



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
OIPOSDRU



**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala Doctorală de Inginerie**



TEZĂ DE DOCTORAT

**PROIECTAREA, OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR
NANOSTRUCTURI PE BAZĂ DE SnO₂**

**DOCTORAND
VLADU DENYS-CRISTINA**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific,
Prof. univ. dr. Constantin Gheorghies

Seria I4: Ingineria industrială Nr.8

GALAȚI

2013

CUPRINS

Introducere	9
Listă simboluri și abrevieri	15
Listă figuri	17
Listă tabele	24
Valorificare conținut teză	26
CAPITOLUL 1 Stadiul actual al cercetărilor asupra nanostructurilor de SnO₂	28
1.1 Considerații generale privind nanostructurile de SnO ₂	28
1.2 Metode de obținere a nanostructurilor de SnO ₂	30
1.2.1 Metode fizice de depunere a nanostructurilor de SnO ₂	31
1.2.2 Metode chimice de depunere a nanostructurilor de SnO ₂	32
1.2.3 Evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni	34
1.3 Morfologia nanostructurilor de SnO ₂	36
1.4 Aplicațiile nanostructurilor de SnO ₂	37
1.5 Tehnici de caracterizare	40
1.5.1 Analiza structurală a nanostructurilor de SnO ₂	40
1.5.2 Analiza morfologică a nanostructurilor de SnO ₂	42
1.5.3 Studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice a nanostructurilor de SnO ₂	46
1.5.4 Studiul proprietăților optice a nanostructurilor de SnO ₂	48
Concluzii	53
CAPITOLUL 2 Rezultate experimentale privind proiectarea și obținerea unor nanostructuri de SnO₂	54
2.1 Proiectarea cercetării asupra nanostructurilor de SnO ₂	54
2.2 Obținerea nanostructurilor de SnO ₂ prin PVD-EB	57
2.2.1 Materiale precursorare și echipamente necesare	58
2.2.2 Evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni a nanostructurilor de SnO ₂	60
Concluzii	62
CAPITOLUL 3 Rezultate experimentale privind analiza structurală a nanostructurilor de SnO₂ obținute	63
3.1 Analiza structurii fine a nanostructurilor de SnO ₂ cu ajutorul difractometriei de radiații X	63
Concluzii	68
3.2 Analiza structurii fine a nanostructurilor de SnO ₂ cu ajutorul microscopiei TEM	69
Concluzii	97

CAPITOLUL 4 Rezultate experimentale privind analiza morfologiei suprafeței nanostructurilor de SnO₂ studiate	99
4.1 Analiza morfologiei prin microscopia de baleiaj SEM a nanostructurilor de SnO ₂	99
Concluzii	108
4.2 Analiza morfologiei prin microscopia de forță atomică AFM a nanostructurilor de SnO ₂	108
Concluzii	119
CAPITOLUL 5 Studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice a nanostructurilor de SnO₂	120
Concluzii	125
CAPITOLUL 6 Rezultate experimentale privind proprietățile optice ale nanostructurilor de SnO₂	126
6.1 Studiul spectrelor de transmisie și reflexie a nanostructurilor de SnO ₂	126
6.2 Studiul spectrelor de absorbție pentru nanostructurilor de SnO ₂	132
6.3 Determinarea lărgimii benzii interzise E _g pentru nanostructurile de SnO ₂	134
6.4 Determinarea indicelui de absorbție k a nanostructurilor de SnO ₂	137
6.5 Determinarea indicelui de reflexie n pentru nanostructurile de SnO ₂	140
6.6 Studiul dependenței părții reale ϵ_r și a părții imaginare ϵ_i a permitivității dielectrice complexe a nanostructurilor de SnO ₂	143
6.7 Studiul dependenței tangentei unghiului de pierderi, tg δ , de lungimea de undă, λ , pentru nanostructurile de SnO ₂	147
6.8 Studiul dependenței conductivității optice, σ , de lungimea de undă, λ , pentru nanostructurile de SnO ₂	150
Concluzii	152
Concluzii finale	155
Direcții viitoare de cercetare	161
Bibliografie	162
Curriculum vitae	173

TABLE OF CONTENTS

Introduction	9
List of symbols and abbreviations	15
List of Figures	17
List of Tables	24
Capitalization of thesis content	26
CHAPTER 1 Current State Regarding the Use of SnO₂ - Based Nanostructures	28
1.3 General considerations regarding SnO ₂ nanostructures	28
1.4 Methods of obtaining SnO ₂ nanostructures	30
1.4.1 Physical methods of deposition of SnO ₂ nanostructures	31
1.4.2 Chemical methods of deposition of SnO ₂ nanostructures	32
1.4.3 Thermal vacuum electron beam evaporation	34
1.3 Morfology of SnO ₂ nanostructures	36
1.4 Applications of SnO ₂ nanostructures	37
1.5 Characterization techniques	40
1.5.1 Structural analysis of SnO ₂ nanostructures	40
1.5.2 Morphological analysis of SnO ₂ nanostructures	42
1.5.3 Study of temperature dependence of electrical conductivity of SnO ₂ nanostructures	46
1.5.4 Study of the optical properties of SnO ₂ nanostructures	48
Conclusions	53
CHAPTER 2 Experimental Results Regarding on the Design and Obtaining SnO₂ nanostructures	54
2.1 The design of research on SnO ₂ nanostructures	54
2.2 The obtaining of SnO ₂ nanostructures with PVD-EB	57
2.2.1 Precursor materials and equipment needed	58
2.2.2 Thermal vacuum electron beam evaporation of SnO ₂ nanostructures	60
Conclusions	62
CHAPTER 3 Experimental Results regarding the Structural Analysis of SnO₂ Nanostructures	63
3.1 Analysis of the fine structure of SnO ₂ nanostructures using X-rays diffractometry	63
Conclusions	68
3.2 Analysis of the thin structure of SnO ₂ nanostructures using TEM microscopy	69
Conclusions	97
CHAPTER 4 Experimental Results regarding the Morphological Analysis of SnO₂ nanostructures	99
4.1 Morphology analysis by SEM scanning microscopy of SnO ₂ nanostructures	99
Conclusions	108
4.2 Morphology analysis by atomic force microscopy (AFM) of SnO ₂ nanostructures	108
Conclusions	119

CHAPTER 5 Study of the Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of SnO₂ Nanostructures	120
Conclusions	125
CHAPTER 6 Study of the Optical Properties of SnO₂ Nanostructures	126
6.1 Study of transmission and reflection spectra of SnO ₂ nanostructures	126
6.2 The study of absorption spectra of SnO ₂ nanostructures	132
6.3 Determination of band gap width E_g for SnO ₂ nanostructures	134
6.4 Determination of absorption index, k , of SnO ₂ nanostructures	137
6.5 Determination of reflectance index, n , for SnO ₂ nanostructures	140
6.6 Study of the dependence of the real part, ϵ_r , and the imaginary part, ϵ_i , of complex dielectric permittivity ϵ_i of SnO ₂ nanostructures	143
6.7 Study of tangent angle dependence of losses $\text{tg } \delta$, the wavelength, λ , for nanostructures of SnO ₂	147
6.8 Study of the dependence of optical conductivity, σ , of wavelength, λ , for SnO ₂ nanostructures	150
Conclusions	152
Concluding observations	155
Outlook	161
References	162
Curriculum vitae	173

INTRODUCERE

Lumea științifică este preocupată de cercetările din sfera nanotehnologiei, fiind motivată de obținerea de nanostructuri. Interesul asiduu manifestat pentru nanostructuri este susținut de ideea că proprietățile lor nu se pot determina prin extrapolare de la scări mai mici sau mai mari.

Nanostructurarea s-a dovedit a avea un potențial imens pentru revoluționarea modului de obținere a bunurilor materiale. Această modalitate de abordare prilejuiește oportunități unice pentru a crea materiale cu un comportament revoluționar, prin accesul la noi proprietăți care se produc numai la nanoscară [1].

Nanostructurile sunt materiale la care cel puțin una din dimensiuni este cuprinsă între 1-100 nm și ale căror proprietăți diferă față de proprietățile macroscopice ale aceluiași material.

Acestea pot fi de diferite forme: nanoparticule, nanofire, nanotuburi, straturi subțiri, etc. Toate materialele convenționale, cum sunt metalele, semiconductorii, sticla, ceramica sau polimerii, pot avea dimensiuni la nanoscară [1].

Dimensiunea mică a acestor materiale generează proprietăți noi privind comportarea lor electronică, magnetică, optică, mecanică, chimică etc.

Proprietățile nanostructurilor de SnO₂ sunt generate de structura suprafeței, de mărimea particulelor, de efectul cuantic de mărime accentuat și de prezența oxigenului, iar proprietățile optice, electrice, mecanice, chimice și termice înalte ale acestora le recomandă utilizarea în nanoelectronică, optoelectronică, detectarea chimică și cataliza heterogenă.

Astfel, se remarcă studierea intensă a nanostructurilor de SnO₂, susținută fiind atât de costul scăzut al materiei prime, cât și de numeroasele aplicații ale acestora.

Un plus valoric al nanostructurilor de SnO₂ din catalizatorii heterogeni este acela de a contribui la protejarea mediului, prin reducerea cantităților de produse secundare sau eliminarea surselor de poluare. Senzorii de gaze care folosesc SnO₂ se construiesc încă din 1968, dar prin folosirea nanostructurilor de SnO₂ crește capacitatea de detectare a factorilor poluanți.

Dioxidul de staniu se încadrează în clasa oxizilor transparenți conductivi, numită generic TCO (Transparent Conductive Oxide). TCO-urile sunt caracterizate de valori mari ale coeficientului de transmisie în domeniul vizibil și IR apropiat și conductivitate apropiată de cea a metalelor, iar nanostructurile de SnO₂ au demonstrat proprietăți înalte chimice și mecanice, alături de o înaltă transparență în domeniul vizibil și o înaltă conductivitate electrică, fiind utilizate în construcția celulelor fotovoltaice, la dispozitivele electrocromice, lasere, tranzistori TTFT, colectori de căldură solară [72,166-168]. De aici rezultă un alt avantaj, întrucât în condițiile crizei de energie la nivel mondial, prin folosirea celulelor solare și a dispozitivelor electrocromice se obține conservarea și utilizarea eficientă a energiei, proprietățile nanostructurilor de SnO₂ fiind responsabile pentru folosirea preponderentă a acestora ca materiale ce conservă energia [36].

Nanostructurile de SnO₂ se pot obține prin aproape toate metodele cunoscute, atât fizice, cât și chimice. Dintre aceste metode, evaporarea termică în vid a cunoscut o dezvoltare intensă datorită proprietăților fizice, chimice, mecanice și termice deosebite ale depunerilor obținute.

Astăzi, depunerea prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni oferă numeroase caracteristici, precum rate ridicate de depunere, straturi dense, compoziție controlată, microstructură adaptată, contaminare redusă și parametri flexibili de depunere

[82-83]. Spre deosebire de alte metode de depunere, fiind un sistem închis, evaporarea termică în vid nu poluează mediul înconjurător.

De aceea, prezenta cercetare s-a construit pe atingerea scopului urmărit al lucrării, și anume de a obține nanostructuri de SnO₂ în vederea utilizării în diverse aplicații.

Metoda de obținere utilizată pentru nanostructurile de SnO₂ a fost evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni. Nanostructurile obținute au proprietăți structurale, morfologice, electrice și optice superioare celor obținute prin alte metode de depunere.

Unul din obiectivele tezei a fost caracterizarea nanostructurilor de SnO₂ prin analiza structurală și morfologică, având în vedere parametrii de lucru, cu precădere temperatura substratului și grosimea depunerii.

Alte obiective importante ale tezei au fost studierea conductivității electrice în funcție de temperatură și studierea proprietăților optice ale nanostructurilor de SnO₂ obținute.

Structura tezei de doctorat cuprinde șapte capitole în care sunt prezentate rezultatele proprii privind obținerea și caracterizarea nanostructurilor de SnO₂.

Capitolul I intitulat „**Stadiul actual privind utilizarea unor nanostructuri pe bază de SnO₂**” prezintă rezultate ale studiului bibliografic privind obținerea și caracterizarea unor nanostructuri de dioxid de staniu. În acest capitol sunt prezentate noțiuni generale despre dioxidul de staniu și nanostructurile de dioxid de staniu. Sunt descrise metodele de obținere a nanostructurilor de SnO₂, tipurile de morfologii întâlnite pentru acestea și aplicațiile nanostructurilor de SnO₂ în funcție de proprietățile lor electrice și optice.

„**Rezultate experimentale privind proiectarea și obținerea nanostructurilor de SnO₂**” sunt prezentate în **capitolul al II-lea** al tezei de doctorat. Se descrie proiectarea cercetării asupra nanostructurilor de SnO₂ care aduce informațiile necesare pentru a creiona planul de lucru privind obținerea și caracterizarea nanostructurilor de SnO₂. Planul experimental evidențiază etapele parcurse pentru obținerea nanostructurilor. Sunt prezentate succint echipamentele și dispozitivele experimentale, materialele folosite, parametrii de lucru și procedeul de obținere al nanostructurilor de SnO₂.

În **capitolul al III-lea** intitulat „**Analiza structurală a nanostructurilor de SnO₂**” sunt prezentate rezultatele originale obținute utilizând metode de analiză nedistructive specifice pentru analiza structurală, difracția de raze X și microscopia electronică de transmisie. Analiza structurală a nanostructurilor de SnO₂ prin difracție de raze X evidențiază obținerea unor nanostructuri uniforme, fără impurități. Aceste nanostructuri au caracterul amorf, dar și policristalin, în funcție de temperatura substratului și a grosimii depunerii. Microscopia electronică de transmisie aduce informații importante, asupra structurii, evidențiind plane cristaline specifice SnO₂, dar și morfologia nanostructurilor de SnO₂, predominantă fiind cea nanosferică, alături de nanotije și nanobaghetete.

„**Analiza morfologică a nanostructurilor de SnO₂**” este prezentată în **capitolul al IV-a**. Nanostructurile de SnO₂ au fost caracterizate din punct de vedere morfologic folosind microscopia electronică de baleiaj – SEM - și microscopia de forță atomică – AFM -. În urma investigațiilor efectuate asupra acestora s-a constatat prezența mai multor tipuri de morfologii: nanosferică, nanotije/nanobaghetete, aglomerări, acestea fiind specifice pentru nanostructurile de SnO₂ depuse la diferite temperaturi ale substratului, precum și la diferite grosimi ale depunerii.

În **capitolul V** al tezei de doctorat, intitulat „**Studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice a nanostructurilor de SnO₂**” sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în urma studiului dependenței de temperatură a conductivității electrice. Proprietățile electrice au fost corelate cu proprietățile structurale care au fost influențate, la rândul lor, de parametrii de lucru folosiți.

„**Studiul proprietăților optice ale nanostructurilor de SnO₂**” este expus în **capitolul VI**. Acest studiu a fost realizat utilizând spectrometria UV-VIS, datele experimentale obținute fiind utilizate pentru trasarea spectrelor de transmisie și reflexie ale nanostructurilor de dioxid de staniu, calculul parametrilor optici etc. Rezultatele obținute

confirmă obținerea unor nanostructuri de SnO₂ cu înalte proprietăți optice pentru a fi utilizate în construcția de celule solare și dispozitive electrocromice.

Lucrarea se încheie cu concluziile generale care sintetizează rezultatele experimentale obținute și direcțiile de cercetare viitoare în contextul rezultatelor obținute. Rezultatele prezentate în lucrare sunt publicate, comunicate sau în curs de publicare, așa cum se poate observa din lista de lucrări științifice atașate tezei de doctorat.

Lucrarea conține lista de figuri, lista de tabele, notații și abrevieri și se încheie cu bibliografia.

Obținerea nanostructurilor de SnO₂ a fost realizată la firma SC MGM STAR CONSTRUCT SRL București, specializată pe depuneri în vid. Studiile de caracterizare a nanostructurilor de SnO₂ au fost realizate în colaborare cu alte departamente de cercetare din țară, dar și în cadrul Universității „Dunărea de Jos”, Galați.

Caracterizările morfologice prin microscopie de forță atomică AFM au fost efectuate la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, iar cele folosind microscopia de baleiaj SEM în cadrul Institutului de Microtehnologie IMT București. Analize structurale folosind microscopia de transmisie TEM au fost realizate la Facultatea de Fizică, Chimie, Electronică și Tehnologia Petrolului de la Universitatea „Ovidius” din Constanța.

Studiile prezentate în această lucrare privind analiza structurală, proprietățile electrice și optice ale nanostructurilor de SnO₂ s-au desfășurat în Laboratorul de Analize Structurale și Morfologice și Laboratorul de Analize a Proprietăților Optice și Electrice a Straturilor Subțiri din cadrul Centrului de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale (CNMF) de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

În cadrul Facultății de Științe și Mediu de la Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați, pe parcursul celor trei ani, am acumulat cunoștințe din diferite ramuri ale științei cum sunt: fizica, chimia, științele ingineresti necesare pentru obținerea și caracterizarea materialelor nanostructurate.

Realizarea tezei nu ar fi fost posibilă fără sprijinul financiar oferit de **proiectul POSDRU – Calitate și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale – TOP ACADEMIC -POSDRU/107/1.5/76822.**

INTRODUCTION

The scientific world is concerned with research in the field of nanotechnology, being motivated by the production of nanostructures. The regular interest manifested for nanostructures is supported by the idea that their properties can't be determined by extrapolation from smaller or higher scales.

Nanostructuring proved to have tremendous potential to revolutionize the way of obtaining material goods. This way of approaching facilitates unique opportunities to create materials with a revolutionary behavior, through access to new properties occurring only at nanoscale. [1].

The nanostructures are materials in which at least one of the dimensions is between 1-100 nm and whose properties differ from the macroscopic properties of the same material.

They can be of various shapes: nanoparticles, nanowires, nanotubes, thin layers, etc.. All conventional materials, such as metals, semiconductors, glass, ceramics or polymers, can have nanoscale dimensions. [1]. The small size of these materials generates new properties on their electrical, optical, magnetic, mechanical, chemical etc. behavior.

Properties of nanostructures of SnO₂ are generated by the structure of the surface, the size of the particles, quantum size effect accentuated and the presence of oxygen and the optical properties, electrical, mechanical, chemical and high thermal recommends using them in nanoelectronics, optoelectronics, chemical detection and heterogeneous catalysis. Thus, stands out the intense study of nanostructures of SnO₂, supported both by the low cost of the raw material and by their wide applicability.

An added value of the SnO₂ nanostructures in heterogeneous catalyst is that it contributes to the environmental protection by reducing the quantities of by-products or eliminating pollution sources.

Gas sensors using the SnO₂ are being produced since 1968, but through the use of SnO₂ nanostructures it is increased the capacity of detecting pollutants.

Tin dioxide belongs to transparent conductive oxides class – TCO. TCO are characterized by high levels of transmission coefficient in the visible and near IR and conductivity similar to that of metals and SnO₂ nanostructures have proved high chemical and mechanical properties, along with a high transparency in the visible domain and a high electrical conductivity, being used in the construction of photovoltaic cells [107] to electrochromics [109], lasers [108], transistors TFT [110], solar heat collectors. [72,166-168]. Hence another advantage, in the context of energy crisis at the global level: by using solar cells and electrochromic devices is obtained the conservation and an efficient use of energy, as the nano-properties of SnO₂ are responsible for the preponderance of their use as conserving materials. [36].

Nanostructures of SnO₂ can be obtained through nearly all the known methods, both physical and chemical. Of these methods, vacuum thermal evaporation experienced a period of intense development due to the physical, chemical, mechanical and thermal properties of the obtained depositions. Today, deposition through electron beam evaporation offers many features, such as high rates of deposition, dense layers, controlled composition, adapted microstructure, low contamination and flexible deposition parameters. [27,28]. Unlike other

methods of deposit, being a closed system, vacuum thermal evaporation does not pollute the environment.

Therefore, the present research was built on achieving the pursued aim, namely to obtain SnO₂ nanostructures with utility in various applications.

The method used for obtaining the SnO₂ nanostructures was the thermal evaporation in vacuum electron beam.

The obtained nanostructures have structural, morphological, electrical and optical properties that are superior to the ones obtained with other methods of deposition.

One of the thesis objectives was to characterize SnO₂ nanostructures through structural and morphological analysis, taking into account the work parameters, especially the substrate temperature and thickness of the deposit.

Other important objectives of the thesis have been: studying electrical conductivity according to temperature and studying the optical properties of the obtained SnO₂ nanostructures.

Thesis structure comprises seven chapters in which are presented my own results regarding the production and characterization of SnO₂ nanostructures.

Chapter I, entitled "**Current State Regarding the Use of SnO₂ - Based Nanostructures**" presents the results of the bibliographical study regarding the obtaining and characterization of tin dioxide nanostructures. In this chapter are presented the general notions about tin dioxide and tin dioxide nanostructures. There are described the obtaining methods of SnO₂ nanostructures, morphological types encountered for them and the applications of SnO₂ nanostructures according to their electrical and optical properties.

The "**Experimental Results Regarding on the Design and Obtaining SnO₂ nanostructures**" are presented in **Chapter II** of the PhD thesis. It describes the design of research on SnO₂ nanostructures, that brings the needed information to outline the work plan for obtaining and characterization of SnO₂ nanostructures. The experimental plan outlines the steps taken to obtain the nanostructures. There are briefly presented the experimental equipment and devices, used materials, operating parameters and the process for producing SnO₂ nanostructures.

In **Chapter III**, entitled "**Structural Analysis of SnO₂ nanostructures**", are presented the original results obtained by using non-destructive analytical methods specific for structural analysis, X-ray diffraction and the transmission electron microscopy. Structural analysis of SnO₂ nanostructures by X-ray diffraction reveals the obtaining of uniform nanostructures without impurities. These nanostructures have an amorphous nature, and also polycrystalline depending upon the substrate temperature and the thickness of the deposit. Transmission electron microscopy brings important information on the structure, highlighting the crystal plane specific to SnO₂, and SnO₂ nanostructures morphology, predominant being the nanospheric one, alongside nanotubes and nanorods.

The "**Morphological Analysis of SnO₂ nanostructures**" is presented in **Chapter IV**. Tin dioxide nanostructures were characterized morphologically using scanning electron microscopy - SEM - and atomic force microscopy - AFM -. The investigations carried out on them revealed the presence of several types of morphologies: nanospheric, nanotubes / nanorods, clumps, which are specific for SnO₂ nanostructures deposited at different substrate temperatures and different thicknesses of the deposit.

In the **fifth chapter** of the thesis entitled "**Study of the Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of SnO₂ Nanostructures**" presents the experimental results obtained in the study of the temperature dependence of the electrical conductivity. The electrical properties were correlated with the structural properties that have been influenced, in turn, by the operating parameters used.

The "**Study of the Optical Properties of SnO₂ Nanostructures**" is exposed in **Chapter VI**. This study was performed using UV-VIS spectroscopy, experimental data obtained

being used to trace the transmission and reflection spectra of tin dioxide nanostructures, optical parameters calculation etc.. The results confirm the obtaining of SnO₂ nanostructures with high optical properties for use in the construction of solar cells and electrochromic devices.

The paper ends with general conclusions summarizing the experimental results and future research directions in the context of results.

The results presented in this paper are published, communicated or to be published, as can be seen from the list of scientific papers attached to the PhD thesis.

The paper contains the list of figures, list of tables, notations and abbreviations and ends with the bibliography.

The obtaining of SnO₂ nanostructures was conducted from SC MGM STAR CONSTRUCT SRL Bucharest, specialized in vacuum deposition. Characterization studies of SnO₂ nanostructures were performed in collaboration with other research departments in the country, and the University "Dunărea de Jos", Galați.

Morphological characterization by atomic force microscopy (AFM) was performed at the Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni" Iași and the scanning microscopy (SEM) at the Institute of Microtechnology IMT Bucharest.

Structural analysis using transmission microscopy TEM was performed at the Faculty of Physics, Chemistry, Electronics and Petroleum Technology, University "Ovidius" of Constanta.

The studies presented in this paper regarding structural analysis, electrical and optical properties of SnO₂ nanostructures were conducted in the Structural and Morphological Analysis Laboratory and the Laboratory for Optical and Electrical Properties of Thin Films and Nanostructures of the Center for Nanostructures and Multifunctional Materials from "Dunarea de Jos" of Galați.

During the three years, at the Faculty of Science and Environment of the University "Dunarea de Jos", Galați I have accumulated knowledge from different branches of science such as physics, chemistry, engineering sciences necessary for obtaining and characterization of nanostructured materials.

Realizing this PhD thesis would not have been possible without the financial support of the project **POSDRU - Quality and continuity of training in the doctoral cycle-TOP ACADEMIC -POSDRU/107/1.5/76822.**

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOSTRUCTURILOR DE SnO₂

1.1 Considerații generale privind nanostructurile de SnO₂

Progresele datorate nanotehnologiei depășesc cu mult previziunile lumii științifice. Cercetătorii afirmă că nanotehnologia a devenit cea mai mare descoperire științifică întrucât aplicațiile sale se regăsesc în toate domeniile științei și tehnicii.

Nanotehnologia cuprinde tehnologiile prin care se obțin materiale în care una din dimensiuni este mai mică de 100 nm și care au proprietăți noi datorită dimensiunilor de ordin nanometric. Nanostructurile sunt entități la care cel puțin una din dimensiuni se situează în domeniul 1-100 nm și ale căror proprietăți diferă de cele ale structurilor la scară mare. Toate materialele convenționale cum sunt metalele, semiconductorii, ceramica, polimerii, pot avea în principiu dimensiuni la nanoscară [1-5].

Așa cum se prezintă în tabelul 1.1, există diverse criterii de clasificare a nanomaterialelor [1].

Tabelul 1.1 Criterii de clasificare a nanomaterialelor [1]

Criterii de clasificare	Caracteristici	Exemple
Dimensiune	Trei dimensiuni	Particule, sfere goale etc.
	Două dimensiuni	Tuburi, fibree, fire, discuri etc.
	O dimensiune	Filme, acoperiri, multistraturi etc.
Compozitia de faza	Solid uni-fazic	Particule și straturi cristaline, amorfe etc.
	Solid multi-fazic	Compozite în matrice, particule acoperite etc.
	Sistem multi-fazic	Coloizi, aerogel, ferrofluide etc.
Procese de producere	Reacții în fază gazoasă	Sinteză cu flacără, evaporare/condensare, CVD etc.
	Reacții în fază lichidă	Sol-gel, precipitare, proces hidrotermic etc.
	Procedee mecanice	Măcinare, deformare plastică etc.

Interesul pentru nanostructuri este determinat de proprietățile lor unice diferite de cele de la scară microscopică [1].

Nanostructurile sunt folosite în aplicații diverse, în domenii cum sunt nanoelectronica optoelectronica, detectarea chimică, cataliza, biomedicina și materialele compozite [6-14].

Datorită domeniilor diverse în care pot fi folosite, s-au dezvoltat cercetările asupra metodelor de obținere de nanostructuri. S-au obținut nanostructuri diverse cum ar fi nanotuburi, nanodiscuri, nanofire, nanoparticule etc. [15-19].

În ceea ce privește nanostructurile de oxizi metalici, acestea au fost cercetate datorită prezenței oxigenului care le aduce proprietăți noi, dar și proprietăților fizice determinate de efectul cuantic de dimensiune accentuat [20]. Între acești oxizi metalici, dioxidul de staniu ocupă un loc important datorită proprietăților optice electrice, mecanice, chimice și termice [21-22].

Cercetarea SnO₂ își are începuturile în 1930 și continuă și astăzi [23-25] întrucât este folosit în construcția de celule fotovoltaice, ca material pentru filme conductoare transparente și detectarea și reducerea gazelor inflamabile, în ecrane digitale, LED-uri, ECD-uri - dispozitive electrocromice [26-29].

Dioxidul de staniu face parte din clasa oxizilor metalici. Se găsește sub formă de mineral numit caseterit, acesta fiind principala sursă de minereu de staniu [30-33].

Se exploatează din cele mai vechi timpuri, depozite însemnate de caseterit găsindu-se în Bolivia, China, Peru [34].

Filmele de SnO₂ sunt stabile din punct de vedere chimic și termic în atmosferă, fiind mai dure decât filmele din ZnO.[35]

1.2 Metode de obținere a nanostructurilor de SnO₂

Pentru obținerea materialelor nanostructurate, nanotehnologia folosește două tipuri de tehnologii: top-down și bottom-up, prezentate în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3 Tipuri de tehnologii folosite în producerea de materiale nanostructurate

Tehnologia top-down	Tehnologia bottom-up
Metode fizice de depunere	Metode chimice de depunere

Se observă din **tabelul 1.3** că pentru tehnologia top-down sunt specifice metodele fizice, în timp ce tehnologia bottom-up este caracteristică metodelor chimice de depunere a materialelor nanostructurate [71-72].

Folosind drept criteriu de clasificare starea reactanților din tabelul 1.4 observăm că metodele de obținere a materialelor nanostructurate se divid în două categorii:

- metode de depunere din faza de vapori
- și
- metode de depunere din faza lichidă.

Metodele de depunere din fază de vapori fac parte din prima categorie și se împart, la rândul lor, în două categorii: metode fizice și metode chimice.

A doua categorie de metode de depunere este reprezentată de metodele de depunere din fază lichidă și cuprinde și ea două categorii de metode: metode electrochimice și metode chimice.

Metodele de depunere fizică folosesc tehnologia top-down și constau din două etape principale: evaporarea substanței care trebuie depusă, urmată de condensarea ei pe un substrat adecvat. Aceste etape sunt precedate de alte etape secundare: obținerea vidului înalt, pregătirea, curățirea și degazarea substratului folosit. **Spanulescu fizica straturilor subtiri**

Metodele de depunere chimică au la bază tehnologia bottom-up și au loc prin transformarea chimică a unui precursor la interfață cu substratul și depunerea produsului de reacție pe suprafața substratului, sub forma unui film subțire [72-74].

Tabelul 1.4 Clasificarea metodelor de depunere a materialelor nanostructurate după starea de agregare a reactanților [72-74]

Metode de depunere din fază gazoasă		Metode de depunere din fază lichidă			
Metode fizice	Metode chimice		Metode electrochimice	Metode chimice	
Din fază de vapori(PVD) Evaporare termică în vid Evaporare în vid cu fascicul de electroni Evaporare termică în vid cu pulverizare în plasmatermică (Sputtering)	Din fază de vapori (CVD)	Piroliză spray	Electrodepunere	Metode de depunere la temperatura mediului ambiant	Metode de depunere la temperaturi și presiuni înalte
				Metoda sol-gel	Metoda hidrotermală

1.2.1 Metode fizice de depunere

Așa cum se observă din tabelul 1.4 metodele fizice sunt metodele de depunere din fază de vapori PVD. Dintre aceste metode cele mai folosite metode fizice pentru depunerea nanostructurilor sunt:

- PVD CU cu evaporare termică;
- PVD cu evaporare cu fascicul de electroni;
- PVD cu pulverizare catodică;
- PVD cu pulverizare în plasmă (Sputtering).

Metodele de depunere fizică din fază de vapori cuprind toate metodele de depunere a nanostructurilor prin care substanța care urmează a fi depusă este adusă în fază de vapori cu depunerea vaporilor formați pe un substrat prin condensarea lor [72].

Etapele depunerii prin metoda PVD sunt:

- a) Trecerea în fază de vapori a materialului macroscopic care urmează a fi depus. Trecerea în fază de vapori are loc prin încălzirea materialului, folosind o sursă de curent electric, folosind un fascicul de ioni sau de electroni.
- b) Atomii sau moleculele evaporate sunt transportate liber sau dirijate în câmp electric sau magnetic, către substrat.
- c) Condensarea atomilor sau moleculelor pe suprafața substratului.

Această metodă a fost folosită pentru prima dată în 1838 de către fizicianul Michael Faraday, dar folosirea ei ca metodă de depunere a început la începutul anilor 1960 [72].

Schema instalației de evaporare termică în vid și funcționării acesteia se observă în figura 1.1 [72].

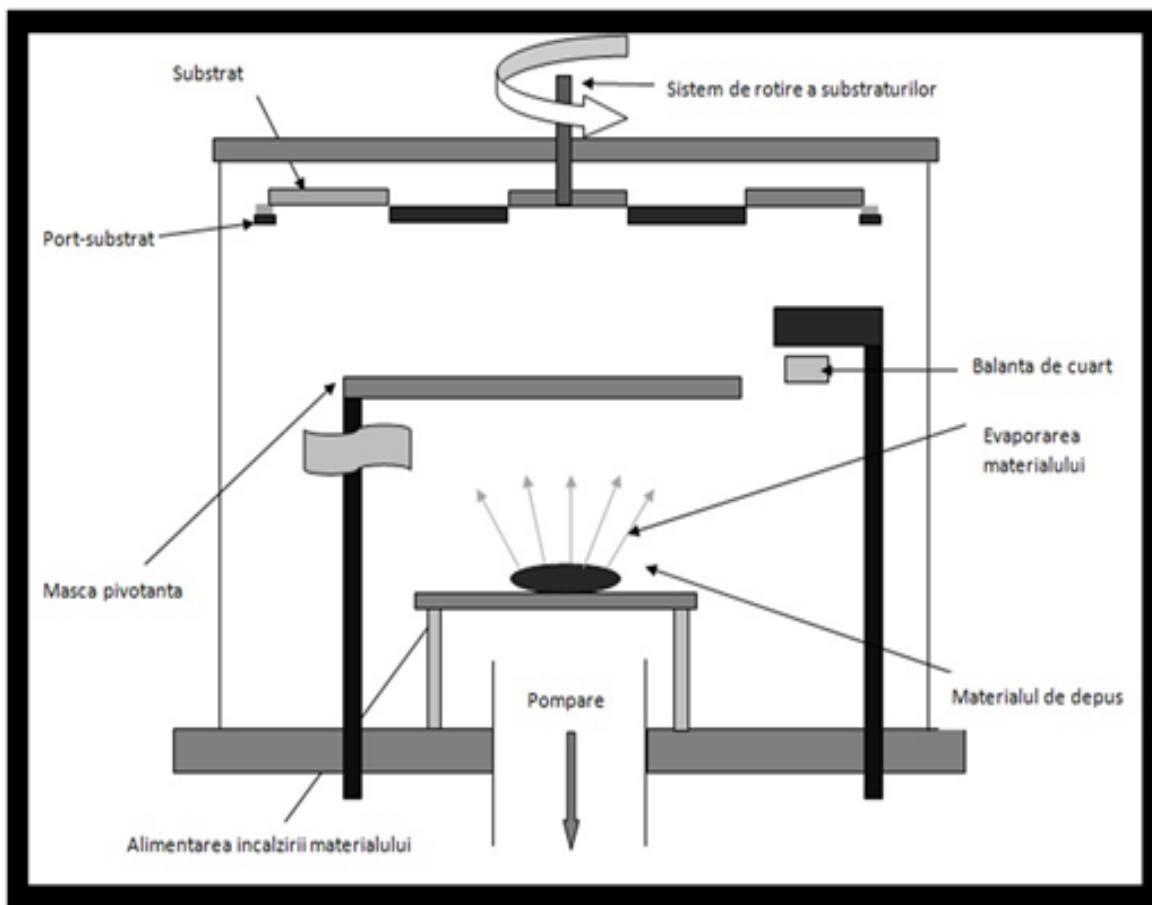


Figura 1.1 Schema instalației de evaporare termică în vid și principiul funcționării acesteia [72]

Evaporarea termică în vid are loc prin încălzire prin efectul Joule a materialului ce urmează a fi depus, în condiții de vid înalt și aducerea acestuia în stare de vapori. Vaporii sunt transportați către substrat unde se condensează sub forma unui film subțire solid. Pentru a obține depuneri uniforme substratul este rotit în timpul depunerii, grosimea depunerii fiind măsurată de balanța de cuarț [72].

În evaporarea cu fascicul de electroni încălzirea materialului de depus se obține folosind un fascicul de electroni de înaltă energie, în condiții de vid înalt. Fasciculul de electroni este fixat pe materialul care trebuie depus, acesta se evaporă și se condensează pe suprafața substratului. Grosimea depunerii este măsurată de balanța de cuarț, iar omogenitatea depunerii se realizează prin rotirea substratului în timpul depunerii [72].

Evaporarea cu plasma are loc prin încălzirea materialului ce urmează a fi depus prin bombardarea cu ioni, în condiții de vid înalt. Materialul de depus în urma încălzirii sub acțiunea bombardamentului cu ioni se evaporă, particulele evaporate ajung pe substrat unde se depun sub formă de film subțire.[72]

1.2.2 Metode chimice de depunere

După analizarea metodelor fizice și chimice de depunere a materialelor nanostructurate s-au conturat avantajele și dezavantajele acestora, prezentate în Tabelul 1.5 [72].

Tabelul 1.5 Avantajele și dezavantajele metodelor de depunere fizice și chimice [72]

Metoda de depune	Avantaje	Dezavantaje
Metode fizice		
Cu evaporare termică	Puritate ridicată	Limitarea producției de masă
Cu evaporare în plasmă	Permite depunerea filmelor cu puncte de topire ridicate și presiune de vapori scăzută (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , C)	Echipamente scumpe
Metode chimice		
Metode de depunere din fază de vapori (CVD)	Prezintă facilități pentru producția în masă	Posibilă contaminare cu impurități
Metode pe cale umedă	Control excelent asupra compoziției chimice și a structurii filmelor; Prețuri de cost scăzute; Echipamente simple și ieftine.	Soluții reziduale; Posibilă utilizare de reactivi cu anumit grad de periculozitate.

1.2.3 Evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni

Depunerea nanostructurilor de SnO₂ după cum se observă și în tabelul 1.4, se poate realiza prin aproape toate metodele de depunere folosite în nanotehnologie. Pentru alegerea metodei de depunere este necesar să analizăm relația dintre metoda de depunere, tipul de depunere obținută și domeniul de aplicare a nanostructurilor obținute [78].

Alegerea materiei prime folosite se face în funcție de domeniul de aplicare al nanostructurilor. Stabilirea proprietăților structurale, optice, electrice, mecanice dorite are loc prin alegerea metodei de depunere optime și a parametrilor optimi de lucru [78-79].

Așa cum am arătat, metodele de depunere prin PVD au loc în condiții de vid înalt, materialul care urmează a fi depus este evaporat folosind diferite metode cum sunt: rezistența de încălzire, bombardare cu fascicul de ioni sau electroni de înaltă energie, iar depunerea are loc prin transportul norului de vapori către substratul ales [72].

Aceste metode folosesc echipamente scumpe cu rate de depunere mici, dar sunt prietenoase cu mediul deoarece, fiind sisteme închise, nu poluează mediul. [72]

Metoda de depunere prin PVD-EB are loc prin evaporarea materialului ce urmează a fi depus, sub acțiunea unui fascicul de electroni de înaltă energie în incinta vidată și condensarea acestuia pe suprafața substratului [78,72].

Pentru a optimiza aderența materialului de substrat are loc încălzirea substratului în timpul depunerii. Depunerea uniformă a materialului are loc prin rotația continuă în nor de vapori, în timpul procesului de depunere [72,78].

Schema și principiul de funcționare al instalației de depunere prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni sunt prezentate în figura 1.2. [72].

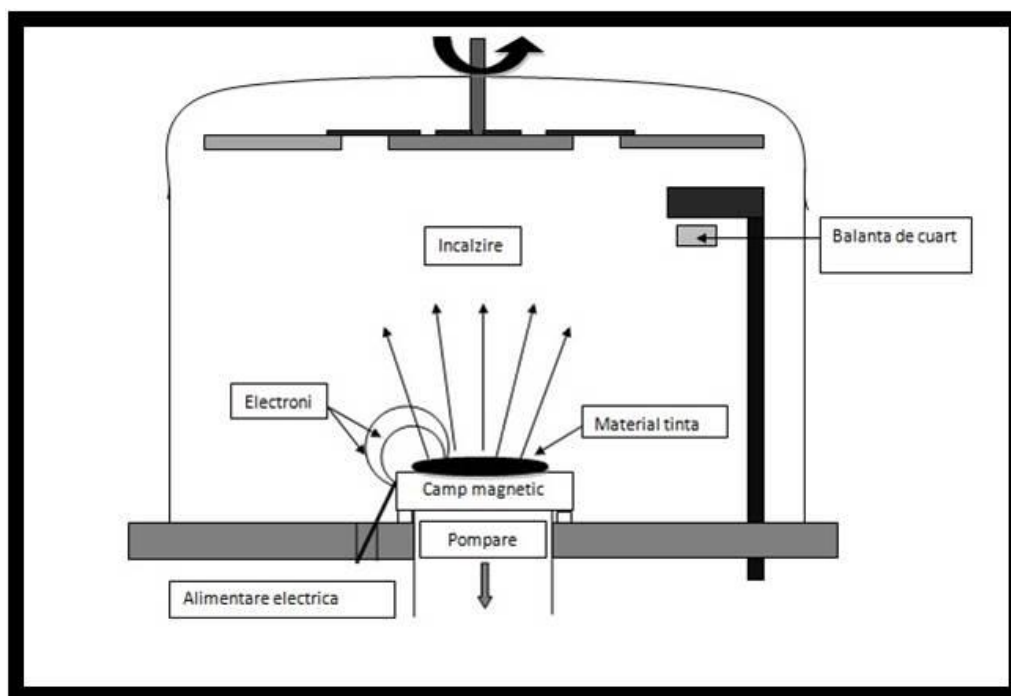


Figura 1.2 Schema instalației de evaporare termică în vid cu fascicul de electroni PVD-EB și principiul funcționării [72]

Prin tehnologia PVD-EB se poate controla structura și compoziția materialelor prelucrate. În funcție de domeniul de aplicare al depunerilor obținute pot fi depuse materiale în straturi succesive, strat metalic peste metalic sau alternative: metalic peste ceramic [80-82]

Caracteristicile cele mai importante ale procesului de evaporare în vid cu fascicul de electroni sunt rate de depunere ridicate, parametri de lucru flexibili, contaminare scăzută, depuneri dense, compoziție controlată, microstructură adaptată. [82-83].

Sursa ionică curăță prin fascicul de ioni suprafața substratului înainte de depunere, îmbunătățind aderența depunerii la substrat. [84-97] Curățarea ionică asigură înlăturarea impurităților de pe suprafața substratului și pregătește creșterea siturilor de nucleație în vederea condensării depunerii [78, 89, 92]

Calitatea depunerii, proprietățile nanostructurilor obținute sunt determinate de microstructura acestora. Unii cercetători au demonstrat că depunerile multistratificate cu grosimi mai mici de 1000 nm, datorită microstructurii, dispun de proprietăți structurale și optice superioare [98-100] Controlul parametrilor de lucru, incluzând și temperatura substratului va duce la adaptarea microstructurii depunerii [78].

Un alt element important în obținerea microstructurii dorite este reprezentat de substratul pe care are loc depunerea. Structura substratului va induce tipul de creștere a depunerii, orientarea și dimensiunea cristalitelor, iar natura substratului va influența tensiunile interne ale depunerii. [101]

Evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni a început să fie folosită la începutul anilor 1980. Această metodă este una dintre cele mai moderne metode de depunere, aflându-se în plină ascensiune datorită dezvoltării tehnologiei instalațiilor de vid, a tehnologiei informațiilor și a perfecționării pistoalelor de electroni e-gun. [78]

Această metodă este folosită în industria microelectronică [102] în fabricarea de straturi foarte dure [103-110] straturi termic – conductoare TBC folosite în industria turbinelor [78, 111] și în obținerea materialelor structurale gradate FG.

1.3 Morfologia nanostructurilor de SnO₂

Nanostructurile de SnO₂ sunt obținute prin aproape toate tehnicile cunoscute, atât prin metode chimice, cât și prin metode fizice, însă sunt preferate metodele fizice deoarece, fiind sisteme închise, sunt prietenoase cu mediul.

Zhiwen Chen ș.a au obținut filme subțiri de SnO₂ prin metoda PLD în vid la presiunea de 2×10^{-6} mbar pentru prima dată. Particulele de SnO₂ obținute erau de formă sferică, formând agregate. Cele mai multe cristale erau suprapuse cu orientarea preferențială după planul (101) și erau legate de doi sau trei vecini prin găuri [112].

Aceste proprietăți sunt foarte importante deoarece cristalele mici și orientarea preferențială furnizează o sensibilitate înaltă pentru gaze întregului film [112].

Metoda sol - gel folosită de S. Gnanam și V. Rajendran a dus la obținerea de nanostructuri sferice și elipsoidale având mărimea medie de 15 nm. Microscopiile SEM evidențiază și alte particule care sunt agregate sau parțial agregate luând forme neregulate. [64]

Formele sferice, elipsoidale, parțial agregate sau agregate în forme neregulate sunt relatate și de alți autori .

Prin metoda hidrotermală micrografiile SEM evidențiază particule sferice fine, dar și nanocristalite aglomerate în particule mari. [70]

În 2012 S.S.Bhande obține prin electrodepunere de nanocristale de SnO₂, forme neregulate de nanocristale, dar și morfologii tip conopidă.[77]

Am putea crede că aceste forme ale nanostructurilor sunt determinate de metoda folosită, întrucât cele observate până acum s-au obținut cu metode chimice.

Cu toate acestea, sunt autori care au obținut aceste tipuri de morfologii folosind metode fizice.

Prin metode simple de evaporare termică în vid Tigau, Vladu ș.a. obțin nanostructuri de SnO₂ de formă sferică, analizate folosind microscopia TEM, cu orientarea preferențială după planul (101), cu dimensiuni medii de 12 nm. [22]

Prin evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni, Vladu ș.a demonstrează că forma sferică este specifică nanostructurilor de SnO₂. Cu creșterea temperaturii acestea cresc devenind agregate de forme neregulate [21]

Forma sferică a nanostructurilor observată de Vladu ș.a este confirmată de analiza TEM, AFM și micrografiile SEM ale probelor studiate, iar valorile medii ale nanostructurilor se găsesc între 9 - 40 nm. Rezultatele obținute sunt în conformitate cu cele obținute și de alți cercetători[21,113-114] . În fig 1.3 a) și b) se observă imagini TEM și AFM ale nanostructurilor de SnO₂ obținute de Vladu ș.a. având grosimea de 500 nm, depuse la temperatura de 300 K .

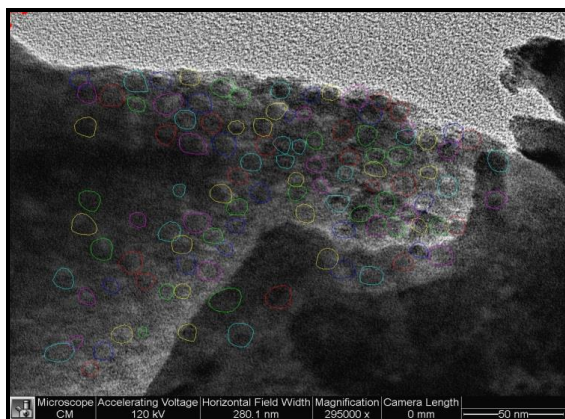


Figura 1.3 a) Imagine BF-TEM cu selectarea nanostructurilor de SnO₂ depuse la temperatura de 300 K și grosimea de 500 nm a straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂

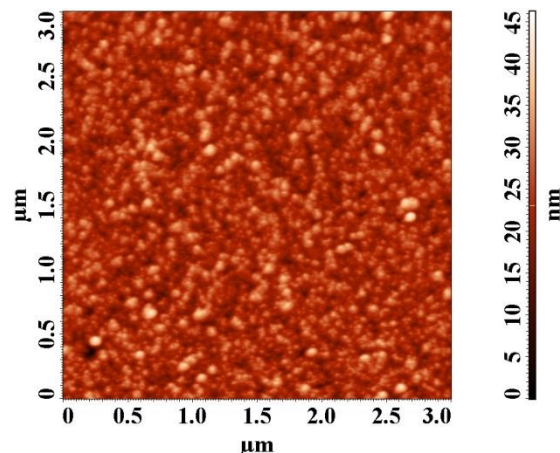


Figura 1.3 b) Imagini AFM 2D pentru nanostructurile de SnO₂ depuse la temperatura de 300 K și grosimea de 500 nm a straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂

Alte morfologii întâlnite la nanostructurile de SnO₂ sunt nanosferele și nanotijele obținute de D. Chen ș.a., nanotijele fiind în proporție de 80%. Analiza SAED a unei tije scurte cu diametrul de 42 nm arată că nanotija este un monocristal cu direcția după planul (001). Imagini de microscopie TEM evidențiază nanotije mai scurte decât prima, cu diametrul de 5,5 nm și lungime de 19,34 nm, nanotije care se găsesc sub formă de conglomerate, dar și sub formă de pachete și care pot fi indexate pentru plane cristaline specifice SnO₂ (110), (101), (200), (211) și (112). [18]

Y. Wang, J. Y. Lee ș.a. au obținut nanotije cu diametrul între 48-13 nm încălzind nanoparticule de Sn de 2-5 nm limitate de fenantrolina în flux de NaCl. Aceste nanotije prezintă joncțiuni în formă de V având planuri duble pe direcția [101] [115]

Nanostructuri de SnO₂ sub formă de nanotije au fost relatate și prin alte tehnici de obținere pe bază de soluții. [116]

Nanostructurile de SnO₂ prezintă nanostructuri asemănătoare cu cele întâlnite și la alți semiconductori și oxizi metalici. Oxizi ca ZnO și InO₃ au format nanocenturi, așa cum formează și SnO₂. [117-118]

Prin diverse tehnici de depunere pot fi obținute și alte tipuri de nanostructuri de SnO₂ cum sunt: nanopanglici, [119] nanopiramide, [120] nanotuburi, nanofire [121], nanoace [25].

Morfologiile nanostructurilor de SnO₂ întâlnite sunt diverse fiind obținute prin metode diferite de depunere. S-a observat că proprietățile structurale, optice, electrice ale acestora sunt determinate de morfologia lor.

Un obiectiv important în cercetarea nanostructurilor de SnO₂ rămâne mecanismul de formare al acestora deoarece cunoașterea acestora conduce la obținerea de nanostructuri cu proprietățile structurale, optice și electrice dorite.

Cu toate acestea, se poate concluziona că indiferent de metoda de obținere, de parametrii de lucru, nanostructurile de SnO₂ sunt constituite din nanoparticule sferice care sunt specifice depunerilor de SnO₂.

1.4. Aplicații ale nanostructurilor de SnO_2

Nanostructurile de SnO_2 dezvoltă noi proprietăți structurale, optice, electrice, mecanice induse de dimensiunile nanometrice, de forma și suprafața acestora, dar și de efectul cuantic de dimensiune accentuat.

Unul din domeniile în care se folosesc nanostructurile de SnO_2 este cataliza heterogenă. Catalizatorii pe bază de nanostructuri de SnO_2 sunt folosiți pentru reacțiile cu CO/CO_2 și CO/NO [122-129].

Aceștia funcționează după mecanismul Mars-van-Krevelen care este un mecanism de tip redox. Catalizatorul reacționează cu substratul, are loc oxidarea substratului, oxigenul introdus în molecula de substrat aparținând catalizatorului, iar catalizatorul este reoxidat de către oxigenul din stare gazoasă. Mecanismul funcționează dacă sunt folosiți oxizi, deoarece aceștia au mai multe stări de oxidare, pot renunța la oxigen pentru a reacționa cu substratul și pot fi reoxidați de oxigenul aflat în stare gazoasă determinând creșterea eficienței dispozitivului.

Optimizarea activității și selectivității catalizatorilor pe bază de nanostructuri de SnO_2 are loc prin adăugarea de elemente noi. [130]

Oxidarea totală a monoxidului de carbon și a hidrocarburilor este îmbunătățită prin adăugarea de Cu, Pd, Sb. [131-133]

Alți aditivi cum sunt Sb, Bi, Mo [134-145] și Va [146-148] adăugați nanostructurilor de SnO_2 optimizează oxidarea parțială a hidrocarburilor.

Nanostructurile de SnO_2 sub formă de straturi subțiri oxidice transparente TCO au demonstrat proprietăți înalte chimice și mecanice, alături de înalta transparență în domeniul vizibil și înaltă conductivitate electrică. Acestea se folosesc în construcția celulelor fotovoltaice dispozitive electrocromice, lasere, tranzistori TTFT, colectori de căldură solară [72,166-168]. În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt principalele aplicații ale nanostructurilor de SnO_2 sub formă de straturi subțiri oxidice transparente TCO.

Celulele solare transformă lumina în electricitate folosind efectul fotoelectric prin care, sub acțiunea luminii, se produc perechi electron-gol, într-un material care absoarbe lumina urmat de separarea purtătorilor de sarcină, într-un câmp electric intern, ce duce la producerea unei tensiuni electromotoare care transmite electricitate [72].

Nanostructurile de SnO_2 sub formă de straturi subțiri oxidice transparente TCO au demonstrat proprietăți înalte chimice și mecanice, alături de înalta transparență în domeniul vizibil și înaltă conductivitate electrică. Acestea se folosesc în construcția celulelor fotovoltaice dispozitive electrocromice, lasere, tranzistori TTFT, colectori de căldură solară [72,166-168]. În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt principalele aplicații ale nanostructurilor de SnO_2 sub formă de straturi subțiri oxidice transparente TCO.

Celulele solare transformă lumina în electricitate folosind efectul fotoelectric prin care, sub acțiunea luminii, se produc perechi electron-gol, într-un material care absoarbe lumina urmat de separarea purtătorilor de sarcină, într-un câmp electric intern, ce duce la producerea unei tensiuni electromotoare care transmite electricitate [72].

Utilizarea nanostructurilor de SnO_2 în cataliza heterogenă și ca senzor de gaze contribuie la îmbunătățirea monitorizării mediului și a calității acestuia prin optimizarea metodelor de detecție și a metodelor de filtrare a agenților poluanți.

În condițiile crizei de energie la nivel mondial, prin folosirea celulelor solare și a dispozitivelor electrocromice se obține conservarea și utilizarea eficientă a energiei, proprietățile nanostructurilor de SnO_2 fiind responsabile pentru folosirea preponderentă a acestora ca materiale ce conserva energia. [36]

1.5 Tehnici de caracterizare a nanostructurilor de SnO₂

Caracterizarea nanostructurilor de SnO₂ din cercetarea de față s-a realizat urmând mai multe etape, așa cum se poate observa și din Fig 1.4.

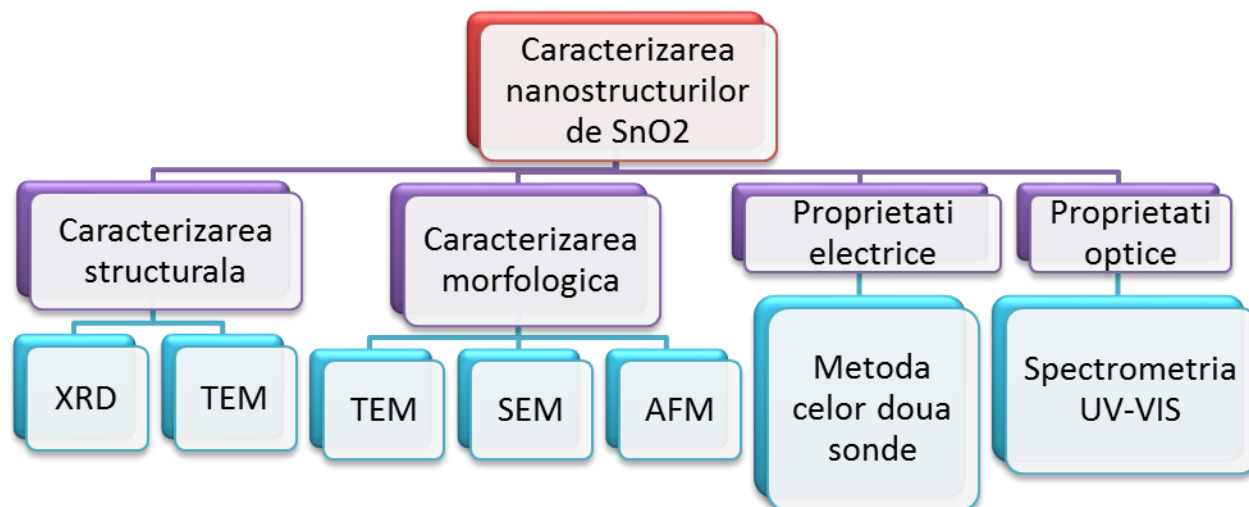


Figura 1.4 Metode de caracterizare a nanostructurilor de SnO₂

Analiza structurală a nanostructurilor de SnO₂ s-a obținut prin difracție de raze X folosind un difractometru. Informații despre structura fină a nanostructurilor de SnO₂ au fost furnizate și de analiza structurală cu microscopul electronic de transmisie prin imagini de difracție de electroni SAED – selected area electron diffraction -, și indexarea inelelor de difracție.

Analiza morfologica a nanostructurilor este reprezentată de suma rezultatelor obținute în urma investigărilor efectuate cu microscopul de baleiere electronică SEM, cu microscopul de transmisie electronică TEM și cu microscopul de forță atomică AFM.

Studierea proprietăților electrice s-a realizat utilizând metoda celor două sonde, iar proprietățile optice au fost studiate folosind spectrometria UV-VIS.

1.5.1 Analiza structurală a nanostructurilor de SnO₂

a) Difracția de raze X –XRD

Analiza structurii cristaline a nanostructurilor de SnO₂ a fost efectuată cu difractometrul DRON 3 cu anod de cobalt, utilizând difracția de raze X.

Difracția de raze X –XRD este o metodă nedistructivă prin care determinăm planele cristaline, obținem informații despre orientarea preferențială, dimensiunea cristalitelor, defecte structurale etc. Modificări ale dimensiunilor cristalite duc la lărgirea maximelor de difracție [173-175]

Prin XRD se analizează împrăștierea elastică a radiației X pe planele cristaline ale unui material cu suprafață plană. [176]

Difracția are loc dacă este respectată relația lui Bragg: $2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, unde d =distanța interplanară, 2θ este unghiul format de razele X incidente și difractate, λ este lungimea de undă a radiației X utilizate, n este ordinul maximului de difracție. [175]

Analiza structurală prin difracție cu raze X s-a efectuat cu difractometrul DRON 3M din cadrul Laboratorului de Analize Structurale și Morfologice Centrul de Nanostructuri și Materiale Funcționale, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați.

b) Microscopia electronică de transmisie TEM

Microscopia electronică de transmisie TEM funcționează pe baza efectului caracteristicilor structurale ale materialului care este analizat, generat de trecerea fasciculului de electroni prin probă. Trecerea electronilor prin probă are loc dacă aceasta este subțire, iar electronii au energie suficientă pentru a o traversa

În tabelul 1.7 sunt prezentate caracteristicile microscopului electronic cu transmisie.[181]

Tabelul 1.7 Caracteristicile microscopului electronic cu transmisie [181]

Caracteristicile microscopului electronic cu transmisie	
Rezoluție maximă	1Å ⁰
Tensiune de accelerare	20-1250 KV
Forma probei	Film subțire
Imagine	Structura internă Imagini de înaltă rezoluție

Formarea imaginii cu microscopia electronică de transmisie conduce la obținerea următoarelor tipuri de imagini:

- imagini în câmp luminos B F (brigh-field), în care se pot observa diferențe de luminozitate, întrucât unele zone din probă vor fi mai luminoase decât altele datorită transmisiei diferite;
- imagini de difracție de electroni SAED – selected area electron diffraction - pe planele cristaline. tzbianca 65

Contrastul imaginii apare datorită diferențelor dintre coeficienții de absorbție ai punctelor din probă. Acesta este controlat prin următoarele mecanisme:

- contrastul dat de împrăștierea de electroni;
- contrastul dat de difracția de electroni și
- contrastul dat de faza de interferență dintre undele electromagnetice. [176]

În analiza nanostructurilor de SnO_2 investigațiile prin microscopia electronică de transmisie au fost efectuate cu ajutorul microscopului *Philips CM 120ST*, care operează cu o tensiune de accelerare care variază între 100-120 kV, din cadrul Facultatii de Fizică, Chimie, Electronică și Tehnologia Petrolului de la Universitatea "Ovidius" din Constanța.

1.5.2 Analiza morfologica a nanostructurilor de SnO₂

a) Microscopia electronica de baleiaj SEM

Microscopia electronică de baleiaj furnizează informații despre suprafața probei analizate și compoziția acesteia.

Tehnica SEM folosește aplicarea unei tensiuni între proba conductivă și un filament generând emisie de electroni pe proba de analizat.

Probele care sunt studiate folosind tehnica SEM trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să nu depășească suportul din camera probei, având dimensiuni în lungime mai puțin de 25 mm, iar în înălțime de până în 20 mm, în funcție de tipul microscopului; [181]
- să fie conductoare electric, întrucât, în caz contrar, proba se încarcă electrostatic cu electronii absorbiți, se creează un potențial negativ care perturbă mișcarea electronilor din fasciculul incident, ducând la descărcări electrice între probă și suportul probei, ceea ce va da o imagine neclară. Probele care nu sunt conductoare electric, se pot examina după acoperirea cu un strat de metal înaintea investigării prin tehnica SEM. Acoperirea cu un strat de metal are loc prin depunerea în vid pe suprafața probei a unui strat conductor, cele mai folosite fiind aurul și argintul. [181]

Grosimea stratului de metal este de câteva sute de Å⁰ pentru a nu acoperi informația de pe suprafață. [181]

Noile tipuri de microscopie sunt prevăzute cu opțiunea de Low Vacuum care permite folosirea tehnicii SEM în condiții de vid redus în camera probei. Utilizând această opțiune pot fi examinate probe care nu sunt conductoare electric, fără a mai fi metalizate [181].

În tabelul 1.8 se evidențiază principalele caracteristici ale tehnicii SEM [181].

Tabelul 1.8 Caracteristicile tehnicii SEM [181]

Caracteristicile tehnicii SEM	
Mod de examinare	Vid
Stare de agregare	Solidă
Conductivitate electrică	Necesară în vid înaintat Nu este necesară în vid redus
Adâncime în camp	Mare
Rezoluție	35 Å ⁰
Tensiune de accelerare	5 Å ⁰ folosind tun cu emisie în câmp 0,2-50 KV

Microscopia electronică de baleiaj oferă imagini monocromatice, nivelurile de luminozitate evidențiind diferențele de morfologie și topografie a probelor.

Măsurătorile SEM din cercetarea de față au fost efectuate în București, la *Institutul de Microtehnologie IMT București*, cu ajutorul unui microscop SEM de tip FEI Nova NanoSEM. 630 Datorită conductivității foarte reduse a nanostructurilor de SnO₂ a fost necesară acoperirea cu Au pentru a asigura conductivitatea suprafeței. Grosimea stratului de Au este de 5 nm utilizându-se echipamentul: *Edwards AUTO 500* care este un sistem de evaporare cu fascicul de electroni.

b) Microscopia de forță atomică AFM

Microscopia de forță atomică este o metodă de investigare care ne furnizează informații despre morfologie, textura suprafeței cercetate și rugozitate. [175,180]. Această tehnică este complementară celorlalte metode de investigare microscopice pe care le-am expus anterior: TEM și SEM. Datorită caracterului tridimensional al tehnicii AFM se obțin informații calitative despre morfologia suprafeței probei [175]

Microscopia de forță atomică a fost inventată în 1981 de către cercetătorii Gerd Binnig și Heinrich Rohrer, pentru care au primit Premiul Nobel pentru Fizică în 1986 [175].

Prin tehnica AFM se obțin imagini topografice 2D și imagini 3D, care oferă informații despre dimensiunile formațiunilor de pe suprafața probei. Măsurătorile AFM pot determina aria suprafețelor, numărul particulelor, distribuția de volum, distribuția de masă a particulelor.

Tehnica AFM poate investiga probele în medii diferite cum sunt mediul ambiant, condițiile de mediu controlate, dispersii lichide, așa cum se poate observa din tabelul 1.9 [185-186] Avantajele tehnicii AFM pentru studiul nanoparticulelor sunt evidențiate în tabelul 1.9.[187]

Tabelul 1.9 Avantajele tehnicii AFM în analiza nanoparticulelor [187]

Avantajele tehnicii AFM	
Analiza cantitativă	Morfologia suprafeței Textura suprafeței Rugozitate Informații statistice despre particule: <ul style="list-style-type: none"> • numărul particulelor • distribuția de masă • distribuția de volum
Analiza calitativă	Imagini 3 D Studiul materialelor componente
Intervale de analiză	Interval de scanare până la 80 mm Dimensiunea particulelor 1 nm-8 mm
Medii în care pot fi analizate nanoparticulele	Gaz Aer Medii controlate Dispersii lichide Dispersii solide

Nanostructurile de SnO₂ studiate în prezenta lucrare au fost investigate prin tehnica AFM în Iași la **Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni"** cu microscopul de forță atomică Solver PRO-M, utilizând tehnica contact intermitent.

1.5.3 Studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice a nanostructurilor de SnO₂

Proprietățile electrice ale nanostructurilor de SnO₂ sub formă de straturi subțiri oxidice transparente TCO sunt intens cercetate datorită aplicațiilor diverse în optoelectronică, în construcția de celule solare, dispozitive electrocromice, tranzistori TTFT. [72,167-168]

Conductivitatea electrică a nanostructurilor de SnO₂ este unul dintre parametrii cei mai cercetați. Măsurarea conductivității electrice a straturilor subțiri de SnO₂ este o problemă deosebit de dificilă întrucât depinde de o serie de factori ale căror acțiuni nu pot fi separate cum sunt: forma și dimensiunile materialului, valoarea tensiunii aplicate, temperatura, presiunea, natura materialului din care sunt confecționați electrozii, natura și presiunea gazului din incinta de măsurare etc. [188]

Marea majoritate a datelor experimentale referitoare la conductivitate a straturilor subțiri se obțin în urma măsurărilor efectuate în curent continuu prin metoda celor două sonde. O altă metodă folosită este metoda celor patru sonde, dar în cazul straturilor subțiri, folosirea acesteia este de multe ori limitată de existența la suprafața unui strat de sarcină spațială care influențează mult precizia măsurărilor. [188-191]

Contactele între electrozi și strat este necesar să întrunească unele condiții:

- să nu redreseze;
- să nu determine efecte neliniare;
- să fie sigure și stabile în timp din punct de vedere mecanic [190,192-195].

Dependența de temperatură a conductivității electrice a nanostructurilor SnO₂ a fost studiată folosind metoda celor două sonde. Prin această metodă s-au efectuat măsurători asupra rezistenței electrice, în curent continuu.

Măsurătorile electrice asupra straturilor subțiri de SnO₂ au fost efectuate folosind metoda celor două sonde în cadrul Laboratorului de Analize a Proprietăților Optice și Electrice a Straturilor Subțiri - *Centrul de Nanostructuri și Materiale Funcționale Universitatea "Dunărea de Jos", Galați*.

1.5.4 Studiul proprietăților optice ale nanostructurilor de SnO₂

a) Constantele optice ale semiconductorilor

Studierea proprietăților optice ale semiconductorilor aduc noi informații referitoare la structură, compoziție, proprietăți fizice și chimice, structura benzilor energetice și mecanismele de generare a purtătorilor de sarcină.

Rezultatele obținute permit selectarea materialelor care întrunesc condițiile necesare pentru construirea unor dispozitive optoelectronice cum ar fi: fotorezistorii, celulele solare, detectoarele de radiații etc.

Metodele de analiză cu ajutorul radiațiilor electromagnetice emise de corpurile solide sunt metode de analiză nedistructive. Spectrometria UV-VIS se bazează pe *legea absorbției a lui Bouguer-Lambert*.

b) Mecanisme de absorbție a purtătorilor de sarcină electrică

Principalele mecanisme de absorbție care pot avea loc în solide sunt [220]:

- *Absorbția intrinsecă (fundamentală)* care constă în trecerea electronilor din banda de valență în banda de conducție, adică atunci când fotonii excită electronii dintr-o stare legată într-o stare liberă. Acest tip de absorbție are loc doar dacă energia fotonului este mai mare sau cel puțin egală cu lărgimea benzii interzise a semiconductorului, putând apărea fie în domeniul infraroșu, fie în domeniul vizibil al spectrului, în funcție de lărgimea benzii interzise a semiconductorului;
- *Absorbția extrinsecă* semnifică tranziții ale electronilor de pe nivelurile energetice ale impurităților în banda de conducție sau din banda de valență pe nivelurile energetice ale impurităților, sub acțiunea fotonilor incidenti;
- *Absorbția excitonică* care constă în apariția unei perechi electron-gol sub acțiunea unui foton;
- *Absorbția pe purtătorii de sarcină liberi* constă în accelerarea purtătorilor de sarcină liberi în câmpul electric al unei luminoase, ceea ce conduce la atenuarea radiațiilor incidente;
- *Absorbția pe rețeaua cristalină* apare ca urmare a interacțiunii radiațiilor electromagnetice cu oscilațiile termice ale rețelei cristaline, ceea ce determină o atenuare a fluxului de fotoni în corpul solid.

Proprietățile optice ale straturilor subțiri de SnO au fost analizate cu ajutorul unui spectrofotometru cu dublu fascicul Perkin Elmer, tip Lambda 35 UV-VIS, utilizând softul UV-WinLab. Domeniul lungimilor de undă în care lucrează acest spectrofotometru este de $190\div 1100$ nm. Probele semiconductoare sunt nanostructuri de SnO_2 obținute prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni, pe plăcuțe de sticlă de microscop de înaltă calitate.

Se trasează curba de etalonare folosind o plăcuță de sticlă identică cu cea folosită ca suport pentru nanostructurile de SnO_2 , prin măsurarea variației curentului din circuitul fotodetectorului $I_0(\lambda)$ în funcție de lungimea de undă λ a radiației luminoase.[221]

După trasarea curbei de etalonare se scoate plăcuța de sticlă de microscop. Se pune proba de analizat, se trasează spectrul de absorbție sau reflexie a probei de grosime d măsurând curentul $I(\lambda)$ pentru același domeniu de undă λ a radiației luminoase măsurat anterior. Densitatea optică a probei studiate se obține prin logaritmarea raportului I_0/I utilizând softul aparatului *Perkin Elmer-Lambda 35 UV/VIS*. [221]

Măsurătorile optice asupra straturilor subțiri de SnO_2 au fost efectuate utilizând spectrofotometrul *Perkin Elmer-Lambda 35 UV/VIS* în cadrul laboratorului de analize a proprietăților optice și electrice a straturilor subțiri *Centrul de Nanostructuri și Materiale Funcționale* *Universitatea "Dunărea de Jos" Galați*.

CAPITOLUL 2

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND PROIECTAREA ȘI OBȚINEREA UNOR NANOSTRUCTURI DE SnO₂

2.1 Proiectarea cercetării asupra nanostructurilor de SnO₂

Proiectarea cercetării asupra nanostructurilor de SnO₂ a fost realizată pentru a putea evalua necesitatea studierii nanostructurilor de SnO₂, nivelul actual al cercetărilor asupra acestora și alegerea metodelor optime de obținere și caracterizare ale nanostructurilor de SnO₂.

În diagrama bloc din Figura 2.1 sunt prezentate toate etapele [222-223] parcurse în proiectarea cercetării asupra nanostructurilor de SnO₂.

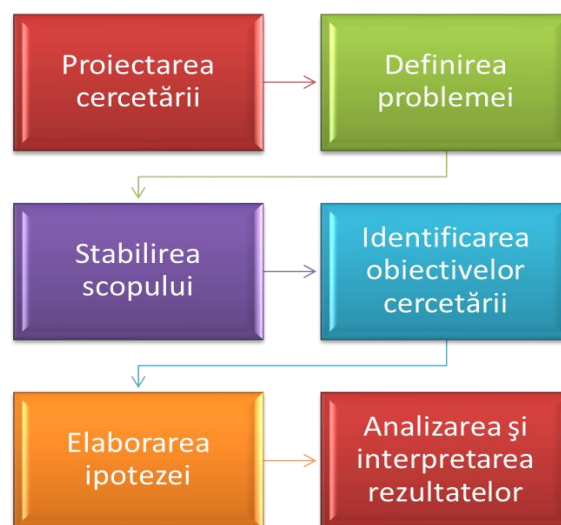


Fig. 2.1 Diagrama bloc a proiectării și cercetării asupra nanostructurilor de SnO₂

Proiectarea cercetării are loc urmând etapele specifice [222-223], prima etapă fiind definirea problemei decizională. În această etapă se analizează subiectul temei de cercetare, în contextul nevoilor societății contemporane.

Stabilirea scopului este al doilea pas în proiectarea cercetării, în care se identifică motivația alegerii temei de cercetare și importanța acesteia.

Următoarea etapă este reprezentată de identificarea obiectivelor cercetării prin care stabilim aspectele importante urmărite în cercetare.

Elaborarea ipotezelor în proiectarea cercetării are loc prin evaluarea informațiilor deținute și face trecerea la etapa următoare a analizei și interpretarea informației.

În ultima etapă a proiectării cercetării se definește planul de lucru pentru cercetarea asupra nanostructurilor de SnO₂.

Proiectarea cercetării joacă un rol important în cercetare întrucât oferă informații importante despre subiectul cercetării, determină stabilirea metodei de obținere optime și a parametrilor optimi și ajută la alegerea metodelor de caracterizare

2.2 Obținerea nanostructurilor de SnO₂ prin PVD-EB

Obținerea nanostructurilor de SnO₂ s-a realizat în urma colaborării cu domnul Manager Mihai Vișan și a domnului Director Științific Fizician Arcadie Sobetki de la firma MGM STAR SRL București în perioada aprilie – iunie 2012.

Scopul cercetării de față a fost de a obține nanostructuri de SnO₂ prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni și de a le investiga structura, morfologia și proprietățile optice și electrice.

Am ales metoda de evaporare termică în vid cu fascicul de electroni întrucât după studiul bibliografic efectuat asupra nanostructurilor de SnO₂, am constatat că metoda care oferă rezultatele cele mai bune sunt cele obținute prin metoda de evaporare termică în vid cu fascicul de electroni.

În vederea obținerii și caracterizării nanostructurilor de SnO₂ trebuie să urmăm etape specifice. În figura 2.3 este prezentat planul experimental al pregătirii, obținerii și investigării nanostructurilor de SnO₂ obținute prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni.

Diagrama din figura 2.3 conține etapele ce trebuiesc urmate pentru a obține și caracteriza nanostructurile de SnO₂.

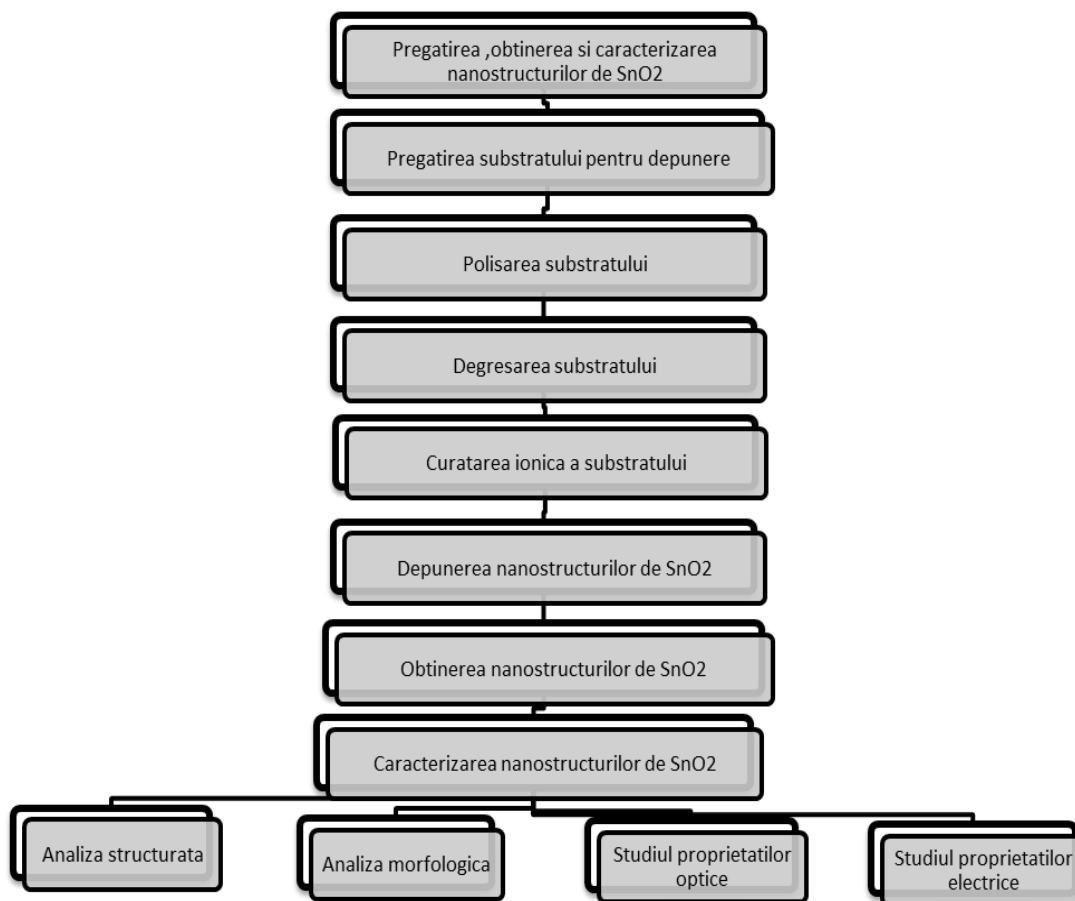


Figura 2.3 Diagrama bloc a obținerii și investigării nanostructurilor de SnO₂ obținute prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni

2.2.1 Materiale precursoare și echipamente necesare

2.2.1.1 Materiale precursoare

În urma studiului bibliografic am remarcat că substratul influențează proprietățile nanostructurilor depuse, cele mai bune rezultate obținându-se la nanostructurile depuse pe sticla de microscop.

De aceea, pentru obținerea unor nanostructuri de SnO₂ am folosit ca substrat sticla de microscop de înaltă calitate. Substratul din sticlă de microscop de înaltă calitate are formă dreptunghiulară cu lungimea de 25 cm și lățimea de 15 cm.

Dioxidul de staniu folosit pentru depunere a fost de puritate 99.99 % de la Sigma Aldrich.

2.2.1.2 Pregătirea materialului suport pentru depunerea nanostructurilor de SnO₂

Suprafața substratului a fost supusă unui tratament de polisare cu oxid de ceriu diluat în apă distilată proporție de 1:1.

Tratamentul substratului a fost urmat de degresare chimică cu alcool etilic absolut. Ultima etapă a pregătirii probelor s-a realizat în incinta instalației de vid, la o presiune de 10⁻³ Pa și a constat în curățirea ionică a probelor timp de 6 minute, curentul de curățare având valoarea de 30 mA.

2.2.1.3 Echipamente de depunere și control

Echipamentele de depunere și control au fost puse la dispoziție de către firma SC MGM STAR CONSTRUCT SRL București, specializată pe depuneri în vid.

A. Instalația de vid model VU-2M

Instalația de vid model VU-2M (fig. 2.4) este destinată depunerilor în vid a straturilor subțiri pe piese prin metoda fascicul de electroni și evaporare rezistivă a dielectricilor, materialelor semiconductoare și metalelor cu controlul fotometric al grosimii straturilor.

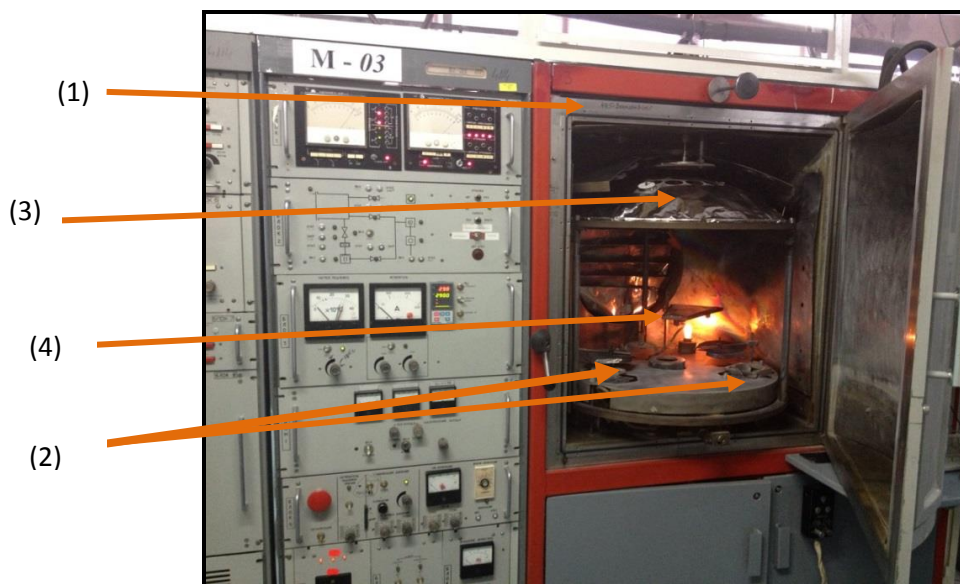


Fig.2.4 Instalația de vid VU-2M

Instalația de vid asigură posibilitățile depunerilor metalice, simplustrat, antireflex, acromatice, interferențiale, reflectante, filter, conductoare și alte tipuri de acoperiri în domeniul spectral limitat de lungimile de undă în banda spectrală de 250 – 1100 nm.

Instalația de vid VU-2M conține:

- camera de evaporare vidată cu sistem de vid închis (1)
- două surse de evaporare cu fascicul de electroni (2)
- suport rotativ pentru probe cu încălzirea substratului (3)
- sistem de curățare a camerei de evaporare și a probelor folosind sistemul ionic (4)

B. Complexul fotometric pentru controlul grosimii SFKT – 751V

- Complexul fotometric SFKT-751V este destinat controlului grosimilor straturilor subțiri, în procesul depunerilor lor, prin instalația de vid de tipul VU-2M.
- Principiul de funcționare a complexului se bazează pe metoda fotoelectrică de înregistrare a fluxului de lumină transmis sau reflectat de lama test cu stratul depus. În acest caz grosimea optică a stratului depus depinde de schimbarea transmisiei sau reflexiei lamei test.
- Acest complex fotometric SFKT-751V folosește o microbalanță alcătuită dintr-un rezonator din cristal de cuarț numit QCM (quartz crystal microbalance) și controlerul Inficon XTC.



Fig. 2.5 Senzor QCM



Fig 2.6 Controler Inficon XTC

- QCM este un senzor de depunere a masei foarte sensibil bazat pe proprietățile piezoelectrice a cristalului de cuarț. Această tehnică se folosește de schimbările frecvenței rezonatorului din cristal de cuarț pentru a măsura masa la suprafață, deoarece variația frecvenței este dependentă de schimbările masei cristalului.
- QCM-urile sunt capabile să măsoare masa depozitată cu o precizie de până la 0.1 nanogramme. Este foarte util mai ales pentru monitorizarea ratei de depunere în vid.
- Controlerul Inficon XTC setează densitatea materialului de evaporat și este folosit pentru a converti masa măsurată la valoarea grosimii. După setarea densității materialului de evaporat se setează rata de depunere a acestuia, care este determinată de proprietățile elastice ale stratului cu cele ale cuarțului, pentru a extinde acuratețea gamei măsurate.

2.2.2 Evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni a nanostructurilor de SnO₂

Metoda evaporării termice în vid cu fascicul de electroni face parte din metodele fizice de depunere. Această tehnică constă în direcționarea unui fascicul concentrat de electroni de înaltă energie spre materialul ce se dorește a fi depus, încălzirea în vid are loc până la evaporarea materialului.

În aceste condiții, vaporii vor migra și se vor condensa pe suprafața substratului obținându-se depunerea uniformă a materialului evaporat.

În timpul depunerii, încălzirea externă este aplicată substratului pentru a îmbunătăți aderența dintre strat și substrat. Prin procesul EB-PVD acoperirea uniformă a probelor este realizată prin rotația continuă în nor de vaporii în timpul procesului de depunere.

Așa cum s-a observat în diagrama bloc de pregătire, obținere și investigare a nanostructurilor de SnO₂, după pregătirea probelor prin polisare cu oxid de ceriu și degresare chimică cu alcool etilic absolut. Probele sunt introduse în incinta vidată a instalației de vid unde sunt supuse curățirii ionice timp de 6 minute, folosind un curent de 30 mA.

În timpul procesului de curățire ionică, incinta a fost vidată la presiunea de 10⁻³ Pa. Pentru curățirea ionică a probelor, viteza de rotație a fost de 10 rotații pe minut.

După curățirea probelor se atinge presiunea de 10⁻⁴ Pa, iar dozarea de oxigen se face automat în timpul procesului de evaporare.

Următoarea etapă, premergătoare procesului de depunere, este cuplarea încălzitorului și stabilirea temperaturii substratului. După atingerea temperaturii se menține această temperatură timp de 30 minute pentru a stabiliza temperatura substratului. Pentru probele depuse la temperatura de 300 K nu este utilizat încălzitorul.

Parametrii materialului care se depune sunt introduși în controlerul Inficon XTC.

Următorii pași sunt reprezentați de selectarea evaporatorului și cuplarea sursei cu fascicul de electroni. Se poziționează spotul în centrul creuzetului și se crește puterea fasciculului până la topirea materialului. Viteza de rotație în timpul depunerii este de 20 rotații pe minut, iar distanța de la evaporator la probe este de 56 cm. Începe procesul de evaporare și se urmăresc parametrii din tabelele 2.1-2.4, pentru nanostructurile de SnO₂.

În urma procesului de depunere s-au obținut nanostructuri de SnO₂ pe substrat de sticlă optică de înaltă calitate, de grosimi 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm, la temperaturi ale substratului de 300 K, 373 K, 443 K și 583 K.

CAPITOLUL 3

ANALIZA STRUCTURALĂ A NANOSTRUCTURILOR DE SnO₂ OBȚINUTE

3.1 Analiza structurii fine a nanostructurilor de SnO₂ cu ajutorul difractometriei de radiații X

Nanostructurile de SnO₂, precum și nanopulberea-sursă de SnO₂ (Sigma Aldrich, 99,99% puritate și dimensiunea particulelor < 100 nm) au fost analizate prin difractometrie de radiații X (XRD – X-Ray Diffraction). Rolul acestei metode de analiză este de a identifica fazele cristaline și de a determina gradul de cristalinitate.

Măsurătorile de difracție de radiații X au fost efectuate cu ajutorul difractometrului DRON-3M, într-un interval unghiular, 2θ , larg cuprins între 25÷65 grade. Difractometrul este dotat cu o sursă de radiații CoK α ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$), fiind conectat la un computer cu soft specializat pentru a înregistra spectrele XRD. Geometria aleasă este de tip Bragg-Brentano, viteza de scanare este de 0,02 °/min, iar timpul de achiziție de 1 s/pas.

Maximele de difracție de radiații X au fost indexate în acord cu datele JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) și cu alte date din literatura. [30-34,225]

În Fig. 3.1 este prezentat spectrul de difracție XRD pentru pulberea-sursă de SnO₂, în starea inițială procesului de depunere.

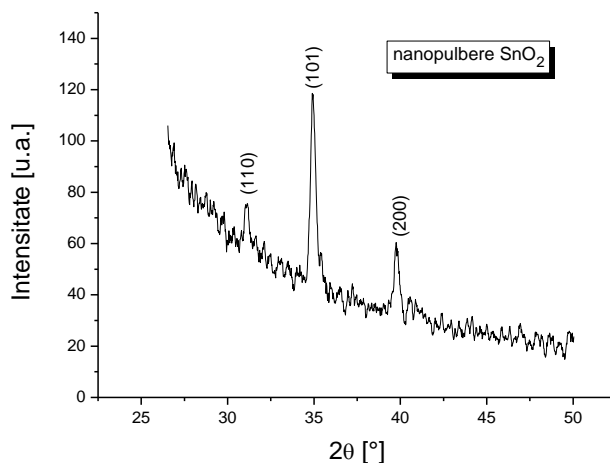


Fig. 3.1 Spectrul XRD al nanopulberii-sursă de SnO₂

S-a constatat că nanopulberea de SnO₂ folosită în vederea obținerii nanostructurilor de SnO₂ este în stare cristalină, evidențiind peak-urile de difracție (110), (101), respectiv (200). Se poate observa că sunt peak-uri pentru structura tetragonală a dioxidului de staniu (JCPDS cardnr.41-1445).[225,112]. De asemenea, în Fig.3.1 se poate observa că peak-ul maxim este pentru planul (101). Nu au fost găsite alte peak-uri, ceea ce confirmă puritatea pulberii de SnO₂ folosite.

În Fig. 3.2 sunt redată spectrele de difracție XRD pentru patru probe de straturi subțiri nanostructurate de SnO_2 , de grosime 100 nm, depuse prin menținerea substratului din sticlă la patru temperaturi T_s diferite.

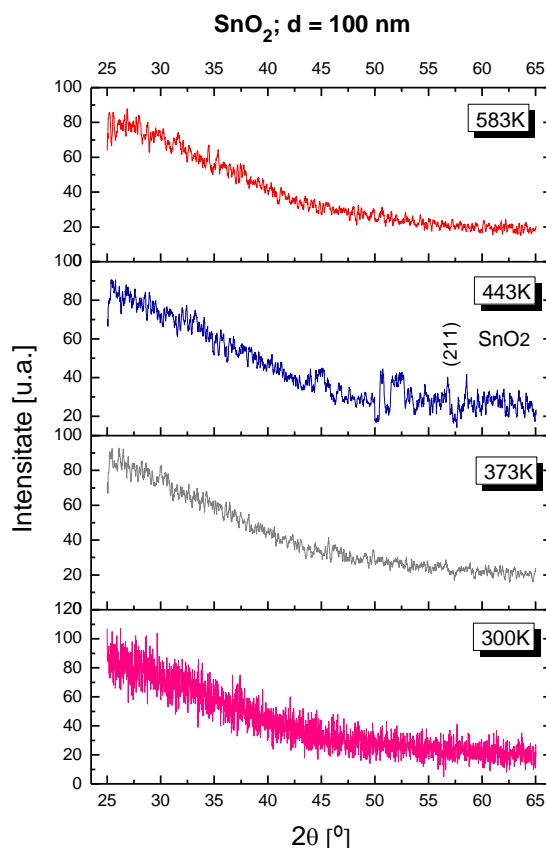


Fig. 3.2 Spectrele XRD ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 analizate, cu evidențierea peak-urilor comune. Probele, cu grosimea de 100 nm, au fost obținute prin tehnica EB-PVD la diferite temperaturi ale substratului, T_s : 300, 373, 443 și 583 K

Spectrele de difracție pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 , preparate în urma depunerii prin tehnica EB-PVD prin încălzirea substratului din sticlă, arată o structură amorfă specifică pentru SnO_2 pentru probele depuse la 300, 373 și 583 K și grosime de 100 nm [69].

Difractogramele XRD sunt trasate în intervalul unghiular 25÷65 și nu indică prezența unor peak-uri specifice cristalinității pentru aceste probe.

Un slab peak corespunzând planului (211) se observa pentru proba depusă la 443 K și 100 nm grosime. Lărgirea peak-ului de la temperatura substratului de 443 K ne indică faptul că straturile subțiri nanostructurate depuse ($d=100$ nm) este compus din nanoparticule mici [226]

Mărimea medie a graunților este mai mică la temperatura substratului de 443 K datorită cristalizării zonei amorse. La această temperatură intermediară de menținere a substratului ($T_s=443$ K) se constată prezența unor formațiuni cristaline după direcția cristalografică (211) specifică SnO_2 .

În Fig. 3.3 sunt redată spectrele XRD pentru patru straturi subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime 300 nm, depuse prin menținerea substratului din sticlă la patru temperaturi T_s diferite.

Difractogramele straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse pe sticlă la temperaturi de 300 K, 443 K și 583 K și grosime de 300 nm arată o structură amorfă [69]. Proba depusă la 373 K și 300 nm prezintă peak-uri corepunzând planelor (110), (101) și (200).

Comparând intensitățile peak-urilor și unghiurilor de difracție cu datele din JCPDS (card nr.41-1445) cardul internațional de difracție standard pentru SnO₂ pulbere, s-a constatat că straturile subțiri depuse au structura tetragonală specifică SnO₂ [61]

Orientarea aleatorie a cristalitelor de SnO₂ începe la temperatura de 373 K și grosime de 300 nm. Peak-urile apar cu intensități slabe și largi, planurile corespunzătoare fiind (110), (101) și (200).

Prezența peak-urilor largi și de intensitate mică indică cristalite de SnO₂ de dimensiuni mici sau particule de SnO₂ care sunt semicristaline în natură [227]

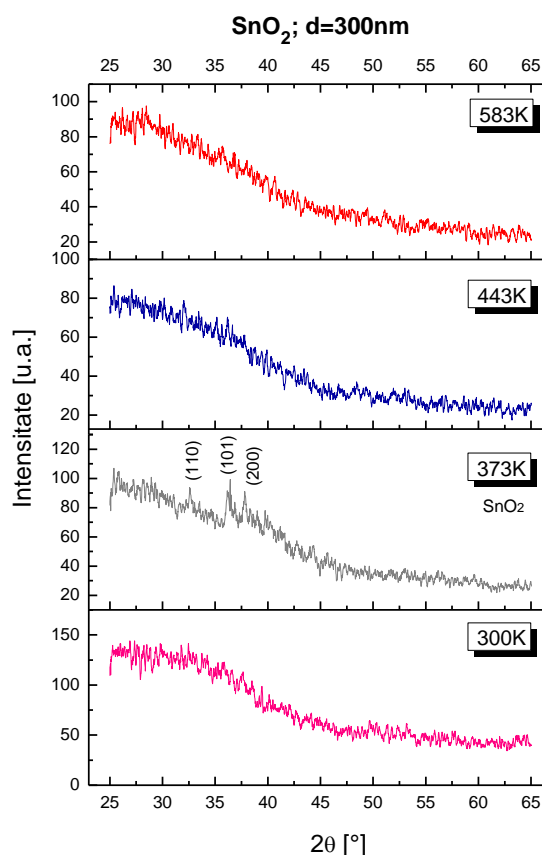


Fig. 3.3 Spectrele XRD ale straturilor subțiri de SnO₂ analizate, cu evidențierea peak-urilor comune. Probele, cu grosimea de 300 nm, au fost obținute prin tehnica EB-PVD la diferite temperaturi ale substratului, T_s: 300, 373, 443 și 583 K

S-a constatat că planele cristaline observate la proba depusă la 373 K și 300 nm se regăsesc în difractograma SnO₂ nanopulbere folosită în procesul de depunere, dar intensitățile peak-urilor corespunzând planelor (110), (101) și (200) sunt de intensitate mică și mult largite în comparație cu peak-urile din difractograma SnO₂ nanopulbere corepunzând aceluiași plane.

În Fig. 3.4 sunt redată spectrele de difracție XRD pentru cele patru probe de straturi subțiri nanostructurate de SnO_2 de grosime 500 nm, depuse prin menținerea substratului din sticlă la patru temperaturi T_s diferite.

Difractogramele straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 depuse prin PVD-EB la temperaturi ale substratului de 300 K și 443 K și grosime de 500 nm arată o structură amorfă [66] Probele depuse la temperaturile substratului de 373 K și 583 K și grosime 500 nm, prezintă peak-uri corepunzând planelor (101) și (200). Peak-urile au fost indexate pentru structura SnO_2 tetragonală.

La proba depusa la 373 K și 500 nm se observă creșterea intensității peak-ului corepunzând planului (101), odată cu creșterea grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 . Efectul grosimii straturilor depuse modifică doar intensitatea peak-ului, nu și poziția acestuia. Acest fapt se explică prin creșterea cristalitelor cu creșterea grosimii straturilor subțiri nanostructurate depuse [228].

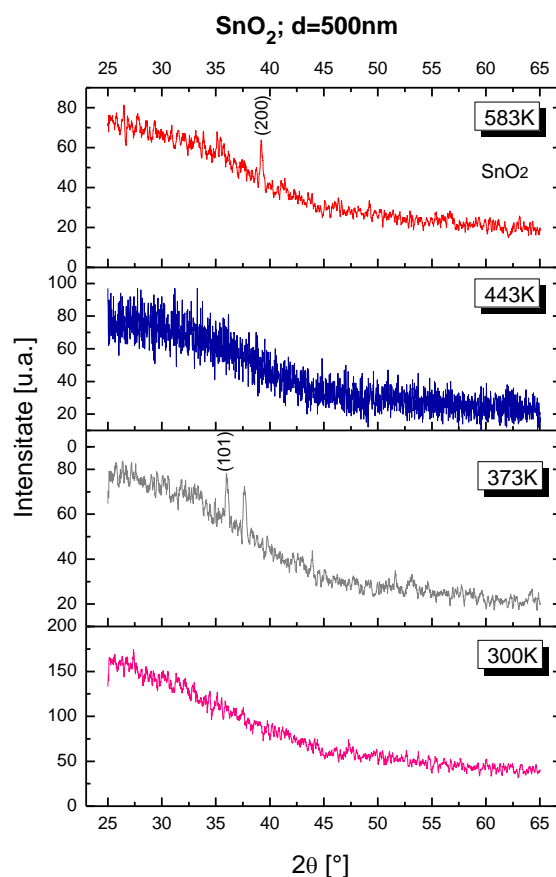


Fig. 3.4 Spectrele XRD ale straturilor subțiri de SnO_2 analizate, cu evidențierea peak-urilor comune. Probele, cu grosimea de 500 nm, au fost obținute prin tehnica EB-PVD la diferite temperaturi ale substratului, T_s : 300, 373, 443 și 583 K

Creșterea intensității peak-ului devine mai puternică, ceea ce indică o creștere a gradului de cristalizare [229]. La temperatura de 373 K, dar la grosimi diferite de 300 nm și 500 nm, se observă prezența constantă a peak-ului corepunzând planului (101), ceea ce poate fi explicat ca orientare preferențială după acest plan. Bartolomew și Garnfield [230] au explicat acest comportament: planul se orientează în timpul depunerii pentru a se obține o maximă reflexivitate.

Comparând cele două difractograme ale probelor depuse la aceeași temperatură de 373 K, dar de grosimi diferite de 300nm și 500 nm, observăm dispariția completă a peak-urilor corepunzând planurilor (110) și (200) din rețeaua cristalografică.

Acest fenomen poate fi determinat de locuri vacante în rețea sau de dezordini locale [231]. La temperatura de 583 K și 500 nm se observă prezența unui peak de intensitate scăzută, corepunzând planului (200) specific SnO_2 .

În Fig. 3.5 sunt redată spectrele de difracție XRD pentru cele patru probe de straturi subțiri nanostructurate de SnO_2 de grosime 700 nm, depuse prin menținerea substratului din sticlă la patru temperaturi T_s diferite.

Diffractogramele straturilor subțiri de SnO_2 depuse pe sticlă la temperaturi de 300 K, 373 K și 443 K și grosime de 700 nm arată o structură amorfă [66] Proba depusă la 583 K și 700 nm prezintă peak-uri corepunzând planelor (101), (200) și (211).

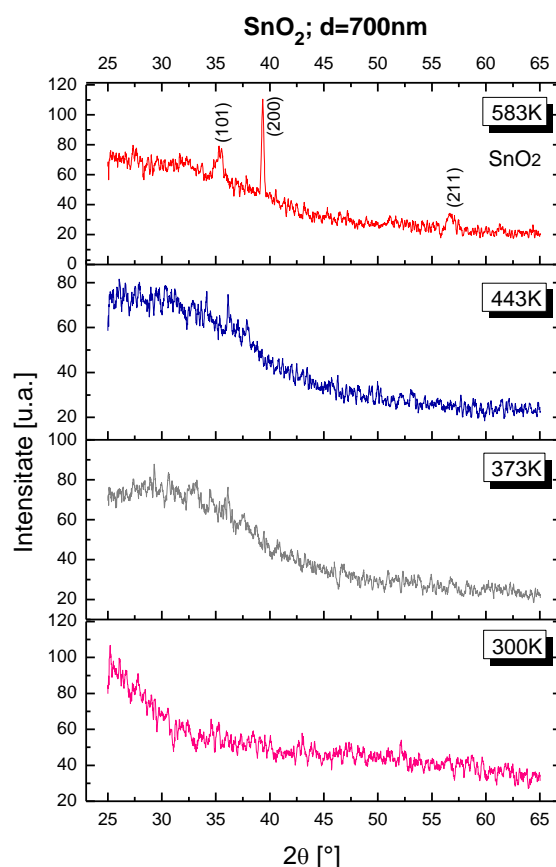


Fig. 3.5 Spectrele XRD ale straturilor subțiri de SnO_2 analizate, cu evidențierea peak-urilor comune. Probele, cu grosimea de 700 nm, au fost obținute prin tehnica EB-PVD la diferite temperaturi ale substratului, T_s : 300, 373, 443 și 583 K

Comparând intensitățile peak-urilor și unghiurile de difracție cu datele din JCPDS cardnr.41-1445 cardul internațional de difracție standard pentru SnO_2 pulbere, dar și cu alte date din literatura, s-a constatat că straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 au structură tetragonală specifică pentru SnO_2 [30-34,61,225]

Intensitatea peak-ului maxim este pentru planul (200). Acest fapt poate fi explicat ca fiind orientarea preferențială după acest plan (200). Odată cu creșterea temperaturii crește aranjamentul cristalitelor pe direcția planului preferențial, decât pe direcția altor plane cristalografice [61]. Creșterea grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ intensifică peak-ul corepunzător planului (200), pe care îl găsim și pe difractograma probei depuse la aceeași temperatură de 583 K, dar la grosime de 500 nm, având o intensitate mică.

Prezența aceluiași peak ce corepunde planului (200), la aceeași temperatură de 583 K, dar grosimi diferite de 500 nm și 700 nm confirmă faptul că orientarea preferențială are loc după direcția planului (200) [230]. Prezența altor două peak-uri corepunzătoare planelor (101) și (211) au fost detectate, dar sunt considerate de mică intensitate.

S-a constatat că planele cristaline (101) și (200), observate la proba depusă la 583 K și 700 nm, se regăsesc în difractograma SnO₂ nanopulbere folosită în procesul de depunere.

Intensitatea peak-ului corespunzând planului (101) este mai mică, iar peak-ul este mai larg comparativ cu peak-ul din difractograma SnO₂ nanopulbere. Peak-ul ce corespunde planului (200) este mai intens și îngust în comparație cu peak-ul din difractograma SnO₂ pulbere. Creșterea intensității peak-ului corepunzător planului (200) indică o creștere a gradului de cristalinizare [229].

3.2 Analiza structurii fine a nanostructurilor de SnO₂ cu ajutorul microscopiei TEM

Analiza prin metoda difracției de radiații X (XRD) a adus informații minime cu privire la structura fină a probelor, întrucât această metodă oferă informații privind structura la o adâncime relativ mică.

De aceea, am considerat necesară o analiză structurală și morfologică mai detaliată a straturilor subțiri de SnO₂ obținute prin metoda evaporării fizice în vid a nanopulberii de SnO₂ cu ajutorul unui fascicul de electroni (EB-PVD) pe substrat de sticlă microscopică la diverse temperaturi ale substratului (300 K, 373 K, 443 K și 583 K) și grosimi ale stratului depus (100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm).

În acest subcapitol, sunt studiate și analizate straturi subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosimi diferite depuse la temperaturi diferite ale substratului prin imagini de microscopie electronică cu transmisie în câmp luminos – BF-TEM, și difracție de electroni – SAED (Selected area electron diffraction).

Din imaginile de microscopie electronică cu transmisie în câmp luminos – BF-TEM obținute s-au putut observa detalii morfologice ale probelor. S-au ales imagini BF-TEM pe care s-au selectat cristalite care au fost măsurate. S-a obținut diametrul mediu al cristalitelor prin fitarea cu funcția Lognormal a distribuției cristalitelor.

Difracția de electroni – SAED (Selected Area Electron Diffraction) a furnizat informații despre structura probelor analizate, a permis identificarea în profunzimea probelor a planelor cristaline care se formează. Am măsurat razele inelelor de difracție, pe care le-am indexat calculând distanțele interplanare, obținându-se planele cristaline corespunzătoare pentru fiecare probă studiată.

În urma analizelor efectuate folosind microscopia TEM, s-au obținut informații suplimentare cu privire la morfologia și structura probelor analizate, a formei și mărimii cristalitelor, a planelor cristaline ce formează straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ studiate. Aceste analize au fost efectuate cu ajutorul microscopului Philips CM 120ST, care operează cu o tensiune de accelerare ce variază între 100-120kV, din dotarea Universității Ovidius din Constanța.

Experimental, substratul din sticlă a fost menținut, pe rând, la diverse temperaturi T_s (300 K, 373 K, 443 K și 583 K), depunându-se straturi subțiri nanostructurate de SnO₂ cu grosimi variabile (100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm).

În (Fig.3.17) se observă imaginea BF-TEM a straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ având aceeași grosime (300 nm) în urma încălzirii substratului din sticlă la temperatura de 443 K.

Din imaginea BF-TEM reiese morfologia sferică a nanoparticulelor de SnO₂. Acestea se contopesc formând conglomerate compacte și păstrând forma sferică inițială. Mărimea particulelor indică aglomerări de particule între ele. Unele regiuni observate în imaginea BF-TEM indică densități diferite, datorită mărimilor diferite ale particulelor [112].

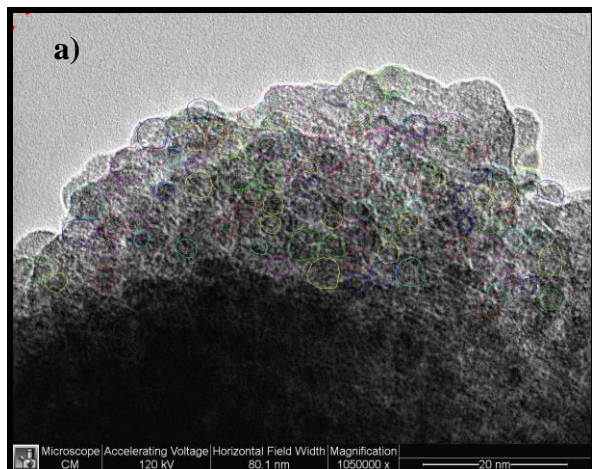


Fig 3.17 a) Imagine BF-TEM cu selectarea nanoparticulelor de SnO₂ pentru determinarea statistică a dimensiunilor medii a straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂(d=300nm) la T_s=443 K(10⁶x)

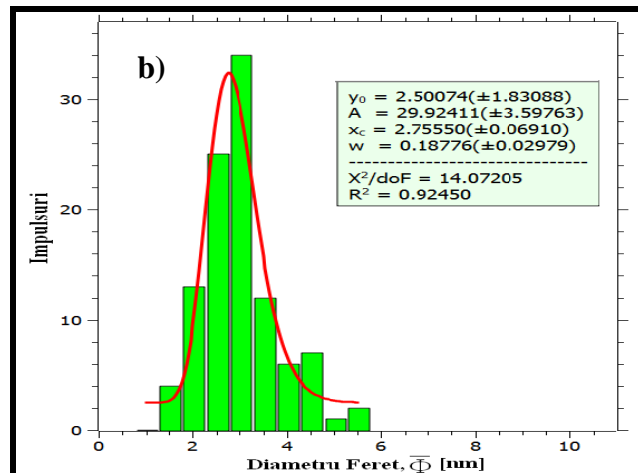


Fig.3.17 b) Curba de distribuție a diametrelor grăunților cristalini din straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ (d=300 nm) la T_s=443 K

În Fig. 3.17 a) se observă selectarea nanoparticulelor de SnO₂ pentru determinarea statistică a dimensiunii medii.

Din valorile determinate se construiește histograma pentru diametrele medii de tip Feret (Fig. 3.17 b). Funcția aleasă pentru fitare este de tip LogNormal.

Valoarea indicatorului skewness este de 0,92 și arată o distribuție normală deplasată spre stânga, respectiv indicele kurtosis indică o valoare de 0,92 și o distribuție mai îngustă comparativ cu distribuția normală. S-a obținut valoarea de 2,75 nm pentru diametrul mediu al nanoparticulelor de SnO₂.

S-au indexat inelele de difracție din imaginea SAED (Fig. 3.18), indexarea efectuându-se în conformitate cu datele standard JCPDS disponibile și a altor date din literatura [30-34,225]. S-au regăsit șapte plane cristaline corespunzătoare SnO₂.

Tabelul 3.7 prezintă valorile peak-urilor identificate în figura 3.18.

Tabelul 3.7 Valorile peak-urilor identificate în figura 3.18

Peak	d(Å)	2θ(°)	hkl	Faza
1	3.3446	0.5654	100	SnO ₂
2	2.7117	0.6973	101	SnO ₂
3	1.7546	1.0777	211	SnO ₂
4	1.4569	1.2979	310	SnO ₂
5	1.1777	1.6056	321	SnO ₂
6	1.0774	1.7551	411	SnO ₂
7	0.9183	2.0592	332	SnO ₂

Inelele de difracție bine definite din figura de difracție SAED indică starea cristalină a straturilor subțiri investigate. Astfel, în straturile subțiri de SnO₂ cu structură granulată au fost identificate șapte plane de difracție (100), (101), (211), (310), (321), (411) și (332) care corespund SnO₂. Deci, stratul conține nanogrăunți care cristalizează după sistemul tetragonal. Distanțele interplanare (d_{hkl}) au fost calculate cu ajutorul relației lui Bragg și a indicilor Miller și prezintă următoarele valori: 3,3446; 2,7117; 1,7546; 1,45699; 1,1777; 1,0774 respectiv 0,9183 Å.

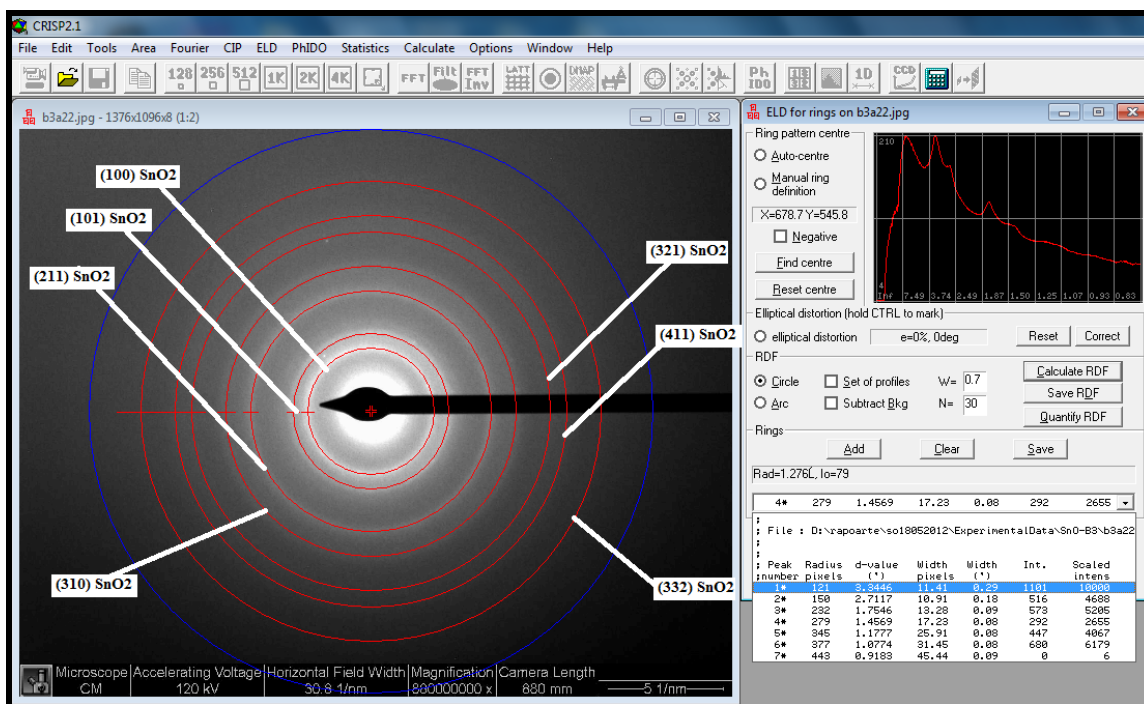


Fig. 3.18 Figura de difracție SAED specifică straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ (d=300 nm) obținute la o temperatură a substratului de 443 K

Folosind transformata Fourier FFT bidimensională am extras din imaginea TEM de înaltă rezoluție, următoarele valori ale distanțelor dintre franjele de interferență (Fig.3.19): 0,33 nm pentru planul (110) al SnO₂, respectiv 0,26 nm pentru planul (101) al SnO₂, ceea ce confirmă rezultatele obținute prin difracția electronilor SAED .Aceste rezultate sunt obtinute si de alti cercetatori [233].

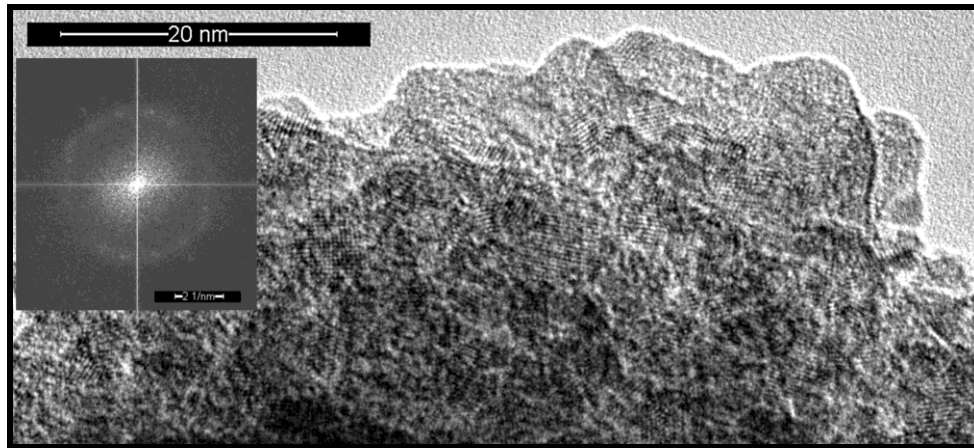


Fig. 3.19 Imagine de înaltă rezoluție pentru straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 ($d=300$ nm) obținute la o temperatură a substratului de 443 K și transformata Fourier

Pentru proba de grosime 300 nm depusa la temperatura de 443 K, am determinat dimensiunile medii ale cristalitelor din structura straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 ca fiind în jurul valorii de 2,75 nm, lucru confirmat și de difracția de electroni. Din relația Debye-Scherrer reiese dimensiunea cristalitelor ca fiind egală cu 2,32 nm pentru liniile indexate în faza SnO_2 .

Din analiza BF-TEM (Fig. 3.26a) a straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 având aceeași grosime (500 nm) în urma încălzirii substratului din sticlă la temperatura de 443 K rezultă forma sferică a nanoparticulelor de SnO_2 .

În Fig. 3.26 a) se observă cum s-au selectat particulele de SnO_2 din imaginea BF-TEM (120 kV) pentru determinarea statistică a dimensiunilor medii.

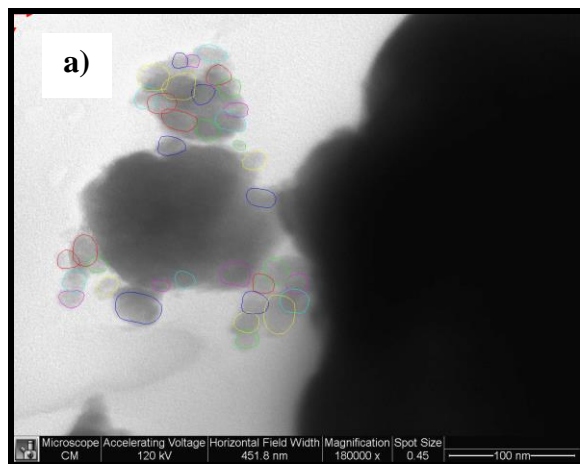


Fig. 3.26 a) Imagine BF-TEM cu selectarea nanoparticulelor de SnO_2 pentru determinarea statistică a dimensiunilor medii a straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 ($d=500$ nm) la $T_s=443$ K (180000x)

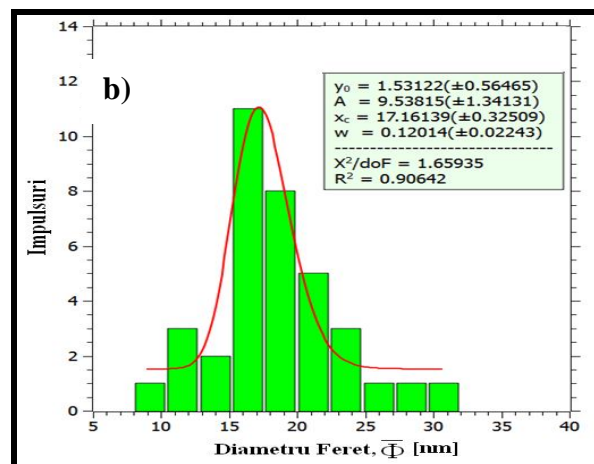


Fig. 3.26 b) Curba de distribuție a diametrelor grăunților cristalini din straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 ($d=500$ nm) obținute la o temperatură a substratului $T_s=443$ K

Se remarcă caracterul uniform al stratului de SnO_2 depus. De asemenea, nanoparticulele au formă sferică [21,22,113,114], având aceeași tendință de contopire formând fie agregate sferice, fie formațiuni cu geometrii neregulate dispuse dezordonat. Această descriere este în concordanță și cu analiza SEM efectuată la această probă.

Din valorile determinate se construiește histograma, pentru diametrele de tip Feret (Fig. 3.26 b). Funcția aleasă pentru fitare este de tip LogNormal. Se remarcă o distribuție normală deplasată spre dreapta datorită valorii negative a indicelui skewness (-1,06). De asemenea, distribuția este plată comparativ cu cea normală prin valoarea indicelui kurtosis de 1,01. Pentru proba depusă la $T_s=443$ K având ca grosime a stratului 500 nm s-a obținut diametrul mediu al particulelor de 17,16 nm. [21]

S-au indexat inelele de difracție din imaginea SAED (Fig. 3.27) în conformitate cu datele standard JCPDS disponibile. Astfel, în straturile subțiri analizate au fost identificate șase plane de difracție: (200), (101), (220), (211), (301) și (212) specifice Sn, respectiv opt plane de difracție: (101), (111), (210), (211), (220), (321), (411) și (222) corespunzătoare SnO_2 . Nanogrăunții componenți cristalizează în sistem tetragonal.

Difracția de electroni este caracteristică materialelor amorfe, vârfurile identificate pot fi atribuite structurii SnO_2 tetragonale, respectiv Sn.

Lărgimea benzilor din figura de difracție (Fig. 3.27) indică zone cristaline cu dimensiunea de ordinul 3,8 nm pentru SnO_2 , respectiv 4,2 nm pentru Sn. Valorile astfel determinate, sunt mai mici decât dimensiunea zonelor măsurate în imaginea directă, astfel încât presupunem că morfologia nanoparticulelor este de tip policristalin.

În concluzie, proba depusă la temperatura substratului de 443 K, având grosimea de 500 nm este formată din nanoparticule policristaline (SnO_2 și Sn) cu dimensiuni distribuite în jurul valorii de 17,16 nm. Se mai poate preciza că aceste nanoparticule au un caracter apropiat de materialele amorfe datorită dimensiunilor foarte mici ale cristalelor componente.

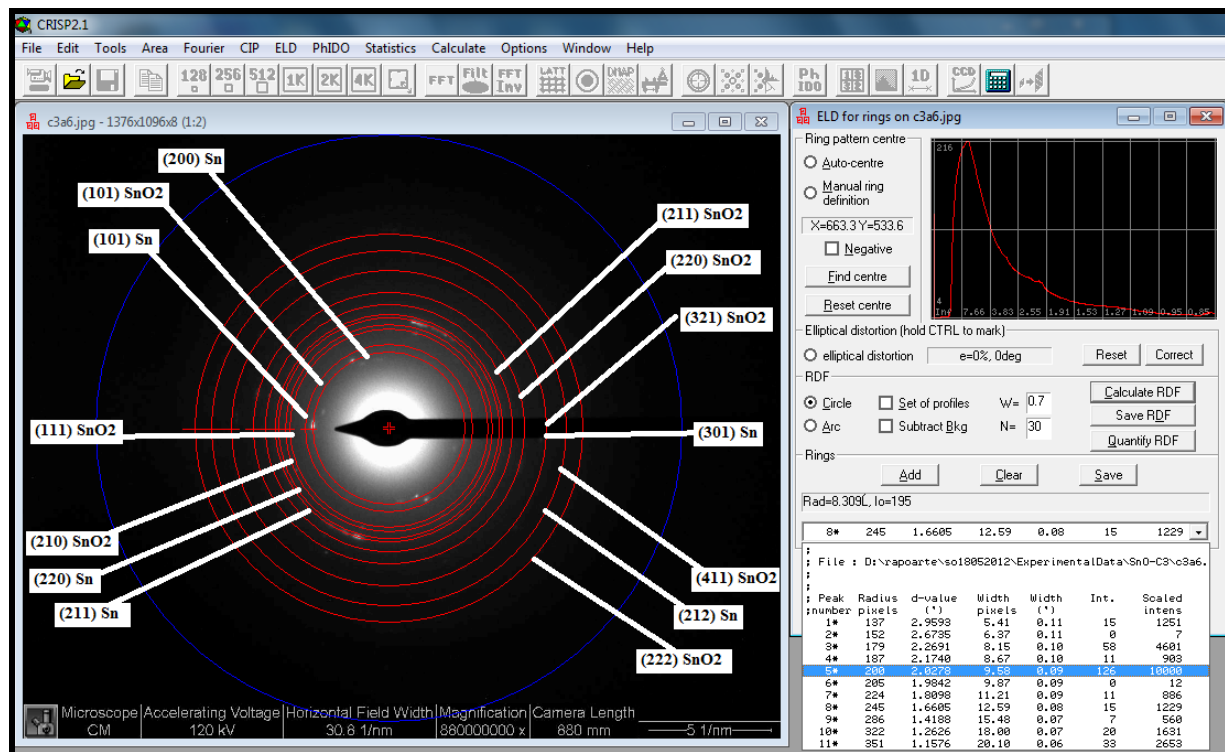


Fig. 3.27 Figura de difracție SAED specifică straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 ($d=500$ nm) obținute la o temperatură a substratului $T_s=443$ K ($880 \cdot 10^6$ x)

Din imaginile BF-TEM s-au selectat cristalite care au fost măsurate. S-a obținut diametrul mediu al cristalitelor prin fitarea cu funcția Lognormal a distribuției cristalitelor. Diametrul mediu al cristalitelor de SnO₂ studiate variază între 2,75 (d=500nm la T_s=443 K) și 49,05 nm (d=100nm la T_s=583 K). Creșterea dimensiunii nanostructurilor de SnO₂ este influențată de creșterea temperaturii substratului și de creșterea grosimii depunerii.

Difracția de electroni – SAED (Selected Area Electron Diffraction) a furnizat informații despre structura probelor analizate, a permis identificarea în profunzimea probelor a planelor cristaline care se formează. Am măsurat razele inelelor de difracție, pe care le-am indexat calculând distanțele interplanare, obținându-se planele cristaline corespunzătoare pentru fiecare probă studiată. Din imaginile de difracție SAED observăm ca toate probele contin plane cristaline, de la patru plane cristaline (pentru proba depusa la 373 K și grosime d=300nm) specifice SnO₂ până la 13 plane cristaline pentru proba depusa la 300K și grosime d=700nm. Odată cu creșterea temperaturii substratului constatăm prezenta planelor cristaline specifice Sn alături de SnO₂. (proba depusa la 443K și d=500nm).

Se observă la unele probe că lărgimea benzilor din figurile de difracție indică zone cristaline cu dimensiunea de ordinul 1,75- 7,86 nm pentru SnO₂, respectiv 4,2 nm pentru Sn (probele d=500nm, T_s=373 K, 443 K, 583 K și d=700nm la T_s=300 K, 373 K, 583 K). Valorile astfel determinate, sunt mai mici decât dimensiunea zonelor măsurate în imaginea directă, astfel încât presupunem că morfologia nanoparticulelor este de tip policristalin. Aceste nanoparticule au un caracter apropiat de materialele amorfe datorită dimensiunilor foarte mici ale cristalelor.

CAPITOLUL 4

ANALIZA MORFOLOGIEI SUPRAFETEI NANOSTRUCTURILOR DE SnO₂

4.1 Analiza morfologică prin microscopie de baleiaj SEM a nanostructurilor de SnO₂

Analizele morfologice ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni, s-au efectuat în cadrul Institutului de Microtehnologie IMT Bucuresti, folosind microscopia SEM, cu ajutorul unui microscop electronic de tip FEI Nova NanoSEM 630.

Tensiunea de accelerare a electronilor în tunul electronic a fost selectată la 10 kV, iar mărirea a fost aleasă în funcție de detaliile care au putut fi observate pe suprafețele probelor de SnO₂ (10000÷50000x). Datorită naturii semiconductoare a straturilor subțiri de SnO₂, analiza morfologică SEM nu se putea realiza, întrucât se produceau descărcări electrice pe suprafața probelor, influențând considerabil calitatea rezultatelor obținute. Pentru a asigura conductivitatea electrică a suprafeței probelor s-a depus un strat subțire de Au cu o grosime de 5 nm pe suprafața probelor, prin sputtering, folosind echipamentul Edwards AUTO 500

Fig. 4.3 arată imagini SEM ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime 100 nm depuse la temperatura $T_s = 443$ K..

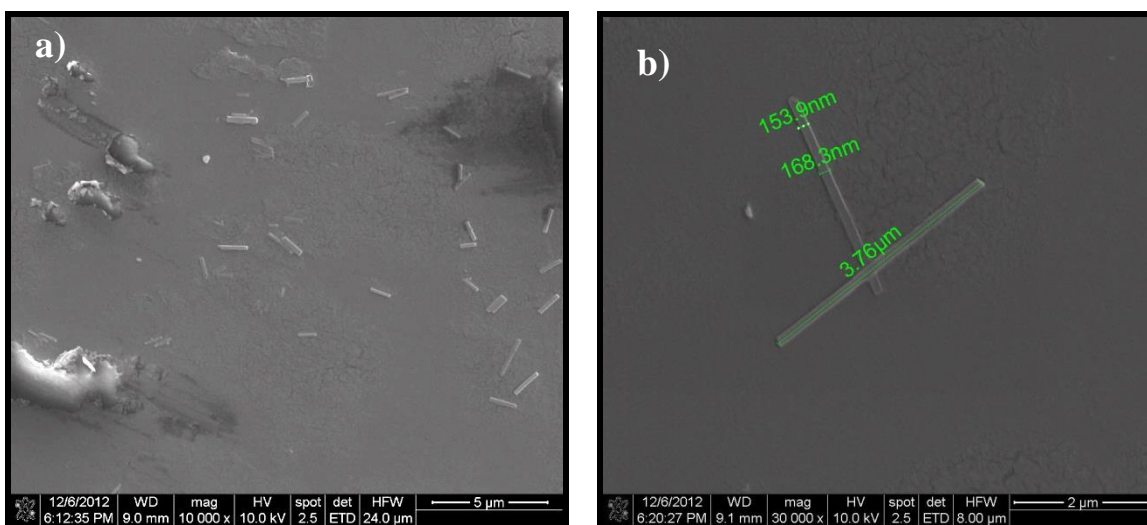


Fig. 4.3 Micrografii SEM ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ obținute la temperatura substratului $T_s = 443$ K, cu grosimea de 100 nm, la două mărimi diferite: a) 10000x și b) 30000x (detaliu)

Aglomerările/insulele par a fi topite, suprafața depunerii este netedă. Proportional cu creșterea temperaturii substratului, la 443 K, crește și dimensiunea nanotijelor de SnO_2 , întâlnite și la 300 K, sub formă de nanotije singulare.

La scara de 2 μm (Fig. 4.3 b)), s-a măsurat lățimea unei nanotije și s-a constatat că variază între 153,9 și 168,3 nm, iar ca lungime măsoară 3,76 μm .

O structură cu grad mai ridicat de uniformizare a depunerii se observă din analiza SEM a probei la temperatura 443 K și grosime 500 nm (Fig. 4.11).

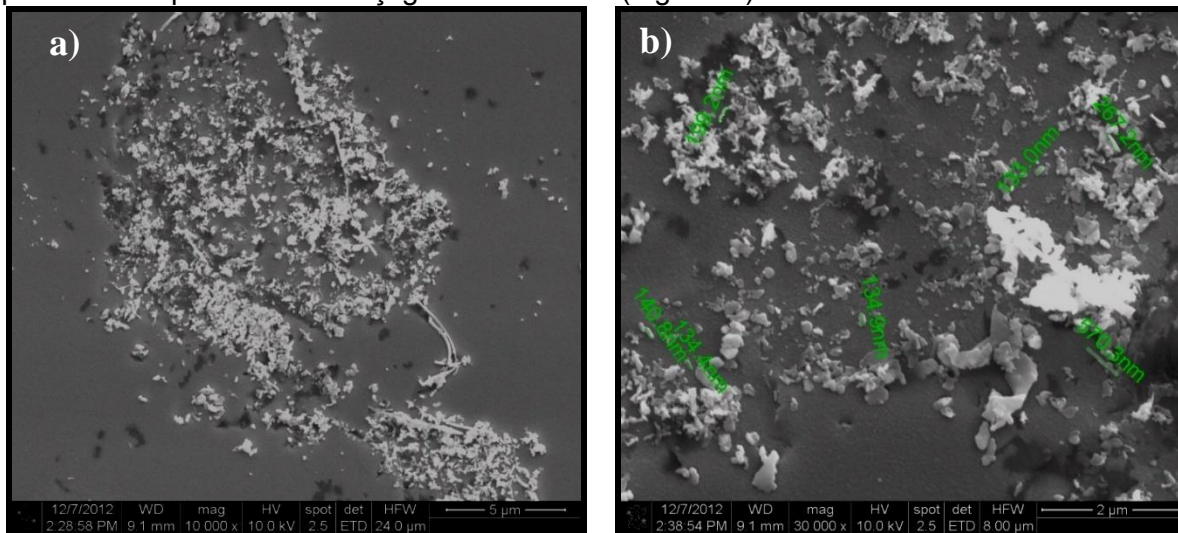


Fig. 4.11 Micrografii SEM ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 obținute la temperatura substratului $T_s=443$ K, cu grosimea de 500 nm, la două mărimi diferite: a) 10000x și b) 30000x (detaliu)

Pe suprafața probei constatăm dispunerea aleatorie a nanostructurilor sub diferite forme, nanotije și poligoane neregulate care prin recristalizare formează mici aglomerari. La scara de 2 μm (Fig. 4.11 b)), lungimea măsurată a nanotijelor de SnO_2 variază între 133 și 570,3 nm.

Creșterea temperaturii substratului (583 K) determină o structură compactă cu grad ridicat de omogenitate (Fig. 4.12).

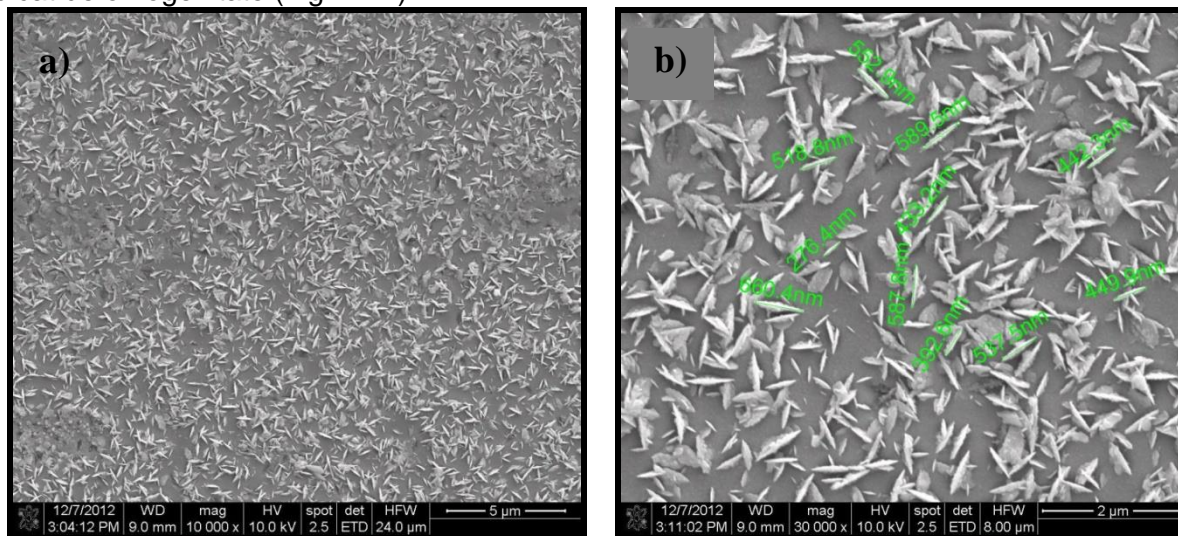


Fig. 4.12 Micrografii SEM ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 obținute la temperatura substratului $T_s=583$ K, cu grosimea de 500 nm, la două mărimi diferite: a) 10000x și b) 30000x (detaliu)

Cristalitele de SnO_2 devin mai numeroase și iau forma unor poligoane neregulate, majoritatea dintre acestea fiind dispuse vertical și fixate în strat. Unele dintre aceste cristalite se întrepătrund, iar altele se unesc formând agregate.

Acest aspect este confirmat și de analiza TEM, unde s-au evidențiat conglomerate de poligoane neregulate. Dimensiunea muchiilor poligoanelor neregulate măsoară între 392 și 660,4 nm.

Creșterea grosimii stratului (700 nm) de SnO_2 după la temperatura substratului de 300 K determină o structură compactă cu grad ridicat de omogenitate (Fig. 4.13). S-a arătat că nanoparticulele sunt sferice, iar o parte dintre acestea agregă în forme neregulate.

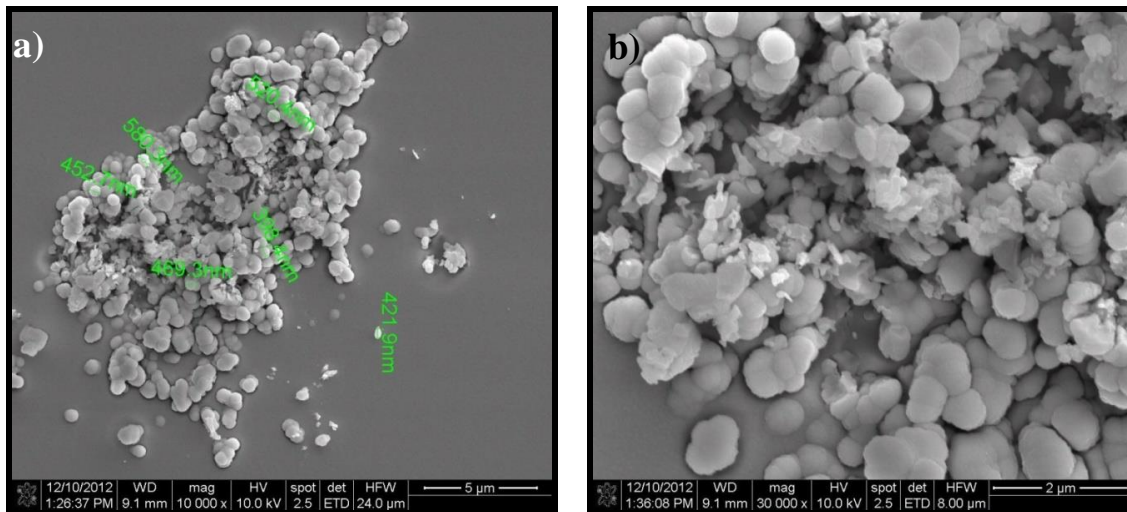


Fig. 4.13 Micrografiile SEM ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 obținute la temperatura substratului $T_s=300$ K, cu grosimea de 700 nm, la două mărimi diferite: a) 10000x și b) 30000x (detaliu)

Observăm structura granulară a acoperirii substratului cu nanoparticule de SnO_2 . În timpul procesului de depunere prin EB-PVD are loc o cristalizare a grăunților de SnO_2 . Diametrele măsurate ale grăunților cristalini sferici sunt cuprinse între 398,4 și 580,3 nm (Fig. 4.13 b).

Concluzii

Morfologia nanostructurilor de SnO_2 studiate în prezenta lucrare este diversă. Particulele sferice sunt observate în toate probele studiate, indiferent de grosime sau de temperatura substratului. Constatăm că particulele sferice nanometrice compun celelalte tipuri de morfologii întâlnite, nanotije, nanosfere, agregate, conglomerări, insule, dischete poligoane neregulate.

Analiza TEM a nanostructurilor de SnO_2 studiate confirmă nanoparticulele sferice și prezența acestora în compoziția nanotijelor, aglomerărilor, poligoanelor neregulate, etc.

Nanostructurile de SnO_2 obținute prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni de grosimi diferite (100 nm, 300 nm, 500 nm, 700 nm), depuse la temperatura $T_s=583$ K sunt caracterizate de poligoane neregulate, discuri verticale, aglomerări, agregate, forme neregulate, morfologii întâlnite și de alți cercetători [21,70,77,112].

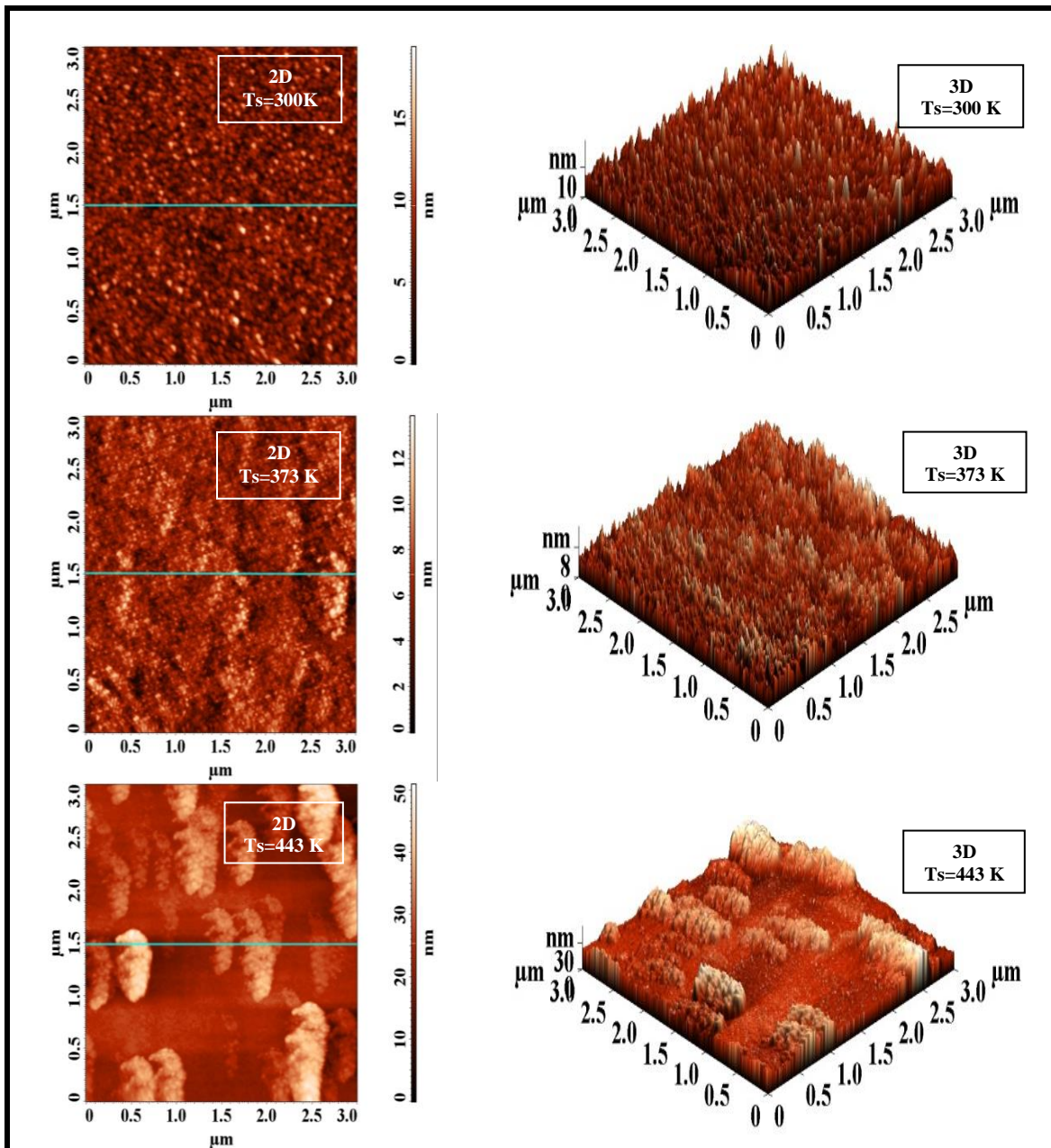
Morfologia nanostructurilor de SnO_2 este influențată atât de temperatura substratului, cât și de grosimea straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 obținute.

Alte tipuri de morfologii întâlnite în cercetarea de față sunt nanotijele [18, 21, 116], agregate, conglomerate, particule elipsoidale, sferice, insule, forme neregulate incluse în depunere, poligoane neregulate [18,21,64,70,77,112].

4.2 Analiza morfologică prin microscopie de forță atomică AFM a nanostructurilor de SnO_2

Proprietățile morfologice ale suprafețelor straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 , studiate în acest capitol, au fost analizate prin tehnica microscopiei de forță atomică (AFM), în modul non-contact. Rezultatele au fost obținute folosind microscopul de forță atomică, model Solver PRO-M, din dotarea Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, iar printr-un soft specializat se prelucrează imaginile AFM

În Fig. 4.17 sunt prezentate imaginile AFM bi-dimensionale (2D) și tri-dimensionale (3D) ale suprafeței straturilor subțiri de SnO_2 , pe arii scanate de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Fiecare imagine AFM conține în lateral scara de înălțimi ale cristalitelor de SnO_2 , exprimată în nanometri .



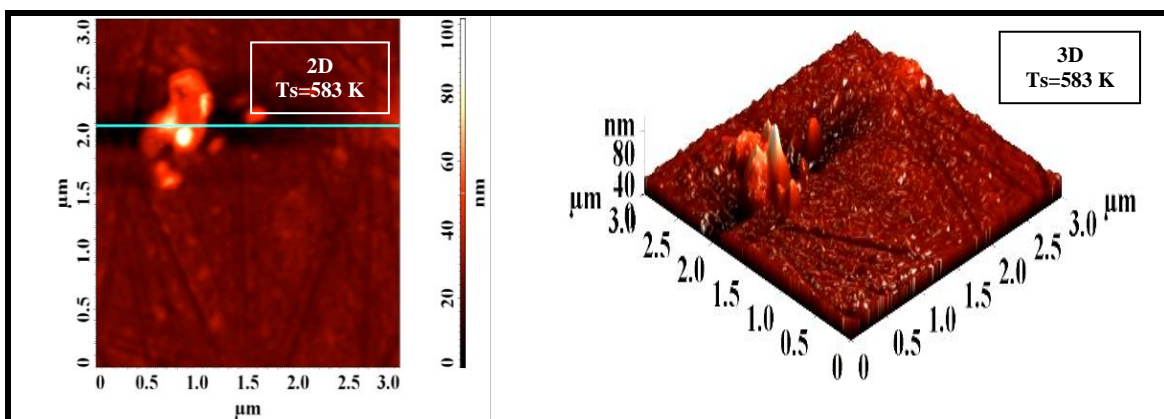


Fig. 4.17. Imagini AFM 2D și 3D pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse la diferite temperaturi T_s ale substratului din sticlă (300, 373, 443 și 583 K), la aceeași grosime a stratului ($d=100$ nm)

În imaginile AFM 2D ale nanostructurilor de SnO₂ depuse la temperaturile de 300 K, respectiv 373 K se remarcă uniformitatea suprafeței depunerilor, atât ca densitate de cristalite pe suprafață, cât și ca înălțimi ale acestora. În aceste două cazuri, cristalitele de SnO₂ prezintă înălțimi mai mari în cazul depunerii la $T_s=300$ K, așa cum reiese și din imaginea profilului (Fig. 4.18 – 300 K).

Valorile rugozității pătraticice medii obținute pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime $d=100$ nm, depuse la temperaturi diferite, sunt prezentate în Tabelul 4.1.

Se observă că rugozitatea minimă aparține stratului depus la temperatura de $T_s=373$ K. De altfel, studiind morfologia observăm că pe suprafața acestei probe s-au format grăunți dispuși paralel unul față de celălalt, iar dimensiunile lor sunt omogene; această descriere corespunde cu datele publicate și de alți cercetători [45].

Totodată, o valoare scăzută a rugozității o înregistrează și proba preparată pe sticla menținută la temperatura camerei (300 K). Din imaginile AFM 3D constatăm o depunere uniformă pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime $d=100$ nm la temperaturile de 300 K și 373 K. [18,45]

Tabelul 4.1 Valorile parametrilor de rugozitate, la scara de 3 μm , pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂, depuse la diferite temperaturi, cu grosimea $d=100$ nm

T_s [K]	Min. [nm]	Max. [nm]	S_a [nm]	S_q [nm]	Skewness	Kurtosis
300	0	19,37	1,74	2,23	0,55	0,78
373		13,84	1,34	1,70	0,32	0,42
443		50,85	4,79	6,31	0,69	0,64
583		101,49	4,08	7,55	2,56	15,60

Caracterul neuniform al straturilor subțiri de SnO₂ preparate la temperaturi mai mari cu asperități și văi este indicat în imaginile AFM 2D și 3D (Fig. 4.17 – 443 și 583 K).

Acest comportament este specific depunerii prin metoda EB-PVD, acoperirile obținute prin această metodă fiind rugoase. [114]

Din rezultatele afișate în Tabelul 4.1 observăm creșterea parametrilor de rugozitate a straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 cu creșterea temperaturii substratului din sticlă.

Indicele de simetrie – skewness – prezintă doar valori pozitive, deci mai mari decât zero, însemnând o distribuție a înălțimilor de pe suprafața probelor ușor asimetrică, deplasată spre stânga față de distribuția normală.

Pentru probele obținute la primele trei temperaturi ale substratului (300, 373 și 443 K), indicele kurtosis fiind mai mic decât 3 corepunzând unei distribuții plate, prin urmare vârful de pe suprafețe au înălțimi reduse. Astfel, distribuțiile dimensiunii cristalitelor prezintă mai multe "vârfuri" decât "văi" la acoperirile studiate.

Există însă o excepție – topografia stratului depus la $T_s=583$ K indică cele mai înalte "vârfuri" de pe suprafața depunerilor (distribuție ascuțită), după cum s-a putut remarca și din Fig. 4.18 (583 K)[237]. Trebuie precizat faptul că, cristalitele de SnO_2 formează nanobaghete.

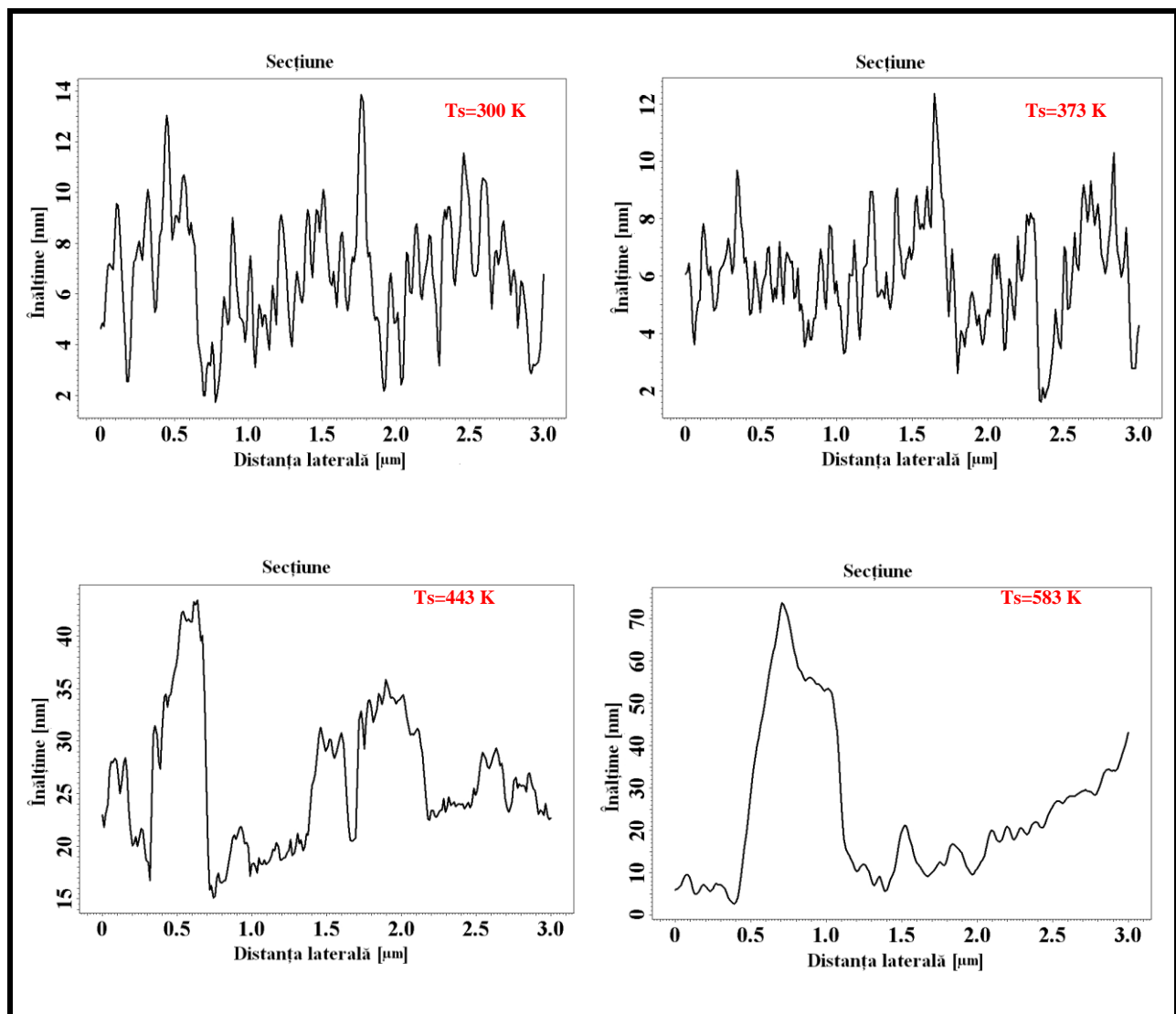


Fig. 4.18 Imaginile de profil ale straturilor subțiri de SnO_2 , de 100 nm grosime, depuse la temperaturi diferite ale substratului

La stratul depus la 373 K și grosime 100 nm s-a măsurat cea mai mică valoare a rugozității pătratice medii. La straturile de dioxid de staniu de grosime 300nm, 500nm și 700 nm valoarea cea mai mică a rugozității pătratice medii s-a constatat la temperatura de 443 K [21].

La temperaturile de 300 și 373 K de grosimi 300, 500 și 700 nm rugozitatea pătratică medie are valori scăzute, apropiate de valoarea găsită ca fiind cea mai mică.

Cea mai mare valoare a rugozității pătratice medii s-a constatat la temperatura de 583 K la toate probele indiferent de grosimea stratului, ceea ce arată că rugozitatea pătratică medie este influențată de temperatură: creșterea temperaturii determină creșterea rugozității. De asemenea, rugozitatea crescută este specifică metodei de depunere în vid cu fascicul de electroni.

Cu toate acestea, datorită optimizării condițiilor de depunere cum sunt distanța dintre sursă și substrat și temperatura substratului valorile rugozității au fost predominant scăzute, valori mari prezentând probele depuse la temperatura substratului de 583 K. [50,238].

În plus, cea mai mică valoare a rugozității medii pătratice de 1,70 nm a straturilor subțiri nanostructurate de dioxid de staniu studiate, s-a măsurat la temperatura de 373 K și grosime de 100 nm [10,18,234-236].

Cea mai mare valoare a rugozității pătratice medii de 46,22 nm s-a constatat la straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ la temperatura substratului de 583 K și 700 nm grosime. Maximul cristalitelor s-a măsurat la straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ (d=500nm) la temperatura substratului de 583 K [50, 234-238].

Analiza morfologică asupra nanostructurilor de SnO₂ cercetate relevă că rezultatele obținute privind morfologia acestora și a parametrilor de rugozitate este în concordanță cu rezultatele din literatura de specialitate [10,18, 21, 45, 50, 234-238].

CAPITOLUL 5

STUDIUL DEPENDENȚEI DE TEMPERATURĂ A CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE A NANOSTRUCTURILOR DE SnO₂

Nanostructurile de oxizi metalici semiconductori au fost cercetate datorită proprietăților fizice deosebite, provocate de efectul cuantic de dimensiune accentuat. Dintre acești semiconductori SnO₂ este cel mai studiat, datorită proprietăților sale electrice și optice deosebite pentru aplicații în electronică și optoelectronică [239-241].

Proprietățile electrice ale nanostructurilor de SnO₂ sunt caracterizate de o înaltă conductivitate electrică, apropiată de a metalelor și o largă bandă interzisă 3,6 eV, fiind un semiconductor de tip n în care vacanțele de oxigen inerente acționează ca un dopant de tip n. [112]

Straturi subțiri nanostructurate au fost obținute prin diverse metode cum sunt: evaporare termică în vid cu fascicul de electroni [21,50,59-60], CVD [61-62], RF sputtering [55-56,63], sol-gel [64-67]. Schimbând tehnica de preparare s-a observat că s-au schimbat caracteristicile variate ale acestor straturi subțiri nanostructurate de SnO₂.

Dintre aceste tehnici prin metodele fizice cum sunt evaporarea termică în vid cu fascicul de electroni și RF Sputtering se obțin straturi subțiri nanostructurate cu înalte proprietăți electrice, în comparație cu cele obținute prin metode chimice [26].

Proprietățile electrice ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ depind de vacanțele de oxigen, de grosimea straturilor subțiri depuse, de microstructura, dar și de condițiile de depunere cum sunt temperatura substratului, rata de depunere [51].

În vederea cercetării asupra proprietăților electrice ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂, pe suprafața acestora s-au depus electrozi din argint, în configurație planară, prin tehnica evaporării în vid cu fascicul de electroni.

Depunerea s-a realizat cu instalația de vid VU-2M în cadrul firmei S.C.MGM STAR CONSTRUCT SRL București, specializată pe depuneri în vid.

Grosimea depunerii de argint a fost de 500 nm, la temperatura de 300 K și presiune de $5,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Datele experimentale referitoare la dependența de temperatură a conductivității electrice a straturilor subțiri de SnO₂ au fost obținute în urma măsurătorilor efectuate asupra rezistenței electrice, în curent continuu, prin metoda celor două sonde.

Pentru studiul conductivității electrice este necesară calcularea parametrilor electrice obținuți din datele experimentale, pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosimi 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm, depuse la temperaturile de 300 K, 373 K, 443 K și respectiv 583 K.

În tabelele 5.1-5.4 sunt centralizate valorile parametrilor electrice pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂, de grosime 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm depuse la temperaturile de 300 K, 373 K, 443 K și 583 K.

Studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ obținute prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni permite evidențierea modificărilor structurale apărute în straturile subțiri de SnO₂ și aduce informații despre mecanismul de conducție electrică din straturile subțiri de SnO₂ studiate.

Din studiul dependenței conductivității electrice de temperatură a straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ analizate a reieșit că mecanismul de conducție în domeniul temperaturilor înalte a permis să fie expilat pe baza modelului conducției prin salt, modelul lui Mott (variable range hopping), iar mecanismul de conducție în domeniul temperaturilor joase a fost expilat pe baza mecanismului de conducție în bandă.

Energia de activare termică a conducției electrice a fost determinată din panta curbelor în domeniul conducției intrinseci a dependentelor $\ln\sigma = f(10^3/T)$. Constatăm că cele mai mari valori ale energiei de activare termică o au straturile subțiri de SnO₂ depuse la temperatura substratului de 583 K și grosime de 300 nm, 500 nm și 700 nm, iar cele mai mici valori ale energiei de activare termică le întâlnim la probele de grosime de 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm și temperaturi ale substratului de 583 K, 443 K și 373 K.

Cele mai mari valori ale conductivității electrice, dar și cele mai mici valori ale rezistenței electrice s-au obținut la toate cele patru tipuri de probe cu grosimea de 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm la aceeași temperatură a substratului $T_s=443K$.

Rezultatele obținute pot fi datorate dimensiunilor mici (2,75-3;95 nm) ale nanostructurilor de SnO₂ din componența probelor studiate așa cum reiese din analiza TEM a acestora. Morfologia nanostructurilor de SnO₂ care formează aceste probe este predominant sferică, așa cum se evidențiază în analiza TEM. Micrografiile SEM evidențiază formațiuni neregulate, aglomerări, conglomerate compuse din aceste nanostructuri sferice. Analiza AFM confirmă morfologia neregulată suprafeței straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ și indică valori medii ale parametrilor de rugozitate.

Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele obținute de alți cercetători [56, 69, 242-246].

CAPITOLUL 6

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE NANOSTRUCTURILOR DE SnO_2

Nanostructurile de SnO_2 sunt cunoscute pentru proprietățile deosebite optice și electrice, care le recomandă pentru a fi folosite în multe aplicații în servicii optoelectronice [247]. Cunoașterea constantelor optice - indice de refracție, coeficient de extincție, coeficient de absorbție, constanta dielectrică - este foarte importantă pentru proiectarea și analiza materialelor folosite în optoelectronică. [45]

Măsurătorile optice aduc informații cu privire la calitatea materialelor obținute prin diferite tehnici și caracterizează materialele din punct de vedere al proprietăților lor optice, dar și din punct de vedere al întrebunțării acestora. [45]

Consensul pentru conductori transparenți este de a avea un coeficient de transmisie înalt și o rezistivitate scăzută, pe când pentru dispozitivele de afișare și LED-uri se dorește un coeficient de transmisie moderat și o rezistivitate mică. [26,248].

Pentru ecrane cromice cerința este de a avea un coeficient de transmisie înalt și o rezistivitate mică [249]. În vederea construirii celulelor solare cerințele se modifică fiind nevoie de un coeficient de transmisie mare în regiunea vizibilă și un coeficient de reflexie mic în regiunea infraroșu [68]. Estimarea indicelui de refracție a materialelor pentru lungimi de undă diferite este necesară a fi cunoscută pentru aplicații în dispozitive integrate optice [250].

Data fiind importanța deosebită a proprietăților optice ale nanostructurilor de SnO_2 studiate, în cercetarea prezentă am realizat caracterizarea detaliată al nanostructurilor de SnO_2 din punct de vedere al proprietăților optice. S-au trasat spectrele de transmisie și reflexie pentru toate probele studiate, s-au calculat cei mai importanți parametri optici ai probelor: coeficientul de absorbție α , indicele de refracție n , coeficientul de absorbție k , componentele reală ϵ' și, respectiv imaginară ϵ'' ale constantei dielectrice complexe ϵ^* , conductivitatea optică σ , tangenta unghiului de pierderi δ .

Analiza proprietăților optice s-a realizat cu un spectrofotometru cu dublu fascicul Perkin Elmer Lambda 35 UV-VIS, utilizând softul UV-WinLab. Domeniul lungimilor de undă în care lucrează acest spectrofotometru este de 190-1100 nm.

6.1 Studiul spectrelor de transmisie și reflexie a nanostructurilor de SnO_2

În Fig. 6.1 și 6.2 sunt reprezentate spectrele tipice de transmisie și, respectiv, de reflexie ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 cu grosimea de 100 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului T_s : 300, 373, 443 și 583 K.

Aceste spectre de transmisie și de reflexie prezintă maxime și minime, ceea ce semnifică că va trebui să ținem seama de interferența fasciculelor rezultate prin reflexii multiple pe suprafețele straturilor. Prezența maximelor și a minimelor demonstrează că probele sunt uniforme, iar rugozitatea stratului este mică. Neuniformitatea probei din punct de vedere al grosimii, rugozitatea mare a suprafeței probe ar determina absența acestor maxime și minime de interferență din spectrul de transmisie. [45]

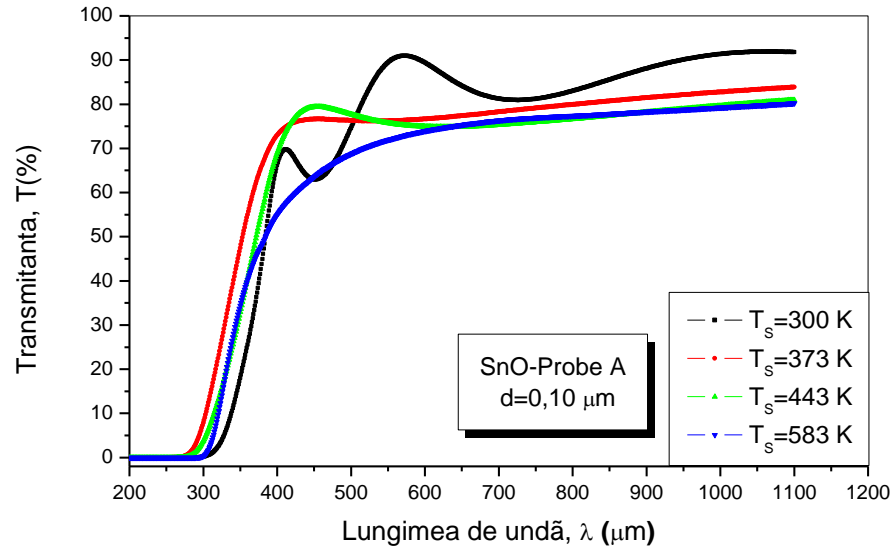


Fig. 6.1 Spectrele de transmisie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ (d=100nm), depuse la diferite temperaturi ale substratului

Coeficientul de transmisie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de 100 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului are valori în domeniul VIZ de 60% -90%, în IR apropiat se înregistrează valori, de asemenea, foarte înalte de 80-90%. Cele mai înalte valori ale coeficientului de transmisie le găsim la proba depusă la 300 K, care prezintă valori ale coeficientului de transmisie de 90% atât în domeniul VIZ, cât și în domeniul IR apropiat

Proba cu cel mai scăzut coeficient de transmisie este constatată la proba depusă la 583 K, la care în domeniul VIZ coeficientul de transmisie este mai mare de 70%, iar în domeniul IR apropiat atinge valori de 80%. Probele de grosime 100 nm depuse la diferite temperaturi au coeficientul de transmisie mai mare de 60% în domeniul VIZ și IR, ceea ce le recomandă pentru folosirea lor în celule solare. [55].

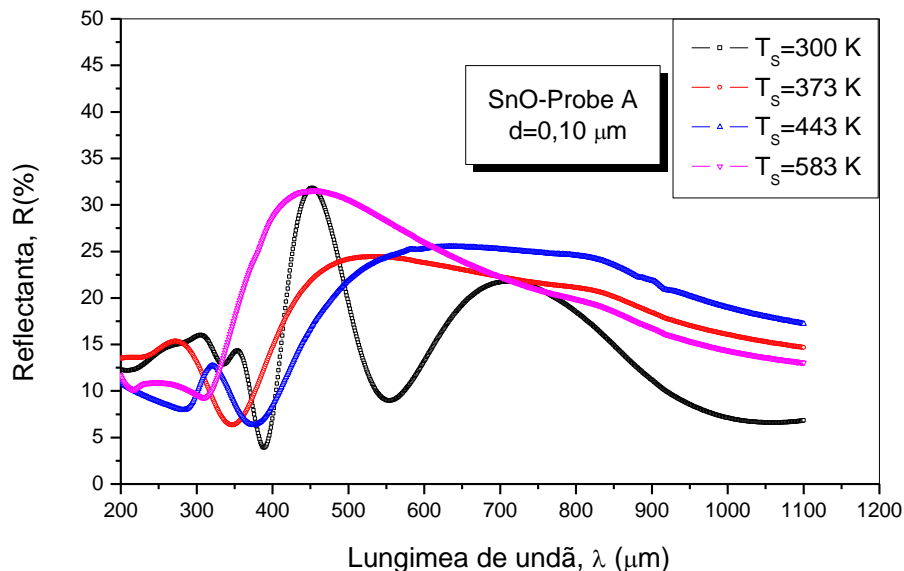


Fig. 6.2. Spectrele de reflexie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ (d=100nm), depuse la diferite temperaturi ale substratului

Coeficientul de reflexie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 de 100 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului are valori în domeniul VIZ de la 5%-30%, în IR apropiat se înregistrează valori de 7- 25%.

Proba depusă la 300 K are valori ale coeficientului de reflexie în domeniul VIZ 5%-30%, iar în domeniul IR între 7-20%. Constatăm că valorile cele mai mari ale coeficientului de reflexie se găsesc la proba depusă la 583 K, care are valori între 20-30% în domeniul VIZ, iar în domeniul IR între 13-32%.

Probele de grosime 100 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului 300 K, 373 K și 443 K au valori ale coeficientului de transmisie mai mari de 60% în domeniul vizibil, iar coeficientul de reflexie atinge valori de 20% în domeniul IR sunt potrivite pentru a fi folosite ca antireflexie și ca electrod în construirea celulelor fotovoltaice.

Proba depusă la 583 K, deoarece prezintă un coeficient de transmisie în domeniul vizibil mai mare de 70%, iar coeficientul de reflexie atinge valori de 32% în domeniul IR, poate fi folosită în conversia fototermală a energiei solare.

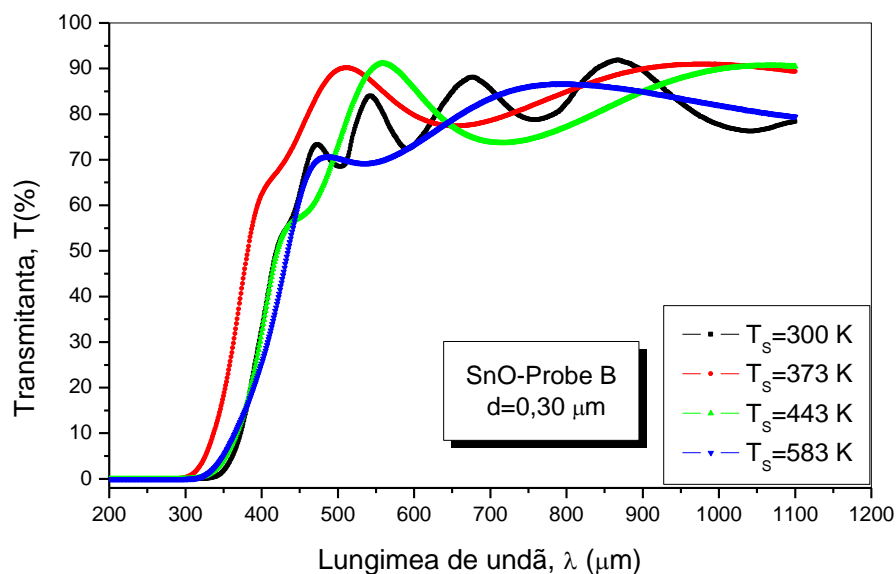


Fig. 6.3 Spectrele de reflexie pentru straturile subțiri de SnO_2 ($d=300$ nm), depuse la diferite temperaturi ale substratului

În Fig. 6.3 și 6.4 sunt reprezentate spectrele tipice de transmisie și, respectiv, de reflexie ale straturilor subțirinanostructurate de SnO_2 cu grosimea de 300 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului T_s : 300, 373, 443 și 583 K.

Spectrele de transmisie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 de 300 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului din fig 6.3 au valori mai mari de 80 % în domeniul VIZ și în domeniul IR apropiat.

Cele mai înalte valori ale coeficientului de transmisie, mai mari de 90% în domeniile VIZ și IR îl găsim la proba depusă la temperatura de 443 K.

Proba cu cel mai scăzut coeficient de transmisie - de 80 % - în domeniul VIZ și domeniul IR apropiat, este proba depusă la 583 K.

În concluzie, probele de grosime 300 nm au valori mai mari ale coeficientului de transmisie decât cele de grosime 100 nm depuse la aceleași temperaturi ale substratului.

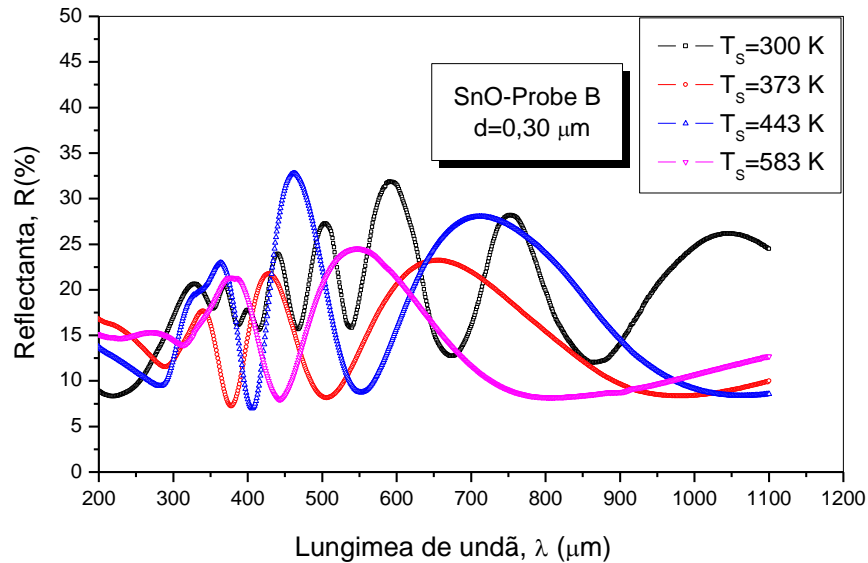


Fig. 6.4 Spectrele de reflexie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ ($d=300\text{nm}$), depuse la diferite temperaturi ale substratului

Spectrele de reflexie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de 300 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului au valori în domeniul VIZ mai mici de 33%, în IR apropiat se înregistrează valori mai mici de 27%.

Valori maxime ale coeficientului de reflexie în domeniul IR 27%, se observa pentru proba depusă la temperatura de 300 K.

Constatăm că valoarea cea mai mare a coeficientului de reflexie se găsește pentru proba depusă la 300 K.

Valorile minime ale reflectanței se găsesc în domeniul IR la proba depusă la 583 K.

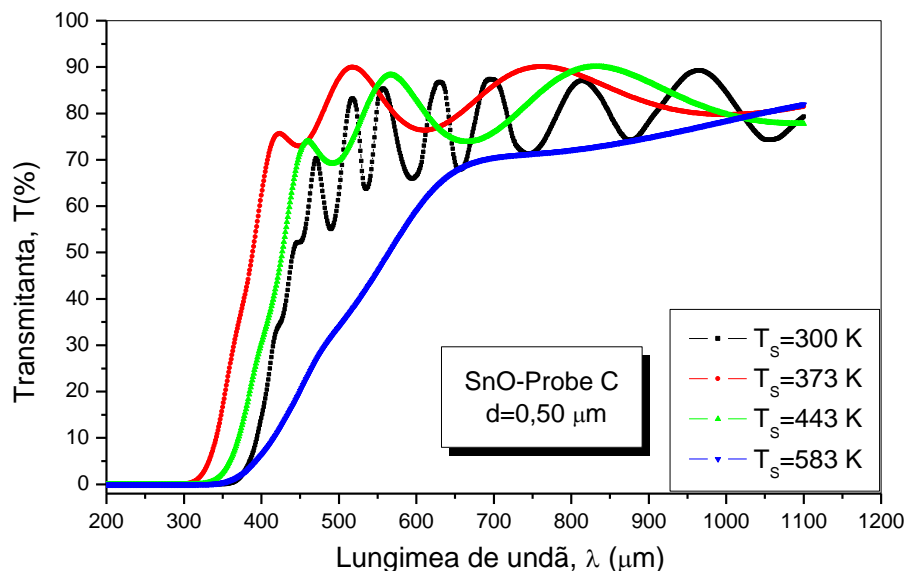


Fig. 6.5 Spectrele de transmisie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ ($d=500\text{ nm}$), depuse la diferite temperaturi ale substratului

În Fig. 6.5 și 6.6 sunt reprezentate spectrele tipice de transmisie și respectiv, de reflexie ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 cu grosimea de 500 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului T_s : 300, 373, 443 și 583 K.

Spectrele de transmisie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 de 500 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului ating valori de 90% în domeniul VIZ și în IR apropiat. Cel mai scăzut coeficient de transmisie de 70% îl înregistrăm la proba depusă la temperatura de 583 K, iar cea mai mare valoare a coeficientului de transmisie de peste 90% o găsim la proba depusă la 373 K.

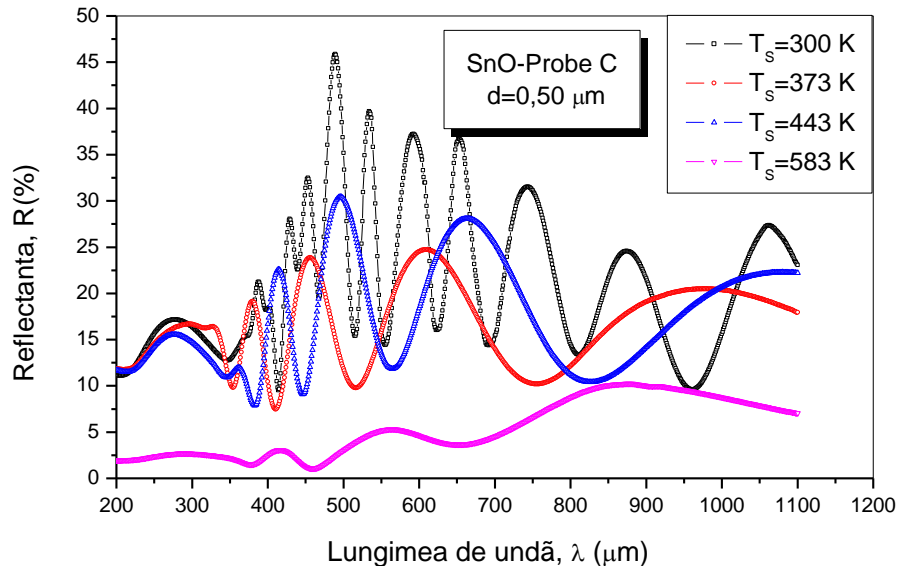


Fig. 6.6 Spectrele de reflexie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 ($d=500\text{nm}$), depuse la diferite temperaturi ale substratului

Coeficientul de reflexie pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 de 500 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului are valori în domeniul IR apropiat, mai mici de 28 %. Constatăm că valoarea cea mai mare a coeficientului de reflecție pe domeniul IR se găsește la proba depusă la 300 K. Valoarea minimă a coeficientului de reflecție în domeniul IR de 7 % se găsește la proba depusă la 583 K.

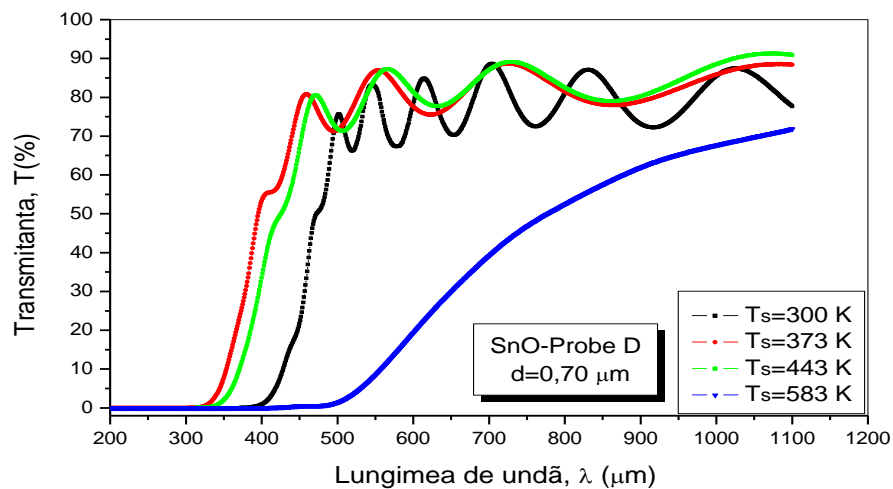


Fig. 6.7 Spectrele de transmisie pentru straturile subțiri de SnO ($d=700\text{nm}$), depuse la diferite temperaturi ale substratului

În Fig. 6.7 și 6.8 sunt reprezentate spectrele tipice de transmisie și respectiv, de reflexie ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO_2 cu grosimea de 100 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului T_s : 300, 373, 443 și 583 K.

Coeficientul de transmisie pentru straturile de SnO_2 de 700 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului atinge valori de peste 90% în domeniul VIZ și în domeniul IR apropiat.

Înalte valori ale coeficientului de transmisie de peste 90%, în domeniile VIZ și IR apropiat, prezintă probele depuse la temperaturile de 300 K, 373 K și 443 K.

În domeniul VIZ cea mai mică valoare a coeficientului de transmisie de 55% o găsim la proba depusă la 583 K, iar în domeniul IR cea mai scăzută valoare a coeficientului de transmisie, de 70% se constată la aceeași probă depusă la 583 K.

În concluzie cea mai scăzută valoare a coeficientului de transmisie o înregistrăm la proba depusă la temperatura de 583 K, iar cea mai mare valoare o găsim la proba depusă la 373 K.

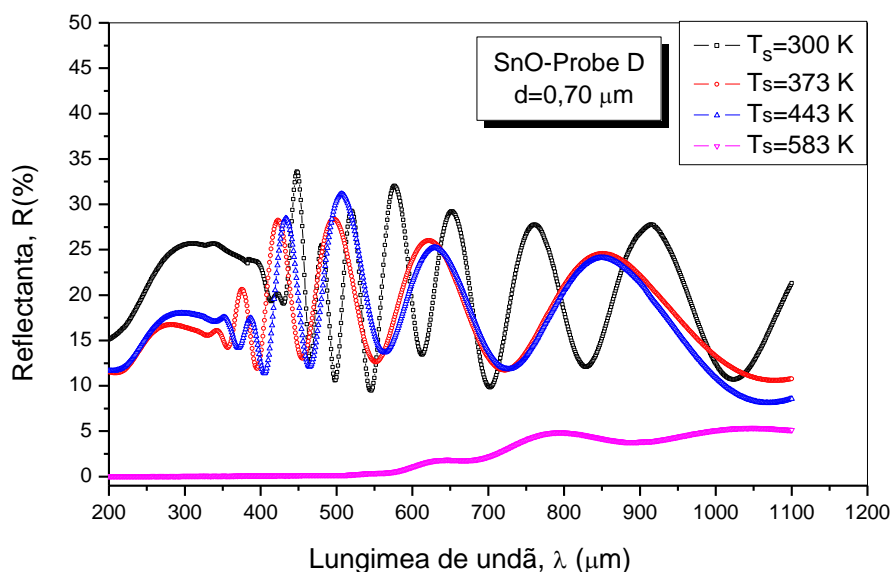


Fig. 6.8 Spectrele de reflexie pentru straturile subțiri de SnO ($d=700\text{nm}$), depuse la diferite temperaturi ale substratului

Coeficientul de reflexie pentru straturile de SnO_2 de 700 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului în IR apropiat înregistrează valori de până la 28%. Constatăm că valoarea cea mai mare a coeficientului de reflexie se găsește la proba depusă la 300 K pentru domeniul IR. Valoarea minimă a coeficientului de reflexie de 5% în domeniul IR se constată la proba depusă la 583 K.

Spectrele de transmisie ale probelor de grosimi 100nm, 300nm, 500nm și 700 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului (Fig 6.1, Fig. 6.3, Fig. 6.5 și Fig. 6.7) relevă două zone principale: absorbția și regiunea de interferență oscilatorie.

Prezența acestor oscilații indică o bună calitate optică a filmelor. Toate filmele sunt transparente, aderente la substrat, uniforme. Filmele cu franjuri de interferență în intervalul 400-800 nm arată grosimea uniformă și omogenitatea acestora [251]. Franjuri de interferență sunt cauzate de interferența dintre aer-film și film-substrat [252].

Transmisia pentru filmele depuse pe sticlă este mai mare de 80% în intervalul de undă 450-800 nm corespunzând domeniului vizibil.

Creșterea transmisiei este determinată de efectul scăzut de împrăștiere, de grosimea uniformă a filmului, de suprafața fină a filmului.

Ușoara descreștere a transmisiei poate fi datorată creșterii dimensiunii cristalitelor, a rugozității filmului care determină multiple reflexii.

Aceste rezultate sunt în acord cu cele obținute de alți cercetători [253-257] Descreșterea bruscă a transmisiei la 310 nm este cauzată de absorbția substratului de sticlă.[66]

Straturile subtiri nanostructurate de SnO₂ studiate au valori ale coeficientului de transmisie mai mari de 70% atingând valori maxime de peste 90%.

Spectrele de reflexie (Fig. 6.2, Fig. 6.4, Fig. 6.6 și Fig. 6.8) prezintă tendințe similare într-o largă gamă a lungimilor de undă pentru toate probele de grosimi 100, 300, 500 și 700 nm depuse la temperaturi de 300 K, 373 K, 443 K și 583 K, cu excepția probelor de grosime 500 nm și 700 nm depuse la temperatura de 583 K.

Straturile subtiri nanostructurate de SnO₂ studiate au spectre de reflexie cu valori mici în domeniul IR apropiat fiind recomandate pentru aplicații în celule solare întrucât valoarea mai mică de 20% în domeniul IR a coeficientului de reflexie crește calitatea celulelor solare.

6.2 Studiul spectrelor de absorbție pentru nanostructurile de SnO₂

Valoarea coeficientului de absorbție α scade cu creșterea grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂. Pentru oricare din straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime 700 nm depuse la temperaturi diferite ale substratului, valoarea coeficientului de absorbție α nu depășește $6 \times 10^{-4} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ la o energie a fotonului cuprinsă între 1–4,5 eV.

Coeficientul de absorbție pentru toate probele studiate oscilează monoton și crește la marginea de absorbție.[45] Creșterea la marginea de absorbție demonstrează înalta cristalinitate cu nanocristale omogen distribuite și cu defecte puține la suprafață.[64]

6.3 Determinarea lărgimii benzii interzise pentru nanostructurile de SnO₂

Energia benzii interzise, E_g , a straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ poate fi calculată din curbele de dependență, $(\alpha hv)^2$, în funcție de energia fotonului, hv .

Din relația: $(\alpha hv)^r = A(hv - E_g)$ (6.17), putem calcula energia benzii interzise E_g , știind că A este un coeficient care depinde de natura materialului semiconductor, independent de frecvența radiațiilor electromagnetice, depinzând doar de masa redusă a electronilor și gollerilor, r este un parametru care ia valoarea $r = 2$ pentru tranzițiile optice directe [220], considerând că în straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ studiate au loc tranzițiile optice directe ale electronilor din banda de valență în banda de conducție

Lărgimea optică a benzii interzise dedusă pe baza graficelor variază între 2,49-3,92 eV valoarea cea mai mare a lui E_g corespunde straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse la temperatura de 373 K și grosime 300 nm. De altfel, cele mai mari valori ale energiei benzii interzise s-au găsit pentru straturile subțiri de SnO₂ depuse la temperatura de 373 K și grosime de 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm.

Cea mai mică valoare a lărgimii benzii interzise a fost constatată la straturile subțiri de SnO₂ de grosime 700 nm depuse la temperatura de 583 K. Alte valori minime ale energiei benzii interzise s-au obținut pentru straturile subțiri de SnO₂ depuse la temperatura de 300 K și grosime de 100 nm, 300 nm și 500 nm.

Creșterea lărgimii benzii interzise apare datorită creșterii grăunților [260-261]. Valorile scăzute ale lărgimii benzii interzise pot fi cauzate de înalta dezordine, datorită formei nonstoichiometrice a SnO_2 [262-263].

Houston și alții [264] au demonstrat că devierile de la structura ideală de cristal, prezența vacanțelor de oxigen și atomii interstițiali care acționează în calitate de donori de electroni determină o conductivitate electronică înaltă

6.3 Determinarea indicelui de absorbție a nanostructurilor de SnO_2

Pentru valori ale lungimii de undă de 300-1100 nm, coeficientul de extincție pentru straturile subțiri de SnO_2 studiate descrește brusc în marginea de absorbție după care oscilează monoton în domeniul vizibil și infraroșu.

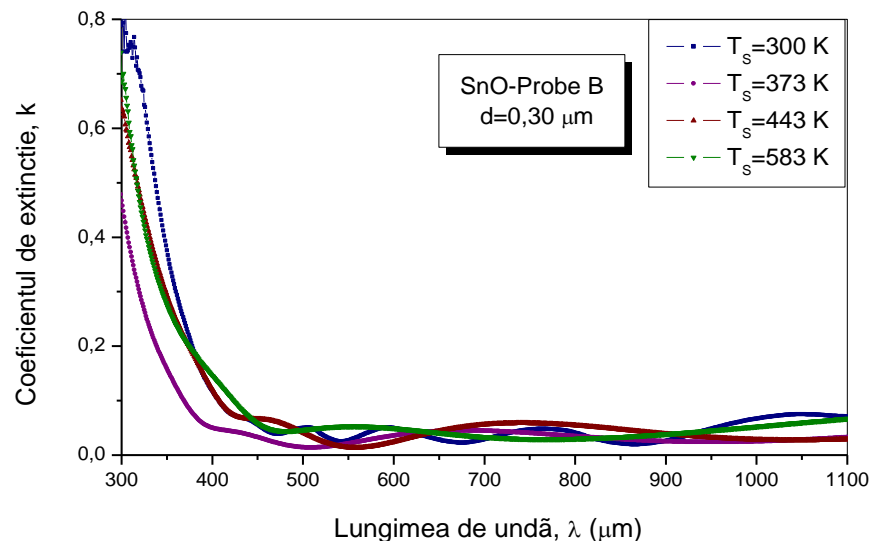


Fig. 6.18 Dependența coeficientului de extincție, k, de lungimea de undă, λ , pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 ($d=300$ nm), depuse la diferite temperaturi ale substratului: $T_s=300$ K, 373 K, 443 K și 583 K

Coeficientul de extincție are valori cuprinse între 0,096-1,45 pentru toate probele de SnO_2 studiate în cercetarea de față [55].

Odată cu creșterea grosimii straturilor subțiri de SnO_2 scade valoarea coeficientului de extincție.

Observăm că valoarea minimă a coeficientului de extincție la valori ale lungimii de undă de 510 nm, corespunde cu valoarea maximă pentru indicele de refracție la aceeași probă de grosime 500 nm, depusă la temperatura de 300 K.

Așadar, este necesar ca valorilor coeficientului de extincție minime să le corespundă valori crescute ale indicelui de refracție pentru aceleași probe, la aceleași lungimi de undă.

Se poate concluziona că probele de straturi subțiri nanostructurate de SnO_2 de grosimi 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm depuse la temperaturi diferite respectă această regulă.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute de alți cercetători.[69].

6.4 Determinarea indicelui de refracție pentru nanostructurile de SnO_2

Indicii de refracție au fost calculați cu ajutorul coeficienților de transmisie și de reflexie obținuți pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 studiate în cercetarea de față, pentru lungimile de undă cuprinse între 200-1100 nm

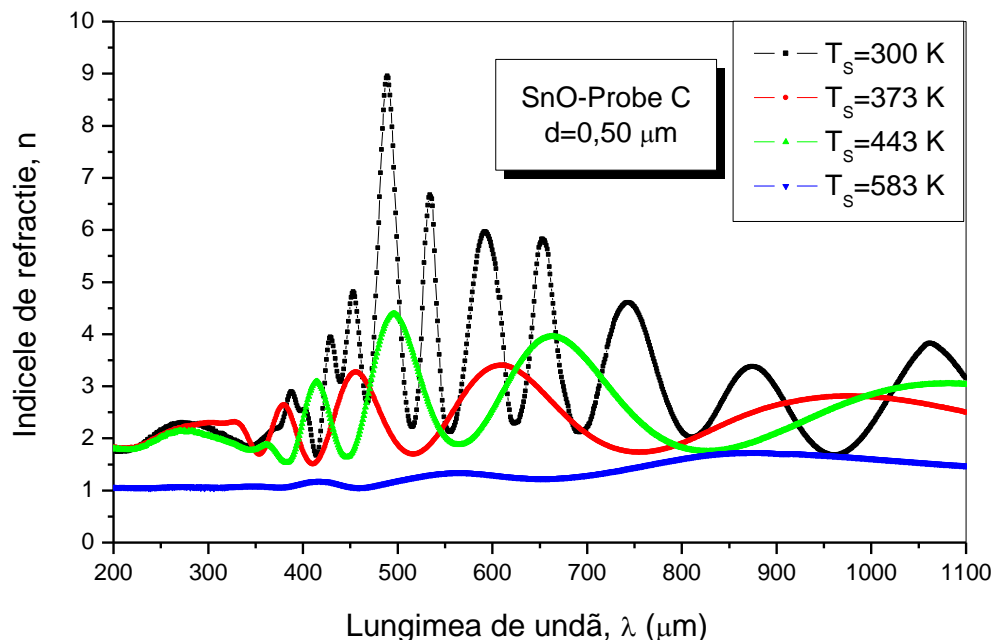


Fig. 6.23 Dependența indicelui de refracție, n , de lungimea de undă, λ , pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 ($d=500$ nm), depuse la diferite temperaturi ale substratului: $T_s=300$ K, 373 K, 443 K și 583 K

La straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 studiate observăm un comportament oscilant de la valori minime la valori maxime al indicelui de refracție pentru lungimi de undă cuprinse între 200-1100 nm [50].

Dintre toate straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 măsurate, straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 de grosime 500 nm depuse la temperatura de 300 K prezintă pe domeniul vizibil cele mai mari valori ale indicelui de refracție de până la 9.

Pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO_2 de grosime 500 nm și 700 nm depuse la aceeași temperatură a substratului de 583 K s-au găsit cele mai mici valori de 1 -1,5 ale indicelui de refracție.

Celelalte straturi subțiri nanostructurate de SnO_2 ating valori ale indicelui de refracție cuprinse între 1,5 - 5 în domeniul vizibil.

Constatăm că indicele de refracție crește în domeniul vizibil și scade ușor în domeniul infraroșu apropiat [69].

Valorile indicelui de refracție pentru straturile subțiri de SnO_2 cuprinse între 1,5 - 4 corespund cu cele obținute de alți cercetători [35,55,69,228,260].

Diferențele de valori între cele prezentate în cercetarea de față și cele găsite de alți cercetători sunt datorate condițiilor diferite de obținere a straturilor subțiri de SnO_2 , grosimii straturilor și temperaturii substratului.

CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

Lucrarea de față prezintă rezultatele cercetării obținute pentru proiectarea, obținerea și caracterizarea unor nanostructuri de SnO₂. Interesul crescut pentru studiul nanostructurilor de SnO₂ este justificat de rolul important pe care acestea îl au în cataliza heterogenă, în optoelectronică, în construcția celulelor fotovoltaice, dispozitivelor electrocromice, colectoarelor de căldură solară, senzori de gaze, etc.

Proiectarea cercetării asupra nanostructurilor de SnO₂ a fost realizată pentru a putea evalua necesitatea studierii nanostructurilor de SnO₂, nivelul actual al cercetărilor asupra acestora, alegerea metodelor optime de obținere și caracterizare ale nanostructurilor de SnO₂.

Proiectarea cercetării asupra SnO₂ a adus informațiile necesare pentru a crea planul de lucru privind obținerea și caracterizarea nanostructurilor de SnO₂, dar și pentru a susține importanța alegerii temei de cercetare alese. Aceasta joacă un rol important în cercetare întrucât oferă informații importante despre subiectul cercetării, determină stabilirea metodei de obținere optime și a parametrilor optimi și ajută la alegerea metodelor de caracterizare.

Tehnica de evaporare termică în vid cu fascicul de electroni pentru obținerea nanostructurilor de SnO₂ a fost aleasă întrucât este una dintre cele mai performante metode fizice de depunere. Prin această metodă, care nu poluează mediul, se obține o depunere uniformă, cu aderență bună la substrat. De asemenea, în urma cercetărilor efectuate am observat că depunerile prin PVD-EB dețin proprietăți optice și electrice înalte. Rezultatele cercetărilor au fost confirmate și de studiile din cercetarea de față.

Scopul prezentei teze a fost de a obține nanostructuri de SnO₂ prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni și de a le investiga structura, morfologia, proprietățile optice și electrice.

În urma studiului bibliografic am remarcat că substratul influențează proprietățile nanostructurilor depuse, cele mai bune rezultate obținându-se la nanostructurile depuse pe sticla de microscop. De aceea, pentru obținerea unor nanostructuri de SnO₂ am folosit ca substrat sticla de microscop de înaltă calitate. Substratul din sticlă de microscop de înaltă calitate are formă dreptunghiulară cu lungimea de 25 cm și lățimea de 15 cm. Dioxidul de staniu folosit pentru depunere a fost de puritate 99.99 % de la Sigma Aldrich.

Pentru obținerea nanostructurilor de SnO₂ substratul de sticlă a fost supus unui tratament de polisare cu oxid de ceriu diluat în apă distilată proporție de 1:1. Tratamentul substratului a fost urmat de degresare chimică cu alcool etilic absolut. Ultima etapă a pregătirii probelor s-a realizat în incinta instalației de vid și a constat în curățirea ionică a probelor.

Nanostructurile de SnO₂ au fost obținute prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni. S-au obținut 16 tipuri de probe variind temperatura substratului din sticlă (300 K, 373K, 443K și 583 K) și grosimea depunerii (100nm, 300nm, 500 nm și 700nm).

Analiza structurală a nanostructurilor de SnO₂ s-a realizat folosind metoda difracției de raze X și microscopia TEM.

Din spectrele de difracție XRD se constată că straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse la diferite temperaturi ale substratului din sticlă au structură amorfă și policristalină.

Existența celor două structuri, amorfă și policristalină, este determinată de grosimea straturilor depuse și de temperatura substratului. Orientarea preferențială are loc după planul

(101), pentru probele depuse la 373 K și grosimi de 300nm și 500 nm, iar pentru probele depuse la 583 K și grosimi de 500nm și 700 nm, orientarea preferențială este dată de planul (200) specific pentru SnO₂.

Creșterea temperaturii substratului și a grosimii straturilor subțiri de SnO₂ determină modificări structurale ale straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂. Cu creșterea temperaturii apar tendințe de cristalizare, chiar de la grosimi mici. Astfel, la 443 K și 100 nm găsim un peak slab corepunzând planului (211). Cristalizarea este, însă, influențată atât de temperatura substratului, cât și de grosimea depunerii. Pe difractogramele probelor depuse la 373 K și 300 nm găsim trei peak-uri de intensitate mică ce corepund planelor (110), (101) și (200).

Cu creșterea grosimii, la 500 nm și aceeași temperatură de 373K constatăm dispariția a două peak-uri (110) și (200) și intensificarea peak-ului (101), ceea ce confirmă creșterea gradului de cristalizare. Dispariția completă a peak-urilor corepunzătoare planurilor (110) și (200) din rețeaua cristalografică poate fi determinată de locuri vacante în rețea sau de dezordine locale [231]. Influența grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ și a temperaturii substratului este evidentă analizând difractogramele probelor depuse la temperatura de 583 K și grosimile straturilor de 500 nm și 700 nm. Difractograma probei depuse la 583 K și 500 nm arată un peak larg și de intensitate mică ce corepunde planului (200) specific SnO₂.

Creșterea grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ la 700 nm și 583 K determină creșterea gradului de cristalizare. Constatăm prezența peak-urilor corepunzătoare planurilor (101), (200) și (211). Peak-ul (200) este intens și îngust, ceea ce indică faptul că proba are o structură policristalină.

Utilizând analiza TEM s-au obținut imagini de microscopie electronică cu transmisie în câmp luminos – BF-TEM și difracție de electroni – SAED (Selected area electron diffraction). Din imaginile de microscopie electronică cu transmisie în câmp luminos – BF-TEM obținute s-au putut observa detalii morfologice ale probelor.

S-a constatat că straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ sunt formate din nanostructuri de SnO₂ având morfologie sferică, care cu creșterea temperaturii substratului, dar și a grosimii depunerii formează aglomerări care își păstrează forma sferică, alături de care apar și alte tipuri de nanostructuri de SnO₂ cum sunt nanotijele, poligoane neregulate. Aceste tipuri de morfologii au fost descrise și de alți cercetători pentru nanostructurile de SnO₂.

Din imaginile BF-TEM s-au selectat cristalite care au fost măsurate. S-a obținut diametrul mediu al cristalitelor prin fitarea cu funcția Lognormal a distribuției cristalitelor. Diametrul mediu al cristalitelor de SnO₂ studiate variază între 2,75(d=500nm la T_s=443 K) și 49,05 nm(d=100nm la T_s=583 K). Creșterea dimensiunii nanostructurilor de SnO₂ este influențată de creșterea temperaturii substratului și de creșterea grosimii depunerii.

Difracția de electroni – SAED (Selected Area Electron Diffraction) a furnizat informații despre structura probelor analizate, a permis identificarea în profunzimea probelor a planelor cristaline care se formează. Am măsurat razele inelelor de difracție, pe care le-am indexat calculând distanțele interplanare, obținându-se planele cristaline corespunzătoare pentru fiecare probă studiată. Din imaginile de difracție SAED observăm că toate probele conțin plane cristaline, de la patru plane cristaline (pentru proba depusă la 373 K și grosime d=300nm) specifice SnO₂, până la 13 plane cristaline pentru proba depusă la 300 K și grosime d=700nm. Odată cu creșterea temperaturii substratului constatăm prezența planelor cristaline specifice Sn alături de SnO₂ (proba depusă la 443 K și d=500nm).

Se observă la unele probe că lărgimea benzilor din figurile de difracție indică zone cristaline cu dimensiunea de ordinul 1,75- 7,86 nm pentru SnO₂, respectiv 4,2 nm pentru Sn (probele d=500nm, T_s=373 K, 443 K, 583 K și d=700nm la T_s=300 K, 373 K, 583 K). Valorile astfel determinate, sunt mai mici decât dimensiunea zonelor măsurate în imaginea directă,

astfel încât presupunem că morfologia nanoparticulelor este de tip policristalin. Aceste nanoparticule au un caracter apropiat de materialele amorfe datorită dimensiunilor foarte mici ale cristalelor.

Din micrografiile SEM s-a studiat morfologia nanostructurilor de SnO₂ din prezenta lucrare. Particulele sferice sunt observate în toate probele studiate, indiferent de grosime sau de temperatura substratului.

Constatăm că particulele sferice nanometrice compun celelalte tipuri de morfologii întâlnite, nanotije, nanosfere, agregate, conglomerări, insule, dischete poligoane neregulate. Analiza TEM a nanostructurilor de SnO₂ studiate confirmă nanoparticulele sferice și prezența acestora în compoziția nanotijelor, aglomerărilor, poligoanelor neregulate, etc.

Nanostructurile de SnO₂ obținute prin evaporare termică în vid cu fascicul de electroni de grosimi diferite (100 nm, 300 nm, 500 nm, 700 nm), depuse la temperatura $T_s = 583$ K sunt caracterizate de poligoane neregulate, discuri verticale, aglomerări, agregate, forme neregulate, morfologii întâlnite și de alți cercetători [21,70,77,112]. Morfologia nanostructurilor de SnO₂ este influențată atât de temperatura substratului, cât și de grosimea straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ obținute.

Se observă că nanotijele apar atât la temperatura de 300 K, cât și la temperatura de 373 K și 583 K și la grosimi diferite de 100 nm, dar și 300 nm. Prezența acestora poate fi explicată ca fiind determinată de orientarea preferențială de-a lungul unor plane cristaline. Orientarea preferențială are loc după planul (101), pentru probele depuse la 373 K și grosimi de 300 nm și 500 nm, iar pentru probele depuse la 583 K și grosimi de 500 nm și 700 nm, orientarea preferențială este dată de planul (200) specific pentru SnO₂.

Nanostructurile de SnO₂ cu orientarea preferențială de-a lungul planului (101) pot duce la morfologii ale nanostructurilor de SnO₂ de forma sferică, elipsoidală, aglomerări, agregate, în timp ce nanostructurile de SnO₂ cu orientarea preferențială de-a lungul planului (200) duce la morfologii de forma poligoanelor neregulate, nanotije, aglomerări. Așa cum se poate observa, nanostructurile de SnO₂ din cercetarea de față prezintă morfologii confirmate și de rezultatele obținute de alți cercetători [18,21,64,70,77,112,116].

Folosind tehnica AFM s-au cercetat proprietățile morfologice ale nanostructurilor de SnO₂ studiate. Din imaginile AFM 2D ale nanostructurilor de SnO₂ depuse la temperaturile de 300 K, 373 K și 443 K și $d = 100$ nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm se remarcă uniformitatea suprafeței depunerilor, atât ca densitate de cristalite pe suprafață, cât și ca înălțimi ale acestora.

Așadar, cea mai mică valoare a rugozității medii pătratice de 1,70 nm a straturilor subțiri nanostructurate de dioxid de staniu studiate s-a măsurat la temperatura de 373 K și grosime de 100 nm [10,18,234-236]. La temperaturile de 300 K și 373 K de grosimi 300 nm, 500 nm și 700 nm rugozitatea pătratică medie are valori scăzute, apropiate de valoarea găsită ca fiind cea mai mică.

La $T_s = 583$ K și $d = 100$ nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm observăm structura cu cea mai redusă uniformitate a distribuției cristalitelor confirmată și de valorile mari ale rugozității pătratice mediale acestor probe. Cristalitele de SnO₂ par a forma conglomerate, iar imaginile AFM 3D pentru aceste probe evidențiază un aspect neuniform de tip "muntos", cu vârfuri date de aglomerări de cristalite contrastând cu zone compacte și joase.

Cea mai mare valoare a rugozității pătratice medii de 46,22 nm s-a constatat la straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ la temperatura substratului de 583 K și 700 nm grosime. Maximul cristalitelor s-a măsurat la straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ ($d = 500$ nm) la temperatura substratului de 583 K [50,234-238].

Valori mari ale rugozității pătratic medii s-a constatat la temperatura de 583 K la toate probele indiferent de grosimea stratului, ceea ce arată că rugozitatea pătratică medie este influențată de temperatură: creșterea temperaturii determină creșterea rugozității.

De asemenea, rugozitatea crescută este specifică metodei de depunere în vid cu fascicul de electroni. Cu toate acestea, datorită optimizării condițiilor de depunere cum sunt distanța dintre sursă și substrat și temperatura substratului, valorile rugozității au fost predominant scăzute, valori mari prezentând probele depuse la temperatura substratului de 583 K [50,238].

Analiza morfologică asupra nanostructurilor de SnO₂ cercetate relevă că rezultatele obținute privind morfologia acestora și a parametrilor de rugozitate este în concordanță cu rezultatele din literatura de specialitate[10,18,21,45,50,234-238].

Din studiul dependenței conductivității electrice de temperatură a straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ analizate a reieșit că mecanismul de conducție în domeniul temperaturilor înalte a permis să fie explicat pe baza modelului conducției prin salt, modelul lui Mott (variable range hopping), iar mecanismul de conducție în domeniul temperaturilor joase a fost explicat pe baza mecanismului de conducție în bandă.

Energia de activare termică a conducției electrice a fost determinată din panta curbilor în domeniul conducției intrinseci a dependentelor $\ln \sigma = f(10^3/T)$. Constatăm că cele mai mari valori ale energiei de activare termică le au straturile subțiri de SnO₂ depuse la temperatura substratului de 583 K și grosime de 300nm, 500 nm și 700 nm, iar cele mai mici valori ale energiei de activare termică le întâlnim la probele de grosime de 100nm, 300nm, 500nm și 700 nm și temperaturi ale substratului de 583 K, 443 K și 373 K.

Cele mai mari valori ale conductivității electrice, dar și cele mai mici valori ale rezistenței electrice s-au obținut la toate cele patru tipuri de probe cu grosimea de 100nm, 300nm, 500 nm și 7000 nm la aceeași temperatură a substratului $T_s=443K$. Rezultatele obținute pot fi datorate dimensiunilor mici (2,75nm-3,95 nm) ale nanostructurilor de SnO₂ din componența probelor studiate așa cum reiese din analiza TEM a acestora. Morfologia nanostructurilor de SnO₂ care formează aceste probe este predominant sferică, așa cum se evidențiază în analiza TEM.

Micrografiile SEM evidențiază formațiuni neregulate, aglomerări, conglomerate compuse din aceste nanostructuri sferice. Analiza AFM confirmă morfologia uniformă a suprafeței straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ și indică valori scăzute ale parametrilor de rugozitate.

Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele obținute de alți cercetători [56,69,242-246].

Nanostructurile de SnO₂ sunt cunoscute pentru proprietățile deosebite optice și electrice, care le recomandă pentru a fi folosite în multe aplicații în servicii optoelectronice [247].

Cunoașterea constantelor optice - indice de refracție, coeficient de extincție, coeficient de absorbție, constanta dielectrică - este foarte importantă pentru proiectarea și analiza materialelor folosite în optoelectronică [45].

Straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ $d=100$ nm depuse la diferite temperaturi au coeficientul de transmisie mai mare de 60% în domeniu VIZ și IR apropiat, ceea ce le recomandă pentru folosirea lor în celule solare [55].

Straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime 100 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului 300 K, 373 K și 443 K sunt potrivite pentru a fi folosite ca antireflexie și ca electrod în construirea celulelor fotovoltaice întrucât au valori ale coeficientului de transmisie mai mari de 60% în domeniul vizibil, iar coeficientul de reflexie atinge valori de 20% în domeniu IR.

Straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ $d=100$ nm, depuse la 583 K, deoarece prezintă un coeficient de transmisie în domeniul vizibil mai mare de 70%, iar coeficientul de reflexie atinge valori de 32% în domeniul IR, poate fi folosit în conversia fototermală a energiei solare.

Valorile coeficienților de transmisie și reflexie obținute pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ d=100nm,300nm,500nm,700nm depuse la diferite temperaturi ale substratului sunt influențate de parametri de rugozitate ai acestor probe. Rugozitatea pătratică medie pentru aceste probe are valori cuprinse între 1,70-46,22 nm.

Spectrele de transmisie ale probelor de grosimi 100nm, 300nm, 500nm și 700 nm depuse la diferite temperaturi ale substratului relevă două zone principale: absorbția și regiunea de interferență oscilatorie. Prezența acestor oscilații indică o bună calitate optică a filmelor. Toate filmele sunt transparente, aderente la substrat, uniforme. Filmele cu franjuri de interferență în intervalul 400-800 nm arată grosimea uniformă și omogenitatea acestora [251].

Creșterea transmisiei este determinată de efectul scăzut de împrăștiere, de grosimea uniformă a depunerii și de suprafața fină a acesteia.

Ușoara descreștere a transmisiei poate fi datorată creșterii dimensiunii cristalitelor, a rugozității straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ care determină multiple reflexii. Din analiza TEM s-a constatat că dimensiunea medie a cristalitelor crește cu creșterea temperaturii, dar și a grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ studiate. Aceste rezultate sunt în acord cu cele obținute de alți cercetători [253-257].

Straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ studiate au valori ale coeficientului de transmisie mai mari de 70% atingând valori maxime de peste 90%.

Straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ din cercetarea de față prezintă spectre de reflexie cu valori mici în domeniul IR apropiat, fiind recomandate pentru aplicații în celule solare întrucât valoarea mai mică de 20% în domeniul IR a coeficientului de reflexie crește calitatea celulelor solare.

Valoarea coeficientului de absorbție este influențată de grosimea straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂, cele mai mari valori ale coeficientului de absorbție α , de $60 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, se găsesc la straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime 100 nm. Valoarea coeficientului de absorbție α scade cu creșterea grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂. Coeficientul de absorbție pentru toate probele studiate oscilează monoton și crește la marginea de absorbție [45]. Creșterea la marginea de absorbție demonstrează înalta cristalinitate cu nanocristale omogen distribuite și cu defecte puține la suprafață [64].

Lărgimea optică a benzii interzise dedusă pe baza graficelor variază între 2,49-3,92 eV. Valoarea cea mai mare a energiei benzii interzise corespunde straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse la temperatura de 373 K și grosime 300 nm. De altfel, cele mai mari valori ale energiei benzii interzise s-au găsit pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse la temperatura de 373 K și grosime de 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm. Observăm că probele cu cele mai mari valori ale energiei benzii interzise au și cele mai mici valori ale rugozității medii pătratice aceste valori fiind cuprinse între 1.70- 3,37 nm.

Cea mai mică valoare a lărgimii benzii interzise a fost constatată la straturile subțiri de SnO₂ de grosime 700 nm depuse la temperatura de 583 K. Creșterea lărgimii benzii interzise apare datorită creșterii grăunților [260-261]. Valorile scăzute ale lărgimii benzii interzise pot fi cauzate de înalta dezordine, datorită formei nonstoichiometrice a SnO₂ [262-263].

Coeficientul de extincție pentru straturile subțiri de SnO₂ studiate descrește brusc în marginea de absorbție după care oscilează monoton în domeniul vizibil și infraroșu și are valori cuprinse între 0,096-1,45 pentru toate probele de SnO₂ studiate în cercetarea de față [55]. Odată cu creșterea grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂ scade valoarea coeficientului de extincție.

Observăm că valoarea minimă a coeficientului de extincție la valori ale lungimii de undă de 510 nm, corespunde cu valoarea maximă pentru indicele de refracție la aceeași probă de grosime 500 nm, depusă la temperatura de 300 K.

Așadar, este necesar ca valorilor coeficientului de extincție minime să le corespundă valori crescute ale indicelui de refracție pentru aceleași probe, la aceleași lungimi de undă. Probele de grosimi 100 nm, 300 nm, 500 nm și 700 nm depuse la temperaturi diferite respectă această regulă. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute de alți cercetători [69].

La straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ studiate observăm un comportament oscilant de la valori minime la valori maxime al indicelui de refracție pentru lungimi de undă cuprinse între 200-1100 nm [50].

Dintre toate straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ măsurate, straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime 500 nm depuse la temperatura de 300 K prezintă pe domeniul vizibil cele mai mari valori ale indicelui de refracție de până la 9.

Pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ de grosime 500 nm și 700 nm depuse la aceeași temperatură a substratului de 583 K s-au găsit cele mai mici valori de 1 -1,5 ale indicelui de refracție. Celelalte straturi subțiri nanostructurate de SnO₂ ating valori ale indicelui de refracție cuprinse între 1,5 - 5 în domeniul vizibil. Constatăm că indicele de refracție crește în domeniul vizibil și scade ușor în domeniul infraroșu apropiat [69].

Valorile indicelui de refracție pentru straturile subțiri de SnO₂ cuprinse între 1,5 - 4 corespund cu cele obținute de alți cercetători [35, 55, 69, 228, 260].

Diferențele de valori între cele prezentate în cercetarea de față și cele găsite de alți cercetători sunt datorate condițiilor diferite de obținere a straturilor subțiri de SnO₂, grosimii straturilor și temperaturii substratului.

Pe baza măsurătorilor optice rezultă că pentru partea reală a permitivității dielectrice s-au găsit valori mai mari de 20 pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse la temperaturi de 300 K, 373 K și 443 K și grosimi de 100 nm, 300 nm și 700 nm.

La proba de grosime 500 nm, depusă la 300K s-a găsit valoarea de 80 pentru părții reale a permitivității dielectrice, fiind cea mai mare valoare înregistrată pentru straturile subțiri de SnO₂ studiate.

La polul opus se află proba de grosime 700 nm depusă la temperatura de 583 K la care am constatat valoarea de 2,70 pentru partea reală a permitivității dielectrice. Valorile pozitive ale părții reale a permitivității dielectrice confirmă propagarea radiației [67]. Aceste valori sunt în concordanță cu valorile raportate pentru straturi subțiri de SnO₂ [259-260,265].

La probele de grosime 100 nm, depuse la 300 K și 373 K s-a găsit valoarea de 4,5 pentru partea imaginară a permitivității dielectrice, fiind cea mai mare valoare înregistrată pentru straturile subțiri de SnO₂ studiate.

Valori mai mici de 2,5 s-au constatat la proba de grosime 500 nm, depusă la temperatura de 300 K pentru partea reală a permitivității dielectrice. Pentru celelalte probe valorile au fost cuprinse între 3 - 4 pentru partea imaginară a permitivității dielectrice. Rezultatele obținute sunt confirmate și de alți cercetători [259-260, 265].

Pentru valori ale lungimii de undă de 200-1100 nm conductivitatea optică σ pentru straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ studiate descrește brusc în marginea de absorbție după care oscilează monoton în domeniul vizibil și infraroșu.

Conductivitatea optică are valori maxime cuprinse între 12×10^{14} - 25×10^{14} pentru probele de SnO₂ studiate în cercetarea de față pentru lungimi de undă cuprinse între 200-400 nm [55]. Odată cu creșterea grosimii straturilor subțiri de SnO₂ scade valoarea conductivității optice.

Constatăm că nanostructurile de SnO₂ cu morfologie sferică care au fost observate în analiza TEM și SEM și AFM determină valori ridicate ale coeficientului de transmisie, valori scăzute ale coeficientului de reflexie și ai parametrilor de rugozitate. Nanostructurile de SnO₂

sub formă de tije, baghete duc la obținerea de valori ridicate ale parametrilor de rugozitate, valori mai mici ale coeficientului de transmisie și ale coeficientului de reflexie.

Diferențe de structură și morfologie constatate prin analiza XRD, microscopia TEM, microscopia SEM și microscopia AFM între straturile subțiri nanostructurate de SnO₂ depuse la temperaturi diferite ale substratului se reflectă și asupra proprietăților optice, sugerând că metoda de obținere, variația temperaturii substratului și a grosimii straturilor subțiri nanostructurate de SnO₂, morfologia nanostructurilor de SnO₂ influențează puternic proprietățile optice ale acestora. Aceste valori sunt în concordanță cu valorile raportate pentru straturi subțiri de SnO₂ [259-260,265].

Rezultatele experimentale obținute atestă calitatea nanostructurilor de SnO₂ obținute prin tehnica PVD-EB, având înalte proprietăți optice și electrice, care le recomandă pentru utilizarea lor în microelectronică, în producția de senzori, construcția de celule solare, etc.

Rezultatele experimentale din cercetarea de față, demonstrează atingerea obiectivelor propuse creând oportunități pentru folosirea nanostructurilor de SnO₂ în diverse domenii.

Direcții viitoare de cercetare

Studiul nanostructurilor de SnO₂ a evidențiat importanța deosebită a acestora în dezvoltarea societății prin aplicațiile nanostructurilor de SnO₂ în nanoelectronică cu precădere în construcția celulelor solare și a senzorilor de gaze contribuind la producerea de energie regenerabilă, protejarea mediului, conservarea mediului și a resurselor de energie.

Continuarea cercetării asupra nanostructurilor de SnO₂ studiate urmărește următoarele obiective:

- extinderea studiului proprietăților electrice prin studierea curenților limitați de sarcina spațială (CLSS);
- studii privind caracteristicile de senzor pentru nanostructurile de SnO₂ rugoase;
- studii privind caracterizarea nanostructurilor de SnO₂ studiate după tratamentul termic.