



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OPOSDRU

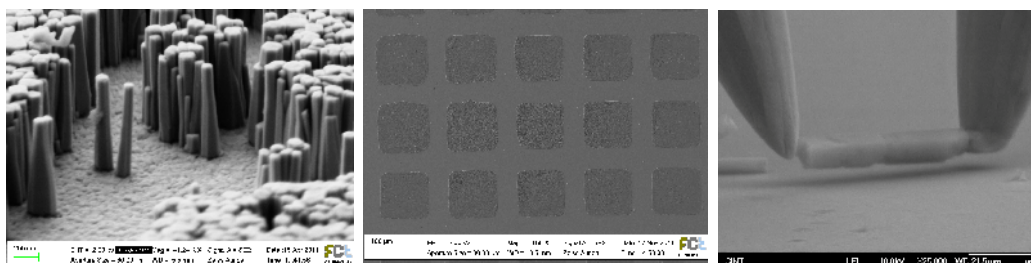


UNIVERSITAS
GALATIENSIS

UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI
Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu
Domeniu de doctorat: Ingineria Materialelor

Rezumatul tezei de doctorat

MATERIALE SEMICONDUCTOARE NANOSTRUCTURATE PENTRU ELECTRONICĂ TRANSPARENTĂ



Doctorand: **ing. Anca-Ionela DANCIU**

Conducător științific: **Prof. univ. dr. Viorica MUȘAT**
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Conducător științific în cotutelă: **Prof. univ. dr. Elvira FORTUNATO**
Universitatea "NOVA" Lisabona

~Galați~
2012

Către

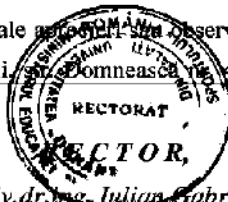
00022/19.09.12

Universitatea “ Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de 16.10.2012, ora 1:00 în Sala Senatului UDJG, Str. Domnească 47, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: “MATERIALE SEMICONDUCTOARE NANOSTRUCTURATE PENTRU ELECTRONICA TRANSPARENTĂ”, elaborată de domnul/doamna DANCIU ANCA-IONELA, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Ingineria materialelor.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 2. Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.chim. Viorica-Domnica MUȘAT
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 3. Conducător de doctorat în cotutelă:** Prof.univ.dr.ing. Elvira FORTUNATO
Universitatea “NOVA” Lisabona, Portugalia
- 4. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Gabriela CĂRJĂ
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași
- 5. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Anca DUTĂ-CAPRĂ
Universitatea TRANSILVANIA din Brașov
- 6. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Laurențiu FRANGU
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale observații sau rezervații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, Str. Domnească nr.47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.



Prof.univ.dr.ing. *Julian Gabriel BÎRSAN*

Mulțumiri

Adresez respectuase mulțumiri doamnei Profesor dr. chim. Viorica Mușat, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul și grija cu care m-a inițiat și ghidat pe drumul către obținerea titlului de doctor în științe, pentru competența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul acordat în realizarea experimentelor și pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a stagiului de doctorat și a elaborării tezei de doctorat.

De asemenea, doresc să mulțumesc doamnei Profesor dr. ing. Elvira Fortunato, conducătorul în co-tutelă de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL), Centrul de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation - Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication), care mi-a acordat oportunitatea de a lucra în cadrul unei echipe cu un înalt profesionalism, minunata echipă de la CENIMAT (Raquel Barros, Alexandra Gonçalves, Joana V. Pinto, Mafalda Costa, Iwona Bernacka-Wojcik, Antonio Vicente, Raquel Flores și Suman Nandy), într-un mediu foarte competitiv și cu o infrastructură de cel mai înalt nivel.

Mulțumesc domnului cercetător științific Dr. Tito Busani pentru sprijinul acordat în investigarea straturilor de nanofire, la Departamentul de Inginerie Electrică și Informatică de la Universitatea din New Mexico, Albuquerque, SUA cât și la Cenimat.

Doresc să aduc mulțumiri în mod deosebit Doamnei Profesor dr. ing. Gabriela CĂRJĂ de la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași și Doamnei Profesor Anca DUȚĂ-CAPRĂ de la Universitatea "Transilvania" din Brașov care mi-au făcut deosebita onoare de a se număra printre referenții acestei lucrări.

Mulțumirile mele se îndreaptă spre Domnul Profesor dr. ing. Laurențiu FRANGU și Domnul Profesor dr. ing. Radu BELEA de la Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, care m-au sprijinit cu îndrumările competente și pentru ajutorul oferit.

Mulțumesc domnilor Profesori de la Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu pentru sprijinul moral acordat.

Mulțumesc dragilor mei colegi, care formează tânara echipă a Centrului de Nanostructuri și Materiale Funcționale (CENIMAT-UDJG): Mazilu Monica, Nechita Violeta, Panaite Viorel, Diaconu Bogdan, Ibănescu Mariana, Vâlcu Emanuela, Mihaela și Florin Marin pentru ajutorul oferit și încurajările care m-au facut să mă ridic de fiecare dată.

Le dedic această reușită părinților mei și prietenului Dr. Bogdan Istrate, care m-au sprijinit și au fost alături de mine pe toată perioada stagiului de doctorat.

C U P R I N S

	<i>Pag. Teză</i>	<i>Pag. rezumat</i>
Simboluri și abrevieri.....	5	-
Introducere. Tematica Lucrării.....	7	5
Capitol 1. MATERIALE OXIDICE NANOSTRUCTURATE 1D. ASPECTE GENERALE ȘI STADIUL ACTUAL.....	9	6
1.1. Structura și proprietățile oxidului de zinc semiconductor.....	9	6
1. 2. Stadiul actual privind obținerea din soluție a nanostructurilor oxidice 1D...	11	6
1.2.1. Nanostructuri 1D obținute prin metoda hidrotermală.....	11	-
1.2.2. Nanostructuri 1D obținute prin metoda sol-gel.....	14	-
1.2.3. Nanostructuri 1D obținute prin metoda de creștere din baie chimică (CBD).....	16	-
1. 3. Implementarea nanofirelor oxidice în dispozitive.....	20	7
1.3.1. Metode de paternare a substraturilor.....	20	-
1.3.2. Nanostructuri 1D crescute direct în zone paternate.....	26	7
1.3.3. Metode de atașare a nanofirelor în zone paternate.....	28	-
1.4. Aplicații ale nanostructurilor 1D pe bază de ZnO.....	31	8
1.4.1. Celule solare fotovoltaice.....	31	8
1.4.2. Tranzistori FET.....	32	8
1.4.3. Senzori de gaze.....	34	-
Capitolul 2. METODOLOGIA CERCETĂRII	36	10
2.1. Obținerea nanostructurilor oxidice 1D pe bază de ZnO.....	36	10
2.1.1. Pregătirea substraturilor.....	36	-
2.1.2. Creșterea nanostructurilor oxidice 1D.....	39	-
2.2. Tehnici și echipamente de caracterizare a filmelor și nanostructurilor 1D....	41	-
2.2.1. Caracterizare morfologică și structurală.....	41	10
2.2.2. Proprietăți optice.....	43	10
2.2.3. Proprietăți electrice.....	44	10
2.3. Tehnici și echipamente pentru caracterizarea și paternarea substratului.....	48	12
2.3.1. Măsurarea aderenței la substrat. Unghi de contact.....	48	12
2.3.2. Paternarea substraturilor prin fotolitografie.....	49	12
2.3.3. Imprimare cu microcontact.....	51	12
2.4. Tehnici pentru caracterizarea dispozitivelor electronice / optoelectronice....	51	12
2.4.1. Simulatorul solar.....	51	12
2.4.2. Măsurarea caracteristicilor tranzistoarelor.....	53	12
Capitolul 3. FILME UTILIZATE PENTRU CREȘTEREA EPITAXIALĂ A NANOSTRUCTURILOR 1D.....	54	14
3.1. Morfologia și structura cristalină.....	54	14
3.2. Proprietăți optice.....	59	15
3.3. Proprietăți electrice.....	60	16
Capitolul 4. MATERIALE NANOSTRUCTURATE 1D PE BAZĂ DE ZnO CRESCUTE PRIN METODA HIDROTERMALĂ.....	64	16
4.1. Nanostructuri crescute pe filme Al:ZnO depuse prin pulverizare în plasmă..	64	16
4.1.1. Efectul concentrației soluției precursorare asupra morfologiei și structurii.....	64	16
4.1.2. Efectul duratei de creștere asupra morfologiei și structurii.....	73	20
4.1.3. Nanostructuri crescute pe substraturi PEN în prezență de microunde	80	22
4.2. Nanostructuri crescute pe filme ZnO depuse prin sol-gel.....	82	-

4.2.1. Morfologia șirurilor de nanofire de ZnO.....	82	-
4.2.2. Structura cristalină a șirurilor de nanofire de ZnO.....	82	-
Capitolul 5. CARACTERIZAREA FUNCȚIONALĂ A NANOSTRUCTURILOR 1D DE ZnO.....	85	23
5.1. Fotoluminescența straturilor de nanofire de ZnO.....	85	23
5.2. Proprietăți optice ale straturilor de nanofire de ZnO.....	87	24
5.2.1. Proprietăți optice ale straturilor de nanofire de ZnO crescute pe strat de Al:ZnO.....	87	24
5.2.2. Proprietăți optice ale nanostructurilor crescute pe filme ZnO depuse prin sol-gel.....	90	24
5.3. Proprietăți electrice.....	92	25
5.3.1. Caracteristica I-U a straturilor de nanofire ZnO crescute pe substrat de sticlă.....	92	25
5.3.2. Caracteristica I-U pentru un nanofir măsurat prin nanomanipulare....	99	26
5.3.3. Conductivitatea electrică a straturilor de nanofire.....	101	-
Capitolul 6. CREȘTEREA SELECTIVĂ A NANOFIRELOR ZnO PE SUBSTRATURI PATERNATE.....	104	27
6.1. Nanostructuri 1D crescute în zone paternate cu modele de 300-700 μm.....	104	27
6.1.1. Paternarea substratului cu metoda de <i>imprimare prin microcontact</i>	104	-
6.1.2. Măsurarea umectabilității substratului inițial și paternat.....	108	28
6.1.3. Creșterea nanofirelor de ZnO pe substraturi paternate.....	109	28
6.2. Nanostructuri 1D crescute în zone paternate cu modele de 50-100 μm.....	113	29
6.2.1. Obținerea ștampilei de PDMS.....	113	29
6.2.2. Paternarea substratului cu ștampila de PDMS.....	115	-
6.2.3. Nanofire de ZnO crescute pe substrat paternat.....	116	29
6.2.4. Substraturi de sticlă paternate cu ștampilă obținută din matriță de hârtie.....	120	-
Capitolul 7. APLICAȚII ALE NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE ZnO OBȚINUTE.....	123	31
7.1. Caracteristicile electrice ale nanofirelor de ZnO în configurație de diodă (substrat de sticlă).....	123	31
7.2. Caracteristicile electrice ale nanofirelor de ZnO în configurație de tranzistor MOSFET.....	125	32
7.2.1. Caracteristica I-U pentru configurația de tranzistor MOSFET pe substrat Si/SiO ₂).....	125	32
7.2.2. Caracteristica tranzistorului MOSFET pe substraturi de Si/SiO ₂ și sticlă.....	125	32
7.3. Celule solare modificate cu nanofire de ZnO.....	132	33
7.3.1. Configurația celulei solare modificate.....	132	33
7.3.2. Caracterizare morfologică și structurală.....	133	-
7.3.3. Caracterizare optică.....	134	33
7.3.4. Caracterizare funcțională. Testare cu Simulatorul solar.....	136	34
CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE.....	140	35
8.1. Concluzii generale.....	140	35
8.2. Contribuții personale. Lista de lucrări.....	142	37
BIBLIOGRAFIE.....	157	41

INTRODUCERE

Materialele semiconductoare nanostructurate, 1D (nanofire/nanobaghete) utilizate pentru electronica transparentă au atras o deosebită atenție datorită aplicațiilor unice determinate de morfologia și proprietățile lor opto-electrice. Dintre acestea, ZnO, în ciuda formulei sale simple, are o chimie a defectelor foarte bogată. În plus, prin valoarea raportului suprafață/volum specific nanomaterialelor, se pot controla foarte riguros proprietățile fizice și chimice, ceea ce face ca acest material să aiba aplicații foarte diverse și specializate.

Deoarece relația dintre modul de obținere, chimia defectelor și proprietățile optice și electrice nu este complet elucidată, implementarea acestor materiale semiconductoare nanostructurate ca părți componente în realizarea dispozitivelor electronice și optoelectronice este de mare interes științific și tehnologic.

Cercetările experimentale din prezenta teză de doctorat au fost inițiate și realizate în cadrul *Centrului de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale (Laboratorul de Nanotehnologii Chimice)* din cadrul Facultății de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, în colaborare cu *Centrul de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation - Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication)* și CEMOP (*Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronic and Processes*) de la Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL). Teza de doctorat este realizată în cotutelă cu Departamentul de Știința Materialelor de la Universitatea NOVA din Lisabona (DCM-FCT-UNL), d-na profesor dr. ing. Elvira Fortunato. Cercetările prezentate au fost posibile datorită sprijinului financiar oferit de Proiectul POSDRU – Eficientizarea activității studenților din cadrul ciclului de studii doctorale - 88/1.5/S id 61445 acronim EFICIENT și de Proiectul MNT-ERA.NET-*MULTINANOWIRES* („*Multifunctional zinc oxide based nanostructures: From materials to a next generation of devices*”).

Tematica generală a lucrării se încadrează în domeniul nanomaterialelor și nanotehnologiilor. *Obiectivele principale* au constat în obținerea controlată a materialelor semiconductoare nanostructurate 1D pe bază de ZnO și implementarea lor ca părți componente în dispozitive electronice și optoelectronice pentru electronica transparentă.

Capitolul 1

MATERIALE OXIDICE NANOSTRUCTURATE 1D. ASPECTE GENERALE ȘI STADIUL ACTUAL

În acest capitol sunt prezentate o parte din cele mai recente date din literatura de specialitate privind structura, proprietățile și metodele chimice de obținere din soluție a materialelor oxidice semiconductoare nanostructurate 1D (nanofire/nanobaghete), precum și a metodelor de implementare a acestor nanostructuri ca părți componente ale unor dispozitive cu aplicații în electronica transparentă și optoelectronică (tranzistori TFT, celule solare, LED-uri, senzori de UV/ozon, etc).

1. 1. Structura și proprietățile oxidului de zinc semiconductor

Dintre materialele nanostructurate 1D, ZnO este unul dintre cele mai promițătoare datorită energiei mari a benzii interzise (3.37 eV), stabilității chimice, proprietăților de emisie a luminii [1-9]. Este unicul material care are atât proprietăți semiconductoare cât și piezoelectrice [10]. Dimensiunile mici și valoarea mare a raportului suprafață / volum, fac ca impurificarea controlată să aibă un rol și mai important în controlarea proprietăților fizice și chimice ale nanomaterialelor pe bază de oxid de zinc. Realizarea unei noi generații de dispozitive, bazate pe tehnici alternative ingenioase, care să exploateze capacitatea materiei de autoorganizare reprezintă o alternativă foarte promițătoare la materialele și dispozitivele cunoscute în prezent. Studiarea corelației dintre condițiile de preparare a nanofirelor de ZnO și morfologia, structura, chimia defectelor și proprietățile lor optice și electrice suscită un mare interes științific.

1.2. Stadiul actual privind obținerea din soluție a nanostructurilor oxidice 1D

Metodele chimice de obținere din soluție a nanostructurilor 1D de ZnO prezintă o serie de avantaje majore, care au determinat efectuarea unui număr impresionant de cercetări în vederea implementării acestor nanomateriale în diferite dispozitive. Printre cele mai utilizate metode chimice de obținere din soluție a materialelor și filmelor nanostructurate sunt: metoda hidrotermală, metoda sol-gel și metoda depunere din baie chimică.

De exemplu, metoda hidrotermală este o metodă de creștere de materiale cristalizate din soluții apoase de săruri, la temperaturi între 100 și 200 °C și presiuni superioare presiunii atmosferice (de 1-5 atm) în incinte tip autoclavă.

1. 3. Implementarea nanofirelor oxidice în dispozitive

Principalele metode micro/nanolitografice folosite în procesul miniaturizării dispozitivelor electronice în industrie și în laboratoarele de cercetare sunt: metoda fotolitografică, litografia cu fascicul de electroni (EBL), imprimare prin microcontact.

1.3.2. Nanostructuri 1D crescute direct în zone paternate

H.J. Fan *et al* [31] au raportat creșterea paternată a șirurilor aliniate de nanofire de ZnO monocristaline pe substrat de safir orientate pe direcția (1120) și pelicule de GaN orientate pe direcția (0001), folosind metoda depunerii din vapori. Poziția și densitatea distribuției nanofirelor de ZnO este variabilă când particulele de Au sunt predefinite în șiruri regulate. Pentru realizarea modelelor de Au au fost utilizate două tipuri de măști. Înainte de creșterea nanofirelor de ZnO, substraturile GaN/AlN/Si au fost acoperite cu Au prin pulverizare în plasmă. Figura 1.16. și 1.17. arată rezultatele creșterii paternate a șirurilor de nanofire de ZnO pe substraturi de GaN și safir.

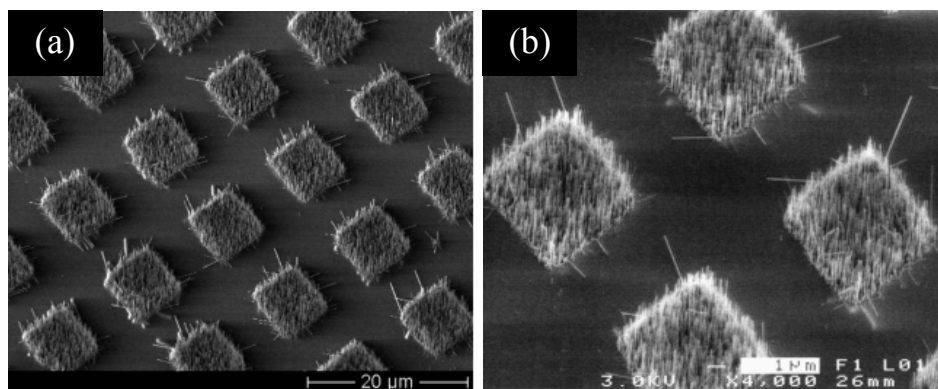


Fig. 1.16. Nanofire de ZnO crescute selectiv pe substrat de safir, imagine ansamblu nanofire crescute (a); nanofire crescute doar în pătrat (b) [31].

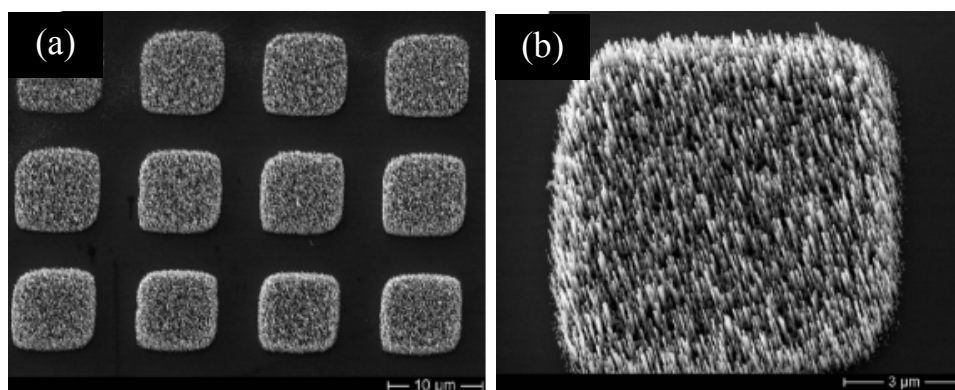


Fig. 1.17. Nanofire de ZnO crescute selectiv pe substrat de GaN, imagine ansamblu nanofire crescute (a); nanofire crescute doar în pătrat (b) [31].

Autorii au demonstrat că morfologia șirurilor de nanofire pe substrat de safir (Figura 1.16), este diferită de cea a șirurilor de nanofire crescute pe substrat de GaN (Figura 1.17), aproape toate nanofirele sunt verticale pe planul substratului de safir, cu excepția câtorva nanofire care sunt ușor deplasate, în schimb pe substrat de GaN toate nanofirele crescute sunt orientate uniform, fără fire înclinate. Aceste studii au demonstrat că substraturile de GaN sunt mult mai avantajoase privind creșterea nanofirelor de ZnO foarte ordonată, comparativ cu substraturile de safir [31].

1.4. Aplicații ale nanostructurilor 1D pe bază de ZnO

1.4.1. Celule solare fotovoltaice

O alternativă pentru a reduce costurile celulelor solare și a crește eficiența conversiei energiei o reprezintă utilizarea straturilor de nanostructuri semiconductoare de Al:ZnO. Folosirea nanofirelor ca suport de creștere a joncțiunii celulei conduce la creșterea suprafeței joncțiunii *P-I-N* a celulei și la blocarea luminii.

Hung-Hsien Li *et al* [36] au raportat pentru prima dată celule solare cu filme de siliciu în configurație *P-I-N* cu nanofire de Al:ZnO crescute prin metoda hidrotermală (Figura 1.21.).

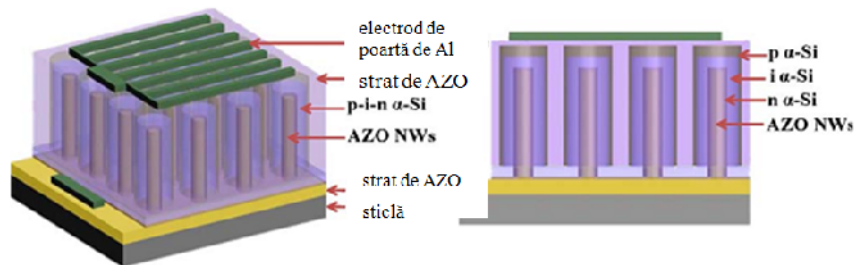


Fig. 1.21. Structură celule solare cu filme de siliciu în configurație P-I-N cu nanofire de Al:ZnO [36].

Eficiența de conversie (η) a crescut de la 4,27 la 4,73 când lungimea nanofirelor de Al:ZnO crește de la 1 la 2 μm . Mai mult structura, de celulă solară propusă prezintă o eficiență aproape cu 46 % mai mare decât celula solară de referință pe bază de filme de Si amorf.

1.4.2. Tranzistori FET

Nanofirele semiconductoare de ZnO prezintă un interes continuu datorită potențialului de implementare cu rolul de canal semiconductor în tranzistori cu efect de câmp [37-42]. În urma investigării influenței absorbției de oxigen asupra transportului de electroni prin nanofirele de ZnO, s-a constatat că sensibilitatea la oxigen crește cu diametrul nanofirelor mai mici, detecția sensibilității la oxigen poate fi modulată prin tensiunea aplicată pe poarta tranzistorului. Aceste

rezultate indică faptul că nanofirele de ZnO prezintă un potențial foarte mare pentru aplicațiile electronice la nanoscară și pentru dispozitive semiconductoare sensibile chimic.

Zhiyong Fan *et al.* [43] au obținut nanofire de ZnO prin depunere chimică din fază de vapori și le-au implementat în tranzistori cu efect de câmp. În Figura 1.22 (a) este prezentată conductanța obținută din regiunea liniară a caracteristicii $I-V_{ds}$, la tensiunea sursă-drenă de ordinul ± 100 mV și se observă cum crește de la $5.73 \cdot 10^{-9}$ S la $V_g = -6$ V până la $2.12 \cdot 10^{-7}$ S la $V_g = +6$ V, comportament ce prezintă faptul că tranzistorul FET pe bază de nanofire este un dispozitiv cu canal de tip n .

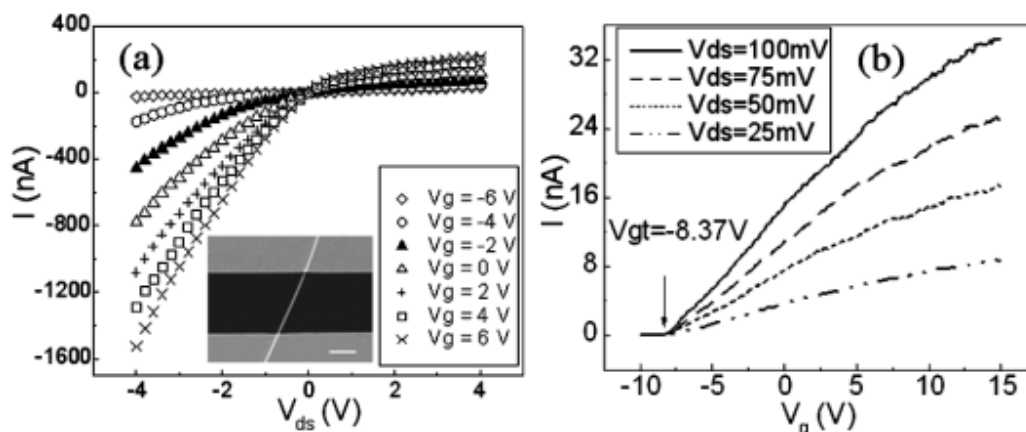


Fig. 1.22. Caracteristica $I-V_{ds}$ obținută la diferite tensiuni pe poartă. În insert: imaginea SEM a unui tranzistor FET pe bază de nanofir de ZnO cu sursă și poartă, scara este de $2 \mu\text{m}$ (a); Transconductanța la tensiunea de 100, 75, 50 și 25 mV (b); [43].

Curbele $I-V_{ds}$ nu sunt simetrice, regiunile de saturație există la valori pozitive ale tensiunii drenă-sursă. Așa cum este arătat în Figura 1.22 (b) caracteristicile de transfer ale tranzistorului FET au fost obținute prin varierea tensiunii de la 100 mV la 25 mV și raportul on/off pentru acest dispozitiv la 100 mV depășește 10^4 (comparând $V_g = 15$ V și 210 V). Sinteza din fază de vapori introduce un număr mare de ioni de zinc interstițial în nanofirele de ZnO, ceea ce conduce la comportamentul tip n . Studiile referitoare la transportul electric au evidențiat un semiconductor de tip n cu o concentrație a purtătorilor de $\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$ și o mobilitate a purtătorilor de $\sim 17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Contactul Schottky dintre electrozii Au/Ni și nanofire a fost confirmat de dependența temperaturii față de conductanță. Sensibilitatea la oxigen crește cu diametrul nanofirelor, în cazul nanofirelor mici, detecția sensibilității la oxigen poate fi modulată prin tensiunea aplicată pe poarta tranzistorului.

Aceste rezultate indică faptul că nanofirele de ZnO prezintă un potențial foarte mare pentru aplicațiile electronice la nanoscară și pentru dispozitive semiconductoare sensibile chimic.

Capitolul 2

METODOLOGIA CERCETĂRII

În *Capitolul 2* sunt prezentate detalii experimentale privind obținerea filmelor utilizate ca substrat pentru creșterea de nanofire și obținerea nanofirelor de ZnO crescute pe aceste substraturi prin metoda hidrotermală. Filmele utilizate ca substrat pentru creșterea de nanofire au fost depuse prin metode de piroliză cu pulverizare, sol-gel și pulverizare în *plasmă*. Sunt prezentate de asemenea echipamentele și tehnicile utilizate pentru caracterizarea morfologică, structurală, opto-electrică și funcțională a nanomaterialelor obținute și a unor dispozitive care conțin aceste nanofire.

2.1. Obținerea nanostructurilor oxidice 1D pe bază de ZnO

2.2.1. Caracterizare morfologică și structurală

Analiza morfologiei și a structurii cristaline a nanocristalelor 1D de ZnO s-a efectuat prin metodele de microscopie electronică de baleaj (SEM), microscopie de forță atomică (AFM), microscopie electronică de transmisie (TEM) și difractometrie de raze x (XRD) - CENIMAT/FCT/UNL și în România utilizând microscopul electronic cu baleaj (SEM) - Sistem EDAX, FEI. Analiza elementelor chimice din regiunea de suprafață a probelor s-a efectuat cu Spectrometrul de fotoelectroni cu raze X modelul XSAM800 (KRATOS) – Centrul de Chimie-Fizică moleculară, Universitatea Tehnică Lisabona.

2.2.2. Proprietăți optice

Spectrele de transmisie optică au fost măsurate în intervalul de lungime de undă 350-1500 nm cu un Spectrofotometru cu dublu-fascicol Shimadzu UV-3100- CENIMAT/FCT/UNL cu scanare automată, utilizând ca referință un substrat de sticlă. S-a măsurat absorbția fundamentală corespunzătoare tranziției electronului din banda de valență în banda de conducție.

Măsurătorile de fotoluminescență (PL) au fost efectuate cu un Spectrometru de luminiscentă (Perkin– Elmer LS-55) *Universitatea din Brescia, Italia - Departamentul de Chimie și Fizică* folosind o lampă cu xenon ca sursă de excitație la temperatura camerei. Lungimea de undă utilizată în măsurătorile PL a fost de 325 nm.

2.2.3. Proprietăți electrice

Parametrii electrice au fost calculați utilizând măsurători de efect Hall pentru filmele de AZO, măsurători ale caracteristicii I-U pe straturi de nanofire și nanomanipulare pentru măsurarea pe un nanofir de ZnO.

Măsurătorile de efect Hall au fost efectuate cu un echipament Bio Rad HL5500 Hall system-CENIMAT/FCT/UNL în configurația Van der Pauw. În Figura 2.5 este prezentată celula de măsurare, în detaliu se poate vedea proba în formă de pătrat cu patru contacte de argint.

Caracteristica I-U a unui nanofir de ZnO a fost măsurată prin nanomanipulare cu ajutorul unui sistem de manipulare Zyvex S100 plasat în interiorul incintei Microscopului electronic de baleaj, în condiții de vid ridicat - *Departamentul de Inginerie Electrică și Informatică de la Universitatea din New Mexico, Albuquerque, SUA* (Figura 2.6).

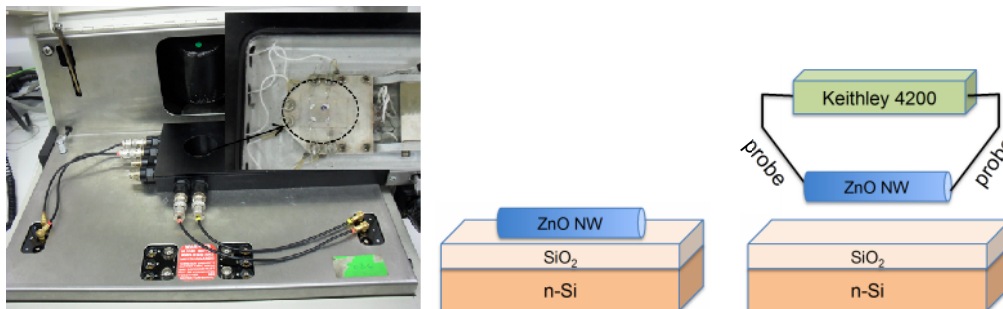


Fig. 2.5. Celula de măsurare Efect Hall. **Fig. 2.6.** Mecanism de măsurare prin nanomanipulare.

Pentru măsurarea caracteristicii electrice a șirurilor de nanofire de ZnO, au fost depuși electrozi de aur pe substrat de sticlă prin depunerea fizică din fază de vapori (PVD) și s-a folosit instalația de măsurare a caracteristicii I-U prezentată în Figura 2.8.

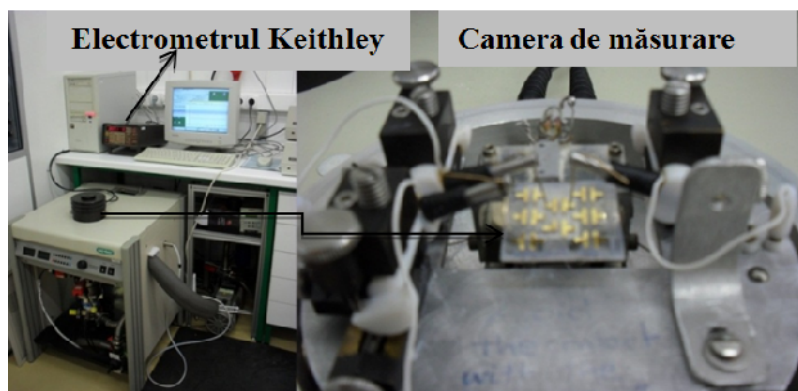


Fig. 2.8. Instalația de măsurare a caracteristicii I-U a șirurilor de nanofire de ZnO.

Curbele de variație a caracteristicii I-U pentru șirurile de nanofire de ZnO au fost măsurate în întuneric (în interiorul unei camere de măsurare, în vid primar în scopul de a reduce conductibilitatea parazită pe suprafața probei datorită prezenței luminii- CENIMAT/FCT/UNL, folosind electrozi de Au depuși prin depunere fizică din fază de vapori (PVD). În interiorul camerei

de măsurare, proba a fost fixată pe suportul substratului și s-a măsurat variația curentului la tensiune constantă aplicată utilizând două contacte cu configurație coplanară.

2.3. Tehnici și echipamente pentru caracterizarea și paternarea substratului

2.3.1. Măsurarea aderenței la substrat. Unghi de contact

Umectabilitatea substraturilor de sticlă și SiO_2 nepaternate și paternate a fost investigată prin măsurarea unghiului de contact cu un goniometru tip *OCA 15 plus data Physics*, Germania, pentru a înțelege influența suprafeței substratului asupra posibilității de creștere a nanofirelor de ZnO, instalația de măsurare este prezentată în Figura 2.9.

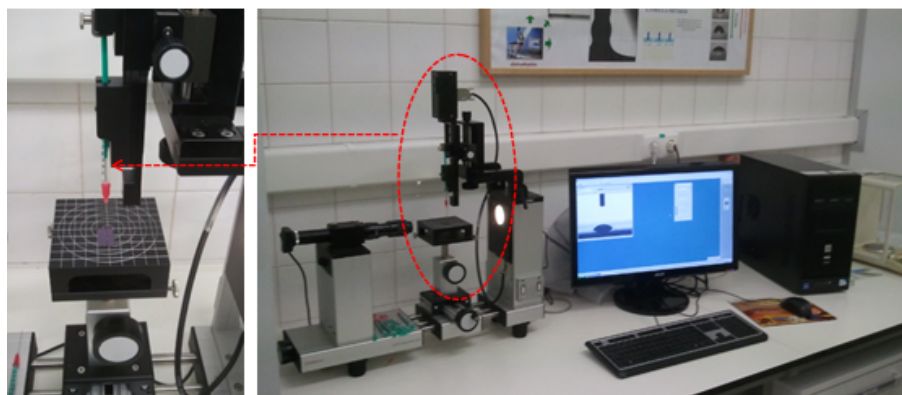


Fig. 2.9. Instalație de măsurare a unghiului de contact, detaliu și vedere

2.3.2. Paternarea substraturilor prin fotolitografie

Metoda fotolitografică s-a aplicat cu mașina de aliniere Karl Suss MA6, pentru paternarea suprafeței substratului de siliciu pentru a transfera un model geometric de pe o mască de crom comercială. Substratul de siliciu a fost folosit ca matriță pentru obținerea ștampilei de PDMS utilizată la imprimarea cu microcontact.

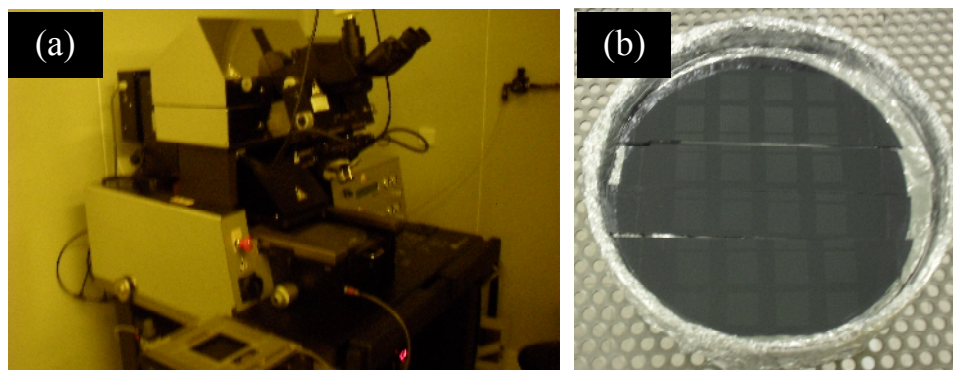


Fig. 2.12. Mașina de aliniere Karl Suss MA6 pentru paternarea fotolitografică a substratului (a) și imagine substrat Si paternat (b).

2.3.3. Imprimare cu microcontact

Utilizând metoda non-litografică de imprimare cu microcontact, am obținut substraturi de sticlă și Si paternate cu modele de pătrat cu latura între 300 x 300 și 700 x 700 μm , și prin îmbunătățirea ștampilei am obținut substraturi de Si paternate cu modele de dimensiunea 100 x 100 μm . Dintr-o singură matriță se pot obține multe ștampile polimerice, avantajul fiind că fiecare dintre ele pot fi utilizate de mai multe ori [55-59].

2.4. Tehnici pentru caracterizarea dispozitivelor electronice / optoelectronice

2.4.1. Simulatorul solar

Măsurătorile parametrilor fotoelectrici ai celulelor solare fotovoltaice au fost efectuate cu Simulatorul Solar SPI-SUN SIMULATOR 240A (CENIMAT-FCT-UNL) având ca sursă de lumină o lampă cu xenon (Figura 2.12). Parametrii calculați pentru celulele solare au fost: *intensitatea radiației incidente*, P_{max} , *eficiența celulei solare* (η).

2.4.2. Măsurarea caracteristicilor tranzistoarelor

Caracteristicile electrice ale tranzistoarelor, au fost măsurate cu instalația Agilent 4155C & Cascade Microtech M150, - (CENIMAT-FCT-UNL, Figura 2.13).

Măsurarea proprietăților electrice ale șirurilor de nanofire în configurație de tranzistor MOSFET s-a efectuat în aer, la temperatura camerei și la întuneric folosind Microprobe Station Cascade MicrotechM150 conectat la un analizor de parametri semiconductori (Agilent 4155C) controlat de software-ul Metrics ICS - CENIMAT/FCT/UNL.



Fig. 2.13. Simulatorul solar și detaliu probă.

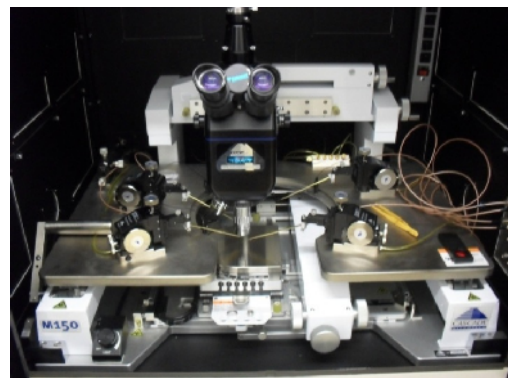


Fig. 2.14. Echipament pentru măsurarea proprietăților electrice Agilent 4155C & Cascade MicrotechM150.

Capitolul 3

FILME UTILIZATE PENTRU CREȘTEREA EPITAXIALĂ A NANOSTRUCTURILOR 1D

În *Capitolul 3* sunt prezentate rezultate experimentale cu privire la caracterizarea morfologică, structurală, optică și electrică a straturilor de ZnO și Al:ZnO folosite ca straturi de germeni pentru creșterea epitaxială a nanofirelor de ZnO. Au fost obținute filme de ZnO depuse prin metoda piroliză cu pulverizare [61] și metoda sol-gel [62] pe substraturi de sticlă. De asemenea, au fost obținute filme de Al:ZnO depuse prin metoda fizică de pulverizare în plasmă (radio frequency sputtering) [63-75], cu grosimea de 70, 200, 300 și respectiv 400 nm, în funcție de durata depunerii.

3.1. Morfologia și structura cristalină

Morfologia suprafeței substratului pe care cresc straturile de nanofire de ZnO influențează morfologia acestora. Aceste straturi acționează ca germeni de cristalizare asigurând creșterea epitaxială a nanofirelor de ZnO [76, 77]. În Figura 3.3. este prezentată morfologia unor filme AZO depuse prin pulverizare în plasmă [78 - 85], pe substrat de sticlă, în vederea utilizării pentru creșterea de nanofire de ZnO. Se observă că aceste filme sunt formate din graunți uniformi, 15 - 34 nm, a căror mărime crește odată cu grosimea straturilor, de la 70 la 400 nm.

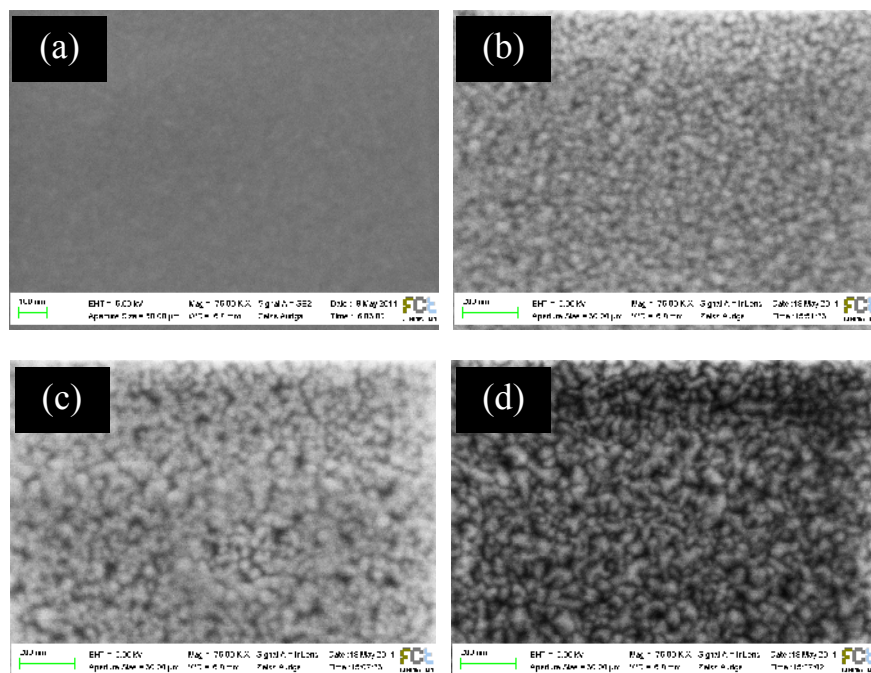


Fig. 3.3. Imagini SEM ale filmelor AZO cu grosimea de 70 nm(a); 200 nm(b); 300 nm(c); 400 nm(d).

Din difractoamele de raze X (Figura 3.5) ale filmelor de AZO se constată existența unui singur peak de difracție corespunzător planului (002), care evidențiază orientarea grăunților de ZnO după axa c , perpendiculară pe substrat. Nu se observă prezența fazei Al_2O_3 , ceea ce înseamnă că atomii de Al sunt substituiți în rețeaua hexagonală a oxidului de zinc, și că doparea cu Al nu modifică structura cristalină a stratului de germeni.

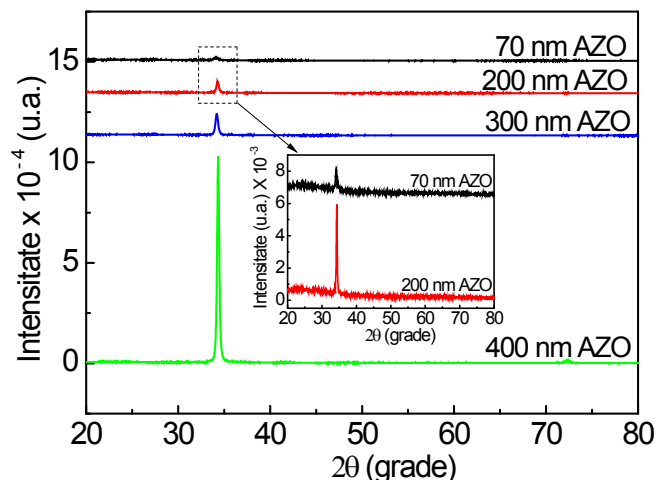


Fig. 3.5. Difractoamele de raze X ale filmelor de AZO.

Odată cu creșterea grosimii filmelor AZO de la 70 la 400 nm, se remarcă o creștere a intensității peak-ului corespunzător planului (002), crește cantitatea totală de fază cristalină, aceasta fiind orientată după axa c , la unghiul de difracție $2\theta = 34^\circ$.

3.2. Proprietăți optice

Spectrele de transmisie optică în intervalul de lungime de undă 400-800 nm sunt prezentate comparativ în Figura 3.6.

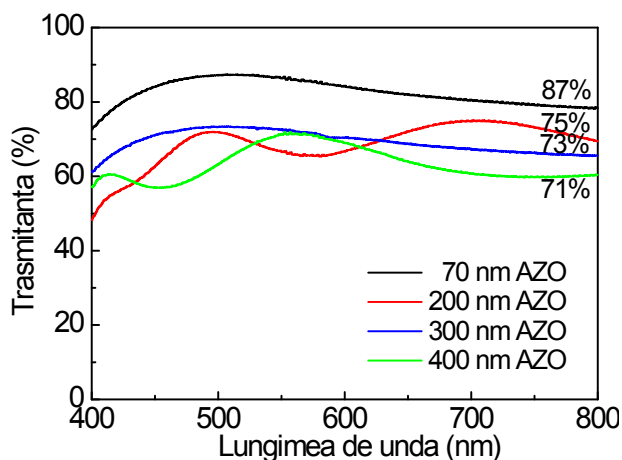


Fig. 3.6. Variația transmisiei optice a filmelor de AZO.

Transmisia optică descrește de la 87 la aproximativ 71 % odată cu creșterea grosimii filmului, de la 70 la 400 nm. Este vizibil faptul ca transmisia descrește odată cu creșterea în cantitate a precursorului. Valorile calculate ale energiei benzii interzise, E_g au valoarea cuprinsă în intervalul 3.33- 3.29 eV.

3.3. Proprietăți electrice

Conductivitatea electrică a filmelor de AZO este mai ridicată decât a filmelor de ZnO, datorită dopării de substituție cu ioni Al^{+3} . Valoarea scăzută a rezistivității ($2,04 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) poate fi atribuită îmbunătățirii cristalinității, concentrația purtătorilor este cea mai ridicată ($2,82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) pentru filmele de AZO depuse la timpul de depunere de 180 min, *Tabelul 3.2*.

Tabel 3.2. Caracteristicile electrice ale filmelor AZO, din măsurătorile de efect Hall.

Film AZO (nm)	Rezistența de suprafață, $R_s \times 10^2 (\Omega/\text{sqr})$	Rezistivitatea, $\rho \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$	Mobilitatea, (cm^2/Vs)	Concentrația purtătorilor $n \times 10^{20} (\text{cm}^{-3})$
70	12.8	6.42	4,34	2,24
200	3.16	6.10	5,52	1,85
300	1.84	5.6	6,95	1,58
400	0.58	2.04	10,8	2,82

Capitolul 4

MATERIALE NANOSTRUCTURATE 1D PE BAZĂ DE ZnO CRESCUTE PRIN METODA HIDROTERMALĂ

În *Capitolul 4* sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea morfologică, microstructurală și a compoziției elementare în stratul de nanofire de ZnO crescute pe filmul Al:ZnO, la diferite durate și diferite concentrații ale soluției de creștere, prin metoda hidrotermală.

4.1. Nanostructuri crescute pe filme Al:ZnO depuse prin pulverizare în plasmă

4.1.1. Efectul concentrației soluției precursorare asupra morfologiei și structurii

Distribuția și morfologia filmelor AZO cu grosimi diferite și a nanostructurilor 1D de ZnO corespunzătoare crescute pe aceste straturi din soluție cu concentrația de 0,04 M timp de 4h sunt prezentate în Figura 4.1. Mărimea grăunților filmului Al:ZnO crește de la 15nm la respectiv 28 nm, odată cu creșterea grosimii filmului de la 70 la 200 nm (Figura 4.1. a, c). În cazul creșterii nanofirelor de ZnO pe film cu grosimea de 70 și 200 nm, valoarea medie a diametrelor nanofirelor este de 54 respectiv 85 nm (Figura 4.1. b, d). Lungimea nanofirelor variază în intervalul 200 – 2500 nm, pentru durate de creștere de 2 și respectiv 6 ore. Prin urmare, poate fi controlată nucleația și creșterea nanofirelor [90].

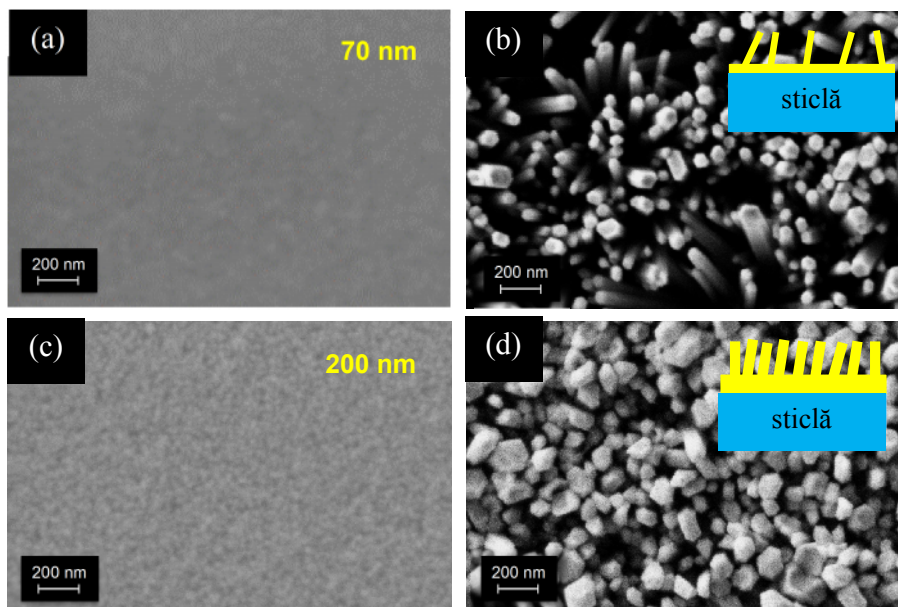
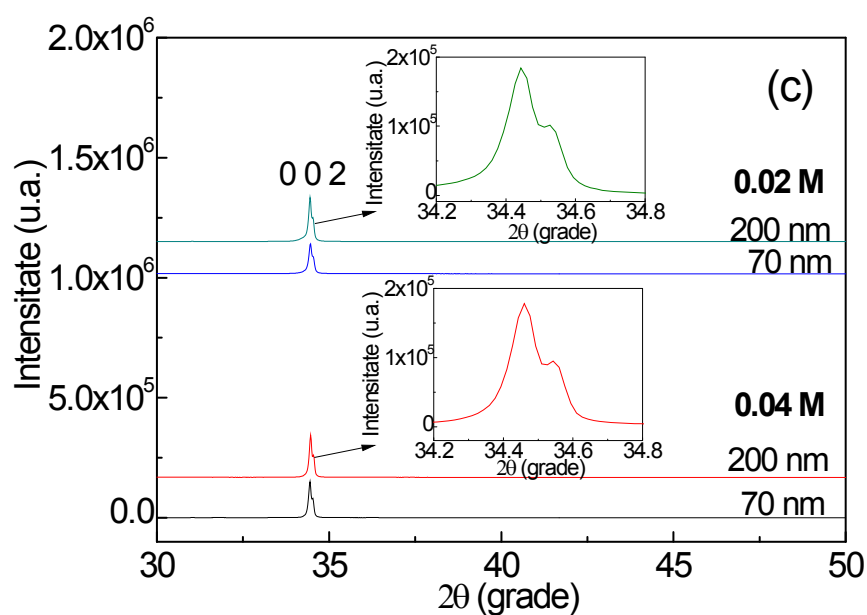


Fig. 4. 1. Imagini SEM, vedere de sus ale straturilor de germeni AZO cu grosimea de 70 nm (a), 200 nm (b) și ale nanofirelor de ZnO corespunzătoare crescute pe aceste substraturi (c) și (d).

Difractogramele de raze X ale șirurilor de nanofire de ZnO sunt prezentate în Figura 4.3 (c-d). Prezența unui singur peak de difracție (002) la unghiul $2\theta = 34.44^\circ$ confirmă orientarea cristalografică preferențială de-a lungul direcției [001] a nanofirelor de ZnO aliniat vertical.



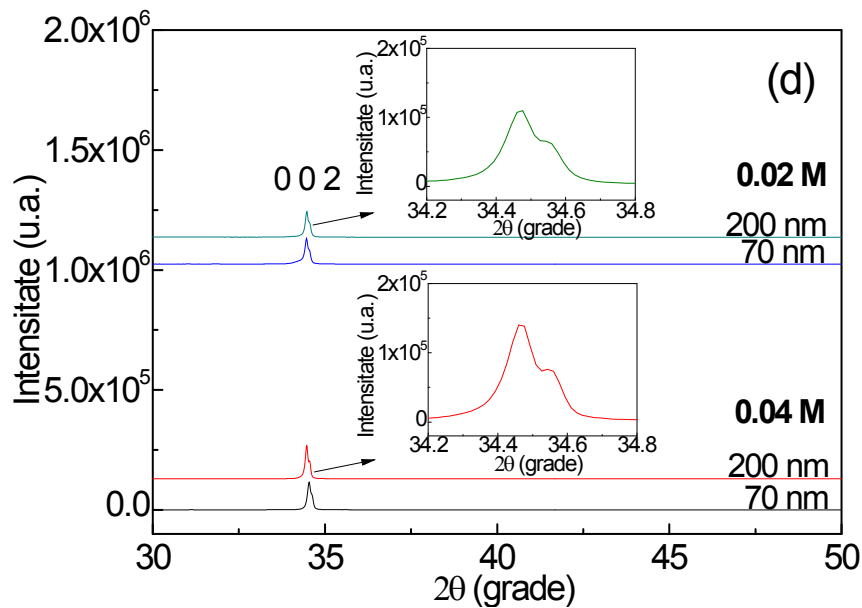
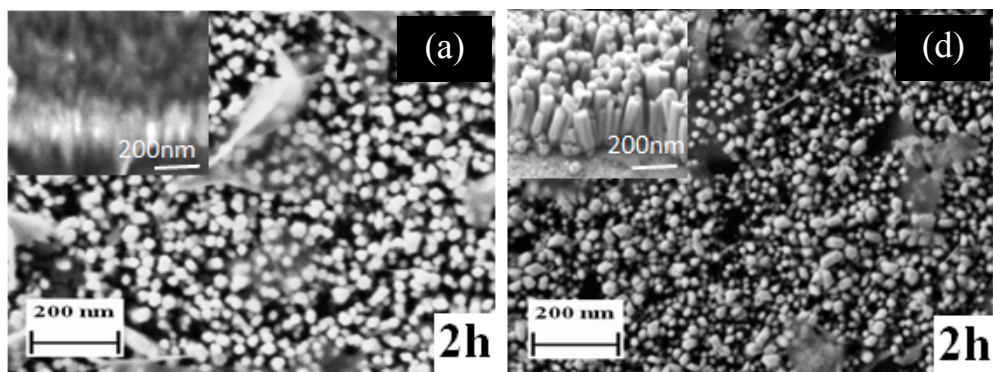


Fig. 4.3. Difractograme de raze X ale nanofirelor de ZnO crescute din soluție cu concentrația de 0.02 și 0.04 M pe straturi de 70 și 200 nm AZO, 4h (a) și difractograme XRD a nanofirelor de ZnO cu concentrația de 0.02 și 0.04 M pe straturi de 70 și 200 nm AZO, 6h (b).

Concentrația mică a soluției de creștere conduce la intensități mai mari ale peak-urilor XRD. Figura 4.3. b prezintă intensitatea mai mică a peak-urilor pentru probele crescute la 6h în comparație cu cele crescute la 4h. Dimensiunile (diametru, lungime și raport de aspect) ale nanofirelor de ZnO crescute pe straturi de germeni de 70 și 200 nm cu concentrațiile soluțiilor de precursori de 0.02 și 0.04 M au fost determinate pe baza imaginilor SEM (Figura 4.4).



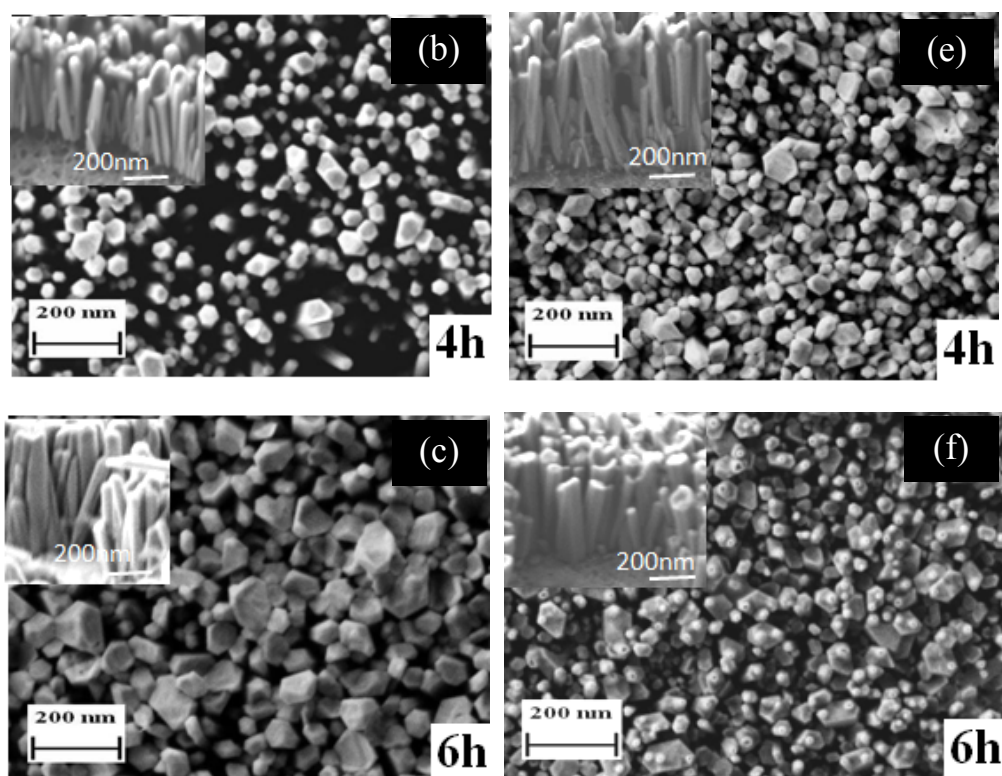


Fig. 4.4. Imagini SEM, vedere de sus ale șirurilor de nanofire crescute din soluție cu concentrația 0.04 M la diferite durate pe strat de AZO cu diferite grosimi: 2 h(a); 4h(b); 6h (c) pe strat de 70 nm AZO și 2h(d); 4h(e); 6h(f) pe strat de 200 nm AZO, în detaliu, imagini SEM în secțiune.

Analiza XPS a fost utilizată pentru a investiga compoziția elementară și pentru a identifica dacă/ce schimbări pot fi cauzate de stratul de germeni AZO și de variația concentrației soluției de creștere (de la 0.04 la 0.02 M) în compoziția chimică a nanofirelor de ZnO.

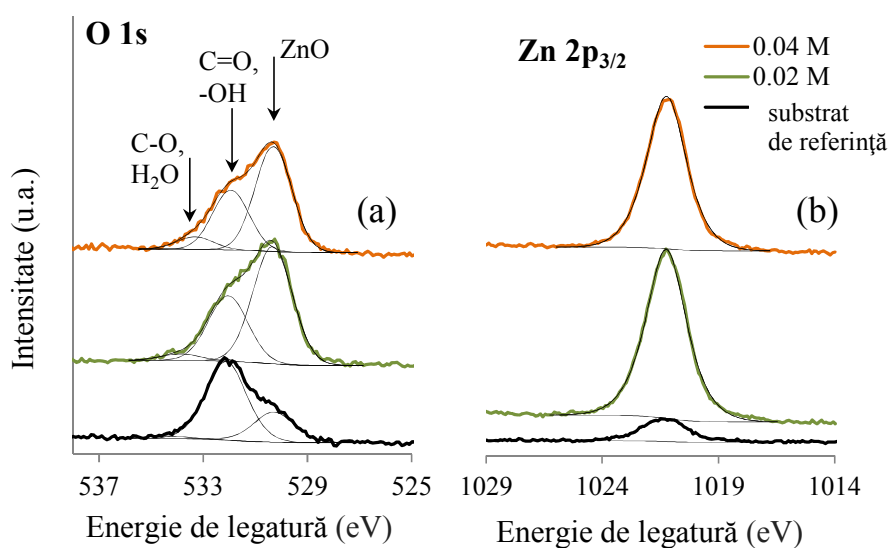


Fig. 4.5. Spectrul XPS cu regiuni detaliate ale stratului de germeni și ale straturilor cu nanofire de ZnO preparate cu concentrațiile de 0.02 M și 0.04 M: O 1s (a) și Zn 2p_{3/2}(b).

Durata de creștere a nanofirelor de ZnO caracterizate prin analiza XPS a fost de 2h pentru concentrația de 0.04 M și 4 h pentru concentrația de 0.02 M. Probele cu nanofire de ZnO prezintă în compoziție Zn, O și C (Figura 4.5), comparativ cu probele de referință (straturi de germeni de AZO) care prezintă în plus și urme de Al și Si, care se presupune că provin de la substrat.

Spectrul XPS a probelor pun în evidență un vârf ascuțit, îngust la 1021.2 ± 0.1 eV corespunzător ionului Zn^{2+} în ZnO. Valoarea modificată a parametrului Auger AP (Zn $2p_{3/2}$, $L_3M_{45}M_{45}$) la 2009.8 ± 0.2 eV confirmă prezența fazei pure de ZnO. Regiunea XPS O 1s a fost fitată cu trei picuri centrate la 530.3 ± 0.1 eV, 532.0 ± 0.1 eV și 533.9 ± 0.6 eV. Primul pic atribuit este al oxigenului, al doilea pic este atribuit grupării C=O (și probabil grupurilor hidroxil) și al treilea pic este atribuit grupării C-O și/sau apă. Cantitatea relativă a acestor specii este foarte diferită pe substraturile de germeni și pe substraturile cu nanofire. În substratul de germeni (substrat de referință), cantitatea de impurități (specii de oxigen organic) este mult mai mare. Valoarea relativă a concentrației de carbon (regiuni care nu sunt arătate) urmează același comportament, și anume este mult mai mare în substratul de referință decât pe suprafața stratului de nanofire. Astfel, raportul C/Zn este de 10,5 pentru substrat de referință și aproximativ 0,8 pentru probele care conțin nanofire.

4.1.2. Efectul duratei de creștere asupra morfologiei și structurii

Dimensiunile nanofirelor de ZnO depind de concentrația soluției de azotat de zinc, de grosimea stratului de germeni și de durata de creștere. Din Figura 4.7. (a), se observă că în soluția de creștere cu concentrația mai mică (0.02 M), nanofirele au crescut mai mult în lungime (măsurată din imaginile SEM în secțiune transversală) decât în soluția mai concentrată (0.04 M), pentru ambele filme de 70 și 200 nm. Când folosim filme mai subțiri (70 nm), lungimea nanofirelor de ZnO crește continuu până la 6 ore. În soluția de 0.04 M viteza de creștere rămâne constantă, în soluția de 0.02 M viteza de creștere scade după 4 ore datorită epuizării $[Zn^{2+}]$. Când folosim straturi de germeni mai groase (200 nm), lungimea nanofirelor crește până la 4 ore și ulterior rămâne aproximativ constantă (cu 0.02 M concentrația soluției) sau scade ușor (cu 0.04 M concentrația soluției).

Figura 4.7 (b) prezintă creșterea în diametru a nanofirelor care este continuă până la 6 ore, și este aproape liniară când folosim straturi de germeni de grosime 70 și 200 nm cu concentrația soluției de 0.02 M. Se poate observa că, odată ce concentrația soluției este mai mare, de 0.04 M, în primele 4 ore nanofirele au crescut mai mult în diametru (Figura 4.7 b) și mai puțin în lungime (Figura 4.7a) și vice versa pentru concentrația soluției de 0.02 M. Când durata de creștere se mărește la 6 ore, lungimea nanofirelor este aproape independentă de timp, la ambele concentrații utilizate.

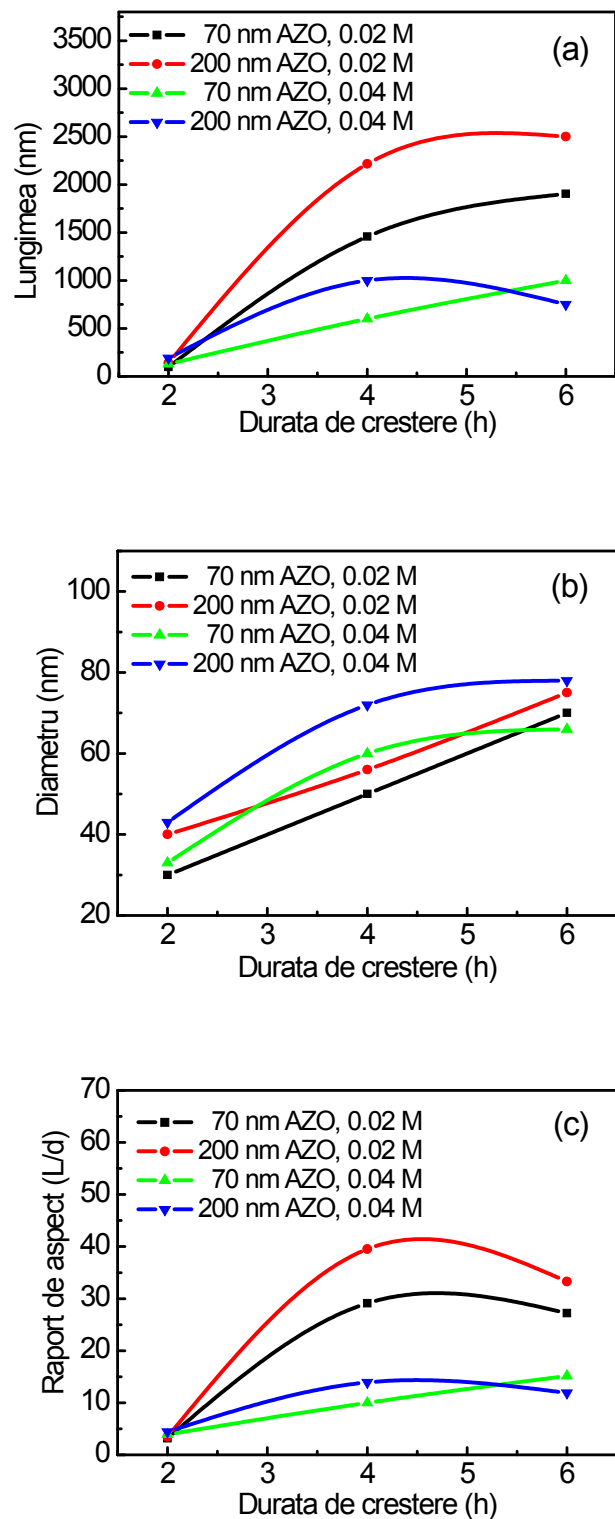


Fig. 4.7. Variația dimensiunilor nanofirelor de ZnO, în funcție de timpul de creștere : Lungimea vs timp (a); Diametru (b); Raport de aspect vs timp (c);

Figura 4.9 prezintă imagini TEM a nanofirelor de ZnO crescute pe substrat de sticlă acoperit cu film AZO cu grosimea de 200 nm, având durata de creștere de 4 ore și concentrația de 0.02 M, nanofirele fiind detașate de pe substrat în etanol.

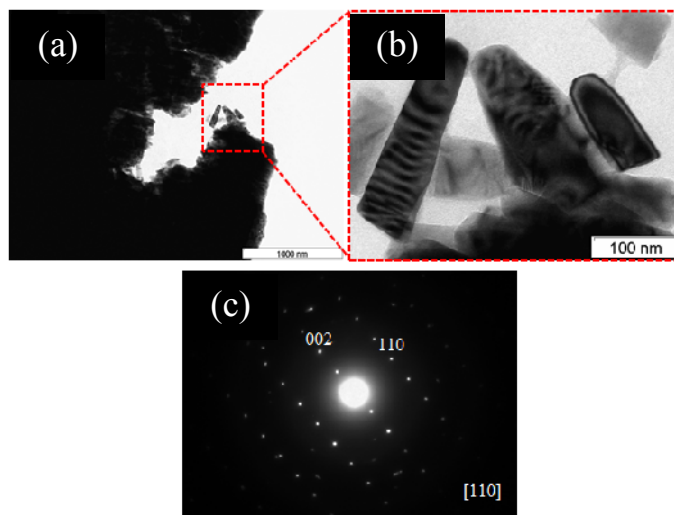


Fig. 4.9. Imagini TEM (a, b) și SAED (c) ale nanofirelor de ZnO monocristaline detașate de pe substrat.

Imaginile TEM prezintă nanofire de ZnO cu diametrul în intervalul de 50 – 80 nm, în concordanță cu rezultatele SEM. Difractograma SAED a unui singur nanofir de ZnO (Figura 4.9 c) arată că nanofirele sunt monocristaline și au crescut de-a lungul direcției [0001], pe direcția axei c a structurii cristalului.

4.1.3. Nanostructuri crescute pe substraturi PEN în prezență de microunde

Au fost obținute nanofire de ZnO din soluție apoasă, prin metoda hidrotermală în prezență de microunde pe substraturi flexibile de PEN, însămânțate prin pulverizare în plasmă. Imaginile cu morfologia nanofirelor obținute sunt prezentate în Figura 4.12.

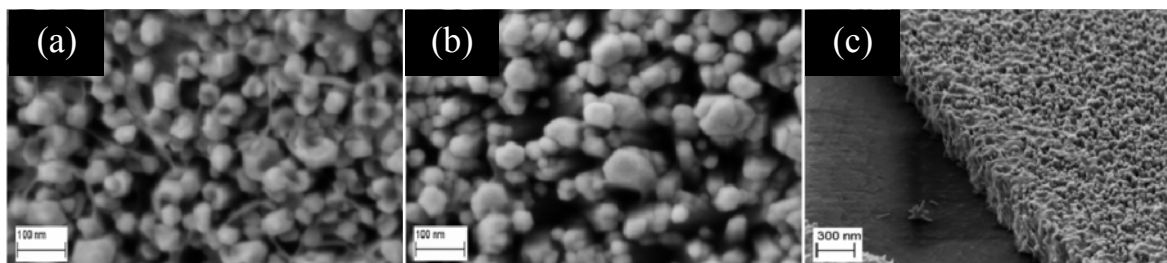


Fig. 4.12. Imagini SEM, vedere de sus ale nanofirelor de ZnO crescute pe substrat PEN cu grosimea de 100 nm ZnO (a), 125 nm ZnO (b) și imagine SEM în secțiune (c).

Capitolul 5

CARACTERIZAREA FUNCȚIONALĂ A NANOSTRUCTURILOR 1D

În acest capitol sunt prezentate rezultate cu privire la măsurarea unor proprietăți opto-electrice ale nanofirelor individuale și ale straturilor de nanofire/nanobaghetete de ZnO care pot reprezenta părți componente ale unor dispozitive electronice și optoelectronice.

5.1 Fotoluminiscenta straturilor de nanofire de ZnO

Spectrele de fotoluminescență ale unor straturi de nanofire de ZnO crescute la 95 și 75°C, fără tratament termic post creștere, sunt prezentate în Figura (5.1-5.2). Aceste spectre pun în evidență existența a două benzi de emisie: o bandă puternică în domeniul ultraviolet (la ~392 nm) și o altă bandă în domeniul vizibil de culoare verde la lungimea de undă ~600 nm. Vârful ascuțit și intens al emisiei UV la ~392 nm arată că nanofirele de ZnO sunt monocristaline, în timp ce emisia verde este cel mai probabil determinată de existența unor nivele energetice datorită defectelor din structura nanofirelor. Proprietatea de emisie puternică în domeniul UV este caracteristică materialelor cu puritate înaltă și arată un grad foarte ridicat de cristalinitate a nanofirelor de ZnO.

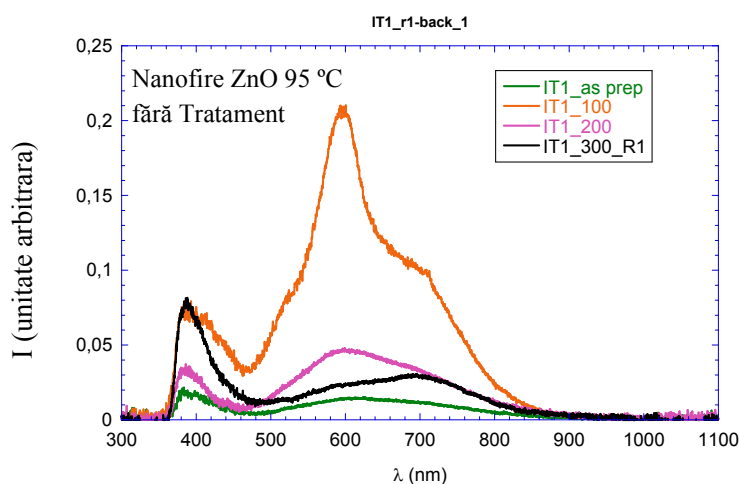


Fig. 5.1. Spectrele de fotoluminescență ale nanofirelor de ZnO crescute la 95°C, fără tratament post-creștere.

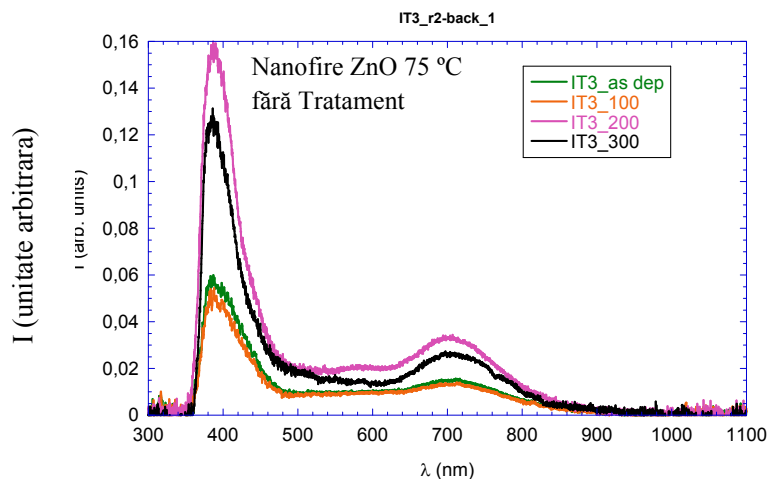


Fig. 5.2. Spectrele de fotoluminescență ale nanofirelor de ZnO crescute la 75°C, fără tratament post-creștere.

Proprietățile menționate mai sus scot în evidență că nanofirele de ZnO sunt foarte promițătoare pentru implementarea în dispozitive fotoluminescente datorită proprietăților excelente de emisie UV.

5.2. Proprietăți optice ale straturilor de nanofire de ZnO

5.2.1 Proprietăți optice ale straturilor de nanofire de ZnO crescute pe strat de Al:ZnO

Nanofirele crescute la concentrația de 0.02 M au o transparență optică ridicată în domeniul vizibil, comparativ cu cele crescute la concentrația precursorilor de 0.04 M. Este perceptibil că transmisia optică crește cu descreșterea grosimii stratului de germeni și a concentrației soluției. Acest fapt este atribuit unei structuri bune a cristalului și a unui număr scăzut de defecte în nanofire. Media transmisiei în domeniul vizibil, 400 – 800 nm este 78 %.

5.2.2 Proprietăți optice ale nanostructurilor crescute pe filme ZnO depuse prin sol-gel

Analiza optică a straturilor de nanofire de ZnO crescute pe filme de ZnO sol-gel prezintă o transparență ridicată în domeniul vizibil având valorile între 89,25 - 92,96 %, Figura 5.5.

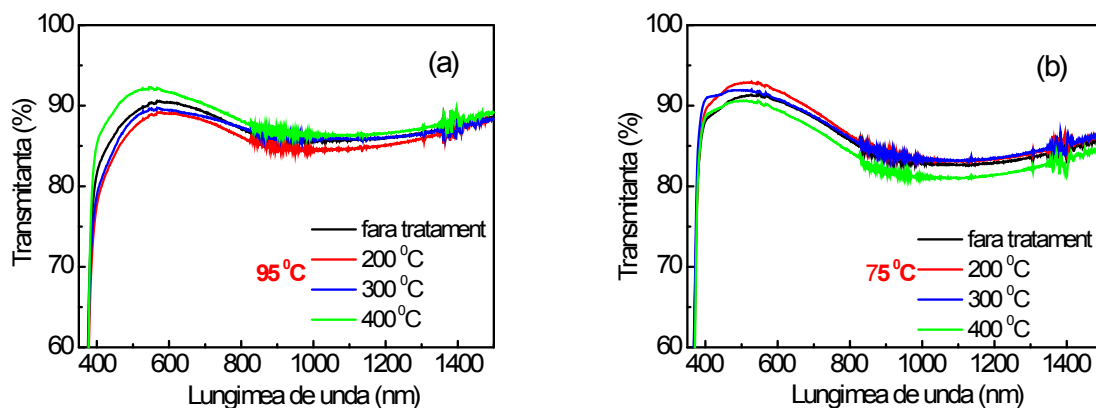


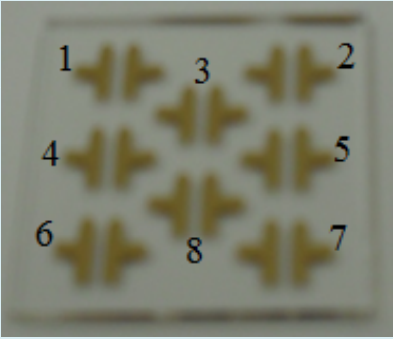
Fig. 5.5 Transmitanța nanofirelor crescute pe straturi de germeni depuse prin sol-gel.

5.3. Proprietăți electrice

5.3.1 Caracteristica I-U a straturilor de nanofire ZnO crescute pe substrat de sticlă

Au fost investigate electric atât filmele de ZnO depuse prin sol-gel (tehnica spin-coating) cu 2 straturi (50 nm) și 3 straturi (94 nm) cât și straturile de nanofire de ZnO crescute epitaxial pe filmele sol-gel menționate. Pe probele analizate au fost depuse câte 8 perechi de electrozi. Prin urmare, au fost efectuate măsurători în 2 x 8 poziții (zone) pentru filmele de ZnO și 2 probe x 8 poziții (zone) pentru straturile de nanofire crescute.

Tabel 5.4 Serie de opt măsurători experimentale (caracteristica I-U) pentru proba de nanofire crescute pe substrat de 50 nm.

Simbolizare	Parametri variabili		Probă nanofire ZnO
	Grosime substrat	Poziție măsurare pe probă	
P1	50 nm	1	
P2		2	
P3		3	
P4		4	
P5		5	
P6		6	
P7		7	
P8		8	

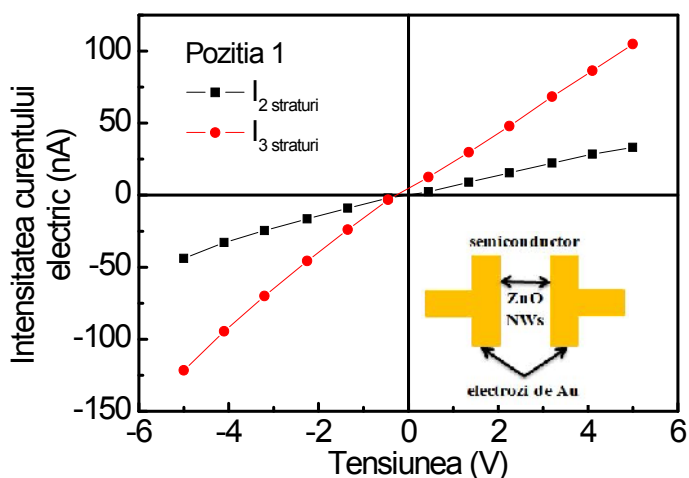


Fig. 5.7. Caracteristica I-U a nanostructurilor de ZnO crescute pe film de 50 nm și de 94 nm, măsurată în poziția P1.

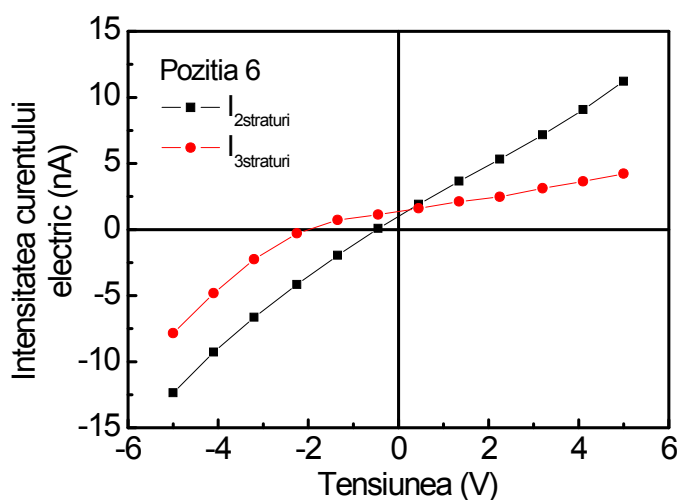


Fig. 5.12. Caracteristica I-U a nanostructurilor de ZnO crescute pe film de 50 nm și de 94 nm, măsurată în poziția P6.

În toate punctele măsurate (P1-P8), valoarea curenților mășurați este mai mare pentru nanostructurile crescute pe straturi de germeni mai groase. Valoarea curenților variază de la 20000×10^{-4} până la $3,64 \times 10^{-4}$ nA.

5.3.2 Caracteristica I-U pentru un nanofir măsurat prin nanomanipulare

În scopul de a investiga dacă există un efect al mecanismului de creștere a nanofirelor, măsurătorile electrice au fost efectuate atât pe un nanofir de ZnO crescut într-o soluție prin nucleație omogenă sau eterogenă cat și pe un nanofir detașat de pe substrat. Morfologia nanofirelor de ZnO crescute în soluție și pe substrat de sticlă, este prezentată în Figura 5.15.

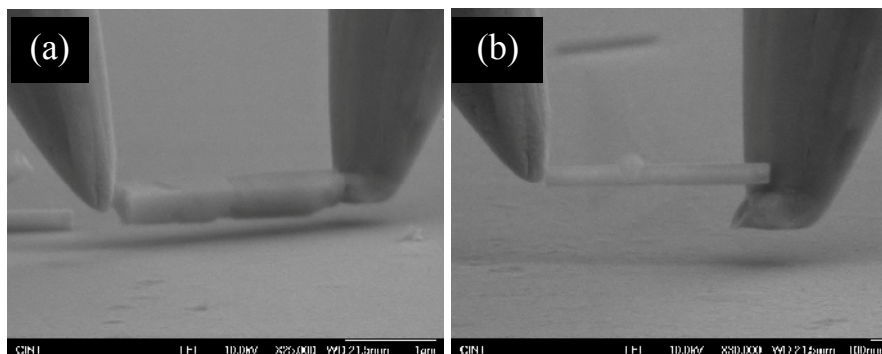


Fig. 5.15. Imagini SEM a unui nanofir de ZnO: crescut direct în soluție (a) și detașat de pe substratul de creștere (b).

Rezultatele preliminare electrice măsurate pe nanofire de ZnO prezintă o rezistivitate de $9 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, la temperatura camerei pentru ambele nanofire crescute în soluție sau direct pe stratul de germinare.

Capitolul 6

CREȘTEREA SELECTIVĂ A NANOFIRELOR DE ZnO PE SUBSTRATURI PATERNATE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele privind creșterea selectivă a nanofirelor de ZnO prin metoda hidrotermală pe substraturi de sticlă și de siliciu paternate prin metoda *imprimare prin microcontact*. Creșterea selectivă în zone preselectate stă la baza implementării nanofirelor de ZnO în diverse dispozitive electronice și optoelectronice.

6.1. Nanostructuri 1D crescute în zone paternate cu modele de 300-700 μm

În Figura 6.3 este prezentată influența dimensiunii modelului (500 - 700 μm cu 500 μm distanța dintre modele) asupra uniformității zonei paternate pe *substrat de Si/SiO₂*.

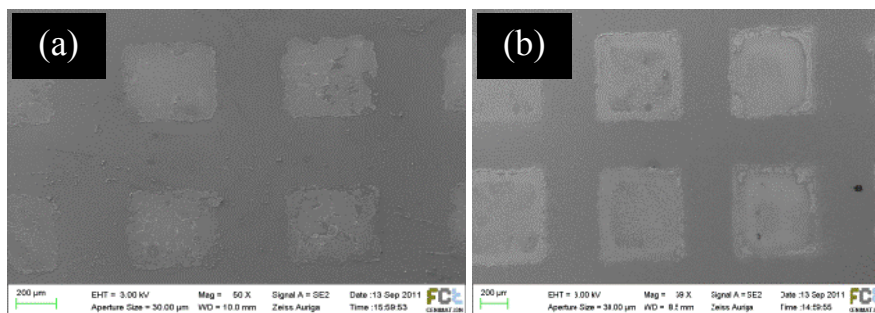


Fig. 6.3. Imagini SEM ale substraturilor de Si/SiO₂ paternate cu modele de 500 x 500 μm (a) și 700 x 700 μm (b).







Odată cu creșterea dimensiunii modelului ștampilei de PDMS, în cazul substraturilor de Si/SiO₂, zonele paternate sunt bine și uniform conturate, iar nanofirele crescute sunt dense și verticale, iar marginea este mai uniformă.

Deci, calitatea modelului creat este influențată de natura substratului, și la rândul ei influențează direcția și dispersia nanofirelor, calitatea nanofirelor nefiind determinată de tipul substratului.

6.1.2. Măsurarea umectabilității substratului inițial și paternat

Aprecierea umectabilității suprafeței substraturilor în vederea previzionării aderenței la ștampilare s-a realizat prin măsurarea unghiurilor de contact dintre substrat și soluția de ștampilare (Tabelul 6.1).

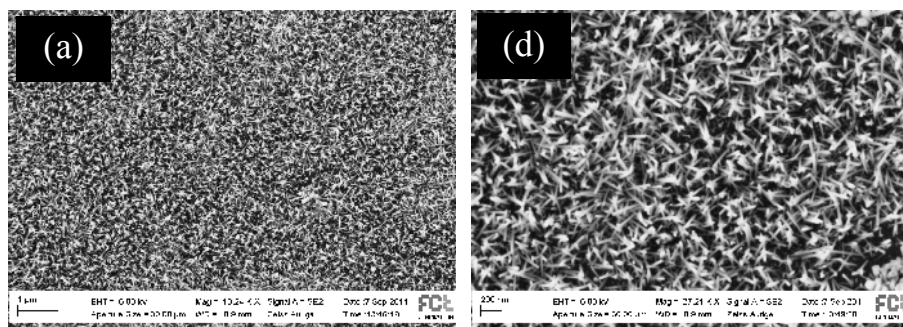
Tabel 6.1. Măsurarea unghiului de contact

	substrat de sticlă	substrat de Si/SiO ₂	substrat de sticlă	substrat de Si/SiO ₂	substrat paternat de sticlă	substrat paternat de Si/SiO ₂
	H ₂ O, 2 μl		Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 2 μl		H ₂ O, 100 nl	
Unghi de contact	37°	52°	52°	61°	92°	100°
Imagine suprafață						

În cazul măsurărilor cu picături de azotat de zinc pe substraturi de sticlă și de Si/SiO₂, valoarea unghiului de contact este sub 5°, ceea ce arată că această soluție umectează foarte bine suprafețele substraturilor menționate.

6.1.3. Creșterea nanofirelor de ZnO pe substraturi paternate

În vederea stabilirii concentrației optime, s-a variat concentrația soluției de creștere între 0.01 – 0.025 M. Din imaginile de microscopie electronica SEM (Figura 6.6) s-a constatat că diametrul nanofirelor crește cu creșterea concentrației soluției de creștere.



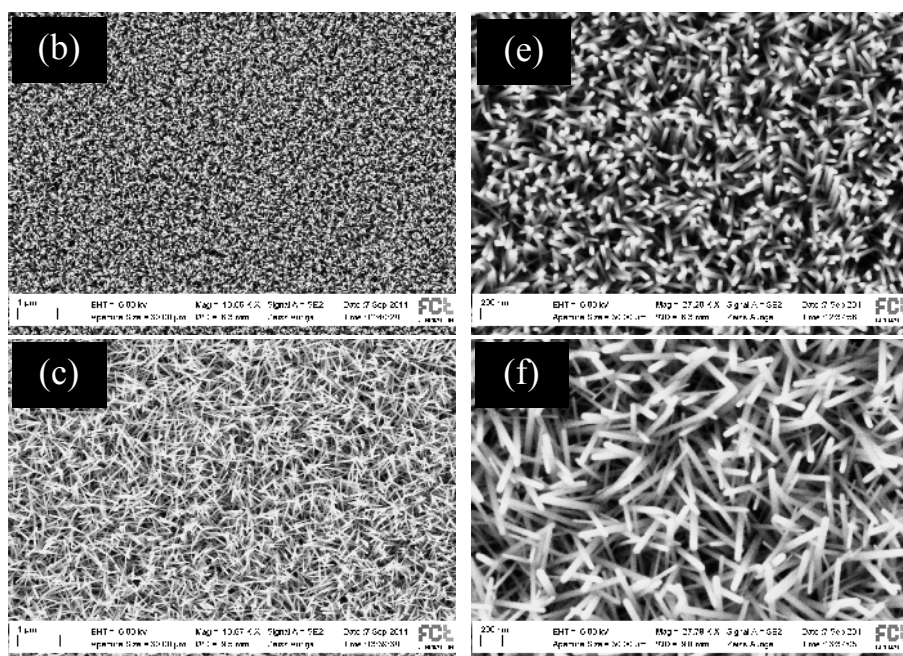


Fig. 6.6. Imagini SEM ale nanofirelor crescute din soluții cu diferite concentrații: 0.01 M (a); 0.02 M (b); 0.025 M (c) și detalii corespunzătoare 0.01 M (d); 0.02 M (e) și 0.025 M (f).

6.2. Nanostructuri 1D crescute în zone paternate cu modele de 50-100 μ m

6.2.1. Obținerea ștampilei de PDMS

În scopul de a reduce semnificativ dimensiunile zonelor paternate pe substraturile de sticlă și siliciu până la 100x100 μ m și 50x50 μ m având distanța între modele de 100 μ m, ștampila de PDMS s-a realizat dintr-o matrice de siliciu obținută prin fotolitografie cu mască de Cr comercială. În urma analizei optice a modelelor de 50 μ m și de 100 μ m cu distanța între modele de 100 μ m, modelul de 100 μ m este mai bine definit în comparație cu modelul de 50 μ m. Unul din principalele avantaje ale acestei metode este reutilizarea matriței de Si cât și a ștampilei de PDMS. Neregularitățile datorate fotorezistului pot afecta forma exterioară a modelului pătrat dar nu vor afecta suprafața acestuia și nu vor afecta forma și orientarea creșterii nanofirelor de ZnO.

6.2.3. Nanofire de ZnO crescute pe substrat paternat

Imaginile SEM prezentate în Figura 6.13 prezintă nanofirele de ZnO crescute pe substraturile de Si/SiO₂ paternate cu model de 100 μ m. Se observă că pe substratul de Si aderența soluției de ștampilare este mai ridicată, în comparație cu substratul de sticlă. Prin varierea dimensiunii modelului, am încercat să găsim dimensiunea optimă a modelului pe care să îl utilizăm în paternarea

substratului de sticlă și de siliciu. Marginile modelului sunt mult îmbunătățite comparativ cu cel de pe substratul de sticlă și comparativ cu modelul de 50x50 μm pe siliciu.

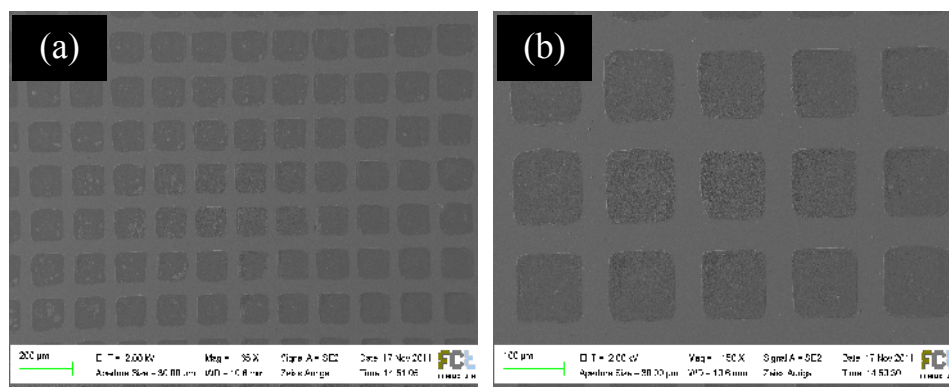


Fig. 6.13. Imagini SEM ale substraturilor paternate cu modele de 100x100 μm cu 100 μm distanța dintre modele pe substrat de Si/SiO₂

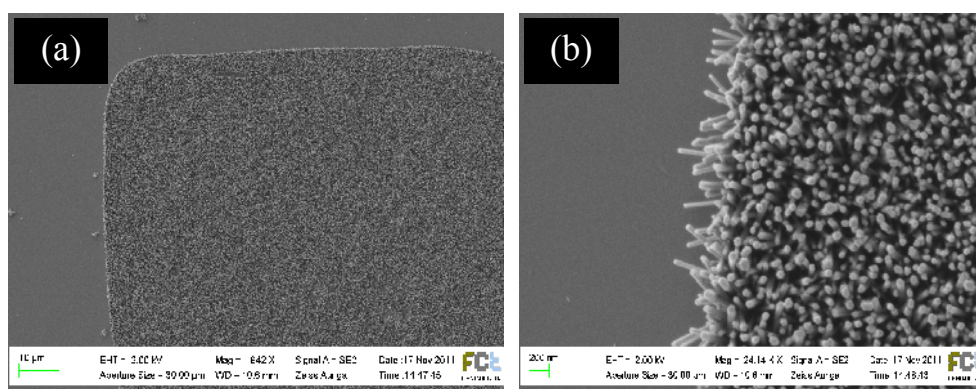


Fig. 6.14. Imagini SEM ale nanofirelor de ZnO crescute pe substraturi de Si/SiO₂, interfața (a) margine cu nanofire crescute (b).

Am constatat că, pe măsură ce dimensiunea modelelor ștampei de PDMS scade, orientarea nanofirelor de ZnO se schimbă. Nanofirele de ZnO cresc vertical pe substratul paternat cu ștampila de 100 μm. Nanostructuri 1D de ZnO ordonate și monocristaline de calitate ridicată pot fi crescute în locații ale substraturilor paternate prin metoda *imprimare prin microcontact*.

Transmitanța optică maximă în domeniul vizibil (400-800 nm) este de 88.3 %, deci proba are o transparență ridicată. Tranzițiile optice directe de-a lungul benzii interzise sunt posibile între banda de valență și banda de conducție pe marginea spațiului k . Valoarea calculată a benzii interzise, E_g , este de 3.23 eV. Având în vedere și rezultatele optice prezentate în Capitolul 4, am constatat că valoarea energiei benzii interzise a nanofirelor de ZnO este mai scăzută în comparație cu valoarea corespunzătoare filmelor de germeni pe care au crescut. În cazul filmelor de AZO și de ZnO energia benzii interzise scade cu creșterea în mărime a graunților cristalini.

Capitolul 7

APLICAȚII ALE NANOSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE ZnO OBȚINUTE

Acest capitol este dedicat rezultatelor privind măsurarea proprietăților electronice și optoelectronice ale unor structuri și dispozitive rezultate prin implementarea nanostructurilor 1D de ZnO, și anume: diode, tranzistori și celule solare. Odată cu reducerea dimensionalității materialelor nanostructurate sunt introduse noi proprietăți electrice, mecanice, chimice și optice care sunt în mare măsură rezultatul efectelor de suprafață și de confinare cuantică [133].

7.1. Caracteristicile electrice ale nanofirelor de ZnO în configurație de diodă (substrat de sticlă)

În Figura 7.1. este prezentată variația în timp a intensității curentului electric IA pentru două probe cu nanofire de ZnO crescute din soluția de 0.02 și 0.04 M, implementate în configurație de tip diode. Din aceste curbe se observă că în cazul primei probe, intensitatea curentului este constantă pentru prima probă în jurul valorii de 4.1×10^{-10} A, iar pentru cea de-a doua probă IA este constant la 0.06 A.

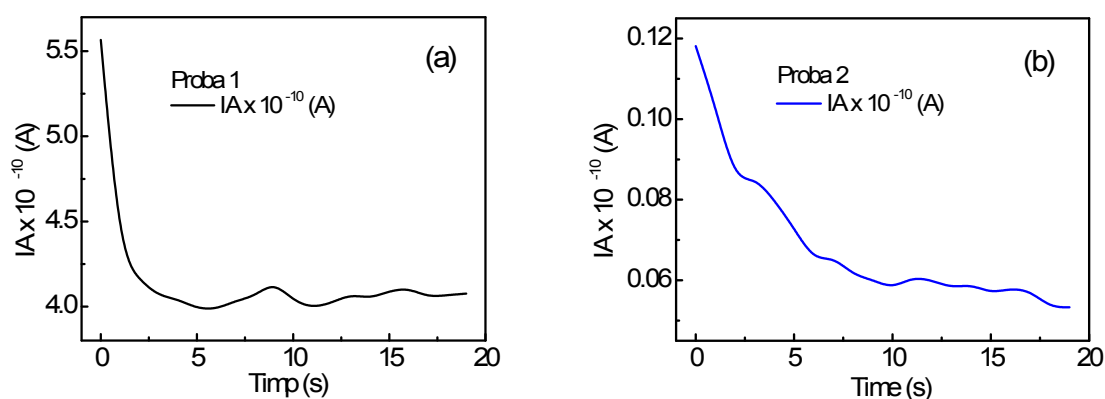


Fig. 7.1. Caracteristica I-timp pentru nanofire de ZnO cu concentrația 0.02 M măsurată în configurație de diodă, proba 1 (a) și proba 2 (b).

7.2. Caracteristicile electrice ale nanofirelor de ZnO în configurație de tranzistor MOSFET

7.2.1. Caracteristica I-U pentru configurația de tranzistor MOSFET pe substrat Si/SiO₂

Pentru a înțelege rolul defectelor native în proprietățile electrice, nanofirele de ZnO de concentrații diferite (0.02 și 0.04 M, 4h) au fost detașate de pe substratul de creștere pentru a fi aplicate pe substraturi de Si/SiO₂ sau sticlă paternate prin fotolitografie cu electrozi de aur în configurație TFT. Aceste nanofire au fost înglobate/aplicate în configurație de tranzistor MOSFET (Fig. 7.2b), cu rol de canal semiconductor. Schema de măsurare a caracteristicilor MOSFET este prezentată în Figura 7.2 (a).

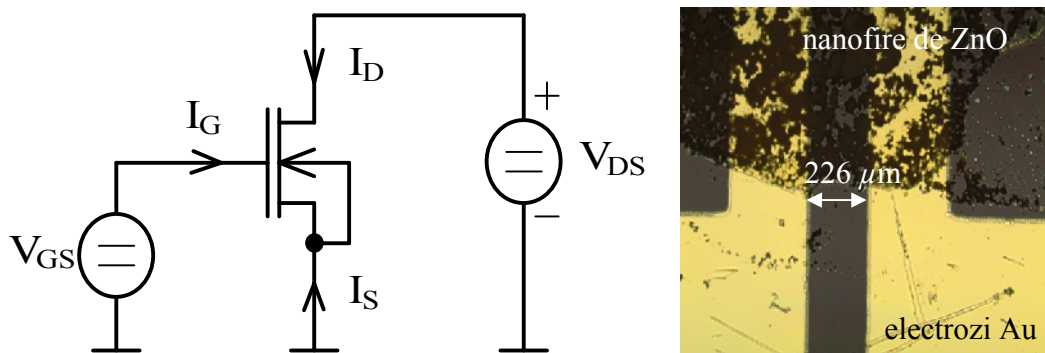


Fig. 7.2. Schema electrică de măsurare a caracteristicilor I-U (a) și imagine optică a tranzistorului MOSFET (b).

7.2.2. Caracteristica tranzistorului MOSFET pe substraturi de Si/SiO₂ și sticlă

Din curbele caracteristicii I-U (Figura 7.3) se observă că I_D (A) crește liniar odată cu creșterea tensiunii aplicate (V_G) între (-15)V și (+15)V. De asemenea se observă o zonă cu o alătură neconformă (Figura 7.3 a) care poate fi explicată prin vibrații sau zgomote apărute din timpul măsurării, dar și prin apariția de scurgeri de curent. Deoarece nanofirele nu au lungimea suficientă ca să acopere tot canalul tranzistorului MOSFET (Figura 7.2 b), canalul nu este continuu, și ca urmare au apărut scurgeri de curent.

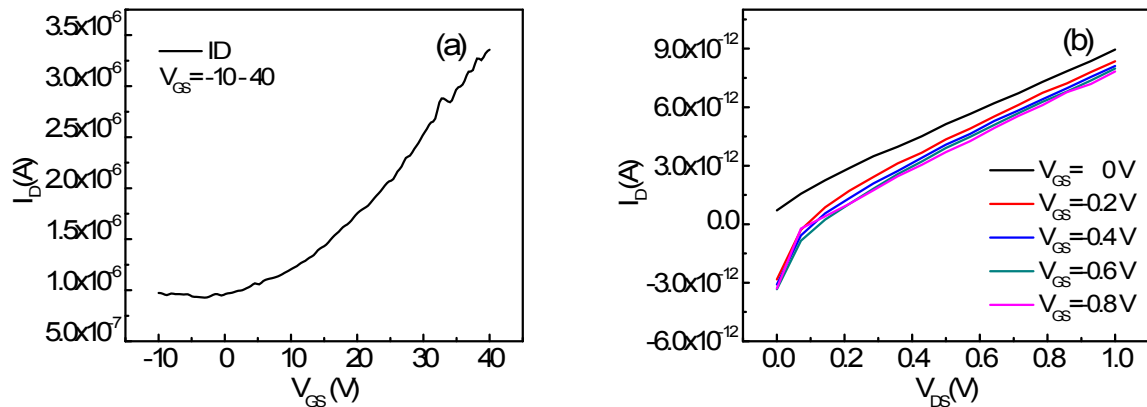


Fig. 7.3. Caracteristica de transfer a tranzistorului MOSFET pe bază de nanofire de ZnO pe substrat de Si/SiO₂ cu V_{GS} între (-10 +40 V) (a); Caracteristica de ieșire a tranzistorului MOSFET cu V_{DS} între (0 – 1,0 V) (b).

Curentul I_D este proporțional cu tensiunea V_{GS} datorită procedurii de obținere a nanofirelor de ZnO și scurgerilor mari de curent, de aici rezultă valoarea mare a rezistivității.

7.3. Celule solare modificate cu nanofire de ZnO

7.3.1 Configurația celulei solare modificate

Studiul experimental prezentat în acest capitol a avut ca obiectiv obținerea de celule solare modificate cu nanofire de Al:ZnO crescute pe substrat de sticlă pentru a îmbunătăți eficiența celulelor fotovoltaice pe bază de filme subțiri de siliciu în configurație P-I-N prin utilizarea unui strat de nanofire de Al:ZnO, pentru creșterea celorlalte straturi.

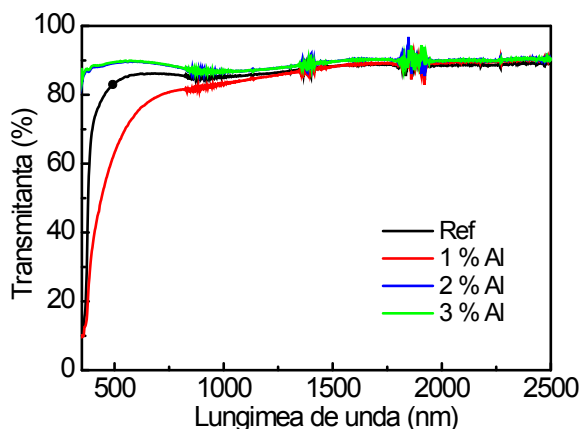
Nanostructurile de tip 1D (nanofire, nanobaghet) sunt considerate materiale cheie [141] pentru creșterea eficienței celulelor fotovoltaice.

Stratul de nanofire de Al:ZnO a fost depus direct pe sticlă, prin aceasta s-a intenționat ca stratul de nanofire să blocheze lumina care a pătruns în celulă, și în același timp s-a dorit să se păstreze aceeași interfață TCO/strat-p din configurația celulei de referință. Experimentul a demonstrat că acest concept funcționează, și că straturile nanostructurate, conținând un amestec de nanofire și nanofoi funcționează ca strat de blocare al luminii.

7.3.3. Caracterizare optică

Un parametru deosebit de important este transparența optică a acestor straturi de nanofire care sunt depuse pe substrat de sticlă, în cazul celulelor tip P-I-N. S-a investigat transmisia optică a

filmului de ZnO (considerat strat de referință) și a straturilor de nanofire Al:ZnO (0-3% Al) crescute pe acest fim.



Straturile de nanofire prezintă la $\lambda = 500$ nm o transmisie optică între 63.14 - 88.67 %. Valoarea calculată a E_g este cuprinsă între 3,21 – 3,44 eV.

Fig. 7.11. Transmisia optică a straturilor de nanofire crescute pe film de ZnO (0-3% Al).

7.3.4. Caracterizare funcțională. Testare cu Simulatorul solar

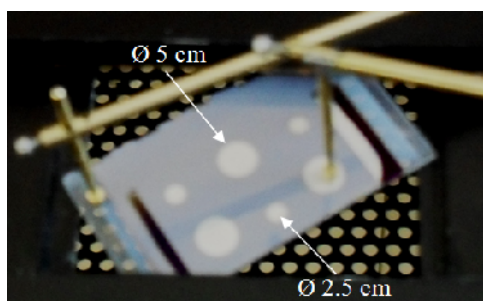


Fig. 7.14. Imaginea unei celule solare modificată cu nanofire de ZnO.

Ambele efecte, blocarea luminii și creșterea suprafeței joncțiunii *P-I-N*, pot fi reglate prin controlarea morfologiei stratului nanostructurat. În Figura 7.14 este prezentată o imagine cu o probă care conține 6 celule solare modificate cu nanofire de Al:ZnO în configurație *P-I-N*.

În Figura 7.25 se prezintă curbele de variație a densității de curent în funcție de tensiunea aplicată pentru celulele solare modificate cu nanofire de ZnO dopate cu 1-3% Al și cu film ZnO. Se observă că, în cazul celulei solare care are 2% Al se înregistrează o creștere a eficienței la 5.85% comparativ cu celula de referință care indică o eficiență de 4,73 %, ceea ce pune în evidență o creștere a blocării luminii.

Eficiența SC în configurație *P-I-N* (modificată cu nanofire de Al:ZnO) crește de la 4,73% la 5.85% pentru celula solară care conține nanofire de oxid de zinc dopate cu 2 % Al. Îmbunătățirea viitoare a stratului nanostructurat de nanofire de Al:ZnO poate conduce la o creștere și mai importantă a proprietăților celulelor solare modificate cu strat de Al:ZnO.

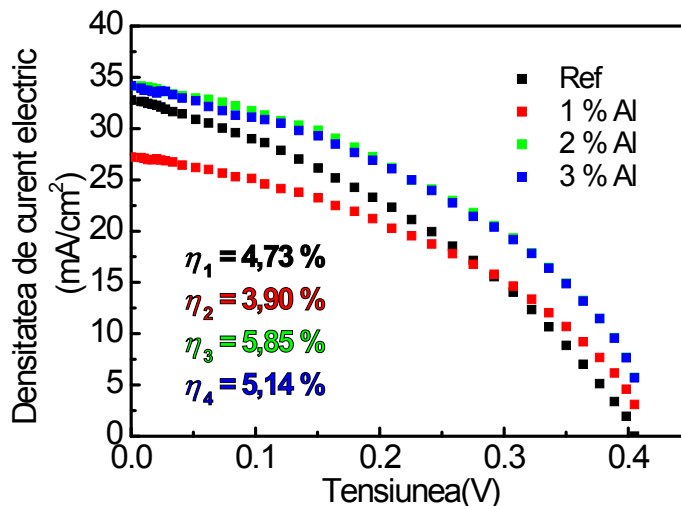


Fig. 7.15. Eficiență celule solare fotovoltaice modificate cu nanofire de Al:ZnO

În concluzie nivelul optim de dopant este 2 % Al, celula solară care dă combinația cea mai bună de proprietăți morfologice, optoelectronice și cea mai ridicată eficiență.

Capitol 8

CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

8.1. Concluzii Generale

- **Cu privire la obținerea materialelor nanostructurate 1D prin metoda hidrotermală**

- ✚ Au fost obținute șiruri verticale de nanofire de ZnO din soluție de azotat de zinc prin metoda hidrotermală la 95 și 75°C, crescute pe filme de Al:ZnO (AZO) depuse prin pulverizare în plasmă cu radio frecvență și prin metoda sol-gel.
- ✚ Din soluția de azotat de zinc cu concentrație 0,02 M au crescut nanofire cu diametre de până la 50 nm și lungimi cuprinse între 0,5-2,5 μm. Valoarea raportului de aspect (lungime/diametru) a variat între 27 și 40 pentru nanofire crescute pe straturi cu grosimea de 70 și respectiv 400 nm.
- ✚ Creșterea axială este predominantă în raport cu creșterea laterală în primele două ore. După 6 ore, lungimea nanofirelor nu mai variază semnificativ.
- ✚ Nanostructurile 1D sunt foarte bine cristalizate, având structură hexagonală de wurtzit cu orientarea cristalografică (002), fapt confirmat de rezultatele TEM. Difractograma SAED a nanofirelor detașate de pe substrat indică faptul că ZnO poate fi indexat ca monocristal.
- ✚ Analiza cantitativă prin metoda XPS a compoziției chimice din stratul superficial a pus în evidență faptul că nanofirele sunt constituite din ZnO stoechiometric și că cele crescute din

soluția cu concentrația de 0,02 M au forme hexagonale, în timp ce în cazul creșterii din soluția 0,04 M apar și forme cilindrice.

- ✚ În urma creșterii timp de 22 ore, s-a constatat că nanofirele care au crescut pe substraturi Al:ZnO cu grosimi de 400 nm se unesc și crează straturi foarte compacte, ceea ce nu este folositor pentru aplicațiile electronice și optoelectronice propuse.
- ✚ Au fost obținute nanofire de ZnO prin metoda hidrotermală în prezență de microunde pe substraturi flexibile PEN însămânțate prin pulverizare în plasmă.
- ✚ Au fost de asemenea obținute șiruri de nanofire de ZnO din soluție de azotat de zinc prin metoda hidrotermală la temperatura de 95 °C și 75 °C, folosind filme de ZnO depuse prin metoda sol-gel. Se remarcă faptul că morfologia filmului depus prin sol-gel este influențată de viteza de depunere a filmului. Nanofirele obținute au lungimi cuprinse între 1,5 – 2 μm, diametru între 70-100 nm, iar raportul de aspect (lungime/diametru) variază între 15-20.

• **Cu privire la proprietățile optice și electrice ale materialelor nanostructurate 1D de ZnO**

- ✚ În cazul șirurilor de nanofire crescute pe straturi AZO depuse prin pulverizare în plasmă cu radio frecvență, cea mai ridicată valoare a transmisiei optice în vizibil (400-800 nm) a fost de 78 % pentru probele obținute pe straturi de 70 nm grosime, din soluția cu concentrația de 0,02 M și durata de creștere de 6h. Pentru toate probele cu nanofire, valorile E_g sunt mai mari decât cele corespunzătoare straturilor AZO. În cazul nanofirelor crescute cu concentrația de 0,02 M, valoarea E_g descrește de la 3.31 la 3.26 eV (70 nm grosime strat) și de la 3.34 la 3.28 eV (strat de 200 nm), când durata de creștere se mărește de la 2 la 6 ore.
- ✚ Straturile de nanofire de ZnO crescute pe filme ZnO depuse prin sol-gel prezintă o transmisie optică ridicată în domeniul vizibil, având valorile între 89,25 - 92,96 %. Valorile calculate ale E_g sunt cuprinse între 3.27 – 3.33 eV.
- ✚ În urma investigației proprietăților electrice ale șirurilor de nanofire crescute pe straturi de germeni de ZnO cu grosimea de 50 nm și cu 94 nm, în toate cazurile cu excepția probei crescută pe strat cu 94 nm ZnO, poziția 6, valoarea intensității curenților electrici măsurați crește odată cu creșterea grosimii straturilor de germeni. Valoarea curenților variază de la 20000×10^{-4} până la $3,64 \times 10^{-4}$ nA. Proba crescută pe strat ZnO de 94 nm prezintă un comportament de diodă Schottky.
- ✚ Valoarea rezistivității unui singur nanofir de ZnO măsurat prin nano-manipulare în condiții de vid este $9 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$, la temperatura camerei.
- ✚ Studiile de conductivitate arată că proprietățile optoelectronice ale nanostructurilor 1D depind de chimia creșterii în soluție și sunt independente de natura substratului.

• **Cu privire la creșterea localizată a materialelor nanostructurate 1D pe bază de ZnO**

- ✚ Natura substratului influențează omogenitatea stratului paternat și direcția creșterii și raportul de aspect al nanofirelor de ZnO.
- ✚ Nanostructurile 1D de ZnO ordonate și monocristaline de calitate ridicată pot fi crescute selectiv în diferite locații ale substraturilor șampilate prin metoda Imprimare prin microcontact.
- ✚ Proprietățile optoelectronice și morfologia stratului nanostructurat de Al:ZnO folosit pentru modificarea celulelor solare nanocristaline de Si au fost investigate folosind HRSEM, măsurătorile de transmitanță optică și măsurătorile electrice.

- **Cu privire la aplicațiile potențiale ale nanostructurilor obținute**

- ✚ Proprietățile funcționale ale nanofirele de ZnO obținute au fost măsurate în urma înglobării în configurație de diodă sau tranzistor folosind Instalația Microprobe Station Cascade Microtech conectat la un analizor de parametri semiconductori sau în celule solare fotovoltaice modificate caracterizate la simulatorul solar și la răspunsul spectral.
- ✚ Straturile nanostructurate pe bază de Al:ZnO au fost testate pentru blocarea luminii prin implementarea lor în celule solare pe bază de filme de Si, pentru creșterea eficienței.
- ✚ Experimentele noastre preliminare au demonstrat că straturile de nanofire cu o transparență ridicată (85 - 90 %) și o blocare ridicată a luminii conduc la o eficiență mai mare și o creștere a suprafeței joncțiunii *P-I-N* comparativ cu SC referință.

8.2. Contribuții personale. Lista de lucrări

1. Utilizarea de filme Al:ZnO depuse prin pulverizare în plasmă cu radio frecvență pentru creșterea de straturi de nanofire de ZnO cu diametre sub 50 nm, care nu sunt menționate în literatura de specialitate.

2. Stabilirea unei proceduri optime de răcire după creșterea nanofirelor de ZnO în soluție. S-a constatat că gradientul de temperatură la răcire este critic pentru obținerea de nanofire cu morfologie uniformă. Dacă perioada de răcire este îndelungată, în soluția de creștere se produc nanofoi care se depun pe suprafața nanofirelor. Pentru a elimina acest proces, am stabilit ca fiind optimă procedura de răcire în trepte utilizând trei recipiente cu apă la temperatura de 75, 55 și respectiv 20 °C (Figura 8.1).

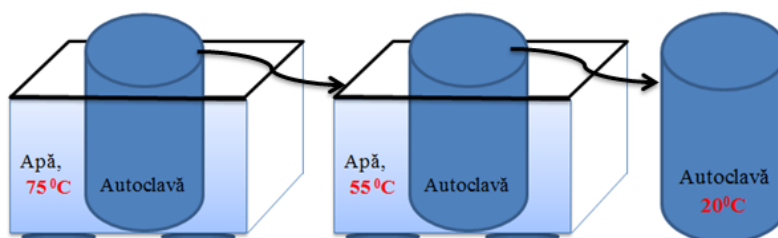


Fig. 8.1 Procedeu de răcire rapidă a autoclavei.

Acest lucru este exemplificat în Figura 8.2, care prezintă imagini SEM ale unor probe obținute cu răcire liberă și prin aplicarea procedurii de racire rapidă controlată.

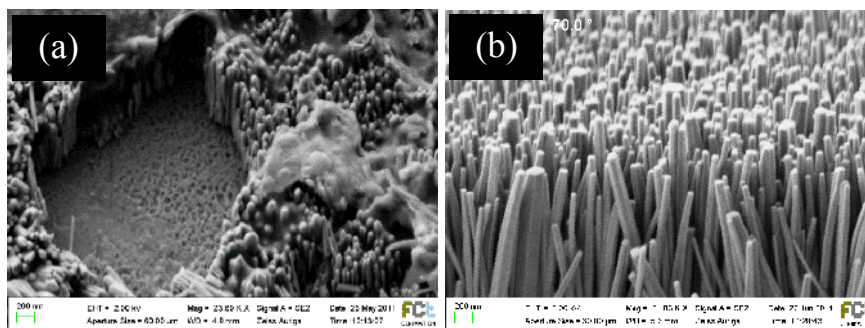


Fig. 8.2. Imagini SEM cu nanofire înainte de metoda de racire (a) și dupa aplicarea metodei de răcire rapidă (b).

3. Utilizarea de matrițe obținute prin imprimare cu cerneală pe hârtie specială sau folie PC (Figura 8.3), pentru obținerea de ștampile de polidimetilsiloxan (PDMS) cu diferite modele.

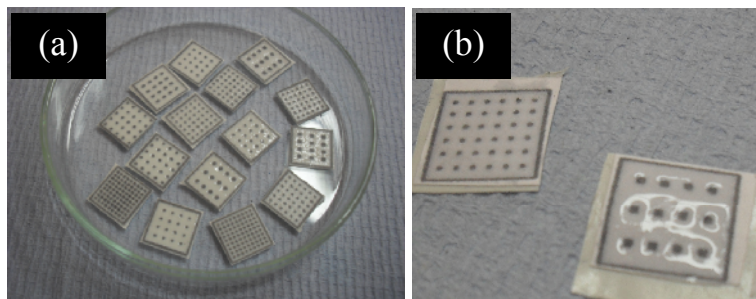


Fig. 8.3. Ștampile PDMS obținute pe matrița de hârtie imprimată (ink-jet printing) (a) și imagine mărită ștampile de PDMS (b).

4. Utilizarea de metode de paternare de tip soft-patterning (mask-free) și creșterea localizată de nanofire de ZnO (Figura 8.4).

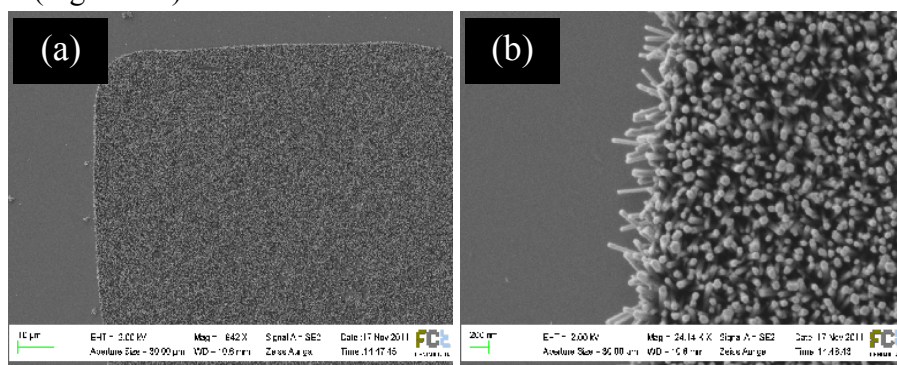


Fig. 8.4. Ștampile PDMS obținute cu model de 100 μm (ink-jet printing): mărire pătrat ștampilat (a) și interfață nanofire crescute (b).

5. Punerea în evidență a unei emisii de fotoluminescență verde în cazul unor nanofire de ZnO obținute în soluție.

6. Măsurarea prin nano-manipulare a conductibilității electrice a unui singur nanofir de ZnO și punerea în evidență, în anumite cazuri, a efectului de diodă.

7. Obținere configurații de tranzistor MOSFET pe substrat de sticlă și de Si/SiO₂.

8. Utilizarea de nanofire pentru creșterea eficienței celulelor solare pe bază de filme subțiri, cu creșterea eficienței unei celule solare P/I/N de filme subțiri de siliciu, de la 4,73 % la 5,85 %.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE ȘI PREZENTATE

A. Lucrări publicate

1) A. Tecaru, **A.-I. Danciu**, V. Mușat, E. Fortunato, E. Elangovan, *Zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (**JOAM**) 12 (2010) 1889 – 1893, Indexată **ISI**, F. I. 0,433.

2) **Anca-Ionela Danciu**¹, Viorica Musat¹, Tito Busani^{2,3}, Alexandra Gonçalves², Joana V. Pinto², Mafalda Costa², Iwona Bernacka-Wojcik², Rodrigo Martins² and Elvira Fortunato², Selective growth of 1D nanostructures oxide materials on flexible substrates using PDMS stamp, The Annals of Dunarea de Jos University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Material Science, 3 (2012), 12-15, **BDI**.

3) E. Fortunato, E. Elangovan, **Anca-Ionela Danciu**, Alexandru Tecaru, Viorica Musat, *Transparent and conducting tin oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle IX Metallurgy and Materials Science, (2009), 117-120, **BDI**.

4) **Anca-Ionela Danciu**^{a,b}, Viorica Musat^{a*}, Tito Busani^b, Joana V. Pinto^b, Raquel Barros^b, Ana Maria Rego^d, Ana Maria Ferraria^d Patricia A. Carvalho^c, Rodrigo Martins^b and Elvira Fortunato^b, *Growth of uniform arrays of ZnO 1D nanostructures on Al:ZnO seeds layers by wet chemical method*, lucrare **trimisă spre publicare** la ACS Applied Materials & Interfaces, Indexată **ISI**, F. I. 4,525.

B. Lucrări comunicate (la conferințe naționale și internaționale)

1) E. Fortunato, E. Elangovan, **A.-I. Danciu**, A. Tecaru and V. Mușat, *The morphology and electrical properties of tin oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, International Conference of Physical Chemistry – Romphyschem, 2-4 iunie 2010, București.

2) Elvira Fortunato, Elamurugu Elangovan, Alexandru Tecaru, **Anca-Ionela Danciu**, Viorica Mușat, *Zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis*, 11th International Balkan Workshop on Applied Physics, 7-9 July 2010, Constanța.

- 3) Constantinescu Stela, **Danciu Anca-Ionela**, Tecaru Alexandru, *Nanotehnologii chimice. Acooperiri compozite si filme subtiri*, Simpozionul Impactul Nanotehnologiilor asupra Dezvoltării Industriale și Calității vieții, 9 iunie 2010, Galați.
- 4) **A-I. Danciu**, A.Tecaru, V. MUȘAT, *Tranzistori TF-FETs și aplicațiile lor în electronica transparentă*, Simpozionul Impactul Nanotehnologiilor asupra Dezvoltării Industriale și Calității vieții, 9 iunie 2010, Galați.
- 5) **Anca Ionela Danciu**, Alexandru Tecaru, Viorica Mușat, Elvira Fortunato, *Thin oxide films deposited by spray pyrolysis*, International Workshop European Dimensions of the Doctoral Programmes (POSDRU 19524), 22-23 iulie 2010, Galați.
- 6) Viorica Mușat, **Anca Ionela Danciu**, Tito Busani, Alexandra Gonçalves, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Development of a wet chemical method for the synthesis of semiconductive oxide 1-D nanostructures*, UGALnano2, 19 mai 2011, Galați.
- 7) Viorica Mușat, **Anca Ionela Danciu**, Tito Busani, Patrícia Carvalho, Alexandra Gonçalves, Joana V. Pinto, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, *Surface selective assembly of pre-grown ZnO nanowires in aqueous solution*, E-MRS 2011 Spring Meeting, Symposium D: Synthesis, processing and characterization of nanoscale multi functional oxide films III –P1-66, 9-13 may 2011, Nice, France.
- 8) Viorica Mușat, **Anca-Ionela Danciu**, Tito Busani, Alexandra Gonçalves, Joana V. Pinto, Mafalda Costa, Iwona Bernacka-Wojcik, Rodrigo Martins and Elvira Fortunato, *Full bottom-up approach for selective growth of uniform and ordered arrays of ZnO 1D nanostructures*, E-MRS 2011 Fall Meeting, Symposium I: Advances of transparent electronics: from materials to devices III, 19-23 September 2011, Warsaw, Poland.
- 9) V. Mușat, M. Mazilu, N. Tigau, **A. Danciu**, C. Gheorghies, P. Munizer, A. Dinescu, F. Comanescu, *Optical properties of ZnO-based 1-D nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate*, E-MRS 2011 Fall Meeting, Symposium K: Solution-derived electronic-oxide films, nanostructures and patterning, from materials to devices, 19-23 September 2011, Warsaw, Poland.
- 10) Viorica Mușat, **Anca Ionela Danciu**, Antonio Vicente, Sergej Filonovich, Bogdan Diaconu, Petrica Alexandru, Tito Busani, Isabel Ferreira, E. Fortunato, R. Martins, *Al-doped ZnO nanostructured layers for increasing the efficiency of thin films solar cells*, EMR 2012 The Energy & Materials Research Conference, Section: Solar Energy, 20-22 June 2012, Malaga, Spain.

C. Referate susținute

- 1) **Proiectul de Cercetare Științifică**, *Implementarea materialelor nanostructurate în dispozitive pentru electronica transparentă.*
- 2) **Raport I de cercetare**, *Stadiul actual al obținerii oxizilor semiconductori de tip 1D (nanofire, nanoroduri) și implementarea lor în dispozitive tip FET-uri și Senzori.*
- 3) **Raport II de cercetare**, *Tehnici de nanolitografie utilizate pentru implementarea de nanostructuri 1D în dispozitive tip FET și senzori.*
- 4) **Raport III de cercetare**, *Structura și caracterizarea funcțională a unor dispozitive tip FET și senzori conținând nanostructuri 1D pe bază de ZnO.*

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Z. Dong, B. Han, S. Qian and D. Chen, 2012 (2012), 1-5.
- [2] J. Z. Marinho, C. S. Riccardi, F. C. Romei, M. S. Li, S. C. S. Lemos, E. Longo, F. V. Motta and R. C. Lima, 2012 (2012), 1-7.
- [3] C.-H. Ku, H.-H. Yang, G.n-R. Chen, and J.-J. Wu, *Cryst. Growth Des.*, 8 (1), (2008), 283-290.
- [4] Z. Zhang, S. J. Wang, T. Yu and T. Wu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007), 17500-17505.
- [5] S. Baruah and J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10 (2009), 1-18.
- [6] N. K. Hassan, M. R. Hashim, Y. Al-Douri, K. Al-Heuseen, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 4625 – 4635.
- [7] A. B. Djurisic, A. M. C. Ng, X. Y.Chen, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010) 191–259.
- [8] N. Ueno, T. Maruo, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Materials Letters*, 64 (2010) 513–515.
- [9] K. Chen-Yen, H.Cheng-Lun, H. Chun-Wei, Y. Shih-Ying, W. Chun-Wen, Y. Ping-Hung, W. Wen-Wei, *Nanoscale*, 4 (2012) 1476-1480.
- [10] A. Janotti and C. G Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 1-29.
- [31] H. J. Fan, F. Fleischer, W. Lee, K. Nielsch, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, A. Dadgar, A. Krost, *Superlattices and Microstructures* 36 (2004) 95–105.
- [36] H. H. Li, P. Y. Yang, S. M. Chiou, H. W. Liu, and H. C. Cheng, *IEEE Electron Device Letters* 32 (2011).
- [37] P.-Y. Yang, J.-L. Wang; P.-C. Chiu; J.-C. Chou; C.-W. Chen; H.-H. Li; H.-C. Cheng, *Electron Device Letters, IEEE*, 32 (2011) 1603 – 1605.
- [38] K. Keem, J. Kang, C. Yoon, D. Yeom, D. Y.g Jeong, B. M. Moon, S. Kim, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 1622–1626.
- [39] K. Kim, P. C. Debnath, S. Kim, and S. Y. Lee, *Applied Physics Letters* 98(2011) 113109.
- [40] W. K. Hong, S. Song, D. K. Hwang, S.-S. Kwon, G. Jo, S.-J. Park, T. Lee, *Applied Surface Science* 254 (2008) 7559–7564.
- [41] D. Kalblein, R. Thomas Weitz, H. Jens Bottcher, F. Ante, U. Zschieschang, K. Kern, and H. Klauk, *Nano Lett.* 11 (2011), 5309–5315.

- [42] J.-H. Choi, D.Y. Khang, J.-M. Myoung, *Solid State Communications* 148 (2008) 126–130.
- [43] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.Y. Tseng, and J. G. Lu, *85 Applied Physics Letters*.
- [55] E. K L Chan, C. Yang, M. M. F. Yuen, (2008) *IEEE 1346 Electronic Components and Technology Conference*.
- [56] I.-S. Hwang, Y.S.Kim, S.J.Kim, B. K. Ju, J.H. Lee, *Sensors and Actuators B* 136 (2009) 224–229.
- [57] T. Kaufmann and B. Jan Ravoo, *Polym. Chem.*, 1 (2010), 371–387.
- [58] Z. Yin, Q. He, X. Huang, G. Lu, H. H. Hng, H. Chen, C. Xue, Q. Yan, F. Boey, Q. Zhang, and H. Zhang, *Langmuir* 26(7), (2010), 4616–4619.
- [59] L. Ding, C. Li, W. Zhou, H.Chu, X. Sun, Z. Cao, Z. Yang, C. Yan, and Y. Li, *J. Inorg. Chem.* (2010), 4357–4362.
- [61] V. Musat and M. Mazilu, *The Annals of “Dunărea de Jos” University of Galați Fascicle V, Technologies in Machine Building*, ISSN 1221- 4566, (2009), 331-334.
- [62] E. Fortunato, E. Elangovan, Anca-Ionela Danciu, Alexandru Tecaru, Viorica Musat, *The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle IX Metallurgy and Materials Science*, (2009), 117-120.
- [63] M.S. Ivan, G. Sixto, F.S. Francisco, A. Eneko, T. Z. Ramon, B. Juan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), 7162–7169.
- [64] L. Chih-Cheng, L. Yuan-Yao, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009), 334–337.
- [65] L. Mikhail, K. R. Manoj, M. Garrett, K. Ashok, *Langmuir*, 27 (2011), 9012–9017.
- [66] L. N. Protasova, E. V. Rebrov, K. L. Choy, S. Y. Pung, V. Engels, M. Cabaj, A. E. H. Wheatley, J. C. Schouten, *Catalysis Science & Technology*, 10 (2011), 768–777.
- [67] Q. Yong, Y. Rusen, L. W. Zhong, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), 18734-18736.
- [68] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, *Applied Surface Science*, 255 (2009), 3959–3964.
- [69] E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, D. Costa, H. Aguas, I. Ferreira, M. Costa, M. Godinho, P. Almeida, J. Borges, R. Martins, *Surface & Coatings Technology*, 151 (2002) 247-251;
- [70] E. Fortunato, A. Goncalves, A. Pimentel, P. Barquinha, G. Goncalves, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 96 (2009) 197-205.
- [71] Xu, Sheng; Lao, Changshi; Weintraub, Benjamin; et al. *Journal of Materials Research*, 23 (2008), 2072-2077.
- [72] E. Fortunato, V. Assuncao, A. Goncalves, et al., *Thin Solid Films*, 451 (2004) 443-447.
- [73] C. Jagadish and S. Pearton ISBN: 978-0-08-044722-3, (2006) Elsevier Ltd, Pages vii-ix.
- [74] H. Li, Y.Huang, Q. Zhang, J. Liu, Y. Zhang, *Solid State Sciences* 13 (2011) 658-661.
- [75] P. S. Lee Jung-Yong, W. J. Peumans, P. S. Alberto, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 4691-4697.
- [76] L. W. Ji, S. M. Peng, J. S. Wu, W. S. Shih, C. Z. Wu, I-Tseng Tang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 1359–1362.
- [77] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4491–4496.
- [78] S. H. Jeong, B.Na Park, D. G. Yoo and J. H. Boo, *Journal of the Korean Physical Society*, 50 (2007) 622-625.
- [79] J. P. Kar, S. Kim, B. Shin, K. I. Park, K. J. Ahn, W. Lee, J. H. Cho, J. M. Myoung, *Solid-State Electronics* 54 (2010) 1447–1450.

- [80] L. J. Li, H. Deng, L. P. Dai, J. J. Chen, Q. L. Yuan, Y. Li, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1456–1462.
- [81] S. Mondal, K. P. Kanta and P. Mitra, *Journal of Physical Sciences*, 12 (2008) 221-229.
- [82] K. H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* 81 (12), (1997), 7764 - 7772.
- [83] Y. Y. Chen, J. C. Hsu, P. W. Wang, Y. W. Pai, C. Y. Wu, Y. H. Lin, *Applied Surface Science* 257 (2011) 3446–3450.
- [84] C. Guille'n, J. Herrero, *Thin Solid Films* 515 (2006) 640 – 643.
- [85] S. M. Kim & Y.S. Rim & M.J. Keum & K.-H. Kim, *J Electroceram* 23 (2009) 341–345.
- [90] V. Mușat, E. Fortunato, M. Purica, M. Mazilu, A.M. Botelho do Rego, B. Diaconu, T. Busani, *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 339–346.
- [133] S. W. Lee, M. H. Hama, J. P. Kar, W. Lee, J. M. Myoung, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 10–14.
- [133] M. L. Guo, X. D. Zhang, *Materials Science Forum*, 675 – 677 (2011) 243-246.
- [141] H. Shu-Te, H. Ching-Lun, L. Hsin-Yu, C. Hsiang-An, W. Chiu-Yen; L. Heh-Nan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (2010), 6473-6478.

MULȚUMIRI SUSȚINERE FINANCIARĂ ȘI CARACTERIZĂRI

- ✚ *Centrul de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale (Laboratorul de Nanotehnologii Chimice), Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați*
- ✚ *Proiectul POSDRU – Eficientizarea activității studenților din cadrul ciclului de studii doctorale 88/1.5/S id 61445 acronim EFICIENT, 2009-2012*
- ✚ *Proiectul MNT-ERA.NET, cu titlul „Multifunctional zinc oxide based nanostructures: From materials to a next generation of devices (MULTINANOWIRES)”*
- ✚ *Centrul de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation - Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication) și CEMOP (Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronic and Processes) Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL)*
- ✚ *Departamentul de Bioinginerie, Universitatea Tehnică din Lisabona, Portugalia Centrul de Chimie-Fizică Moleculară, Universitatea Tehnică din Lisabona, Portugalia*
- ✚ *Universitatea din Brescia, Italia - Departamentul de Chimie și Fizică*
- ✚ *Departamentul de Inginerie Electrică și Informatică de la Universitatea din New Mexico, Albuquerque, SUA.*



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMP/GE/DRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OPOSDRU



UNIVERSITAS
GALATIENSIS

"The work of **Anca-Ionela Danciu** was supported by Project SOP HRD – EFICIENT 61445/2009 "