaporare termică în vid, înainte de depunerea straturilor de Zn sau ZnO. Pentru unele eșantioane, electrozii au fost depuși după depunerea stratului de Zn, prin evaporare termică în vid (utilizând măști speciale) [24,25].

§2.9 Obținerea straturilor subțiri în instalații de tip planar-magnetron

Prepararea oxizilor în straturi subțiri se poate realiza și prin pulverizare catodică reactivă în atmosferă de oxigen, care este introdus în incinta de pulverizare odată cu un gaz de lucru (în cazul nostru, argonul). Rezultate bune se obțin în cazul în care se folosește un amestec de oxigen și argon, în diferite proporții volumice. Pulverizarea catodică prezintă avantajul că se poate realiza la presiuni relativ mari (10^{-2} - 10^{-3} Torr).

Instalația de pulverizare catodică utilizată se află, în prezent, în dotarea Laboratorului de Cercetare al Colectivului de Fizică din Universitatea „V. Alecsandri” din Bacău. Grosimea straturilor poate fi determinată în timpul depunerii, printr-o metodă interferometrică descrisă în detaliu în [24,25].

Catodul are forma unui disc pe care este fixată ținta și care poate fi răcit prin intermediul unei piese tronconice din cupru. Un magnet permanent crează un câmp magnetic care are o componentă paralelă cu planul catodului. Închiderea circuitului în partea interioară a catodului se realizează cu ajutorul unui disc confecționat din fier.

Două ferestre situate diametral-opus permit radiației laserului He-Ne să traverseze incinta și să se reflecte pe sistemul strat-suport, fiind captată de o celulă fotovoltaică. Semnalul obținut este amplificat și, în final, înregistrat de un registrator.

Incinta de depunere are forma unui clopot cilindric și este confecționată din oțel inoxidabil și non-feromagnetic.

În Fig.2.17 este reprezentată distribuția celor două componente ale inducției câmpului magnetic la suprafața catodului [44,46,102].

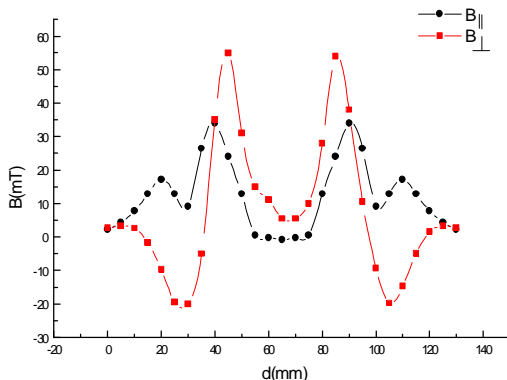


Fig.2.17 Distribuția celor două componente ale inducției câmpului magnetic la suprafața catodului.

Anodul poate fi așezat paralel cu catodul. În acest caz, sub anod se găsește dispozitivul de fixare al suportului pe care se depune stratul, iar deasupra acestuia este așezat sistemul de încălzire a suportului. În cazul în care anodul este poziționat concentric cu catodul, distanța dintre aceștia doi este mult mai mică decât cea din cazul geometriei anterioare. Anodul este susținut de un trepied. Cu ajutorul celor trei prezoane confecționate din alamă ($\mathcal{E}=10$ mm) se poate modifica distanța dintre catod și suportul pe care se depune stratul, prin modificarea poziției piulițelor. Pentru izolarea electrică față de partea metalică a instalației, prezoanele sunt introduse cu capetele inferioare în niște izolatori ceramici.

S-au folosit ținte de Zn, iar diametrul zonei de erodare a țintei a fost de 70 mm. În calitate de gaz de lucru s-a folosit un amestec de argon și oxigen, în raport Ar/O₂ de 3:1. Presiunea gazului de lucru în timpul pulverizării a fost de 20-50 mTorr.

§2.10 Reflexia în IR a straturilor subțiri de ZnO

Straturile de ZnO studiate au fost depuse pe suporturi din monocristale de KBr și sticlă prin metoda pulverizării reactive în sistem planar-magnetron.

Spectrele de transmisie a straturilor de ZnO au fost studiate pentru

$h\omega \ll E_g$ (în domeniul IR) cu ajutorul unui spectrofotometru de tipul Specord 75 I.R. [90]. Acesta era prevăzut cu un dispozitiv ce a putut măsura dependența spectrală a coeficientului de reflexie (R) a stratului de ZnO în raport cu coeficientul de reflexie a unei oglinzi etalon (un strat de Ag depus pe suport de sticlă prin evaporare termică în vid) [77,85,86,103].

§2.11 Fotoluminescența straturilor subțiri de ZnO

Dependența spectrală a fotoluminoscenței unor straturi de ZnO a fost cercetată la temperaturile de 78 K și 293 K. Fotoluminescența a fost excitată cu fasciculul de radiație al unui laser molecular ($\lambda=0,337 \mu\text{m}$, $P=1,6 \text{ kW}$, $Dt=10^{-8} \text{ s}$).

Radiația laser a fost focalizată pe suprafața stratului de ZnO cu ajutorul unei lentile de cuarț, cu distanța focală de 75 mm. Densitatea de excitare a luminescenței atinge valoarea de $\sim 10^5 \text{ W/cm}^2$.

Stratul de ZnO, depus pe un suport de sticlă, a fost introdus într-un criostat optic și răcit cu vapori de azot până la temperatura de 78 K [104-107].

CAPITOLUL III

STRUCTURA STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO INVESTIGATE

§3.1 Considerații generale

Studiul structurii straturilor subțiri prezintă o importanță deosebită atât pentru explicarea proprietăților fizico-chimice ale acestor straturi, cât și pentru posibilele aplicații ale acestora. Corelarea caracteristicilor structurale cu proprietățile electrice și optice constituie, și în acest caz, principala metodă de studiu a proprietăților acestor straturi.

Proprietățile straturilor subțiri depind de structura acestora, care la rândul ei este determinată de grosimea straturilor, de metoda și condițiile de preparare. Parametrii care definesc condițiile de preparare folosind metode PVD (Physical Vapor Deposition) sunt numeroși (natura și temperatura suportului în timpul depunerii, rata de depunere, presiunea din incintă etc.), iar efectele lor se suprapun, astfel încât este deosebit de dificil de separat și de stabilit acțiunea individuală a fiecăruia [24,25,103,108].

Caracterizarea straturilor subțiri de Zn și ZnO pure studiate în teză și a celor dopate cu Al și Sb, a fost efectuată folosind următoarele metode: difracția de radiații X (X-ray Diffraction – XRD Technique), microscopia electronică de baleiaj (Scanning Electron Microscopy - SEM), microscopia de forță atomică (Atomic Force Microscopy - AFM) și tehnica spectroscopiei de fotoelectroni de radiații X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) [59,109-112].

Metodele utilizate în caracterizarea straturilor subțiri se pot împărți în două grupe: unele studiază morfologia straturilor (microscopia metalografică, microscopia electronică de baleiaj, topografia de radiații X, microscopia de forță atomică), altele studiază întreg volumul straturilor (difracția radiațiilor X și a electronilor, microscopia electronică de transmisie), iar altele – compoziția acestora (tehnica XPS).

§3.2 Analiza structurii straturilor subțiri de zinc și ZnO prin difracție de radiații X

Metoda se bazează pe difracția radiațiilor X, cristalul având rolul de rețea de difracție, întrucât dimensiunea celulei elementare este de același ordin de mărime cu lungimea de undă a radiațiilor X utilizate.

În urma interferenței radiațiilor difractate de rețeaua cristalină (în conformitate cu relația Bragg (3.1)) se pot determina o serie de parametri de structură.

Spectrele de difracție (difractogramele), se obțin folosindu-se, de cele mai multe ori, radiația K_{α} a cuprului, CuK_{α} ($\lambda=1,5404 \text{ \AA}$). Pentru studiul structurii straturilor subțiri prin metoda XRD, este indicat ca straturile să aibă grosimea mai mare de 100 nm (această valoare depinzând și de natura stratului și a suportului).

Utilizarea metodei XRD pentru studiul structurii straturilor subțiri permite determinarea unor mărimi caracteristice importante, printre care menționăm: tipul structurii cristaline, valorile parametrilor rețelei, distanțele dintre planele cu anumiți indici Miller, orientarea și dimensiunile cristalitelor în straturile policristaline ș.a. [12,24,54,84,94].

Pentru trasarea difractogramelor de radiații X (XRD patterns) am folosit un difractometru DRON-2 modernizat. Valorile parametrilor de înregistrare a difractogramelor au fost următoarele: tensiunea de accelerare, $U=26 \text{ kV}$; intensitatea curentului anodic, $I=20 \text{ mA}$; lungimea de undă a radiației X, $\lambda_{CuK_{\alpha}}=1,5404 \text{ \AA}$.

Pentru analiza structurii unor straturi s-a utilizat, de asemenea, difractometrul SHIMADZU 6000, cu următorii parametri de înregistrare: tensiunea de accelerare, $U=40 \text{ kV}$; intensitatea curentului anodic, $I=30 \text{ mA}$.

Cu ambele dispozitive (din dotarea Laboratorului de analiză structurală al Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași) difractogramele au fost trasate pentru unghiuri 2θ cuprinse în intervalul 20° - 80° .

Așa cum am amintit anterior, maximele de difracție se obțin pentru valorile unghiurilor care satisfac relația Bragg [18,19,94]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

unde d_{hkl} este distanța dintre planele cu indici Miller (hkl), λ reprezintă lungimea de undă a radiației X folosite, iar n este ordinul de difracție.

Cunoscând lungimea de undă a radiației utilizate și determinând unghiurile corespunzătoare pozițiilor maximelor de difracție, se pot găsi, din relația (3.1), distanțele dintre planele (hkl).

Întrucât în marea majoritate a straturilor preparate în prezenta teză, structura este policristalină, este avantajos să se folosească, pentru studiul acestor straturi, metoda pulberilor (metoda Bragg-Brentano) [19,94], care înregistrează intensitatea radiației difractate în funcție de 2θ (dublul unghiului de difracție).

Se știe că planele care au aceiași indici Miller sunt paralele și echidistante. Distanțele dintre aceste plane, d_{hkl} , pot fi exprimate în funcție de indicii Miller și de parametrii celulei elementare.

Pentru rețeaua cubică, avem [19,59,94]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

a fiind latura cubului.

După cum s-a menționat, atât Zn cât și ZnO cristalizează în rețele hexagonale. În cazul rețelei hexagonale, este valabilă expresia

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

a fiind latura hexagonului regulat care formează baza prisme hexagonale iar c este înălțimea acesteia (se mai folosesc notațiile a_1 în loc de a și a_3 în loc de c) [105].

Straturile de zinc au o structură hexagonală cu aranjament compact (împachetare compactă). Parametrii celulei elementare sunt : $a=2,664 \text{ \AA}$ (latura bazei prisme, care este un hexagon) și $c=4,946 \text{ \AA}$ (înălțimea prisme respective).

Difractogramele au următorii parametri caracteristici: poziția peak-ului (pe scara 2θ), lățimea peak-ului de difracție (care reprezintă lățimea, considerată la semi-înălțimea acestuia, măsurată față de linia fondului – FWHM sau Full Width at Half Maximum). Lățimea peak-ului de difracție depinde de concentrația defectelor structurale din eșantion, tensiunile interne din cristalite, mărimea cristalelor ș.a., precum și de caracteristicile difractometrului utilizat (lățime instrumentală).

§3.3 Prepararea straturilor subțiri de zinc pure și dopate

În prezenta lucrare au fost studiate straturi subțiri de ZnO nedopate (obținute prin oxidarea termică a straturilor de zinc și prin pulverizare catodică reactivă), cât și unele straturi de ZnO dopate cu Sb și Al.

Straturile de ZnO dopate cu aluminiu au fost utilizate pentru confecționarea unor module fotovoltaice de tipul ZnO:Al/GaSe/In₂O₃ și pentru investigațiile spectrelor de absorbție și fotoluminescență la temperaturi joase.

Compusul Sb₂O₃ se prepară ușor sub formă de straturi subțiri, prin evaporare termică în vid, însă acestea au o rezistivitate electrică mare ($>10^9$ - 10^{11} Ω·cm) [29,31]. Rezistivitatea ar putea fi micșorată dacă straturile ar fi dopate cu ZnO. În toate cazurile, materialele introduse în evaporator au fost sub formă de pulberi policristaline. Evaporatoarele au fost confecționate din tăvițe de wolfram, iar materialul de evaporat era un amestec de zinc și stibiu, în anumite procente masice. Valorile parametrilor de depunere pentru straturile dopate au fost aceleași ca pentru straturile de zinc.

În Tabelul 3.1 sunt indicate condițiile de preparare a straturilor studiate.

Informațiile detaliate privind prepararea straturilor subțiri de Zn au fost incluse în §2.2.

În Fig.3.1 sunt prezentate două difractograme tipice: una pentru un strat subțire de zinc depus prin evaporare termică în vid și alta pentru același strat după oxidare. Depunerea prin evaporare termică în vid s-a realizat în următoarele condiții: distanța evaporator-suport era de 8 cm, temperatura evaporatorului, $T_{ev}=700$ K, rata de depunere, $r_d=13-14$ Å/s, temperatura suportului în timpul depunerii, $T_s=300$ K. Difractogramele arată că straturile de Zn sunt policristaline și au o orientare preferențială cu planul (002) paralel cu suprafața suportului.

Întrucât s-a constatat că acești parametri asigură obținerea de straturi uniforme, aderente la suport, cu grosimea constantă, am ales să-i utilizăm în toate cazurile în care s-au depus straturi de Zn, Zn și Al, Zn și Sb. În cazurile în care am folosit alte condiții, aceste vor fi menționate separat.

Tablelul 3.1 Condițiile de preparare ale straturilor subțiri studiate.

| Stratul subțirile | Metoda de preparare | Natura suportului | Tipul de structură | Materialul introdus în evaporator | Cercetări efectuate |
|-------------------|--|---------------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|
| ZnO | Oxidare termică | Sticlă amorfă, SiO ₂ | würtzit | Pulberi policristaline de Zn | - Structură - Proprietăți electrice - Proprietăți optice |
| ZnO | Pulverizare catodică | Sticlă amorfă | würtzit | Disc de Zn | - Structură - Proprietăți electrice - Proprietăți optice |
| ZnO dopat cu Al | Oxidare termică a straturilor de Zn:Al | Sticlă amorfă, SiO ₂ | würtzit | Pulberi policristaline de Zn și Al | - Proprietăți electrice - Proprietăți optice - Fotoluminisc. |
| ZnO dopat cu Sb | Oxidare termică a straturilor de Zn:Sb | Sticlă amorfă | würtzit (parțial amorf) | Pulberi policristaline de Zn și Sb | - Structură - Proprietăți optice |

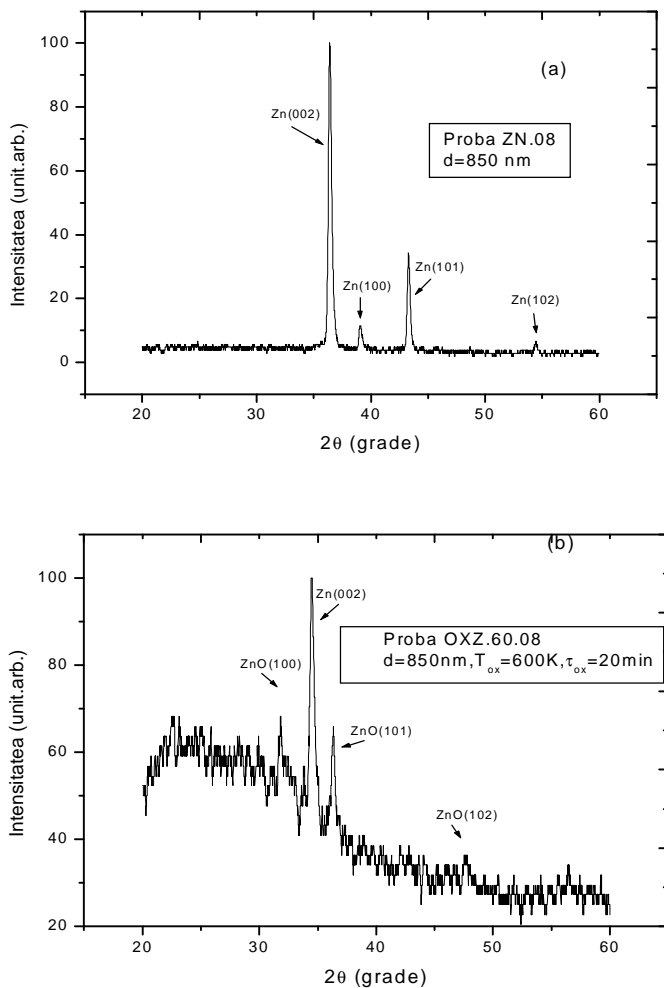


Fig.3.1 Difractogramele de radiații X ale unui strat subțire: (a) de zinc (eșantionul ZN.08); (b) de oxid de zinc (eșantionul ZN.60.08) obținut după oxidarea stratului (a). Temperatura de oxidare, $T_{ox}=600$ K, timpul de oxidare, $t_{ox}=20$ min. [103]

§3.4 Condițiile de obținere și oxidare a straturilor subțiri de zinc

Straturile subțiri de Zn cu grosimi de 200-2000 nm au fost depuse prin evaporare termică în vid, cu o rată de depunere de 14 nm/s. Acestea sunt policristaline și au o structură hexagonală compactă (Fig.3.1(a)) [114,118].

Straturile de Zn au fost supuse unui proces de oxidare, la temperaturi cuprinse între 600 și 850 K, fiind menținute la temperatura respectivă anumite intervale de timp (timp de oxidare), $t_{ox}=10-120$ min. Ulterior straturile au fost răcite până la temperatura camerei, cu o rată de aproximativ 10 K/min. Difractogramele au arătat că aceste condiții determină oxidarea completă a straturilor de Zn.

§3.5 Structura cristalină a straturilor de ZnO

Structura straturilor subțiri influențează puternic proprietățile electrice și optice ale acestora. Cea mai completă metodă de studiu a proprietăților fizice ale straturilor subțiri constă în corelarea proprietăților structurale cu cele electrice și optice. Analiza structurală furnizează, de asemenea, și informații cu privire la conținutul relativ al fazelor și indirect, compoziția chimică a probelor.

Pentru determinarea stării cristaline (monocristalină, policristalină sau amorfă), a simetriei careia îi aparține celula elementară, distanțelor interplanare și dimensiunilor cristalitelor, în cazul structurilor policristaline, se folosește, așa cum am amintit anterior, difracția de radiații X (X-Ray Diffraction, XRD).

Straturile subțiri de Zn, investigate în teză, au fost preparate, anterior oxidării, prin metoda evaporării termice în vid, folosind pulbere policristalină de Zn (Merck, 99,99%) și prin pulverizare catodică în sistem magnetron. Straturile de ZnO obținute în final sunt, de asemenea, policristaline și au o structură de tip würtzit (hexagonală) (Fig.3.1(b)).

S-a observat că, odată cu creșterea duratei de oxidare, intensitatea picurilor (100) și (101) prezintă o creștere.

Distanțele interplanare și valorile parametrilor rețelei sunt în bună concordanță cu valorile standard ale acestor parametri, așa cum vom arăta în §3.5 (Tabelul 3.1).

Structura straturilor de ZnO a fost examinată prin identificarea și indexarea maximelor (peak-urilor) de difracție din difractogramele realizate prin difracție de radiații X, iar poziția acestora în difractogramă a fost identificată cu indicațiile din fișele JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [114-118].

Ca sursă de radiații s-a utilizat un anticatod de cupru, linia $\text{CuK}\alpha$ fiind selectată cu ajutorul filtrelor de absorbție din aluminiu, cu grosimi calibrate. Lungimea de undă corespunzătoare este $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$.

Analiza structurală realizată pe baza difractogramelor straturilor de ZnO (Fig.3.1-3.5) confirmă faptul că aceste straturi au structură hexagonală de tip würtzit, cu o puternică textură, în care planele (002) sunt paralele cu suprafața suportului. Orientarea preferențială a cristalitelor stratului de ZnO cu planele (002) paralele cu suprafața suportului este indicată de intensitatea mare a peak-ului de difracție identificat la $2\theta=34,45^\circ$ (Fig. 3.1).

Unghiurile corespunzătoare picurilor de difracție standard pentru Zn și ZnO și indicii Miller respectivi au fost luați din fișele ASTM (American Society for Testing Materials), publicate de JCPDS [116,117].

În Fig.3.4 sunt prezentate difractogramele a patru straturi de ZnO cu grosime crescătoare, oxidate la temperaturi de 600 și 700 K, în intervale de timp de 20 și 30 minute.

Se poate vedea că, în condițiile de oxidare menționate, straturile au fost oxidate complet, nefiind observate peak-uri caracteristice cristalelor de Zn. Se pot constata câteva caracteristici generale ale structurii straturilor depuse în acest set de experimente:

- Toate straturile sunt policristaline și au o structură de tip würtzit;
 - Cristalitele au o orientare preferențială cu planele (002) paralele cu suprafața suportului de depunere;
 - În cazul straturilor cu grosimi mai mici ($d=780 \text{ nm}$, Fig.3.4(a)), această orientare este majoritară. Se poate admite că, în primele stadii de creștere a straturilor se formează astfel de cristalite;
 - Cu creșterea grosimii stratului, ($d=900 \text{ nm}$, Fig.3.4(b)) se observă apariția unei faze amorfe. Direcția de orientare a cristalitelor cu planele (002) paralele la suprafața stratului se menține, însă se constată și apariția de cristalite cu alte orientări, (100) și (101);
 - Prin creșterea ulterioară a grosimii (Fig.3.4(c)), apar cristalite cu orientări de tip (100) și (101) paralele cu suprafața filmului și se micșorează ponderea fazei amorfe;
 - La grosimi și mai mari (Fig.3.4(d)) gradul de texturare scade.
-

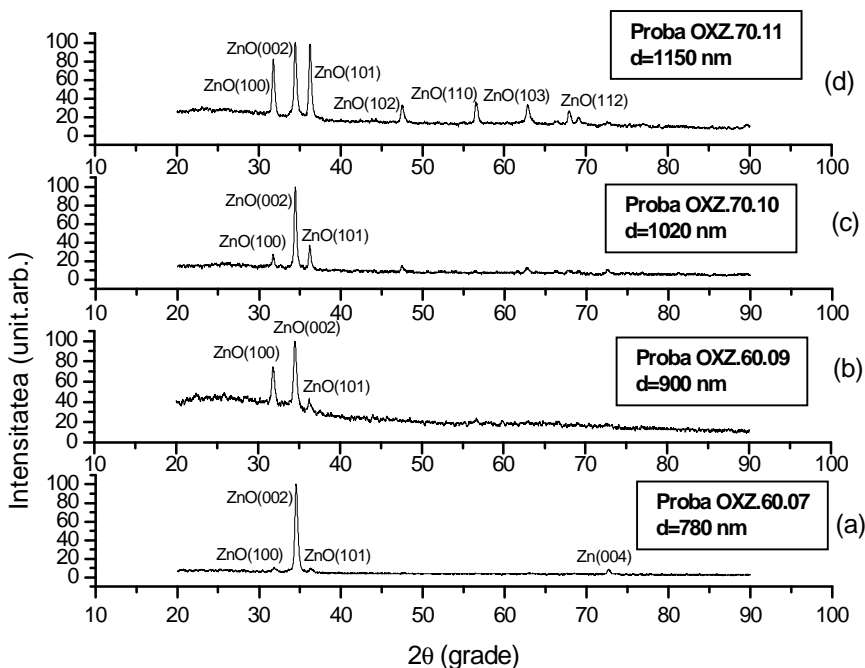


Fig.3.4 Difractogramele de radiații X pentru straturi subțiri de ZnO cu diferite grosimi.

Așa cum am arătat anterior, straturile au o orientare privilegiată a cristalitelor, peak-ul corespunzător planelor de difracție (002) fiind foarte pronunțat. Peak-urile din difractograme indică, de asemenea, că planele (100), (101) și (102) sunt, pentru unele grupuri de cristalite, paralele cu suprafața suportului. Folosind caracteristicile peak-urilor respective, au fost calculate valorile parametrilor rețelei (Tabelul 3.1).

Pentru grosimi foarte mari ale filmului, oxidarea rămâne incompletă. Astfel, pentru straturile de ZnO cu grosimea de 11,5 μm, obținute prin oxidarea la temperatura de 800°C, timp de o ora, se constată prezența unor maxime de difracție caracteristice doar zincului. Aceste rezultate pot fi atribuite prezenței microcristalitelor de Zn rămase neoxidate, fie efectului difuziei atomilor de zinc care devin în exces la suprafața cristalitelor.

În concluzie, putem afirma că oxidarea termică a straturilor de zinc constituie o alternativă viabilă pentru a obține straturi de ZnO, dacă grosimea straturilor de zinc nu depășește 1 μm, iar temperatura de oxidare nu este prea ridicată ($T < 700$ K).

Întrucât oxidarea are loc în atmosferă deschisă, am presupus că o temperatură prea mare conduce la micșorarea presiunii oxigenului din vecinătatea straturilor de zinc și, ca rezultat, se obțin straturi care au deficit de atomi de oxigen. Atomii de Zn în exces pot difuza la suprafața cristalitelor, formând microcristalite.

Orientarea cristalitelor cu axa c a celulei elementare hexagonale perpendiculară pe film a fost observată și în cazul straturilor depuse prin pulverizare catodică reactivă, așa cum vom vedea în secțiunea următoare. În acest caz, nu se observă prezența atomilor de Zn neoxidați.

Tabelul 3.1 Unii parametri caracteristici ai straturilor studiate.

| E_{antionul} | d (nm) | r_d (Å/s) | T_s (K) | T_o (K) | τ_o (min) | 2θ (deg.) | (hkl) | d_{hkl} (Å) | a (Å) | c (Å) |
|-----------------------|-------------|----------------|--------------|--------------|-------------------|---------------------|---------|------------------|------------|------------|
| OXZ.60.07 | 780 | 15 | 300 | 600 | 20 | 34.36 | 002 | 2.604 | 3.252 | 5.193 |
| OXZ.60.09 | 900 | 14 | 300 | 600 | 20 | 31.74 | 100 | 2.803 | 3.241 | 5.182 |
| | | | | | | 34.42 | 002 | 2.592 | 3.231 | 5.192 |
| OXZ.70.10 | 1020 | 13 | 300 | 700 | 30 | 31.70 | 100 | 2.816 | 3.266 | 5.217 |
| | | | | | | 34.41 | 002 | 2.603 | 3.251 | 5.208 |
| OXZ.70.11 | 1150 | 14 | 300 | 700 | 30 | 31.68 | 100 | 2.808 | 3.247 | 5.196 |
| | | | | | | 34.38 | 002 | 2.607 | 3.239 | 5.204 |

d - grosimea straturilor; r_d , rata de depunere; T_s , temperatura suportului în timpul depunerii; T_{ox} , temperatura de oxidare; τ_{ox} , timpul de oxidare; θ , unghiul Bragg; (hkl) , planele cu indici Miller h, k, l ; d_{hkl} , distanța dintre planele (hkl) ; a și c , parametrii rețelei hexagonale în structura de tip würtzit.

§3.6 Structura straturilor de ZnO preparate prin pulverizare catodică

În Fig.3.8 este prezentată difractograma corespunzătoare unui strat de ZnO depus prin pulverizare catodică, în condițiile menționate în §2.13. Se observă orientarea privilegiată cu planul (002) paralel cu suprafața filmului se manifestă ca și în cazul filmelor studiate în §3.5.

Aici constatăm o deosebire față de straturile preparate prin oxidare termică. Eșantioanele obținute prin pulverizare catodică își mențin orientarea cristalitelor cu planele (002) paralele cu suprafața suportului chiar și pentru grosimi mai mari. La straturile de ZnO preparate prin oxidare termică, odată cu creșterea grosimii se observă apariția și a altor peak-uri corespunzătoare planelor (101), (100), (102) etc.

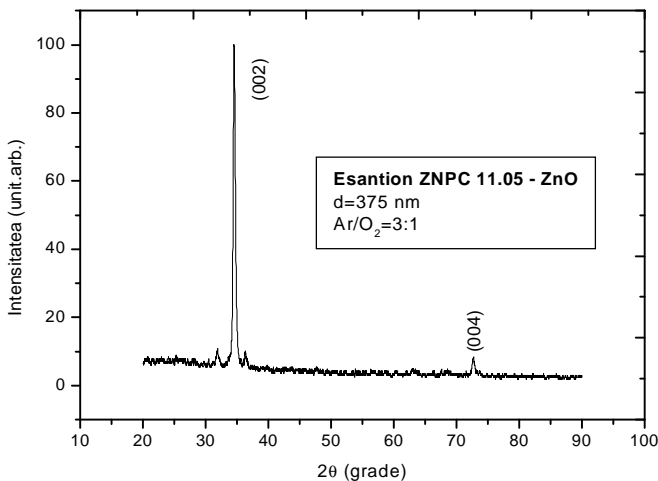


Fig.3.8 Difractograma de radiații X obținută pentru proba ZNPC.11.05-ZnO (strat subțire depus prin pulverizare catodică în sistem magnetron)

Se poate observa că, dacă raportul $Ar/O_2=1:1$, la grosimi mai mari ($d > 1,5 \mu m$) straturile au și o fază amorfă.

Pe baza peak-urilor corespunzătoare planelor (002) s-au calculat dimensiunile cristalitelor, găsindu-se valori de 27,8 nm-42,2 nm și coeficientul de textură ($TC(002)=2,46-2,68$).

§3.7 Coeficientul de texturare

Texturarea este procesul de orientare a unor plane după diferite direcții cristalografice sub influența condițiilor de preparare sau a acțiunii unor factori externi. Direcția după care are loc orientarea preferențială se numește *axa texturării*. Procentul din numărul total de cristalite care au o anumită

orientare preferențială se numește *gradul de textură*. El se poate exprima în funcție de *coeficientul de texturare* [12,106], care se calculează din relația

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N [I(hkl)/I_0(hkl)]} \quad (3.5)$$

unde $I_0(hkl)$ este intensitatea standard a peak-ului respectiv (indicată în fișele ASTM), $I(hkl)$ reprezintă intensitatea peak-ului respectiv determinată din difractogramele experimentale obținute, iar N este numărul peak-urilor de difracție luate în considerare [59].

Din formula de definiție (3.5) se poate constata că $TC(hkl)=1$ când toate planele luate în considerare sunt orientate similar cu cele indicate în difractogramele standard JCPDS XRD (Powder Diffraction Data File Card 5-0664). Valorile lui $TC(hkl)$ mai mari decât 1 arată că un număr mai mare de cristalite sunt orientate cu planele (hkl) paralel cu suprafața suportului. Cristalitele care au axa c normală la suprafața suportului au dimensiuni mai mari [24,25,106]. Aceasta indică faptul că în primele stadii de creștere se formează astfel de cristalite. O comportare identică s-a observat și la semiconductorii care cristalizează în structură de tip würtzit [8-10,19,47].

Valorile lui $TC(hkl)$ sunt prezentate în Tabelul 3.2, pentru planele (100), (002) și (101). Se poate observa că, în general, $TC(hkl)$ scade cu creșterea temperaturii de oxidare. Coeficientul de texturare depinde, de asemenea, de grosimea straturilor: la straturile cu grosimi mici, coeficientul de textură $TC(002)$ este mare. Astfel, eșantionul OXZ.60.07, cu grosimea de 780 nm, are coeficientul de textură $TC(202)$ egal cu 2,49, pe când la un eșantion cu grosimea de 1150 nm, acest coeficient scade la 2,16.

Tabelul 3.2 Condițiile de oxidare și valorile coeficientului de texturare pentru straturile subțiri de ZnO [103].

| Eșantionul | d (nm) | T_{ox} (K) | t_{ox} (min) | $TC(hkl)$ (%) | | |
|------------|----------|--------------|----------------|---------------|-------|-------|
| | | | | (100) | (002) | (101) |
| OXZ.60.07 | 780 | 600 | 20 | 0.23 | 2.49 | 0.56 |
| OXZ.60.09 | 900 | 600 | 20 | 1.35 | 2.03 | 1.08 |
| OXZ.70.10 | 1020 | 700 | 30 | 1.23 | 2.38 | 1.19 |
| OXZ.70.11 | 1150 | 700 | 30 | 1.47 | 2.16 | 1.30 |

d – grosimea straturilor, T_{ox} – temperatură de oxidare, t_{ox} – timpul de oxidare, $TC_{(hkl)}$ – coeficientul de textură pentru planele de indici Miller (hkl) .

§3.8 Lungimea legăturii Zn-O

Distanța dintre ionii de zinc și cei de oxigen în structura de tip würtzit permite obținerea unor informații privind gradul de compactitate a structurii cristaline a straturilor.

Pentru o rețea de tip würtzit ideală, lungimea legăturii Zn-O se poate calcula folosind relația [12,15,129]

$$L = \left[\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - U \right)^2 c^2 \right] \quad (3.6)$$

unde parametrul U pentru rețelele de tip würtzit este

$$U = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (3.7)$$

Distanța cation-cation se poate determina din relația [12,15]

$$d_c = c \cdot \left(\frac{3}{8} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

unde c este înălțimea prisme hexagonale.

Datele obținute pe baza valorilor parametrilor rețelei determinate din difractogramele de radiații X sunt prezentate în Tabelele 3.3 și 3.4. Aceste valori sunt în bună concordanță cu datele experimentale obținute de diferiți cercetători și indică o structură cu un ridicat grad de compactitate. Creșterea temperaturii de oxidare și a timpului de oxidare au ca rezultat o creștere a dimensiunii cristalitelor.

Tabelul 3.3 Valorile unor parametri de structură pentru straturile studiate.

| Eșantionul | D (nm) | | | L (nm) |
|------------|----------|-------|-------|----------|
| | (002) | (110) | (101) | |
| OXZ.60.07 | 26.23 | – | – | 1.94 |
| OXZ.60.09 | 30.93 | 28.41 | 28.46 | 1.93 |
| OXZ.70.10 | 27.97 | 24.68 | 26.97 | 1.94 |
| OXZ.70.11 | 32.21 | 27.68 | 27.37 | 1.93 |

D , dimensiunea cristalitelor; L , lungimea legăturii Zn-O.

Pentru structura hexagonală cu aranjament compact (cu un coeficient de compactitate $\eta=0,74$), raportul $c/a=1.633$ [18,23-25] asigură o împachetare compactă a atomilor, considerați sfere tangente, cu raze egale. În cazul straturilor de zinc care au acest tip de structură, noi am găsit $c/a=1.847$, ceea ce arată că structura respectivă diferă de o structură HC ideală. Rezultate similare s-au obținut în foarte multe lucrări pentru cazul straturilor de zinc. Cu această valoare a raportului c/a se obține un factor de împachetare mai mic chiar decât pentru structura cubică cu volum centrat, care nu este cu împachetare compactă.

Tabelul 3.4 Caracteristicile structurale ale unor straturi subțiri de Zn și ZnO.

| Proba | Compoziția | d (nm) | T_{ox} (K) | τ_{ox} (min) | Tipul de structură | 2θ (degree) | (hkl) | a (Å) | c (Å) |
|--------|------------|-------------|-----------------|----------------------|--------------------|-----------------------|---------|------------|------------|
| ZN.05 | Zn | 540 | - | - | hexagonal compactă | 36,28 | (002) | - | 4,946 |
| | | | | | | 39,00 | (100) | 2,624 | - |
| ZNO.09 | ZnO | 900 | 600 | 20 | würtzit | 31.75 | (100) | 3,236 | - |
| | | | | | | 34.35 | (002) | - | 5,218 |

d – grosimea straturilor, T_{ox} – temperatură de oxidare, τ_{ox} – timpul de oxidare, θ – unghiul Bragg, (hkl) – indicii Miller, a și c – parametrii celulei elementare pentru structura hexagonal compactă și structura de tip würtzit.

§3.9 Tensiunea reziduală. Stressul

Informațiile referitoare la caracteristicile structurale ale straturilor investigate au fost obținute dintr-un studiu sistematic al tensiunilor și al stressului din acestea.

De regulă, tensiunea reziduală care ia naștere în interiorul unui strat subțire poate fi scrisă sub forma [27,61]

$$S = S_{int} + S_t \quad (3.9)$$

unde σ_{int} este tensiunea care apare în timpul depunerii straturilor (determinată de prezența defectelor de structură și a impurităților, precum și a altor parametri de depunere), iar σ_t reprezintă componenta termică a tensiunii, care

este determinată de diferența dintre coeficienții de dilatare termică liniară a stratului și a suportului [17,27].

Tensiunile de-a lungul axei c pentru straturile de ZnO pot fi calculate utilizând expresia [17,58]

$$e_2(\%) = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (3.10)$$

unde c este parametrul celulei hexagonale de tip würtzit pentru straturi subțiri iar c_0 este același parametru, în cazul cristalelor masive de ZnO ($c_0=5.2066 \text{ \AA}$).

Stressul rezidual, σ , pentru straturile de ZnO se determină utilizând relația [17,27]

$$S = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \cdot \frac{c - c_0}{c_0} \quad (3.11)$$

unde c_{ij} reprezintă constantele elastice ale monocristalului de ZnO (valori indicate în Tabelul 3.5).

Utilizând aceste valori, putem scrie relația (3.11) sub forma

$$S = -232,8 \cdot \frac{c - c_0}{c_0} \quad (\text{în GPa}) \quad (3.12)$$

Tabelul 3.5 Constantele elastice ale cristalelor din sistemul hexagonal, la temperatura camerei.

| Materialul | C_{11} | C_{33} | C_{44} | C_{12} | C_{13} | Referințe |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| Zn | 161 | 610 | 38,3 | 34,2 | 50,1 | [119] |
| ZnO | 209,7 | 201,9 | 42,5 | 121,1 | 105,1 | [120] |
| ZnO | 208,8 | 213,8 | - | 119,7 | 104,2 | [121] |

Pentru determinarea componentei termice a tensiunii, σ_t , se folosește relația [77,85,86,103]

$$S_t = \frac{E}{1-\nu} (a_{sup} - a_{str}) \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.13)$$

unde E este modulul lui Young, ν – modulul Poisson, a_{sup} și a_{str} sunt coeficienții de dilatare liniară pentru suport și pentru stratul de ZnO.

Au fost luate în considerare următoarele valori pentru mărimile cuprinse în formula (3.13) [17]:

$E=123$ GPa, $\nu=0,36$, $\alpha_{sup}=9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (pentru suporti de sticlă)
 $\alpha_{str}=4,75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (pentru cristalele de ZnO).

Modificarea parametrilor rețelei straturilor de ZnO, depuse în diferite condiții, indică faptul că cristalitele sunt supuse unor tensiuni care determină o modificare a naturii și a concentrației defectelor structurale [17].

Microstressul care ia naștere în straturile de ZnO poate fi calculat utilizând relația [25,27]

$$e = \frac{b_{2q} \cdot \cos q}{4} \quad (3.14)$$

unde $\beta_{2\theta}$ este semilărgimea peak-ului de difracție.

Pentru unele din eșantioanele studiate, valorile lui ε sunt indicate în Tabelul 3.6.

Se poate observa că, dacă temperatura de oxidare este de 700 K, stressul de dilatare a straturilor se elimină și se îmbunătățește cristalinitatea.

Tabelul 3.6. Valorile microstressului și ale stressului rezidual pentru unele probe studiate.

| Eșantionul | (hkl) | c (Å) | ε $\times 10^{-3}$ (%) | σ (GPa) |
|------------|-------|------------|---------------------------------------|-------------------|
| OXZ.60.07 | 002 | 5.193 | -2.6 | 0.605 |
| OXZ.60.09 | 100 | 5.182 | -4.7 | 1.094 |
| | 002 | 5.192 | -2.8 | 0.651 |
| | 101 | 5.191 | -2.9 | 0.675 |
| OXZ.70.10 | 100 | 5.217 | 1.9 | -0.442 |
| | 002 | 5.208 | 2.6 | -0.605 |
| | 101 | 5.219 | 2.3 | -0.535 |
| OXZ.70.11 | 100 | 5.196 | 2 | -0.465 |
| | 002 | 5.204 | -0.4 | 0.093 |
| | 101 | 5.193 | -2.6 | 0.605 |

c – constanta rețelei; e - microstressul; s - stressul rezidual.

§3.10 Determinarea dimensiunilor cristalitelor

Dimensiunile medii ale cristalitelor, D , determinate în direcția normală la planele de difracție (100), (002) și (101) au fost calculate cu ajutorul relației Debye-Scherrer [12,62,110,111]

$$D = \frac{k\lambda}{b_{2\theta} \cos \theta} \quad (3.15)$$

unde λ reprezintă lungimea de undă a radiației X utilizate (pentru $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), k este constanta Scherrer iar $\beta_{2\theta}$ este semilărgimea fizică a peak-ului de difracție, pentru care unghiul Bragg este θ .

Valorile dimensiunilor medii ale cristalitelor orientate preferențial cu planele (002) sunt dependente de grosimea straturilor și sunt cuprinse în intervalul 24,68-32,21 nm. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.7.

Tabelul 3.7 Parametrii de structură pentru probe de ZnO cu grosimi diferite.

| Proba | $d(\text{nm})$ | $r_d(\text{nm/s})$ | $T_s(\text{K})$ | 2θ | (hkl) | $D(\text{nm})$ | $d_{hkl}(\text{\AA})$ | $a(\text{\AA})$ | $c(\text{\AA})$ |
|-----------|----------------|--------------------|-----------------|-----------|---------|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| OXZ.80.03 | 980 | 24,5 | 300 | 34,4 | 002 | 26,23 | 2,59 | 3,25 | 5,19 |
| | | | | 72,6 | 004 | 25,82 | 2,6 | 3,25 | 5,20 |
| OXZ.90.50 | 1100 | 22 | 300 | 31,7 | 100 | 28,4 | 2,8 | 3,24 | 5,18 |
| | | | | 34,4 | 002 | 30,93 | 2,59 | 3,23 | 5,19 |
| | | | | 36,2 | 101 | 28,46 | 2,59 | 3,25 | 5,19 |
| OXZ.90.02 | 1220 | 20,3 | 300 | 31,7 | 100 | 24,68 | 2,81 | 3,26 | 5,21 |
| | | | | 34,4 | 002 | 27,97 | 2,6 | 3,25 | 5,2 |
| | | | | 36,2 | 101 | 26,97 | 2,61 | 3,25 | 5,21 |
| OXZ.90.01 | 1350 | 22,5 | 300 | 31,7 | 100 | 27,68 | 2,8 | 3,24 | 5,19 |
| | | | | 34,4 | 002 | 32,21 | 2,6 | 3,23 | 5,2 |
| | | | | 36,2 | 101 | 27,37 | 2,72 | 3,25 | 5,19 |

d - grosimea probelor, r_d - rata de depunere, T_s - temperature suportului, θ - unghiul Bragg, (hkl) - indicii Miller corespunzatori planelor de difracție, D - dimensiunea cristalitelor, d_{hkl} - distanța dintre planele cu indicii Miller (hkl) , a și c - parametrii rețelei cristaline.

Constanta Scherrer a fost considerată ca fiind $k=0,90$ [110,125,126,152]. Relația (3.15) este valabilă în cazul în care profilul peak-urilor de difracție la unghiuri mici este de tip gaussian [111].

Odată cu creșterea grosimii straturilor, dimensiunea cristalitelor crește [122-124].

§3.11 Determinarea parametrilor de rețea

Utilizând relațiile (3.3) și (3.4) se pot determina valorile parametrilor celulei elementare pentru structura de tip würtzit.

Dacă se cunoaște distanța interplanară, putem utiliza relația (3.3) pentru determinarea parametrilor celulei elementare. Însă această relație are două necunoscute, parametrii a și c , și, în general, nu poate fi rezolvată decât pentru anumite valori ale indicilor Miller. Astfel, pentru toate planele care au $l=0$, expresia (3.3) devine

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \quad (3.16)$$

și putem determina valorile lui a .

Dacă $h=k=0$, obținem

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{l^2}{c^2} \quad (3.17)$$

de unde putem calcula valorile lui c .

Valorile corectate ale parametrilor rețelei se determină utilizându-se reprezentarea Nelson-Riley [12,111]. Graficul Nelson-Riley se obține reprezentând valorile parametrilor rețelei, calculate, pentru un anumit eșantion, cu relația (3.3) în funcție de $f(\theta)$, care este dată de relația

$$f(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 q}{\sin q} + \frac{\cos^2 q}{q} \right) \quad (3.18)$$

Valorile corectate ale parametrilor a și c se determină extrapolând dreptele respective pentru $f(\theta) \rightarrow 0$.

§3.12 Analiza morfologică a straturilor de ZnO prin tehnica AFM

Suprafețele straturilor de ZnO au fost analizate prin microscopie de forță atomică (AFM), în modul non-contact. În Fig.3.10-3.14 sunt prezentate imagini AFM tridimensionale, reprezentative pentru unele straturi subțiri, pe arii scanate de $3,0 \mu\text{m} \times 3,0 \mu\text{m}$.

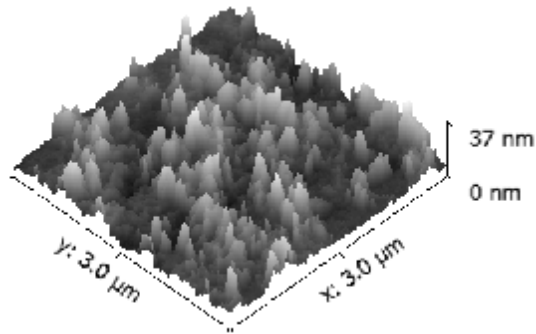


Fig.3.12 Imagine AFM 3D pentru eșantionul OXZ.60.24. (strat subțire de Zn, depus pe suport de sticlă la temperatura $T_s=300$ K și oxidat la temperatura $T_{ox}=700$ K; timp de oxidare $\tau_{ox}=30$ min.).

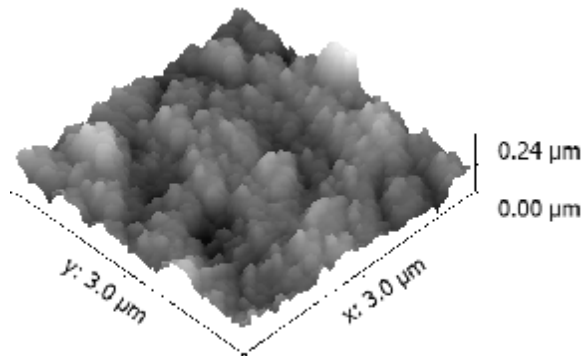


Fig.3.14 Imagine AFM 3D pentru eșantionul OXZ.60.26 (strat subțire de Zn, depus pe suport de sticlă la temperatura $T_s=300$ K și oxidat la temperatura $T_{ox}=750$ K; timp de oxidare $\tau_{ox}=25$ min.).

Caracteristicile de rugozitate ale suprafețelor straturilor analizate sunt evaluate prin folosirea unor parametri de rugozitate, dintre care menționăm:

- Rugozitatea medie (aritmetică), R_a , care este calculată ca fiind media aritmetică a înălțimilor z_i măsurate pentru fiecare punct din rastru, scanarea fiind efectuată pe suprafața analizată

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z}) \quad (3.19)$$

- Rugozitatea pătratică medie, R_q (notată și cu R_{rms} sau R_{RMS}), este media diferențelor la pătrat dintre înălțimea z_i a probei într-un punct față de planul orizontal principal și înălțimea \bar{z} pe suprafața probei.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{z} - z_i)^2} \quad (3.20)$$

În Tabelul 3.8 sunt date valorile rugozităților R_a și R_q pentru două dintre straturile subțiri de ZnO studiate.

Tabelul 3.8 Valorile unor parametri de structură pentru straturile studiate.

| Eșantionul | D (nm) | | | L (nm) | R_a (nm) | R_{rms} (nm) |
|------------|----------|-------|-------|----------|------------|----------------|
| | (002) | (110) | (101) | | | |
| OXZ.60.07 | 26.23 | – | – | 1.94 | 108 | 144 |
| OXZ.60.09 | 30.93 | 28.41 | 28.46 | 1.93 | – | – |
| OXZ.70.10 | 27.97 | 24.68 | 26.97 | 1.94 | – | – |
| OXZ.70.11 | 32.21 | 27.68 | 27.37 | 1.93 | 35 | 45 |

D , dimensiunea cristalitelor; L , lungimea legăturii Zn-O; R_a , rugozitatea medie; R_{rms} , rugozitatea pătratică medie

Eșantionul OXZ.60.07 se caracterizează printr-o distribuție uniformă a cristalitelor și valori mari ale parametrilor R_a și R_q .

Imaginea pentru eșantionul OXZ.70.11 indică prezența unor neuniformități („aglomerări”) de cristalite, învecinate cu domenii compacte de înălțime mică.

Se observă cristalite cu înălțime foarte mare, la stratul cu grosime mai mică.

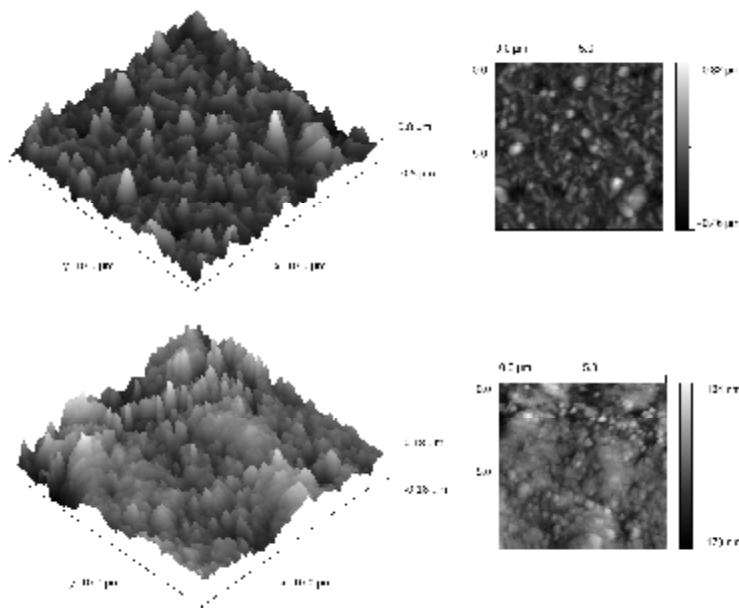


Fig.3.15 Imagini AFM 3D și 2D pentru eșantioanele OXZ.60.09 (a) și OXZ.70.11 (b).

§3.13 Spectrele XPS pentru straturile subțiri de ZnO

Pentru a determina gradul de oxidare a straturilor subțiri de ZnO, s-au trasat spectrele XPS [59,127]. Concentrațiile elementelor din strat sunt indicate în Fig.3.16 și 3.17, pentru două eșantioane studiate. Condițiile de preparare au fost prezentate în Tabelul 3.1.

Stratul cu grosimea mai mare are o compoziție stoichiometrică cu un ușor exces de oxigen. Cel cu grosime mai mică are un exces de atomi de zinc neoxidați. O astfel de compoziție s-a găsit la straturile subțiri preparate prin alte metode, precum și la cristalele de ZnO.

Se poate considera că în condițiile utilizate se obțin straturi fără abateri de la structura materialului masiv, la care se stabilește prezența unor ioni de zinc interstițiali, în exces.

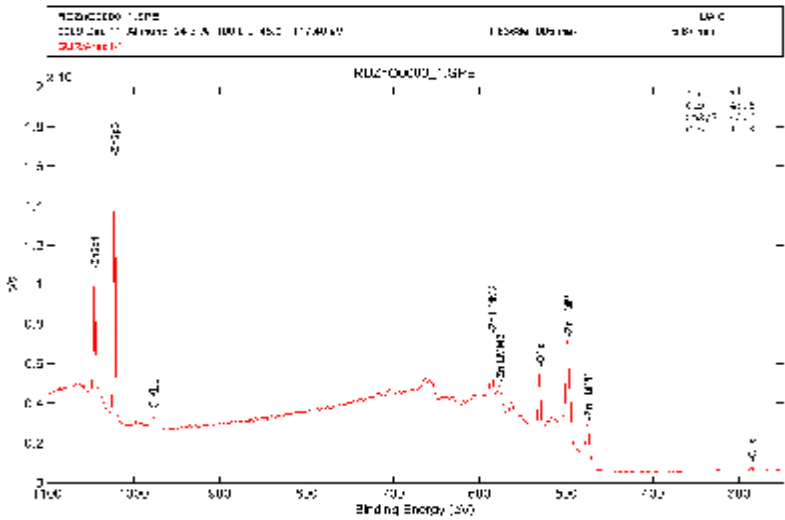


Fig.3.16 Spectrul XPS pentru eșantionul 60.67.

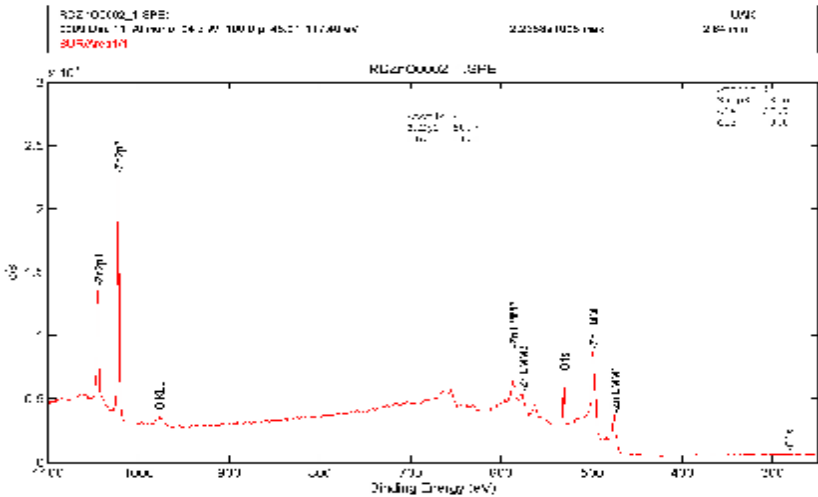


Fig.3.17 Spectrul XPS pentru eșantionul 70.11.

CAPITOLUL IV

MECANISMUL CONDUȘIEI ELECTRICE ÎN STRATURILE SUBȘIRI DE ZnO STUDIAȘE

Ș4.1 Efectul tratamentului termic asupra structurii și a proprietăților electrice ale straturilor de ZnO

S-a constatat experimental că, atât în cazul straturilor subșiri din materialele studiate, preparate prin oxidare termică, cât și al celor obșinute prin PVD, imediat după preparare, curbele dependenșei de temperatură a conductivității electrice sunt ireversibile. După cum am arătat, acest proces este determinat de modificarea cu temperatura a caracteristicilor structurale ale straturilor (fiind, în special, datorate modificării domeniilor inter-cristalite).

Este cunoscut dintr-un număr mare de lucrări [21,22,28,31], că, în straturi de ZnO, indiferent de metoda de preparare, există atomi de zinc interștivali și vacanșe de oxigen.

Majoritatea metodelor de determinare a parametrilor caracteristici pentru materiale semiconductoare se bazează pe studiul dependenșei de temperatură a coeficienșilor fenomenelor de transport (conductivitatea electrică și coeficientul Hall) și pe analiza spectrelor de transmisie și absorbșie în domeniul spectral situat la marginea absorbșiei fundamentale (intrinseci).

Metodele optice au avantajul de a fi nedistructive, acșiuinea radiașilor electromagnetice cu lungimi de undă din domeniul utilizat în lucrare nemodificând caracteristicile structurale ale eșantioanelor respective. Creșterea temperaturii poate produce modificări structurale, eliminarea unor gaze absorbite (adsorbite), modificarea dimensiunii și a modului de orientare a cristalitelor, modificarea proprietășilor domeniilor inter-cristalite etc. Toate aceste efecte pot masca dependenșea de temperatură a caracteristicilor intrinseci ale straturilor studiate. Din acest motiv se recomandă efectuarea unor tratamente termice după prepararea straturilor.

Prin încălzirea eșantionului, atomii de zinc pot difuza la suprafașa cristalitelor, unde ar putea fi oxidașii (dacă sunt prezente molecule de oxigen, iar temperatura este suficient de ridicată) și în condișii în care oxigenul difuzează în interiorul filmului. Evident, aceste procese sunt ireversibile, întrucât oxidul de zinc disociază la temperaturi foarte ridicate ($T > 1800^{\circ}\text{C}$).

În timpul tratamentului poate avea loc și o cristalizare (formarea unor cristalite) din faza amorfă din strat. În urma tratamentului termic s-a observat că orientarea cristalitelor se modifică puțin.

Noi am efectuat un tratament termic în aer (în atmosferă deschisă) asupra unor straturi depuse prin evaporare termică, precum și în vid, asupra unor straturi depuse prin pulverizare catodică. Rezultatele studiului sunt prezentate în §4.3. Tratamentul a constat într-o serie de încălziri și răcirii succesive, cu o rată de variație a temperaturii de 6-10 K/min. Limita superioară a intervalului de temperatură folosit pentru tratamentul termic este de 500-550 K. La această temperatură nu poate avea loc un proces intens de oxidare.

În cazul utilizării oxidării rapide a unor straturi de zinc prezentând cristalite de dimensiuni mari, dacă straturile ar avea o densitate mai mare de dislocății, un tratament termic poate induce defecte punctiforme care pot fi mai ușor înlăturate, obținându-se cristalul ideal. Chiar în aceste condiții, fenomenele de transport prin stratul respectiv sunt puțin influențate.

În timpul tratamentului am urmărit modul de variație a conductivității electrice în funcție de temperatură. Pe baza aspectului acestei dependențe, am obținut informații referitoare la procesele care au loc în strat. Acestea vor fi discutate pentru o serie de eșantioane studiate.

S-a considerat tratamentul ca fiind finalizat atunci când dependențele de temperatură ale conductivității electrice (adică dependența $\ln\sigma=f(10^3/T)$) devin reversibile, în intervalul de temperatură considerat.

Experimentele au arătat că dependențele de temperatură ale conductivității electrice sunt exponențiale și pot fi descrise de o lege de forma

$$s = s_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (4.1)$$

unde E_a este energia de activare.

O dependență de acest tip este caracteristică mai multor mecanisme de conducție. În cazul conducției în bandă, avem

$$E_a = \frac{E_g}{2} \quad (4.2)$$

E_g fiind lărgimea benzii interzise.

De asemenea, formula (4.2) poate fi aplicată și în domeniul conducției extrinseci. În acest caz:

$$E_a = \frac{\Delta E_d}{2} \quad \text{sau} \quad E_c = \frac{\Delta E_a}{2} \quad (4.3)$$

ΔE_a fiind energia de ionizare a donozilor și ΔE_c – energia de ionizare a impurităților acceptoare. O astfel de dependență exponențială are loc și în cazul conducției prin hopping [4,8].

Efectul tratamentului termic depinde și de metoda și condițiile de preparare a straturilor subțiri.

§4.2 Analiza datelor experimentale privind influența tratamentului termic asupra straturilor subțiri de ZnO

Vom analiza unele date experimentale reprezentative ale aspectului dependenței de temperatură a conductivității electrice în timpul tratamentului termic.

În Fig.4.1 sunt prezentate curbele $\ln\sigma=f(10^3/T)$ pentru un strat subțire de ZnO preparat prin oxidarea termică a unui strat de zinc la $T=600$ K, un timp de oxidare $t_{ox}=30$ min.

Eșantionul era supus la două încălziri și răciri succesive.

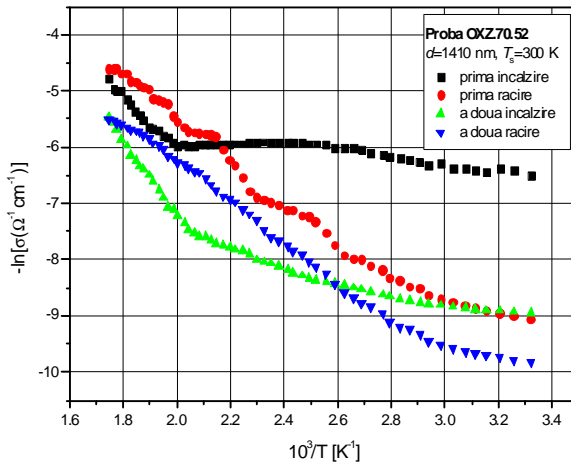


Fig.4.1 Dependența de temperatură a conductivității electrice pentru proba OXZ.70.52 - ZnO ($T_s=300$ K, $d=1410$ nm).

Pentru marea majoritate a eșantioanelor studiate, după 3-4 cicluri de încălzire/răcire succesive, curbele $\ln\sigma=f(10^3/T)$ devin reversibile [122,131-133].

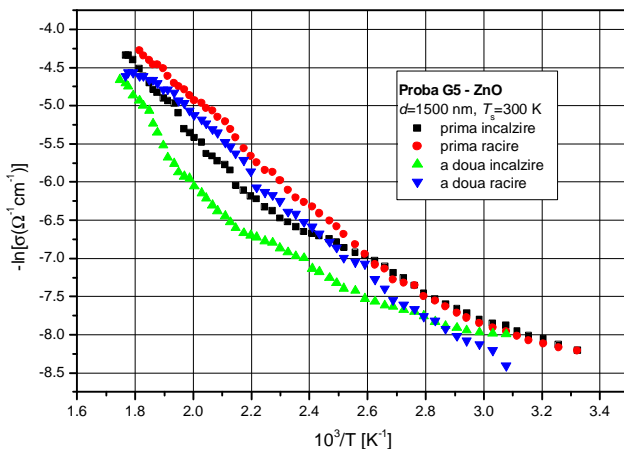


Fig.4.3 Dependența de temperatură a conductivității electrice pentru proba OXZ.90.33 - ZnO ($T_s=300$ K, $d=1500$ nm).

În Tabelul 4.1 sunt prezentate valorile conductivității electrice înainte de tratamentul termic, σ_i , și după tratamentul termic, σ_f , la temperatura camerei.

Conductivitatea electrică a straturilor subțiri de ZnO, tratate termic crește cu creșterea grosimii straturilor.

Se observă că graficele $\ln\sigma=f(10^3/T)$ pentru ciclurile de încălzire/răcire sunt mai grupate în cazul straturilor preparate prin pulverizare catodică, indicând o mai mare compactitate a structurii acestora (Fig.4.8).

Energiile de activare au valori mici (0,15-0.25 eV) în domeniul temperaturilor mici ($T<350$ K). Mecanismul de conducție poate fi explicat pe baza modelului Seto.

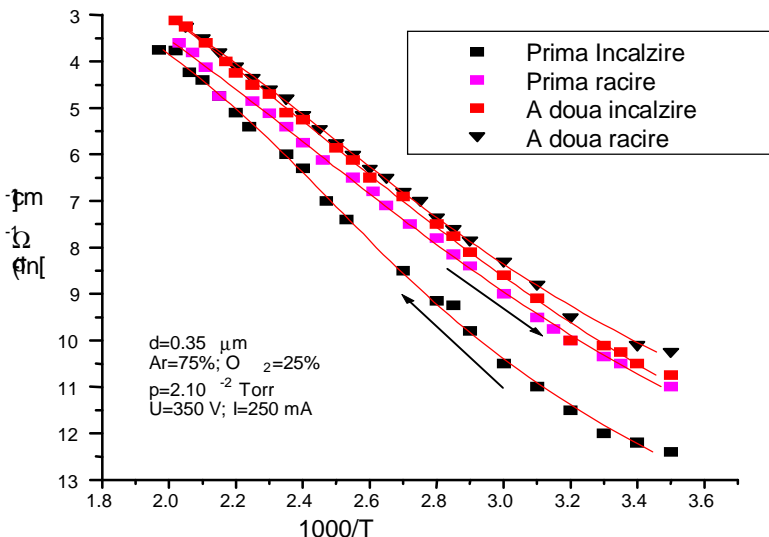


Fig.4.8 Influența tratamentului termic asupra conductivității electrice a straturilor subțiri de ZnO depuse prin pulverizare catodică.

Tabelul 4.1 Valorile conductivității electrice la temperatura camerei, înainte de tratamentul termic, σ_i , și după tratamentul termic, σ_f .

| Proba (ZnO) | T_S (K) | d (nm) | σ_i ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) | σ_f ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) |
|-------------|-----------|----------|---|---|
| OXZ.90.33 | 300 | 1500 | $2,7\cdot 10^{-3}$ | $2,2\cdot 10^{-4}$ |
| OXZ.90.40 | 300 | 1150 | $2,2\cdot 10^{-4}$ | $1,3\cdot 10^{-5}$ |
| OXZ.80.01 | 300 | 900 | $2,7\cdot 10^{-4}$ | $1,3\cdot 10^{-4}$ |
| OXZ.90.30 | 573 | 930 | $2\cdot 10^{-5}$ | $1\cdot 10^{-5}$ |
| OXZ.70.50 | 573 | 1300 | $4\cdot 10^{-4}$ | $3,7\cdot 10^{-5}$ |
| OXZ.70.52 | 573 | 1410 | $1,8\cdot 10^{-3}$ | $6,1\cdot 10^{-4}$ |

Valorile energiei de activare E_{a1} , calculate în primul domeniu de temperatură ΔT_1 și cele ale lui E_{a2} , calculate pentru domeniul al doilea de temperatură ΔT_2 , sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Energiile de activare termică ale conductivității electrice corespunzătoare straturilor subțiri de ZnO.

| Proba (ZnO) | T_S (K) | d (nm) | ΔT_1 (K) | E_{a1} (eV) | ΔT_2 (K) | E_{a2} (eV) |
|-------------|-----------|----------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| OXZ.90.33 | 300 | 1500 | 413-303 | 0,37 | 555-413 | 1,31 |
| OXZ.90.40 | 300 | 1150 | 400-303 | 0,3 | 588-434 | 0,55 |
| OXZ.80.01 | 300 | 900 | 408-303 | 0,7 | 487-458 | 1,08 |
| OXZ.90.30 | 573 | 930 | 434-301 | 0,47 | 561-434 | 0,19 |
| OXZ.70.50 | 573 | 1300 | 434-303 | 0,17 | 561-434 | 0,42 |
| OXZ.70.52 | 573 | 1410 | 480-303 | 0,17 | 561-480 | 1,27 |

Valoarea conductivității electrice în domeniul temperaturilor joase poate fi influențată de existența unor defecte structurale slab legate de rețeaua hexagonală a ZnO, precum și alți factori, cum ar fi: prezența gazelor absorbite și adsorbite, a atomilor de oxigen sau de zinc care sunt în exces față de compoziția stoichiometrică normală.

Din analiza dependențelor $\ln s = f(10^3/T)$ prezentate rezultă că tratamentul termic al straturilor de ZnO, conduce la omogenizarea acestora (ca urmare a micșorării concentrației atomilor liberi de Zn în exces, determinată de oxidarea atomilor respectivi). Acest proces este însoțit de o scădere a conductivității electrice a acestora. Așadar, în interiorul cristalitelor, există o concentrație mare a purtătorilor de sarcină liberi. Este necesară o anumită energie suplimentară pentru ca aceștia să efectueze tranziția de la o granulă la alta. Evident, valoarea conductivității electrice va depinde de caracteristicile contactelor dintre acestea.

Tratamentul termic al straturilor de ZnO în atmosferă normală are influență slabă asupra concentrației stărilor de suprafață formate de atomii de oxigen, ceea ce se confirmă printr-o creștere mult mai mică a conductivității electrice la încălzire în intervalul de temperaturi cuprins între 293-400 K, față de cazul tratamentului în vid. Întrucât la răcire curba ce caracterizează dependența $\ln s = f(10^3/T)$ se deplasează spre conductivități electrice mai mari față de ciclul încălzirii, considerăm că, în procesul de încălzire lentă a stratului, atomii de oxigen pătrund în interiorul stratului formând legături chimice cu atomii de Zn aflați în stare liberă. În consecință, concentrația electronilor liberi se micșorează.

Energia de activare este de 0,12-0,15 eV în domeniul temperaturilor mici și de 0,80-1,00 eV în domeniul temperaturilor mai mari.

§4.3 Efectele tratamentului termic în vid

Datele experimentale obținute pe baza studiului dependenței de temperatură a conductivității electrice, în timpul tratamentului în vid, au arătat că aspectul curbei $\ln S = f(10^3/T)$ se modifică semnificativ în domeniul temperaturilor mai mici ($T < 500$ K) și, în special, la straturile cu grosimi mai mari.

Pentru a obține unele informații referitoare la procesele care au loc în acest domeniu de temperatură, o serie de eșantioane preparate în condiții similare, prin oxidarea straturilor metalice de zinc, au fost supuse unui tratament termic în aer și în vid [103,122,131].

În Fig.4.8 sunt prezentate rezultatele obținute pentru două dintre eșantioanele studiate (având condiții de preparare identice). Straturile de zinc au fost depuse simultan iar oxidarea s-a efectuat la $T_o = 600$ K, într-un timp de oxidare de 60 minute. Grosimea straturilor este $d = 1,35$ μm .

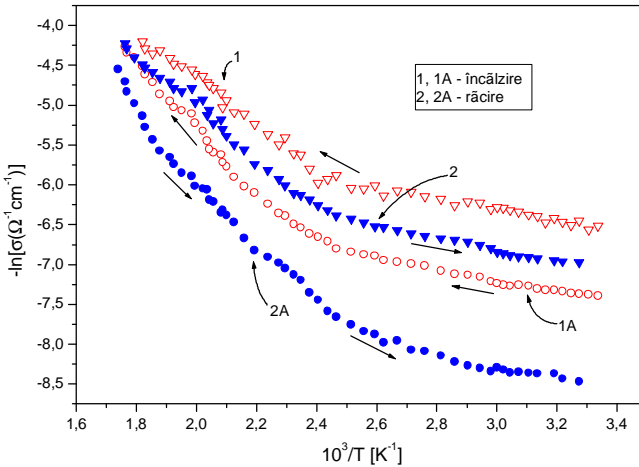


Fig.4.8 Variația cu temperatura a conductivității electrice în aer (curbele 1 și 2) și în vid (curbele 1A și 2A)

În urma tratamentului termic în vid, graficele $\ln s = f(10^3/T)$ sunt mai îndepărtate inițial, ceea ce indică efectul unor procese ireversibile, cum ar fi eliminarea gazelor absorbite și adsorbite, ca și oxidarea atomilor de Zn în exces.

În final, repetând ciclurile de încălzire/răcire, curbele $\ln s = f(10^3/T)$ se apropie și dependențele devin reversibile. Se poate constata că influența tratamentului este mai puternică în domeniul temperaturilor mici.

La scoaterea în aer a straturilor din incinta vidată, conductivitatea termică crește puțin, fiind probabil influențată de prezența oxigenului.

§4.4 Mecanismul conducției electrice în straturi subțiri policristaline de ZnO. Comparația cu modelului Seto [73]

Pentru a explica dependența de temperatură a conductivității electrice a unor e \square antioane, am folosit modelul propus de Seto. Ipotezele acestui model sunt prezentate în §1.10. Seto [4,73] consideră că stările de captură (trapele) din banda interzisă sunt în întregime ocupate cu purtători, un fapt ce poate fi contrazis. O distribuție continuă a capcanelor în banda interzisă este puțin probabilă în cazul ZnO, care are o bandă interzisă largă ($E_g \approx 3,37$ eV [2]).

Baccarani, Ricco și Spandini [74] au adus unele modificări acestui model, luând în considerare și domeniul concentrațiilor intermediare ale impurităților. În teoria lor, se analizează două cazuri: 1) când la limitele cristalitelor există capcane monovalente care introduc un singur nivel energetic în banda interzisă și 2) când stările (nivelele) de captură sunt distribuite în mod continuu în interiorul benzii interzise.

Noi considerăm că pentru straturile de ZnO studiate în teză putem lua în considerare doar primul caz. Menționăm că acest model îmbunătățit a fost aplicat în cazul diferitelor straturi de semiconductori binari, la unii oxizi (ZnSe, Sb₂O₃, CdO etc.) [75-77,85,86] și chiar pentru unele straturi subțiri de ZnO [44,85].

Considerând că dimensiunea cristalitelor este L , iar concentrația capcanelor (cu energia E_i de la limitele cristalitelor) este N_i , în conformitate cu teoria propusă în modelul Baccarani și colab. [74], se poate defini o valoare caracteristică a concentrației de impurități donoare N_D^* , astfel încât:

- 1) Dacă $N_D < N_D^*$, cristalitele sunt în întregime sărăcite (epuizate) de purtători de sarcină.

Straturile de ZnO studiate au cristalite de dimensiuni mici, așa încât această ipoteză poate fi respectată.

2) Dacă $N_D > N_D^*$, cristalitele sunt parțial sărăcite.

În cazul 1), energia barierei de potențial dintre cristalite este [4,74]:

$$E_b = \frac{e^2 L^2 N_D}{8 \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4.4)$$

ϵ_r fiind permitivitatea relativă a stratului de ZnO; ϵ_0 – permitivitatea absolută a vidului, iar e – sarcina electronului.

În acest caz, conductivitatea electrică depinde exponențial de temperatură, conform relației [74]:

$$S_c = \left[\frac{e^2 L^2 N_C N_D v}{2KT (N_t - LN_D)} \right] \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (4.5)$$

Aici:

$$v = \left(\frac{KT}{2pm_e} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

este numită viteză de colectare (m_e este masa efectivă scalară a electronilor). Energia de activare este:

$$E_a = \frac{E_g}{2} - E_t \quad (4.7)$$

În ecuația (4.5), N_C este densitatea efectivă de stări din banda de conducție iar K este constanta Boltzmann.

Întrucât din panta dependenței $\ln \sigma = f(10^3/T)$, în domeniul temperaturilor mai mici, se poate determina energia barierei de potențial, $E_{a1} = E_b$, din expresia (4.4) putem determina concentrația de impurități N_D [4,74].

Din panta dependenței de temperatură a conductivității electrice (4.5) se determină E_a și cunoscând lărgimea benzii interzise E_g , se poate determina, din (4.7), energia stărilor de captură, E_t . Cunoscând σ_c pentru o anumită temperatură, din (4.5) se poate determina apoi N_t .

Mecanismul de conducție peste bariere, luat în considerare în teoria lui Seto, este evaluat prin valoarea constantei de tunelare [14,26]

Modelele teoretice elaborate pentru studiul mecanismului de conducție electrică în straturi subțiri policristaline pot fi împărțite în două grupe. Prima are la bază *teoria segregăției*, conform căreia atomii de impurități se deplasează la limitele cristalitelor unde precipită (formează microcristalite),

devenind inactivi din punct de vedere al sarcinii electrice. Cea de-a doua are la bază *teoria capcanelor de la limitele cristalitelor*, care pot capta purtători de sarcină liberi și, încărcându-se cu sarcină electrică, formează bariere de potențial. Modelul Seto face parte din a doua grupă.

În prezența câmpului electric, bariera de potențial dintre cristalite se îngustează și, ca rezultat, transparența acesteia crește.

În cazul straturilor studiate în lucrarea de față, ăai căror parametri caracteristici sunt prezentați în Tabelul 4.3, acționează emisia termoelectronică. Câmpurile utilizate pentru măsurarea conductivității electronilor au intensități mici ($E < 10^2$ V/cm) și, ca urmare, nu sunt posibile efecte non-ohmice.

Tabelul 4.3 Parametrii caracteristici ai eșantioanelor studiate

| Eșantionul | d (nm) | ϵ_r | L (nm) | E_g (eV) | E_a (eV) |
|------------|----------|--------------|----------|------------|------------|
| 5.OZ.08 | 830 | 8,6 | 26,23 | 3,17 | 1,15 |
| 4.OZ.09 | 950 | 8,6 | 27,15 | 3,17 | 1,10 |
| 4.OZ.11 | 1100 | 8,6 | 30,93 | 3,19 | 1,28 |

La valori mari ale lui E_{00} , tunelarea prin barieră devine importantă. Emisia de câmp acționează la temperaturi joase (de regulă, sub 100 K) și nivele de dopare mari ($N_D > 10^{28}$ m⁻³)

Presupunând că în domeniul temperaturilor mai mici ($T < 400$ K), panta dependenței $\ln\sigma = f(10^3/T)$ reprezintă înălțimea barierelor de potențial, din ecuația (4.5) am determinat N_D . După cum se poate observa din Tabelul 4.4, aceasta are valori de ordinul 10^{18} cm⁻³. Aici, permitivitatea relativă ϵ_r a fost considerată ca fiind egală cu valoarea specifică materialului masiv.

Tabelul 4.4 Valorile parametrilor caracteristici pentru eșantioanelor studiate

| Eșantionul | ΔT_1 | E_b (eV) | N_D (cm ⁻³) | E_a (eV) | ΔT_1 | E_t (eV) |
|------------|--------------|------------|---------------------------|------------|--------------|------------|
| 5.OZ.08 | 300-430 | 0,12 | $8,30 \cdot 10^{22}$ | 1,10 | 450-600 | 0,48 |
| 4.OZ.09 | 300-450 | 0,20 | $1,36 \cdot 10^{23}$ | 1,08 | 445-575 | 0,51 |
| 4.OZ.11 | 300-415 | 0,17 | $8,45 \cdot 10^{22}$ | 1,18 | 425-550 | 0,42 |

Luând în considerare valorile lui N_D prezentate de diferiți autori, analizate într-un articol de sinteză publicat de către Ellmer și Mientus [37] ($N_D > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), se observă că valorile obținute de noi îndeplinesc condiția $N_D < N_D^*$.

Vom aplica modelul Seto, utilizând relațiile deduse pentru acest caz. N_D se presupune a fi uniform distribuit în volumul eșantionului. În consecință, din panta curbei $\ln \sigma = f(1/T)$, pentru temperaturi $T > 400 \text{ K}$ se poate determina E_i , energia stărilor de captură, dacă se cunoaște lărgimea benzii interzise. Aceasta poate fi considerată ca fiind egală cu cea a materialului masiv. Noi am determinat-o chiar pentru eșantioanele respective, din dependența coeficientului de absorbție în funcție de energia fotonilor incidenți. Detalii ale abordării noastre sunt prezentate în Cap.V.

Pentru eșantioanele studiate, se observă că valoarea medie a benzii interzise este de 3,18 eV (Tabelul 4.3). Cu această valoare se pot obține pentru energia stărilor de captură, $E_i = 0,5 - 0,7 \text{ eV}$.

Conform unor date din literatură [2,4], nivelele energetice din banda interzisă sunt plasate la distanța de 0,6 eV de marginea inferioară a benzii de conducție, ceea ce poate fi legat de prezența atomilor interstițiali de Zn în exces în straturile respective. Aceștia, fiind atomi izolați, nu pot fi puși în evidență prin difracție de radiații X.

Densitatea de stări de suprafață, N_i este de $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Elementele din grupa a III-a, în cazul nostru Al, introduc nivele energetice la 50 meV de banda de conducție [3,22]. Deci, la temperatura camerei ($KT \approx 0,026 \text{ eV}$) concentrația donatorilor neionizați este foarte mică.

Straturile de ZnO dopate cu Al au concentrații de $1 - 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ și mobilitatea este dominată de împrăștierea pe impuritățile ionizate.

Rezultatele obținute în urma aplicării modelului Seto (menționăm că modelul este cunoscut sub această denumire, deși modificările aduse de Baccarani și colab. [74] sunt foarte importante) pot fi formulate astfel:

- 1) Limitele dintre cristalite joacă un rol esențial în mecanismul conducției electrice. Concentrația stărilor de suprafață este de $1,7 \cdot 10^{12} - 2,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ iar energia nivelelor energetice introduse de aceste stări în banda interzisă este $E_i = 0,42 - 0,50 \text{ eV}$.
 - 2) Pentru straturile studiate, cristalitele au dimensiuni mici, încât se presupune că sunt complet sărăcite de purtători liberi.
 - 3) Totuși, în straturi cu grosimi mai mari, valorile energiei de activare în domeniul temperaturilor mai mari ($T > 500^\circ\text{C}$), sunt mai apropiate de $E_g/2$ (E_g este lărgimea benzii interzise).
-

§4.5 Împrăștierea purtătorilor pe suprafețele cristalitelor. Verificarea modelului Mayadas-Shatzkes

După cum s-a menționat în §1.6 și §1.7, proprietățile straturilor subțiri depind foarte puternic de grosimea acestora. În cazul în care drumul liber mediu al purtătorilor de sarcină devine comparabil cu grosimea stratului, studiul fenomenelor de transport implică luarea în considerare și a mecanismul de împrăștiere a purtătorilor pe suprafețele ce delimitează stratul [24,25].

Pentru a explica unele dintre rezultatele pe care le-am obținut, vom confrunta rezultatele noastre cu un model propus de Mayadas și Shatzkes [136].

În modelul Mayadas-Shatzkes [136] cristalitele sunt delimitate prin plane paralele, normale la suprafețele stratului (Fig.4.9). Deci, modelul respectiv se va considera numai o reprezentare care este statistic echivalentă cu un strat real și doar în direcție paralelă cu cea a câmpului electric aplicat.

Noi vom admite ipoteza propusă de către Dudek [137], care găsește o nouă expresie a dependenței unghiulare a timpului de relaxare al electronilor. Această ipoteză ne va conduce la o dependență a timpului de relaxare exclusiv de θ , (în ipotezele inițiale ale modelului, timpul de relaxare depinde atât de θ cât și de φ [137]).

Pentru o serie de eșantioane noi am verificat în ce măsură se poate aplica teoria Mayadas-Shatzkes în forma ei inițială. Teoria ia în considerare straturi cu structură columnară, care au dimensiunile cristalitelor comparabile cu grosimea straturilor.

Se ia în considerare reflexia pe limitele dintre cristalite, presupunând că aceste limite sunt niște plane normale la suprafețele stratului. Am aplicat acest model înținând seama că s-a observat o puternică orientare a cristalitelor cu planul (002) paralel cu suprafața suportului.

Într-o serie de lucrări [2,4,22] s-a găsit că transportul electronic prin aceste straturi depinde și de împrăștierea pe limitele cristalitelor [40-42,138].

Considerând că banda de conducție are o formă parabolică, timpul de relaxare obținut de Mayadas-Shatzkes poate fi scris sub forma [136,137]

$$t(v) = \frac{t_0}{1 + \frac{av_F}{|v_x|}} \quad (4.15)$$

unde:

$$a = \frac{l_0}{L} \cdot \frac{R_D}{1 - R_D} \quad (4.16)$$

Aici l_0 este lungimea drumului liber mediu, L – distanța dintre planele care joacă rol de limite inter-cristalite, R_D – coeficientul de reflexie a electronilor de către limitele inter-cristalite, v_F – viteza Fermi iar v_x este componenta după Ox a vitezei \vec{v} a electronului.

Urmărind etapele parcurse la deducerea expresiei conductivității electrice în condițiile în care timpul de relaxare depinde de viteză, se determină, în acest model expresia

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = 1 - 3 \left[\frac{a}{2} - a^2 + a^3 \ln \left(1 + \frac{1}{a} \right) \right] \quad (4.17)$$

unde σ_0 este conductivitatea materialului masiv și σ_s – conductivitatea electrică a stratului subțire.

În cele ce urmează vom calcula raportul σ_s/σ_0 pentru diferite valori ale coeficientului de reflexie R_D . Se poate calcula lungimea drumului liber mediu folosind date experimentale obținute pentru cristale de ZnO [2,3,22].

Calculând α din (4.16) și raportul σ_s/σ_0 din (4.17), obținem rezultatele din Tabelul 4.5.

Tabelul 4.5 Aplicarea modelului Mayadas-Shatzkes.

| R_D | l_0/L | α | σ_s/σ_0 |
|-------|---------|----------|---------------------|
| 0,1 | 10 | 1,11 | 0,382 |
| 0,2 | 10 | 2,50 | 0,228 |
| 0,3 | 10 | 4,29 | 0,125 |
| 0,4 | 10 | 6,67 | 0,103 |
| 0,5 | 10 | 10,00 | 0,069 |
| 0,6 | 10 | 15,00 | 0,047 |

Se observă că împrăștierea pe limitele cristalitelor influențează puternic conductivitatea stratului subțire în comparație cu cea a materialului masiv. Când R_D crește, raportul σ_s/σ_0 scade.

Pentru a micșora această influență se recomandă utilizarea celulelor de măsură de tip sandwich.

CAPITOLUL V

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO

§5.1 Introducere

Studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri policristaline prezintă un interes deosebit, întrucât permite determinarea valorii unor parametri caracteristici, dintre care cel mai important este lărgimea benzii interzise [74,75,80]. Efectuarea unor cercetări în domeniul infraroșu sau de temperaturi joase (sub 78 K) permit obținerea unor informații privind poziția nivelelor introduse de impuritate, absorbția excitonică ș.a. [74,80,82].

§5.2 Spectrele de transmisie și de absorbție

Prezentăm în acest paragraf unele spectre reprezentative de transmisie și absorbție pentru straturile subțiri de ZnO studiate.

Din analiza limitei inferioare a spectrului de transmisie se pot obține unele informații referitoare la structura straturilor studiate. Dacă, la temperatura camerei, spectrul de transmisie dinspre lungimi de undă mici este abrupt, compusul semiconductor nu prezintă abateri de la stoichiometrie și concentrația defectelor structurale este mică.

În cele ce urmează, pentru o serie de eșantioane s-au trasat câte trei spectre [102,106,108]:

1. Un spectru reprezentând dependența coeficientului de transmisie (exprimat în procente) de lungimea de undă (în nm) a radiației incidente normală la strat. Coeficientul de transmisie optică a fost calculat ținând seama de coeficientul de transmisie al sistemului sticlă-strat și de coeficientul de transmisie al suportului fără strat (v. §2.10)

2. Pentru calculul coeficientului de absorbție a fost utilizată relația [74,75]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R_l)^2}{T_l} \quad (5.2)$$

unde d este grosimea stratului iar R_l și T_l sunt coeficienții de reflexie, respectiv de transmisie, care corespund unei lungimi de undă λ (sau unei energii $h\nu$ a fotonilor incidenti). S-a reprezentat grafic dependența $\alpha=f(h\nu)$.

3. În ceea ce privește dependența coeficientului de absorbție de energia fotonilor incidenti în domeniul marginii benzii de absorbție fundamentale, se iau în considerare tranzițiile directe bandă-bandă permise, care respectă relația Tauc [4,5,74,153].

În Fig.5.2 sunt indicate spectrele de transmisie pentru un eșantion supus tratamentului termic, ulterior fiind menținut la o temperatură de 700 K, diferite intervale de timp (10 min., 15 min. și 20 min.). Dependențele $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ pentru aceeași probă sunt prezentate în Fig.5.4 [132,139,140].

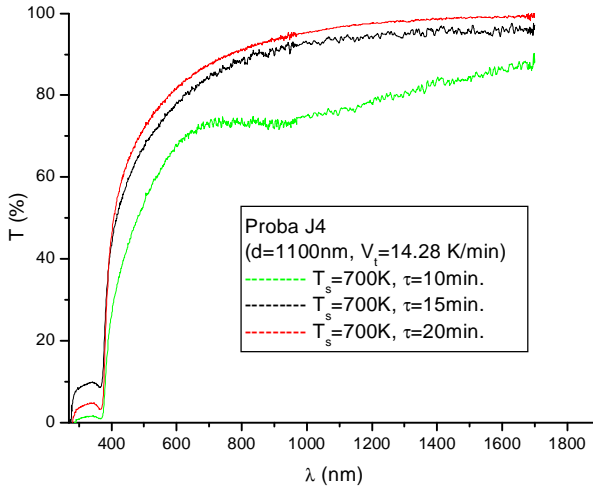


Fig.5.2 Spectrul de transmisie al unei probe, în urma tratamentului termic.

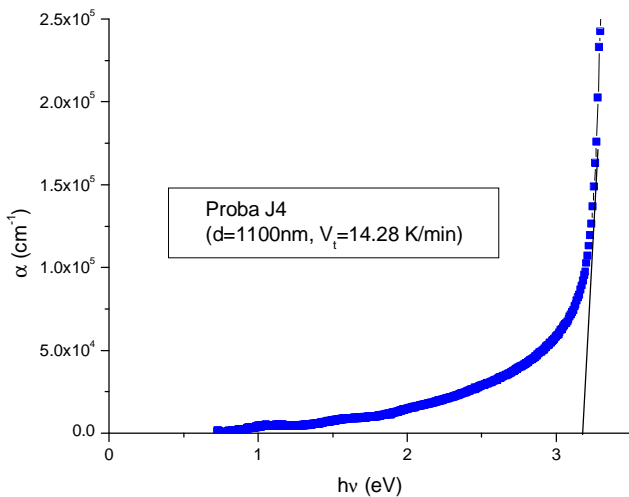


Fig.5.3 Dependența $\alpha=f(h\nu)$ pentru eșantionul studiat.

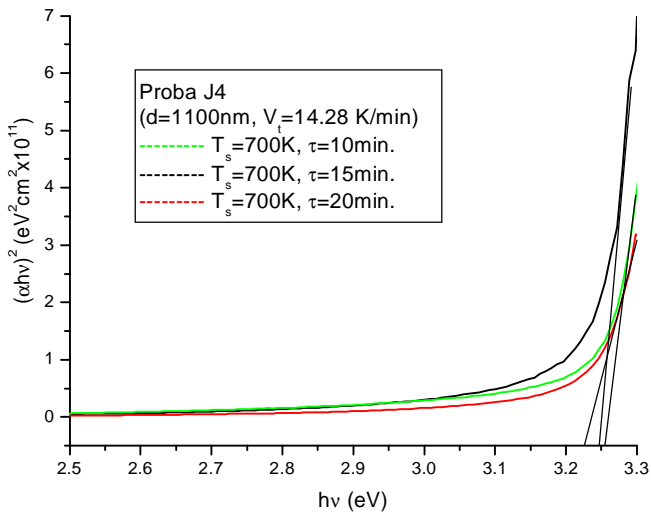


Fig.5.4 Dependența $(\alpha \cdot h\nu)^2=f(h\nu)$ pentru o probă supusă tratamentului termic.

Se poate observa că, odată cu creșterea duratei tratamentului termic la temperatura de 700 K, marginea spectrului de transmisie devine mai abruptă, ceea ce indică realizarea unei stoichiometrie corecte și scăderea concentrației de defecte structurale (probabil vacanțe de oxigen și atomi interstițiali de zinc).

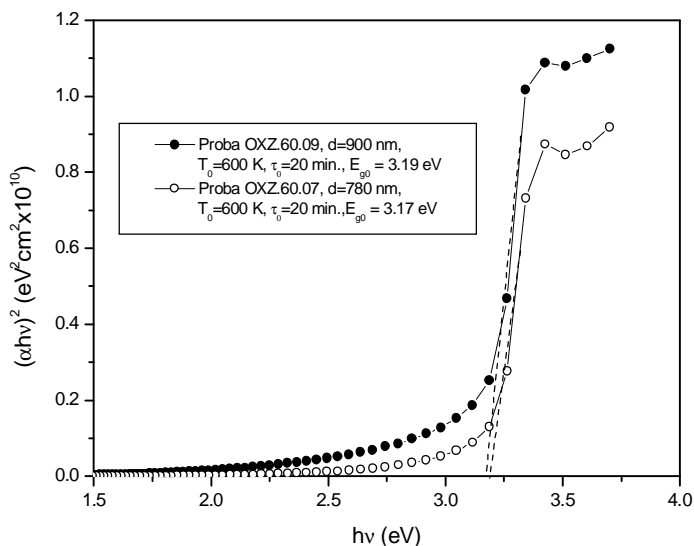


Fig.5.8 Dependența $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ pentru două probe studiate.

§5.3 Spectre de absorbție la temperaturi joase

Am efectuat un studiu sistematic al fenomenului de absorbție al straturilor de ZnO în domeniul temperaturilor joase. Cristalitele aveau o puternică orientare cu planele (002) paralele cu suprafața suportului (Fig.5.9)

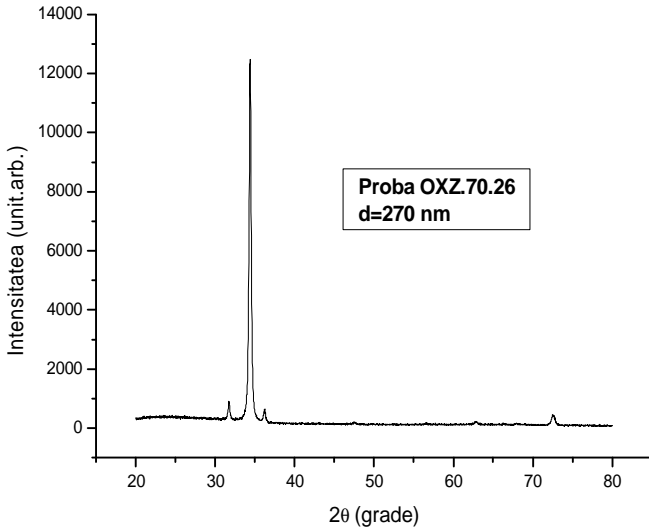


Fig.5.9 Difractograma probei OXZ.70.26 (ZnO).

Probele au fost obținute prin metoda oxidării termice a straturilor subțiri de zinc. Temperatura de oxidare a fost de 550°C iar timpul de oxidare a fost de 120 minute. Grosimea stratului era $d=270$ nm.

Coeficientul de absorbție a fost determinat la temperaturile de 78 K și 293 K, utilizând relația

$$a = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{\left[(1-R)^4 + 4 + 2R^2 \right]^{1/2} + (1-R)^2}{2T} \right] \quad (5.6)$$

unde R și T sunt coeficienții de reflexie și transmisie.

Pentru măsurători la temperaturi de 78 K, eșantioanele erau introduse într-un criostat cu ferestre de cuarț, care era plasat într-o atmosferă cu vapori de azot [103,104,141].

Spectrele tipice de absorbție la 78 K și 293 K sunt reprezentate în Fig.5.10 și 5.11. La temperatura de 78 K are loc absorbția cu formarea de excitoni. După cum se știe, tranziția unui electron din banda de valență în banda de conducție este echivalentă cu ionizarea unui atom al cristalului semiconductor. Acest proces are loc dacă se transmite atomului o energie cel puțin egală cu lărgimea benzii interzise. Dacă energia comunicată atomului

este mai mică decât lărgimea benzii interzise, electronul rămâne legat de atom, acesta din urmă fiind într-o stare excitată. Acestor stări excitate le corespund nivele energetice în banda interzisă, în apropierea benzii de conducție.

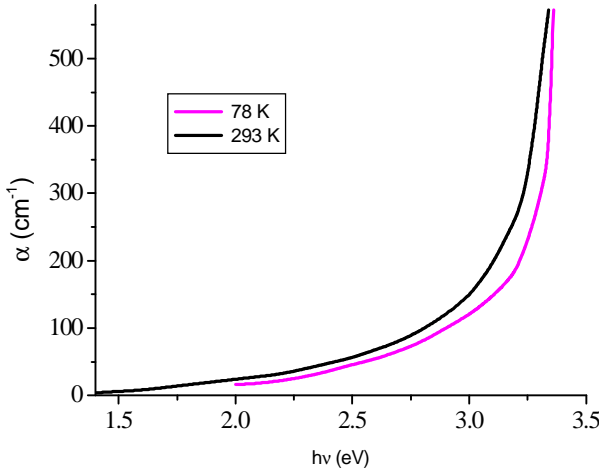


Fig.5.10 Spectrele de absorbție ale unui strat subțire de ZnO la temperatura de 293 K și 78 K.

Astfel de stări excitate poartă denumirea de excitoni [58,74,75,142]. Energia de excitație se poate transmite de la un atom la altul, proces echivalent cu o mișcare a atomului excitat prin cristal.

Sucesiunea nivelelor energetice ale excitonului este asemănătoare cu nivelele de impurități sau cu cele ale unui atom hidrogenoid, adică putem scrie [58,142]:

$$E_n^{ex} = -\frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (5.7)$$

unde $n=1,2,3,\dots$, iar m_r este masa redusă a sistemului electron-gol. Aceasta se poate determina din relația:

$$m_r = \frac{m_e \cdot m_g}{m_e + m_g} \quad (5.8)$$

m_e și m_g fiind masele efective ale electronilor și golurilor, ϵ – permitivitatea iar \hbar – constanta lui Planck.

Relația (5.7) mai poate fi scrisă sub forma [58,75]

$$E_n^{ex} = \frac{13,5}{e^2} \cdot \left(\frac{m_r}{m_0} \right) \quad (\text{în eV}) \quad (5.9)$$

m_0 fiind masa de repaus a electronului.

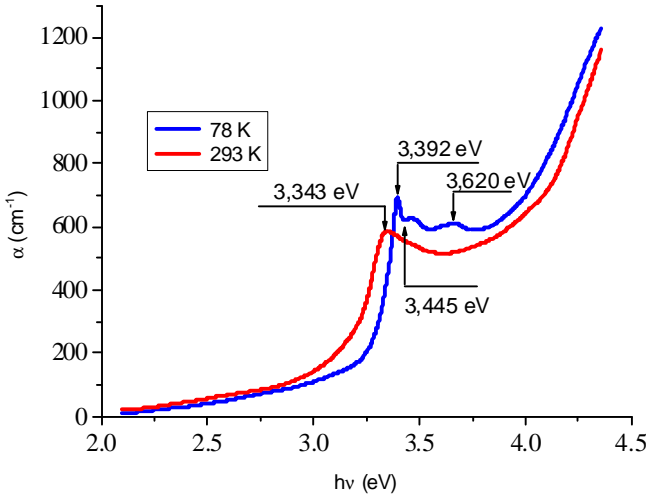


Fig.5.11 Spectrele de absorbție ale unui strat subțire de ZnO la temperatura de 293 K și 78 K.

Spectrele de absorbție ale stratului la temperatura de 293 K conduc la o valoare a benzii de absorbție de 3,343 eV, iar la temperatura de 78 K acest maxim se deplasează spre domeniul energiilor mari și se transformă în 3 benzi care corespund energiilor de 3,392 eV, 3,445 eV și 3,620 eV [102,104,106].

Benzile de energie $h\nu_1=3,392$ eV și $h\nu_2=3,445$ eV corespund excitonului de rază mare în stările $n=1$ și $n=2$. Putem determina lărgimea benzii interzise ca fiind $E_g=3,459$ eV la $T=78$ K. Energia de legătură excitonică este egală cu 67 meV.

Pentru $h\nu < E_g$, dependența coeficientului de absorbție de energia fotonilor incidenti poate fi descrisă de legea exponențială (ecuația lui Urbach) [56,147,148]

$$a = a_0 \exp\left[-\frac{s_0(hn - hn_0)}{kT}\right] \quad (5.13)$$

unde a_0 , σ_0 și hn_0 sunt parametri care nu depind de temperatură iar k este constanta lui Boltzmann.

Dacă logaritmăm (5.13), obținem

$$\ln a = \ln a_0 + (s_0 hn_0 - s_0 hn) \frac{1}{kT} \quad (5.14)$$

sau mai putem scrie

$$\ln a = \left(\ln a_0 + \frac{s_0 hn_0}{kT}\right) - s_0 hn \frac{1}{kT} \quad (5.15)$$

Reprezentând grafic dependența $\ln a = f(h\nu)$ în acest domeniu (Fig.5.12), obținem o dreaptă cu panta (σ_0/kT) , de unde putem determina valorile pentru σ_0 de $5,20 \cdot 10^{-3}$ și $1,55 \cdot 10^{-3}$.

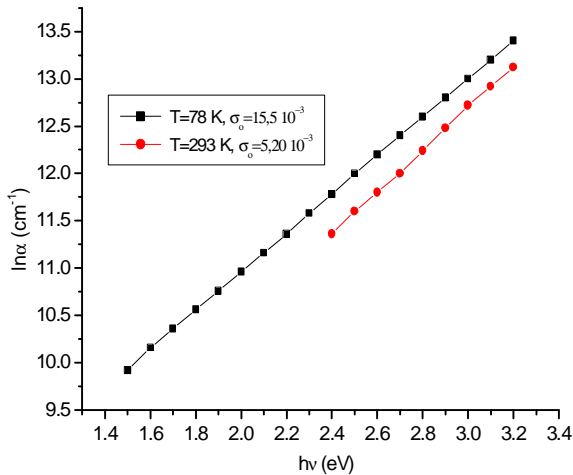


Fig.5.12 Spectrele de absorbție ale unui strat subțire de ZnO la temperatura de 293 K și 78 K.

După cum rezultă din modelul tranzițiilor directe bandă-bandă cu formare de excitoni, trebuie să existe o margine abruptă din partea lungimilor

de undă mari (frecvență mică) a benzii fundamentale de absorbție, determinată de tranziția din banda de valență pe nivelul excitonic cu $n=1$. Această margine prezintă o variație mai puțin abruptă în regiunea $h\nu < E_g$. Se presupune că banda se formează cu participarea fononilor, care interacționează cu excitonii.

În cazul tranzițiilor bandă-bandă, ținând seama și de interacțiunea fononi-excitoni, coeficientul de absorbție poate fi descris de ecuația lui Urbach, așa cum am arătat anterior. În formula (5.13), energia $h\nu_0 = E_0$ corespunde maximului benzii de absorbție excitonică, iar α_0 ia valori între 1 și 3. α_0 coincide cu valoarea coeficientului de absorbție corespunzătoare maximului benzii excitonice.

§5.4 Spectrele de reflexie în IR

În domeniul absorbției slabe ($n^2 \gg k^2$) dependența spectrală a indicelui de refracție n se poate exprima prin relația [75,143,144]

$$n^2 \approx e_\infty \left(1 - \frac{w_p^2}{w^2} \right) \quad (5.16)$$

unde e_∞ este permitivitatea absolută a semiconductorului la frecvență foarte mare ($I \rightarrow 0$) a radiației incidente; w_p , frecvența plasmonică; w , frecvența radiației incidente.

Coeficientul de reflexie $R(w)$ pentru incidență normală și $n^2 \gg k^2$, se poate scrie sub forma [57]

$$R(w) \approx \frac{[n(w) - 1]^2}{[n(w) + 1]^2} \quad (5.17)$$

Din (5.17), deducem

$$\frac{n-1}{n+1} = \sqrt{R} \text{ sau } n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (5.18)$$

S-a constatat experimental [102,105,143,144] că în domeniul lungimilor de undă $\lambda = 1,5-3,3 \mu\text{m}$, dependența $R = R(\lambda)$ este liniară. Pentru a

determina constanta dielectrică ϵ_∞ am extrapolat dependența $R=R(\lambda)$ la $\lambda \rightarrow 0$ și am determinat mărimea coeficientului de reflexie pentru $\lambda=0$ ($R(0)=0,245$).

Introducând în expresia (5.18) valoarea $R(0)=0,245$, obținem $n_\infty=2,92$ și corespunzător $\epsilon_\infty=8,54$ ($n^2=\epsilon_r$).

Din (5.16) și (5.17) se poate deduce frecvența corespunzătoare valorii minime a coeficientului de reflexie R

$$W_{\min} \approx W_p \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty - 1}} \quad (5.19)$$

unde $w_{\min}=2\pi ck_{\min}$, iar k_{\min} reprezintă numărul de undă pentru care $R(k)$ ia valoarea minimă, iar w_p se poate scrie sub forma [97]

$$w_p^2 = \frac{N_0 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_e} \quad (5.20)$$

unde N_0 este concentrația purtătorilor de sarcină liberi la $T=300$ K; m_e , masa efectivă scalară a electronilor în cazul straturilor subțiri de ZnO.

Folosind relația (5.20) și datele experimentale obținute: $N_0=2,54 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} (pe baza măsurătorilor de efect Hall), $n_{\min}=2800$ cm^{-1} , $\epsilon_r=8,54$, obținem pentru masa efectivă a electronilor în straturile de ZnO, valoarea $m_e=0,27 \cdot m_0$.

Acest rezultat este în bună concordanță cu valoarea masei efective a electronilor determinate prin măsurători independente și prezentate în literatură.

§5.5 Realizarea unor module fotovoltaice pe baza straturilor de ZnO

Efectele fotovoltaice, care stau la baza construcției celulelor solare sunt deosebit de intens abordate în ultimele decenii [47,74].

Am studiat mecanismele de generare/recombinare și de transport ale purtătorilor de sarcină de neechilibru în heterojoncțiunile ZnO/In₂O₃/InSe: Cd. De asemenea, am analizat caracteristicile curent-tensiune și caracteristicile spectrale ale fotocurentului de scurt-circuit [5,24,74].

Cristalele de selenură de indiu (InSe), preparate prin metoda Bridgman, au fost dopate cu Cd, pentru a le conferi o conducție de tip p . Straturile de ZnO și In₂O₃ au fost obținute prin oxidarea în aer a straturilor metalice de zinc și indium, depuse prin evaporare termică în vid. Straturile de ZnO au fost dopate cu Al (1,5 at%).

În ceea ce privește rezultatele obținute recent [147] de către un colectiv din care fac parte, menționăm:

- Marginea benzii de absorbție a InSe este determinată de tranziții indirecte cu participarea excitonilor;
- Caracteristicile spectrale ale fotocurentului prezintă un maxim pentru $h\nu=1,5$ eV;
- Lungimea de difuzie pentru InSe este cuprinsă între 0,9 μm și 1,8 μm ;
- Am discutat caracteristicile curent-tensiune pentru ZnO:Al/In₂O₃/p-InSe: Cd [147].

Aceste rezultate sunt de mare interes și îi recomandăm continuarea cercetărilor în vederea creșterii randamentului de conversie a acestor sisteme.

§5.7 Fotoluminescența straturilor subțiri de ZnO

Purtătorii de sarcină captați pe nivelele energetice de capcane adânci, pot fi eliberați prin excitare optică. În majoritatea semiconductorilor, distanța de la marginile benzilor la nivelele de captură nu depășește 1,5 eV. În acest caz, excitarea poate fi făcută cu radiație infraroșie. După eliberarea purtătorilor, aceștia pot efectua tranziții radiative, cu emisia unor fotoni cu energii $h\nu > E_t$, E_t fiind energia stărilor de captură (a capcanelor).

Dacă cristalul se găsește la temperaturi joase, prin eliberarea purtătorilor ia naștere un fenomen de luminescență, produs de acțiunea radiației IR. Spectrele de luminescență permit evaluarea pozițiilor capcanelor.

Am studiat dependența spectrală a fotoluminescenței pentru straturile de ZnO, la temperaturile de 78 K și 293 K. Eșantioanele erau prevăzute cu electrozi din aur. În Fig.5.13 sunt prezentate aceste spectre.

După cum se poate observa, spectrul la temperatura de 293 K posedă un maxim la 3,28 eV (a) și o bandă formată din patru sub-benzi, având maxime la 2,47 eV, 2,35 eV, 2,75 eV și 2,10 eV. Se poate presupune că banda (a) se obține prin recombinarea radiativă a excitonilor, cu emisia unor fononi cu energia de 60 meV. Acest proces este determinat de deplasarea benzii (a) cu 60 meV spre energii mici în comparație cu maximumul respectiv din spectrul de absorbție.

Banda corespunzătoare energiei de 2,47 eV este datorată recombinării gurilor din banda de valență cu electronii de pe nivelul energetic care corespunde vacanțelor de oxigen ionizat. Banda de la 2,75 eV este determinată

de recombinarea radiativă a electronilor de pe nivelele donoare puțin adânci cu gurile din banda de valență.

La temperatura $T=78$ K, structura spectrului de fotoluminescență se păstrează. Acesta prezintă un maxim la 2,28 eV determinat de prezența unor nivele de impurități și o bandă la 2,10 eV datorată recombinației electronilor din banda de conducție cu gurile care ocupă nivelele energetice introduse de

vacanțele de oxigen dublu ionizate. Benzile situate la 3,364 eV și 3,338 eV apar în urma dispariției excitonilor liberi, care se găsesc în starea $n=1$, cu emisia unor fononi optici.

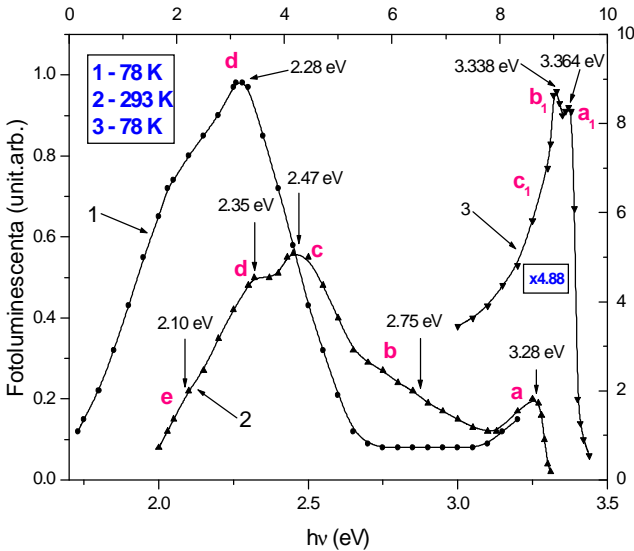


Fig.5.13 Spectrele de fotoluminescență pentru un strat de ZnO, depus pe suport de SiO₂.

Pentru a se stabili natura benzii de la 3,364 eV, s-a analizat dependența de temperatură a intensității acestui maxim. Se găsește că maximul se datorește anihilării excitonilor localizați pe nivelele vacanțelor de oxigen [141].

§5.8 Influența dopării cu stibiu asupra proprietăților straturilor subțiri de ZnO

Elementele din grupa a V-a a Sistemului periodic (P, As și Sb) au proprietăți semiconductoare în straturi subțiri [9]. Dacă se consideră că legătura chimică a ZnO are atât o componentă covalentă cât și una ionică, atunci zincul, care face parte din grupa a doua, primește doi electroni de la atomul de oxigen și devine ion bivalent negativ, iar atomul de oxigen devine ion bivalent pozitiv. În această stare, cei doi ioni au câte patru electroni pe pătura exterioară, pe care și-i pun în comun ca în structura diamantului [9,16,17,154]. În acest caz, atomii de Sb ar putea să înlocuiască pe oricare dintre cei doi ioni (de Zn sau O), comportându-se ca o impuritate donoare.

Straturile subțiri de Sb, obținute prin evaporare termică în vid, au o structură amorfă. Evaporarea stibiului de face sub formă de molecule Sb_4 , temperatura de topire fiind $630^{\circ}C$. Stibiul are o singură fază cristalină (în sistemul romboedric) și mai multe faze amorfă.

Au fost depuse și unele straturi cu amestec de Zn și Sb_2O_3 . Se constată că se obține o importantă fază amorfă imediat după depunere (Fig.5.14). Dacă proba este supusă tratamentului termic, se obține un peak caracteristic ZnO pentru planele (002) și mai multe peak-uri caracteristice Sb_2O_3 cubic (Fig.5.15).

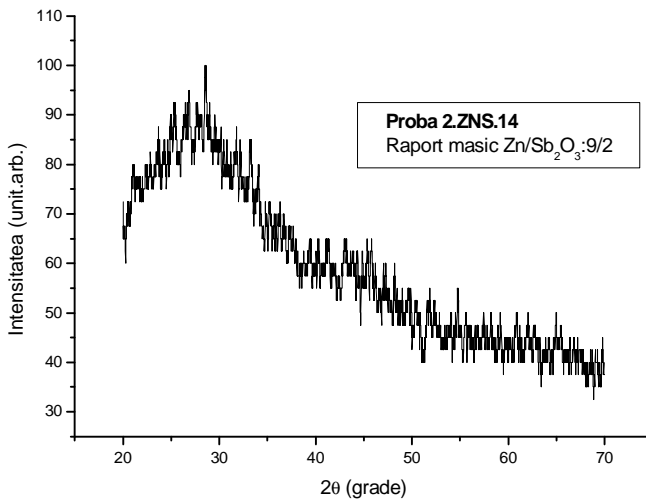


Fig.5.14 Difractograma probei 2.ZNS.14 (strat subțire de Zn și Sb₂O₃), imediat după depunere, fără tratament termic.

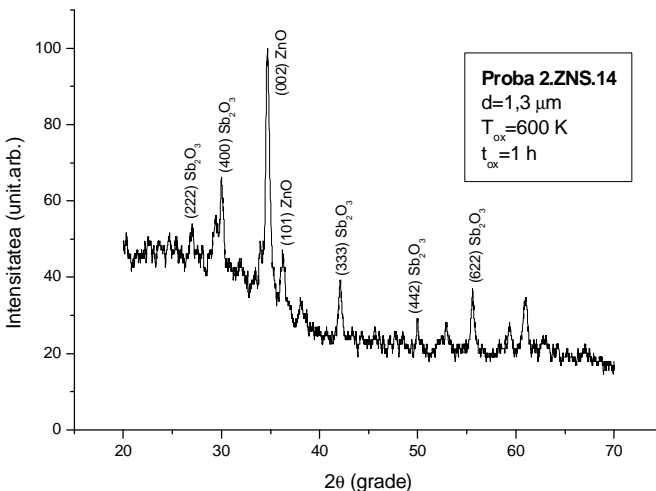


Fig.5.15 Difractograma probei 2.ZNS.14 (strat subțire de Zn și Sb₂O₃), după efectuarea unui tratament termic.

La sistemele Zn/Sb și Zn/Sb₂O₃ a fost studiată structura, eșantioanele fiind supuse unor tratamente termice similare cu cele efectuate pentru straturile de Zn. Se poate presupune că Sb₂O₃ cristalizează și nu are o orientare preferențială a cristalitelor (există foarte multe peak-uri caracteristice Sb₂O₃ cubic), iar cristalitele de ZnO au o orientare cu planul (002) paralel cu suportul.

Referitor la proprietățile electrice, se observă o scădere a conductivității electrice, însă dependența de temperatură este exponențială.

În difractogramele obținute nu au fost puse în evidență peak-uri caracteristice unor cristalite de Sb. Prin urmare, sunt două posibilități de depunere a Sb: fie atomii de Sb (care se comportă ca impurități de înlocuire în cristalitele de zinc) difuzează în cristalitele de Zn, fie formează un strat continuu amorf ("ciment amorf") în care sunt plasate cristalitele de zinc. În primul caz se modifică dimensiunile celulei elementare hexagonale a zincului, întrucât cele două elemente, Zn și Sb, au raze atomice diferite.

Mai departe, noi am supus stratul de Zn/Sb unui proces de oxidare, obținând în final straturi de ZnO. Însă, probabil, condițiile folosite pentru oxidarea straturilor de Zn nu asigură oxidarea completă a Sb₂O₃, acesta putându-se evapora direct (§1.6). Noi nu ne-am propus să întreprindem astfel de cercetări care au fost efectuate deja pentru unii oxizi (CdO/Sb₂O₃) [31], pentru care sunt necesare temperaturi mai ridicate ($\approx 800^{\circ}\text{C}$). Doparea cu Sb duce la scăderea concentrației electronilor și, prin urmare, a conductivității electrice.

Dacă oxidarea straturilor de Zn/Sb are loc la temperaturi mai mari ($T=700-800\text{ K}$), în difractogramele de radiații X se constată prezența cristalitelor de Sb₂O₃ care dau peak-uri caracteristice. Se poate presupune că atomii de Sb s-au deplasat la suprafața cristalitelor și au fost oxidate, formând microcristalite [19,94].

În Fig.5.16 și 5.17 sunt prezentate două difractograme pentru straturile de Zn/Sb și ZnO/Sb₂O₃.

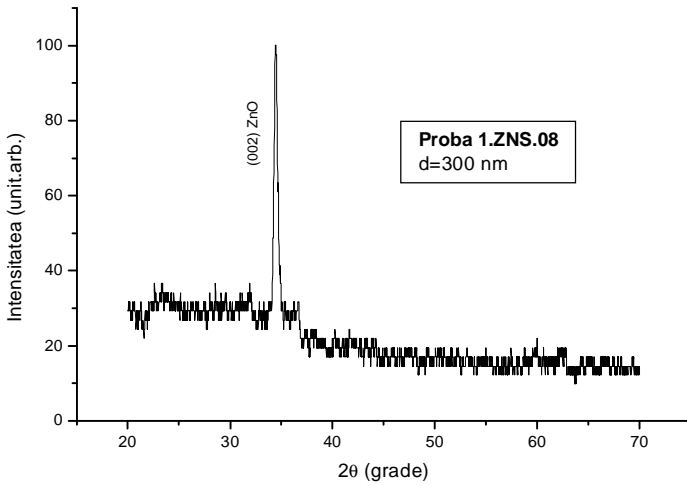


Fig.5.16 Difractograma probei 1.ZNS.08 (strat subțire de Zn/Sb).

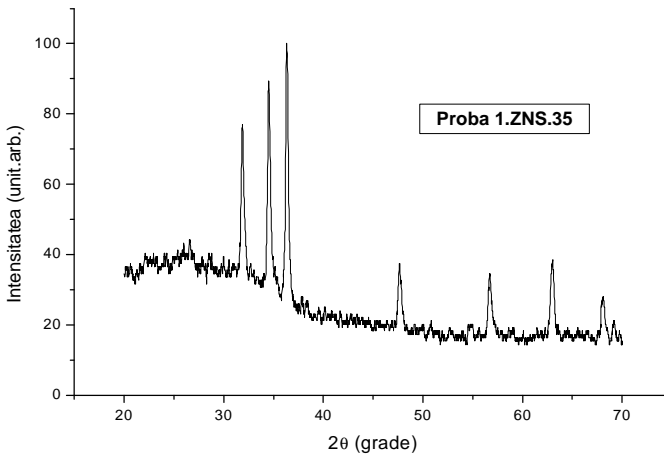


Fig.5.17 Difractograma probei 1.ZNS.35 (strat subțire de ZnO/Sb₂O₃).

Prin analiza XPS s-a stabilit prezența Sb neoxidat în straturile de Zn, fapt care nu a fost pus în evidență de către difractograme. Caracteristicile eșantioanelor sunt prezentate în Tabelul 5.1. În Fig.5.18 și 5.19 sunt indicate două spectre XPS pentru straturile de Zn dopate cu Sb. Se observă prezența în structurile respective a stibiului în fază amorfă.

Tabelul 5.1 Condiții de preparare a straturilor subțiri de ZnO:Sb.

| Eșantion | d (nm) | Raport masic Zn/Sb | T_{ox} (K) | t_{ox} (min) |
|----------|----------|--------------------|--------------|----------------|
| 7.ZNS.07 | 700 | 8/1 | 625 | 20 |
| 8.ZNS.08 | 800 | 8/2 | 625 | 30 |

d – grosimea straturilor, T_{ox} – temperatura de oxidare, t_{ox} – timpul de oxidare.

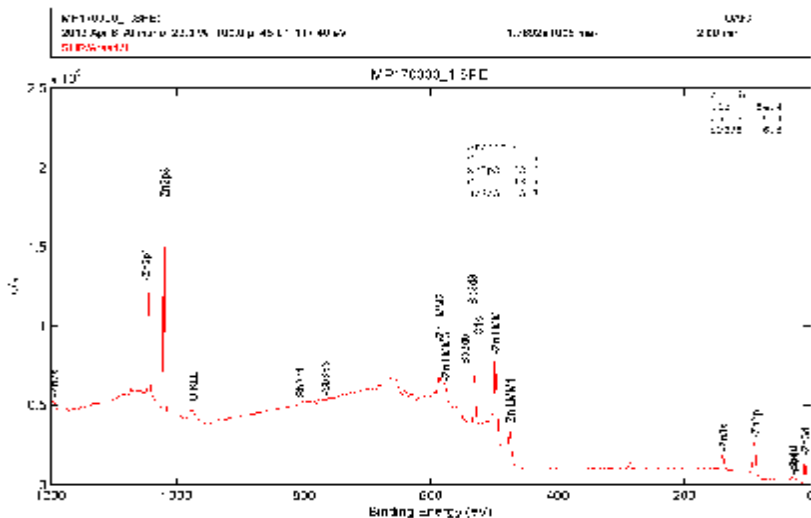
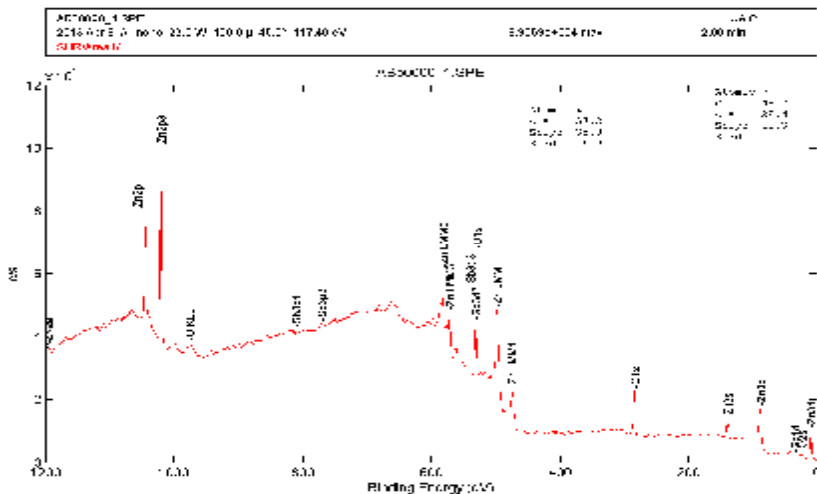


Fig.5.18 Spectrul XPS pentru eșantionul 7.ZNS.07 (strat de Zn dopat cu Sb).



Straturile de Zn/Sb depuse în condițiile menționate au fost oxidate prin procedeul utilizat la straturile de Zn (temperatura de oxidare $T_{ox}=600$ K și timpul de oxidare $t_{ox}=1$ h). Din difractogramele obținute s-a constatat că straturile nu conțin Sb_2O_3 . În schimb, straturile au și microcristalite de Zn neoxidate. Se poate presupune că stibiul amorf prezent în strat, așa cum se poate constata din spectrele XPS, “împiedică” oxidarea zincului. Este posibil ca, la temperatura de oxidare utilizată, Sb să nu se oxideze dar să împiedice difuzarea oxigenului la cristalitele de Zn (mai ales în porțiunile mai apropiate de suport). Fig.5.20 redă o difractogramă reprezentativă în acest sens.

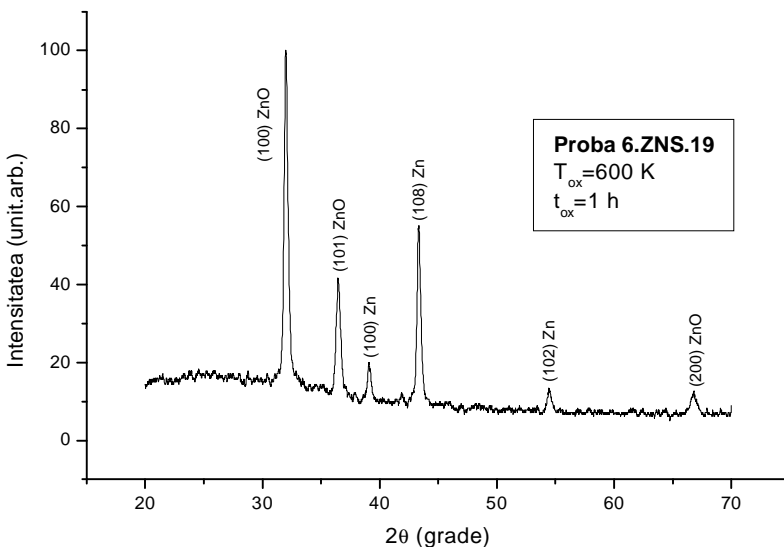


Fig.5.20 Difractograma probei 6.ZNS.19 (strat subțire de ZnO/Sb₂O₃).

În ceea ce privește proprietățile optice, s-au remarcat unele modificări ale spectrelor de transmisie. Coeficientul de transmisie rămâne ridicat, fiind peste 80% în domeniul spectral 900-1500 nm. La o valoare mai mare a raportului Zn/Sb se observă o variație abruptă a marginii benzii de transmisie, ceea ce indică o compoziție stoichiometrică corectă a ZnO și o concentrație mică de defecte structurale în cristalitele de ZnO.

În Fig.5.21 și 5.22 sunt prezentate spectrele de transmisie pentru două eșantioane studiate.

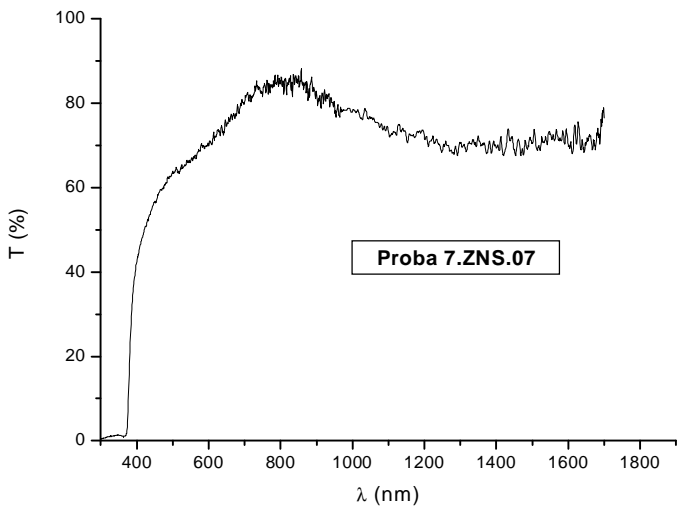


Fig.5.21 Spectrul de transmisie al probei 7.ZNS.07.

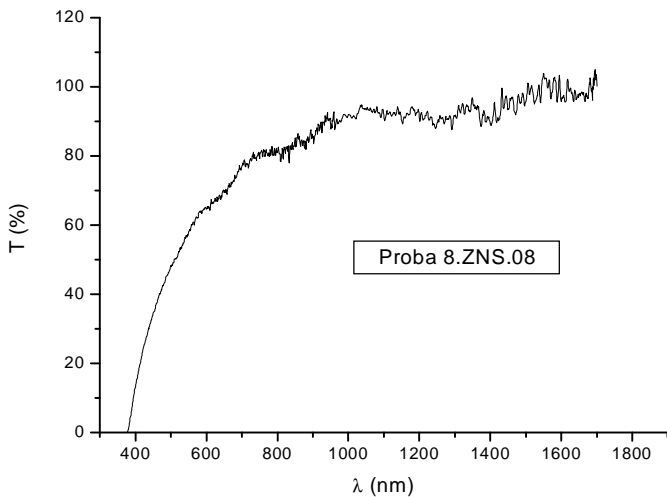


Fig.5.22 Spectrul de transmisie al probei 8.ZNS.08.

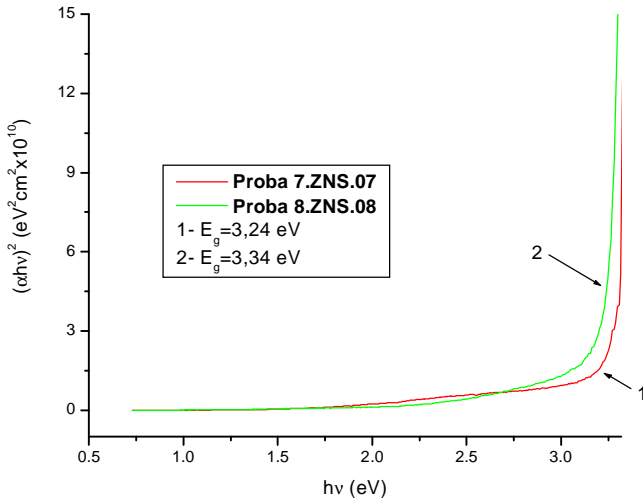


Fig.5.23 Dependența $(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele studiate.

CONCLUZII

1. Am preparat straturi de oxid de zinc nedopate, respectiv dopate cu Sb și Al. Procesul s-a realizat prin oxidare termică în atmosferă deschisă a unor straturi subțiri de Zn, Zn-Sb sau Zn-Al, depuse în prealabil prin evaporare termică în vid.
De asemenea, am preparat straturi subțiri de ZnO prin pulverizare catodică în configurație magnetron, în amestec de argon și oxigen ca gaz de lucru, și o țintă - disc de zinc.
Depunerile straturilor s-au efectuat pe suporti de sticlă, exceptând straturile incluse în formarea unor heterojoncțiuni, caz în care s-au folosit monocristale de GaSe sau InSe.
2. Dacă analizăm cele două metode de preparare a straturilor subțiri, putem menționa următoarele aspecte: (a) în ambele cazuri se folosesc instalații de vid, însă, în cazul pulverizării catodice sunt necesare dispozitive suplimentare, specifice fenomenului de pulverizare (catodul, dispozitive de introducere a gazului în incintă și de măsurare a presiunii acestuia, o sursă de tensiune). Din acest punct de vedere, cu prima metodă prepararea se face cu un preț de cost mai scăzut; (b) în cazul oxidării termice există mai multe posibilități de a "intervenii" în procesul de preparare, adică se pot stabili parametrii de depunere și condițiile de oxidare ulterioară; (c) prin pulverizare se obțin straturi mai omogene, însă rata de depunere este relativ mică (0,3-9,0 μm/h) în cazul instalației folosite; (d) în ambele cazuri sunt necesare tratamente termice după depunere, pentru a stabili structura straturilor și a oxida atomii de Zn rămași neoxidați.
3. Structura și morfologia straturilor au fost studiate prin difracția de radiații X (XRD), respectiv cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM). Evaluarea compoziției s-a efectuat prin studiul spectrelor XPS. Investigațiile au arătat că straturile subțiri de ZnO, preparate prin cele două metode, sunt policristaline și au o structură de tip würtzit.
Straturile de ZnO cu grosimi $d < 1000$ nm au cristalitele orientate preferențial cu planele (002) paralele cu suprafața suportului. La grosimi mai mari se constată și prezența cristalitelor cu alte orientări ((100), (101), (110), (103)).
Parametrii celulei elementare (hexagonale) a ZnO, determinați pe baza difractogramelor de radiații X, au valorile: $a = 3,231 \text{ \AA}$ - $3,266 \text{ \AA}$ și

$c=5,182 \text{ \AA}$ - $5,217 \text{ \AA}$. Acestea sunt foarte apropiate de valorile standard: $a_0=3,2490 \text{ \AA}$ și $c_0=5,2066 \text{ \AA}$.

4. Pentru un număr mare de straturi subțiri de ZnO am determinat o serie de parametri de structură: coeficientul de texturare, stressul mecanic, energia legăturilor Zn-O. Valorile găsite au fost discutate în funcție de grosimea straturilor și condițiile de preparare.

Dimensiunile cristalitelor, calculate cu relația Debye-Scherrer, aveau valori cuprinse între 20 nm și 38 nm.

Imaginile AFM pot confirma faptul că straturile de ZnO sunt policristaline și au o distribuție uniformă a cristalitelor.

5. Am arătat că un tratament termic, constând în cicluri de încălziri și răcirii succesive, în intervalul de temperatură 300-600 K, stabilizează structura straturilor, iar dependența de temperatură a conductivității electrice devine reversibilă.

Dependența de temperatură a conductivității electrice, măsurată prin utilizarea celulelor de tip suprafață, cu electrozi de aluminiu, este exponențială. Graficele $\ln\sigma=f(10^3/T)$ prezintă o porțiune cu pantă mică (0,1-0,3 eV) în domeniul temperaturilor mai mici de 400 K și o porțiune cu pantă mai mare (1,0-2,0 eV) în domeniul temperaturilor mai mari de 450 K.

6. Am explicat mecanismul conducției electrice în cazul eșantioanelor depuse, pe baza modelului Seto. Aplicând acest model am determinat, prin studiul dependențelor $\ln\sigma=f(10^3/T)$, concentrația stărilor de captură ($N_t=1,5\cdot 10^{13}$ - $1,2\cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) și energia stărilor respective ($E_t=0,3$ - $0,5 \text{ eV}$).

Aplicând modelul Mayadas-Shatzkes am stabilit că împrăștierea purtătorilor pe limitele cristalitelor determină o scădere a conductivității cu 2-3 ordine de mărime.

Am constatat că straturile subțiri de ZnO dopate cu Sb au o structură de tip würtzit. Stibiul este prezent în fază amorfă și determină o scădere a conductivității electrice și a coeficientului de transmisie în domeniul vizibil.

7. În domeniul vizibil (400 nm-700 nm) coeficientul de transmisie al eșantioanelor investigate variază între 70% și 90%. Straturile dopate au coeficientul de transmisie mai mic. Am trasat spectrele de absorbție ale eșantioanelor pe baza spectrelor de transmisie. Presupunând existența tranzițiilor bandă-bandă directe, au fost determinate valorile benzii interzise ca fiind cuprinse între 3,08 eV și 3,30 eV.

Pentru energii ale fotonilor incidenti $h\nu < E_g$ am găsit o dependență exponențială a coeficientului de absorbție, conform legii Ulbrach.

8. Am studiat fenomenul de fotoluminescență pentru temperaturile de 78 K și 293 K. Spectrele de fotoluminescență ne-au permis evaluarea pozițiilor capcanelor.

Am analizat caracteristicile unor module fotovoltaice pe baza straturilor subțiri de ZnO. În acest sens, am studiat mecanismele de generare/recombinare și de transport ale purtătorilor de sarcină de neechilibru în heterojoncțiunile ZnO/In₂O₃/InSe: Cd. De asemenea, am analizat caracteristicile curent-tensiune și caracteristicile spectrale ale fotocurentului de scurt circuit. Am făcut următoarele constatări: (a) marginea benzii de absorbție a InSe este determinată de tranziții indirecte cu participarea excitonilor; (b) caracteristicile spectrale ale fotocurentului prezintă un maxim pentru $h\nu = 1,5$ eV; (c) lungimea de difuzie pentru InSe este cuprinsă între 0,9 μm și 1,8 μm .

Am trasat spectrele XPS în cazul unor eșantioane de ZnO studiate, pentru a determina gradul de oxidare al acestora. Se poate considera că, în condițiile utilizate, am obținut straturi fără abateri de la structura materialului masiv, la care se stabilește prezența unor ioni de zinc interstițiali, în exces.

BIBLIOGRAFIE

- [1] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995.
- [2] G. Harbeke (Ed.), *Polycrystalline Semiconductors: Physical Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [3] C. Jagadiste, S.Y. Pearson (Eds.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [4] L.L. Kazmerski (Ed.), *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Academic Press, New York, 1980.
- [5] K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York, 1983.
- [6] T.S. Moss, M. Balkanski (Eds.), *Handbook on Semiconductors, Optical Properties of Semiconductors*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [7] G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo, M. Dinescu, *Superlattices and Microstructures*, 42 (2007) 79-84.
- [8] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2000.
- [9] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykevich, *Electronique des Semiconducteurs*, Mir, Moscow, 1978.
- [10] S.W.K. Morgan, *Zinc and its Alloys and Compounds*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1985.
- [11] C.E. Moroșanu, *Depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri*, Ed. Tehnică, București, 1981.

- [12] C.S. Barret, F.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [13] F.C.M. Van Pol, F.R. Blom, Th.J.A. Popma, *Thin Solid Films*, 204 (1991) 349.
- [14] F.R. Blom, F.C.M. Van Pol, Th.J.A. Popma, *Thin Solid Films*, 204 (1991) 365.
- [15] B.K. Wainstein, V.M. Fridkin, V.L. Indebom, *Cristalografia modernă*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
- [16] *** *Dicționar Enciclopedic de chimie*, Vol. V., Moscova, 1963.
- [17] *** *Probleme actuale ale fizicii semiconductorilor*, Ed. Academiei RSR, București, 1970.
- [18] G.I. Rusu, G.G. Rusu, *Bazele fizicii semiconductorilor*, Vol. I, Ed. Cermi, Iași, 2005.
- [19] I. Pop, V. Niculescu, *Structura corpului solid (Metode fizice de studiu)*, Ed. Academiei RSR, București, 1974.
- [20] M. Aven, J. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North Holland Books, Amsterdam, 1966.
- [21] K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1999.
- [22] A. Waag, R. Triboulet, B.K. Meyer, V. Munoz-Sanjose, Y.S. Park (Ed.), *ZnO and Related Materials*, Elsevier, 2007.
- [23] I. Licea, *Fizica metalelor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986.
- [24] I. Spânulescu, *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, Ed. Științifică, București, 1975.
-

- [25] L.I. Maissel, R. Glang (Eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill Book, New York, 1969.
- [26] T.L. Tansley, D.F. Neeley, C.P. Foley, *Thin Solid Films*, 117 (1984) 19.
- [27] H.F. Wolf, *Semiconductors*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [28] F.M. Hossain, J. Nishi, S. Tagaki, A. Ohtomo, T. Fukumura, F. Ujioka, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [29] N. Țigău, *Crystal Research Technology*, 42 (3) (2007) 281.
- [30] N. Țigău, V. Ciupină, G. Prodan, G.I. Rusu, E. Vasile, *J. Cryst. Growth*, 269 (2004) 392.
- [31] N. Țigău, V. Ciupină, G. Prodan, G.I. Rusu, E. Vasile, *J. Cryst. Growth*, 269 (2004) 397.
- [32] C. Danțuș, G.B. Rusu, G.G. Rusu, P. Gorley, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 10 (2008) 2988.
- [33] D. Gerhsen, D. Litvinov, T. Gruber, C. Kirchner, A. Wang, *Appl. Phys. Cell.*, 81 (2002) 3972.
- [34] L. Sagalowicz, G.R. Fox, *J. Matter. Res.*, 14 (1999) 1876.
- [35] P. Erhart, K. Albe, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 201918.
- [36] H.Y. Ku, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 3391.
- [37] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 4627.
- [38] I.P. Kuzmina, V.A. Nikitenko, *Zinc oxide. Preparation and Optical Properties*, Nauka, Moscow, 1984.
- [39] B.E. Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 3770.
-

- [40] K.Pittal, P.G.Snyder, N.J.Ianna, *Thin Solid Films*, 233 (1993) 286.
- [41] K. Ellmer, G. Vollweiler, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 104.
- [42] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng. B*, 9, 103 (2003).
- [43] D.H.Zhang, D.E. Brodie, *Thin Solid Films*, 251, (1994) 151.
- [44] I.I. Rusu, *Teză de doctorat*, Universitatea „Al.I. Cuza”, Iași, 1998.
- [46] I. Vascan, *Teză de doctorat*, Universitatea „Al.I. Cuza” Iași, 1986.
- [47] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Films Solar Cells*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [48] I.I. Rusu, M. Smirnov, G.G. Rusu, A.P. Râmbu, G.I. Rusu, *International Journal of Modern Physics B*, 24 (31) (2010) 6079-6090.
- [49] S. Lindroos, M. Leskela, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2 (2000) 197.
- [50] J.M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem Soc.*, 142 (3) (1995) 764.
- [51] C.R. Tellier, A.J. Tosser, *Thin Solid Films*, 57 (1979) 163.
- [52] J.R. Sambles, *Thin Solid Films*, 106 (1983) 321.
- [53] M.L. Theye, *Phys. Rev.*, B2 (1970) 3060.
- [54] M. Smirnov, C. Baban, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, 2009.
- [55] J.L. van Heerden, R. Swanepoel, *Thin Solid Films*, 299 (2007) 72.
- [56] N.F. Mott, E.A. Devis, *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1972.
-

- [57] R.A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, 1980.
- [58] P.S. Kireev, *Fizica semiconductorilor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
- [59] P.E.Y. Flewitt, R.K. Wild, *Physical Methods for Materials Characterization*, IOP Publishing LTD, London, 1994.
- [60] D. Mardare, *Straturi subțiri policristaline și amorfe. Oxidul de titan*, Editura Politehniun, Iași, 2005.
- [61] G.I. Rusu, *Semiconductori organici*, Ed. Tehnică, București, 1980.
- [62] C. Kittel, *Introducere în Fizica Corpului Solid*, Ed. Tehnică, București.
- [63] J.J. Thomson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 11 (1401) 120.
- [64] K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 34 (1938) 100.
- [65] F.H. Sondheimer, *Phys. Rev.*, 80 (1950) 401.
- [66] J.R. Schriffer, *Phys. Rev.*, 97 (1955) 641.
- [67] M.S.P. Lucas, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 1632.
- [68] K.L. Chopra, *Thin film phenomena*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [69] M. Matsuoka, *Jp. Journ. Appl. Phys.*, 10 (6) (1971) 736.
- [70] J. Volger, *Phys. Rev.*, 9 (1950) 1023.
- [71] R.L. Petritz, *Phys. Rev.*, 104 (1956) 1508.
- [72] H. Berger, *Phys. Status Solidi*, 1 (1961) 739.
- [73] J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.*, 46 (1975) 5247.
- [74] G. Baccarani, B. Ricco, G. Spandini, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 5565.
-

- [75] Y.N. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [76] G. Heiland, E. Mollwo, F. Stockman, *Thin Solid Films*, 3 (1983) 105.
- [77] R. Swanepoel, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 16 (1983) 121.
- [78] R. Swanepoel, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 17 (1984) 896.
- [79] E. Marques, Y.B. Ramirez-Malo, P. Villares, R. Jimerez-Garay, R. Swanepoel, *Thin Solid Films*, 254 (1995) 83.
- [80] I.I. Uhanov, *Optical Properties of Semiconductors*, Science, Moscow, 1977.
- [81] I. Spânulescu, *Celule solare*, Ed. Enciclopedică și Enciclopedică, București, 1983.
- [82] C. Baban, G.G. Rusu, I.I. Nicolaescu, G.I. Rusu, *J. Phys. Condens. Mater.* 12 (2000) 7687.
- [83] M.E. Popa, G.I. Rusu, *Phys. Low. Dim. Struct.*, 718 (2003) 43.
- [84] L.V. Pavlov, *Metode de măsurarea parametrilor materialelor semiconductoare*, Moscova, 1987.
- [85] D. Sîrbu, A.P. Râmbu, G.I. Rusu, *Mat. Sci. Engin. B*, 176 (2011) 266.
- [86] A.P. Râmbu, D. Sîrbu, G.I. Rusu, *J. Vac. Sci. Technol. A*28 (2010) 1344.
- [87] G.G. Rusu, M. Rusu, *Solid State Commun.*, 116 (2000) 363.
- [88] C. Baban, G.I. Rusu, P. Prepelită, *J. Optoelectron. Adv. Matter.*, 7 (2005) 817.
- [89] Prospectele instalațiilor de evaporare termică în vid, UVH-70A-1, DEM3.270.003Φ și VUP.5.
-

- [90] Prospectele spectrofometrelor QPM II (Carl Zeiss, Jena) și ETA Optik Steag.
- [91] D.W. Walton, T.N. Rhodin, R. Rollins, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2695.
- [92] L. Reimer, *Scanning Electron Microscope*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1985.
- [93] C. Pumnea, I. Dina, F. Sorescu, M. Dumitru, T. Niculescu, *Tehnici speciale de analiză fizico-chimică a materialelor metalice*, Ed. Tehnică, București, 1988.
- [94] V. Pop, I. Chicina, N. Jumate, *Fizica materialelor. Metode experimentale.*, Ed. Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2001.
- [95] E.V. Kuchis, *Metode de studiu a efectului Hall*, Ed. Radio, Moscova, 1974.
- [96] G.G. Rusu, C. Baban, Mihaela Rusu, *Materiale și dispozitive Semiconductoare*, Ed. Universității „Al.I. Cuza”, Iași, 2002.
- [97] D.H. Kay, *Techniques for Electron Microscopy*, F.A. Davis Company, Philadelphia, 1965.
- [98] S.M. Lindsay, D.A. Bonnel (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy Theory, Technique and Applications*, VCH, New York, 1993.
- [99] S.M. Lindsay, D.A. Bonnel (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy Theory, Technique and Applications*, VCH, New York, 1993.
- [100] B. Schwarz (Ed.), *Ohmic Contact in Semiconductors*, Electrochem Soc., New York, 1969.
- [101] A. Segmuller, M. Murakami, *Analytical Technique for Thin Films*, Academic Press, Boston, 1998.
-

- [102] I.I. Rusu, D.I. Rusu, *On the optical properties of ZnO films prepared by dc magnetron sputtering*, 7th International Conference of Advanced Materials, Iași, Iunie 2004.
- [103] D.I. Rusu, G.G. Rusu, D. Luca, *Structural Characteristics and Optical Properties of Thermally Oxidized Zinc Films*, *Acta Phys. Polonica A*, 119(6) (2011) 850.
- [104] V. Chiricenco, M. Caraman, I.I. Rusu, C. Leontie, *J. Lumin.*, 101 (2003), 71-77.
- [105] I.I. Rusu, I. Vascan, D.I. Rusu, M. Stamate, *IR reflection of ZnO thin films*, The Third International Conference on Low Dimensional Structures and Devices, 15-17 September 1999, Antalya, Turkey (p.12).
- [106] I.I. Rusu, I.D. Bursuc, D.I. Rusu, M. Caraman, I. Vascan, *Asupra transmisiei optice în straturi subțiri de ZnO obținute prin pulverizare catodică în sistem magnetron*, Colocviul Național de Fizică, Chișinău, Rep.Moldova, 1997.
- [107] I. Evtodiev, I. Caraman, L. Leontie, D.I. Rusu, A. Dafinei, *Recombination luminescence and trap levels in undoped and Al-doped ZnO thin films on quartz and GaSe (0 0 0 1) substrates*, *Materials Research Bulletin*, 47 (3), 2012, 794-797.
- [108] D.I. Rusu, *Studiul proprietăților electrice și optice ale straturilor subțiri de ZnO – Disertație, Univ.”Al.I.Cuza” Iași*, 1999.
- [109] A. Kelly, G.W. Grove, *Crystallography and Crystal Defects*, Longmon Group Ltd., London, 1970.
- [110] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*, J. Wiley, New York, 1974.
- [111] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, 2001, 3rd Ed.
-

- [112] C. Gheorghies, *Controlul structurii fine a materialelor cu ajutorul radiațiilor X*, Ed.Tehnică, București, 1990.
- [113] G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, 65/66, 381, 1993.
- [114] S. Lee, Y.H. Im, S.H. Kim, Y.B. Hahn, *Superlattice Microstruct.*, 39 (2006).
- [115] Joint Committee for Power Diffraction Standards, Power Diffraction File (Data File 4-787).
- [116] Joint Committee for Power Diffraction Standards, Power Diffraction File (Data File 21-10).
- [117] Joint Committee for Power Diffraction Standards, Power Diffraction File (Data File 4-4831).
- [118] K. Laurent, D.P. Yu, S. Tusseau-Nenez, Y. Leprince-Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 195410.
- [118A] Joint Committee Power Diffraction Standards, Power Diffraction File (Data file no. 36-1451-ZnO).
- [119] G.G. Rusu, A.P. Râmbu, V.E. Buta, M. Drobromir, D. Luca, M. Rusu, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 314.
- [120] E. Fischer, C.J. Renken, *Phys. Rev.* 135A (1964) 482.
- [121] J. Benn, P.R. Manyon, V.K. Vaedyan, *Bull Mater Sci.* 28(5), 487 (2005).
- [122] I.I. Rusu, D.I. Rusu, *Influența tratamentului termic asupra conductivității electrice a straturilor subțiri de ZnO*, Colocviul Național de Fizica și Tehnologia Materialelor Amorse, Iași, 8-11 Iunie, 2000.
- [123] I. Rusu, D.I. Rusu, *Asupra mecanismului conducției electrice în straturi subțiri de ZnO*, Ses. Jubiliară, Univ. Bacău, p.7, Oct. 1996.
-

- [124] D.I. Rusu, I.I. Rusu, *On the thermoelectric properties of ZnO films prepared by D.C. magnetron sputtering*, MOCM 14 – Volume 2 – Romanian Technical Sciences Academy – 2008 (264).
- [125] R.B. Patil, R.K. Puri, V. Puri, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 8682.
- [126] A.P. Râmbu, D. Sîrbu, G.I. Rusu, *J. Vac. Sci. Technol.*, A28 (2010) 1344.
- [127] M. Ristova, Y. Kuo, S. Lee, *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003) 788.
- [128] J. Been, P.R. Manyon, V.K. Vaedyan, *Bull. Mater. Sci.*, 28 (2005) 487.
- [129] S.J. Pearton, D.P. Norton, I.Y. Heo, T. Steiner, *J. Vac. Sci. Technol* B22, 155504 (2004).
- [130] I. Rusu, D.I. Rusu, *Asupra mecanismului conducției electrice în straturi subțiri de ZnO*, Sesiunea Șt. Jubiliară, Univ. Bacău, p.7, Oct. 1996.
- [131] D.I. Rusu, I.I. Rusu, *The influence of heat treatment on the electrical conductivity of ZnO thin films*, Analele Științifice ale Univ. "Al.I.Cuza" Iași, Tomul XLV-XLVI s Fizica Stării Condensate, 1999-2000, p.113-118.
- [132] I.I. Rusu, D.I. Rusu, *On the electronic transport and optical Properties of polycrystalline ZnO films*, First Conference on Advances in Optical Materials, Oct.2005, Arizona, SUA.
- [133] I.I. Rusu, I.D. Bursuc, D.I. Rusu, M. Caraman, I. Vascan, *Conductivitatea electrică a straturilor subțiri de ZnO obținute prin pulverizare reactivă catodică în sistem magnetron circular*, Colocviul Național de Fizică, Chișinău, Rep.Moldova, 1997.
- [134] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H.H. Hug, *Thin Solid Films*, 458 (2004) 15.
-

- [135] T. Hanabusa, K. Kusaka, O. Sakata, *Thin Solid Films*, 459 (2004) 245.
- [136] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, *Phys. Rev.*, B1 (1970) 1382.
- [137] B.Y. Jin, H.K. Wong, J.B. Ketterson, Y. Eckstein, *Thin Solid Films*, 110 (1983) 29-30.
- [138] C.H. Seager, T.G. Gastner, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3879.
- [140] I. Caraman, M. Stamate, M. Caraman, D.I. Rusu, *The technique of measurement of modulated optical spectra*, Modelling and Optimization in the Machines building Field, 13(2) 2007, p.104-107.
- [141] I. Caraman, E. Cuculescu, M. Stamate, G. Lazăr, V. Nedeff, I. Lazăr, D.I. Rusu, *Transport Mechanism Analysis of Non-Equilibrium Charge Carrier in Heterojunctions with GaS-CdTe:Mn Thin Films*, *Thin Solid Films* 517 (2009), 2399-2402.
- [142] E.D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, 1985.
- [143] I.I. Rusu, M. Caraman, D.I. Rusu, *Reflexion in the $\hbar\omega \ll E_g$ range for ZnO reactive sputtered films in planar magnetron*, *Roumanian Journal of Physics*, 43(1-2), 153, 1998.
- [144] I. Rusu, D.I. Rusu, I. Vascan, *Optical transmission and absorbtion of ZnO thin films*, *Roumanian Journal of Physics*, 43(1-2), 589, 1998.
- [145] D.I. Rusu, I.I. Rusu, *On the thermoelectric properties of ZnO films prepared by D.C. magnetron sputtering*, MOCM 14 – Vol. 2 – Romanian Technical Sciences Academy – 2008 (264).
- [146] M. Stamate, G. Lazar, V. Nedeff, I. Lazar, I. Caraman, I. Rusu, D.I. Rusu, *The influence of Reactive Gaseous Flow Rate and Composition on the Optical Properties of TiO₂ Thin Films Deposited by DC Magnetron*, *Acta Physica Polonica A*, Vol. XXX, 2008.
-

- [147] F. Urbach, *Phys. Rev.*, 92 (1953), 1324.
- [147A] E. Cuculescu, I. Evtodiev, I. Caraman, L. Leontie, V. Nedeff, D.I. Rusu, *Transport and generation-recombination mechanism of nonequilibrium charge carriers in ZnO/In₂O₃/InSe:Cd heterojunctions*, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7356–7359.
- [148] T.H. Keil, *Phys. Rev.*, 149 (1966), 582.
- [149] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148C (1992) 424.
- [150] H.C. Ong, A.X.E. Zhu, G.T. Du, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 941.
- [151] J.C. Wang, P. Zhang, J. Yue, Y. Zhang, L. Zheng, *Physica B*, 403 (2008) 2235.
- [152] H. Metin, R. Esen, *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003), 647.
- [153] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst*, 569 (1972) 8.
- [154] A.H. Jayatissa, *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003) 647.
- [155] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 10 (2008) 2578.
- [156] S. Tuzemen, S. Eker, H. Havak, R. Esen, *Appl. Surf. Sci.*, 99 (2009) 6195.
- [157] S. Condurache-Bota, N. Țigău, A.P. Râmbu, G.G. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 10545.
- [158] I. Caraman, E. Cuculescu, M. Stamate, G. Lazăr, V. Nedeff, I. Lazăr, D.I. Rusu, *Transport Mechanism Analysis of Non-Equilibrium Charge Carrier in Heterojunctions with GaS-CdTe:Mn Thin Films*, *Thin Solid Films* 517 (2009), 2399-2402.
-

- [159] I. Caraman, E. Cuculescu, M. Stamate, G. Lazar, V. Nedeff, I. Lazar, D.I. Rusu, *Transport mechanism analysis of non-equilibrium charge carrier in heterojunctions with GaS-CdTe:Mn thin films*, E-MRS Strasbourg, May 2008.
- [160] S.H. Wemple, M. DiDomenico, *Phys. Rev.* B3 (1971) 59.
- [161] S.H. Wemple, *Phys. Rev.* B7 (1993) 3767.
- [162] K. Tanaka, *Thin Solid Films*, 66 (1980) 271.
- [163] G.G. Rusu, C. Baban, M. Rusu, *Materialie și dispozitive semiconductoare*, Ed. Universității Al.I. Cuza, Iași, 2002.
- [164] D.H. Zhang, D.E. Brodie, *Thin Solid Films*, 238 (1994) 95.
- [165] K. Ellmer, F.Kudella, R. Mientus, R. Schieck, S. Fiechter, *Thin Solid Films*, 247 (1994) 15.
- [166] M. Krunk, E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 270 (1995) 33.
- [167] M.D. Uplane, S.H. Pawar, *Solid State Commun.*, 46 (1983) 847.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

- 1.1 **D.I. Rusu**, G.G. Rusu, D. Luca, *Structural Characteristics and Optical Properties of Thermally Oxidized Zinc Films*, Acta Physica Polonica A, 119 (6), (2011) 850. (AIS 2011: 0,11)
 - 1.2 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 (2011) 7356–7359. (AIS 2011: 0,60)
 - 1.3 I. Evtodiev, I. Caraman, L. Leontie, **D.I. Rusu**, A. Dafinei, *Recombination luminescence and trap levels in undoped and Al-doped ZnO thin films on quartz and GaSe (0 0 0 1) substrates*, Materials Research Bulletin, 47 (3), 2012, 794-797. (AIS 2012: 0,55)
 - 1.3 I.I. Rusu, **D.I. Rusu**, *Optical transmission and absorption of ZnO thin films*, Romanian Journal of Physics, vol. 43(1-2), 589, 1998.
 - 1.4 I.I. Rusu, M. Caraman, **D.I. Rusu**, *Reflexion in the $\hbar\omega \ll E_g$ range for ZnO reactive sputtered films in planar magnetron*, Romanian Journal of Physics, 43(1-2), 153, 1998.
 - 1.5 I. Caraman, G. Lazăr, L. Bibire, I. Lazăr, M. Stamate, **D.I. Rusu**, *The optical properties of Cd_{1-x}Mn_xTe (0 < x < 0,55) solid solutions in monocrystals and thin polycrystalline films*, Physica Status Solidi C, No.6, vol. 5, 1203-1206 (2009). (AIS 2011: 0,49)
 - 1.7 I. Caraman, I. Lazăr, M. Caraman, **D.I. Rusu**, *Surface structure of CdS layer at the interface of CdS-SnO₂ junction and the diagram of surface states*, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies, Proc. SPIE, vol. 7297, 2009.
-

- 1.8 M. Stamate, G. Lazăr, V. Nedeff, I. Lazăr, I. Caraman, I. Rusu, **D.I. Rusu**, *The influence of Reactive Gaseous Flow Rate and Composition on the Optical Properties of TiO₂ Thin Films Deposited by DC Magnetron*, Acta Physica Polonica A, vol. 115 (3) (2009), 757. (AIS 2011: 0,10)
- 1.9 I. Caraman, E. Cuculescu, M. Stamate, G. Lazăr, V. Nedeff, I. Lazăr, **D.I. Rusu**, *Transport Mechanism Analysis of Non-Equilibrium Charge Carrier in Heterojunctions with GaS-CdTe:Mn Thin Films*, Thin Solid Films 517 (2009), 2399-2402. (AIS 2011: 0,60)

TOTAL AIS: 2,45

Lucrări publicate în Analele universităților

- 2.1 **D.I. Rusu**, I.I. Rusu, *On the thermoelectric properties of ZnO films prepared by DC magnetron sputtering*, MOCM 14. Volume 2, ROMANIAN TECHNICAL SCIENCES ACADEMY, 2008.
- 2.2 I. Caraman, M. Stamate, M. Caraman, **D.I. Rusu**, *The technique of measurement of modulated optical spectra*, Modelling and Optimization in the Machines Building Field, Romanian Technical Sciences Academy, (2) 2007, 104-107.
- 2.3 M. Caraman, G. Lazăr, I. Vascan, I. Lazăr, M. Stamate, I. Rusu, **D.I. Rusu**, *Absorbția în domeniul vizibil a straturilor subțiri de carbon amorf hidrogenat*, Analele Științifice ale Universității de Stat din Moldova, 31-35, 2002.

Lucrări prezentate la manifestări științifice

- 3.1 **D.I. Rusu**, I.I. Rusu, *Asupra mecanismului conducției electrice în straturi subțiri semiconductoare de ZnO*, Sesiunea Științifică – Universitatea Bacău, 1996.

- 3.2 I.I. Rusu, I.D. Bursuc, **D.I. Rusu**, M. Caraman, I. Vascan, *Asupra transmisiei optice în straturi subțiri de ZnO obținute prin pulverizare catodică în sistem magnetron*, Colocviul Național de Fizică, Chișinău, Rep. Moldova, 1997.
- 3.3 I.I. Rusu, I.D. Bursuc, **D.I. Rusu**, M. Caraman, I. Vascan, *Conductivitatea electrică a straturilor subțiri de ZnO obținute prin pulverizare reactivă catodică în sistem magnetron circular*, Colocviul Național de Fizică, Chișinău, Rep. Moldova, 1997.
- 3.4 I.I. Rusu, I. Vascan, **D.I. Rusu**, M. Stamate, *IR reflection of ZnO thin films*, *The Third International Conference on Low Dimensional Structures and Devices*, 15-17 September 1999, Antalya, Turkey (p.12).
- 3.5 I.I. Rusu, **D.I. Rusu**, *Influența tratamentului termic asupra conductivității electrice a straturilor subțiri de ZnO*, Colocviul Național de Fizică și Tehnologia Materialelor Amorfe, Iași, 8-11 Iunie, 2000.
- 3.6 **D.I. Rusu**, I.I. Rusu, *The influence of heat treatment on the electrical conductivity of ZnO thin films*, *Analele Științifice ale Universității "Al. I. Cuza" Iași*, Tomul XLVI. S. Fizica Stării Condensate, (2000), p.113-118.
- 3.7 I.I. Rusu, **D.I. Rusu**, *On the optical properties of ZnO films prepared by DC magnetron sputtering*, 7th International Conference of Advanced Materials, Iași, Iunie 2004.
- 3.8 I.I. Rusu, **D.I. Rusu**, *On the electronic transport and optical properties of polycrystalline ZnO films*, First Conference on Advances in Optical Materials, Oct. 2005, Arizona, SUA.
- 3.9 I. Lazăr, I. Caraman, G. Lazăr, M. Stamate, I.I. Rusu, **D.I. Rusu**, *Preparation of C60 thin film by thermal vacuum evaporation*, *Modelling and Optimization in the Machines Building Field*, (3) 2007, 9-13.
- 3.10 I. Caraman, I. Lazăr, G. Lazăr, V. Nedeff, M. Stamate, I. Rusu, **D.I. Rusu**, *Nonlinear optical properties of C60 solutions*, 8th International Conference of Physics and Advanced Materials, Iași, 2008.
-

- 3.11 I. Caraman, E. Cuculescu, M. Stamate, G. Lazar, V. Nedeff, I. Lazar, **D.I. Rusu**, *Transport mechanism analysis of non-equilibrium charge carrier in heterojunctions with GaS-CdTe:Mn thin films*, E-MRS Strasbourg, May 2008.
- 3.12 M. Stamate, I. Lazăr, G. Lazăr, I. Caraman, N. Miron, D. Nistor, I. Rusu, **D.I. Rusu**, *AFM studies of TiO₂ thin films deposited through a DC magnetron sputtering method*, International Symposium on Applied Physics, 1st Edition, Galati, 2009.
- 3.13 I. Caraman, M. Stamate, I. Lazăr, G. Lazăr, **D.I. Rusu**, *FTIR spectroscopy applied to ceramical archaeological objects*, International Symposium on Applied Physics, 1st Edition, Galati, 2009.