

**UNIVERSITATEA BUCURESTI
INSTITUTUL DE FIZICA ATOMICA**

**TEZA DE DOCTORAT
(REZUMAT)**

**STUDII ASUPRA STRATURILOR SUBTIRI OBTINUTE SI
MODIFICATE PRIN TEHNICI LASER PENTRU APLICATII
MEDICALE SI METALURGICE**

**CONDUCATOR STIINTIFIC
PROF.DR. ION N. MIHAILESCU**

**DOCTORAND
PROF. NICOLAE STEFAN**

**BUCURESTI
2009
UNIVERSITATEA BUCURESTI**

INSTITUTUL DE FIZICA ATOMICA

Catre D-na / D-l
Va facem cunoscut ca in ziua de **24 Noiembrie 2009**, ora **11.⁰⁰** in **Amfiteatrul A1 al Facultatii de Fizica**, de pe Platforma Magurele, va avea loc sustinerea publica a tezei de doctorat intitulata:

“STUDII ASUPRA STRATURILOR SUBTIRI OBTINUTE SI MODIFICATE PRIN TEHNICI LASER PENTRU APPLICATII MEDICALE SI METALURGICE”

Elaborata de

NICOLAIE STEFAN, CS-INFLPR
(Pof. Fizica la Liceul Teoretic “Stefan Odobleja”-Bucuresti, Sector 5)

In vederea acordarii titlului stiintific de doctor in

STIINTE EXACTE – FIZICA – OPTICA, SPECTROSCOPIE SI LASERI

Cu urmatoarea comisie:

PRESEDINTE:

PROF. UNIV. DR. STEFAN ANTOHE,
Director al Scolii Doctorale de Fizica
Univarsitatea Bucuresti

CONDUCATOR STIINTIFIC:

PROF. DR. ION N. MIHAILESCU
Cercetator Stiintific Gradul I,
Institutul National de Cercetare
Desvoltare pentru Fizica
Laserilor,Plasmei si Radiatiei

MEMBRI:

PROF. UNIV. DR. IANCU IOVA
Univarsitatea Bucuresti,
Facultatea de Fizica

PROF. UNIV. DR. VALENTIN CRACIUN
Cercetator Stiintific Gradul I,
Institutul National de Cercetare
Desvoltare pentru Fizica
Laserilor,Plasmei si Radiatiei

PROF.UNIV.DR. JOHNY NEAMTU
Universitatea Craiova
Facultatea de Farmacie

Lista lucrarilor trimise/ publicate in reviste cotate ISI – N. STEFAN

1. G. Socol, E. Axente, C. Ristescu, F. Sima, A. Popescu, **N. Stefan**, and I. N. Mihailescua, L. Escoubas and J. Ferreira, S.Bakalova and A. Szekeres, *Enhanced gas sensing of Au nanocluster-doped or -coated zinc oxide thin films*, Journal of Applied Physics, **102**, 083103 (2007)
2. C. Ristescu, D. Caiteanu, G. Prodan, G. Socol, S. Grigorescu, E. Axente, **N. Stefan**, V. Ciupina, G. Aldica, I.N. Mihailescu, *Structural and optical characterization of undoped, doped, and clustered ZnO thin films obtained by PLD for gas sensing applications*, Applied Surface Science **253** (2007) 6499–6503, available online 25 January 2007
3. Doina Craciun, Gabriel Socol, **Nicolae Stefan**, Marimona Miroiu, Ion N. Mihailescu, Aurelian-Catalin Galca, Valentin Craciun, “*Structural investigations of ITO-ZnO films grown by the combinatorial pulsed laser deposition technique*”, Applied Surface Science **255** (2009) 5288–5291
4. Valentin Craciun, Doina Craciun, Ion N. Mihailescu, Gabriel Socol, **Nicolae Stefan**, Marimona Miroiu, Aurelian-Catalin Galca, Gerald Bourne, “*Combinatorial pulsed laser deposition of thin films*”, High Power Laser Ablation VII, edited by Claude R. Phipps - Proc. of SPIE Vol. **7005** 70050Y, part one, (2008), 1-10.
5. R. Medianu, Petronela Prepelita, F. Garoi, and **N. Stefan**, *On the structural and electrical characteristics of zinc oxide thin films*, accepted to Thin Solid Films, EMRS-H (2009)
6. G. Socol, F. Miroiu, **N. Stefan**, L. Duta, G. Dorcioman, I. N. M. Mihailescu, A. M. Macovei, S. M. Petrescu, G. E. Stan, D. A. Marcov, A. Chiriac, I. Poeata, *Hydroxyapatite thin films deposited by pulsed laser deposition and magnetron sputtering on PMMA substrates for medical applications*, submitted to Materials Science and Engineering B, EMRS-M (2009)
7. D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, G. Bourne, V. Craciun, *Chemical composition of ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science **255** (2009) 5260–5263.
8. F. Miroiu, G. Socol, A. Visan, **N. Stefan**, D. Craciun, V. Craciun, G. Dorcioman, A. Andronie, I. Stamatin, L. E. Sima, S. M. Petrescu, S. Moga, C. Ducu, I. N. Mihailescu, *Composite biocompatible hidroxiapatite-silk fibroin coatings for medical implants obtained by matrix assisted pulsed laser evaporation*, accepted to Mater. Sci. Eng. B, (2009), doi:10.1016/j.mseb.2009.10.004
9. G. Socol, Yu. Gnatyuk, **N. Stefan**, N. Smirnova, C. Sutan, V. Malinovski, A. Stanculescu, O. KordubanS, I. N. Mihailescu, *Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films in N₂, O₂ and CH₄*, accepted to Thin Solid Films, EMRS-H (2009).
10. D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, M. Miroiu, and V. Craciun, “*Characteristics of ZnInO Thin Films Grown by Combinatorial Pulsed Laser Deposition*”, accepted to Thin Solid Films, EMRS-H (2009)
11. D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, I. N. Mihailescu, G. Bourne, and V. Craciun, *High-Repetition Rate Pulsed Laser Deposition of ZrC thin films*, Surface and Coatings Technology, **203** (8), (2009) 1055-1058

12. V. Craciun, D. Craciun, I.N. Mihailescu, G. Socol, **N. Stefan**, M. Miroiu, A-C. Galca, G. Bourne, *Combinatorial pulsed laser ablation of thin films – High Power Laser Ablation VII*, edited by Claude R. Phipps, Proc. of SPIE **7005**, (2008), 7005Y1-10
13. F. Sima, C. Ristoscu, **N. Stefan**, G. Dorcioman, I.N. Mihailescu, L.E. Sima, S.M. Petrescu, E. Palcevskis, J. Krastins, I. Zalite “Shallow hydroxyapatite coatings pulsed laser deposited onto Al₂O₃ substrates with controlled porosity: correlation of morphological characteristics with in vitro testing results”, Applied Surface Science **255** (2009) 5312–5317
14. Felix Sima, Carmen Ristoscu, **Nicolaie Stefan**, Diana Caiteanu, Cristian N. Mihailescu, Ion N. Mihailescu, Gabriel Prodan, Victor Ciupina, Eriks P alcevskis, Janis Krastins, Ilmars Zalite, Livia E. Sima, Stefana M. Petrescu, *Biocompatibility and Bioactivity Enhancement of ZrO₂ Doped HA Coatings by Controlled Porosity Change of Al₂O₃*, submitted to Journal of Biomedical Materials Research, Part B, (2009) (2009).
15. V. Kuncser, G. Scinteie, P. Palade, I. Mustata, C. P. Lungu, **N. Stefan**, H. Chiriac, R. Vladou, G. Filoti, *Spin configurations and interfacial diffusion in exchange bias and spin valve systems with Ir-Mn antiferromagnetic pinning layers*, Hyperfine interactions, **191** (2009) 135-141
16. V Kuncser, W Keune, U von Hörsten, G Schintie, **N. Stefan**, P. Palade and G. Filoti, *Interlayer magnetic coupling and interfacial atomic diffusion in AF/Fe/Cu/Fe (AF=Fe50Mn50 and Ir50Mn50) multilayer systems*, submitted to Thin Solid Films F, Magnetics and Magneto-optics, TSF-D-09-01445 (2009)
17. D. Craciun, G. Socol, G. Dorcioman, **N. Stefan**, G. Bourne, and V. Craciun; “High quality ZrC, ZrC/ZrN and ZrC/TiN thin films grown by pulsed laser deposition”, accepted to JOAM, EMRS-Q O.36 (2009)
18. Pervolaraki Maria, Giapintzakis John, Socol Gabriel, **Stefan Nicolaie**, Sima Felix N., Ristoscu Carmen G., Mihailescu Ion N., Vlaicu Aurel M., Saint-Martin Romuald, Revcolevschi Alexandre, *Epitaxial-like thin films of La₂Ca₉Cu₂₄O₄₁ grown on MgO and SrTiO₃ substrates by pulsed laser deposition*, submitted to Functional CCMC (2009)

MULTUMIRI

Prezenta lucrare a fost realizata in laboratorul de “*Interactiuni laser-suprafata-plasma*” coordonat de D-l Prof.Dr. Ion N. Mihailescu, CS 1, din cadrul Seciei Laseri a Institutului National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei si Radiatiei (INFLPR) de pe Platforma Magurele,
sub conducerea Dir.gen. Dr.Ing. Rares Medianu si Dir. Dr.Ing. Ion Morjan, pe parcursul derularii contractelor de cercetareale laboratorului nostru: MATNANTECH “SONDAG 53 /2005 -2008 ”, NCNSIS_IDEI 473/2008-2011, “EUREKA 2033/2006-2009” si NCNSIS_IDEI 421/2007-2010 la a caror realizare am fost parte in componenta grupurilor de lucru.

Multumesc pentru onoarea acordata de a fi facut parte din comisiile de examinare pe parcurs intregului meu program individual de pregatire a doctoratului derulat, doamnelor si domnilor: Dr.Viorica Stancalie, Dr.Ing. Rares Medianu, Prof.Univ.Dr. Iancu Iova, Dr. Stefan Amarande, Dr. Ion Hening, Dr. Adrian Petris si d-lui Prof.Dr. Ion N. Mihailescu, conducatorul stiintific al tezei mele de doctorat elaborate intre 15.12.2000 cand am fost admis si 24.11.2009 data de sustinere publica (defense) a tezei.

Multumesc profesorilor mei preferati de-a lungul timpului care mi-au calauzit pasii pe drumul descifrarii, intelegeri, formarii, antrenarii si perfectionarrii ca specialist in acest dificil, captivant si relevant domeniu care este fizica:

(1969-1977) Scoala Generala, Sperieteni, Dambovita: Ioana Ghinea-Chiru si Elena Petre (invatatoare), Maria Petre (romana), Elena Matei (fizica) si Vasile Voicu (matematica);

(1977-1981) Liceul Grigore Alexandrescu, Targoviste: Liliana Popescu (ingleza), Mircea Georgescu (istorie), Gheorghe Dinescu (romana), Lucia Popescu (fizica), Florentina Stalsky (matematica), Mircea Stoicescu (chimie);

(1982-1986) Facultatea de fizica, Universitatea Bucuresti, Magurele: C-tin N. Plavitu (termodynamica si TC-M), Anatolie Hristev (fizica mecanica), Stelian Turbatu (analiza matematica), Ilie Parvu (filosofia stiintei) Gheorghe Tomsa (metodica fizicii), Lucian Burlacu (mecanica teoretica), Gheorghe Ciobanu (fizica statistica), Viorica Florescu (mecanica quantica), Iancu Iova (fizica laserilor), Floriana Iova (spectroscopia starii condense) Calin Besliu (fizica nucleara), Cleopatra si Nicolae Gherbanovschi (electricitate si magnetism), Ioan-Iovit Popescu (optica), C-tin Vrejoiu (electrodinamica si fizica relativista), Ioan Licea si Ana Ioanid (fizica solidului), Lucian Georgescu (fizica lichidului), Athanasie Trutia (spectroscopie optica, atomica si moleculara), Lucian Bratu (stiente politice), Tudor Tiberiu (prelucrarea si transmiterea optica a informatiei);

(2002-2004) Masterat in fizica Prof.Dr. Dan Dumitras si Dr. Mihai Ristic (medii active laser) Andrei Belea, Razvan Dabu si Aurel Stratan (optica neliniara si laseri cu solid), Iulian Ionita (spectroscopie optica, atomica si moleculara), D-tru Ciubotaru si Gheorghe Dinescu (fizica, tehnologia si aplicatiile plasmei), Emil Toader si Vania Covlea (cinetica, dinamica si investigarea plasmei) Mircea Bulinski (tehnici moderne de masurare cu laseri).

Multumesc colegilor din laboratorul LSPI-INFLPR: Dr.Gabriel Socol, Dr.Valentin Craciun, Dr.Doina Craciun, Dr.Alexandru Hening, Dr.Enyko Gyorgy, Dr.Carmen Ristoscu, Dr.Rodica Cristescu, Dr.Valentin Nelea, Dr.Monica Iliescu-Nelea, Dr.Dana Stanoi, colegilor tineri doctoranzi: Floralice-Marimona Miroiu, Felix Sima, Emanuel Axente, Sorin Grigorescu, Cristian Nicolae Mihailescu, Natalia Serban, Gabriela Dorcioman, Camelia Cojanu-Popescu, Andrei Popescu, Liviu Duta, Anita Ghita-Visan si corpului tehnic Ing. Paul Serbanescu (tehica vidului), Tehn. Anton Ionita si Tehn. George Neagu, pentru sprijinul acordat in toate privintele, pentru adaptarea si perfectionarea instalatiei PLD, asistenta in efectuarea experimentelor, a masuratorilor, a interpretarilor rezultatelor si respectiv a elaborarii si publicarii celor 18 lucrari cotate ISI in care suntem coautori si au facut posibila aparitia, fundamentarea si verificarea critica a aceastei teze. Pentru asistenta profesionista si verificarea finala multumesc conducerului meu stiintific Prof.Dr. Ion Mihailescu colegelor Floralice Marimona Miroiu, Dr. Carmen Ristoscu si respectiv colegiei mele professor de limba si literatură romana Dr. Mirela Constanta Cioran care au vegheat la rigoarea, claritatea, si corectitudinea formală precum si la concisia si fluiditatea ideilor.

Multumesc colegilor din toate institutiile cu care am conlucrat: Dr.Victor Kuncser, Dr. Adrian Galca, Dr.George Filoti, Gabriel Schinteie si Dr.Adelina Tomescu de la INCDFM; Conf.Univ.Dr. Ion Lucian si Prof.Univ.Dr. Stefan Antohe de la Facultatea de Fizica din Universitatea Bucuresti; Dr. Viorel Melinovski, Catalin Ducu, Claudiu Sutan de la Centrul de Analiza pentru Materiale Avansate al Universitatii Pitesti; Dr. S.M. Petrescu si Livia Sima de la Institutul de Biochimie al Academiei Romane care m-au sprijinit in investigarea si caracterizarea filmelor si materialelor sintetizate si respectiv pentru investigatiile biologice ale filmelor cu structuri de biomateriale, precum si D-nei Dr. Doina Craciun si Dr.Valentin Craciun de la Centrul Major de Analize al Universitatii Gainesville, Florida, USA.

Multumesc familiei (Gabriela Stefan si fiocilor mele Anca-Andreea, Maria-Francine-Persida si micuta Thais-Cristina-Floralice, parintilor Stelica si Radu Stefan, precum si fratilor Ion, Mirica, surorii mele Elena-Doina si celor 8 nepotei) care m-au sustinut si motivat in straduintele mele de a finalize studiile de masterat si doctorat in fizica, necesare carierei de fizician, cercetator la INFLPR, precum si ca profesor de fizica in perfectionarea pe lungul drum al carierei prin liceele la care am predat si voi predau fizica: Sc.Gen. Albesti, Liceul Industrial de Constructii Masini Mangalia, Constanta, Liceul Teoretic "Horia Hulubei", Bucuresti-Magurele, Liceul Teoretic "Stefan Odobleja" Bucuresti, sector 5 condus de doamnele Dir. Doina Burcau si Dir.Adj. Elena Barbu, carora le multumesc pentru intelegeri, suport si adaptarea orarului cu programul meu.

Nu in ultimul rand, multumesc conducerului meu stiintific, Prof.Dr. Ion N. Mihailescu pentru sprijinul si sansa oferita de a realize teza si de a lucra in acest institut cu prestigiosul sau colectiv din laboratorul LSPI-INCDFLPR, precum si referentilor si membrilor comisiei stiintifice de sustinere a tezei de doctorat: Presedinte Prof. Univ. Dr. Stefan Antohe (Univ.Bucuresti) si membri: Prof. Univ. Dr. Iancu Iova (Univ.Bucuresti.), Prof. Univ. Dr. Valentin Craciun (Univ. Gainesville, Florida., USA), Prof. Univ. Dr. Johny Neamtu (Univ. Craiova) in sedinta publica din 24.11.2009 ora 11⁰⁰ in amfiteatru A1 al Facultatii de Fizica din Magurele, Universitatea Bucuresti.

Dedic aceasta lucrare tuturor celor de mai sus familiei si ficelelor mei, profesorilor mei, colegilor, colaboratorilor, cercetatori din institutele cu care am interactionat in tot acest timp, precum si celor 24 de generatii de elevi si absolventi pastoriti si viitori.

Cu drag Prof.Dr. Nicolae Stefan

http://lspi.inflpr.ro/People/Rezumat-Teza_PhD_N.Stefan.pdf

CUPRINS TEZA (rezumat)

ANEXE: Publicatiiile autorului (18) in reviste de specialitate cu factor de impact ISI

CAP. 1 INTRODUCERE : MOTIVATIE SI MIJLOACE7

CAP. 2 MATERIALE STUDIATE IN TEZA.....10

- 2.1 Materiale avansate. Oxidul de zinc, ZnO nanostructurat cu aplicatii in obtinerea senzorilor optici de gaze
- 2.2 Materiale de inalta duritate pentru acoperiri laser: ZrC
- 2.3 Hidroxiapatita dopata cu zirconie stabilizata cu ceriu, Ce-ZrO₂: HA
- 2.4 Materiale oxidice transparente conductoare de tip ITO-ZnO, destinate acoperirilor laser pentru electrozii transparenti ai celulelor solare

CAP. 3 METODE, INSTALATII SI MONTAJE EXPERIMENTALE33

- 3.1 Ablatia laser si obtinerea de straturi subtiri prin metoda PLD si PLD-C
- 3.2 Prepararea tintelor pentru depunere PLD
- 3.3 Montaje si conditii experimentale de depunere ale filmelor si structurilor de ZnO, ZrC, Ce-ZrO₂:HA si ITO-ZnO
- 3.4 Instalatii utilizate pentru caracterizarea straturilor subtiri prezentate in teza
- 3.5 Montajul m-line pentru testarea optica a filmelor subtiri ca ghiduri de unda
- 3.6 Sistemul interferometric Mach-Zehnder ca senzor in detectia de gaze
- 3.7 Conectarea camerei de test la sistemul de realizare a amestecurilor de gaze si testarea functionalitatii montajului experimental. Protocolul de testare cu gaze
- 3.8 Modul de achizitionare a datelor
- 3.9 Teste de masurare la gaze
- 3.10 Testarea

CAP. 4 REZULTATE SI DISCUZII.....74

- 4.1A Investigatii fizico-chimice ale straturilor subtiri de ZnO
- 4.1B Testarea functionalitatii structurii de ZnO depuse pe interferometrul M-Z ca senzor de gaze
- 4.2 Investigatii fizico-chimice ale straturilor subtiri dure de ZrC
- 4.3 Investigatii fizico-chimice si biologice ale filmelor compozite de Ce-ZrO₂:HA depuse pe substraturi poroase de Al₂O₃
- 4.4 Investigatii fizico-chimice ale straturilor subtiri compozite de ITO-ZnO pentru celule solare

CAP. 5 CONCLUZII98

PLANUL INDIVIDUAL DE PREGATIRE.....101

Capitolul 1. INTRODUCERE: MOTIVATIE SI MIJLOACE

Printre tehnicile recente de procesare a noilor materiale, depunerea laser pulsata, PLD, (Pulsed Laser Deposition), a atins in ultimii ani nivelul unei metode competitive si extrem de versatile pentru sintetizarea si transferul stoichiometric de materiale noi, reusindu-se controlul structurii lor la nivel micro si nanometric.

PLD si Depunerea Laser Pulsata Reactiva, RPLD (Reactive Pulsed Laser Deposition), care are loc intr-o atmosfera de gaz activ chimic, s-au extins in ultimii ani si la procesarea materialelor "fragile" biologice sau polimerice cu molecule complexe, usor de fragmentat sub actiunea directa a radiatiei UV. Evaporarea Laser Pulsata Asistata Matriceal, MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation) ofera protectia necesara transferului acestor materiale. PLD a adus progrese si in privinta economisirii timpului si a consumului de energie, crescand randamentul in special in cazul multistraturilor si straturilor compozite si multicompONENTA. Acestea ar necesita un numar mare de incercari pentru stabilirea proportiilor si fazelor in realizarea amestecului stoichiometric, prin urmare crearea unor filme biblioteci cu gradienti de concentratie laterali si verticali este acum realizabila prin tehnica PLD-Combinatorial PLD-C (Combinatorial Pulsed Laser Deposition). PLD-C poate fi completata cu varianta sa reactiva, RPLD-C, capabila sa raspunda noilor cerinte de versatilitate, rapiditate, varietate, fidelitate si economie importanta de timp si materiale.

In aceasta lucrare, RPLD este folosita pentru obtinerea oxizilor metalelor de tranzitie si in particular a oxidului de zinc simplu, dopat sau clusterizat, in unul sau mai multi pasi consecutivi, fara deschiderea camerei de reactie, dotata in acest scop cu un dispozitiv carusel multitinta. RPLD este destinata in special materialelor de sinteza care necesita prezenta in situ a unei atmosfere chimic active, pentru a mentine, completa sau adauga materialului transferat/sintetizat anumite componente usor volatile (oxigen, azot, metan, etc).

Aparitia variantei MAPLE a facut posibila depunerea materialelor "soft", integrate in matricea unui diluant (compatibil chimic cu materialul), in concentratii masice scazute de pana la 5%. Solutia omogenizata este apoi inghetata (de cele mai multe ori la temperatura azotului lichid, 63-77 K). Din tinta criogenica astfel obtinuta se initiaza vaporizarea la fluente reduse a moleculelor materialului de interes, protejate de matricea imperfecta a solventului majoritar absorbant al radiatiei. Antrenarea si transferul materialului dispers se face prin propulsia asigurata de vaporii solventului ejecat sub actiunea radiatiei UV. Vaporii volatili ai solventului sunt evacuati in continuare de sistemul de vidare iar moleculele de interes condenseaza prin impact pe substratul dispus vis-à-vis de tinta criogenica. S-a reusit prin aceasta tehnica depunerea unui numar mare de materiale biologice si polimerice din categoria "soft".

Varianta PLD-C este destinata materialelor noi ce au compositii si concentratii diverse (ternare, cuaternare...), greu de determinat si sintetizat, ce ar necesita un volum mare de munca si multiple incercari pentru optimizare. Ea asigura amestecarea cu variatii continue de concentratii cu origini multipolare, creand astfel biblioteci sau harti cu gradienti de concentratii in vederea determinarii optimului pentru structura si calitatile materialului cercetat. In plus, PLD-C permite amestecul materialelor la nivel atomic si obtinerea de filme cu structuri si concentratii controlate prin depuneri simultane sau alternative din n-tinte, intr-un singur ciclu multipas. Se asigura in fapt tot atatea centre de impact ale plasmelor ejectate pe film, prin translatarea laterală, corespunzatoare geometriei de dispunere, a tintelor sustinute si antrenate de caruselul multitinta. Am utilizat tehnica PLD-C pentru obtinerea si optimizarea filmelor compozite de ITO-ZnO cu proprietati imbunatatite, destinate acoperirilor optice conductoare, transparente, capabile sa compenseze neajunsurile straturilor de ITO si eventual sa-l inlocuiasca in aplicatiile sale pe scara larga. ZnO este recomandat pentru electrozi transparenti si alte aplicatii si dispozitive, datorita excelentelor sale proprietati electrici si optice, specifice TCO, pretului scazut, netoxicitatii si abundeniei naturale.

Prin variatia controlata a parametrilor de depunere, tehnica PLD impreuna cu variantele sale (RPLD, MAPLE si RPLD-C), permite obtinerea de filme subtiri din materiale diverse. Se pot astfel obtine straturi subtiri de metale, oxizi transparenti ai metalelor de tranzitie, semiconductori, supraconductori, materiale magnetice ori ferroelectrice cu stoichiometrii complicate, diverse acoperiri dure ca nitruri, carburi si boruri, DLC dar si materiale biologice si polimerice cu aplicatii in acoperiri protective pentru implanturi chirurgicale sau pentru eliberarea dirijata a medicamentelor.

In aceasta lucrare sunt prezentate rezultatele investigatiilor si optimizarii sintezei a patru tipuri de materiale si anume: (1) - oxidul de zinc nanotexturat pentru noi aplicatii ca senzor optic de gaze; (2) - carbura de zirconiu pentru acoperiri protective dure; (3) - un nou tip de material biocompatibil, osteointegrabil si biostimulativ, din clasa hidroxiapatitei dopate cu zirconie, stabilizata cu ceriu, depus pe substraturi inerte de alumina cu porozitate controlabila, si respectiv (4) - filme compozite de ITO-ZnO crescute prin tehnica PLD-C pentru aplicatii in domeniul celulelor solare ca electrozi conductori si transparenti, in industria display-urilor plate si sensibile la atingere pentru afisarea electronica a informatiei.

Oxidul de zinc nanostructurat a captat interesul nostru in dezvoltarea unui nou tip de senzor bazat pe principiile optice ghidate, destinat detectiei gazelor si emanatiilor toxice provenite din poluarea industriala. Acest senzor va trebui sa asigure protectie si fiabilitate intr-o lume tot mai agresata de diversi agenti poluantri si de potentiale amenintari teroriste.

In primul rand in prezenta teza se demonstreaza posibilitatea folosirii proprietatilor optice ale oxizilor metalici pentru constructia unor structuri noi, performante si competitive de senzor de gaze ca o noua solutie si o alternativa a celor clasice.

Noul tip de senzor de gaz, "Senzorul optic cu ZnO nanostructurat pentru detectia avansata de gaze", presupune modificarea raspunsului optic al unui material inovativ, nanostructurat la actiunea unui mediu chimic gazos.

Principiul optic al detectiei de gaze a aparut ca o dezvoltare stringent necesara in conjunctie cu solutiile clasice, din nevoia de a elibera neajunsurile detectorilor electrici de gaze. Acestia din urma dispun de o fiabilitate de functionare relativ scazuta si necesita ajustari periodice ca efect al contaminarii, avand si un consum energetic ridicat.

Prin aplicarea unei solutii optice pentru detectia de gaze s-a putut elibera necesitatea incalzirii mediului activ, deoarece raspunsul optic ca efect al expunerii acestui nou tip de senzor la gaze nu depinde de temperatura mediului. Acest lucru il face atractiv pentru aplicatii, portabilitate si posibilitatea de control de la distanta, calitatii dublate si de consum redus de energie.

Aceaste cerinte impun necesitatea dezvoltarii unor noi tehnologii de procesare a materialelor, reflectata in interesul crescut acordat cercetarilor din domeniul obtinerii noilor structuri cu proprietati controlate, care pot creste eficienta dispozitivelor. In prezent, se remarcă o scadere continua a preturilor si o tendinta de miniaturizare a senzorilor de gaze prin proiectarea si realizarea de dispozitive evoluate integrate pe scara foarte larga (VLSI).

Al doilea scop al tezei l-a constituit cresterea si studierea filmelor subtiri de carbura de zirconiu (ZrC) la temperaturi reduse ale substratului, cu aplicatii in acoperiri protective si imbunatatirea sursei de electroni de intensitate inalta bazate pe emisia termoelectronica asistata de campul electric in vid.

Datorita duritatii si rezistentei la coroziune, punctului de topire inalt si unei bune stabilitati chimice, filmele de ZrC sunt utilizate in acoperirile rezistente la uzura in aplicatii industriale.

ZrC este un material refractar cu valori reduse ale lucrului mecanic de emisie al electronilor. Aceste caracteristici sunt exploataate in numeroase aplicatii din industriile de varf, in tuburile electronice cu vid inalt si in dispozitivele de afisaj.

Pe de alta parte, datorita lucrului mecanic redus de extractie a electronilor, acoperirile ZrC imbunatasesc stabilitatea emisiei in camp si confineaza fasciculul electronic atunci cand sunt aplicate pe catozii emitatori de electroni. Printr-un proces de depunere, relativ simplu si destul de ieftin, filmele de ZrC pot mari intensitatea si luminozitatea fasciculului de electroni atunci cand sunt folosite in microscopia electronica de tip SEM sau TEM.

Pentru aceste aplicatii este necesara imbunatatirea proprietatilor si a tehnicii de obtinere a filmelor subtiri, in vederea asigurarii unei cat mai bune morfologii a suprafetei, dense, stoichiometrice, cristaline si cu continut redus de oxigen.

Cel de-al treilea obiectiv al cercetarilor expuse in aceasta teza vizeaza obtinerea de biomateriale sintetice imbunatatite si cat mai compatibile cu compusii organici din organism. O categorie reprezentativa pentru aceste materiale o constituie fosfatii de calciu (CaP) ce se regasesc ca parte majoritara a compozitiei minerale din os. Din acest motiv ei se bucura de un larg interes in aplicatii medicale pentru implanturi.

S-a observat insa ca friabilitatea lor reprezinta un dezavantaj major ce ii face imposibil de folosit la aplicatiile in volum. Astfel devine necesara aplicarea fosfatilor de calciu puri, combinati sau/si dopati, ca acoperire in strat subtire pe suporturi cu duritate adevarata de tipul metalelor si compusilor metalici. Aceste structuri compozite au avantajul imbinarii proprietatilor

biocompatibile, bioactive si bioregenerative ale materialului de acoperire cu rezistenta mecanica inalta a suporturilor metalice.

Cei mai interesanti fosfati de calciu sunt hidroxiapatita (HA) si combinatiile sale ca Mn:CHA, iar, mai nou, Ce-ZrO₂:HA transferata ca film subtire pe substratul poros de interes si studiata in aceasta teza.

Al patrulea si ultimul obiectiv al acestei teze este de a obtine filme compozite de ITO-ZnO optimizate prin utilizarea tehnicii PLD-C, introdusa pentru prima data in tara in laboratorul nostru. Straturile subtiri compozite de ITO-ZnO au proprietati mecanice, optice si conductoare superioare celor ale ITO simplu, inca omniprezent pe piata TCO. ITO este in special utilizat in aplicatiile electronice de afisaj a informatiei, in senzorii de gaze, la geamurile aeronavelor si auto ca protectie la inghet, ca electrozi transparenti ai celulelor solare si a tehnicilor bazate pe umidificarea semiconductorilor, precum si in arhitectura moderna ca protectie a geamurilor la radiatia externa vara si mentionarea caldurii in interiorul cladirilor iarna.

In obtinerea filmelor pe baza de ITO obiectivul principal consta in cresterea unui film cu transparenta inalta (valorile dorite fiind >85% si rezistivitate cat mai mica, (rezistenta superficiala < 10 Ω/cm² la grosimi < 100nm). Filmele de ITO obtinute prin alte tehnici sunt supuse adesea unor tratamente postdepunere in aer la (300 – 500)°C in scopul oxidarii fractiunilor metalice incorporate in vederea ajustarii proprietatilor optice sau electrice, cresterea transmisiei optice sau micsorarea rezistivitatii electrice a stratului. Acest lucru este evitat de catre noi prin utilizarea PLD-C care are ca prim avantaj reducerea temperaturii substratului si obtinerea unor filme structurate si stoichiometrice datorita energiilor inalte si vitezelor supersonice de impact ale componentelor atomizate din materialele ablate, transferate si depuse pe substrat in atmosfera monitorizata la presiuni controlate, direct din starea fierbinte de plasma.

Indicele de refractie (~1,95) al filmului de ITO in regiunea vizibila nu este sensibil dependent de parametrii de depunere, fiind de ordin secundar in principalele aplicatii bazate pe conductivitate. Coeficientul de extinctie variaza insa proportional cu conductivitatea.

Pentru o buna reflectivitate in IR grosimea filmului trebuie sa fie intre 100-200nm, domeniu in care conductivitatea depinde slab de grosime. In cazul ITO, rezistenta si transparenta sunt marimi complementare si pot fi balansate prin gradul de oxidare al filmului, parametru bine controlat prin varianta combinatoriala a tehnicii de depunere laser pulsata reactiva, RPLD-C.

Noi am utilizat RPLD-C pentru obtinerea filmelor compozite de TCO, oxizi transparenti conductori de ITO-ZnO pentru electroziile celulelor solare [1.1], care permit controlul cantitativ de lumina absorbita si asigura simultan protectia celulei fotovoltaice. Prin aceasta tehnica am depus si filme compozite de *dielectrici cu permisivitate ridicata*, HfO-Al₂O₃, [1.2]. Aceste structuri pot inlocui SiO₂ in tehnologia MOS-FET ca material extrem de izolator pe poarta interpusa intre metal si semiconductor in tranzistorii C-MOS avansati. Implementarea in microelectronica a *dielectricilor cu permisivitate electrica inalta* reprezinta o strategie de dezvoltare pentru continuarea miniaturizarii, cunosuta colocvial ca extinderea legii lui Moore referitoare la cresterea si dublarea periodica a densitatii de integrare.

Teza este structurata in cinci capitole. Primul capitol este intitulat “Introducere: Motivatie si mijloace” unde se prezinta continutul, problematica si nivelul atins al preocuparilor laboratorului nostru LSPI-INFLPR, in contextul actual de cercetare. Capitolul doi intitulat “Materiale studiate in teza”, este destinat notiunilor generale, proprietatilor si aplicatiilor celor patru tipuri de materiale nanostructurate folosite in cercetarile experimentale. Capitolul al treilea, “Metode, Instalatii si Montaje Experimentale” este dedicat sintezei si investigarii acestor materiale. Rezultatele principale obtinute in teza sunt prezentate in capitolul al patrulea, intitulat “Rezultate si Discutii”. Teza se incheie cu un capitol de “Concluzii”. Lucrarea contine anexate referintele bibliografice ale autorului in care au fost publicate principalele rezultate originale raportate in teza.

CAP. 2 MATERIALE STUDIATE IN TEZA

2.1 Materiale avansate. Oxidul de zinc, ZnO nanostructurat cu aplicatii in obtinerea senzorilor optici de gaze

Ca urmare a experientei acumulate de echipa laboratorului nostru “Interactiuni Laser-Suprafata-Plasma” de la INFLPR, am continuat efortul si studiile pe tematica depunerilor PLD efectuate pentru aplicatii in domeniul senzorilor de gaze si testarea acestora in cadrul unui Contract national de cercetare MATNANTECH CEEEX C53-S2-C.2006-2008 “Senzori optici nanostructurati pentru detectia avansata de gaze” (SONDAG).

In cadrul acestui contract am realizat si testat un nou tip de structura de senzor de gaze bazat pe principiul variației parametrilor optici (indice de refracție, coeficient de extincție, culoare) a mediilor sensibile sub acțiunea anumitor gaze. Am utilizat tehnica de depunere laser pulsată (PLD/RPLD) pentru obtinerea de nanostructuri de tipul ghid de undă din oxizi metalici ZnO, TiO₂, SnO₂, WO₃. S-au folosit catalizatori precum metalele nobile (Pt, Pd, Au si Ag) pentru depunerea de nanoclusteri pe suprafata mediilor active, cu rolul de a intensifica raspunsul optic si de a creste selectivitatea pentru anumite gaze.

Nanostructurile cu cele mai bune caracterisitici au fost interogate optic cu ajutorul unui interferometru m-line adaptat pentru masurarea indicelui de refracție. Aceasta tehnica pune in evidenta variații ale indicelui de refracție de ordinul $\Delta n \sim 10^{-5}$ si permite detectia cu o buna precizie a variației acestui parametru ca urmare a expunerii la diverse medii gazoase. Cele mai bune acoperirii testate prin tehnica m-line au fost alese pentru depunerea unor straturi ultrasubtiri cu grosime strict controlata (de ordinul a catorva zeci de nanometri) pe unul dintre bratele unei ministructuri interfometrice de tip Mach – Zehnder (M-Z).

Acest tip de interferometru poate pune in evidenta variații foarte slabe ale indicelui de refracție de ordinul $\Delta n \sim 10^{-7}$ asigurand astfel o sensibilitate superioara de detectie. Structura astfel obtinuta a fost testata la diferite concentratii de gaze pentru optimizare, cu ajutorul unei camere de test realizata de noi in laborator, conectata intr-un montaj mixt de optica ghidata, culegere si prelucrare a semnalului in prezența gazului de interes.

Am folosit un sistem de control al amestecurilor de gaze in regim dinamic la care am avut acces, in cadrul contractului, in colaborare cu partenerul INCDFM (Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor). Studiile prezентate se phaseaza in contextul mai larg al demonstrarii functionalitatii metodelor optice pentru detectia de gaze si posibilitatea folosirii unei structuri integrate Mach-Zehnder in constructia unui dispozitiv competitiv de detectie a gazelor.

In cadrul proiectului SONDAG, pentru dezvoltarea de noi tehnologii in domeniul senzorilor de gaze, ce au la baza modificarea raspunsului optic al unor materiale inovative nanostructurate la acțiunea unui mediu chimic gazos, am colaborat cu parteneri nationali cu expertiza in domeniu. Cu Grupul “Senzori de Gaze” din INCDFM am colaborat pentru accesul la instalatia de mixare a gazelor existenta in dotarea proprie. Din partea Facultatii de Fizica a Universitatii din Bucuresti am primit sprijin in proiectarea si realizarea montajelor electrice si optice de testare a ghidurilor de lumina din oxizi metalici si de achizitie a datelor prin intermediul *softului dezvoltat* pentru montajul de testare la gaze a structurilor M-Z. „Centrul de cercetare pentru materiale avansate” al Universitatii din Pitesti ne-a facilitat realizarea analizelor fizico-chimice *avansate* ale filmelor nanostructurate de oxizi metalici depuse de noi, prin tehnici PLD.

De cele mai multe ori senzorii functioneaza in medii care nu sunt foarte bine controlate. De aceea o sensibilitate redusa la variabilele mediului, cum ar fi temperatura sau umiditatea, reprezinta un avantaj. Pentru o mai usoara integrare in sisteme portabile senzorii trebuie sa aiba dimensiuni mici si un consum redus de energie.

In prezent, tehnologia cea mai larg aplicata in acest domeniu se bazeaza pe dispozitive electrochimice cu oxizi metalici semiconductori, ce afiseaza modificarile de conductivitate induse de expunerea la substante chimice. Senzorii de acest tip s-au dovedit a fi foarte atractivi pentru ca prezinta o sensibilitate ridicata la o gama larga de gaze si un timp mare de viata. Pentru structurile

policristaline de oxizi metalici folositi ca senzori, rezistenta electrica este determinata de transportul electronic prin barierile ce se formeaza la contactul a doua cristalite vecine. *Semiconductorii de tip n raspund de obicei actiunii (gazelor) agentilor reducatori pe cand cei de tip p, agentilor oxidanti.*

Sensibilitatea si selectivitatea la gaze pot fi controlate prin doparea sau acoperirea oxidului metalic cu impuritati catalizatoare (Pt, Pd, Au, Ag), prin modificarea temperaturii de operare sau prin varierea dimensiunii cristalitelor materialului.

Principala limitare a senzorilor de gaz electrici cu oxizi metalici o reprezinta insa faptul ca ei opereaza la temperaturi ridicate, consumand o cantitate importanta de energie. Din acest motiv folosirea lor in sisteme portabile este redusa. In plus contactele electrice sunt afectate de gazul chimic activ (toxic). Pentru a depasi aceasta dificultate s-au facut eforturi considerabile pentru eficientizarea si miniaturizarea acestor dispozitive folosind tehnologii de microelectronica planara.

Oxizii metalici cei mai folositi drept senzori de gaz (SnO₂, In₂O₃, ZnO, ITO, TiO₂, WO₃) sunt materiale transparente, si de aceea se poate exploata raspunsul lor optic in cazul expunerii la actiunea diferitelor gaze. Astfel, mentionam: i) oxidul de staniu, SnO₂ folosit pentru detectia gazelor de tipul CO, H₂, NO₂, hidrocarburi [2.1, 2.2]; ii) oxidul de wolfram, WO₃ pentru detectia CO, H₂, NH₃, H₂S, NO₂, sau hidrocarburi [2.3], iii) oxidul de titan,TiO₂ pentru detectia CO, NH₃ sau O₃ [2.4] si iv) oxidul de zinc, ZnO pentru detectia de H₂, SF₆, CO, NH₃ si hidrocarburi [2.5], si lista poate continua cu alti oxizi ca In₂O₃, ITO, NiO etc [2.6-2.8];

Oxidul de zinc, ZnO este un semiconducator de tipul II-VI cu o conductie de tip n cu banda

Tabelul 2.1.1 Proprietati structurale, termice, electrice si optice ale ZnO Proprietatile Termice si Structurale ale ZnO

| | | |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Structura Cristalina si Grupul de simetrie | Wurtzite;(P ₆ 3mc); (Alte faze sunt stabile in conditii de crestere la presiune inalta sau in conditii de crestere metastabile). | |
| Densitatea (g/cm ³) [2.9-2.11] | 5,606-5,7 | |
| Constantele retelei (Å) [2.12] | c= | 5,205 |
| | a= | 3,250 |
| Punctul de topire | 1975 °C | |
| Conductivitatea termica (W/cm-K) | 0,13 [2.11]; 1,0-1,2 [2.13] (Variatiile masuratorilor sunt datorate efectelor de suprafata) | |
| Coeficientul de dilatare termica liniara | $\alpha_c =$ | $3,02 \times 10^{-6} \pm 1\% [2.14] (@300K)$ |
| | $\alpha_a =$ | $6,51 \times 10^{-6} \pm 1\% [2.14] (@300K)$ |
| Modulul Elastic (GPa) [2.15-2.17] | C ₁₁ = | 190 – 209,7 |
| | C ₁₂ = | 110 -121 |
| | C ₄₄ = | 39,0 – 44,8 |
| | C ₃₃ = | 196 – 211 |
| | C ₁₃ = | 90 -106,1 |
| Modulul de elasticitate volumetrica (GPa) [2.18-2.19] | C ₆₆ = | 40 – 44,6 |
| | | 142,6; 183 |
| ZnO, Proprietati Electrice | | |
| Campul de strungere | (anticipat >1 MV/cm datorita energiei benzii interzise) | |
| Energia de legatura a excitonilor (eV) | 60 x 10 ⁻³ | |
| Mobilitatea electronica (m ² /Vs) | Calculata 0,03 [2.20] | Teoretic: 0,0205 [2.21] Masurata in volum: 0,0115-0,0155 [2.22] |
| Mobilitatea golurilor: (m ² /Vs) [2.23-2.25] | 0,0002-0,0023 (Valorile curente variaza mult, dar cele de aproximativ 0,001 m ² /V-s sunt considerate rezonabile) [2.23] | |
| Masa efectiva a electronului [2.10, 2.26] | 0,24 (Hall) | |
| Masa efectiva a | 0,59 (Hall) | |

| | | | |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| golului [2.26] | | | |
| ZnO Proprietati Optice | | | |
| Energia benzii interzise (eV) | RT: ~3,37 eV @ 300K [2.27, 2.51] | LT: 3,437eV @ 2K [2.28] | |
| Indicele de Refractie [2.9, 2.29, 2.30] | $n_{\perp} =$ $n_{\parallel} =$ | 2,008 (IR) 2,029 (IR) [2.9] | |
| Parametrii de dispersie, masuratori pe filme [2.31, 2.32] | $n_x^2(\lambda) = \frac{1+B_x\lambda^2/(\lambda^2-C_x^2)}{1+B_x\lambda^2/(\lambda^2-C_x^2)}$ | Fitarea la ecuatia dispersiei Sellmeier: $B_x=2,60\pm 0,02;$ $C_x=2119\pm 3,7\text{nm};$ | $B_{\parallel}=2,66\pm 0,02;$ $C_{\parallel}=214,3\pm 5,1\text{ nm};$ |
| Permitivitatea electrica relativa (mas. bulk) [2.30, 2.33, 2.34] | Static Optic | $\epsilon = 7,61 - 7,77$ $\epsilon = 3,68-3,78$ | $\epsilon_{\parallel} = 8,50-8,91$ $\epsilon_{\parallel} = 3,72-3,78$ |

interzisa larga de ~3,37 eV [2.51] datorata diferenței mari intre masa atomului de zinc si cea a atomului de oxigen. Principalele sale proprietati sunt mentionate in Tabelul 2.1.1 din teza.

ZnO are o structura de tip wurtzite (Fig. 2.1.1 si Fig. 2.1.2), identica cu cea a GaN cu parametri de retea a = 3,250 Å si c = 5,205 Å [2.12]. Avand banda interzisa usor mai redusa decat cea a GaN (Eg ~3,4 eV la 2K [2.27], ~3,3 eV la 300 K [2.28]), oxidul de zinc a generat un interes imens pentru potentialele sale aplicatii din domeniul undelor scurte.

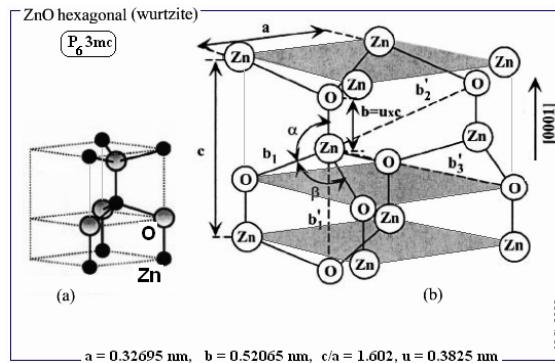


Fig. 2.1.1 Diagrama schematica a structurii cristaline hexagonale (wurtzite) standard (a) Structura ZnO (wurtzite) cu parametrii retelei a in planul bazei si c perpendicular pe baza (b): parametru u indicat ca lungime a legaturii sau distanta b pana la vecinul de ordinul unu impartit la c; α si β unghurile dintre legaturi [2.51]

Un avantaj important al ZnO consta in faptul ca substraturile de ZnO sunt comercializate si sunt acum in uz curent. In plus ZnO dispune de o energie mare de legatura a excitonilor liberi, de aproximativ 60 meV [2.35] (comparativ cu 21-25 meV pentru GaN). Aceasta il face un material foarte promitor pentru fabricarea de lasere cu prag redus. ZnO este foarte rezistent la distrugerea sub actiunea radiatiilor cosmice, chiar mai bun decat GaN [2.36-2.38] si poate fi prelucrat utilizand tehnici umede de corodare chimica, permitand o fabricare simpla a structurilor miniaturizate [2.26, 2.39].

ZnO amorf a atras atentia pentru producerea de tranzistori cu strat subtire, TFT, [2.40-2.42] datorita abilitatii de a fi depus pe substraturi flexibile si mobilitatilor sale superioare celor obtinute prin tehnologiile bazate pe semiconductoare organice. Prin doparea cu Mn sau cu metale de tip 3d [2.43, 2.44] ZnO devine un material interesant si adevarat utilizarii in producerea dispozitivelor spintronice.

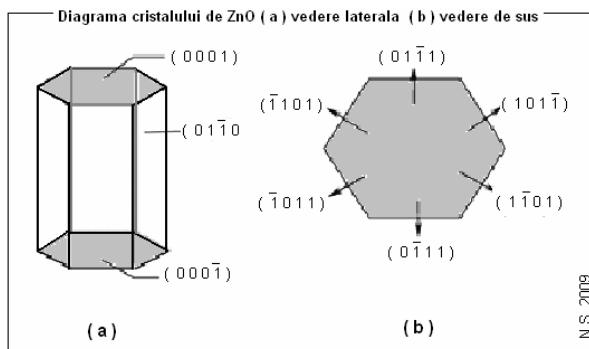


Fig 2.1.2 Geometria cristalului hexagonal de ZnO (a) vedere laterală (b) vedere de sus [2.51]

Aceste proprietati il recomanda ca un material remarcabil cu un domeniu larg de aplicatii optice, electrice, magnetice si piezoelectrice. In particular, ZnO este atractiv ca oxid conductor transparent TCO deoarece: (i) are o banda interzisa larga (Tabelul 2.1.1), (ii) conductivitate ridicata, (iii) este stabil chimic, (iv) usor de dopat, (v) stabil termic, (vi) abundant in natura, si (vii) netoxic. ZnO este potential utilizabil ca TCO in dispozitive optoelectronice (ca electrozi transparenti conductori pentru ecrane plate si celule solare [2.45, 2.46].

Filmele subtiri de ZnO isi gasesc aplicatii ca senzori de oxigen [2.47] datorita rezistentei electrice ridicate. Datorita proprietatilor sale unice, ZnO este utilizat in producerea acoperirilor optice, photocatalizatorilor si a dispozitivelor electrice dar si ca mediu semiconductor cu castig laser in UV [2.46] si in dezvoltarea senzorilor de gaze [2.48-2.50].

In cazul senzorilor de gaze, datorita cineticii interactiei gazelor cu mediile solide este de preferat ca elementul sensitiv sa fie sub forma de strat subtire. Se pot realiza astfel structuri mai compacte si cu dimensiuni reduse. Un strat subtire de oxid de zinc, depus pe un substrat, va suferi in prezenta unei atmosfere oxidante o variație a conductivitatii.

Variatia conductivitatii unui semiconductor in prezenta unui gaz conduce in mod necesar la variația indicei de refractie. Reacțiile de suprafata sunt predominante in cazul straturilor subtiri si devin mai relevante decat modificările aparute in volumul materialului. Principalul motiv de patrundere a materialelor nanostructurate in aceste aplicatii, ca straturi subtiri pentru senzori de gaze, consta in asigurarea unei suprafete extinse a interfetei de interactie gaz-solid [2.5, 2.49, 2.50].

Straturile subtiri pot fi procesate astfel incat sa se obtina suprafete a caror arie activa (data de rugozitatea si porozitatea acoperirii) sa atinga valori de zeci de ori mai mari decat cea a suprafetei plane echivalente. In acest fel, eficienta detectiei se imbunatateste semnificativ [2.51]. S-a demonstrat ca oxizi metalici nanostructurati se pot comporta atat ca ghiduri optice de unda cat si ca senzori de gaze [2.5, 2.52-2.54].

Conceptul de senzor optic nanostructurat a aparut ca o solutie promisitoare pentru detectia selectiva a gazelor si ca o alternativa tentanta la senzorii electrici ce ocupă in prezent o secțiune majoră a pietei de profil. Avantajele lor majore rezidă in: simplitate, compactitate, fiabilitate, raspuns rapid la actiunea agentului chimic, rezistența la coroziune, functionarea la temperatura camerei, imunitate la functionarea in medii explosive si la modificarile de mediu si o buna stabilitate la perturbatiile campurilor electromagnetice externe [2.55 -2.57].

Au fost utilizate cu succes pentru sinteza ZnO tehnici fizice si chimice de depunere precum cresterea epitaxiala in flux molecular (MBE) [2.56, 2.58], depunerea chimica din faza de vaporii (CVD) [2.58] sau pulverizarea (sputtering) [2.59]. In comparatie cu metodele MBE, sputtering si CVD, care sunt tehnici uzuale in prezent pentru cresterea acestor filme, PLD/RPLD prezinta cateva avantaje majore si posibilitati tehnice imbunatatite [2.5, 2.60-2.65]. Posibilitatea de variație independenta a tuturor parametrilor experimentalii asigura cresterea filmelor oxidice pe substraturi la temperaturi relativ reduse cu cristalinitate adevarata si cu o buna stoichiometrie.

Una dintre cerintele esentiale pentru senzorii optici de gaze este ca acestia sa prezinte proprietati performante ca ghiduri de unda cu pierderi prin absorbtie si imprastiere (coeficient de extinctie mic) cat mai reduse.

Pe principiul detectiei optice de gaze si al depunerii laser pulsate ca tehnica de sinteza a filmelor subtiri de ZnO cu rol de senzor, Dikovska et al au raportat obtinerea de structuri periodice de tip ghid de unda din acest material [2.66]. S-a demonstrat sensibilitatea si reproducibilitatea detectiei, cu timp de raspuns de aproximativ un minut, la concentratia de 1000 ppm de butan diluat in azot.

In laboratorul nostru au fost obtinute straturi subtiri de oxid de zinc (ZnO), oxid de titan (TiO₂), oxid de staniu (SnO₂) si oxid de wolfram (WO₃) prin tehnica de depunere laser pulsata (PLD/RPLD), in diferite conditii de depunere, pentru a asigura o mare varietate de caracteristici structurale, morfologice si optice adegvate aplicatiilor in detectia de gaze [2.67].

Pe de alta parte, metalele nobile pot imbunatati activitatea catalitica a oxizilor metalici [2.7, 2.53, 2.68, 2.69], permit formarea unei faze active, ofera stabilitate catalizatorului [2.69] si/sau amplifica rata de schimb a electronilor. Se presupune ca natura grauntilor de metale nobile, in particular starea si distributia electronilor, imbunatatesc semnificativ sensibilitatea si selectivitatea de detectie a gazelor prin reactii de cataliza, atunci cand sunt depusi pe suprafata oxizilor sau sunt folositi ca dopanti ai acestora.

Calitatea filmelor subtiri de ZnO dopate depinde puternic de conditiile de depunere si de tratamentul post depunere. Proprietatile lor se schimba in functie de (i) natura dopantului, (ii) absorbtia/pierderea de oxigen pe durata depunerii filmului, (iii) temperatura de depunere si (iv) realizarea tratamentului termic sau a depunerii intr-o atmosfera reducatoare.

Prima dintre cele patru tematici ale tezei trateaza sinteza nanostructurilor de oxid de zinc si analiza capacitatii acestora de functionare ca senzori optici prin raspunsul lor la actiunea gazului de interes.

Dupa stabilirea regimului optim de crestere a filmelor nanostructurate cu proprietati de senzor am urmarit imbunatatirea calitatii lor prin dopare sau acoperire cu nanoclasteri de Au, in scopul validarii proprietatilor catalitice si amplificarii sensibilitatii de detectie a gazelor [2.70, 2.71]. In final am urmarit testarea la gaze a unei structuri de senzor construite pe baza unui interferometru Mach-Zehnder acoperit cu filme cu grosime controlata de acest tip.

2.2 Materiale de inalta duritate pentru acoperiri laser: ZrC

Un al doilea scop al acestei teze l-a constituit cresterea si studierea filmelor subtiri de carbura de zirconiu, ZrC, in conditii ameliorante pentru dezvoltarea de aplicatii industriale si in special pentru imbunatatirea surselor de electroni de inalta stralucire (intensitate) bazate pe emisia termoelectronica asistata de campul electric in vid.

Proprietati Carbura de zirconiu cu formula chimica ZrC este un compus refractar, caracterizat printr-o temperatura ridicata de topire, stabilitate termica foarte buna, duritate inalta si lucru mecanic de extractie redus pentru emisia termoelectronica [2.72] (vezi Tabel 2.2.1). ZrC cristalizeaza in reteaua NaCl (fcc B1) avand aspect metalic si culoare gri-argintie. Prezinta un domeniu larg de variatie a raportului atomic Zr/C, ca si a continutului de oxigen [2.73], zirconiul fiind un element avid de oxigen.

ZrC este un material ceramic foarte dur (25.5 GPa) [2.74]. Este sintetizat cu stoichiometrii intr-un domeniu larg, si prezinta lucru mecanic de extractie redus pentru emisia termoelectronica si capacitatea de a mentine curenti mari la temperaturi ridicate pe catozi [2.72].

Proprietatile fizico-chimice ale ZrC depind de componitie, structura defectelor, omogenitatea probei, dimensiunea grauntilor si porozitatei [2.75, 2.76].

O parte dintre proprietatile ZrC sunt mentionate in Tabelul 2.2.1, iar alte cateva date fizico-chimice relevante pentru acest material sunt: masa molară 103,235 g/mol, densitatea 6,73 g/cm³, rigiditatea 2,8 MPa m^{1/2}, rezistenta la incovoiere 990 MPa, conductivitatea electrica 78,10⁶ Ω cm, punctul de topire ridicat T_M ~ 3500°C si punctul de fierbere T_V ~ 5100°C .

Tabelul 2.2.1 Proprietati caracteristice ale ZrC

| ZrC | Valori numerice |
|-------------------------------------------|---------------------------|
| Culoare | Gri- argintie |
| structura | Cubica compacta (fcc, B1) |
| Grupul spatial | Fm 3m |
| Parametrii retelei a (nm) | 0,4698 |
| Densitatea (g/cm ³) | 6,6-6,9 |
| Temperatura de topire si vaporizare (° C) | 3532, 5100 |
| Duritatea (GPa) | 25,5 |

| | |
|----------------------------------------------------|---------|
| Conductibilitatea termica (W/m °C) | 20,5 |
| Coef. de dilatare termica ($\times 10^{-6}$ / °C) | 6,7 |
| Rezistivitatea electrica ($10^8 \Omega \cdot m$) | 63-75 |
| Modulul de elasticitate (GPa) | 350-440 |
| Susceptibilitatea magnetica (10^{-6} emu / mol) | - 23 |

ZrC apartine grupei carburilor metalelor de tranzitie. Proprietatile si randamentul de emisie al electronilor de catre emitatoarele acoperite cu ZrC si a altor carburi similare sunt indicate in Tabelul 2.2.2 si Tabelul 2.2.3

Tabelul 2.2.2 Emisivitatea termoelectrica a ZrC comparativ cu alte carburi similare

| Carbura | Punct de topire (°C) | Emisivitatea la 1800 K (1527 °C) |
|---------|----------------------|----------------------------------|
| HfC | 3890 | 0,8 |
| TaC | 3880 | 0,9 |
| ZrC | 3540 | 0,8 |

Carbura de zirconium (Fig. 2.2.1) si carbura de titan sunt reprezentative pentru grupul carburilor unor metale refractare, precum TiC, ZrC, HfC, VC, NbC sau TaC. Ele aparțin grupului larg care cuprinde 80 de hidruri, boruri si carburi, avand structura sârurilor ionice (Fig. 2.2.1). Se deosebesc insa de hidrurile alcaline prin tipul de legatura cu caracter mai putin ionic. Este de aceea util sa le consideram ca pe niste compusi interstitiali pe baza de metale precum zirconiu, titaniu si tantal, avand multe trasaturi comune, vezi Tabelul 2.2.3.

Tabelul 2.2.3 Proprietatile ceramicelor refractare din carburi ale metalelor de tranzitie

| Proprietatea | C | HfC | TaC | NbC | ZrC | SiC | BaC | TiC |
|------------------------------------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------|-------------------|-----------------|
| Punct de topire, TM, [°C] | 3827 ^s | 3890 | 3880 | 3500 | 3532 | 2987 ^s | 2347 | 3065 |
| Masa moleculara, [Kg/Kmol] | 12,01 | 190,54 | 192,96 | 104,92 | 103,23 | 40,10 | 55,26 | 59,89 |
| Densitate,[Kg/m ³] | 2 250 | 12 700 | 14 500 | 7 790 | 6 590 | 3 210 | 2520 | 4 940 |
| Expansiune termica,[°C] *10 ⁻⁶ | 10,0 | 6,8 | 6,6 | 6,9 | 7,3 | 5,3 | 5,6 | 7,9 |
| Conductivitate termica,[W/m*K] | 150 | 22 | 22 | 30 | 20 | 120 | 30 | 50 |
| Caldura specifica[J/Kg*K] | 840 | 200 | 190 | 350 | 370 | 670 | 960 | 560 |
| Entalpie,[MJ/Kg] | 8,58 | 1,11 | 1,11 | 1,86 | 1,79 | 4,1 | 5,94 | 2,8 |
| Duritate, [kg/m ²] *10 ⁸ | 0,020 | 23 | 25 | 24 | 27 | 26 | 29 | 29 |
| Structura cristalina | HEX | FCC | FCC | FCC | FCC | FCC | RDL | FCC |
| Rezistivitate electrica, [Ωm] * 10 ⁻⁸ | - | 37- 45 | 25 | 35 | 45-55 | 500*10 ⁶ | 1*10 ⁶ | 10 ⁵ |
| Modul Young, [GPa] | - | 350-510 | 285-560 | 338-580 | 350-440 | 440 | 460 | 450 |
| Raport Poisson | - | 0,18 | 0,24 | 0,21 | 0,191 | 0,21 | 0,17 | 0,19 |
| Temperatura de uz in aer, [°C] | 500 | 500 | 800 | 800 | 800 | 1650 | 1100 | 400 |

^s - Sublimare

Carburile sunt caracterizate prin valori mari ale modulului de elasticitate $\approx 300-600$ GN/m² si puncte inalte de topire (circa 3532 °C). ZrC reactioneaza cu acizii (HF, H₂SO₄, HNO₃) si apa si este

piroforic, substanta care se poate aprinde prin frecare în contact cu aerul. Ca și în cazul celorlalte carburi, oxidarea ZrC conduce la formarea dioxidului de carbon (volatil) și a dioxidului de zirconiu în fază monoclinică și/sau triclinică, cum se poate vedea din difractograma de raze X redată în Fig. 2.2.2(a). Acest fapt îl limitează utilizarea în mediile bogate în agenți oxidanți.

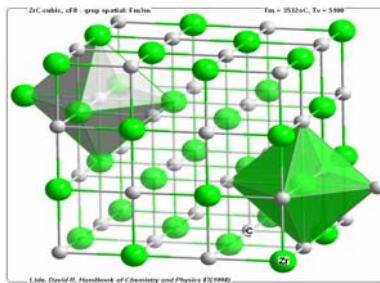


Fig. 2.2.1 Structura cristalului de ZrC

In cazul aplicatiilor cu emisie de electroni, pragul de temperatură ce limitează migrarea atomilor pe suprafața varfurilor / catozilor, fară a se distruge, a fost pentru wolfram de 927°C și respectiv 677°C pentru molibden, iar în cazul ZrC este estimat a fi peste 1227°C .

Studiile asupra pastilelor de ZrC, obținute prin sinterizare din pulberi, au semnalat variația constantei retelei cristaline proprii în funcție de continutul lor în carbon și oxigen. În Fig. 2.2.2(b) este reprezentată grafic creșterea constantei retelei a (nm) odată cu raportul atomic C/Zr precum și scăderea acesteia cu creșterea raportului O/Zr [2.78].

In lucrarea [2.75] se tabelează dependența densității și a constantei retelei pentru compusul nonstoichiometric ZrC_xO_y format în funcție de continutul sau în carbon, $\text{C}(x)$ și în oxigen, $\text{O}(y)$. Pentru o plajă largă de variație $x+y = 0,71\text{-}1,01$ (cu $x = 0,50\text{-}0,85$, $y = 0,13\text{-}0,36$) s-a obținut intervalul de valori posibile pentru $a = (4,692\text{-}4,643)$ nm, ca și pentru densitățile cuprinse între $\rho = (6,62\text{-}6,18)$ g/cm³.

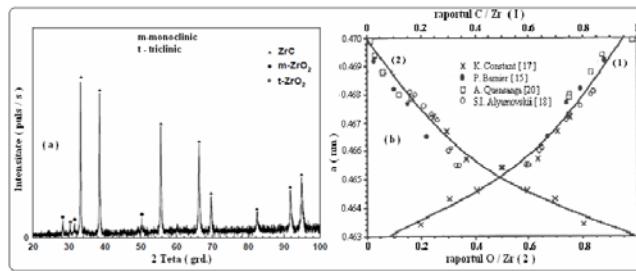


Fig. 2.2.2 (a) Continutul în oxizi al unei probe de ZrC [2.77] și (b) variația constantei retelei ZrC în funcție de raportul C/Zr(1) și O/Zr(2) [2.78].

Tehnica de obținere a ZrC prin presarea la cald a pulberilor (la temperaturi între $1900\text{-}2300^{\circ}\text{C}$) poate asigura densități mai mari de 93 % în volum. Utilizarea de aditivi precum borurile (de exemplu ZrB_2), îmbunătățește condițiile de sinterizare, asigurând un grad redus al porozității de 2-4% prin incalzirea la 2100°C . Dopările cu boruri metalice constituie o potențială soluție pentru diminuarea curgerilor plastice datorate solicitărilor mecanice la temperaturi mai ridicate decât ($0,3\text{-}0,4$) din temperaturile de topire, T_M .

Aplicații Datorita durității și rezistenței la coroziune, punctului de topire înalt și bunei stabilități chimice, aplicațiile ZrC se extind de la acoperiri protective și tribologice pentru sculele și dispozitive de procesare, până la acoperirile catodice de înaltă stralucire pentru emisatoarele de electroni [2.79, 2.80].

Înăind rezistența la uzura, ZrC este utilizată și în producerea de dispozitive aschietoare (abrazive și freze) și ca acoperiri rezistente, în aplicații industriale, fiind procesată în mod ușor prin sinterizare.

Deoarece este un candidat valoros pentru aplicațiile la temperaturi înalte datorită punctului ridicat de topire ($T_M \sim 3500^\circ C$), rezistenței bune la soc termic și absenței schimbării de fază în stare solidă, ZrC ar putea fi utilizată la producerea componentelor cu temperatură de operare de $(2200-3000)^\circ C$ ale motoarelor cu reacție de tip racheta. Costurile ridicate de fabricație pentru producția de serie și absența unor acoperiri adecvate pentru protecția la oxidare, datorată arderilor, constituie însă barieră importantă în utilizarea sa în forma de piese și componente finite pentru mediile oxidante.

Datorită dezvoltării limitate și a viabilității reduse din punct de vedere comercial determinate de dificultatea proceselor de sinterizare, aplicațiile ingineriste ale ZrC pe scară largă sunt în prezent relativ reduse. ZrC este însă utilizată în dezvoltarea de diverse prototipuri.

Amestecul dintre ZrC și TaC conduce la formarea unui material de tip *cermet*. Prin cermet se definește un compozit care îmbină în mod armonios caracteristicile materialelor ceramice și metalice folosite în sinteza sa (duritate, rezistență, temperatură ridicată de topire și plasticitate metalică). Cermet-urile sunt larg utilizate în construirea de componente electronice, de frictiune, stocarea reziduurilor nucleare și sunt utilizate chiar și ca biomateriale.

Minato *et al.* [2.81] au studiat utilizarea ZrC pentru acoperirea pastilelor/particulelor de combustibili nucleari care să înlocuiască SiC aflată în uz. Ei au arătat că SiC își pierde integritatea și este atacată de particulele de Pd rezultate din fisiunea nucleară la temperaturi de peste $1700^\circ C$, în timp ce, ZrC prezintă o stabilitate termică mult mai mare [2.82, 2.83] și ramane stabilă la atacul produsilor de Pd [2.84, 2.85] comparativ cu SiC. S-a optat astfel pentru ZrC care nu formează faze eutectice cu produsii metalici de fisiune, prezintând și o secțiune eficace mică de absorbtie a neutronilor. ZrC este foarte rezistentă la produsii de fisiune, deoarece nu acumulează defecte și prezintă o integritate mecanică excelentă.

Elementele combustibile de UO_2 acoperite cu ZrC constituie o bună promisiune pentru reactorii de temperatură înaltă raciti cu gaz. Teaca protectivă de ZrC acționează ca o barieră de difuzie eficientă pentru produsii metalici de fisiune precum Cs. Este compatibil cu produsii de fisiune ai UO_2 și este capabil să suporte temperaturile înalte atinse în aceste reacțoare [2.86].

ZrC este un material foarte promitor pentru utilizarea în radiatoare termofotovoltaice și emitatoarele catodice în camp cu varfuri și matrici (field emitter tips and arrays, FEAs) [2.78, 2.87, 2.88].

Datorită naturii refractare și înaltei duratării nu s-au putut sintetiza varfuri ascunse din ZrC necesare pentru matricile cu emisie în camp a electronilor. Alternativa a constat în confectionarea acestor varfuri din materiale ușor accesibile, Mo sau Si, și acoperirea lor cu un film subțire de ZrC, pentru a îmbunătăți proprietatile de emisie a electronilor [2.78, 2.86]. Obținerea filmelor ZrC de înaltă calitate, la temperaturi reduse ale substratului, pentru compatibilizare cu tehnologia bazată pe Si, ramane încă la nivelul de provocare [2.89-2.91].

Caracterul refractor și lucrul mecanic redus pentru emisia de electroni sunt exploatați în tuburile electronice cu vid înalt și în dispozitivele de afișaj, ambele având numeroase aplicări în industriile de varf.

Pentru o altă parte datorită lucrului mecanic redus de extractie a electronilor, acoperirile cu ZrC îmbunătățesc stabilitatea emisiei în camp și confinează fasciculul cand sunt depuse pe catoziile emitatoarelor de electroni.

Printr-un proces de depunere relativ simplu și destul de ieftin, filmele de ZrC pot mari intensitatea și luminozitatea fasciculului de electroni în microscopia electronică de tip SEM sau TEM.

Matricile emitatoare de electroni în camp, FEAs, sunt utilizate în producerea ecranelor video plate. Ca aplicații complementare celor de display, acestea necesită valori ridicate ale curentului pe varf și abilitatea de a opera sub vid. Carburile metalelor de tranzitie îndeplinesc aceste cerințe și pot fi depuse prin tehnici de vaporizare în vid și prin PLD.

Metode Pentru a răspunde aplicațiilor previzionate pentru ZrC sunt necesare filme subțiri, dense, stoichiometrice, cristaline și cu o morfologie a suprafetei cat mai bună.

S-au obținut acoperiri cu carbura de zirconiu prin tehnici clasice de depunere din faza de vapozi în vid, prin metode fizice (PVD) și chimice (CVD) [2.79, 2.86, 2.89, 2.92-2.96].

Principalele dificultati raportate in obtinerea filmelor de carbura de zirconiu de calitate, rezida chiar in punctul de topire ridicat al acesteia, in ratele mici de evaporare si in afinitatea cresuta pentru oxigen [2.97-2.99].

Dat fiind ca Zr este avid de oxigen, folosirea unei temperaturi de depunere ridicate (necesara pentru obtinerea structurii cristaline si a uniformitatii), conduce la oxidarea filmelor, diminuandu-le proprietatile electrice.

Depunerea PLD/RPLD permite reducerea temperaturii substratului fara a impieta asupra performantelor filmelor obtinute. Este bine cunoscut ca temperatura redusa si un vid cat mai inaintat reduc agresivitatea oxigenului din mediul de sinteza al compusului [2.100, 2.101].

Exista in literatura cateva raportari recente de obtinere a filmelor dure de ZrC prin PLD/RPLD [2.91, 2.95, 2.96, 2.98-2.102].

Totusi, pentru obtinerea filmelor cu o cristalinitate inalta, trebuie indeplinite conditii aproape extreme de depunere, cum sunt temperaturi ale substratului peste 700 °C si un vid mai inalt de $2 \cdot 10^{-6}$ Pa, concomitent cu fluente de aproximativ 10 J/cm², care sunt foarte dificile pentru implementarea in industria aplicatiilor pe scara larga [2.102].

Rezulta ca o necesitate, chiar si pentru ablatia laser, reducerea temperaturii de procesare la valori "moderate" in domeniul (600-300) °C si atingerea unui vid ultrainalt, ca elemente critice, pentru a putea evita oxidarile straturilor subtiri de ZrC depuse [2.99].

Ne-am propus sa studiem si sa sintetizam prin ablatie laser (PLD permite lucru la temperaturi medii-reduse si un control precis al grosimii si uniformitatii) filme stoichiometrice, cristaline de ZrC de calitate ridicata in conditii mai putin restrictive de temperatura. Studii teoretice recente au aratat ca lucrul mecanic de extractie al electronilor din filme subtiri de ZrC depuse pe Si, depinde si de grosimea lor, avand un minim in jurul valorii de 10-15 nm.

In cele ce urmeaza (Subcap. 3.3.2 si Subcap. 4.2) am studiat posibilitatea de depunere a filmelor de ZrC cu bune calitati de stoichiometrie si cristalinitate in conditii relaxate, mai putin restrictive, si de aceea mai economice pentru abordarile industriale, utilizand un laser excimer pulsat de energie mare la o rata de repetitie inalta.

2.3 Hidroxiapatita dopata cu zirconiu stabilizata cu ceriu, Ce-ZrO₂:HA

Consideratii generale Operatiile de implant efectuate in fiecare an se afla intr-o ascendentă numérica permanentă, datorată în special creșterii speranței de viață. Aceasta face ca orice îmbunătățire în tehnologia biomaterialelor să amplifice calitatea acestui medical prin reducerea necesității operațiilor de reintervenție. O mai bună integrare a unui implant prin acoperiri bioactive (ideal biomimetice) crește rata de fixare a acestuia, reduce timpul de vindecare, și aduce astfel substantiale beneficii sociale și economice.

Cel mai utilizat biomaterial pentru proteze este astăzi titanul, folosit și la noi în țară pe scară largă după 1990, datorită excelentei sale rezistențe la coroziune în fluidele biologice, densității mici, lipsei de toxicitate și comportării mecanice bune.

Totuși o serie de reacții negative ale organismului au fost raportate, evidențiate prin apariția unor nodule de creștere ale țesutului osos la suprafața implanturilor, sub formă unei zone fibroase neaderente la metal. Un fenomen asemănător de "respingere" se dezvoltă și în jurul cimentului prin care se fixează proteza în os, ceea ce impiedică propagarea corectă a tensiunilor și poate determina după o vreme dislocarea implantului.

Alte materiale pentru implanturile medicale, alumina, zirconia, polimerii și compozitii lor, pot fi considerate de asemenea bio-inerte, neintrând în contact direct, de natură biochimică cu osul.

O prima generație de proteze au fost cele de sold, construite din aliaje de Ti cu capete de bioceramica de tip alumina sau zirconia. Au apărut și în acest caz inconveniente, în primul rând deteriorarea implantului și/sau concentrarea tensiunilor din cauza rigidității mari a implantului în raport cu osul natural.

Dat fiind că implanturile bioinerte nu ajută la reabilitarea completă a articulațiilor uzate sau distruse și nu conduc la o acoperire tisulară comparabilă cu cea initială, s-a impus dezvoltarea unei a II-a generații de implanturi, de tip bioactiv care, pe lângă biocompatibilitate, să permită regenerarea țesuturilor care inconjoară proteza.

Solutia acoperirii dispozitivului protetic din materiale bioinerte cu materiale bioactive permite acestora din urma să joace un rol dublu: să protejeze împotriva reactivității metalului/ceramicii cu

fluidele organismului si, in acelasi timp, sa determine fixarea si cresterea osului pe proteza. Materialele bioactive sunt cele care in contact cu mediul fiziologic stimuleaza refacerea tesuturilor amputate si duc la aparitia unei structuri conective puternice intre os si proteza.

Bioceramicele folosite pentru repararea si reconstructia partilor bolnave sau deteriorate ale sistemului musculo-scheletal, pot fi inerte (alumina, zirconia), resorbabile (tricalciul fosfat), bioactive (fosfatii de calciu, in special, hidroxiapatita; sticlete bioactive si compozitele sticla-ceramica) sau poroase (alumina, metalele acoperite cu hidroxiapatita), pentru stimularea cresterii tisulare.

Aplicatiile medicale includ inlocuiri de sold, genunchi, tendoane si ligamente, dinti, reconstrucție facială, cresterea si stabilizarea maxilarului, substituenti pentru umplere „osoasa” după operațiile anticancer.

Mecanismele ancorarii tesuturilor pe ceramicele bioactive incep sa fie intelese treptat, ceea ce conduce la proiectarea moleculara a bioceramicelor pentru conectarea la interfata cu tesuturile tari si moi. Sunt astfel dezvoltate materiale compozite cu rezistenta mecanica ridicata si modul elastic mai apropiat de cel osos [2.103].

Fosfatii de calciu (CaP) sunt cu precadere utilizati pentru implanturi osoase datorita similaritatii lor cu componenta minerala a osului. Aceste materiale netoxice, biocompatibile si bioactive, sunt integrate in tesutul osos prin acelasi proces activ ca si in cazul remodelarii osului sanatos. Mecanismul de integrare a CaP in tesutul osos presupune un proces initial de dizolvare stimulata de fluidele din corp si resorbite, urmat de precipitarea ulterioara a apatitei biologice, carbonatata si deficitara in calciu.

Fosfatii de calciu sunt insa friabili, facand imposibila realizarea directa de proteze osoase. Calcificarea stratului interfacial, neconstatata pe implanturile de titan, este cea mai importanta performanta de pana acum a HA ca biomaterial [2.104]

Mentionam ca primele implanturi cu depuneri de fosfati de calciu, aparute la inceputul anilor '90, au fost acoperite superficial cu straturi relativ groase (50-100 μm) de hidroxiapatita (HA) amorfa depuse prin metoda de pulverizare in plasma. Dupa 1995 s-a reusit obtinerea de straturi mult mai subtiri de HA bine cristalizate prin metodele de depunere laser pulsata (PLD) si respectiv pulverizare magnetron in plasma de radiofreqventa (RF-SP).

In Romania, primele depuneri de straturi de HA au fost realizate cu succes incepand din anul 1996 in laboratorul ‘Interactiuni Laser – Suprafata - Plasma’ din INFLPR folosind metoda de depunere laser pulsata [2.105 - 2.112].

S-a reusit obtinerea de filme de HA cristalizata, cu o buna aderența la substraturile de titan sau aliaje de titan. Experienta acumulata si rezultatele incurajatoare obtinute au stat la baza castigarii mai multor proiecte de cercetare nationale si europene pe tematica, printre care si EUREKA 3033, “Ceramici nanocompozite de hidroxiapatita - noi materiale alternative si dispozitive pentru implanturi osoase”, BIONANOCOMPOSIT .

Elementele cheie ale procesului de fabricatie a pulberilor de HA de dimensiuni nanometrice au fost indelung cercetate in ultimii ani. S-a demonstrat ca tehnologiile de procesare in plasma permit producerea nanopulberilor omogene din diferite materiale compozite, inclusiv din ceramica de zirconia dopata cu diferite elemente stabilizatoare [2.111] (oxizi de magneziu, ytriu, ceriu). Reducerea considerabila a temperaturii de sinterizare pentru aceste materiale face posibil ca pulberea compozita de HA (care se descompune la cca. 1200 °C) sa fie sinterizata la o temperatura mai joasa decat in cazul pulberilor ceramice obisnuite.

O varianta propusa de comunitatile stiintifica si medicala si adoptata in cercetarile noastre o reprezinta protezele din bioceramici rezistente mecanic acoperite cu straturi de fosfati de calciu. In cazul prezentat de noi [2.111], structurile studiate adauga la caracteristicile mecanice foarte bune ale aluminei proprietatea de bioactivitate a acoperirii cu hidroxiapatita dopata, care vine in contact cu mediul fiziologic.

In cercetarile raportate in aceasta teza am depus prin PLD filme subtiri de hidroxiapatita dopata cu zirconia stabilizata cu ceriu pe substraturi de alumina poroasa [2.111].

Proprietatile de baza ale materialelor ceramice. Din punct de vedere al proprietatilor mecanice, materialele ceramice se disting de alte materiale prin valori deosebit de mari ale rezistentei la deformarea elastica. Modulele de elasticitate longitudinal (E) si transversal (G) si coeficientul lui Poisson (μ) sunt corelate prin relatia: $G = E / 2(1+\mu)$

Pentru materialele bioceramice de interes apar diferente mari in ceea ce priveste valorile numerice ale proprietatilor de elasticitate caracteristice. Mentionam ca $E = 42 \times 10^4$ MPa pentru

ceramicile cristaline (de doua ori mai mare decat pentru fier si aliajele sale), si respectiv de circa 4-6 ori mai mic ($7\text{-}10 \times 10^4$ MPa in cazul sticelor ceramice).

Materialele ceramice au insa *rezistenta relativ redusa la tractiune*, ce reprezinta numai $5 \times 10^{-5}\text{-}1 \times 10^{-3}$ din valoarea modulului de elasticitate, E, dar rezista la compresiune si forfecare relativ bine. Materialele ceramice cristaline sunt, practic, nedezformabile plastic. Rezistenta redusa la tractiune in raport cu modulul de elasticitate se explica prin influenta mare pe care o au defectele preexistente (zgarieturi, microfisuri, alti concentratori de tensiuni) asupra tensiunii de propagare a fisurilor si transformarea acestora in crapaturi si suprafete de rupere.

Compozite bioceramice Una dintre primele restrictii in utilizarea clinica a materialelor bioceramice rezulta din durata de viata nesigura a acestora, in conditiile existentei unui complex de stari de sarcini corelate cu dezvoltarea lenta de fisuri si cu oboseala ciclica specifica multor aplicatii. Depasirea acestor limitari mecanice se poate realiza pe doua cai: utilizarea bioceramicilor ca acoperiri sau in componzite.

La limita, structurile acoperite (in cazul nostru prin PLD) pot reprezenta tipuri particulare de componzite: componzite placate (unui produs de tip placa masiva i se adauga frecvent pe ambele fete cate un strat subtire de armatura) si, respectiv, componzite interfaciale (interfetele pot fi considerate ca o a treia faza). In studiile experimentale prezентate am utilizat un componzit ceramic - ceramic (hidroxiapatita ranforzata cu zirconia stabilizata) sub forma de acoperire, pe o alta ceramica Al_2O_3 poroasa cu rol de substrat/implant [2.111].

Matricea si armatura, cele doua componente ale componzitelor, au in general proprietati complementare, una fiind moale (plastica, ductila) iar cealalta dura (rigida si casanta), astfel ca prin combinarea lor se obtine un sistem care extinde spectrul de proprietati al structurii rezultante. In acest mod, atat o matrice moale combinata cu o armatura dura, cat si invers, o matrice dura si o armatura moale [2.112], pot conduce la un componzit rezistent si tenace.

Materialele ceramice destinate implanturilor trebuie sa cumuleze proprietati mecanice si biologice similar osului pentru a fie potrivite umplerilor sau realizarii unor dispozitive protetice utilizate in regenerarea sau inlocuirea oaselor.

Osul cortical (un componzit natural alcătuit din fibre de colagen si cristale fragile de hidroxiapatita) are modulul Young $E \sim 7\text{-}25$ GPa si deformarea critica cuprinsa intre 600-5.000 J/m^2 , in functie de orientare, varsta si conditiile de testare. Majoritatea bioceramicilor sunt insa mult mai rigide decat osul, dar prezinta valori scazute ale rezistentei la rupere.

Legarea si conectarea functionala a componzitului bioactiv de tesutul osos inconjurator si potrivirea modulului sau de elasticitate in raport cu cel al osului va evita desprindererea implantului. Astfel, o modalitate de a conferi implantului proprietati mecanice mai apropiate de cele ale osului este de a asocia un biomaterial inert cu modul Young ridicat (in cazul nostru zirconia stabilizata, $E = 200$ GPa) cu o ceramica cu modul Young mai scazut, in cazul nostru hidroxiapatita, HA simpla ($E = 90$ GPa) sau cea dopata [2.110-114].

Materialul biocompatibil de baza **hidroxiapatita (HA)**, folosit de noi, a fost dopat cu zirconie (ZrO_2) stabilizata cu Ce, cu scopul de a-i imbunatatii proprietatile mecanice si comportamentul biologic. Nanopulberile folosite in studiile noastre au fost furnizate de partenerii letonieni din cadrul contractului EUREKA 3033 BIONANOCOMPOSIT, Plasma And Ceramics Technologies Ltd. si Institutul de Chimie Anorganica al Universitatii din Riga.

Zirconia, ZrO_2 este un material ceramic cu o inalta duritate (superioara celei a aluminei) si comportament excelent la uzura mecanica si chimica. Ca material biocompatibil, zirconia poate fi dopata cu oxizi metalici (CaO , MgO , CeO_2 , Y_2O_3), formand o ceramica cunosuta ca *zirconia parțial stabilizată, PSZ* [2.113, 2.114].

Duritatea materialului rezultat este semnificativ imbunatatita, cu pana la 30-50 %, proces cunoscut sub numele de „transformare a duritatii”. Aceasta crestere a duritatii are ca origine modificarea fazei materialului, ce se schimba prin absorbtia energiei mecanice datorata frontului deformatiei mecanice si tensiunilor induse in material inaintea varfului crapaturii care se propaga. Se

asigura astfel incetinirea, pana la eliminarea completa a procesului de fisurare (cracking) a materialului, atat pe suprafata cat si in adancimea sa (Fig. 2.3.1).

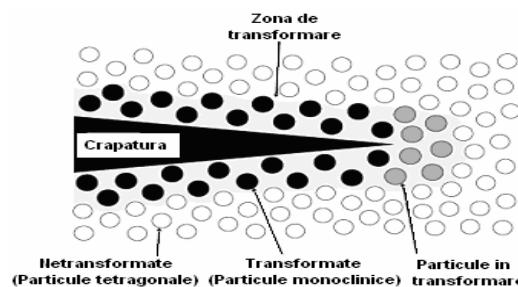


Fig. 2.3.1 Reprezentare schematică a comportamentului zirconiei stabilizate la acțiunea unui stres mecanic extern

Substraturile de alumina (Al_2O_3). Datorita proprietatilor chimice, dielectrice, optice, tribologice si biomedicale superioare, alumina este utilizata in mod frecvent atat ca material de acoperire, cat si ca material ce poate fi acoperit (substrat, implant).

(Al_2O_3) este un material polimorf, cu o singura faza termodinamic stabila, α -alumina. Datorita polimorfismului, proprietatile acoperirilor realizate depend foarte mult de conditiile de depunere.

In chirurgia ortopedica, alumina (sub forma α - Al_2O_3) de inalta densitate si mare puritate (> 99,5 %) permite fixarea fara ciment a protezelor, prezinta un coeficient de frecare deosebit de scauz si o excelenta rezistenta la uzura si coroziune. In plus, prin exploatarea calitatilor sale mecanice superioare, inclusiv a usurintei de polisare, alumina este adesea utilizata ca suprafata utila in cazul protezelor de inlocuire a articulatiilor si soldurilor. Alte aplicatii clinice ale aluminei includ: proteze de genunchi, suruburi, proteze si implanturi dentare, puncte alveolare (os maxilar), reconstructii maxilo-faciale, substitutii osoase pentru osiculele din urechea mijlocie, sau inlocuiri de segmente de oase. Rezultatele pe termen lung sunt in general excelente, mai ales pentru pacientii tineri.

Alumina este un material inert si rezistent la cele mai multe medii corozive, inclusiv in mediul foarte dinamic reprezentat de lichidele fiziologice intracelulare ale corpului uman. Cu toate acestea, *organismul identifica alumina ca fiind un material strain si incearca sa-o izoleze prin formarea unui strat de tesut fibros neaderent in jurul implantului*. Acest fenomen descris ca respingere a unui corp strain, ‘foreign body response’, sta la baza incapsularii si izolarii protezei care devine nefunctionala si, cu timpul, toxică. In aceasta situatie implantul trebuie eliminat si inlocuit printre-operatie de corectie, ceea ce implica suferinta si cheltuieli suplimentare pentru orice pacient. Aceste dificultati pot fi evitate prin acoperirea implantului de alumina cu un strat subtire de material bioactiv. In cercetarile efectuate in cadrul tezei, am optat pentru HA dopata cu zirconia parcial stabilizata cu ceriu (Ce-ZrO₂:HA), pentru a se apropia cat mai mult de structura si compozitia osului uman.

Diverse studii au aratat ca acolo unde cerintele si solicitariile mecanice nu sunt critice, *biomaterialele poroase* pot furniza implanturi functionale. Atunci cand dimensiunile porilor depasesc 100 μm , tesutul osos creste prin porii interconectati de la suprafata implantului (Fig 2.3.2), si alumina poate fi utilizata eficient ca suport/schelet pentru formarea noului tesut osos.

Alumina poroasa poate fi folosita pentru inlocuirea sectiunilor mari de os (de exemplu in cancerul osos). Acestea pot lua forma unor inele concentrice dispuse in jurul unui varf metalic, inserat in centrul osului ramas.

Noi am ales alumina poroasa ca substrat pentru studiile efectuate in cadrul acestei teze datorita raportului crescut dintre aria suprafetei si volum, ceea ce faciliteaza un proces de bioresorbabilitate semnificativ si prin urmare, o biocompatibilitate ridicata. Totodata, porii interconectati permit cresterea tesutului si astfel ancoreaza proteza la osul care o inconjoara, prevenind desprinderile si favorizand integrarea functionala a implanturilor. Structura poroasa se comporta ca o retea de canale organizate, capabila sa asigure suportul nutritional si sangvin al osului. In acest mod, implantul serveste ca o punte structurala sau ca model pentru formarea osului (Fig. 2.3.2)

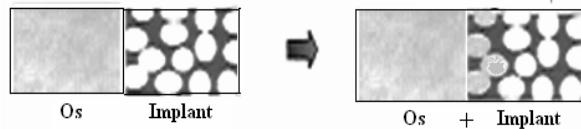


Fig. 2.3.2 Proces osteoinductiv favorizat de porozitatea materialului implantului

Substraturile poroase au capacitatea de a imbunatati aderenta acoperirii HA, controland in acelasi timp, morfologia stratului adjacente. Investigatii anterioare privind acoperirile cu HA pe substraturi poroase de alumina au evideniat imbunatatirea proprietatilor mecanice si cresterea cu un ordin de marime a nanoduritatii fata de structurile de HA depuse pe substraturi dense [2.115].

Depunerile protective din aceasta lucrare s-au realizat de aceea pe substraturi de alumina simulant implanturile cu acoperiri de hidroxiapatita dopata cu zirconia parcial stabilizata cu ceriu Ce-ZrO₂:HA in scopul potentarii si amplificarii proprietatilor mecanice biostimulative si osteointegrante ale biomaterialelor compozite pe care ne-am propus sa le obtinem.

In acest studiu, ne-am propus acoperirea substraturilor poroase de alumina pentru determinarea influentei porozitatii asupra morfoloiei acoperirilor, reflectata ulterior prin rezultatele testelor biologice *in vitro* cu celule stem mezenchimale umane (HMSC). Acestea ar trebui sa adere si proliferze differentiat pe aceste structuri compozite in functie de porozitatea lor. Este cunoscut faptul ca o suprafata cu morfologie complexa avantajeaza proliferarea si aderenta celulara, ceea ce are ca finalitate o osteointegreare accelerata si imbunatatita.

Cateva dintre proprietatile fizice ale aluminei Al₂O₃ si zirconiei ZrO₂ sunt redante in Tabelul 2.3.1. In Tabelul 2.3.2 sunt rezumate si alte proprietati fizice ale aluminei si zirconiei parcial stabilizate in comparatie cu cele ale tesuturilor osoase.

Tabel 2.3.1 Proprietati fizice ale oxizilor refractari

| Materialul Proprietatea | HfO ₂ | ZrO ₂ | Y ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|---------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Punct de topire (°C) | 2810 | 2700 | 2460 | 2015 | 1728 |
| Densitatea (Kg/m ³) | 9680 | 5600 | 5030 | 3980 | 2320 |
| Dilatarea termica (10 ⁻⁶ /grd) | 6,8 | 7,5 | 6,8 | 8,1 | 0,5 |
| Limita de stabilitate cu carbonul, (°C) | 1700 | 1600 | - | 1900 | - |
| Presiunea de vapori, (Pa) x10 ⁻⁴ la 1650°C | 0,13 | 10,6 | - | 133 | - |
| x10 ⁻³ la 1927°C | 3,93 | 127 | - | 50 | - |
| x10 ⁻³ la 2200°C | 3,26 | 78,7 | - | 20 | - |
| Rata de vaporizare, (μm/h x10 ⁻⁵) la 1650°C | 6,7 | 670 | - | - | - |
| La 1927°C | 0,019 | 0,75 | - | - | - |
| La 2200°C | 1,4 | 44 | - | - | - |
| Structura cristalina | CFC | CFC | CBC | HCP | CT |
| Permeabilitatea la oxigen, Kg/m. x10 ⁻¹⁴ la 1000°C | 360 | 120 | 9,5 | - | - |
| x10 ⁻¹² la 1400°C | 72 | 37 | 2,5 | - | - |
| x10 ⁻¹¹ la 1800°C | 46 | 30 | 2,0 | - | - |

Proprietatile tribologice deosebite la frecare si uzura ale α-Al₂O₃ policristaline depend de marimea grauntilor si de procentul de adaos la sinterizare (puritate). Astfel alumina cu o dimensiune medie a grauntilor < 4 μm, granulatie omogena si uniforma, determinand valori foarte

seazute ale rugozitatii suprafetei ($R_a \leq 0,02 \mu\text{m}$) si puritate $> 99,7 \%$, prezinta o buna rezistenta la flexiune si o excelenta rezistenta la compresie.

O crestere a dimensiunii grauntelor la peste $7 \mu\text{m}$ poate conduce la diminuarea proprietatilor mecanice cu aproximativ 20%. Concentratiile inalte de adaosuri la sinterizare trebuie evitate deoarece acestea se pot acumula la frontierele intergranulare, diminuand rezistenta la oboseala, in special atunci cand sunt introduce intr-un mediu fiziologic coroziv. Daca in structura sunt prezenti graanti de mari dimensiuni, ei pot fi eliminati ceea ce conduce la uzura rapida prin frecarile locale si abraziunea de la locul implantarii.

Tabelul 2.3.2 Proprietati fizice ale bioceramicilor pe baza de alumina si zirconie partial stabilizata, si ale unor tesuturi osoase tipice.

| Caracteristica | Biocera mica pe baza de Al_2O_3 | Al_2O_3 ISO.6474 | ZrO_2 partia l stabilizata | Os cortical | Os sponios |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------|------------|
| Cotinut (% greutate) | $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,8$ | $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99,50$ | $\text{ZrO}_2 > 97$ | | |
| Densitate (kg/m^3) | > 3930 | ≥ 3900 | 5600–6120 | 1600–2100 | |
| Dimensiunea medie a grauntelor (μm) | 3 – 6 | < 7 | 1 | | |
| Rugozitatea suprafetei, $R_a (\mu\text{m})$ | 0,02 | | 0,008 | | |
| Duritatea HV (Vickers) | 2300 | > 200 | 1300 | | |
| Rezistenta la compresiune (MPa) | 4500 | | | | 2 – 12 |
| Rezistenta la incovoiere (MPa) | 550 | 400 | 1200 | 50 – 150 | |
| Modul Young (GPa) | 380 | | 200 | 7 – 25 | 0,05 – 0,5 |
| Tenacitatea la rupere K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$) | 5 – 6 | | 15 | 2 – 12 | |
| Propagarea fisurilor | 30 – 52 | | 65 | | |

Am investigat straturile subtiri de Ce-ZrO₂-HA, obtinute prin depunere laser pulsata pe diverse suporturi de alumina poroasa pentru a stabili corelatiile dintre porozitatea substraturilor, morfologia filmului si raspunsul biologic *in vitro* al celulelor pentru probele obtinute [2.111].

Prepararea substraturilor. Alumina Am ales alumina poroasa ca substrat datorita valorii mari a raportului suprafață-volum care favorizează atasarea și creșterea osului [2.115, 2.116].

Porozitatea substraturilor de alumina a fost monitorizată prin modificarea temperaturii de sinterizare și măsurată cu un porozimetr cu Hg la presiune înaltă de tip "Autopore IV".

Pentru producerea pulberilor de alumina de dimensiuni nanometrice necesare obținerii substraturilor a fost folosită tehnica procesării în plasma [2.117].

Pulberile obtinute sunt polimorf (contin fazele δ - și θ -alumina), și au suprafață specifică (SSA) în domeniul (20-60) m^2/g și dimensiuni ale particulelor de cîteva zeci de nm. Ca material

brut pentru procesarea in plasma a nanopulberilor s-a folosit alumina (ZS-6, 99,7% Al_2O_3), cu impuritati dominante $\text{SiO}_2 \leq 0.02$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.02$, $\text{MgO} \leq 0.02$, Na si $K \leq 0.1 \text{ wt \%}$.

Pulberile fine, de dimensiuni nanometrice, au tendinta de a forma conglomerate, prin coalescenta. In consecinta, ele pastreaza o densitate mica in volum si o capacitate slaba de curgere, neputand fi folosite direct la fabricarea ceramicelor. Din acest motiv, s-a preparat o suspensie apoasa din nanopulberi de alumina procesate in plasma.

Suprafata particulelor a putut fi astfel modificata cu compusi cu suprafata activa special ales. Suspensiile uscate prin pulverizare au fost folosite in continuare la prepararea granulelor potrivite pentru presare [2.118].

Tabelul 2.3.3 Analize de porozitate ale substraturilor de alumina (Al_2O_3) sinterizate la diferite temperaturi [2.111, 2.118].

| Rezultate | Al_2O_3 1200 °C | Al_2O_3 1300 °C | Al_2O_3 1400 °C | Al_2O_3 1500 °C | Al_2O_3 1600 °C |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Volumul total cumulativ, mm^3/g | 168,4551 | 159,8169 | 147,8086 | 139,9545 | 114,1481 |
| Aria suprafeti specificie (m^2/g) | 7.981 | 5.385 | 3.844 | 2.297 | 1,497 |
| Diametrul mediu al porilor (μm) | 0,083287 | 0,12538 | 0,148364 | 0,231108 | 0,325284 |
| Porozitatea totala (%) | 40,2211 | 39,2007 | 37,2023 | 36,046 | 31,3309 |
| Densitatea in volum (g/cm^3) | 2,38764 | 2,45285 | 2,51692 | 2,57555 | 2,74476 |
| Densitatea aparenta (g/cm^3) | 3,99412 | 4,03433 | 4,00798 | 4,02719 | 3,99708 |

Granulele din nanopulberile de alumina procesate in plasma au fost presate axial la o presiune de 120 MPa in tablete (cu diametrul de 12 mm si grosime de cca 2-3 mm). Sinterizarea ce a urmat s-a realizat in aer timp de 2 ore la o temperatura constanta din domeniu (1200-1600) °C.

Pentru a studia influenta porozitatii probelor, am ales 4 temperaturi de sinterizare: 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C si respectiv 1600 °C. Rezultatele obtinute prin investigarea acestor probe, prin porozimetrie, sunt reprezentate in Fig. 2.3.3 a-c si redate in Tabelul 2.3.3.

Din analiza acestor figuri reiese ca odata cu cresterea temperaturii de sinterizare se obtin pori cu diametre crescatoare, in timp ce valoarea totala a porozitatii scade fiind invers proportionala cu diametrul porilor si in directa legatura cu densitatea lor.

Acest comportament este de o importanta esentiala pentru folosirea acestor placete ca substraturi de depunere si in final, pentru cresterea *in-vitro* de culturi celulare. Am putut astfel investiga care sunt conditiile care avantajeaza cu adevarat proliferarea celulara, decelind intre existenta unor pori cu diametre mari si respectiv existenta unui numar foarte mare de pori mai mici. Porozitatea creste cu numarul porilor si scade prin largirea acestora, deoarece dimensiunile si numarul lor sunt marimi cu efect opus referitoare la aceeasi unitate de volum.

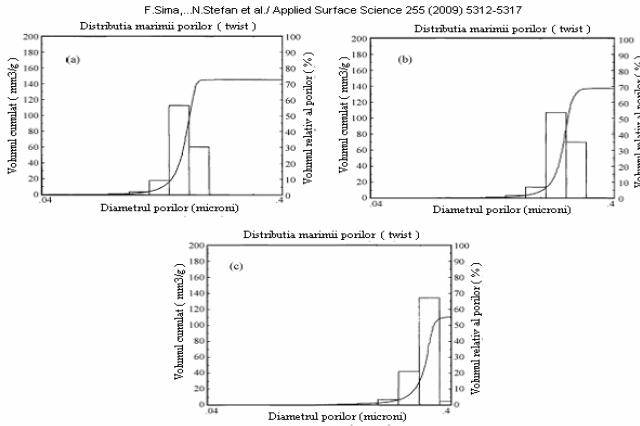


Fig. 2.3.3 Volumul cumulat si volumul relativ al porilor in functie de distributia marimii si diametrului porilor in cazul substraturilor de Al_2O_3 sinterizate la (a) 1400°C , (b) 1500°C , si (c) 1600°C

Hidroxiapatita Interesul pentru materiale superioare, mai noi si mai bune pentru variete aplicatii biomedicale, a declansat o evolutie continua a cercetarilor asupra imbogatirii si doparii hidroxiapatitelor de calciu (HA). Fosfatii de calciu incluzand HA au fost inten studiati pentru utilizarea in umplerea oaselor (bone fillers) si proteze osoase (bone crafts), substitutii datorate biocompatibilitati lor si osteo-conductivitatii. Hidroxiapatita, $\text{HA Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, s-a dovedit a oferi suprafete bioactive, esentiale pentru utilizarea in implantologie [2.119-2.120].

HA poate fi produsa prin mai multe metode in functie de rezultatul dorit in raport cu gradul de cristalinitate, marimea particulelor, faza si compozitia granulometrica, aria specifica si morfologia [2.121-2.125].

Stabilitatea fosfatilor de calciu depinde de temperatura si de continutul in apa (umiditatea) al pulberii si al mediului (atmosferei) in timpul tratamentului.

Date fiind problemele de reproductibilitate in sinteza HA si precizia caracterizarilor chimice, deviatii relative de 1% sau 2% in valorile factorului atomic Ca/P ale fosfatilor de calciu sintetizati sunt adesea considerate acceptabile. Astfel de deviatii pot conduce insa dupa sinterizare la materiale ceramice diferite [2.125-127].

Compozitia chimica (raportul Ca/P) si suprafata specifica a mai multor tipuri de pulberi HA (comerciale si produse in cadrul proiectului BIONANOCOMPOSIT) au fost analizate inainte si dupa tratamentul termic (Tabelul 2.3.4). Proprietatile acestor biomateriale au fost studiate si dupa presarea si sinterizarea lor la 1200°C (Tabelul 2.3.5). In urma acestor investigatii, in mod concret, a determinarii raportului Ca/P, a suprafetei specifice, gradului de cristalinitate, respectiv a comportamentului la sinterizare, am ales pulberea preparata de partenerul Riga Technical University Institute of Inorganic Chemistry (IIC) ca fiind cea mai avantajoasa, atat din punct de vedere al calitatii, cat si al costului.

Tabelul 2.3.4: Pulberile HA investigate si caracteristicile lor: aria specifica pentru pulberile fara tratament si rezultatele analizelor chimice dupa calcinare la 600°C [2.127].

| Producator | Cod proba | Aria specifica a suprafetei (m^2/g) | Continut / | | Raportul Ca/P $\pm 0,01$ |
|----------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------|-------------------|--------------|--------------------------|
| | | | compozitie (wt.%) | Ca $\pm 0,2$ | |
| Riga Technical University Institute of | HAP 29 | 59 \pm 5 | 39,0 | 18,1 | 1,67 |

| | | | | | |
|------------------------------|-----|------|------|------|------|
| Inorganic Chemistry (IIC) | HAP | 67±5 | 39,4 | 17,5 | 1,74 |
| | 33 | 62±5 | 38,5 | 19,0 | 1,57 |
| MERCK | MER | 54±5 | 40,5 | 18,5 | 1,67 |
| CeramTec | OSP | 14±5 | 40,1 | 18,4 | 1,67 |
| Universitatea din Belgrad | SER | 36±5 | 37,5 | 18,6 | 1,55 |

Tabelul 2.3.5 Rezultatele analizelor termice ale pulberilor HA investigate si caracteristicile probelor sinterizate la 1200 °C [2.127]

| Pulberile analizate | HAP | Analizele termice | | Rezultatul sinterizarii | |
|---------------------|-----|------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | Pierdere in greutate pana la 600°C, wt.% | Temperatura de cristalizare, °C | Densitatea materialului, ±0,02 g/cm³ | Porozitate deschisa % |
| HAP 29 (IIC) | | 4,5 | 890 | 3,11 | < 1 |
| HAP 33 (IIC) | | 4,7 | 835 | 3,11 | < 1 |
| HAP 34(IIC) | | 6,3 | 875 | 3,09 | < 1 |
| SER | | 2,3 | 835 | 2,70 | 15 |
| MER | | 4,6 | 840 | 3,12 | < 1 |
| OSP(CeramTec) | | 0 | 870 | 2,19 | 31 |

In continuare este descrisa metoda cea mai eficienta de producere a acestor pulberi de HA dezvoltata la IIC. Interactia chimica din reactia de neutralizare dintre hidroxidul de calciu si acidul fosforic (ambele de inalta puritate, grad analitic) a fost selectata ca cea mai simpla si convenabila cale de sinteza a hidroxiapatitei in suspensie [2.123-2.125].

HA a fost sintetizata prin urmatoarea succesiune de reactii chimice:



Carbonatul de calciu a fost calcinat la 1000° C in aer timp de 4 -5 h. Cantitatile mici de oxid de calciu obtinute au fost amestecate cu apa distilata si agitate pentru 5-10 min. Suspensia de hidroxid de calciu rezultata a fost turnata intr-un vas de reacție in timp ce a fost continuu filtrata si agitata pentru a elimina granulele de CaO nereactionate. In acord cu reactia (2.3), o cantitate riguros calculata de acid fosforic diluat 85 % (1:1) a fost adaugata prin picurare in suspensia de hidroxid de calciu. Parametrul pH in mediul de reacție a fost mentinut sub control pe toata durata procesului de sinteza. Suspensia obtinuta a fost incalzita la 93-95 °C timp de 30 min si agitata alte 30 min. Dupa sedimentare, straturile limpezi de la suprafata solutiei au fost indepartate.

Imaginiile SEM ale produsului obtinut au aratat ca grauntii au marimi de pana la 30 µm si sunt constituite din particule fine de HA cu dimensiuni mai mici de 1 µm (Fig. 2.3.4).

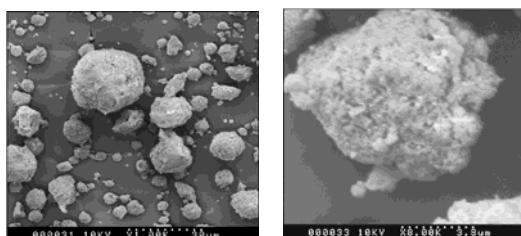


Fig. 2.3.4. Imaginile SEM ale pulberilor de HA produse de IIC si folosite in experientele noastre [2.127]

Modul in care aceste materiale au fost utilizate in experimentele noastre si rezultatele obtinute sunt descrise in subcapitolele urmatoare 3.3 si respectiv 4.3 ale tezei.

2.4 Materiale oxidice transparente conductoare de tip ITO-ZnO, destinate acoperirilor laser pentru electrozii transparenti ai celulelor solare

Al patrulea subiect abordat in teza il constituie cresterea si studierea filmelor subtiri compozite de ITO-ZnO prin depunerea laser pulsata combinatoriala, PLD-C. Aceste filme, propuse ca o alternativa pentru filmele simple de ITO, considerate nerentabile economic, au fost obtinute din doi oxizi transparenti conductori (TCO-transparent conductive oxides), si anume oxidul de indiu si staniu (ITO-indium tin oxide) combinat cu oxidul de zinc, ZnO.

Filme de oxizi conductori transparenti, TCO

Introducere. TCO au fost utilizati in industria optoelectronica [2.128], deoarece prezinta conductivitate electrica ridicata, transmitanta inalta in vizibil si reflectanta superioara in infrarosu, IR. Prima raportare a TCO a fost facuta in 1907 de K. Badeker [2.129] care a obtinut CdO prin oxidarea termica a Cd evaporat prin sputtering. TCO sunt astazi larg utilizati ca parte esentiala a multor dispozitive optoelectronice. S-a investigat un numar larg de materiale TCO de tipul In_2O_3 , SnO_2 , ZnO si CdO , precum si variantele lor dopate. S-au facut eforturi pentru obtinerea oxizilor multicompONENTA pentru imbunatatirea conductivitatii si a transparentei filmelor semiconductoare de tip n, cum sunt $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}\text{ZnO}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-}\text{SnO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MgInO}_4$, $\text{MgIn}_2\text{O}_4\text{-}\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{ZnSnO}_3\text{-}\text{ZnIn}_2\text{O}_5$, si $\text{ZnIn}_2\text{O}_5\text{-}\text{GaInO}_3$ [2.130]. In acelasi timp, s-au dezvoltat filme subtiri semiconductoare de tip p, precum ZnO dopat cu N [2.131 -133].

Dintre toate tipurile de filme TCO, cel mai larg utilizat in optoelectronica este oxidul de indiu dopat cu staniu (ITO). Alti oxizi transparenti mult utilizati sunt SnO_2 , in special pentru aplicatii arhitecturale ale sticlelor si ZnO pentru electrozi transparenti si alte dispozitive si aplicatii. Mentionam ca ZnO are un pret relativ scazut, este abundant in natura, netoxic si are proprietati electrice si optice compatibile cu alti TCO.

Oxidul de Indiu si Staniu

Proprietati Fizice. ITO este o solutie solida de oxid de indiu In_2O_3 si oxid de staniu SnO_2 , in proportii masice tipice de (90-94%) In_2O_3 si (6-10%) SnO_2 [2.134]. Este transparent si fara culoare, in straturi subtiri, dar galben spre gri-galbui in volum, depinzand de valoarea raportului $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ (Tabel 2.4.1).

Tabel 2.4.1 Proprietati fizice importante ale oxidului de indiu si staniu (ITO) [2.131-2.133]

| Proprietati Fizice ale ITO | |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Starea de agregare | Solid, structura de Bisbyte |
| Masa Moleculara | Variaza usor cu compozitia (270.024 - 264.944)* Kg/Kmol * calculat pe baza variatiei compozitiei de mai jos |
| Compozitie | In_2O_3 (94-90 %) / SnO_2 (6-10%) |
| Punct de topire | 1800-2200 K |
| Densitate | 7 120-7 160 kg/m ³ (la RT) |
| Culoare (pulbere) | galben spre gri-galbui, functie de concentratie, $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ |

ITO pastreaza si prezinta ordonarea cristalina a In_2O_3 solid, avand o structura cubica de bixbyte (cunoscuta si ca *structura de tip c* a oxizilor de pamanturi rare, Fig. 2.4.1) ce apartine grupului spatial c180(Mn_2O_5), Ia3(206); [2.135]

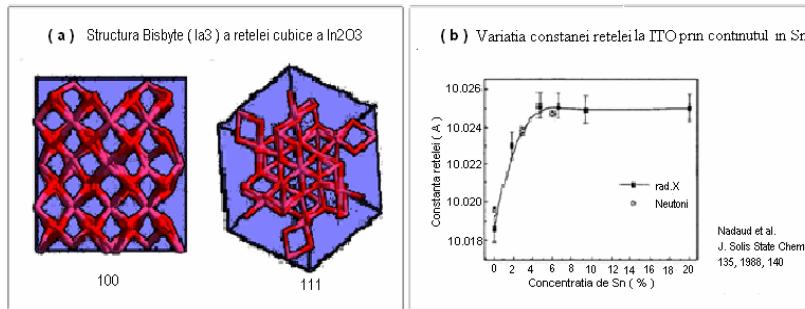


Fig. 2.4.1 Structura de bixbyte a retelei ITO (a) si variația constantei de retea cu creșterea concentrației de Sn (b)

In domeniul IR ITO se comportă ca o oglindă metalică datorta reflectivități puternice determinată de tranzitia la starea de plasma datorată densității înalte de purtatori liberi.

Principalele caracteristici ale ITO se bazează pe o combinație favorabilă a conductivității electrice și a transparenței optice. În cazul depunerii în straturi subțiri trebuie atins un compromis între transparența și concentrația de purtatori liberi, concentrație ce crește cu nivelul de dopare, scazând însă corespunzător transparența optică.

Proprietăți generale ale filmelor TCO de ITO

Proprietăți electrice (rezistivitatea ρ și conductivitatea σ) ale filmelor TCO depend de concentrația de purtatori (n) și de mobilitatele (μ) ale acestora conform relației: $\sigma = en\mu = 1/\rho$,

unde este sarcina electrică elementară. Pentru atingerea unei valori reduse a rezistivității filmului, concentrația de purtatori și mobilitatea trebuie simultan maximizate. Maximul concentrației poate fi atins prin vacantele de oxigen și/sau dopare.

Dacă intr-un cristal perfect se creează o vacanță de oxigen, în cristal raman două legături nesatisfăcute și doi electroni necuplati care contribuie la conductie, ca purtatori liberi, după parăsirea ionilor metalici transformați astfel în donori ionizați. Dacă se creează însă prea multe vacante de oxigen, oxidul degeneră și se formează incluzuni de suboxizi. De exemplu, în filmele de SnO_2 datorita acestor vacante se formează SnO . Pe lângă vacantele de oxigen, dopajul contribuie suplimentar la conductia unui TCO. Când cationii retelei-gazda sunt înlocuiți cu elemente cu o valență mai mare, electronii suplimentari sunt transformați în electroni de conductie. Reducerea rezistivității (creșterea conductivității) materialelor TCO se poate face prin creșterea concentrației purtatorilor liberi în film prin utilizarea dopanților și/sau a vacantelor de oxigen. Aceasta conduce însă la diminuarea mobilității datorată imprăștierilor sporite pe defecte, conform relației $\mu \sim n^{-2/3}$ [2.134].

Proprietăți optice Filmele subțiri TCO acționează ca un strat cu transmisie selectivă. Ele sunt transparente în vizibil și în regiunea infraroșu apropiat (400 – 1600) nm. Sub acest domeniu ($\lambda < 0.4 \mu\text{m}$), ele devin absorbante în UV datorită absorptiei ce debutează la marginea benzii interzise, iar pentru lungimi mari de undă $\lambda > 1.6 \mu\text{m}$ se produc reflexii datorate marginii de absorbtie prin tranzitia la plasma din domeniul IR [2.136]. Atât absorptia datorată benzii interzise cât și absorptia plasmei depind de densitățile purtatorilor mobili, precum și de masa lor efectivă, masa care poate fi controlată de condițiile de depunere, precum *nivelul de dopare, temperatura de depunere, presiunea de oxigen și grosimea filmului*. În general, ambele margini ale benzilor care inițiază absorptia se pot deplasa către lungimi de undă mai mici (energii mai mari) odată cu creșterea densității de purtatori în filmele de TCO [2.137].

Din spectrele de transmisie și reflexie se pot calcula coeficientii de absorbtie α la diferite lungimi de undă cu formula $\alpha = (1/t) \ln[(1-R)^2/T]$,

unde t este grosimea filmului studiat. Valorile coeficientului de absorbtie, α pot fi utilizate pentru determinarea largimii benzii interzise, E_g , din relatia:

$$2 \alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \text{ unde } h\nu \text{ este energia fotonului, iar } v = c / \lambda [2,138].$$

Aplicatii ale Filmelor de ITO. Utilizare: ITO alaturi de alti TCO, este frequent utilizat in obtinerea de acoperiri conductive transparente pentru ecranele cu cristale lichide (LCD-liquid crystal displays), electrozi transparenti pentru ecrane plate (flat panel displays), ecrane cu plasma (plasma displays), ecrane plane sensibile la atingere (touch panels), cerneala electronica (electronic ink), fotodiode organice emisitoare de lumina (organic light-emitting diodes, O-LED), celule solare (solar cells), acoperiri antistatiche (antistatic coatings) pentru ecranare la interferente electromagnetice (EMI shieldings), acoperiri optice (optical coatings), acoperiri reflectante in IR, cu $R=50\%$ la $\lambda=1\mu\text{m}$ si $R=90\%$ la $\lambda=10\mu\text{m}$ (infrared-reflecting coatings (hot mirrors)), sticle de ornamente in arhitectura, protectia la inghet a geamurilor de avioane si automobile, ferestre pentru reflexia caldurii si lampi cu sodiu (architectural, automotive, and sodium vapor lamp glasses). Alte utilizari sunt pentru: senzori de gaz (gas sensors), acoperiri antireflex (antireflection coatings), umezirea electronica a dielectricilor (electrowetting on dielectrics) si reflectori de tip Bragg pentru laserii cu cavitate si suprafete verticale (Bragg reflectors for VCSEL lasers).

Dezavantaje si alternative pentru filmele de ITO. Datorita tendintelor pietei si rezistentei limitate la uzura, costului mare al indiului (ce a crescut in ultima vreme de la cateva zeci la 1000 \$/Kg), a rezervelor limitate si a necesitatii de obtinere a straturilor subtiri sub vid, a fragilitati si lipsei de flexibilitate a acoperirilor de ITO, se cauta alternative pentru imbunatatirea sau inlocuirea acestora.

Ecranele flexibile reprezinta in prezent doar o fractiune redusa din industria display-urilor, cu o oportunitate si perspectiva majora de crestere. Intr-adevar flexibilitatea a devenit o mare provocare pentru tehnologia ITO, de cand straturile flexibile au permis o crestere rapida pentru aplicatii in electronica si in celulele fotovoltaice, nu doar pentru fabricarea de produse noi, ca display-uri rulabile, ci si pentru procesele de fabricare in tehnologia R2R [roll to roll processing, sau 'web' processing] [2,139].

In substraturile flexibile, devenite acum un concept major in domeniul electronicii de afisare, ITO pare sa fie tot mai evitata si mai putin dorita. Se estimeaza ca in urmatorii ani, ecranele sensibile bazate pe efectul capacativ vor patrunde intens in industria ecranelor activate prin atingere, substituind astfel activarea rezistiva cu cea capacativa la atingerea cu degetul. Cele doua straturi paralele de ITO, ce formaau ecranul, trebuie sa fie in contact prin presare pentru a le activa dar crapau dupa un anumit numar de utilizari. Noua generatie, ce foloseste conductanta mainii utilizatorului, care doar atinge substratul de ITO, sesizeaza modificarile sarcinii prin efect capacativ si activeaza controlerul. Nu mai este de aceea necesara apasarea, ceea ce determina reducerea si chiar eliminarea uzurii.

In acest sens, acoperirile cu nanotuburi conductive de carbon par a oferi solutii mult mai robuste mecanic. Matricele de nanofibre metalice, ductile, conductive, flexibile, cu structura de retea sunt transparente, alaturi de materialele polimerice transparente si conductive ca PEDOT (Pol(3,4-etylendioxitofen) si PEDOT:PSS (PEDOT cu acid polistiren sulfonic). Ele sunt deja in uz experimental (de exemplu pentru ecranele cu atingere touch screens/Fujitsu) dar sunt inca degradabile sub actiunea radiatiei UV, la care se adauga si alte dezavantaje.

Se preconizeaza, ca o alternativa, oxidul de zinc conductor dopat cu aluminiu, Al:ZnO denumit AZO.

Astfel, in 2015 ITO ar mai putea detine doar 45% din piata, restul fiind inlocuit de > 18% PEDOT, > 15% nanotuburi metalice si de carbon si > 9% alte nanomateriale.

Prin urmare, desi ITO este un material nelipsit de pe piata actuala a dispozitivelor de afisaj in tehnologia informatiei, unele noi directii de dezvoltare si cercetare ale tehnologiei informatiei propun inlocuirea treptata a indiului din compusii TCO (in spuma, ITO), datorita rezervelor limitate, scumpirii accentuate pe piata de profil, a rigiditatii si rezistentei scazute la uzura si imbatranire, inconveniente deja semnalate in aplicatiile touch screens.

Cerinte ale filmelor de ITO Principalul obiectiv in obtinerea filmelor de ITO este cresterea unor filme cu transparenta inalta si rezistivitate foarte mica. Valorile dorite sunt > 85% transparenta in vizibil si respectiv rezistenta superficiala < 10 Ω/sq la grosimi < 100 nm. Tratamentul postdepunere in aer la (300 – 500 °C) pentru oxidarea urmelor metalice din filmele obtinute ajusteaza adesea transmisia optica si/sau conduce la o rezistenta diminuata a stratului.

Indicele de refractie al filmelor de ITO, in regiunea vizibila, este de aproximativ 1,95. El nu depinde de parametrii de depunere si nu constituie un scop principal in aplicatiile conductive. Coeficientul de extincie, k variaza insa cu conductivitatea, σ .

Pentru o buna reflectivitate in IR grosimea filmului trebuie sa fie cuprinsa intre 100-200 nm, domeniul in care conductivitatea depinde de grosime. In general, rezistenta si transparenta filmului sunt rivale si acest lucru este dependent de gradul de oxidare (ce creste transparenta reducand absorbanta).

Metode de obtinere Filmele subtiri de ITO sunt depuse foarte frecvent prin evaporarea cu fascicul de electroni (electron beam, EB) si EB-reactiv, depunerea fizica din starea de vaporii (physical vapor deposition, PVD) sau, inca necomercial, depunerea laser. Sunt folosite si tehnici de pulverizare (sputtering), care duc la rezultatele cele mai bune, sau piroliza (PECVD), care necesita temperaturi ridicate ale substratului.

Tintele. Ca materiale de pornire, tintele, pot fi constituite dintr-un aliaj metalic cu 9-10% Sn si 91-90% In. In acest caz insa oxidarea suprafetei tintei devine un factor important in descresterea ratei de depunere. De aceea, se prefera realizarea tintelor dense (~90% in volum) prin sinterizarea oxizilor acestor doua metale amestecati in proportia 6-10% SnO_2 si 90-94% In_2O_3 .

Substratul. Substraturile de sticla borosilicata conduc la obtinerea de structuri cu rezistivitatea mai mica decat in cazul sticlei bogate in sodiu, care poate difuza in film influentandu-i conductivitatea.

Avantajele filmelor TCO depuse prin PLD

In raport cu alte tehnici de sinteza utilizate ca evaporarea termica in vid, sputtering, depunerea chimica din faza de vaporii, piroliza sau *pulverizare* [2.140], avantajele PLD pentru obtinerea filmelor de TCO constau in faptul ca stoichiometria si structura sunt asemanatoare celor ale tintelor (materialelor de baza), indiferent de complexitatea acestora. Se cere o temperatura a substratului mai redusa datorita energiei mari ($> 1\text{ eV}$) a speciilor atomice din plasma laser [2.141], asigurandu-se si controlul unui numar ridicat de parametri. Aplicarea suplimentara a unui camp magnetic actioneaza asupra particulelor incarcate din plasma si afecteaza ionizarea speciilor (atomi si molecule) [2.142 – 2.144]. Suzuki *et al.* au demonstrat ca filmele de ITO (30nm) crescute la 300° C au cea mai mica rezistivitate, $7,2 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$, si o transmisie de 90 % in vizibil, precum si o suprafata neteda cu o rugozitate medie de numai 6,1 Å [2.143]. Kim *et al.* au raportat o suprafata cu $R_{rms} \sim 4,5 \text{ \AA}$ obtinuta pentru filmele de ITO crescut prin PLD (KrF^* , 248 nm) pe substraturi de sticla la 300° C. Mentionam ca aceasta performanta este cu un ordin de marime sub cel intalnit la filmele ITO comerciale depuse prin pulverizare [2.142].

Filmele ITO obtinute prin PLD. Performante si limite Temperatura substratului si presiunea de oxigen reprezinta parametrii esentiali ce pot controla usor depunerea filmelor de ITO cu conductivitatea inalta si transparenta optica ridicata. Conductivitatea filmelor de ITO creste cu temperatura substratului, de la temperatura camerei pana la ~ 300°C [2.137, 2.145]. Cresterea dimensiunii cristalitelor cu temperatura substratului reduce imprastierea pe defecte si amplifica conductivitatea datorita cresterii mobilitatii purtatorilor liberi. Aceeasi cauza a cresterii grauntilor cu temperatura substratului, conduce la o usoara amplificare a transmitantei in regiunea vizibila (400-700)nm. Proprietatile electrice si optice variaza in functie de temperatura, dar pot depinde si de alti parametri, cum sunt compozitia tintei, fluuenta sau distanta tinta-substrat. Conditii de temperatura pot de asemenea afecta alte proprietati ale filmului, ca largimea benzii interzise directe si lungimea de unda a plasmei. Eg creste de la 3,89 la 4,21 eV cand temperatura substratului creste de la temperatura camerei RT la 300° C [2.137]. Aceasta modificare a Eg poate fi explicata prin *efectul Burstein-Moss* [2.146, 2.147] in care marginea de absorbtie se deplaseaza spre energii mai mari cu cresterea concentratiei de purtatori. S-a observat ca frecventa plasmei specifica metalelor in IR (sau frecventa v_p de taiere), definita de relatia $T = R$ pentru care transmitanta dielectrica egaleaza reflectanta, descreste initial cu temperatura substratului pana la 100° C si apoi creste pana la 300° C [2.137].

Influenta presiunii de oxigen Asa cum am mentionat, presiunea de oxigen influenteaza proprietatile electrice si optice ale filmelor TCO. In particular conductivitatea filmelor ITO depuse la temperatura camerei, este foarte sensibila la presiunea de oxigen [2.145, 2.148]. Filmele cu cea mai buna conductivitate, la aceasta temperatura, se obtin doar intre (0,65-2) Pa de oxigen.. Conductivitatea filmelor ITO depuse la 300° C este mai putin dependenta de presiunea de oxigen. Cresterea conductivitatii cu scaderea presiunii de la (6,5 la 1,3) Pa de oxigen se poate explica prin cresterea numarului de vacante din filmul ITO, ceea ce creste concentratia de purtatori si conductivitatea filmului. Aceasta crestere a concentratiei purtatorilor conduce insa la o descrestere

a transmisiei datorata amplificarii absorbtiei pertatorilor liberi formati. Se poate spune ca intre conductia si transmisia filmelor ITO exista o relatie de proportionalitate inversa influentata de gradul de cristalinitate al filmului, determinand imprastierea si astfel, prin intermediul mobilitatilor pertatorilor, conductivitatea si implicit transparenta. Gradul de cristalinitate, dimensiunea cristalitelor si abundenta frontierelor descriu aceeasi proprietate fizica. Presiunea optima de oxigen pentru filmele ITO cu rezistivitate scazuta variaza de la (1,3-5,2) Pa atunci cand distanta tinta-substrat creste de la 4,3 la 5,8 cm. Wu *et al.* au raportat ca filmele crescute in oxigen la temperatura camerei au factorul O/(In+Sn) ~1,62, semnificativ mai mare decat cel de ~1,5 al filmelor crescute la temperaturi ridicate [2.147].

Presiunea de oxigen influenteaza de asemenea largimea benzii interzise directe si frecventa sau lungimea de unda a plasmei filmelor ITO. Largimea directa a benzii interzise a ITO descreste de la ~4,14 la ~3,63eV cand presiunea de oxigen creste de la (0.1-6.5)Pa datorita descresterii concentratiei de pertatori mobili, lucru confirmat de deplasarea Burstein-Moss [2.145, 2.147]. In acelasi timp, lungimea de unda a plasmei filmelor ITO creste de la 1380 la 3100 nm cu cresterea presiunii de la (0,1-17) Pa [2.145].

Grosimea filmului. Grosimea este un factor important pentru controlul proprietatilor filmelor ITO si este direct proportionala cu numarul de pulsuri laser aplicat pentru depunere. Pentru grosimi mai mici de 100 nm, efectul de imprastiere pe suprafata pertatorilor liberi devine mult mai important decat cel pe defectele la interfata cristalitelor [2.150, 2.151]. Rezistivitatea filmelor ITO descreste initial cu cresterea grosimii filmului pana la 220 nm si ramane aproape constanta cu cresterea grosimii pana la 870 nm [2.150].

S-a raportat cresterea densitatii de pertatori cu grosimea filmului pana la 220 nm ramanand apoi aproape constanta pana la 870 nm, in timp ce mobilitatea Hall creste continuu cu grosimea. In consecinta, pentru filmele ITO cu grosimi mai mari de 300 nm, rezistivitatea ramane constanta deoarece densitatea si mobilitatea pertatorilor mobili devin independente de grosimea filmului [2.150].

Rata de depunere a filmelor ITO creste cu descresterea presiunii partiale de oxigen, cu reducerea distantei tinta-substrat si variaza direct proportional cu cresterea fluentei laser. Fluenta laser peste valoarea de prag ($0,3 \text{ J/cm}^2$) influenteaza proprietatile filmului. Astfel, rezistivitatea scade cu cresterea fluentei deoarece speciile mult mai energice din plasma traverseaza mai usor mediul gazos si conduc la o crestere a cristalitelor, asigurand o mai buna cristalinitate a filmelor.

Filme ITO pe substraturi amorse de sticla, flexibile de PET si monocristaline de YSZ si MgO. Ca si materialul brut sau pulberea, filmele ITO au o structura cubica tip bixbyte. Celula unitara a filmelor In_2O_3 cu constanta de 10,118 Å contine 80 de atomi [2.135]. Parametrii retelei filmelor ITO sunt insa in mod normal mai mari decat cei ai pulberilor In_2O_3 . Aceasta crestere a constantei retelei poate fi explicata prin incorporarea cationilor mai mari de Sn^{2+} (0,93Å) in locurile ocupate de ionii In^{3+} (0,79Å) si/sau in pozitii interstitiale [2.158]. Aceasta crestere se mai poate datora si vacantelor de oxigen si efectului de tensionare (stain) cauzat de coefficientul de expansiune termica al filmului ($7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) nepotrivit cu cel al substratului de sticla ($4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Constanta de retea depinde de conditiile de depunere: creste cu temperatura substratului si descreste cu presiunea de oxigen. In plus, doparea cu Sn schimba marimea cristalitelor filmului. Nivelul optim de dopare al tintei de In_2O_3 cu SnO_2 este de 5%. Se obtin astfel filme cu o densitate de pertatori de $1,5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ si o rezistivitate de $16 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$. Prin cresterea concentratiei SnO_2 de la 5 la 15 %, rezistivitatea filmului creste gradual datorita amplificarii densitatii capcanelor de electroni prin dopajului excesiv cu Sn. Atomii de Sn in exces pot ocupa pozitii interstitiale si unii dintre ei pot forma defecte precum Sn_2O , Sn_2O_4 si SnO , care actioneaza ca veritabile capcane de electroni in loc de donori [2.140]. Amplificarea rezistivitatii filmului ITO pentru concentratii ce depasesc valoarea optima de SnO_2 se datoreaza cresterii gradului de dezordine a retelei cristaline. Aceasta determina imprastierea fononilor alaturi de imprastierea pe impuritati ionizate, conducand la micsorarea mobilitatii [2.159] si reducerea densitatii pertatorilor [2.152]. Prin masuratori XPS s-a gasit ca raportul atomic Sn/In in film (0,048) este foarte apropiat de cel al tintei (0,050) [2.137].

Deoarece in unele aplicatii substratul trebuie sa prezinte flexibilitate in raport cu rigiditatea sticlei, ITO a fost depus cu succes si pe substraturi flexibile ca polietilena-tetraftalat (PET). S-a raportat obtinerea de filme ITO pe substraturi PET prin pulverizare RF, cu rezistivitati intre $12,5-25 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ [2.153]. Deoarece prin PLD (sursa laser KrF*, $\lambda = 248\text{nm}$, $\tau = 30\text{ns}$) filmele cristalizeaza la temperaturi mai joase (25-120° C), pe substraturile de plastic ele prezinta rezistivitati mult mai reduse, ($4,1-7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$), la presiuni de oxigen intre (5.33-6) Pa [2.154]

Pentru a reduce si mai mult rezistivitatea filmelor ITO inaltordonate si pentru a creste mobilitatea purtatorilor, s-au efectuat depuneri PLD pe substraturi monocristaline de YSZ (zirconie stabilizata cu yttriu) si MgO. Prin analiza comparativa a filmelor ITO crescute heteroepitaxial, cu un bun acord termic (diferente < 1%) al constantelor de retea [$a_{ITO} = (0,18-10,124 \text{ \AA})$ si dublul lui $a_{YSZ} = 5,189\text{\AA}$], pe substraturi monocristaline cu cele crescute pe substraturi amorse de sticla, se poate elucida mecanismul de conductie. Pentru filmele In_2O_3 crescute pe YSZ si MgO prin PLD s-au raportat rezistivitati de numai $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ [2.156], iar pentru filmele ITO crescute prin PLD pe substrat monocristalin de YSZ(100) s-au obtinut rezistivitati mai mici de $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ [2.160]. Filmele ITO crescute pe YSZ prezinta o puternica orientare a planelor ITO (h00) paralela cu YSZ(100). Dimensiunile cristalitelor filmelor obtinute variaza de la 22 nm pentru ITO/sticla la 45 nm pentru ITO/YSZ, iar proprietatile electrice sunt prezentate in Tabelul 2.4.2.

Tabel 2.4.2 Rezistivitatea, concentratia de purtatori si mobilitatea Hall pentru filme ITO depuse prin PLD ($300^\circ C$ in 1.6 Pa Ar si 0.8 Pa O_2 pe substraturi amorse de sticla si monocristaline de YSZ [2.155])

| Film/Substrat | Grosimea (nm) | Rezistivitatea ($10^{-6} \Omega \cdot m$) | Concentratia de purtatori (10^{26} m^{-3}) | Mobilitatea Hall ($10^4 \text{ m}^2/\text{Vs}$) |
|---------------|---------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| ITO/YSZ(100) | 300 | 1,6 | 11,5 | 34 |
| ITO/sticla | 300 | 2,1 | 10,6 | 28 |

Se constata ca proprietatile electrice nu depind semnificativ de cristalinitatea filmelor ITO sau a tipului de substrat. Rezultatele sunt similare pentru filmele In_2O_3 depuse pe YSZ prin PLD [2.156] si filmele ITO depuse prin pulverizare pe YSZ [2.157]. Există însă și raportări în care filmele heteroepitaxiale ITO depuse prin PLD la temperaturi ridicate de $(600-900)^\circ C$ pe YSZ prezintă rezistivități foarte reduse $< 1 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$. [2.161]

Motivatia cercetarilor noastre

Reamintim ca ZnO este bine cunoscut pentru remarcabilele sale proprietati optice si conductoare, fiind ieftin, abundant in natura si lipsit de toxicitate, dar si faptul ca ambii oxizi (ITO si ZnO) sunt compatibili cu tehnologia TCÖ. Grupul nostru a propus obtinerea de filme transparente conductoare compozite din ITO si ZnO, pentru inlocuirea graduala a celor de ITO simplu si pentru compensarea neajunsurilor majore ale acestuia, precum lipsa de flexibilitate si rezistenta redusa la uzura .

Rezultatele cercetarilor noastre referitoare la contributia adusa sintezei prin RPLD/PLD-C a filmelor compozite de ITO si ZnO sunt prezentate in detaliu in subcap. 4.4 al acestei teze.

Capitolul 3. METODE, INSTALATII SI MONTAJE EXPERIMENTALE

3.1 Ablatia laser si obtinerea de straturi subtiri prin metoda PLD si PLD-C

3.1.1 Procese elementare de absorbtie In teoria electrodinamica, campul electric al unei unde plane ce se propaga intr-un mediu omogen si neabsorbant este descris de ecuatia:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (3.1)$$

unde \vec{k} este vectorul de unda, ω pulsatia si \vec{r} vectorul de pozitie pe directia de propagare a undei.

Corespunzator, forta exercitata de campul electromagnetic asupra unei sarcini incarcate electric este:

$$\vec{f} = q [\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})] \quad (3.2)$$

unde:

q este sarcina electrica, B este inductia magnetica iar v este viteza particulei.

Contributia componentei magnetice a fortei asupra sarcinii electrice este mult mai mica decat cea a campului electric si de aceea termenul doi se negligeaza.

Legatura intre amplitudinile campului electric si magnetic este descrisa prin relatia:

$$\vec{H}_0 = \vec{E}_0 \cdot n \cdot \epsilon_0 \cdot c \quad (3.3)$$

aici n este indicele de refractie, c este viteza luminii iar ϵ_0 este permitivitatea absoluta a vidului.

In cazul unei unde electromagnetice, fluxul de energie (puterea) pe unitatea de arie este data de relatia:

$$I = |\vec{E} \times \vec{H}| = n \cdot \epsilon_0 \cdot c \cdot \vec{E}_0^2 \quad (\text{W/cm}^2) \quad (3.4)$$

In cazul mediilor absorbante indicele de refractie se defineste ca fiind un numar complex:

$$\bar{n} = n + i \cdot k \quad (3.5)$$

$n(\lambda)$, $k(\lambda)$ sunt partea reala si respectiv imaginara a indicelui de refractie.

Pe de alta parte:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 \quad (3.6)$$

$$\text{cu } \epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.7)$$

$$\text{si } \epsilon_2 = 2n \cdot k \quad (3.8)$$

Absorbtia luminii ce se propaga in medii omogene este descrisa de legea lui Lambert-Beer:

$$I(z) = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \quad (3.9)$$

unde α este coeficientul optic de absorbtie intr-un material omogen si pur iar z grosimea

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi \cdot k(\lambda)}{\lambda} \quad (3.10)$$

iar $k(\lambda)$ este coeficientul de extinctie.

Reflectivitatea si transmitivitatea la incidenta normala sunt date de relatiile:

$$R = \frac{(n^2 - 1) + k^2}{(n^2 + 1) + k^2} \quad (3.11)$$

$$T = \frac{4n}{(n^2 + 1) + k^2} \quad (3.12)$$

Atunci cand grosimea materialului z este semnificativ mai mare in raport cu adancimea de penetrare optica avem:

$$L_0 = 1/\alpha \quad (3.13)$$

unde L_0 este adancimea de penetrare optica.

$$\text{Absorbtia } A \text{ se determina din relatia: } A = 1 - R \quad (3.14)$$

Daca absorbtia este proportionala cu densitatea centrilor de absorbtie si sectiunea lor transversala de imprastiere, atunci ea variaza *liniar* cu adancimea.

Pe de alta parte cand I_0 are valori mari absorbtia poate fi *neliniara*. Pentru radiatia UV valoarea de prag corespunzatoare este $I_0 \geq 10^4 \text{ W/cm}^2$. Un exemplu concret este cel al absorbtiei de 2 fotoni.

Pentru excitarea electronilor de valenta trimisi in banda de conductie prin absorbtie de 2 fotoni conservarea energiei necesita conditia:

$$E_g \leq h\nu_1 + h\nu_2 \quad (3.15)$$

In cazul radiatiei laser $\nu_1 = \nu_2$, iar E_g este largimea benzii interzise.

Probabilitatea de a gasi doi fotoni simultan in aceeasi locatie este proportionala cu patratul intensitatii. In cazul in care se ia in considerare numai absorbtia liniara de 2 fotoni atunci:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta \cdot I) \cdot I^2 \quad (3.16)$$

unde β este coeficientul de absorbtie de 2 fotoni.

Daca termenul βI^2 se inlocuieste cu $\beta I \cdot I_0$ avem:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta \cdot I_0) \cdot I \quad (3.17)$$

$$I(z) = I_0 \cdot \exp[-(\alpha + \beta \cdot I_0) \cdot z] \quad (3.18)$$

In cazul generalizat absorbtia neliniara este data de relatia:

$$I(z) = I_0 \cdot \exp\left\{-\left[\sum_i \alpha_i + \sum_j \beta_j \cdot I + \sum_k \gamma_k \cdot I^2 + \dots\right] \cdot z\right\} \quad (3.19)$$

unde $\alpha_i, \beta_j, \gamma_k$ sunt coefficientii de absorbtie de 1, 2, 3 fotoni pentru speciile i,j,k.

Coefficientii de absorbtie sunt determinati de numarul de particule din fiecare specie absorbanta pe unitatea de volum si sectiunea transversala corespunzatoare [3.1, 3.2].

3.1.2 Expulzarea de substanta sub actiunea radiatiei laser (Ablatia laser)

Un termen frequent folosit pentru expulzarea substantei sub actiunea radiatiei laser intense este "ablatia laser". Aceasta isi are originea in cuvantul latin "ablatum" - a aduce cu sine, a transporta. Termenul de ablatie laser este folosit intr-un sens larg pentru descrierea evacuarii de material indus la laser. Ea poate include si inlaturarea de material a unui produs volatil in cazul corodarii chimice.

Ablatia laser poate fi definita ca un proces de imprastiere ce conduce la ejectia de ioni, atomi, molecule si chiar clusteri de pe o suprafata. Ea are ca efect conversia energiei laser absorbite in energie cinetica a particulelor prin fotoexcitari electronice sau vibrationale [3.3, 3.4].

Acest proces este caracterizat de obicei de un *prag de fluenta (densitate de energie)* sau *prag de ablatie* F_{th} (J/cm^2), de depasirea caruia in material se produc modificarile macroscopice [3.5]. Acest prag de fluenta precum si timpul de termalizare depend de caracteristicile de material si parametrii de procesare (durata pulsului, lungimea de unda/frevența radiatiei, etc).

Daca durata pulsului este mult mai mica decat timpul de termalizare, cuplajul electron-fonon si secenta de relaxare termica pot fi evitate pe durata mai scurta a pulsului laser [3.6].

In regimuri de inalta intensitate, apar noi canale de excitare cand campul electric al pulsului poate depasi pragul de strapungere (*breakdown*) optic. Materia ablata este atunci convertita la o scara de timp ultrarapida in plasma (vezi Fig. 3.1.1).

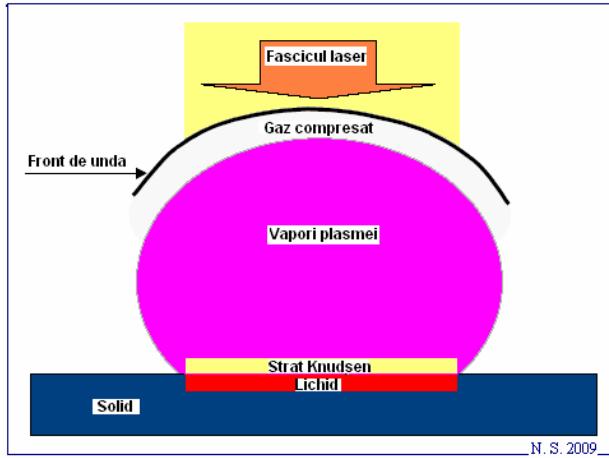


Fig. 3.1.1 Reprezentarea schematică a interacției pulsurilor scurte cu materia. Topirea suprafetei și formarea undei de soc [3.7]

Initial, interacția laser-materie poate crea în solid electroni excitati de către campul electric intens al radiatiei incidente. Aceasta conduce la ejectiona de electroni prin emisie termoionica sau fotoelectronica și în final la formarea unei plasme deasupra suprafetei la o scara de timp de picosecunde. În solide, electronii excitati suferă relaxari electron-fonon prin care energia este transferata retelei. Prin vibratii ale retelei, energia transferata este dissipata în volumul din zona iradiata sub forma de caldura. Conductia termica se produce la o scara de cateva zeci de ps care este cu putin mai mare decat timpul de relaxare electron-fonon.

Ca efect al incalzirii, materialul se va topi și evapora (Fig. 3.1.1). Particulele parasec lichidul în timpul evaporării și se stabilește un echilibru al distributiei de viteze într-o mică zonă plasata deasupra zonei de iradiere numita strat Knudsen [3.2]. În continuarea stratului Knudsen, norul de plasma expandează rapid comprimând gazul ambient vecin și generând o undă de soc. Lungimea stratului de plasma este mai mică decat diametrul spotului de iradiere laser. În general, viteza la marginea stratului Knudsen este determinată de starea de curgere spre exterior. Atunci când vaporizarea indusă laser se produce în vid se presupune ca ablatia este libera și viteza la marginea stratului Knudsen este egală cu viteza locală a sunetului.

Norul de plasma poate interacționa cu pulsul laser, ecranând suprafața probei de acțiunea ulterioară a acestuia. Plasma de temperatură înaltă poate încalzi suprafața probei prin acțiune radiativă.

Vaporizarea probei și expansiunea dinamica a plasmei se produc la o scăala de timp de ordinul ns [3.8- 3.10]. Alte procese de expulzare a materialului ca exfolierea sau ejectiona de picaturi au loc la o scăala de timp substanțial mai indelungată.

Ablatia termica sau fototermica descrie situația în care radiatia laser este convertită în energie de vibrație a retelei anterior ruperii legăturii materialului ejectat de la suprafață.

Ablatia termica difera de ablatia fotochimica [3.11] (sau electronică) în cazul careia excitările electronice induse laser conduc la ruperea legăturilor, înainte ca transferul de energie electronică la cel vibrational să se produca [3.12].

Ambele tipuri de ablatie produc expulzarea de material de dimensiune atomica. Celelalte două tipuri de ablatie, hidrodinamica și prin exfoliere, pot produce expulzarea de fragmente mari [3.13].

Ablatia laser se obține într-un interval de timp esalonat pe durata a mai multor ordini de marime. Ea incepe cu absorția electronică a radiatiei laser (10^{-15} s), continua cu ejectiona de particule (10^{-6} s) până la terminarea pulsului laser. Refinem că:

- Timpul caracteristic de ciocniri electron-electron este cuprins în $10^{-14} \leq \tau_{e-e} \leq 10^{-12}$ s;
- Timpii de relaxare electron-fonon de $10^{-12} \leq \tau_{e-ph} \leq 10^{-10}$ s, sunt mai mari datorită diferențelor de masă dintre ioni și electroni;

- Timpii de excitare electronica interbanda in dielectrici sunt mult mai lungi, de $(10^{-12} \leq \tau_{bv-bc} \leq 10^{-6})$ s;
- Excitarile electronice localizate asociate defectelor, impuritatilor sau suprafetei pot avea timpi de viata mult mai lungi decat 10^{-6} s.

Ori de cate ori intensitatea laser incidenta este inferioara pragului de ablatie nu observam o ejecție semnificativa de particule [3.14]. Totusi unii atomi sau ioni individuali pot fi înlăturati sau desorbiti de pe suprafața probei. Atunci cand un puls laser interactioneaza cu suprafața unei probe, excitațiile electronice induse laser pot fi semnificative, desi topirea si vaporizarea nu se produc. Initial, electronii energetici indusi sub acțiunea radiatiei laser nu se afla in echilibru cu materialul probei si nici cu gazul electronic insusi. Emisia de electroni poate avea loc la suprafața materialului ca rezultat al unei combinații intre efectele fotoelectric si termoionic [3.15]. In acest mod electronii de la suprafața castiga suficienta energie pentru a străpunge bariera de potential. Pentru electronii care nu parasesc suprafața probei are loc o competiție intre diferitele procese de relaxare (localizate si delocalizate) care in general includ ciocnirile cu fononii si plasmonii, defectele si impuritatatile, electronii si gurile.

Desorbția unor ioni sau atomi izolati poate avea loc daca procesele de relaxare locale domina [3.14]. De exemplu, energia laser absorbita de catre un sistem electronic poate fi transferata catre un singur tip de atomi, precum absorbanti sau defecte. Daca aceasta energie se redistribuie unui singur tip de absorbant, pentru un timp destul de lung (tipic cateva perioade de vibratie), legaturile chimice se rup si atomul sau ionul paraseste pozitia sa de echilibru [3.1].

Daca intensitatea laser creste in continuare, o fractiune importanta a regiunii iradiate laser este inlăturată. Cel mai simplu mecanism de ablatie este topirea si vaporizarea indusa laser cu disiparea de energie in volumul probei prin conductie de caldura. Pentru lungimi de unda in domeniul UV – NIR (infrarosu apropiat), stadiul initial al ablatiei este absorbtia energiei fotonului de catre electronii liberi sau legati din interiorul probei. Acesti electroni energetici (respectiv gurile pentru probele nemetalice) se ciocnesc cu reteaua de fononi si cedeaza energie acesteia prin mecanisme de relaxare delocalizate. Cand temperatura retelei depaseste punctul de topire al materialului probei, o distrugere ireversibila a suprafetei se produce in zona de iradiere laser.

Daca o energie suplimentara este livrata probei topite se initiaza o vaporizare semnificativa din aceasta zona. Pentru ca presiunea vaporilor este de obicei mult mai mare decat cea a mediului ambiant, se formeaza un nor de material evaporat care se propaga de la suprafața probei. Datorita faptului ca proprietatile termice precum temperaturile de topire si evaporare variaza cu ordine de marime, de la material la material, ablatia laser a aliajelor multielementale se poate produce fractionat. Masa ablată va avea atunci o compozitie diferita fata de cea a probei. Lungimea de unda, durata pulsului si modul de transport al substantei ablate pot determina ablatia laser fractionata.

Daca energia laser va mai creste, norul de substanta ablata in expansiune poate fi parțial ionizat [3.16]. Aceasta ionizare contribuie la reducerea eficienței ablatiei si la alte efecte importante pentru intensitatea laser moderata si mare. Un comportament asociat acestui caz este ecranarea sau absorbtia unei parti importante a pulsului laser de catre norul de plasma ionizat. Pentru ca electronii de emisie sunt generati in prima parte a procesului de ablatie, ei castiga energie de la pulsul laser prin ciocniri cu masa de vapori ionizati ce parasesc suprafața probei. Acesta este un exemplu de proces de absorbtie Bremsstrahlung invers. Ionizarea masei de vapori are loc cand energia cinetica a electronilor energetici depaseste potentialul de ionizare al atomilor evaporati din proba.

Forma tipica a norului de vapori este semisferica. El are o expansiune dinamica deasupra probei cu o viteza tipica de ordinul $(10^3 - 10^4)$ m/s, perpendicular pe suprafața [3.17, 3.18]. Temperaturile speciilor din plasma pot atinge valori de ordinul a 1000 eV in imediata apropiere a suprafetei, dar scad la cativa eV la limita plasmei [3.17]. Norul de plasma de deasupra suprafetei tintei se extinde si se ionizeaza intr-un interval de timp de ordinul nanosecundelor. In consecinta, absorbtia energiei laser de catre vaporii ionizati din plasma este neglijabila in cazul pulsurilor mai scurte de 1 ns. Efectele de ecranare sunt prezente in cazul ablatiei laser la puteri mari si moderate cu pulsuri laser cu durate intre (1-100) ns. Un nor de plasma slab ionizat absoarbe ~50% din energia unui puls laser cu o intensitate de 1 GW/cm^2 . Daca intensitatea creste, ecranarea va produce diminuirea si mai semnificativa a eficienței ablatiei laser. Este de asteptat ca atunci cand energia depozitata in proba depaseste cu mult caldura latenta de vaporizare a tuturor constituentilor din proba, proprietatile fiecarei componente individuale sa joace un rol relativ mic in inlătura de ansamblu a substantei.

Cu alte cuvinte toate componentelete pot fi vaporizate si ulterior evacuate. Prin cresterea intensitatii laser, impactul ionizarii si absorptia multifotonica se produc anterior formarii norului de vaporii, deoarece in imediata apropiere a suprafetei are loc excitarea unui numar mare de electroni ce conduce la formarea unei densitati de electroni localizati deasupra suprafetei. Pentru intensitatii laser foarte mari ($> \text{zeci de } \text{GW}/\text{cm}^2$), suprafata probei poate atinge o stare caracterizata termodinamic ca *punct critic*. In apropierea punctului critic, proba sufera o tranzitie rapida de la cea de lichid supraincalzit la un amestec de vaporii si picaturi de lichid ce sunt ejectati exploziv de la suprafata [3.19].

Din punctul de vedere al balantei energetice, tranzitia de faza solid-lichid este esentiala. Ea este urmata de vaporizare pana la atingerea temperaturii critice. Energia necesara transformarii masei de substanta din solid in vapor consuma o mare parte din energia laser absorbita. Ea este folosita in doua scopuri pentru compensarea caldurilor latente de topire si a celor de vaporizare care urmeaza.

Atunci cand suprafata probei depaseste temperatura critica, lichidul dens si vaporii se contopesc lin. In acest caz nu exista o delimitare sau contributie neta a caldurilor latente respective la procesul de tranzitie [3.19]. De aceea, ori de cate ori pe suprafata se atinge *temperatura critica* (ce depaseste in general de cateva ori punctul de vaporizare), aceeasi energie laser absorbita in proba converteste in vaporii si plasma o cantitate semnificativ mai mare de substanta [3.20]. Pentru intensitatii laser mari, fractiunea de sub spoutul laser (amprenta fasciculului) a volumului probei iradiate este incalzita peste temperatura de fierbere si devine metastabila [3.21-3.23]. In apropierea *starii critice* termodinamice, fluctuatia densitatii masice locale poate genera bule de vaporii in interiorul volumului de lichid supraincalzit. Rata nucleatiei omogene de vaporii se amplifica foarte rapid in vecinatatea temperaturii critice. Bulele cresc in volum daca raza lor este mai mare decat o anumita valoare critica caracteristica. Deindata ce in stratul de lichid supraincalzit sunt generate bulele mari, proba sufera o tranzitie catre un amestec de vaporii si picaturi de lichid. Expansiunea rapida cu mare presiune a bulelor in proba topita conduce la ejectia violenta de picaturi topite. Acest proces este cunoscut ca *ablatie exploziva* sau *explosie de faza*. Evaporarea moleculelor, atomilor, ionilor si propagarea undei de soc se produc intr-un interval de ordinul nanosecundelor. Pe de alta parte, evacuarea picaturilor are loc pe o durata de zeci de milisecunde. In acest regim de ablatie, craterele sapate in proba sunt de obicei substantiale mai adanci decat cele create de intensitatii incidente mai scuze.

Cand un puls laser focalizat de mare putere este aplicat intr-un gaz ambiant (Fig. 3.1.2) se poate forma o plasma intr-un interval de ordinul picosecundelor anterior aparitiei norului de vaporii din materialul probei [3.24, 3.25]. In acest prim stadiu se pot genera densitatii de electroni de $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (la o scara de timp de picoseconde). Aceste mari densitatii indica faptul ca electronii din aceasta plasma provin initial de la suprafata probei si nu din ionizarea directa a gazului sub actiunea radiatiei laser. Intr-o prima faza a iradiierii laser, electronii generati de la suprafata probei (prin emisie termoionica si fotoelectrica) se ciocnesc cu moleculele de gaz si absorb energia laser in principal prin procese Bremsstrahlung inverse.

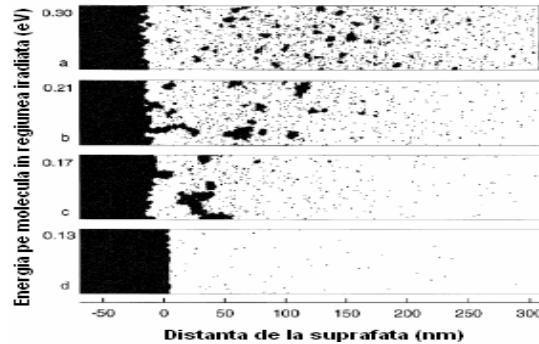


Fig. 3.1.2 Evolutia plasmei conform modelului de exfoliere

Acesti electroni energetici ionizeaza ulterior gazul care expandeaza rapid pe durata pulsului laser. El contribuie astfel la expansiunea plasmei de gaz ionizat. Aceasta prima plasma poate absorbi o cantitate semnificativa de energie din pulsul laser. Ca urmare, eficienta evacuarii materialului va scadea datorita cantitatii reduse de energie incidenta pe proba (Fig. 3.1.3). Aproximativ 50% din energia pulsului laser poate fi absorbita in aceasta prima etapa de formare a plasmei electronice.

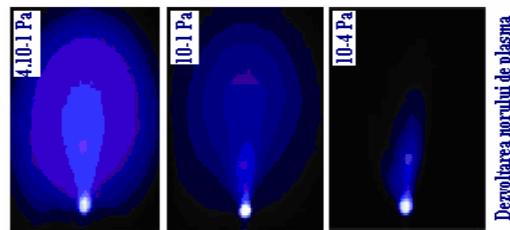


Fig.3.1.3 Imagini integrate in timp ale expansiunii plasmei laser in azot la diferite presiuni (stanga 4.10^{-1} Pa, centru 10^{-1} Pa, dreapta 10^{-4} Pa) [3.7]

In cazul pulsurilor laser cu durata de ordinul picosecundelor plasma electronica se formeaza intr-un timp de picoseconde si expandeaza imediat longitudinal.

Geometria conica a plasmei electronice este substantiaial diferita de cea a norului de plasma (care are o forma semisferica si este generata intr-un interval de nanosecunde). Deoarece plasma de electroni se formeaza in primele picoseconde de la inceputul interactiei radiatie laser cu tinta, aceasta va absorbi partea anterioara a energiei pulsului laser in cazul ablatiei in nanosecunde comparativ cu vaporii ionizati care absorb partea finala a pulsului laser. In acest regim de ablatie de mare intensitate eficienta va fi redusa ca efect al absorbtiei in plasma (in particular in cazul ablatiei laser cu pulsuri de picoseconde sau cateva nanosecunde).

Atunci cand intensitatea unui puls laser ultrascurt este suficient de mare (de ordinul TW/cm^2), se poate obtine o densitate foarte mare de excitari electronice in proba (densitatea de electroni corespunzatoare este $10^{22} cm^{-3}$) [3.26]. Ca rezultat, ionii individuali din volumul stratului iradiat pot fi plasati intr-o stare de "antilegatura". In acest caz proba poate suferi o tranzitie de la o stare de solid cu legaturi puternice intr-un gaz dens de ioni cu presiune mare care parasesc rapid suprafata probei (de exemplu prin repulsii Coulombiene). Un astfel de proces de ablatie este mai putin dependent de proprietatile termice care determina compozitia masei ablante cu pulsuri laser de nanosecunde.

Avand in vedere procesele fizice de interactie analizate dintre radiatia laser si materie in aceasta sectiune, se pot identifica patru clase mari de mecanisme de ablatie laser [3.27], dupa cum urmeaza:

- i. Ablatie termica,
- ii. Ablatie electronica,
- iii. Ablatie hidrodinamica si respectiv
- iv. Ablatie prin exfoliere

In functie de conditiile concrete de lucru, intr-un proces de ablatie laser, oricare dintre aceste mecanisme poate fi dominant si coexista cu celelalte mecanisme care pot aparea la o scara corespunzator mai redusa.

3.1.3 Obtinerea de straturi subtiri prin metode de depunere laser pulsata avansata

Metoda de depunere laser pulsata (PLD) este larg folosita in domeniul producerii de straturi subtiri, in particular din materiale si combinatii de materiale care nu pot fi procesate decat cu mari dificultatati prin alte metode [3.28]. Recent, au fost obtinute prin PLD acoperiri de mare calitate cu o mare varietate de proprietati speciale [3.29]. Principalul motiv al progresului PLD este acela ca materialele cu o componetă oricără de complicată se pot transfera pe un substrat fără schimbarea stoichiometriei (*ablatie congruenta*) [3.30, 3.31]. Se poate asigura controlul stoichiometriei materialului din tinta atât prin ablatie în vid cat și în gaze inerte sau reactive. Se pot de asemenea obține usor multistructuri iar grosimea straturilor poate fi controlată cu o precizie foarte bună.

Procesul de creștere al stratului subtire prin PLD se desfășoară în patru etape succeseive:

1. Actiunea radiatiei laser asupra tintei;

2. Dinamica materialului ablat – expansiunea plasmei;
3. Interactia materialului ablat cu un substrat aflat la o temperatura controlabila;
4. Nucleatia/condensarea si cresterea stratului pe suprafata colectorului.

Fiecare etapa este importanta pentru controlarea parametrilor acoperirilor, precum stoichiometria, densitatea, cristalinitatea, uniformitatea si rugozitatea.

In prima etapa, fascicul laser este focalizat pe suprafata tintei. Pentru o valoare suficient de mare a intensitatii laser incidente, toate elementele din tinta sunt rapid incalzite peste temperatura lor de evaporare. Aceasta valoare este definita ca *prag de ablatie*. Rata de ablatie este dependenta de fluanta laser incidenta pe tinta. Mecanismul de ablatie implica mai multe fenomene fizice, precum ciocniri, excitari electrice si termice, de exfoliere si hidrodinamice, descrise in detaliu in subcapitolul 3.1.1.

In timpul celei de a doua etape, materialul expulzat se deplaseaza catre substrat in concordanta cu legile dinamicii gazului si se depune pe suprafata colectorului. Un rol important in geometria depunerii si distributia grosimii acestea il au marimea si forma spotului, cat si energia speciilor continue in plasma si distanta de separare tinta-colector.

Daca expansiunea materiei ablante se considera adiabatica, lungimea plasmei este data de relatia:

$$L_p = A [(\gamma - 1) E_0]^{1/3\gamma} V^{(\gamma-1)/3\gamma} P^{-1/3\gamma} \quad (3.20)$$

unde: A este un factor geometric legat de forma spotului laser pe suprafata tintei,

γ raportul caldurilor specifici,

E_0 este energia laser,

P presiunea gazului si V volumul initial al plasmei ($V = v_0 \tau_l S$, v_0 este viteza initiala a speciilor, τ_l durata pulsului laser si S aria spotului)

Din relatia (3.20) se observa ca, daca geometria experimentului ramane nemodificata, E_0 si P sunt parametrii care controleaza lungimea plasmei L_p . Se evidențiaza doua comportari diferite dupa cum urmeaza: cresterea presiunii gazului conduce la scaderea L_p , in timp ce cresterea energiei laser induce procesul invers, crescand L_p .

Energia speciilor din plasma si distanta tinta-colector (d) sunt parametrii importanti care determina calitatea acoperirilor. Daca d nu este suficient de mare, atunci plasma este mult prea energetica si va produce o distributie mare de defecte chiar distrugerea („spalarea”) structurii depuse. Speciile din plasma care au suficiente energie se condenseaza pe suprafata substratului producand nucleatia si cresterea acoperirii. Acestea vor depinde de mai multi factori: densitatea de energie, gradul de ionizare, natura materialului condensat, temperatura si proprietatile fizico-chimice ale colectorului/substratului. Doi parametri foarte importanti pentru mecanismul de crestere sunt temperatura, T si suprasaturarea D_m , descrisi prin relatia:

$$D_m = kT \cdot \ln \left(\frac{R}{R_e} \right) \quad (3.21)$$

unde: k este constanta Boltzmann, R-rata de depunere, iar R_e este valoarea sa de echilibru la temperatura T_e de referinta.

Procesul de nucleatie depinde de energia de contact la interfata dintre cele trei faze prezente: substrat, materialul condensat si vaporii sai. Gradul de nucleatie depinde de fortele de adeziune si coezione implicate precum si rata de depunere si temperatura substratului. Unei nucleatii rapide ii este caracteristica o supersaturatie redusa. Aceasta creeaza insule de acoperire pe substrat care cresc secentual si se unesc (proces cunoscut sub numele de coalescenta). Cand suprasaturarea creste, nucleul critic se micsoreaza pana ce dimensiunea sa ajunge la diametrul atomic iar forma sa devine apropiata de cea a unui monostrat bidimensional, 2D. Pentru o valoare mai mare a suprasaturatiei in cazul unor substraturi improprii care nu sunt „update”, se produce nucleatie strat cu strat. Cristalinitatea acoperirilor depinde de mobilitatea atomilor. Initial, atomii difuzeaza pe cateva lungimi de difuzie in acoperire prin cateva straturi atomice ale acoperirii inainte de a-si stabili pozitia finala in stratul nou format. Temperatura suprafetei substratului are un rol determinant in abilitatea de difuzie a atomilor. Temperaturile inalte favorizeaza cresterea rapida a cristalelor in timp ce temperaturile scazute sau suprasaturarea crescuta pot perturba cresterea cristalelor datorita speciilor prea energetice rezultand intr-o dezordonare crescuta sau in structuri amorse.

Metev si Veiko [3.78] sugereaza ca grosimea medie la care stratul subtire si discontinuu se transforma in continuu este data de relatia:

$$D = \left(\frac{A}{3R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{1}{T} \right) \quad (3.22)$$

unde: R este rata de depunere (raportata la suprasaturatie), T este temperatura substratului, A este constanta de material.

In PLD, datorita duratei pulsurilor de ordinul (μ s, ns sau fs) si a unei imprastieri temporal reduse a materialului ablat (≤ 10 ms) cat si a frecventei mari de repetitie a pulsurilor, se pot atinge rate mari de depunere. In consecinta, o nucleatie strat cu strat va favoriza producerea de acoperiri foarte subtiri si netede.

Datorita posibilitati variatii independente a unui numar mare de parametri, PLD este o tehnica versatila de obtinere a straturilor subtiri cu o mare diversitate de caracteristici morfologice si structurale [3.31 – 3.38]. Toti parametrii pot fi controlati si variati in vederea identificarii regimului optim de obtinere a strukturilor si a straturilor subtiri. Principalii parametri de depunere sunt intr-o ordine formală: lungimea de unda, fluenta, frecventa laserului, durata pulsului, energia, prepararea tintei, distanta tinta-colector, temperatura substratului, aria spotului laser, geometria de depunere, natura si presiunea gazului ambiant in camera de depunere. Atunci cand materialul ablat reacționeaza cu gazul ambiant, compozitia stratului subtire depus poate fi diferita de cea a tintei. Acest caz este cunoscut in literatura de specialitate ca depunere laser pulsata reactiva (RPLD).

Cresterea straturilor subtiri prin PLD/RPLD are numeroase avantaje fata de alte metode:

- i) sursa de iradiere laser este exteriora incintei de depunere oferind un mai mare grad de flexibilitate in folosirea materialului, in geometria aranjamentului si ajustarea parametrilor de depunere;
- ii) marea majoritate a materialelor solide pot fi abluate laser;
- iii) datorita functionarii in pulsuri a laserului, rata de crestere a stratului se poate controla cu un grad mare de precizie (de cateva fractiuni de Å);
- iv) cantitatea de material ablat din tinta este localizata numai in volumul plasmei generate sub actiunea pulsului laser;
- v) in conditii optime de depunere stoichiometria stratului depus coincide cu cea a tintei, chiar si pentru materiale foarte complexe si cu un grad mare de instabilitate;
- vi) energia ridicata a speciilor abluate are ca efect obtinerea unor straturi aderente, si
- vii) se pot obtine specii cu stari electronice diferite de cele de echilibru si faze noi sau metastabile ale materialului.

Cei mai importanți parametri in PLD sunt:

- i) procesul de ablatie este caracterizat de un prag de fluenta sau prag de ablatie,
- ii) pragul de ablatie depinde de compozitia si structura materialului din tinta si de amploarea absorbtiei la lungimea de unda laser incidenta,
- iii) absorbtia radiației laser induce o crestere foarte mare a temperaturii intr-un timp foarte scurt.

3.2 Prepararea tintelor pentru depunerile PLD

In cazul PLD, materialul de baza care se depune in strat subtire pe un colector, trebuie sa se gaseasca in stare solidă si compactă sub forma unei pastile cu diametru si grosime convenabile denumita tinta. Geometria tip disc a tintei este determinata de necesitatea rotirii ei in timpul iradierii laser multipuls pentru evitarea perforarii. Astfel, in urma ablatiei cu pulsuri consecutive, pe tinta se formeaza un crater de forma unei coroane circulare [3.38, 3.39]. Pentru a elibera acest efect nedorit, tinta se translateaza odata cu rotirea. In acest fel se asigura folosirea eficienta si integrala a intregii suprafate a tintei prin ablatia de fiecare data dintr-o zona (“proaspata”) neiradiata sau deja relaxata. Astfel se reduce substantiaal posibilitatea descompunerii materialului din tinta ca efect al incalzirii prin iradieri multiple.

In studiile noastre am acordat o atentie deosebita prepararii tintelor. Calitatea si proprietatile acoperirilor sunt dependente de caracteristicile tintei. O tinta compactă si dura cu suprafata netedă va produce acoperiri cu morfologie de calitate prin reducerea considerabila a numarului de picaturi si defecte dar si o scadere a ratei de ablatie cu un consum redus de material din tinta. O alta precautie care trebuie adoptata in prepararea tintelor este conservarea stoichiometriei compusilor inglobati.

In functie de natura materialului, tintele se pot prezenta in volum sub forma de cristal obtinut prin crestere sau sinterizare sau sub forma de pulbere presata si/sau sinterizata.

O tinta poate fi obtinuta prin mixarea mai multor materiale cu compozitii diferite.

Procedeul de obtinere a tintelor din pulberi are in general cateva etape:

- Etapa 1 *Mixarea pulberilor*

Obtinerea pulberilor pentru tinte cu mai multe componente:

Pasul 1. Se calculeaza cantitatile de pulberi necesare pentru obtinerea amestecurilor sau dopajelor in proportia dorita si numarul de tinte necesare.

Pasul 2. Se cantaresc masele compusilor din amestec in proportiile determinate in pasul 1.

Pasul 3. Se amesteca pulberile si se mojareaza timp indelungat pentru omogenizare.

- Etapa 2 *Presarea pulberilor*

Pentru obtinerea unei tinte compacte din pulbere cu un diametru dorit se foloseste o matrita speciala confectionata din materiale cu suprafete prelucrate si tratate. Se asigura astfel rezistenta la presiuni ridicate si evitarea aderarii pulberilor la pereti ca efect al presarii.

In functie de material si de tipul matritei, pulberile sunt presate cu ajutorul unei prese hidraulice la presiuni in domeniul (2-50) MPa.

In urma presarii se obtine o pastila cu diametrul matritei si o grosime (3-5mm) care depinde de cantitatea de material folosit. Stabilitatea si duritatea pastilei astfel obtinute sunt reduse si de aceea este necesara aplicarea unui tratament termic sau sinterizare.

In lucrare am efectuat presarea probelor utilizand doua matrite cu diametre de *13 mm si respectiv 20mm, model Specac (20 tone, de la www.specac.com)*, utilizand o presa model *WK10 (16 tone)* de la PWA-GmbH Linz, Austria (www.bernardo.at).

- Etapa 3 *Sinterizarea*

Pentru obtinerea unor tinte cat mai compacte si dure se aplica un tratament termic la temperaturi ridicate. Acesta este uneori limitat de temperatura de descompunere a diversilor compusi din tinta si de temperaturile de tranzitie in diferite faze ale acestor materiale.

Uneori tintele necesita sinterizarea in atmosfera speciale. In functie de compus, pentru evitarea descompunerii materialelor se asigura compensarea cu O₂ si N₂. Se pot introduce gaze inerte (He, Ar) in vederea evitarii reactiilor cu atmosfera ambientala. Pentru aceasta se folosete o adaptare speciala la cuptor numita *retorta*, care permite protejarea componentelor acestuia si etansarea probelor fata de mediul ambiant extern.

Procesul de sinterizare s-a realizat cu un cuptor model *Carbolite CWF 1100*. Acest cuptor permite incalzirea si racirea cu o pantă de temperatura constanta si controlata pentru evitarea producerii de socuri termice ce pot conduce la sfaramarea sau craparea tintei.

3.3 Montaje si conditii experimentale de depunere ale filmelor si structurilor de ZnO, ZrC, Ce-ZrO₂:HA si ITO-ZnO

Depunerea Laser Pulsata (PLD) Metoda PLD este larg folosita in domeniul producerii de straturi subtiri in particular in cazul materialelor si combinatiilor de materiale care nu pot fi produse decat cu mari dificultati prin alte metode. De aceea PLD a fost aplicata pentru obtinerea unei game largi de materiale: biomateriale [3.3, 3.32, 3.49, 3.50, 3.54, 3.72], oxizi [3.39-3.44, 3.53, 3.55, 3.67], calcogenide [3.33, 3.34, 3.52], carburi [3.46, 3.47, 3.51], nitruri [3.36, 3.45], supraconductori, [3.37, 3.48], materiale magnetice[3.77, 3.79, 3.80] etc.

Datorita posibilitatii de variere a unui numar mare de parametri independenti, PLD este o tehnica versatila de obtinere a straturilor subtiri cu o mare diversitate de caracteristici morfologice si structurale. Se pot obtine usor multistructuri iar grosimea straturilor se poate controla cu o precizie foarte buna de ordinul Å.

Procesul si montajul general folosit in experimentele noastre PLD (vezi Fig. 3.3.1) pot fi descrise dupa cum urmeaza. Pentru generarea pulsurilor laser de mare stralucire s-au utilizat doua surse laser cu excimer, KrF*: prima de productie ex sovietica, serie 1977, tip M 1071 ($\lambda = 248$ nm, $E < 150$ mJ, $\tau_{FWHM} \geq 7$ ns si $v < 20$ Hz) iar a doua, achizitionata in 2007 de la Lambda Physics Coherent, model COMPexPro 205 ($\lambda = 248$ nm, $E < 750$ mJ, $\tau_{FWHM} \approx 25$ ns si $v < 50$ Hz). Ele aparțin celor doua generatii care s-au succedat si au fost utilizate in experimentele desfasurate in laboratorul nostru pentru depuneri si alte procesari laser raportate in aceasta teza. Fascicul laser pulsat patrunde dupa focalizare cu o lentila de MgF₂, printr-o fereastra de quart in camera de reactie.

Energia pulsului laser se poate regla în domeniul (50-750) mJ și este monitorizată cu un sistem Coherent format din cap de masură Model J45LP-MUV9 și un analizor de energie Model Coherent EM 1000. Duratele pulsurilor laser au fost măsurate cu ajutorul unui detector pe Si DET210 de la THORLABS și vizualizate cu un osciloscop Tektronix 350D. Formele temporale ale celor două pulsuri laser folosite în experimentele prezentate în continuare sunt date în Fig. 3.3.2. Pulsul din prima generație prezintă un front de creștere de aproximativ 5 ns și o durată a pulsului de semiampletime de $\tau_{FWHM} \approx 7$ ns, iar cel de-al doilea un front de creștere de cca 5 ns și $\tau_{FWHM} \approx 25$ ns.

Fig. 3.3.1 Montajul general PLD folosit în cercetările experimentale raportate în această teză

Lentila cilindrică de MgF₂ depusă antireflex, având distanța focală de 300 mm și situată în exteriorul camerei de depunere, focalizează fasciculul laser pe suprafața tintei. Unghiul de incidentă al fasciculului laser pe suprafața tintei a fost de 45°. Anterior introducerii în camera de depunere, substraturile au fost curătate cu acetona și alcool etilic într-o baie cu ultrasunete model Transsonic T310 (sau model nou *Elmasonic X-tra SHD 30H*). Procesele de încalzire și racire a substratului sunt controlate cu o pantă constantă cu ajutorul unui dispozitiv de control al temperaturii model Eurotherm 2146 (sau noul model *EHP-20 alimentat de un driver model DCS-PWR-1-w de la Excel Instruments, Mumbai, India*). Pentru a elmina posibilitatea oricarei contaminări și a garanția astfel puritatea gazului în timpul procesului de depunere, camera de reacție este vidată până la o presiune reziduală de 10⁻⁴ Pa, cu un sistem de pompaj de vid înalt, format din pompa de vid preliminar model Alcatel SD2033 și pompa turbo-moleculară model Alcatel ATP400. Presiunea dinamică a gazului ambient/reactiv a fost menținută constantă pe durata depunerii folosind un debitmetru adecvat de monitorizare a curgerii gazelor MKS 50 (sau MKS 5000) în conexiune cu un controller PR4000 de la MKS.

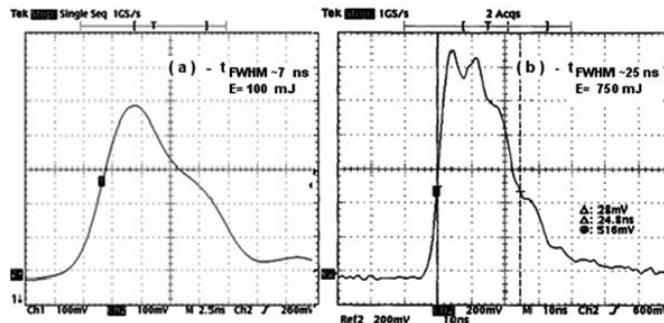


Fig. 3.3.2 Forma temporală a pulsului laser folosit în experimentele PLD raportate în această teză, (a) prima generație, modelul M1071 și (b) a două generație (2007), model LambdaPhysics COMPexPRO 205

Anterior introducerii în camera, tinte sunt curătate prin metode chimice. Pentru eliminarea totală a contaminării reziduale, anterior aplicării trenului de pulsuri pentru obținerea stratului depus, se aplică 1000 de pulsuri consecutive de curătare și decontaminare superficială a tintei. Pe durata aplicării lor între tinta și colector s-a interpus un ecran separator pe care se condensează substanța superficială ablată în care este concentrată cea mai mare parte a impurităților.

Așa cum se observă din schema instalației, într-un proces de depunere pot fi ablate mai multe tinte din același material sau, în cazul multistructurilor, din materiale diferite. În acest scop, instalația este prevăzută cu sistem de tip carusel de concepție originală, capabil să susțina până la sase tinte simultan. Aceasta optimizează instalației permite evitarea expunerii substratelor și acoperirilor la mediul ambient pe întreaga durată a experimentului de creștere a multistructurilor. Altfel, deschiderea repetată a camerei ar putea genera modificări nedorite ale materialului deja depus, prin reacții cu oxigenul, azotul sau prin adsorbția altor tipuri de molecule pe suprafața filmului sau tintei.

PLD, RPLD si PLD-C

Ca tehnici de obtinere a nanostructurilor se pot folosi trei variante ale metodei de depunere laser pulsata, in functie de abilitatea si caracteristicile lor particulare de a procesa nanostructuri cu o gama larga de proprietati mecanice, magnetice si conductoare. Acestea sunt: (i) (PLD/RPLD) depunerea laser pulsata combinatoriala cu ablatie consecutiva din doua sau mai multe tinte, cu un singur fascicul si (ii) (PLD-CC) depunerea laser pulsata combinatoriala cu ablatie simultana din doua tinte folosind doua fascicule (obtinute prin divizare).

In scopul tunelarii continue a compozitiilor filmelor am recurs la conceptul combinatorial de depunere aplicat in cazul PLD/RPLD [3.56, 3.57]. Mentionam ca aceste tehnici de depunere permit realizarea de nanostructuri cu noi caracteristici ce nu pot fi obtinute eficient in conditii normale sau prin alte metode clasice.

Din informatiile disponibile rezulta ca suntem singurul colectiv din Romania care foloseste in prezent metodele de depunere PLD combinatoriale.

Unul dintre motivele necesitatii sintetizarii si analizei combinatoriale consta in faptul ca tehnica si conditiile de obtinere au un efect important asupra proprietatilor si compozitiei materialului [3.58]. Doua dintre metodele folosite in sinteza TCO sunt PLD si sputtering. PLD-C implica energii mari (pulsuri cu putere in domeniul MW) pentru dislocarea atomilor din tinte. Energia mare a pulsului ejecteaza atomii din tinta indiferent de specia si masa lor atomica, rezultand filme cu stoichiometrie similara tintei [3.59].

Conceptia de combinatorial in cazul materialelor este o paradigma a metodologiei cercetarii care reușeste o creștere impresionanta a eficienței cu care sunt descoperiti si imbunatatiti noi compusi. Intr-un singur experiment pot fi sintetizate cateva mii de compozitii diferite si studiate pentru obtinerea proprietatilor fizice dorite [3.60]. In ultimele doua decenii, chimia combinatoriala de inalta productivitate a reusit ca prin baleiera continua a produsilor sa descopere noi medicamente si biomolecule care au revolutionat deja industriile farmaceutica si cea a aplicatiilor ADN-ului [3.61].

Tehnica combinatoriala isi gaseste si alte aplicatii in domenii diverse, cum sunt cele ale semiconductorilor, catalizatorilor si polimerilor.

Cel mai complet mod de a studia sistemele noi binare si ternare consta in completarea foarte anevoieasa a diagramelor de faza.

Stabilirea relatiei structura-compozitie-proprietati in sistemele ternare obtinute prin utilizarea metodei clasice de sinteza si caracterizare individuala a fiecarui compus, prin modificari graduale ale compozitiei, necesita mult timp si un numar foarte mare de experimente.

Studierea sistematica prin metoda secentuala conventionala de testare a imensului spatiu al fazelor posibile pentru sistemele necunoscute, trebuie inlocuita cu metode mult mai eficiente ca durata si costuri.

Tehnica combinatoriala PLD-C constituie o incercare de raspuns la aceasta provocare prin realizarea simultana a unui numar mare de experimente.

Aplicarea PLD-C in cazul materialelor functionalizate si a celor cu aplicatii in electronica este cel mai bine implementata sub forma bibliotecilor combinatoriale pe filme subtiri. Pe un substrat de numai 1cm^2 pot fi integrate mii de compozitii diferite, sintetizate si baleate pentru obtinerea proprietatilor fizice dorite. Validitatea si utilitatea acestui concept au fost demonstate prin descoperirea unui numar mare de materiale cu proprietati mult imbunatatite [3.62-3.65].

Geometria, continutul si alcătuirea montajului de depunere pot sa difere in functie de aplicatie prin tehnica implicata sau prin utilizarea mastilor de selectare si de alocare a campurilor de depunere. Acestea sunt determinate de modelul mastii si de rotatia sa in jurul unei axe C4 pentru a asigura o depunere spatial-selectiva (vezi Fig.3.3.3).

Utilizand o serie de masti se pot depune diferite combinatii de multistraturi de materiale intr-o anumita pozitie prestabilita, de pe cip obtinandu-se astfel harti si biblioteci. Dupa depunere, filmul obtinut este analizat direct ori supus mai intai unui tratament termic de formare a fazelor si de recristalizare, atunci cand filmul este realizat din multistraturi de precursori neamestecati.

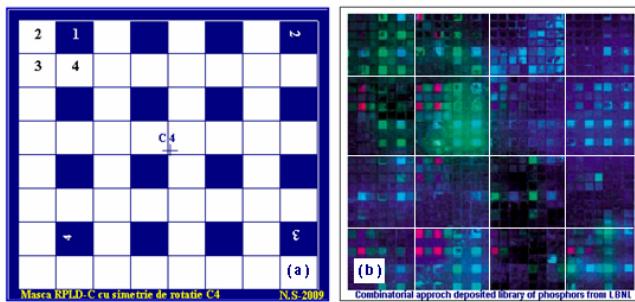


Fig. 3.3.3 Model de masca cu acoperire in patru pasi cu axa de simetrie la rotatia de tip C4(a) si depunerea similara tip librarie de compusi fosforici pe o masca cu ordin superior de multiplicare(LBNL) (b)

PLD-C dispune de cateva avantaje in raport cu alte tehnici pentru a fi utilizata in producerea acestor filme biblioteci. Ablatia laser a materialelor din tinte groase constituie un proces de neechilibru care asigura un transfer controlat si stoichiometric al materialului pe substrat. Acest aspect este in particular esential pentru oxizii metalici (TCO) unde adesea materialele de interes constau din componente multiple cu presiuni diferite de vaporii.

Depunerile pot fi realizate in vid inalt sau in medii gazoase reactive la presiuni reduse. Timpul de obtinere a unui film este relativ redus (la frecvenete de repetitie 1-50Hz) iar grosimea filmului poate fi controlata prin monitorizarea numarului de pulsuri, la nivelul unui strat atomic. Prin abordarea unei tehnici de depunere PLD/RPLD-C strat cu strat, putem proiecta si realizsa sisteme de materiale noi care nu exista in mod uzuial. O cerinta a tehnicii de producere a filmelor biblioteci combinatoriale este necesitatea aplicarii depunerilor dintr-un numar ridicat de materiale intr-o singura secenta. In PLD-C tinte nu necesita conditii speciale (de exemplu punerea sub tensiune, bias). Prin utilizarea unui carusel multiltinta este facilitata depunerea secventiala a diverselor materiale intr-un singur ciclu.

Conceptul combinatorial de procesare si analiza a materialelor devine astfel tot mai important cu implicarea frecenta a sistemelor ternare si quaternare. In conjunctie cu complexitatea materialului, alte variabile precum regenerarea in timp analizelor adauga noi dimensiuni spatiului fazelor in diagramele de faza. Acolo unde este necesara investigarea *in situ* a mai multor varietati ori gradieni, depunerile trebuie sa permita testarea catorva ipoteze prin analizarea unei probe create prin sinteza combinatoriala. Acest lucru este posibil prin utilizarea de tinte multiple si a unei metode de analiza *in situ*, precum spetrofotometria in timp real (near-real-time spectrophotometry) care sa controleze formarea compositiilor ternare si quaternare dorite (de exemplu: filme TCO inalt conductive).

Fundamental, instalatia de depunere este aceeasi cu cea pentru experimentele PLD/RPLD clasice (din Fig.3.3.1). Se fac insa adaptari cu optica suplimentara pentru geometriile particulare din interiorul camerei de reactie, cerute de dispunerea tintelor, a substraturilor si de divizarea fasciculului laser (Fig. 3.3.4 abc). Pentru ablatie am utilizat sursa laser cu excimeri KrF* ($\lambda = 248$ nm si $\tau_{FWHM} \approx 25$ ns), operand la frecvenete de repetitie de pana la 50Hz si energii pe puls de pana la 750 mJ.

Sistemul de vid, cel de introducere a gazelor reactive, procesele de incalzire/racire a substraturilor sunt alcătuite si actioneaza in aceeasi maniera ca si in cazul variantei de PLD/RPLD clasic, descrisa anterior. In timpul depunerii tinta este rotita si/sau translata similar montajului clasic. S-au mentinut si posibilitatile de incalzire si translate a substratului.

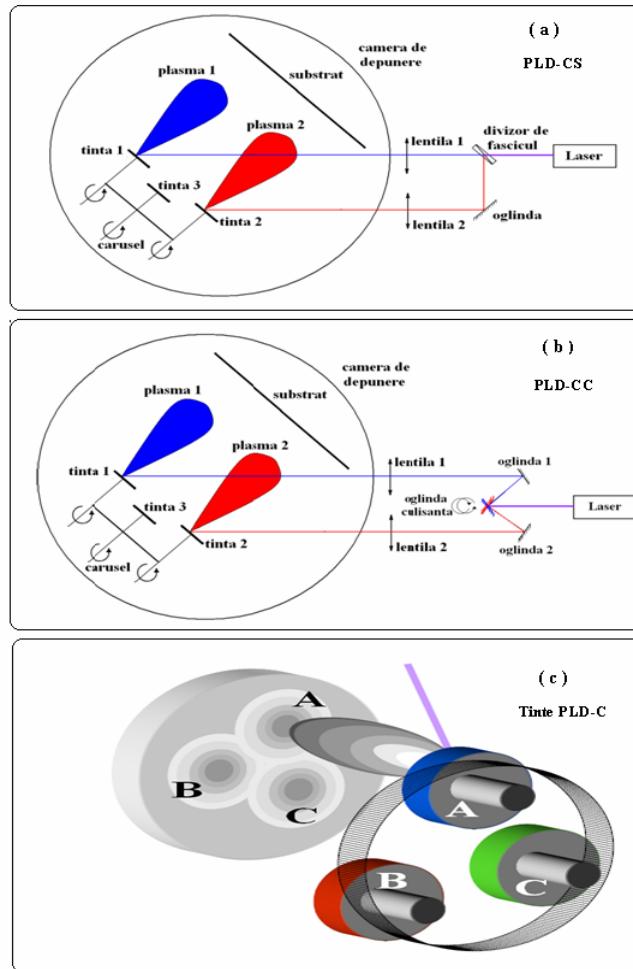


Fig. 3.3.4 Alcatuirea montajului PLD-C: (a) PLD-CS, (b) PLD-CC si (c) disponerea tintelor in PLD-C

In varianta PLD-CS (Fig. 3.3.4a) fasciculul este impartit cu un divisor (in proportii ajustabile) si condus pe cele doua trasee optice pentru atingerea fluentelor necesare fiecarui tip de tinta ablata.

In cazul depunerii laser pulsante combinatoriale cu ablatie consecutiva din doua sau mai multe tinte, cu un singur fascicul (PLD-CC, vezi Fig. 3.3.4 b), diferente fata de montajul clasic este ca fasciculul laser va abla consecutiv un anumit numar de pulsuri (echivalentul catorva monostraturi atomice) din mai multe tinte (Fig.3.3.4c). In acest caz tinte sunt pozitionate diferit fata de montajul PLD clasic (Fig.3.3.1), fasciculul laser fiind incident pe tintele decalate lateral (Fig.3.3.4 cazul a, b si c). Deplasarea fasciculului laser in cazul PLD-CC se face cu ajutorul unui sistem de oglinzi (doua fixe si una culisanta, comandata de calculator, Fig.3.3.4 b) si doua lentile de focalizare pe tinta a radiatiei laser (cate una pentru fiecare traseu optic). Astfel se pot obtine probe cu gradienti de concentratie de elemente care depind de punctul xy al planului substratului de depunere. In acest caz in locuri diferite proba va avea proprietati si stoichiometrii variabile.

Versatilitatea acestei metode permite realizarea de probe-biblioteci cu gradienti de concentratie si grosimi controlate care vor prezenta proprietati fizico-chimice si mecanice dependente de punct, atat in planul Oxy tangent filmului, cat si perpendicular pe acesta, Oz.

3.3.1 Conditii experimentale de obtinere a filmelor subtiri de ZnO

3.3.1A Conditii de obtinere a filmelor subtiri de ZnO, simple, dopate si/sau acoperite cu nanoclusteri metalici

Filmele ZnO au fost depuse prin PLD pe substraturi de SiO₂ (001) prin utilizarea sursei laser cu excimeri KrF* ($\lambda = 248$ nm, $\tau_{FWHM} \approx 7$ ns), operata la o frecventa de repetitie de 2 Hz. Fluenta laser incidenta pe tinta a fost fixata la 2,8 J/cm². Distația de separare tinta-substrat a fost aleasa de 5 cm. In prealabil camera a fost evacuata pana la o presiune reziduala de 10^{-4} Pa. Pentru evitarea perforarii tintei si obtinerea unui strat uniform, tinta a fost atat translata (de-a lungul celor doua axe ortogonale) cat si rotita la o frecventa de 0,04-1 Hz pe durata iradierii multipuls. Pentru depunerea unui film am aplicat un numar de 30-50.000 de pulsuri laser consecutive intr-o atmosfera reactiva de 13 Pa O₂. Tintele de ZnO au fost atat nedopate, cat si dopate cu Au. Ele au fost preparate din pulberi de ZnO (si Au 0,5%, pentru dopaj) cu puritate de 99,9%, prin presare la 20 MPa in pastile cu diametrul de 13 mm si grosime de 3 mm. Pastilele au fost apoi sinterizate in aer la 1100° C pentru 8 ore. Anterior depunerii, toate substraturile au fost curatate atent cu alcool pentru 5 min intr-o baie ultrasonica. Conform experientei anterioare, s-au aplicat in prealabil 1000 pulsuri de curatire interpunand un obturator (shutter) intre tinta si substrat. S-au putut astfel indeparta contaminanti si impuritatilor reziduale de pe suprafata. Am depus numeroase probe, in conditii variate in scopul determinarii parametrilor de depunere pentru optimizarea filmelor obtinute, adevarate constructiei unui senzor de gaze nanostructurat stabil si sensibil la gazele de interes.

Tabel 3.3.1 Conditii de depunere a straturilor subtiri de ZnO nedopate, dopate si acoperite cu clusteri de metale nobile.

| Proba | Tinta | Substrat | Temperatura [°C] | Presiune gaz [Pa] | Fluenta [J/cm ²] | Distația tinta-colector [cm] | Nr. de pulsuri |
|-------|------------|------------------------|--------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|
| ZO1 | ZnO | SiO ₂ (001) | RT | 13 O ₂ | 2.8 | 5 | 30 000 |
| ZO2 | ZnO | SiO ₂ (001) | 150 | 13 O ₂ | 2.8 | 5 | 30 000 |
| ZO3 | ZnO | SiO ₂ (001) | 350 | 13 O ₂ | 2.8 | 5 | 30 000 |
| ZO4 | ZnO | SiO ₂ (001) | 500 | 13 O ₂ | 2.8 | 5 | 30 000 |
| ZO5 | ZnO:0.5%Au | SiO ₂ (001) | RT | 13 O ₂ | 2.8 | 5 | 30 000 |
| ZO6 | ZnO:0.5%Au | SiO ₂ (001) | 150 | 13 O ₂ | 2.8 | 5 | 30 000 |
| ZO7 | ZnO:0.5%Au | SiO ₂ (001) | 350 | 13 O ₂ | 2.8 | 5 | 30 000 |
| ZO8 | ZnO/Au | SiO ₂ (001) | RT/ RT | 13O ₂ / vid | 2.8 | 5 | 30 000 +100 |
| ZO9 | ZnO/Au | SiO ₂ (001) | 150 / RT | 13O ₂ / vid | 2.8 | 5 | 30 000 +100 |
| ZO10 | ZnO/Au | SiO ₂ (001) | 350 / RT | 13O ₂ / vid | 2.8 | 5 | 30 000 +100 |

Filmele de ZnO au fost sintetizate in flux dinamic de oxigen la o presiune de 13 Pa (vezi Tabelul 3.3.1), monitorizata continuu cu un debitmetru de tip MKS 50. In al doilea pas al procesului PLD, care a avut loc la temperatura camerei, filmele de ZnO au fost acoperite cu nanoclusteri de Au dintr-o tinta de Au prin rotirea caruselului, fara a deschide camera sau fara alte operatiuni suplimentare.

Pentru studiile noastre am selectat trei tipuri de structuri, (Tabelul 3.3.2). Primul set, notat in continuare cu A, a fost depus din ZnO pur la temperatura camerei (RT), setul B la o temperatura a substratului de 350° C, de asemenea, din ZnO pur, iar setul C s-a obinut prin depunerea la RT din

tinta de ZnO dopat cu Au (0,5 wt %). Structurile de tip A2 si B2 au fost ulterior acoperite parțial cu nanoclusteri de Au prin aplicarea suplimentara a cetei 100 de pulsuri laser consecutive (Probele A2, B2).

Condițiile de depunere pentru filmele studiate sunt rezumate în Tabelul 3.3.2.

Tabelul 3.3.2 Condițiile PLD de obținere a structurilor de ZnO simplu, dopat și acoperit cu clusteri de aur.

| Proba | Tinta | Temperatura °C | Nr. pulsuri ZnO | Nr. pulsuri Au | Variatia raspuns fotodioda |
|-------|---------------|----------------|-----------------|----------------|----------------------------|
| A1 | ZnO | RT | 30 000 | - | 9% |
| A2 | ZnO/Au | RT/RT | 30 000 | 100 | 26% |
| B1 | ZnO | 350 | 30 000 | - | 9% |
| B2 | ZnO/Au | 350/RT | 30 000 | 100 | 18% |
| C | ZnO:Au (0.5%) | RT | 30 000 | | 13% |

Inainte de analizele optice și de testare a sensibilității la gaz, a fost determinată grosimea probelor de ZnO simple și acoperite cu nanoclusteri de Au cu un profilometru Mitutoyo. Pentru asigurarea unei bune statistici s-au depus cete 5 probe din fiecare tip (pentru fiecare temperatură și dopaj).

3.3.1B Straturi nanometrice optimizate de ZnO depuse prin PLD pentru acoperirea structurii interferometrice Mach-Zehnder

Pentru controlul grosimii stratului sensibil depus pe bratul activ al interferometrului M-Z am recurs la depunerea unor probe de ZnO în scopul determinării ratei de depunere pentru etalonarea grosimii.

Depunerile PLD s-au realizat în condiții similare celor optimizate anterior (vezi Tabelele 3.3.1-3.3.3). Ca material s-a ales ZnO simplu din care s-au obținut tinte preasate la 5 MPa și sinterizate la 1100°C timp de 6 h. Pentru acoperirea interferometrelor MZ, experimentele s-au desfășurat în atmosferă de oxigen de 13 Pa la temperatura camerei, RT. Fluenta laser a fost de 4,5 J/cm², distanța de separare tinta-colector de 5 cm, iar ca substrat s-au folosit lamele de sticlă cu grosimea de 150 µm. Astfel s-au depus două filme cu grosimi diferite ZnO 1000 pentru care s-au aplicat 1000 de pulsuri și ZnO 10 000 pentru care s-au aplicat 10 000 de pulsuri.

Tabelul 3.3.3 Condițiile PLD de depunere a structurilor de ZnO simplu pentru etalonare și acoperirea interferometrului Mach-Zehnder

| Proba | Tinta | Distanța tinta-colector [cm] | Temperatura [°C] | Presiune [Pa] | Fluenta [J/cm ²] | Nr. pulsuri |
|-----------|-------|------------------------------|------------------|---------------|------------------------------|-------------|
| Zn1000 | ZnO | 5 | RT | 13 | 4.5 | 1 000 |
| Zn 10 000 | ZnO | | | | | 10 000 |

Inainte de acoperirea interferometrelor MZ s-a efectuat o etalonare. Pentru evaluarea grosimii și a ratei de depunere am utilizat două tehnici de măsură: reflexia de raze X (X-ray Reflectometry, XRR) și prelucrarea datelor furnizate de spectrele optice de transmisie pe baza Modelului Swanepoel [3.66]

3.3.2 Condițiile de depunere a filmelor de ZrC

Depunerile de ZrC au fost realizate cu un sistem PLD prin utilizarea sursei laser pulsate cu excimer de tip LambdaPhysics, COMPex PRO 205 cu KrF* ($\lambda = 248$ nm, $\tau = 25$ ns). Principaliii parametri laser utilizati au fost o fluentă de 8 J/cm² și o rată de repetiție a pulsurilor laser de 40 Hz, semnificativ mai mare decât cea de 5-10 Hz utilizată în cercetările anterioare [3.68-3.70].

Filmele au fost depuse timp de 20 minute dintr-o tinta policristalina de ZrC (Plasmaterials, Inc.) pe substraturi de Si (100) furnizate de MEMC Electronic Materials, Inc. Ele au fost curătate

initial in acetona, apoi etanol, clatite cu apa deionizata si in final suflate cu azot uscat de inalta puritate.

Temperatura nominala a substratului a fost de $300 \pm 30^\circ\text{C}$. Unele depuneri au fost efectuate la un vid rezidual de $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, altele in atmosfera de $2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$ Pa CH₄ de inalta puritate (vezi Tabelul 3.3.4). Dupa depunere, filmele au fost racite cu o rata de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pana la temperatura camerei, in aceeasi atmosfera (vid sau CH₄) ca in timpul depunerii.

Tabelul 3.3.4 Conditiiile experimentale de obtinere prin PLD a structurilor de ZrC

| Proba | Tinta | Substrat | Gaz ambiant(Pa) | Temperatura (°C) | Distanța (cm) | Fluenta (J/cm ²) | Nr. pulsuri 20min@40Hz |
|-------|-------|----------------------------|-----------------------------------|------------------|---------------|------------------------------|------------------------|
| ZC1 | ZrC | Si(100) p ⁺⁺ | $2 \cdot 10^{-4}$ vid | 300 | 4 | 8 | 48.000 |
| ZC2 | | | $2 \cdot 10^{-3}$ CH ₄ | | | | |
| ZC3 | | | $2 \cdot 10^{-2}$ CH ₄ | | | | |

3.3.3 Conditii de depunere ale filmelor de HA dopata cu ZrO₂ stabilizata cu Ce

Straturile subtiri din fosfati de calciu, Ce-ZrO₂:HA prezentate in subcapitolul 2.3 au fost obtinute folosind facilitatile instalatiei de depunere laser pulsata din laboratorul nostru (Fig. 3.3.1).

Prin testari anterioare succesive s-a realizat optimizarea regimurilor de lucru de crestere a acoperirilor astfel incat acestea sa corespunda cerintelor de activitate biologica.

Depunerile PLD au fost realizate intr-o camera de otel inoxidabil utilizand ca sursa UV laser cu excimeri KrF* (248nm, 25ns). Inaintea oricarei depunerii camera a fost evacuata pana la presiunea reziduala de 10^{-4} Pa. Filmele subtiri au fost depuse in prezenta vaporilor de apa la presiunea de 50 Pa pe substraturi de Al₂O₃ cu diferite porozitati. Am aplicat cate 5000 si respectiv 10 000 de pulsuri. Distanța tinta–substrat a fost de 4 cm. Conditii de depunere si de tratament post depunere identificate ca optime pentru fosfatii de calciu, Ce-ZrO₂:HA sunt prezentate in Tabelul 3.3.5.

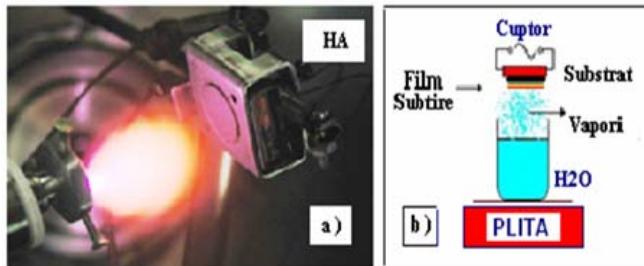


Fig. 3.3.5 (a) Imaginea plasmei de Ce-ZrO₂:HA in timpul depunerii. (b) Schema montajului pentru tratamentul termic al filmului post depunere [3.7]

Dupa depunere toate probele au fost supuse unui tratament termic (Fig. 3.3.5b) in vapori de apa timp de 6 ore [3.7, 3.49, 3.54]. Pe durata tratamentului probele au fost incalzite la aceeasi temperatura 400°C ca si in timpul depunerii. Rolul tratamentului termic post depunere este acela de a imbunatatii cristalinitatea acoperirilor si respectiv de a reconstituui stoichiometria compusului.

Toate procesele de incalzire si de racire s-au facut cu o rampa constanta de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pentru evitarea stresului termic datorat variației bruste a temperaturii care poate duce la fisurarea si la modificarea starii de cristalinitate a acoperirilor.

Filmele subtiri de Ce-ZrO₂:HA au fost depuse prin metoda PLD descrisa in subcap. 3.2.

Tabel 3.3.5 Parametrii experimentalii de depunere PLD a straturilor subtiri de Ce-ZrO₂:HA

| Proba | Substrat de Al ₂ O ₃ poroasa tratat la | T(°C) | Presiunea vaporilor de H ₂ O (Pa) | Distanța tinta-substrat (cm) | Fluenta (J/cm ²) | Nr. de pulsuri | Durata de Tratament Vap. H ₂ O (400°C) | |
|--------|--------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|--|
| CZHA13 | 1300°C | 400 | 50 | 4 | 5,5 | 5.000 | 6 h | |
| CZHA14 | 1400°C | | | | | | | |
| CZHA15 | 1500°C | | | | | 10.000 | | |
| CZHA16 | 1600°C | | | | | | | |

3.3.4 Conditiiile de depunere ale filmelor compozite de ITO-ZnO

Filmele de material compozit ITO-ZnO au fost depuse utilizand montajul PLD-C, din tinte de ITO si ZnO plasate in pozitii diferite, separate cu 15mm si ablate secential cu sursa laser cu excimeri KrF*(λ=248nm, τ=25ns).

Am utilizat substraturi de Si(100) si de quartz de dimensiuni 50 x 20 mm².

Temperatura substraturilor incalzite de la 300°C pana la 500°C a fost variata cu o pantă de 5 °C/min cu un cupor rezistiv cuplat cu un termocuplu si un controller de tip DCS-PWR-1-W/ PFY 400, Excel Instruments.

Conditii de depunere sunt prezentate in Tabelul 3.3.6.

Tabelul 3.3.6 Conditii de depunere a probelor de ZnO-ITO compozite si pure.

| Proba | Tinta | Substrat (SiO ₂) | Distanța tinta-colector (cm) | Temperatura [°C] | Presiune gaz O ₂ [Pa] | Fluenta [J/cm ²] ν(Hz) | Nr. de Pulsuri secente*serii |
|-------|---------|------------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Comb1 | ZnO+ITO | cuart | 5 | 350 | 6.7 | 8 (10Hz) | (50+50)*20 |
| Comb2 | ZnO+ITO | | | 350 | | 8 (10Hz) | (100+100)*20 |
| Comb3 | ZnO+ITO | | | 500 | | 8 (2Hz) | (20+20)*50 |
| ITO1 | ITO | | | 500 | | 8 (2Hz) | 2000 |
| Zo1 | ZnO | | | 500 | | 8 (2Hz) | 2000 |

Depunerile s-au realizat din 20/50 serii a cate una/doua secente, compusa fiecare dupa caz din 20/50/100 de pulsuri incidente pe tinta corespunzatoare (ZnO si/sau ITO) pentru a asigura amestecarea la nivel atomic a materialelor componente.

Fluenta laser a fost de 8 J/cm² pentru o rata inalta de repetitie de 40Hz, presiunea reziduala de 3×10^{-6} Pa iar presiunea gazului reactiv O₂ in domeniul 0,5 – 6,7 Pa. Numarul total de pulsuri aplicate a variat de la o proba la alta intre 1000 si 5000 de pulsuri.

3.4 Instalatii utilizate pentru caracterizarea straturilor subtiri prezentate in teza

Toate filmele depuse au fost investigate prin tehnici complementare in scopul caracterizarii si al optimizarii probelor. Am crescut astfel gradul de obiectivitate si confirmare a rezultatelor obtinute, utilizand mai multe tipuri de echipamente de investigare descrise in sectiunile urmatoare din acest subcapitol.

3.4.1. Instalatii si montaje utilizate in analiza si testarea filmelor de ZnO

Toate structurile au fost caracterizate mai intai structural apoi din punct de vedere optic pentru validarea funtionalitatii.

- Tipuri de investigatii realizate:
- Stoichiometrice si structurale: XRD, TEM/ SAED;
- De morfologie: prin microscopie SEM, AFM;
- Optice (studii de transmisie; determinari ale indicelui de refractie n , coeficientului de extinctie k , benzii interzise E_g , grosimii): prin spectrometrie UV-Vis-NIR, m-line;
- Sensibilitate si raspuns la gaze: testare cu montaj m-line in celula de gaze.

Investigatiile de structura si componitie ale acestor filme au fost efectuate cu:

- un difractometru de raze X DRON UMI complet automatizat, cu catod de cupru (linia Cu K_{α} , $\lambda=0,15406$ nm), operand in modul $\theta - 2\theta$.
- un difractometru de raze X Seifert echipat cu sursa Cu K_{α} ($\lambda = 0,15406$ nm), functionand in configuratia $\theta - 2\theta$ in domeniul unghiular (dintre $20^\circ - 60^\circ$) cu un pas de masurare de $0,02^\circ$.

Au fost de asemenea realizate masuratori de microscopie electronica de transmisie (TEM) utilizand:

- un microscop TEM Philips CM 120 ST, operat la 12 keV si avand o rezolutie de 0,24 nm, echipat cu facilitati de analiza prin difractie a electronilor de inalta rezolutie, SAED.

Dupa depunere, structurile rezultante au fost caracterizate prin analize spectrale complementare si au fost determinati parametrii optici (n , k si E_g) si grosimea filmului. S-a folosit pentru fitare aproximarea Sellmeier $n^2_x(\lambda) = A_x + B_x\lambda^2 / (\lambda^2 - C_x^2)$, unde A , B , C sunt constante de material tabelate. Am utilizat doua tipuri de instrumente:

- un spectrometru UV-VIS-NIR de tip GBS-Cintra 10e operand in domeniul 190–1200 nm,
- un spectrofotometru UV-VIS-NIR (model Perkin Elmer Lambda 25) acoperind domeniul spectral 300 – 1500 nm.

Pentru alte investigatii optice ale filmelor obtinute, am utilizat:

- un montaj m-line constant dintr-o sursa laser cu He-Ne ($\lambda=632,8$ nm), He-Ne Research Electro-Optics (Boulder, Colorado), stabilizata in freventa, o prisma optica de TiO₂-rutile cu indice mare de refractie ($n_{TE} = 2,8641$, $n_{TM} = 2,5821 @ 632,8$ nm) pentru introducerea si extragerea lumini din ghid/film, iar ca detectoare o fotodioda cu Si-Hamamatsu.

Investigarea si testarea la gaze s-au efectuat tot cu montajul m-line la care s-a adaptat o incinta ce permite dozarea si circularea controlata a gazelor. In acest scop s-au realizat:

- dozarea si introducerea fluxurilor de gaze pe baza unui protocol,
- inregistrarea profilului si deplasarii liniei-m cu ajutorul unei aplicatii computerizate LABVIEWTM

3.4.2. Instalatii si montaje utilizate in analiza si testarea filmelor de ZrC

Am realizat caracterizari structurale prin XRD la incidenta simetrica si/sau razanta (GXRD) utilizand :

- un instrument Panalytical X'Pert MRD system, utilizand o radiatie Cu K_{α} ($\lambda = 0,15406$ nm).

Suprafata si rugozitatea interfetelor, grosimea filmelor depuse si densitatea masica au fost analizate prin reflectometrie de raze X (XRR) cu acelasi instrument XRD:

- un instrument XRD Panalytical X'Pert MRD system, utilizand radiatia Cu K_{α} ($\lambda = 0,15406$ nm)

- Compozitia chimica a filmelor a fost studiata prin investigatii de spectroscopie cu electroni Auger (AES) cu:

- un instrument Perkin-Elmer PHI 660 System.
- Pentru obtinerea profilului concentratiei elementale in adancimea filmelor depuse, rezultatele masuratorilor au fost colectate in cicluri de 18 sau 30 s prin pulverizare cu ioni de Ar (4 kV, 1 μ A/cm²).

Compozitia a fost determinata prin utilizarea factorilor de sensibilitate furnizati de compania RBD.

Morfologia suprafetei a fost studiata prin microscopie electronica cu baleaj (SEM) utilizand:
• un *microscop JEOL 6400*, echipat pentru analize elementale cu un analizor spectrometric cu dispersie in energie de raze X (EDS).

Investigatiile proprietatilor mecanice ale filmelor de ZrC au fost efectuate cu:

- un dispozitiv de nanoindentare comercial (Hysitron Inc.) echipat cu un varf de diamant (colt cubic) si programat pentru a efectua 100 indentari pe fiecare proba. Pentru a evita contributia substratului, experimentele de indentare au fost realizate prin controlul deplasarilor cu o adancime de contact de pana la (6-25) nm (sub o zecime din grosimea filmului).

- duritatea si modulul Young au fost determinate din datele de incarcare-deplasare pe baza modelului Oliver si Pharr [3.72]

3.4.3. Instalatii, montaje si proceduri utilizate in analiza si testarea filmelor de Ce-ZrO₂:HA

In cazul filmelor de Ce-ZrO₂:HA depuse pe substraturi de alumina:

S-au efectuat masuratori de porozitate a substraturilor de Al₂O₃ cu

- un porozimetru cu Hg de presiune inalta, Autopore IV.

Analizele de microscopie electronica de baleaj (SEM) au fost realizate cu un aparat Hitachi S-4800.

Investigatiile de morfologie a suprafetei AFM s-au efectuat cu un sistem Integrated Platform SPM-Ntegra model Prima.

Pentru *teste biologice in vitro*:

- pe filmele de Ce-ZrO₂:HA, depuse pe substraturi de Al₂O₃ sub forma de disc, s-au cultivat celule de tip HMSC (human mesenchimal stem cells).

Acestea au fost izolate prin centrifugare, din maduva osoasa a unui pacient in varsta de 65 ani, care a beneficiat de un implant osos. Maduva (6 ml) a fost diluata intr-un mediu steril, in proportie de 1:4.

- Suspensia a fost introdusa intr-un dispozitiv Ficoll-Paque PLUS (Amersham) si centrifugata la 800 rpm timp de 30 min mentinut la temperatura camerei. Stratul de celule a fost detasat si manipulat cu multiple precautii pentru evitarea oricarei contaminari sau deteriorari posibile. Ulterior a fost spalat cu 10 ml de mediu steril.

- Celulele au fost apoi introduse in suspensie intr-un mediu de expansiune.

Pentru teste de biocompatibilitate celulele au fost cultivate pe o placă cu 24 godeuri a cate 5000 celule/cm².

Pentru sterilizare, probele au fost introduse in vase Petri si sterilizate in vaporii de apa la 121 °C timp de 30 min, intr-un dispozitiv Falcon 30 Autoclave (LTE Scientific).

3.4.4. Instalatii si montaje utilizate in analiza si testarea filmelor de ITO-ZnO

Am realizat caracterizarea structurala a filmelor prin difractie de raze X utilizand un difractometru de tip Panalytical MRD X'Pert in geometria θ -2 θ si razanta (XRD si GXRD). S-au determinat densitatea, grosimea si rugozitatea suprafetei filmelor prin prelucrarea spectrelor colectate prin reflexia de raze X (XRR) utilizand softul Panalytical WinGixa. Grosimea si

concentratia fazelor au mai fost calculate prin simulare pe baza datelor optice obtinute cu un elipsometru spectroscopic SE (Woollan VASE) utilizand bazele de date pentru constantele optice.

Concentratia elementala a fost masurata de asemenea prin spectroscopia de raze X cu dispersie in energie, EDS cu un instrument *JEOL 6400*.

Masuratorile optice de transmisie au fost realizate doar pe filmele depuse pe quartz cu un spectrotometru UV-VIS-NIR de tip GBS-Cintra10e in domeniul spectral (190-1200) nm.

3.5 Montajul m-line pentru testarea optica a filmelor subtiri ca ghiduri de unda

3.5.1 Masurarea unghiului de deplasare a liniei modale

Masurarea lui R si a lui T in geometria fasciculului luminos perpendicular pe film asigura doar o lungime redusa de interacție intre lumina si film. Devine astfel avantajoasa solutia alternativa de utilizare a lumini in configurație ghidata. Un mod ghidat corespunde unei cuplari rezonante a lumini printr-un ghid optic constituit din filmul subtire depus in acest scop. Aceasta rezonanta este de aceea foarte sensibila la perturbatiile mediului exterior (prezenta gazelor, variația temperaturii, umiditatei).

Forma campului electric satisfac ec.Maxwell in cele 3 medii: $E_1 = A_1 e^{k_1 x} e^{j\beta z}$, $E_2 = A_2 e^{i(k_2 x + \beta z)}$; $E_3 = A_3 e^{-k_3 z} e^{j\beta z}$ unde A_i , K_i si β sunt constante care depend de parametrii optogeometrici ai celor trei medii si sunt reprezentate in Fig. 3.5.1.

In cazul cel mai simplu, structura unui ghid de unda plan este constituita dintr-un strat subtire dielectric transparent, de grosime uniforma d, de indice de refractie n_2 , plasat intre doua medii semiinfinate transparente cu indicii mai mici n_1 si n_3 (Fig. 3.5.1). Daca axa (Ox) este perpendiculara pe fetele stratului, mediile (1 si 3) se extind nelimitat spre x pozitiv si respectiv negativ. De asemenea cele trei medii sunt nelimitate in planul yOz. In aceasta configurație, structura spatiala a campului electric E se scrie in forma $\vec{E} = \vec{E}(x)e^{j\beta z}$, unde $\beta =$ este constanta de propagare in respectivul mediu.

In acest caz campurile undei electromagnetice verifică ecuațiile lui Maxwell

$$\text{rot } E(\omega) = -\mu_0 \frac{\partial H(\omega)}{\partial t} \quad (3.24)$$

$$\text{rot } H(\omega) = -\mu_0 \frac{\partial D(\omega)}{\partial t} + J(\omega) \quad (3.25)$$

stiind ca $D(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) E(\omega)$ si $J(\omega) = \sigma E(\omega)$ ec. 3.24 si 3.25 iau forma

$$\text{rot } E(\omega) = j \omega \mu_0 H(\omega) \quad (3.26)$$

$$\text{rot } H(\omega) = -j \omega \epsilon_0 (\epsilon_r + j \sigma / \omega \epsilon_0) E(\omega) \quad (3.27)$$

Aici, $\epsilon_r + j \sigma / \omega \epsilon_0 = n^2$, iar ϵ_r , ω si σ fiind toate constante care depend de parametrii optogeometrici ai celor trei medii (gaz separator, film si substrat), astfel n este indicele de refractie, ϵ_r -permittivitatea relativă a mediului, ω -pulsatia undei iar σ -conductivitatea electrică.,

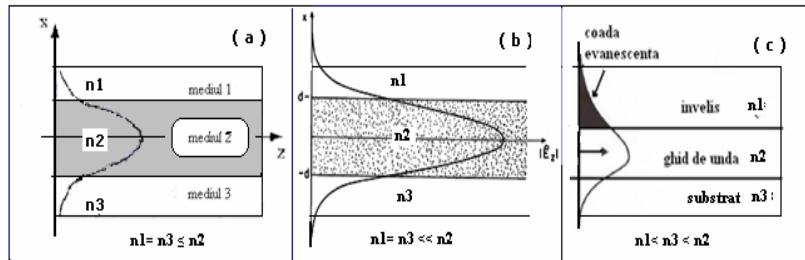


Fig 3.5.1 Modelul unui ghid de unda. Forma si distributia campului electric E in modul TE₀ intr-un ghid de unda dielectric (a) simetric $n_1 = n_3 \leq n_2$ (b) simetric $n_1 = n_3 \ll n_2$ si (c) ghid de unda asimetric, $n_1 < n_3 < n_2$.

Distributia lui E in modul $m = 0$ la o anumita frecventa este indicata in Fig. 3.5.1. Cand frevența crește, fiecare mod devine mai bine confinat in strat.

Definim **indicele efectiv** $N = \beta / k_0$, cu $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, unde $\beta = n \sin\theta$ si corespunde constantei de propagare specificie fiecarui mediu. Putem calcula aceste constante pentru a gasi conditiile de ghidare urmand polarizarea TE sau TM si conditiile de continuitate. Lucrul important este ca acest camp este evanescent in mediile 1 si 3. Daca mediu adjacente sau ghidul sufera o variație a indicelui de refractie in prezenta unui gaz este posibil sa evidențiem o perturbare a semnalului optic ghidat datorita schimbării conditiilor de propagare. Putem, de asemenea, dupa etalonare, sa determinam concentrația de gaz prezenta. Avantajul faptului ca lumina se propaga intr-un ghid de unda pe lungimi de mai multe zeci de μm , consta in castigul multor ordine de marime ale distantei de interacție lumina - material, comparativ cu variațiile ΔR si ΔT in reflexie respectiv transmisie perpendiculare, unde intervine numai grosimea stratului (de cateva sute de nm cel mult).

3.5.2 Montajul experimental

Tehnica m-line este capabila sa masoare valorile si variația parametrilor optici ai unui ghid de lumina planar. Radiatia utilizata consta dintr-un fascicul de lumina emis de o sursa laser, in cazul nostru un laser HeNe stabilizat (632,8nm), incident pe prisma de cuplaj prin intermediul montajului optic prezentat in Fig. 3.5.2. Montajul m-line pe care l-am utilizat in studiu straturilor subtiri de ZnO depuse prin PLD la expunerea acestora la diferite concentratii de hidrocarburi este compus din doua subsisteme.

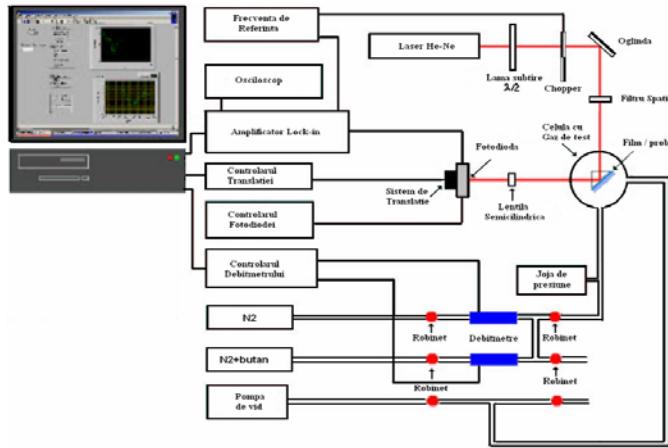


Fig. 3.5.2 Componenta montajului m-line de testare a comportamentului la gaze a filmelor de oxizi metalici ca ghiduri de lumina selectionate si optimizate pentru senzori [3.44].

Primul cuprinde montajul m-line optic propriu-zis, iar cel de-al doilea consta din instalatia de vehiculare a gazelor ce asigura schimbarea controlata a acestora in celula de masura, conform unui protocol stabilit de testare.

Componenta instalatiei redată in Fig. 3.5.2 cuprinde:

- un laser He-Ne stabilizat ce emite radiatia $\lambda = 632,8$ nm, selectata din seria de lungimi de unda stabilizate ce ar putea fi emise de acest tip de laser (vezi Tabelul 3.5.1) ;
- o lama semiundata care prin introducere/scoatere din calea fasciculului, comuta intre cele doua moduri (TE, TM) de polarizare a fasciculului sonda;
- un chopper sincronizat printre un semnal de referinta preluat de la amplificatorul Lock- In, care moduleaza fasciculul pentru imbunatatirea raportului semnal-zgomot, S/N;
- un filtru spatial interpus intre lama si prisma;
- o prisma care permite cuplajul rezonant al lumini in ghid (filmul sensibil de oxid metalic este presat pe baza prismei pentru a stabili un contact optic);

- o montura cu mai multe grade de libertate controlata cu motoare pas cu pas pentru reglarea *unghiului de inserare* (corespunzator modului) necesar cupajului/extragerei lumii in/din ghid;
- o lentila cilindrica care permite focalizarea fasciculului extras pe fotodioda sustinuta de bratul de masura cu lungimea R (75cm) capabil sa urmareasca deplasarea liniei modale la introducerea gazului;
- fotodioda cu siliciu purtata de un sistem de translatie ce permite parcurgerea transversala a fasciculului pentru trasarea profilului de iluminare;
- o celula transparenta de sticla care permite introducerea monitorizata a gazelor cu ajutorul debitmetrelor si eliminarea lor cu ajutorul pompei de vid;
- un computer care faciliteaza setarea parametrilor de functionare ai ansamblului si totodata culegerea datelor (cu un soft de tip LabView) pentru ridicarea profilului liniei modale, precum si deplasarea acestei linii odata cu variatia indicelui efectiv, n de refractie din variatia unghiului bratului de detectie al fotodiodei ($\Delta\theta = \Delta d / R$).

Testarea filmelor poate fi facuta la diversele lungimi de unda emise de laserul HeNe pentru care prisma de TiO_2 prezinta valori cunoscute ale indicelui de refractie corespunzatoare celor doua moduri de polarizare TE si TM, indicate in Tabelul 3.5.1.

Tabel 3.5.1 Indicii de refractie ai prismei de TiO_2 corespunzatori lungimilor de unda emise de laserul HeNe ce corespund celor doua moduri de polarizare.

| He-Ne λ (nm) | 632.8 | 612 | 604 | 594 | 543 |
|----------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Polarizarea: | | | | | |
| n_{TE} | 2.8641 | 2.87993 | 288652 | 2.89522 | 2.95011 |
| n_{TM} | 2.5821 | 2.59368 | 2.59872 | 2.60552 | 2.65052 |

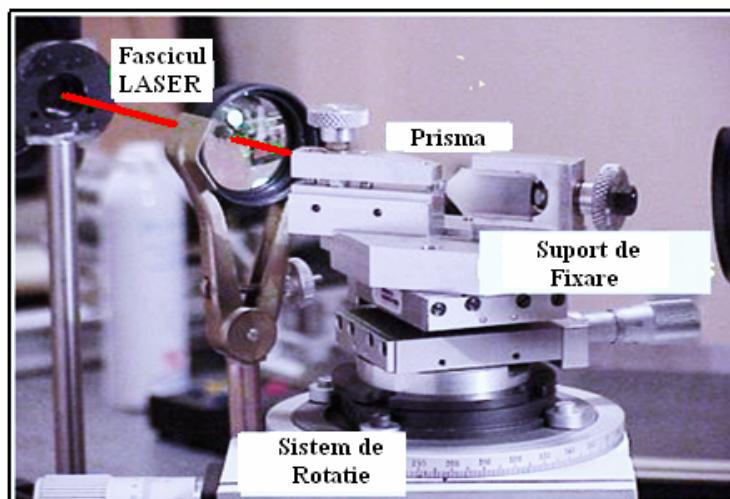


Fig. 3.5.3 Montajul optic de cuplare a lumii in ghid si sistemul de pozitionare al prismei [3.44]

Montura ce sustine si pozitioneaza prisma de TiO_2 se roteste cu un sistem controlat cu motoare pas cu pas pentru a gasi unghiul optim de cuplare a radiatiei laser in strat. Pentru un anumit unghi de inserare, stabilit cu ajutorul sistemului prezentat in Fig. 3.5.3, se poate realiza un cuplaj rezonant al fasciculului laser in ghidul de unda, cu formarea unei dungi intunecate in spoutul reflectat, denumita linia modului sau m-line.

Tehnica consta in masurarea varietiei unghiului ($\Delta\theta$) corespunzator deplasarii liniei m.

Prin aceasta metoda se poate determina grosimea stratului subtire cu o precizie de $\pm 2 nm$, si indicele de refractie n cu o precizie de 2×10^{-3} , datorita faptului ca acuratetea de masurare a

unghiului este 10^2 grade. Variatiile parametrilor optici se calculeaza pentru cele doua stari de polarizare a lumini, TM si TE.

Pentru a optimiza sensibilitatea de detectie este necesara intensificarea campului electromagnetic la interfetele filmului cu mediile adiacente, acolo unde se produce interacția. Amplitudinea campului depinde în mod esențial de parametrii optogeometrii ai stratului. Indicii de refracție ai materialelor fiind fixați, putem actiona doar asupra a doi parametri: d -grosimea filmului (care va trebui acordată cu grosimea de taiere a modului selectat, d_m) și m -ordinul modului considerat.

S-a arătat că, oprindu-ne la o grosime a stratului doar cu puțin superioara grosimii de taiere a modului (d_m), este posibilă multiplicarea intensității campului pe suprafața sensibila de detectie cu un factor cuprins între 6 și 100 [3.44].

Există mai multe modalități de a cupla lumina într-un ghid: cu o prisma, cu două prisme ori cu una sau două retele de difracție încrustate pe film, plasate la începutul (pentru inserare) și la sfârșitul acestuia (pentru extractie).

Tehnica m-line folosește, după caz, o prisma ca element de cuplare a radiatiei laser (Fig. 3.5.4) și o alta prisma (prisma de extractie Fig. 3.5.5) sau un montaj cu o prisma unică care indeplinește ambele funcții atât de cuplaj cat și de extractie.

Montajul cu o singura prisma (Fig. 3.5.4) permite cuplarea mai usoara a luminii, dar aceasta va parasi ghidul după numai câteva reflexii interne și o propagare scurta, de ordinul sutelor de microni, datorita neuniformitatilor și neomogenitatilor din strat. In acest caz extragerea luminii din ghid se face cu aceeași prisma.

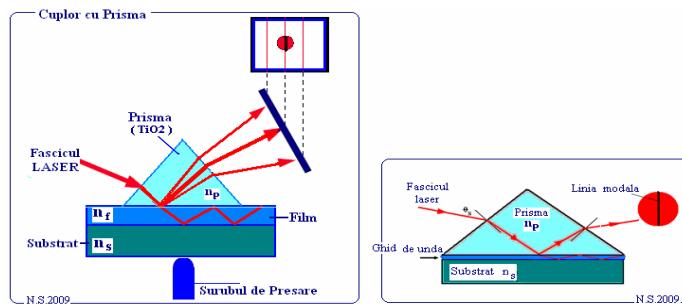


Fig. 3.5.4 Cuplarea luminii intr-un ghid de undă cu o singura prisma (a) și imaginea liniei modale obținute prin cuplarea rezonantă a unui mod (b) [3.44].

Montajul experimental cu două prisme prezentat în Fig.3.5.5 are avantajul că se pot determina caracteristicile ghidurilor de lumina pentru o distanță mai mare de propagare, dar implica și unele neajunsuri datorita dificultăților sporite de aliniere, cuplare și extragere a luminii.

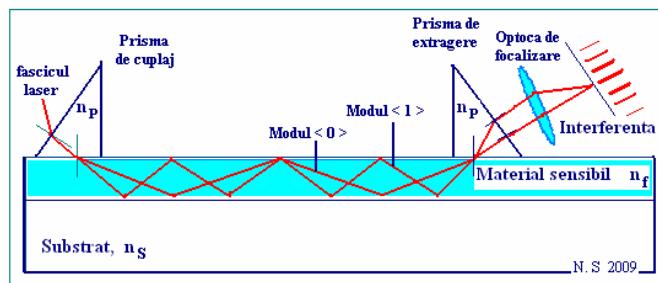


Fig. 3.5.5 Cuplarea luminii intr-un ghid de undă cu două prisme (P.K. Tien, 1971) [3.76]

In abordarea noastră experimentală am optat pentru cuplajul cu o singură prisma, ca urmare a analizei pe care am facut-o privind avantajele și dezavantajele relative ale celor două montaje.

3.5.3 Modul de cuplare a luminii în stratul subțire

Montajul cu prisma a fost prezentat prima oară de către P.K.Tien *et al.*, pentru a cupla lumina intr-un ghid de undă plan constituit de un strat subțire optic depus pe un substrat, prin intermediul campurilor evanescente [3.76].

In zona de cuplare prisma este pozitionată deasupra ghidului. In cazul nostru, stratul subțire de oxid metalic este separat de prisma printr-un interstrat (de gaz) cu indice de refracție scăzut, cu o grosime care nu depășește cîteva sute de nm ($\lambda/4$). Un fascicul luminos este dirijat spre baza prismei (vezi Fig. 3.5.4 și Fig. 3.5.5). In condițiile producării reflexiei totale, acesta este reflectat în cea mai mare parte. Datorită campurilor evanescente, pentru o anumita incidentă, o parte din radiația laser este cuplată în stratul de oxid, atașată prin presare sub baza prismei, prin intermediul interstratului de gaz.

Pentru o orientare potrivită și un anumit unghi de inserare la reflexia totală a radiației laser în prisma, există posibilitatea de a se excita orice mod al ghidului de lumina. Acest cuplaj are loc pentru o anumita valoare discretă, bine precizată, a unghiuilui de inserare. Această valoare corespunde unghiuilui de inserare, θ_s .

Atunci când lumina este cuplată prin unul din modurile ghidului de undă, datorită neomogenităților stratului optică este rapid împărtășită în alte moduri și este returnată în mediul exterior prin cealaltă față a prismei (sau cu ajutorul prismei de extractie - Fig. 3.5.5). Astfel se poate vedea pe ecranul de vizualizare, unde este reflectat fasciculul laser, o alternanță de linii lumenioase și întunecate (numite linii m sau moduri m), cu un spot luminos pe una dintre aceste linii. Fiecare linie reprezintă un mod de ordin m diferit, în timp ce spotul luminos (plasat pe modul de ordin zero) este fasciculul laser reflectat total pe baza prismei și cuplat prin unde evanescente în ghidul de undă. În interiorul spotului luminos este vizibilă o linie întunecată care reprezintă energia pierdută prin cuplare în modul rezonant care a excitat și celelalte moduri datorită rugozității suprafetelor reflectante ale ghidului.

Pentru ca lumina să se propage într-un ghid de undă planar trebuie respectată condiția de reflexie totală data de interfețele dintre acoperire și substrat, precum și dintre acoperire și suprastrat adică $n_c > \max(n_{sub}, n_{sup})$, unde n_c , n_{sub} și n_{sup} reprezintă indicii de refracție ai acoperirii, substratului și respectiv ai suprastratului (gaz).

Pentru a se propaga cel puțin un mod, grosimea unui ghid de undă planar asymmetrică trebuie să fie mai mare decât **grosimea de tăiere a modului fundamental**, d_m , data de relația:

$$d > d_m = \frac{m\pi + \arctan \left(g \frac{\sqrt{n_{sub}^2 - n_{sup}^2}}{\sqrt{n_c^2 - n_{sub}^2}} \right)}{k\sqrt{n_c^2 - n_{sub}^2}} \quad (3.28)$$

Aici $k = 2\pi/\lambda$ este vectorul de propagare a undei, m-ordinul modului cu valori întregi începând de la zero, iar g este factorul de polarizare a radiației laser, cu g = 1 pentru polarizare TE și g = n_c^2/n_{sub}^2 pentru polarizarea TM. Valoarea d_m crește cu lungimea de undă laser și depinde de dispersia materialului. În cazul în care suprastratul este aerul pur, valoarea $n_{sup}=1$.

Indicele efectiv, N, al modului ghidului corespunzător cuplajului rezonant este dat de relația:

$$N = n_p \sin [\arcsin (\sin \theta_s / n_p) + A_p] \quad (3.29)$$

cu

n_p – indicele de refracție al prismei

A_p – unghiul caracteristic (la varf) al prismei.

θ_s – unghiul de incidentă/insertie corespunzător modului, m, cuplat al luminii în ghid.

Variatia indicelui efectiv ΔN al filmului depinde de variația unghiuilui de inserare $\Delta \theta_s$ a modului ghidat în prezenta gazului activ și este data de relația:

$$\Delta N = \frac{n_p \cos \theta_s \cos \left[\arcsin \left(\frac{\sin \theta_s}{n_p} \right) + A_p \right]}{\sqrt{n_p^2 - (\sin \theta_s)^2}} \Delta \theta_s \quad (3.30)$$

Se pot tabela valorile lui ΔN in functie de $\Delta \theta_s$ pentru oricare tip de material. Precizia masuratorii lui θ este definita de acuratetea monturii si este prin urmare de cateva milimi de grad. Avantajul acestui sistem de cuplare (Fig. 3.5.4), fata de cel in geometrie perpendiculara, este ca distanta parcursa de lumina in ghid este imbunatatita, cu valori de ordinul zecilor de μm . Ea poate fi crestuta in cazul cuplului cu doua prisme distante, una de cuplare si cealalta de extragere a undei modului ghidat (Fig. 3.5.5). Interactia dintre lumina modului ghidat (sonda) si material devine in acest caz mult mai consistenta si confera acestui procedeu o sensibilitate crestuta.

3.5.4 Achizitionarea semnalului si Protocolul de testare

Platanul de rotatie care sustine fotodioda este echipat cu un brat de masura de aprox 75 cm care se poate pozitiona pe fascicul reflectat. Spotul reflectat este aplicat pe o fotodioda de Si de tip Hamamatsu care are o suprafata activa de 1mm^2 trecand printre-o lentila cilindrica. Fotodioda este montata pe un suport Newport M-MFN08PP pilotata de un controler Newport ESP-300. Semnalul emis de fotodioda este aplicat pe un amplificator curent/tensiune SignalRicover5182. Zgomotul este eliminat in mare parte printre-o detectie sincrona realizata de un amplificator Lok-in SRS830 sincronizata cu un chopper care moduleaza fascicul la iesirea din laser. O aplicatie LabView asigura inregistrarea datelor simultan cu semnalul detectiei sincrone corelate cu miscarea masutei de translatie ce sustine dioda (vezi Fig. 3.5.2 si 3.6.11).

Masurarea consta in detectarea eventualei deplasarii a liniei modale (corespunzatoare ordinului cel mai inalt permis de ghid/grosimea filmului) ca urmare a introducerii gazului in incinta. Ansamblul fotodioda-masuta este deplasat in acord cu variația indicelui de refractie al stratului. Fotodioda trebuie plasa pe linia modală, astfel incat panta semnalului liniei modale sa fie maxima pentru a optimiza sensibilitatea asa cum se indica in Fig 3.5.6. Trebuie sa se tina seama ca dinamica semnalului sa fie limitata de contrastul liniei dat de diferența dintre zona luminata (V_{max}) si cea intunecata (V_{min}). In exemplul ilustrat dispozitivul nu a putut detecta o deplasare mai mare de $\Delta d=2\text{mm}$ (echivalentul deplasarii unghiulare cu $\Delta\theta=0.03\text{rad}$ sau $\Delta N=0.02$), intelegem deci interesul de a avea straturi omogene care sa asigure prezenta unei linii foarte contrastante (cu cea mai mare diferența $V_{max} - V_{min}$ pentru o largime tipica a liniei modale de numai 2-3mm).

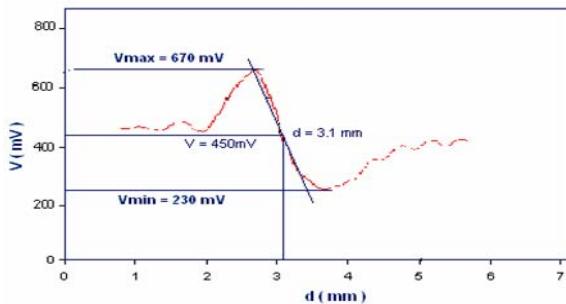


Fig. 3.5.6 Variatia tipica a semnalului fotodiodei atunci cand se masoara profilul liniei modale; dupa ridicarea acestui profil dioda va fi plasata la distanta $d=3.1\text{mm}$, abscisa pentru care panta curbei este cea mai abrupta. In caz de sensibilitate dinamica, valoarea semnalului este limitata de V_{min} si V_{max}

Scopul masuratorilor a fost de a detecta concentratii C de hidrocarburi (butan, propan) mai mici de 800 ppm (sau $1,900 \text{ mg/m}^3$) care reprezinta doza maxima zilnica admisa de catre U.S. Code of Federal Regulations pentru gaze periculoase. Pentru studii am realizat o mixtura dinamica cu o concentratie precisa, dintr-o butelie de 1000 ppm de butan diluat in azot (butan-N₂) si o alta

butelie de N₂ curat. S-au obtinut concentratii C de hidrocarbura (butan, propan), cu valori de la 100 la 1 000 ppm, in acord cu urmatoarea formula:

$$C = \frac{D_m}{D_m + D_{N_2}} \times C_{but/N_2} \quad (3.31)$$

unde : D_m este fluxul de mixtura, D_{N₂}-fluxul de N₂, si C_{but/N₂}-concentratia de butan diluat in azot.

D_m si D_{N₂} au fost controlate cu doua debitmetre numerice de control a curgerii, de tipul FC7700CD. Mixtura cu concentratia de gaz dorita a fost introdusa intr-o incinta etansa cu pereti transparenti (Fig. 3.5.7) care a fost initial vidata pentru a elimina eventualele impuritati.

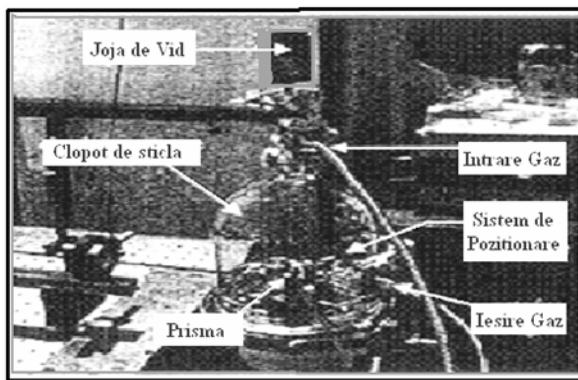


Fig. 3.5.7 Imaginea camerei de testare la gaze cu clopotul de sticla care acopera prisma sistemului optic sub care se preseaza filmul pentru cuplarea luminii [3.44]

Protocolul experimental de vehiculare a gazelor cuprinde urmatoarele patru faze:

1. - Evacuarea celulei de testare pentru eliminarea impuritatilor (1 min 30s);
2. - Umplerea ei cu azot pana la presiunea atmosferica (2 min 30s);
3. - Introducerea mixturii azot + butan (3 min);
4. - Opritrea accesului mixturii si introducerea exclusiva a azotului (3min).

Volumul celulei de testare este de 3 litri, iar curgerea gazului a fost mentinuta constanta in toate cazurile la 1 litru/min.

Intregul protocol dureaza 10 minute si a fost repetat de numeroase ori cu fiecare dintre tipurile de senzori studiati in teza.

O alternativa pentru studierea variatiei indicelui de refractie al filmelor subtiri cu rol de senzor, ca efect al expunerii la actiunea mediilor gazoase active, este utilizarea unor interferometre Mach-Zehnder. Metoda folosita in cercetarile noastre experimentale este descrisa in continuare.

3.6 Sistemul interferometric Mach-Zehnder ca senzor in detectia de gaze

Tehnica interferometrica de masurare laser ce utilizeaza interferometrul Mach – Zehnder permite studiu cu o inalta acuratete a proceselor fizice care implica schimbari ale indicelui de refractie. S-a dezvoltat un formalism teoretic care sa permita calculul indicelui de refractie al materialului transparent. Tehnica este utila in particular pentru studierea modificarilor foarte mici ale indicelui de refractie pentru diverse medii. Pentru determinarea indicelui de refractie al materialelor sunt utilizate multe alte tipuri de metode interferometrice. Dezavantajul lor comun consta in variatia liniara cu temperatura $\Delta d/d = \alpha \Delta T$, unde $\Delta d/d$ este varatia relativa a parcursului prin sistem, ΔT -variatia absoluta de temperatura iar α este coeficientul de dilatare liniara.

Tehnica interferometrica curent folosita pentru masurarea indicelui de refractie, a densitatii si a grosimii materialelor transparente utilizeaza un interferometru Michelson (MI). Atat

interferometrul Mach-Zehnder (MZI) cat si interferometrul MI sunt interferometre cu doua brate. Există însă două motive datorită cărora MZI este superior celui convențional MI, atât ca refractometru cat și ca instrument de măsurare a grosimii unui mediu.

Mai întai, trebuie notat că pentru MI fasciculul luminos traversează un obiect în două direcții, introducând astfel o eroare asupra diferenței de drum, care poate duce la confuzia interfrangetelor sau cel puțin la o largire a acestora. În MZI fasciculul trece prin obiect într-o singură direcție și astfel aceasta dificultate este evitată.

Al doilea motiv constă în nedeterminarea în raport cu localizarea frangetelor. În cazul MI frangete sunt localizate chiar pe oglinda, în locul de intersecție a celor două fasciole. Prin contrast cu interferometrul de tip MI, localizarea frangetelor cu MZI este foarte flexibilă. Cand toate oglinzi sunt paralele, frangete sunt localizate la infinit. Printre-o mică rotație a oglinzelor, frangete pot fi aduse pe obiectul care este testat, astfel că ambele fasciole pot fi observate sau fotografiate împreună. În funcție de modul de construcție, acest interferometru are o marime variabilă, în care distanța dintre oglinda 1 și divizorul de fascicul, precum și distanța dintre oglinda 2 și acest divizor pot fi selectate liber. Lungimea drumului parcurs în aer depinde de grosimea divizorului și de unghiurile de incidentă, respectiv de refracție.

3.6.1 Considerații teoretice introductive

Dacă se presupune că circuitul optic cu MZI este iluminat cu un fascicul laser cu He-Ne (la unghiul de incidentă θ) se obțin franje de interferență concentrice.

Pentru determinarea indicei de refracție și a grosimii probei dintr-un material transparent subțire, proba este intercalată în calea uneia dintre fasciolele interferometrului MZI. Ca urmare, o modificare a diferenței de drum între cele două fasciole, ce interferă, va duce la modificări în structura frangetelor de interferență.

O relație între unghiul de incidentă al luminii și numărul de franje ce traversează campul de observație poate fi obținută astfel:

- proba considerată este intercalată în calea unei fasciole și poate fi observată partea centrală a campului;
- unghiul de incidentă al luminii este variat prin usoara rotație a probei și se evaluatează numărul frangetelor care traversează campul de observație;
- dacă θ este unghiul de rotație (incidentă) și N este numărul de franje ce traversează campul de observație, atunci creșterea drumului optic este dată de:

$$N\lambda = t(n^2 - \sin^2\theta)^{1/2} - t \cos\theta - nt + t, \quad (3.32)$$

$$(n^2 - \sin^2\theta)^{1/2} = N\lambda / t + \cos\theta + n - 1, \quad (3.33)$$

unde t este grosimea, iar n este indicele de refracție al probei. Ridicând la patrat ambeii membri și neglijând $N^2\lambda^2 / 2t$, vom avea

$$\sin^2 \theta/2 = 2t(n - 1) / N\lambda n + 2 / n \quad (3.34)$$

Funcția din ec. 3.34 reprezintă o dependență liniară, iar reprezentarea sa grafică se reduce la o dreapta. Prin reprezentarea grafică a valorilor $(1/\sin^2\theta/2)$ pe direcția axei y și $(1/n)$ pe axa x , putem determina simultan n și t din panta dreptei și din intersecția sa cu axa y . Sa presupunem că grosimea probei considerată este t și că N franje traversează campul de observație cand indicele de refracție se modifică de la n_1 la n_2 (de exemplu ca rezultat al modificărilor de temperatură). Atunci avem:

$$n_2 t - n_1 t = N\lambda, \quad (n_2 - n_1) t = N\lambda \quad \text{sau} \quad \Delta n = N\lambda / t. \quad (3.35)$$

3.6.2 Principiul de funcționare al interferometrului Mach-Zehnder

Un interferometru este un instrument care folosește structura de interfranje pentru a face măsurători de precizie. În multe dintre aceste instrumente, un fascicul este divizat în două sau mai multe parti înaintea reunirii după trecerea prin instrument. Fascicul recombinat cade apoi, cu o anumită structură a frangetelor de interferență, pe un ecran sau pe un detector.

Există câteva tipuri de instrumente frecvent utilizate, care folosesc aceleasi principii, dar care dispun de configurații distincte, depinzând de lungimea drumului parcurs de fiecare dintre

fasciculele divizate. O configurație particulară este întâlnita în interferometru Mach-Zehnder, Fig. 3.6.1.

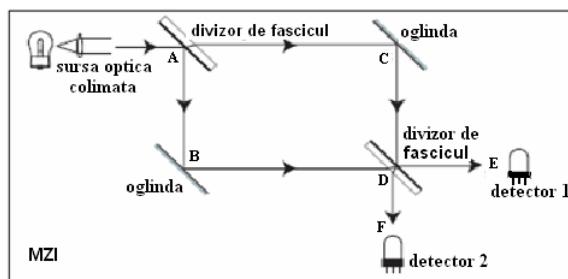


Fig.3.6.1 Schema de principiu a interferometrului Mach-Zehnder

Unda de lumina plana intalneste o oglinda semitransparenta in A, numita adesea divizor de fascicul si este divizata in doua fascicule gemene AB si AC. Primul fascicul este dirijat pe directia oglinzelui B, unde se reflecta, indreptandu-se catre un alt divizor D. De aici, jumata din energia sa este transmisa catre detectorul plasat in E, iar restul este reflectata catre cel din F. Al doilea fascicul obtinut din A este transmis in directia oglinzelui C si apoi reflectat catre D, de unde jumata este transmis catre F (detectorul 2) si restul - reflectat catre E (detectorul 1).

Exista de aceea patru diviziuni de fascicule cu parcursuri diferite care trebuie considerate corespunzator. Vom putea apoi calcula in ordine campul pe fiecare detector. Drumurile optice ale fasciculelor au fost modificate pe parcurs fata de momentul de start in punctul A.

Putem face urmatoarele consideratii:

1. Prin fiecare reflexie/transmisie a fasciculului pe divizor, energia sa este distribuita pe cele doua cai. Raportul dintre intensitatea undei reflectate si intensitatea celei initiale se numeste reflectivitate (sau reflectanta, R) a suprafetei semireflectante. Raportul dintre amplitudinea undei reflectate si a celei incidente defineste coeficientul de reflexie (r), iar reflectivitatea (R) este data de patratul acestuia ($R=r^2$).

$$R = [\text{intens. undei refl.}/\text{intens. undei incidente}] = [\text{amplit. undei refl.}/\text{amplit. undei inc.}]^2 = r^2 \quad (3.36)$$

Din conservarea energiei rezulta ca:

$$[\text{intens. undei transmise}/\text{intens. undei incidente}] = [\text{amplit. undei trans.}/\text{amplit. undei inc.}]^2 = (1-R) \quad (3.37)$$

In mod ideal, reflectivitatea unui divizor de fascicul trebuie sa fie de 50 %.

2. Faza undei electromagnetice se schimba liniar cu lungimea drumului parcurs de ea. Daca unda a parcurs o distanta ΔL dupa cateva reflexii, schimbarea de fază $\Delta\phi$ este proportionala cu numarul de lungimi de unda, λ , cuprinse in distanta parcursa. Aceasta duce la:

$$\Delta\phi = (2\pi/\lambda) \Delta L = (2\pi/\lambda_0) n \Delta L, \quad (3.38)$$

unde $\lambda = n \lambda_0$, iar λ_0 este lungimea de unda in vid si n este indicele de refractie. Fiecarui drum parcurs egal cu o lungime de unda ii corespunde o diferența de fază egală cu 2π .

3. Pentru multe materiale dielectrice, cand undele se reflecta pe o suprafata „dura”, de indice de refractie mai mare, sufera un salt de fază egal cu π radiani. Pe de altă parte, atunci cand sunt reflectate de o suprafata cu indice de refractie mai mic, nu există acest salt de fază.

4. Reflexia pe o oglinda implica de regula un salt de fază π . Reflexia de pe oglinda semireflectanta este critica doar atunci cand reflexia are loc pe fata superioara (aer/ suprafata depusa), dar nu si pe cea inferioara sticla/aer. Aceasta se datoreaza faptului ca lumina nu traverseaza sticla inainte sa fie reflectata. In cazul nostru (Fig. 3.6.1), fasciculul rezultat din A implica un salt de fază egal cu π doar in C, cand urmeaza calea ACDE, spre deosebire de ACDF. La reflexia corespunzatoare caii ABDF, lumina are acest salt de fază in punctul A unde se reflecta pe mediul „mai dur” venind din aer pe sticla si apoi sufera inca un salt de fază in D catre F, dar nu si catre E.

Atat primul cat si cel de-al doilea fascicul sufera doua salturi de faza π la reflexiile pe cele doua oglinzi de colt B si C.

Putem acum scrie expresia amplitudinii si a fazei pentru cele doua perechi de fascicule care ajung pe detectorul 1 (perechea $E_{1,E}$ si $E_{2,E}$), precum si a celor ce ajung pe detectorul 2 (perechea $E_{3,F}$ si $E_{4,F}$). Presupunand ca expresia campului electric in punctul A, la momentul t, este:

$$E_{0,A}(t) = A_0 \cos(\omega t) \quad (3.39)$$

amplitudinile campurilor electrice ale celor doua fascicule ce ajung la detectorul 1 din punctul E, primul calatorind pe traseul ACDE si al doilea pe ABDE, sunt:

$$E_{1,E}(t) = A_0 \sqrt{1-R} R \cos(\omega t - 2\pi n L_{ACDE} / \lambda_0 - 2\pi) \quad (3.40)$$

$$E_{2,E}(t) = A_0 \sqrt{R(1-R)} \cos(\omega t - 2\pi n L_{ABDE} / \lambda_0 - 2\pi) \quad (3.41)$$

Pentru fasciculele care ajung la detectorul 2 calatorind in lungul directiilor ACDF si ABDF aceste amplitudini sunt:

$$E_{3,F}(t) = A_0 (1-R) \cos(\omega t - 2\pi n L_{ACDF} / \lambda_0 - \pi) \quad (3.42)$$

$$E_{4,F}(t) = A_0 R \cos(\omega t - 2\pi n L_{ABDF} / \lambda_0 - 2\pi) \quad (3.43)$$

In cazul ideal, cand intensitatea fiecarui fascicul este de 50 % din cea incidenta si lungimile drumurilor parcuse in lungul ambelor brate ale interferometrului sunt egale, toata energia patrunde doar intr-un singur detector, deoarece E_3 si E_4 se compenseaza prin interferenta distructiva ($\pi-2\pi$), in timp ce E_1 si E_2 interfara constructiv ($2\pi-2\pi$) transferand intreaga energie detectorului 1 plasat in E.

Se poate vedea din ecuatii (3.40 – 3.43) ca, daca indicii de refractie sunt diferiti pe cele doua cai, indiferent daca exista o interferenta distructiva sau constructiva la sosirea pe detectori, semnalul va depinde de aceasta diferență introdusa prin n. De aceea nu este surprinzator ca interferometrul Mach – Zehnder isi dovedeste maxima utilitate in determinarea indicilor de refractie.

Principiul de functionare al interferometrului Mach - Zehnder permite utilizarea acestuia si in aplicatii din domeniul ghidurilor si fibrelor optice. Cele doua cai/brate optice propriu-zise sunt inlocuite atunci cu fibra sau in alte tipuri cu ghiduri de unda, iar divizarea in cele doua fascicule este suplinita prin generarile si recombinarile care au loc in jonctiunile de tip Y. Jonctiunile Y suplinesc divizoarele sau oglinile semireflectante, asa cum se poate vedea din Fig. 3.6.2 a si b.

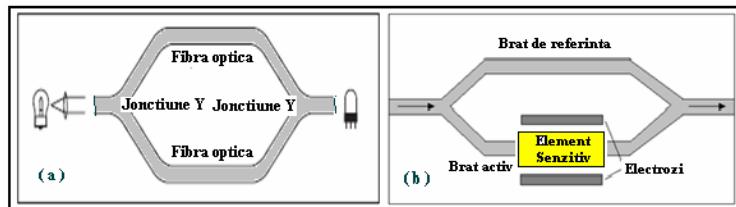


Fig. 3.6.2 Schema reprezentativa a unui interferometru integrat Mach-Zehnder cu ghid/fibra simplu (a) si cu ghid/fibra activat electrooptic (b)

Utilitatea unui MZI consta in faptul ca indicele de refractie al bratelor sale poate fi usor modificat prin procedee optice (Fig. 3.6.2a) sau electrooptice (Fig. 3.6.2b). Astfel de modificarile sunt in general foarte fine, dar lungimea drumului este foarte mare in raport cu lungimea de unda, asa ca orice modificare a lui n (sau L) produce o modificare notabila a fazei ϕ , asigurand o mare sensibilitate acestui interferometru. Semnalele receptionate de detectori pot fi fortate sa varieze intre nivelul maxim, corespunzator interferentei constructive, si cel minim, corespunzator interferentei distructive, prin varierea indicelui de refractie intr-un singur brat. Aceasta este principiul de baza al functionarii modulatorului Mach-Zehnder (Fig. 3.6.2).

In procesarea semnalelor optice, in particular in domeniul senzorilor optici, pentru cuplajul luminii in retelele optice de mare capacitate, sunt utilizate frecvent interferometre MZI precum si rutere (comutatoare optice).

3.6.3 Structura ghidului de unda utilizat in MZI

Interferometrul MZI consta din doua cuploare directionale si doua ghiduri optice diferite (Fig. 3.6.3 si Fig. 3.6.4).

- Cuplajele directionale

Eficiența cuplării depinde puternic de distanța s , dintre cele două ghiduri (Fig. 3.6.3).

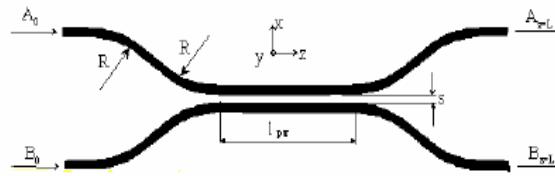


Fig.3.6.3 Schema unui cuplaj directional.

Puterea optica aplicata pe un port de intrare a unui cuplaj directional este distribuita in general intre cele doua porturi de iesire ale dispozitivului. Raportul de distributie depinde de lungimea efectiva a cuplajului, L.

$$L = l_{\text{par}} + l_{\text{curb}} \quad (3.44)$$

Aici l_{par} este contributia regiunii paralele a ghidului, completata cu o extra lungime, l_{curb} ce provine din regiunea de cuplaj, determinata de aproximatia curbarii graduale de la capetele de intrare si iesire (numite "benzi S" a ghidului cu raza de curbura R, Fig.3.6.3).

Puterea totala transferata la iesirea portului (prima stare incruisata) este obtinuta pentru o lungime efectiva a ghidului ($L_c = \frac{1}{2} * L_{\text{curb}}$) si oricare dintre multiplii impari ai acestei valori. Contributia partii paralele a ghidului la lungimea de cuplaj poate fi descrisa ca:

$$L_c = \pi / 2 k, \quad (3.45)$$

unde k este coeficientul de cuplaj al ghidului de unda, ce descreste exponential cu distanta s .

In cazul limita al distantarii nule ($s = 0$) dintre cele doua cuploare ale ghidurilor de unda, se formeaza un ghid de unda multimodal.

Cuploarele Interferentiale Multimodale (MMI) rezultate sunt mai putin sensibile la tolerantele de fabricatie decat cuploarele directionale.

3.6.4 Interferometrul Mach-Zehnder integrat Configuratia de baza a unui Interferometru Mach-Zehnder, MZI este prezentata in (Fig 3.6.1). Interferometrul MZ dispune de doua porturi de intrare, doua porturi de iesire si doua brate ale ghidului de unda cu o diferenta de lungime intre ele ΔL , Fig. 3.6.4.

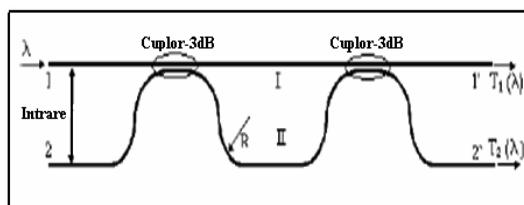


Fig. 3.6.4 Configuratie de baza a interferometrului Mach-Zehnder integrat.

Coefficientii de transmisie T_1 si T_2 ai MZI se pot obtine relativ usor prin metoda mixta de transfer:

$$T_1(\lambda) = \cos^2[(\pi/\lambda) n_{ef} \Delta L] \quad \text{si} \quad T_2(\lambda) = \sin^2[(\pi/\lambda) n_{ef} \Delta L] \quad (3.46)$$

Din ($\sin^2 x + \cos^2 x = 1$) se vede usor ca : ($T_1(\lambda) + T_2(\lambda) = 1$) iar intervalul spectral $\Delta\lambda$ al maximului de intensitate transmis prin cele doua porturi de iesire, rezulta din:

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / (2 n_{ef} \Delta L) \quad (3.47)$$

unde n_{ef} este indicele de refractie efectiv al ghidurilor, λ este lungimea de unda si ΔL este diferența de lungime dintre cele doua brate I si II. Cuplajele si transferul de energie se fac prin intermediul undelor evanescente.

a. Unde evanescente O unda evanescenta este o unda stabila in camp apropiat ce prezinta o descrestere exponentiala a intensitatii sale cu distanta (vezi Fig. 3.5.1 a-c). Undele evanescente sunt totdeauna asociate cu materialul si sunt cele mai intense in prima treime a lungimii de unda pentru oricare tip de traductor (acustic, optic sau electromagnetic). Undele evanescente sunt intalnite uzuale la interfata, in timpul reflexiei totale interne.

Efectul a fost utilizat pentru a se exercita presiunea radiatiei optice asupra particulelor mici in scopul captarii lor pentru experimente sau pentru racirea lor la temperaturi foarte joase, dar si pentru iluminarea obiectelor foarte mici ca celulele biologice in microscopie (cazul microscopului cu reflexie totala interna).

Undele evanescente, din cazul interferometrului Mach-Zehnder cu ghiduri de unda prezentat mai sus, pot fi utilizate in senzorii de gaze.

In optica undele evanescente sunt generate la interfete ori de cate ori undele sinusoidale sunt reflectate (intern) de pe o interfata la un unghi ce depaseste valoarea unghiului critic, asa incat sa se produca reflexia totala interna. Existenta lor este posibila, deoarece atat campul electric cat si cel magnetic nu pot fi discontinue la interfata, asa cum s-ar fi intamplat in cazul corespunzator lipsei campului evanescent.

In domeniul ingineriei electrice, undele evanescente similar sunt localizate in regiunea campului apropiat, din prima treime a lungimii de unda a oricarei antene radio. In timpul unei operari normale, antena emite semnalul electromagnetic in regiunea de camp apropiat, apoi o parte a energiei campului este resorbita, iar ceea ce ramane este radiata sub forma de unde electromagnetice.

“Evanescent” semnifica “tendinta de disparitie”, ceea ce este adevarat deoarece intensitatea acestor unde descreste exponential cu distanta fata de interfata pe care ele sunt generate.

Imprastierea undei evanescente In conditiile reflexiei totale interne, un fascicol laser incident pe interfata formata intre doua medii, la un unghi ce depaseste unghiul critic, se poate propaga in mediul adjacente. Unda evanescenta transporta astfel energia prin mediu printr-o componenta a campului paralela cu interfata. Intensitatea in aceasta unda poate fi exprimata ca:

$$I(\theta, z) = I_e(\theta) \exp(-z/l), \quad (3.48)$$

unde z este distanta fata de interfata, θ este unghiul in raport cu normala la interfata, iar l este adancimea de penetrare data de:

$$l = \lambda_0 / [4\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}] \quad (3.49)$$

Aici n_1 si n_2 sunt indicii de refractie al materialului in care se propaga radiatia, respectiv al materialului adjacente in care se propaga unda evanescenta, iar λ_0 este lungimea de unda a lumintii in vid.

Cand lumina incidenta este nepolarizata si $I_e(\theta)$ este data de intensitatea medie produsa cu o contributie egala de cele doua forme de polarizare (in planul de incidenta si perpendicular pe acesta) s si p , avem:

$$I_e(\theta) = \frac{1}{2} I_0 (T_s + T_p) \sin\theta, \quad (3.50)$$

unde I_0 este intensitatea fasciculului in mediul in care se propaga radiatia iar T_s si T_p sunt factorii de transmisie pentru radiatia polarizata s- (in planul de incidenta) si respectiv p-(perpendicular pe planul de incidenta). Acestei factori de transmisie sunt dati prin :

$$T_s = 4 \cos^2\theta / [1 + (n_2/n_1)^2], \quad (3.51)$$

$$T_p = 4 n_1^2 \cos^2\theta / \{ n_2^2 \cos^2\theta - n_1^2 [1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2\theta] \}, \quad (3.52)$$

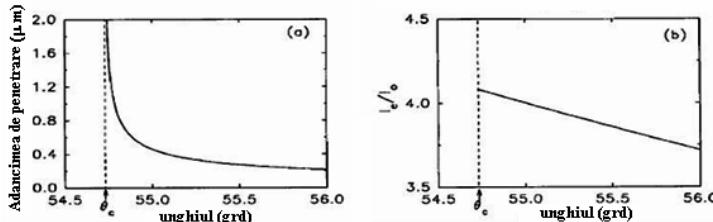


Fig.3.6.5 Valorile calculate ale adancimii de patrundere (a), si intensitatea relativa I/I_0 (b) in functie de unghiul de incinta θ al radiatiei luminoase (ex. $\lambda = 632,8$ nm, $n_1 = 1,64$ si $n_2 = 1,340$)

Prezentam in Fig. 3.6.5 adancimea de patrundere si intensitatea relativa ale undei evanescente in functie de unghiul de incinta θ cu valori apropiate unghiului critic. Efectul de comutare electrooptica poate fi obtinut, deoarece orice particula cu un indice de refractie diferit de cel al mediului in care se propaga unda evanescenta poate imprastia lumina provenita de la fascicul total reflectat. De notat ca adancimea de patrundere descreste rapid cand unghiul de incinta θ creste usor peste cel critic, θ_c .

b. Circuitul optic cu interferometru Mach-Zehnder Cateva tipuri de detectori de gaz, precum senzorii electrochimici, senzorii spectroscopici in IR [3.73], senzorii microbalanta cu quartz si senzorii cu unde acustice de suprafata (SAW) [3.74], sunt disponibile comercial sau se afla inca in studiu. In cazul ultimelor trei tipuri, materialul sensibil interacioneaza cu agentul chimic. Proprietatile fizice ale materialului sunt modificate prin expunerea la gaz.

De exemplu, proprietatile optice si/sau geometrice ale filmului subtire sensibil (indicele de refractie sau protuberantele) pot varia [3.44]. Este posibil sa aplicam acest concept la un senzor optic de gaz miniaturizat utilizand circuite optice integrate (IOC-Integrated Optical Circuit) in configuratia ghidurilor plane 2D.

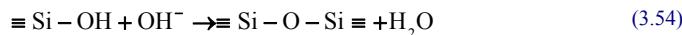
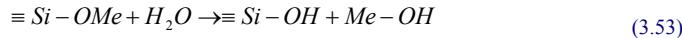
Un ghid optic acoperit, prin depunerea unui film cu grosime predefinita, este incorporat intr-o structura interferometrica precum cea a Interferometrului Mach-Zehnder [3.75] (MZI) sau a unui cuplaj interferometric multi mod, MMI. Campul evanescent, care este prezent in mediul adjacent, datorita propagarii lumini prin ghidul de unda, este modificat atunci cand acest strat este constituit dintr-un material al carui indice de refractie variaza prin expunerea la gaz. Acest lucru conduce la modificarile franelor de interferenta sau la intensitatii la iesirea dispozitivului fotonice.

Materiale utilizate pentru ghidul de unda Ghidurile de unda ale MZI au fost confectionate prin folosirea unui material hibrid nou, organic-inorganic obtinut printr-un procedeu sol-gel. In procesul de polimerizare s-au ales ca precursori 2-(3,4-epoxiciclohexiletiltrimetoxisilan) 2-(3,4-epoxiciclohexiletil trimethoxisilan) (EETMOS).

Aceasta substanta prezinta o reactivitate si o rata de conversie foarte ridicata datorita structurii sale ciclice alifatice. In plus, principalul avantaj al polimerizarii cationice, fata de polimerizarea radicalilor, este faptul ca ea este mult mai avansata si este utilizata astfel pentru obtinerea dispozitivelor fotonice. Se utilizeaza un amestec de meta-acrilat-oxipropil-tri-metasilan

(MAPTMS -methacryloxypropyltrimethoxysilane) cu zirconat propoxid chelat si cu acid metacrilat, se ajunge in regiunea de neinhibare si prezinta astfel o buna adeziune (datorita grupului epoxidic) la diferite substraturi.

Partea anorganica reactiva se datoreaza celor trei grupari de oxizi metalici (-OMe), ceea ce conduce la formarea unei retele mineralizate prin reactii de hidroliza si policondensare (procese sol-gel), asa cum se poate vedea din reactiile chimice 3.53 si 3.54:



Hidroliza este imbunatatita de prezenta catalizatorilor acizi. De aceea, reactia de condensare are loc mult mai rapid in prezenta catalizatorilor bazici. Principalul obiectiv al procesului sol-gel a fost obtinerea oligomerilor cu o parte organica multifunctionala si a unei rate inalte de polimerizare. Acestea reduc gruparea OH din sol-gel, care atenuaza propagarea luminii prin procesul de absorbtie la 1310 nm. Pe de alta parte, polimerizarea monomerului organic este activata de radiatia laser UV in prezenta fotoinitiatorului cationic bazat pe iodoniu sau sarea triarylsulfonium $(R_1)_2S^+ - R_2X^-$, unde R_1 si R_2 sunt grupuri alchil. Prin fotoliza, fotoinitiatorul genereaza *acizi fotonici* care ajuta in initierea reactiei de fotopolimerizare a unui monomer epoxidic.

Procesul de fabricare a ghidurilor si circuitelor optice integrate Circuitele optice integrate (IOC) au fost prelucrate ca triplu strat, respectiv (i) un strat buffer (BL), (ii) un strat ghid de unda (GL) si (iii) un strat de protectie (PL), depuse pe un substrat de siliciu prin dip-coating. Rolul straturilor buffer si de protectie este de a izola optic si fizic ghidul de unda atat in raport cu substratul cat si cu aerul inconjurator. Datorita acestor motive, se produce cresterea grosimii totale ce depinde de indicele de refractie al GL. Dupa depunere, GL este uscat la o temperatura potrivita pentru evacuarea solventului astfel incat reteaua minerala sa fie suficient de slaba pentru a permite deplasarea fotoinitiatorului in inele epoxidice, initand astfel polimerizarea.

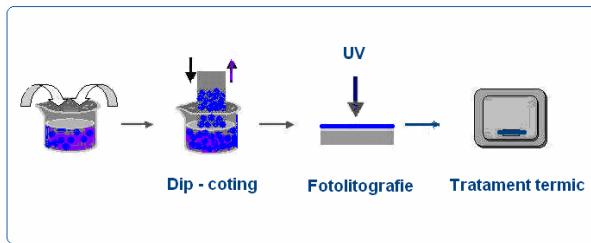


Fig. 3.6.6. Procesul de fabricare a ghidurilor de unda

Acest lucru este atins prin expunerea locala a monomerului la radiatia laser in prezenta fotoinitiatorului si conduce la o retea puternic legata de polimeri. Structurile IOC constau in esenta din zone local polimerizate. Partea nepolimerizata este apoi dizolvata in propanol. Stratul de protectie este depus pe partea descoperita a ghidului de unda si post tratat, asa cum se vede din figura 3.6.6.

Etapa fotolitografica este realizata utilizand un sistem laser pulsat de inscriptionare (vezi Fig. 3.6.7). Aceasta etapa asigura o mai buna texturare pe straturile mai groase in raport cu performantele obtinute cu o simpla lampa si un sistem de masca. Sistemul este bazat pe inscriptionarea imaginii unui obiect finit datorita iluminarii prin-tr-un pinhole. Structura de difracatie ce se propaga de la obiect este colimata, filtrata si focalizata pentru a asigura pereti verticali si simetrie circulara in timpul iradierii. Sursa laser este Nd:YLF pompat cu dioda care este evadruplat in frecventa pentru a emite o lungime de unda $\lambda = 262$ nm. Rata de repetitie este reglata in domeniul 3 - 60 kHz, iar pulsul laser are o putere medie 12 mW. Stratul de interes este expus prin translatie sub spoutul laser mentinut fix. Deplasarea este realizata cu un motor liniar de mare precizie

cu micropozitionare controlata de un computer. Desenele trase sunt de aceea usor modificabile. Acest mod de operare asigura flexibilitate procesului de inscriptionare si face posibila obtinerea diverselor prototipuri de circuite. Ghidurile de unda au fost inscriptionate cu o densitate de energie de 6 J/cm^2 .

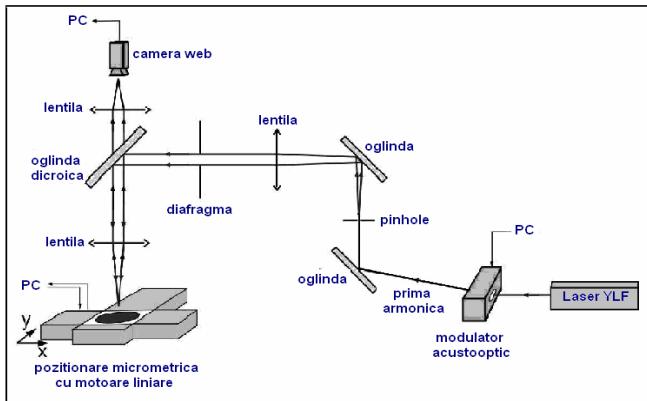


Fig 3.6.7 Montajul experimental de litografie cu laser

Grosimea fiecarui strat este de $6 \mu\text{m}$. Dimensiunea medie a ghidului de unda este proiectata sa lucreze sub caracteristicile unui singur mod laser la 1310nm , care este a doua fereastră de telecomunicatii si pentru care pierderile prin absorbtie sunt mult mai putin dependente de grupul remanent Si-OH decat la lungimea de unda $\lambda = 1550\text{nm}$.

Pentru minimizarea pierдерilor de cuplaj cu fibrele optice, structurile transversale de ghiduri de unda sunt proiectate cu dimensiuni $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ cu un indice de refractie ce variaza cu 0,01 intre miez (1.520) si teaca (1.510). Indicele de refractie al stratului buffer a fost adaptat sa respecte acest criteriu.

Materialele sensibile depuse pe structurile MZI Depunerea laser pulsata, PLD de filme texturate nanostructurate, imbunatatesta semnificativ caracteristicile generale ale filmelor de oxizi metalici, oferindu-le totodata si o inalta calitate optica (absorbtie slaba, valoare inalta a indicelui de refractie, grosime uniforma si rugozitate controlata).

Variatia conductivitatii σ , in senzorii cu oxizi metalici obtinuti, conduce la variatii ale partii reale ale indicelui de refractie, n . Aceste materiale pot fi depuse prin diferite metode (MBE, CVD, Sputtering), dar cele obtinute de noi prin PLD sunt adevocate pentru aplicatii ca senzori optici.

S-a demonstrat ca PLD asigura cateva avantaje evidente fata de metodele premergatoare prin controlul parametrilor de depunere si poate imbunatati de aceea semnificativ caracteristicile generale ale filmului. Utilizand un montaj m-line si un oxid metalic de tipul ZnO simplu, dopat sau acoperit cu clusteri de metale nobile, se pot detecta concentratii reduse de hidrocarburi (propan, butan) diluate in N_2 sau aer uscat, corespunzator unei variatii slabe a indicelui de refractie.

Acelasi tip de material obtinut prin PLD cu toate caracteristicile si analizele realizate in studiile anterioare a fost depus, dupa o calibrare adevarata a grosimii, pe bratul activ al structurii detectoare a interferometrului Mach-Zehnder.

Structurile optice utilizate in obtinerea detectorului experimental Pentru a asigura o inalta sensibilitate senzorilor optici, functionarea lor se bazeaza pe principiul interferometric. Indicele de refractie al materialului sensibil depinde de proprietatile sale fizico-chimice si determina indicele efectiv al modurilor de propagare. In consecinta, schimbarile de fază intre aceste moduri sunt alterate. Se modifica de aceea si semnalul de interferenta la iesire. O componenta simpla care realizeaza aceasta operatie este **cuploul directional**. Doua ghiduri monomod sunt apropiate in lungul directiei de propagare. Cand campurile evanescente ale celor doua moduri ale ghidurilor alipite se suprapun, structura generala confinata se modifica prin efectul optic de acordare si este modelata de sistemul bimodal.

Astăzi două moduri interferă conducând la un schimb de energie între cele două ghiduri și de aceea să o fluctuație de energie la ieșirea ghidului în acord cu valorile efective ale indicelui de refracție. Tehnologic, această tehnică este dificil de controlat cu acuratețe, astfel încât proprietatile de cuplaj în zona de interferență (în principal variația indicelui efectiv) să fie influențate de materialul sensibil, ele fiind puternic dependente de forma ghidului, indicii de refracție și de distanță de separare dintre ghiduri. Pentru a depăși aceste neajunsuri, se utilizează o configurație bazată pe interferometrul MZ. În prima fază ea este constituită dintr-un cuplu de 3 dB. Unul dintre semnalele de ieșire va conține o defazare induză de materialul sensibil. Un cuplu direcțional recombină cele două semnale pentru a distribui puterea la ieșirea ghidului. Schema ghidurilor de lumina din componenta interferometrului MZ integrat folosit în experimentele noastre este reprezentată în Fig. 3.6.8.

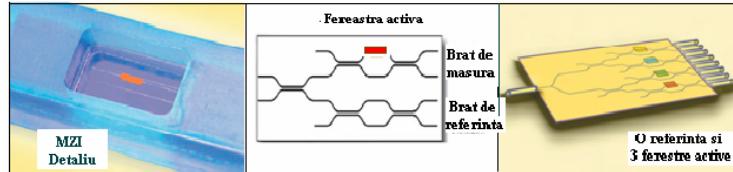


Fig. 3.6.8 Schema ghidurilor de undă din componenta interferometrului MZ integrat simplu și multiplu cuplat prin fibre pigtail

Dimensiunea ghidurilor de undă în secțiune transversală este de $(3 \times 3) \mu\text{m}^2$ iar dimensiunea ferestrelor este de $2\text{mm} \times 50 \mu\text{m}$. În Fig. 3.6.9 este redată secțiunea transversală a ghidului de undă neacoperit.

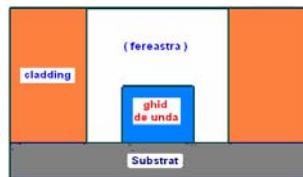


Fig. 3.6.9 Vedere transversală $(6 \times 6) \mu\text{m}^2$ a ghidului de undă neacoperit

Interferometrele MZ integrate (vezi Fig. 3.6.10) au fost achiziționate de la Kloe, Franța.

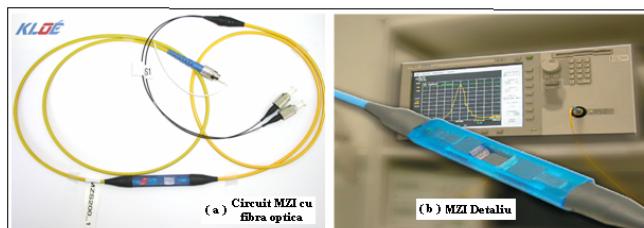


Fig. 3.6.10 Imaginea circuitului optic cu interferometru MZ integrat folosit în studiile noastre

3.6.5 Lantul de măsură pentru testarea unui circuit optic Mach-Zehnder Pentru teste de gaze am folosit lantul de măsură din Fig. 3.6.11. Acest lant este alcătuit din dioda laser integrată cu fibre optice pigtail care este fixată pe montura ce asigură transferul de căldură necesar stabilizării termice. Sistemul este monitorizat de un controlor de temperatură ce asigură compensarea termică pentru a obține un semnal constant pe durata de funcționare a diodei laser din timpul experimentelor de detectie de gaze.

Dioda laser este alimentata printr-un controlor de curent ce asigura modularea semnalului in functie de cerintele experimentale. Semnalul diodei laser este transmis prin fibra optica ce este cuplata la structura de interferometru MZ ce are rolul de senzor de gaze. La capatul circuitului MZ exista doua cai de iesire cu fibre optice pigtail. La acestea se cupleaza doi detectori, cate unul pentru fiecare iesire Mach-Zehnder (de referinta si respectiv activa). Semnalele de la cei doi detectoari sunt preluate de amplificatorul lock-in care va pune in evidenta diferențele dintre acestea, atunci cand gazul va modifica parametrii structurii acoperite cu stratul sensibil activ.

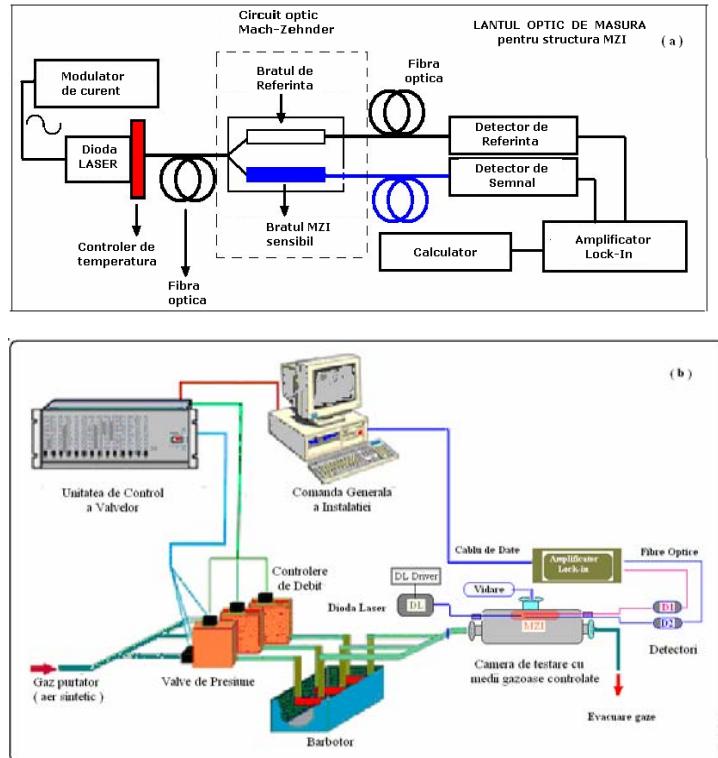


Fig. 3.6.11 Lantul de masura pentru un detector cu circuit optic de tip MZI (a) si schema de principiu care contine lantul optic si camera de testare cu interfeferometru conectat (b)

Componentele montajului experimental cu circuit optic de tip MZI folosit in experimentele noastre de detectie de gaze sunt:

- Modulator de curent: Controler pentru diodele laser (seria 501B);
- Dioda laser cu fibra optica pigtailed (Newport);
- Montura dipozitivului de control al temperaturii (seria 700P);
- Controler de temperatura (model 325B);
- Detectoari: 2 detectoare optice universale cu camera integratoare si cu fibra optica (model 918D-IS-IG);
- Amplificator lock-in (model SR830);
- Fibre optice pigtail si conectori adevarati de fibre optice;
- PC pentru colectarea si procesarea datelor.

Componentele optice sunt de productie Newport iar amplificatorul lock-in a fost achizitionat de la firma Stanford, USA.

3.7 Conectarea camerei de test la sistemul de realizare a amestecurilor de gaze si testarea functionalitatii montajului experimental. Protocolul de testare cu gaze

S-au stabilit aparatele de masura care trebuiau asociate in fluxul semnalului si s-a configurat standul experimental de verificare a camerei de testare. Schema bloc a standului experimental de verificare este prezentata in Fig. 3.7.1.

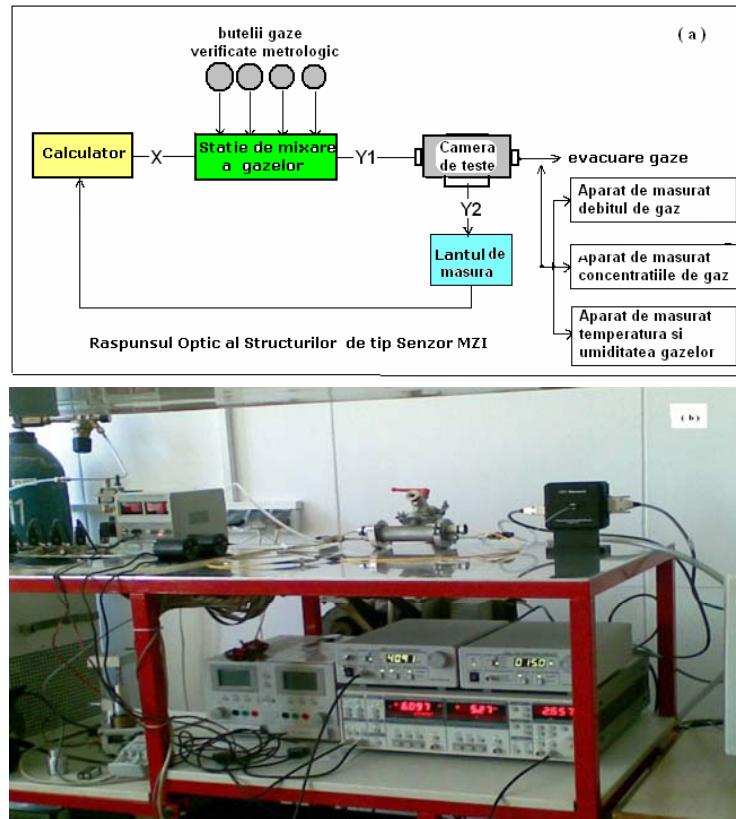


Figura 3.7.1. Schema de ansamblu a standului experimental de verificare a camerei de teste (a) si fotografie din timpul experimentului a ansamblului functional complet (b)

Elementele principale ale standului experimental folosit de noi sunt:

- Buteliile de gaze (aer sintetic, CO si CH₄, puritate 5,0);
- Sistemul de preparare al amestecurilor de gaze (Statia de Mixare a Gazelor-SMG) care permite simularea in laborator a atmosferelor de test necesare evaluarii raspunsul optic al structurilor de tip senzor;
- Camera de teste (realizata de noi);
- Aparat de masurat debitul de gaz (debitmetru Alltech);
- Aparat de masurat temperatura si umiditatea gazelor (termohigrometru Testo);
- Aparat de masura a concentratiilor de gaze (analizor de gaze in infraroosu, Infralyt);
- Lantul de masura al raspunsului optic al structurilor MZI de tip senzor.

3.8 Modul de achitionare a datelor

Pentru colectarea, prelucrarea si interpretarea datelor achitionate in timpul masuratorilor de

detectie s-a realizat un soft dedicat in limbaj de programare LabView pentru interfatarea amplificatorului lock-in care compara semnalele de la detectorii montati pe cele doua cai, de referinta si activa (Fig.3.6.11).

In figurile de mai jos (3.8.1 si 3.8.2) sunt ilustrate schemele bloc si interfața vizuala (Fig.3.8.3) pentru sistemul de masura ale softului **sondag.vi**. Datele sunt înregistrate in format ASCII.

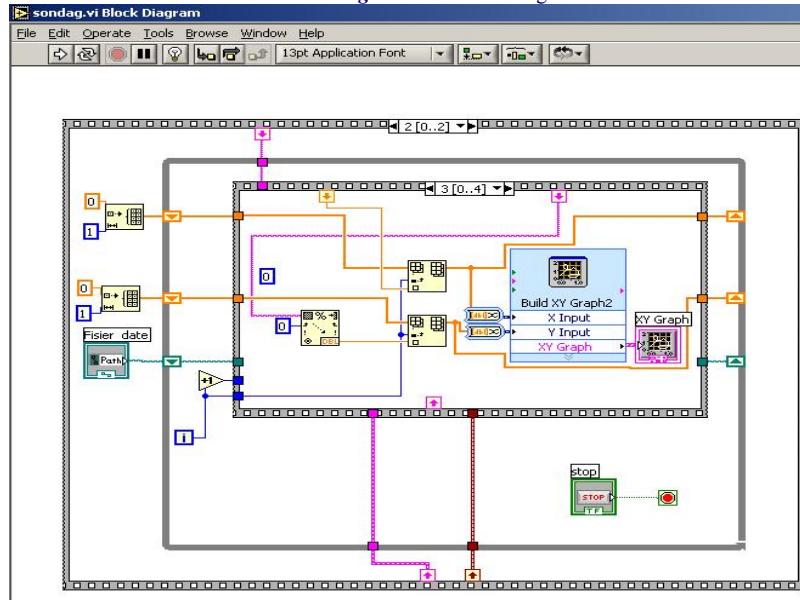


Fig. 3.8.1 Schema bloc1 a softului sondag.vi

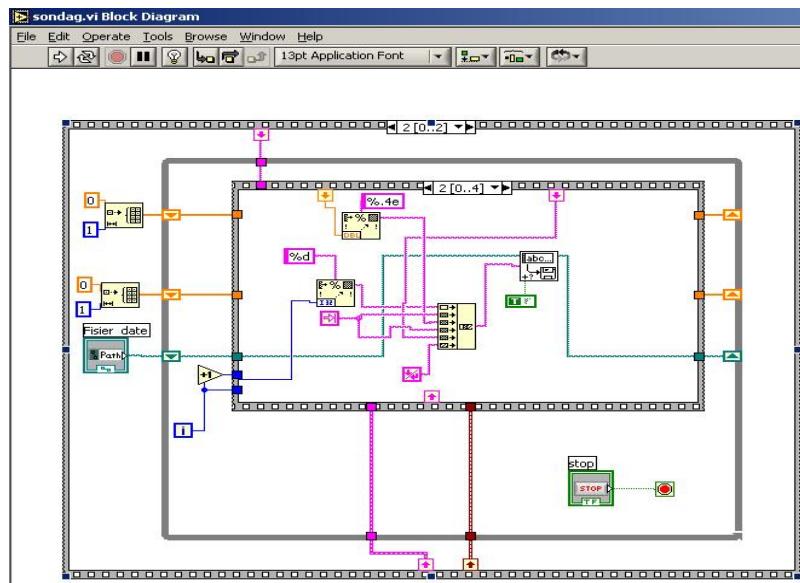


Fig. 3.8.2 Schema bloc2 a softului sondag.vi

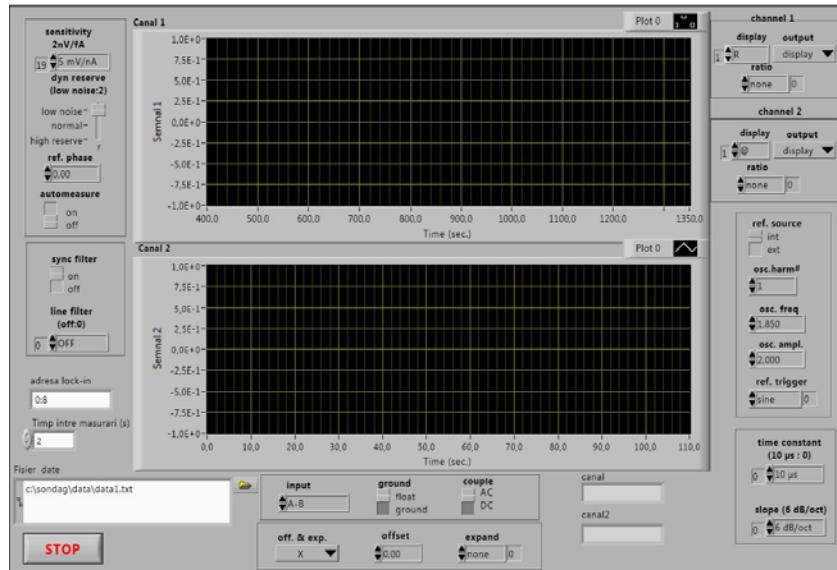


Fig. 3.8.3 Interfata vizuala a softului sondag.vi

3.9 Teste de masurare la gaze

Pentru masuratorile experimentale de testare la gaze a senzorilor cu interferometru MZ s-a folosit montajul experimental ce va fi descris schematic in Fig. 3.6.11 si 3.7.1.

Alimentarea si stabilizarea termica a diodei laser s-au realizat cu ajutorul controlerelor dedicate acestor scopuri. Interfetele de tip LabView si parametrii manitorizati sunt redate in Fig. 3.9.1 si 3.9.2

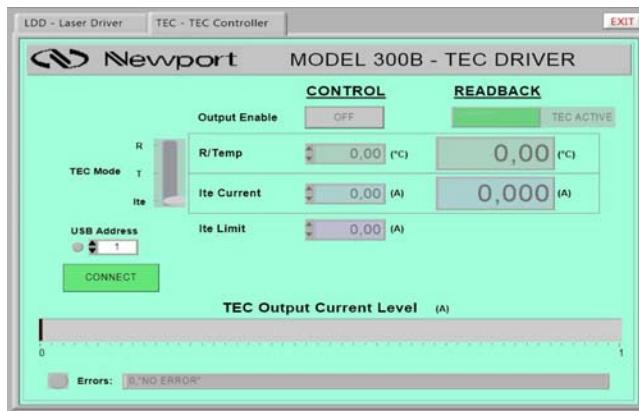


Fig. 3.9.1 Interfata modulului de control al temperaturii diodei laser

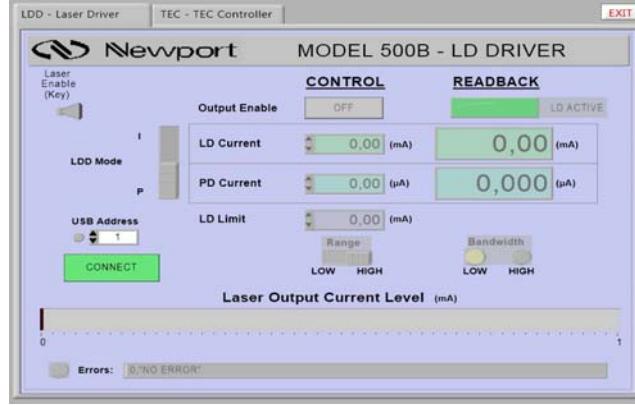


Fig. 3.9.2 Interfata modulului de control al curentului diodei laser

3.10 Testarea

Simularea atmosferelor de gaz pentru test a fost facuta cu ajutorul metodei dinamice. Statia de mixare a gazelor simuleaza atmosfera pentru test si asigura trimiterea in camera de testare a unui flux dinamic de gaz cu debit controlat. Fluxul consta dintr-un amestec diluat al gazului detectat cu o concentratie acordabila intr-o plaja larga ($10\text{-}10^4$) ppm.

Mai multe dispozitive monitorizeaza modificarile amplitudinii si ale fazei induse de variatia concentratiei si/sau naturii gazului.

Aceasta presupune dozarea volumetrica a gazelor de interes intr-un flux purtator (aer sintetic, puritate 5.0), asigurandu-se mentinerea constanta pe termen lung a atmosferei de test. Masuratorile in regim dinamic au fost realizate cu statia de mixare a gazelor (Fig. 3.6.11) care este prevazuta cu un debitmetru si doua electrovalve pe fiecare canal (Fig. 3.10.1).

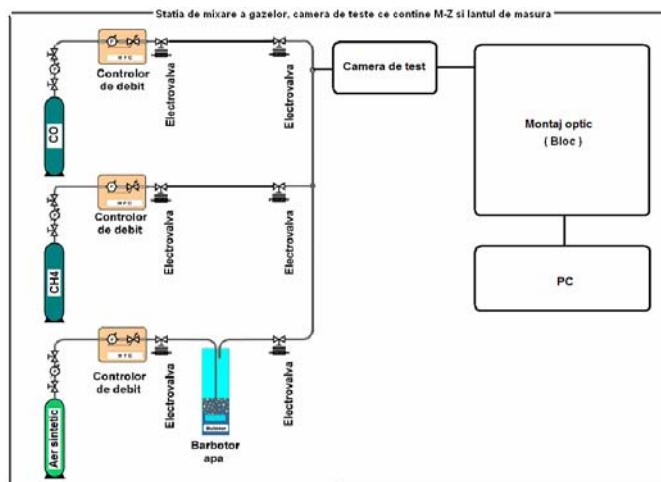


Fig. 3.10.1 Schema de principiu a statiei de mixare si a lantului de testare cu gaze

In Fig. 3.10.2 sunt redate imagini ale montajului optic si a celui de masura realizat de noi si utilizat pentru detectia gazelor, iar in Fig. 3.10.3 se prezinta un detaliu al camerei ce contine

interferometrul testat conectat prin fibra optica (galben-alb).

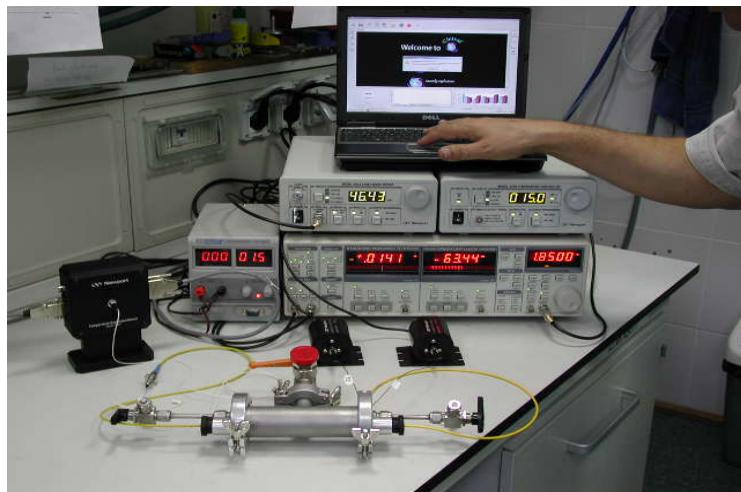


Fig. 3.10.2 Montajul experimental si camera de testare la gaze pentru senzorul ce contine interferometru MZ

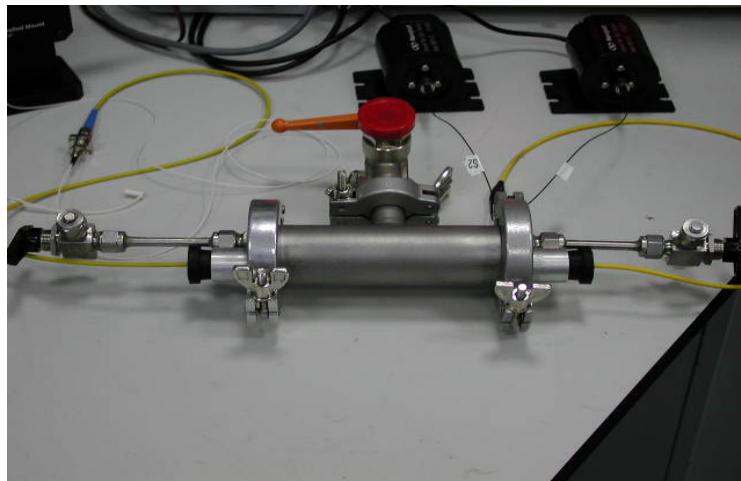


Fig. 3.10.3 Detaliu al camerei de testare la gaze adaptate pentru interferometru MZ

Capitolul 4. REZULTATE SI DISCUTII

Capitolul prezinta rezultatele analizelor fizico-chimice si de functionalitate ale straturilor subtiri realizate pentru aceasta teza: ZnO (4.1 A si B), ZrC (4.2), Ce-ZrO₂:HA pe substraturi poroase de Al₂O₃ (4.3) si filme compozite TCO obtinute prin RPLD-C din tinte de ITO si ZnO (4.4).

4.1.A. Investigatii fizico-chimice ale straturilor subtiri de ZnO

Toate probele au fost caracterizate structural in scopul selectarii celor care indeplinesc cerintele unui ghid optic. Probele cu transparenta de peste 85 % si rugozitate optima (interfata extinsa solid-gaz) au fost testate ca ghiduri de lumina cu indicele de refractie adaptabil la mediu, utilizand un montaj m-line continand o celula cu flux controlat de gaze. In final, stratul sensibil de ZnO a fost calibrat si depus prin PLD pe o structura integrata Mach-Zehnder, ulterior testata ca senzor optic de gaze prin metode specifice opticii ghidate.

4.1.A1 Analize structurale si morfologice Prin investigatiile TEM (Fig. 4.1.1 din teza) am identificat prezena fazei ZnO(200) in structurile uniforme si netede depuse. Aceasta este confirmata si de valorile determinate prin SAED ale distantelor dintre planele reticulare, situate in domeniul 0,263 – 0,269 nm, valori foarte apropiate celor teoretice de 0,26049 nm.

Masuratori ale dimensiunilor cristalitelor de ZnO din film (Fig. 4.1.2. din teza) indica o marimea medie de ~ 7nm.

Investigatiile asupra stoichiometriei si starii cristaline, realizate prin analize de difractie de raze X, arata ca depunerile de ZnO realizate la temperatura camerei si la o presiunea de oxigen de 13 Pa sunt policristaline (Fig 4.1.3).

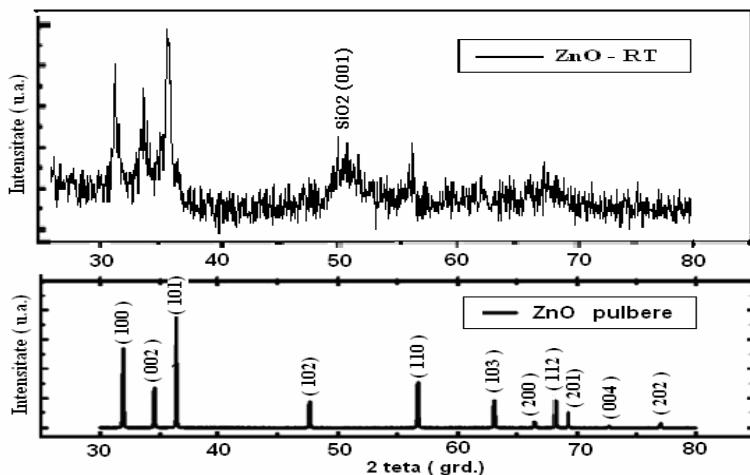


Fig. 4.1.3 Difracrograma de raze X tipica a filmului de ZnO simplu depus la RT si 13 Pa O₂ pe SiO₂(001) [4.2] (JCPDS 36-1451)

Pentru depunerile realizate la temperatura de 150 °C si aceeasi presiune de 13 Pa oxigen, difracrograma din Fig. 4.1.4 contine, pe langa cele doua maxime principale de la 34,4 ° si 72,3 ° (atribuite reflexiilor pe planele (002) si (004) ale ZnO hexagonal (JCPDS 36-1451)), inca doua linii mai mici la 47,6 ° si 69,2 ° atribuite planelor de reflexie (102) si (201) ale ZnO.

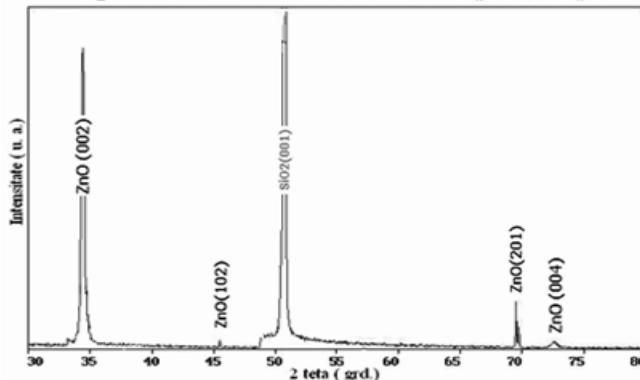


Fig. 4.1.4 Difractograma de raze X a filmului de ZnO depus la 150 °C si presiunea de 13 Pa in O₂ pe SiO₂(001)

Filmele de ZnO depuse la temperaturi ale substratului de peste 300 °C sunt texturate, orientate dupa axa c, asa cum arata liniile de la 34,4° si 72,3° ale reflexiilor planelor (002) si (004) din difractograme (Fig. 4.1.5 a,b). Linia de la 50,74° apartine substratului de SiO₂ (001).

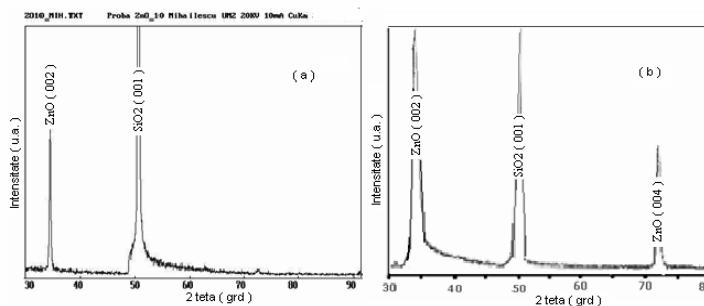


Fig. 4.1.5 Difractogramele de raze X ale probelor de ZnO depuse la (a) 350 °C si (b) 500 °C la presiunea de 13 Pa O₂ pe SiO₂(001)

Toate rezultatele mentionate au fost confirmate si prin studii XRD realizate ulterior pe probele optimizate (Fig. 4.1.6). Maximele de difracție atribuite fazei ZnO(002), vizibile în spectre la 34,53°, reprezintă o dovadă a cristalinității și stoichiometriei nanostructurilor obținute [4.2] (JCPDS 36-1451). Maximul de la 50,74° corespunde substratului de SiO₂(001), iar cel de la 23° aparține fazei cubice (331 și 422) a clusterilor de Au [4.3] (JCPDS 04-0784).

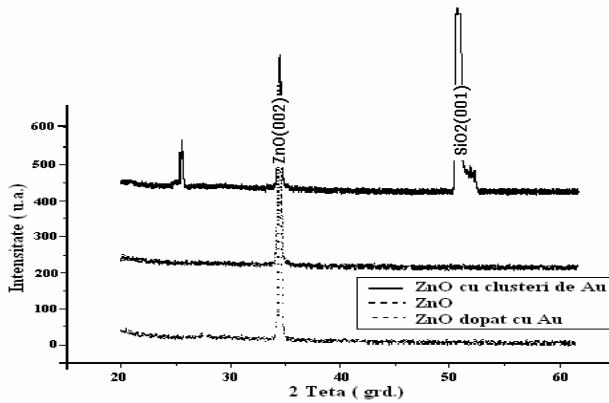


Fig. 4.1.6. Spectrele XRD ale probelor de ZnO pure, dopate cu Au si respectiv clustrerizate cu Au, obtinute prin PLD la 150°C la 10 Pa in O₂ pe SiO₂(001)

O cerinta pentru structurile de oxizi metalici cu aplicatii in detectia de gaze este ca suprafata lor sa prezinte o rugozitate optima, pentru a asigura elementului sensibil oarie activa suficient de mare. Imaginele obtinute in urma analizei de microscopie AFM (Fig. 4.1.7 - 4.1.9 din teza) arata ca rugozitatea straturilor creste cu scaderea temperaturii substratului. Prin urmare am ales temperaturile scazute pentru a obtine filme cu rugozitate adevarata si are crescuta a suprafetei active, necesare extinderii interfetei gaz-mediu activ.

Rezultatele investigatiilor SEM si AFM. Straturile subtiri din Fig 4.1.10 a si b sunt de buna calitate si relativ uniforme, netede si prezinta o densitate redusa de picaturi. Acest fapt este datorat conditiilor optimize de lucru, folosirii unor tinte compacte sinterizate la 1100°C, preparate din pulberi de ZnO fine, cu puritate mare, si utilizarii unui sistem adevarat de translatie si rotatie a tintei care permite in permanenta ablarea de pe o suprafata neteda, relaxata termic si proaspata expusa fasciculului incident.

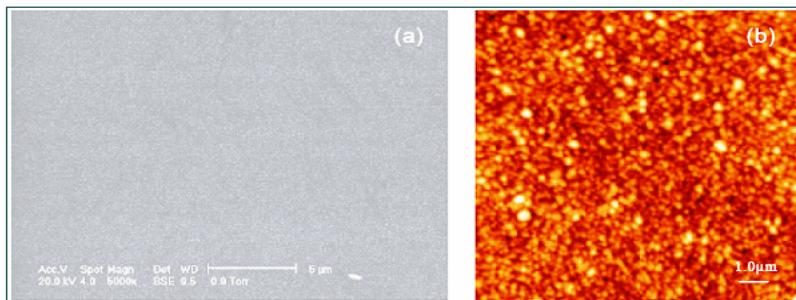


Fig. 4.1.10 Imagine tipica SEM (a) si imaginea complementara AFM (b) a unei probe de ZnO simplu depusa pe SiO₂(001) la 150 °C si 13 Pa O₂

Este bine cunoscut faptul ca prezenta nanoclusterilor de Au pe suprafata filmelor de oxizi metalici amplifica sensibilitatea si selectivitatea lor ca senzori de gaz, deoarece creeaza preferential locuri de adsorbție a gazelor pe suprafata. In particular, clusterii de Au/ZnO sunt activi in oxidarea CO la CO₂. Zona cea mai reactiva este cea de la periferia particulelor de Au.

Imaginele AFM din Fig. 4.1.11 (a si b) dezvaluie o morfologie granulara, cu o marime medie a grauntilor de cateva zeci de nm in diametru, crescand cu numarul de pulsuri laser aplicat tintei de Au. In Fig. 4.1.11 (c si d) se observa variația profilului corespunzător topografiei datorata

clusterilor, care scad in inaltime pe masura ce creste numarul de pulsuri aplicat tintei de Au. Cresterea clusterilor in diametru si reducerea corespunzatoare a inaltilor lor (compara c si d) se datoreaza umplerii interspatiilor si coalescenteii lor, care ii aplatizeaza, crescand corespunzator raportul de forma definit intre diametrul plan si inaltime. Acest proces conduce la reducerea rugozitatii (rms) suprafetei[4.4].

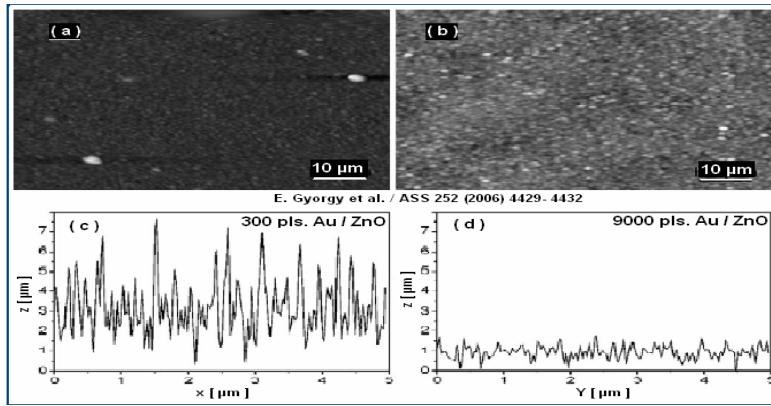


Fig. 4.1.11 Imaginele AFM si profilurile corespunzatoare ale filmelor de ZnO depuse la 200°C pe Si(001) din tinte de Zn in 20 Pa O₂ si clusterizate cu Au in vid cu (a) 300 pulsuri si respectiv (b) 9000 pulsuri incidente pe tinta de Au. [4.4]

In Fig. 4.1.12(I) prezintam micrografia SEM a nanostructurii de ZnO clusterizat cu 9000 pulsuri de Au pentru a indica prezena lor la suprafata structurii. Pot fi evideniate si particulele sferice cu dimensiuni submicronice si cu densitati de $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ specifice tehnicii PLD.

Fig. 4.1.12(II) prezinta difractogramele nanostructurilor de Au/ZnO obtinute cu 300 (curba a), 600 (b) si 9000 (curba c) de pulsuri laser incidente pe tinta de Au in vid [4.4]. In toate cele trei curbe sunt prezente maximul principal al fazei hexagonale a ZnO (JCPDS 36-1451) de la 34,4° (002) si unul mult mai slab de la 36,2° (101), dovedind o puternica texturare a ZnO, cu crestere pe directia axei c verticale. Sunt puse in evidenta si linile fazei cubice a Au prin linia de la 38,2° atribuita planelor de reflexie (111) [4.3]. Intensitatea acestei linii creste proportional cu numarul de pulsuri laser aplicat tintei de Au (compara maximele (111) pe diagramele din Fig. 4.1.12 II.(b si c) [4.4]).

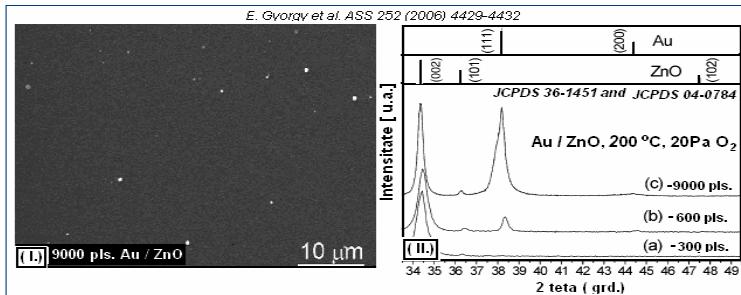


Fig. 4.1.12 (I.) Imaginea SEM a filmului de ZnO clusterizat cu 9000 pulsuri de Au depus la 200°C pe Si(001) din tinte de Zn in 20 Pa O₂ si (II.) Difractograma XRD pentru filmul de ZnO cu (a) 300 pulsuri, (b) 600 si (c) 9000 de pulsuri de Au. Sunt incluse linile fazei hexagonale a ZnO [4.2] si ale fazei cubice a Au [4.3, 4.4]

4.1. A2 Caracterizari optice

Spectrele de transmisie tipice pentru nanostructurile de ZnO sunt prezentate in Fig. 4.1.13, iar valorile corespunzatoare calculate ale indicelui de refractie, n , si ale coeficientului de extincie, k , sunt reprezentate in Fig. 4.1.14, in functie de lungimea de unda din domeniul de investigatie de 200 – 1400 nm. Grosimile structurilor, studiate in limitele aproximatiei Sellmeier, sunt situat in domeniul $(337 - 463) \pm 7$ nm.

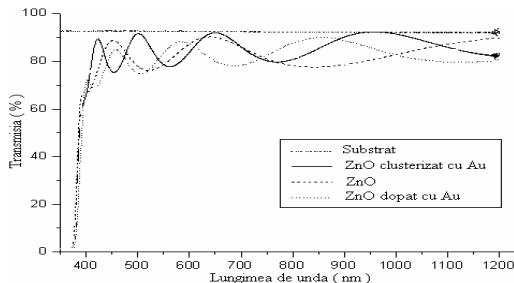


Fig. 4.1.13 Spectrele de transmisie ale acoperirilor de ZnO pure, dopate (0,5% wt) sau acoperite cu clusteri de Au, depuse prin PLD la 150 °C și 13 Pa O₂, pe SiO₂(001)

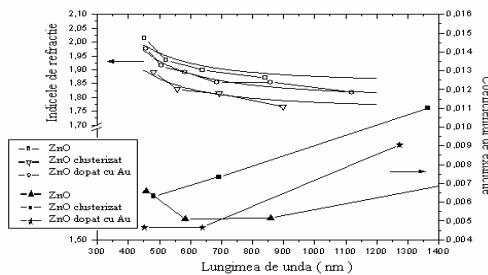


Fig. 4.1.14. Dispersia indicelui de refractie $n(\lambda)$ si al coeficientului de extincție $k(\lambda)$ al filmelor de ZnO obtinute prin PLD in 13 Pa O₂ pe SiO₂(001) la 150°C. Simbolurile reprezinta datele experimentale iar curbele pline - fitarile prin metoda de aproximare Sellmeier

Din Fig. 4.1.13 se poate observa ca structurile depuse sunt foarte transparente, cu valori ale transmisiei care ating 90%. Aceasta evidenta experimentală este confirmata de valorile reduse calculate ale indicelui de extincție, de numai 0,004, ce nu pot fi practic discriminate in raport cu limitele de detectie.

Un al doilea rezultat remarcabil a fost ca doparea si acoperirea cu nanoclusteri a filmelor le influenteaza/reduce intr-o foarte mica masura transmisia. Valorile corespunzatoare ale transmisiei sunt mai degraba foarte apropiate in toate cele trei cazuri (a se compara cele trei curbe din Fig. 4.1.13).

In continuare, din Fig. 4.1.13 se observa ca spectrele de transmisie ale filmelor de ZnO dopate sau clusterizate sunt usor deplasate catre lungimi de unda mai mari. Largimea energetica a benzii interzise se plaseaza in domeniul 3,14 -3,3 eV, dupa cum urmeaza:

ZnO dopat cu Au: $E_g = (3,14 - 3,3)$ eV, ($\lambda = 395 - 375$ nm);

ZnO: $E_g = (3,18 - 3,3)$ eV, ($\lambda = 390 - 375$ nm);

ZnO acoperit cu clusteri de Au: $E_g = (3,14 - 3,3)$ eV, ($\lambda = 395 - 375$ nm).

In acelasi timp, valorile indicelui de refractie, n , ale filmelor de ZnO descresc cu lungimea de unda(prin dispersie) de la 2 la 1,86 dupa dopare sau acoperire cu nanoclusteri de Au, fiind deplasate de asemenea spre lungimi de unda mai mari (Fig. 4.1.14).

Calitatea de ghid optic a structurilor preparate de noi a fost evaluata din interrogarea prin interferometrie m-line, ce pune in evidenta structura si numarul modurilor cuplate in ghidul

investigat. Rezultatele masuratorilor ghidurilor de unda si a calitatii modurilor cuplate, precum si a unghiurilor corespunzatoare de insertie in ghid sunt date in Tabelul 4.1.1.

Profilul de luminozitate in secțiune transversala a spotului ce contine linia m, dovedind cuplarea modului si calitatea ghidului dielectric planar, este prezentat in Fig. 4.1.16 si Fig. 4.1.17.

Tabelul 4.1.1 Valorile tipice ale variației unghiului de inserție și calitatii modurilor înregistrate pe probele de tip A, B și C investigate (in condițiile redate in Tabelul 3.1.1).

| Proba | TM0 (θ) | Calitatea modului TM0 m-line | TM1 (θ) | Calitatea modului TM1 m-line | TM2 (θ) | Calitatea modului TM2 m-line | TM3 (θ) | Calitatea modului TM3 m-line |
|-----------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| A1 | -02.252 | H | -21.459 | VP | ... | ... | ... | ... |
| A2 | -02.067 | VH | -21.575 | VP | ... | ... | ... | ... |
| B1 | +12.445 | VH | +04.512 | VH | 07.956 | H | 21.617 | VP |
| B2 | +09.326 | H | -07.442 | P | ... | ... | ... | ... |
| C | +03.243 | VH | -19.076 | VH | ... | ... | ... | ... |

Nota: TM_n corespunde unui mod magnetic transversal de ordinul n.
Calitatea modului este notata in tabel prin: H-inalta; P-slabă; VH-foarte inalta; VP-foarte slabă

Structura tipica a modurilor obtinute cu interferometrul m-line pentru studiul filmelor depuse prin PLD ca ghiduri de unda este redată in Fig. 4.1.15, iar valorile unghiurilor de inserție a modurilor TM_n, precum si calitatea acestora, sunt prezentate in Tabelul 4.1.1

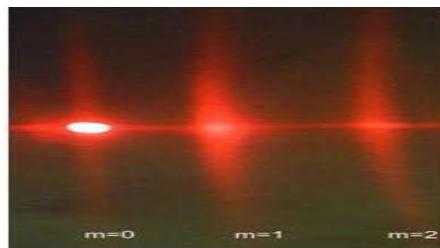


Fig. 4.1.15 Structura modurilor cuplate in proba B1 depusa prin PLD, avand calitatea de ghid de unda, prin utilizarea montajului m-line optic cu o singura prisma de cuplaj din TiO_2

4.1.A3 Testarea prin m-line a sensibilitati la gaze a straturilor de ZnO simplu, dopat si acoperit cu nanoclustri

Profilurile m-line tipice înregistrate pentru seturile de probe A (A1, A2) și B (B1, B2) depuse in condițiile din Tabelul 3.1.1 prezintand caracteristicile unor ghiduri optice conform cu Tabelul. 4.1.1, înainte de actiunea gazelor, sunt redate in Fig. 4.1.16 si respectiv in Fig. 4.1.17. Montajul m-line a fost reglat astfel incat maximul de variație al amplitudinii semnalului fotodiodei, PD, sa poata fi eficient înregistrat cand probele sunt testate prin expunere la butan. Pentru a asigura o buna reproducibilitate a masuratorilor, am repetat ciclurile de umplere /golire cu N_2 si, respectiv, amestec de N_2 + butan de cel putin 3 ori pentru fiecare tip de structura investigata, asa cum reiese din respectarea protocolului descris in subcapitolul 3.6.

Semnalele obtinute prin expunerea acestora la diferite concentratii de gaz sunt redate in Fig. 4.1.18 – 4.1.20. Semnalele inregistrate pe toate probele in prezența gazului de concentratie prestatibila sunt proportionale cu deplasarea limitata a punctului central, pe panta maxima a liniei in intervalul corespunzator ($V_{max} - V_{min}$), dupa introducerea gazului, in raport cu pozitia sa anterioara (Fig. 4.1.16 si 4.1.17).

O remarcă importantă este aceea ca s-au înregistrat valori stabile pentru toate seturile de probe. Principalele noastre constatări se pot rezuma astfel:

- (i) in cazul probelor de ZnO simplu (A1, B1), semnalul electric a crescut cu 9% dupa introducerea butanului.

(ii) cel mai important rezultat al studiului a constat in cresterea foarte puternica a semnalului electric detectat in cazul probelor (A2, B2), la care filmele ZnO au fost acoperite cu nanoclusteri de Au prin actiunea a 100 de pulsuri laser.

Intr-adevar, pentru probele clusterizate depuse la RT, semnalul a fost de aproape trei ori mai mare, 26% crestere (curbele A1 si A2 din Fig. 4.1.16) (cresterea semnalului cu 26% este a structurii clusterizata (A2) in raport cu variația de numai 9% înregistrată de structura simplă depusă la RT (A1) în prezența gazului N₂ + butan). În cazul probelor depuse la 350°C semnalul fotodiodei s-a dublat, crescând doar cu (18%) pentru proba clusterizată, fata de cazul structurii simple (curbele B1 si B2 in Fig. 4.1.19).

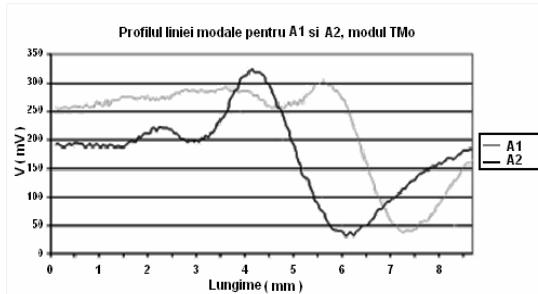


Fig. 4.1.16 Profilul m-line tipic al setului de probe A1 si A2.

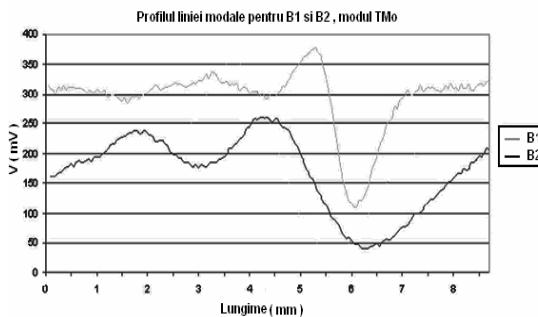


Fig. 4.1.17 Profilul m-line tipic al setului de probe B1 si B2.

Este important ca un strat sensibil să prezinte proprietăți optice înalte, ceea ce asigură o linie modală cu contrast foarte bun, care facilitează astfel observarea variațiilor slabe ale indicelui de refracție. Sensibilitatea filmelor este determinată de valoarea deplasării unghiulare a liniei modale, fiind mai puțin important nivelul semnalului detectat.

In opinia noastră, îmbunătățirea răspunsului optic pentru probele parțial acoperite cu Au se datorează nanoclusterilor de Au ce acoperă straturile de ZnO. Dupa cum se stie, plasmonii de suprafață apar la interfața dintre două medii cu constante dielectrice complexe

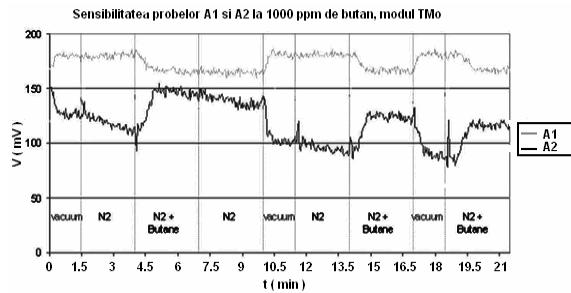


Fig. 4.1.18 Variatia semnalului electric datorata expunerii la 1000 ppm de butan diluat in N₂ in cazul setului de probe depuse la RT (A1–ZnO simplu si A2–ZnO clusterizat)

opuse (ex. interfata metal - dielectric). Prin excitare sub actiunea radiatiei laser, nanoclusterii de metal nobil depusi pe suprafata dielectricului stimuleaza initierea rezonantei plasmonilor de suprafata (SPR) pentru arile plane [4.5] sau rezonantei locale a plasmonilor de suprafata (LSPR) pentru structurile metalice cu dimensiuni nanometrice.

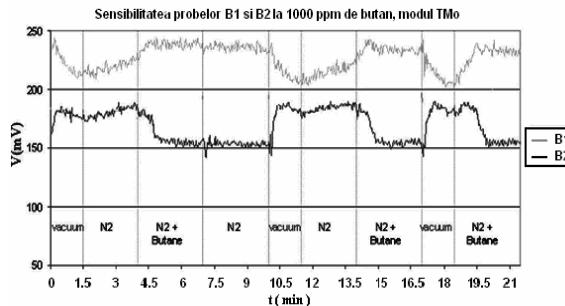


Fig. 4.1.19 Variatia semnalului electric datorata expunerii la 1000 ppm de butan diluat in N₂ in cazul setului de probe depuse la 350°C (B1–ZnO simplu si B2–ZnO clusterizat)

Notam ca un mecanism similar, bazat pe urmarea modificarilor indicelui de refractie, datorita dinamicii conductivitatii superficiale a stratului dublu de sarcina format la interfata, urmat de absorbtia moleculelor-tinta de catre suprafata metalului [4.6 – 4.9], a fost propus pentru utilizarea nanoparticulelor de metal nobil in detectarea biopolimerilor, ADN-ului [4.10], markerilor [4.11] sau proteinelor.

In cazul probelor dopate cu Au (Fig. 4.1.20, setul C), cresterea variatiei semnalului nu a depasit 45% in raport cu varatia realizata de ZnO simplu la RT. Consideram ca cea mai mare varatie care corespunde probelor acoperite cu clusteri de Au (a se compara Fig. 4.1.20 cu 4.1.18 si 4.1.19) se datoreaza cel mai probabil particularitatilor cinetice de interacțiune dintre structura sensibila si gaz. Efectul apare deoarece suprafata reala, extinsa, a filmului este cea mai activa parte a structurii duble obtinute, aflata in contact direct cu gazul.

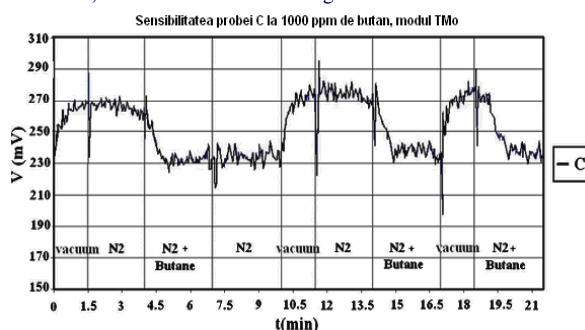


Fig. 4.1.20 Variatia semnalului electric datorat expunerii la 1000 ppm de butan diluat in N₂ in cazul setului de probe de ZnO dopate cu 0.5% Au (set C)

4.1.B Testarea functionalitatii structurii de ZnO depusa pe interferometrul MZ ca senzor de gaze

4.1.B1 Experimente PLD preliminare pentru calibrarea straturilor sensibile destinate acoperirii structurii M-Z

Depunerile PLD s-au realizat in conditiile optimizate descrise anterior. Ca material s-a ales ZnO simplu din care s-au obtinut tinte presate la 5 MPa si sinterizate la 1100 °C timp de 6 h. Pentru acoperirea interferometrelor MZ, experimentele s-au desfasurat in atmosfera de oxigen de 13 Pa la temperatura camerei, RT. Inainte de acoperirea interfetometrelor MZ s-a efectuat o etalonare a grosimii functie de rata de depunere prin doua tehnici de masura: reflexie de raze X (X-ray Reflectometry, XRR) si determinarea grosimii din spectrele optice de transmisie folosind Modelul Swanepoel [4.12].

Am depus doua filme cu grosimi diferite: ZnO 1000, pentru care s-au aplicat 1000 de pulsuri, si ZnO 10000, cu 10000 de pulsuri. Fluenta laser a fost de 4,5 J/cm², distanta de separare tinta-colector 5 cm, iar ca substrat s-au folosit lamele de sticla cu 150 µm grosime.

4.1.B2 Rezultatele XRR pentru calibrarea grosimii stratului activ

Pentru exemplificare, in Fig. 4.1.19a este redată diagrama XRR pentru filmul ZnO1000.

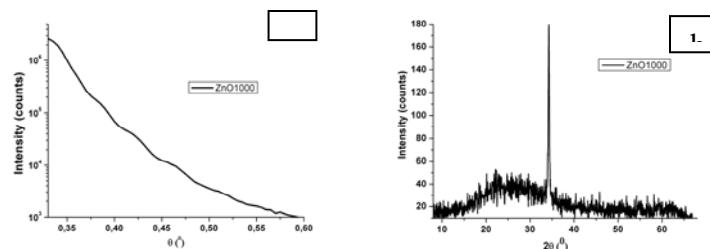


Fig. 4.1.19 Reflectrograma XRR (a) si difractograma XRD (b) ale filmului ZnO 1000 depus la RT pe SiO₂

Grosimea calculata a probei ZnO1000 depusa pe sticla a fost de 102 nm, ceea ce corespunde unei rate de depunere de ~1 Å / puls. In cazul probei ZnO 10000 rata de depunere s-a redus la jumata, asa cum s-a determinat din spectrul XRR.

Difractograma de raze X din Fig. 4.1.19 b s-a inregistrat la un unghi mic de 2°, datorita grosimii reduse a acoperirii ZnO. Se observa ca stratul de ZnO este stoichiometric si ca posedă un grad mare de cristalinitate, evidentandu-se un singur maxim foarte pronuntat la 34,4°, atribuit planului de reflexie (002) al ZnO hexagonal. In spectru este vizibila si banda larga centrata la 25° datorata substratului amorf de sticla.

4.1.B3 Masuratori optice ale straturilor de calibrare

Pentru a masura calitatea optica a acoperirii probei ZnO10000 s-a achizitionat spectrul de transmisie pe interval (190-1200) nm. In Fig 4.1.20 este redat spectrul de transmisie al probei obtinute prin aplicarea, in conditiile optimizate, a 10 000 de pulsuri din tinta de ZnO.

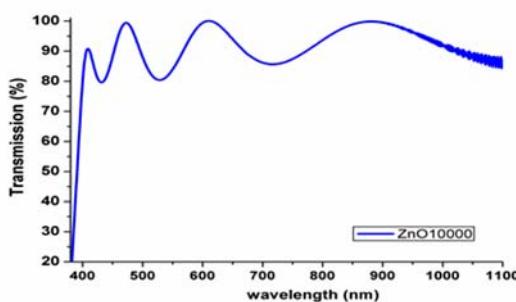


Fig. 4.1.20 Spectrul de transmisie al probei ZnO 10 000 depuse la RT in 13 Pa O₂

Spectrul din Fig 4.1.20 indica o trasmisie foarte buna a probei pe intervalul (400-1100) nm cu o medie de peste 90%. Absorbtia de sub 380 nm este datorata benzii interzise a ZnO, ce corespunde unei valori de 3,2 eV.

Folosind *modelul Swanepoel* [4.12] am determinat grosimea optica din maximele si minimele spectrului de transmisie. Valoarea obtinuta, de 532 nm, corespunde unei rate de depunere de ~0,5Å/ puls. Structura de interferometru MZ a fost acoperita cu un strat de ~50 nm prin aplicarea unui numar de 500 de pulsuri, in conditiile de depunere in care s-a obtinut proba de referinta ZnO 1000.

Folosind un interferometru M-Z, am masurat variația semnalului in amplitudine si in faza sub actiunea expunerii la gaze cu concentratii prestabilite de instalatia de testare: aer sintetic, metan (CH₄).

4.1. B4 Testarea la gaze a senzorului de tip MZI acoperit cu ZnO

Protocolul de introducere a gazelor Protocolul folosit la testarea cu CH₄ si vid este schematizat in Tabelul 4.1.2. Pentru teste s-au folosit gaze cu concentratii partiale selectate. Pentru metan, CH₄, s-a pornit de la concentratia initiala de 5000 ppm avand ca purtator aerul de puritate 5,0.

Tabel 4.1.2. Protocol experimental de testare la CH₄ si vid.

| Temp [min] | Debit [ml / min] | CH ₄ [ppm] |
|---------------|---------------------|--------------------------|
| 5 | vid | - |
| 15 | 50 | 1000 |
| 5 | vid | - |
| 15 | 50 | 4000 |
| 5 | vid | - |

Fiecare linie a protocolului corespunde unui anumit gaz (aer, CH₄) introdus de instalatia automata, monitorizata de computer, atat cu o concentratie, cat si cu un debit prestabilite. Fiecare linie de gaz dintr-o secenta este precedata si, respectiv, urmata de o secenta de vidare cu durate de timp egale.

Cand secenta de curgere a gazului s-a terminat, instalatia trece automat la linia urmatoare de testare, proces ce decurge cu intermitenta pana la terminarea tuturor liniilor alocate testarii cu o anumita specie de gaz. Se poate trece apoi la urmatorul tip de gaz si liniile sunt parcuse in aceeasi logica, dar cu debitele si duratele corespunzatoare succedarii liniilor din secenta specifica fiecarui protocol.

Figura 4.1.21 reda variația semnalului de fază prin expunerea la CH₄. Pentru eliminarea zgomotului, dioda laser a fost modulata cu un semnal extern de frecventa 1,85 Hz si amplitudinea de 2 V furnizat de un bloc al amplificatorului lock in.

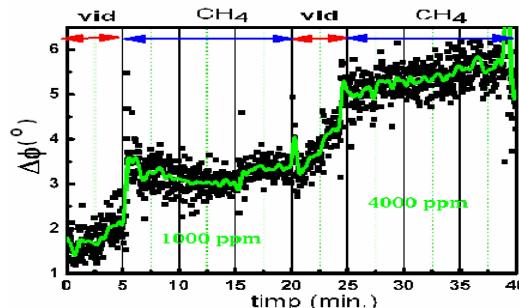


Fig. 4.1.21 Variatia de faza a semnalului sub actiunea expunerii la CH₄ conform protocolului experimental din tabelul 4.1.2.

Asa cum se observa din Fig. 4.1.21, senzorul a detectat prezenta gazului prin variația de fază la care este cel mai sensibil. Semnalul variază simțitor în prezența gazului de interes, timpul de răspuns fiind de ordinul zecilor de secunde. Această variație depinde de concentrația gazului datorită cineticii de interacție la interfața gaz-suprafata activă.

La concentrații și/sau fluxuri reduse, numărul de molecule de gaz captate pe unitatea de timp scade, astfel încât timpul de răspuns va fi mai lung. S-au putut detecta, cu senzorul M-Z, concentrații reduse de pana la 500 ppm CH₄.

Analiza graficului prezentat demonstrează că:

1. - semnalele pentru CH₄ sunt mai mici la concentrații reduse de gaz;
 2. - sensibilitatea la metan CH₄ este de 500 ppm;
 3. - se observă o reversibilitate completă pentru concentrații reduse de CH₄;
 4. - timpul de revenire este foarte lung după expunerea la CH₄ în concentrații ridicate.
- Regenerarea suprafetei după expunere la concentrații ridicate de gaz se poate face prin vidare sau încalzire.

Aceste rezultate au fost publicate în lucrările:

C. Ristescu, D. Caiteanu, G. Prodan, G. Socol, S. Grigorescu, E. Axente, **N. Stefan**, V. Ciupina, G. Aldica, I.N. Mihailescu, "Structural and optical characterization of undoped, doped, and clustered ZnO thin films obtained by PLD for gas sensing applications", Applied Surface Science **253** (2007) 6499–6503

G. Socol, E. Axente, C. Ristescu, F. Sima, A. Popescu, **N. Stefan**, and I. N. Mihailescu, L. Escoubas, J. Ferreira, S. Bakalova, A. Szekeres, "Enhanced gas sensing of Au nanocluster-doped or -coated zinc oxide thin films", Journal of Applied Physics **102**, 083103 (2007)

R. Medianu, Petronela Prepelita, F. Garoi, and **N. Stefan**, "On the structural and electrical characteristics of zinc oxide thin films", submitted to Thin Solid Films, EMRS-H (8-12 June, 2009)

4.2. Investigatii fizico-chimice ale straturilor subtiri dure de ZrC

4.2.1 Investigatii structurale Studiile XRD (Fig. 4.2.1) au probat cristalinitatea tintei, prin liniile de difracție corespunzătoare fazei ZrC cubic (caracteristica retelelor B1 sau NaCl, cu parametrul de rețea $a = 0,469 \text{ nm}$ [4.13]). Nicio alta fază nu a fost prezenta în difracțograma de raze X a tintei.

Fig.4.2.1 prezintă și spectrele XRD achiziționate în geometria simetrică 0-2θ pentru filmele de ZrC depuse în diverse atmosfere ambiante. Toate liniile de difracție observate în spectre corespund fazei cubice ZrC (similar celor din tinta) și respectiv substratului Si (100) pe care au fost depuse filmele. Valorile raportului intensitatilor de linii poate fi folosit ca un indicator de texturare al orientărilor preferentiale ale ZrC în filmele obținute de noi.

Spectrul standard de difracție al pulberii de ZrC [4.13], indicat prin liniile verticale în Fig.4.2.1, arată că raportul dintre intensitatea celei mai puternice liniilor, (111), și suma intensitatilor liniilor (111) și (200) are o valoare de 0,55.

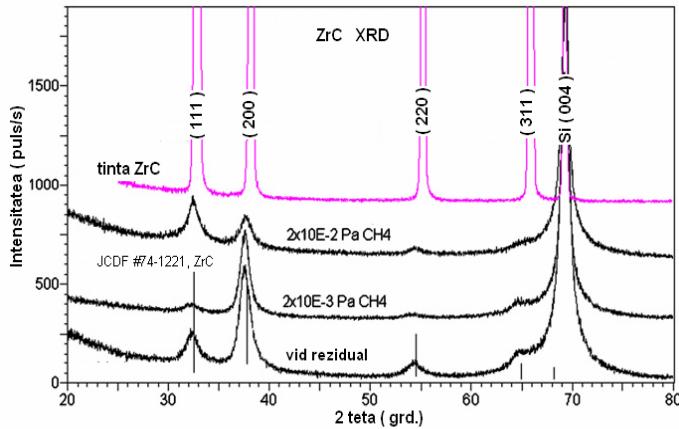


Figura 4.2.1 Spectrele XRD ale filmelor ZrC depuse in diverse atmosfere ambiante. Barele verticale corespund pozitiilor liniilor de difractie si intensitatilor standard pentru tinta si pulberea de ZrC [4.13].

Aceasta valoare masurata pentru tinta de ZrC a fost de 0,54, indicand o orientare aproximativ intamplatoare, in timp ce ea descreste la 0,23 pentru filmele depuse in conditii de vid si chiar mai joase, la 0,14 pentru filmele depuse sub atmosfera de CH_4 la presiunea de 2×10^{-3} Pa, (vezi tabelul 4.2.1). O crestere a presiunii de CH_4 la 2×10^{-2} Pa conduce la o valoare de 0,50, foarte apropiata de cea corespunzatoare unei orientari anizotrope. Este stiut ca o crestere a presiunii gazului prezent in timpul depunerilor PLD conduce la o descrestere a energiei speciilor atomice ce se depun pe suprafata filmului [4.14].

Tabel 4.2.1 Parametrii de structura ai filmelor de ZrC. Codurile probelor din Tabelul 3.3.4

| Cod Proba | Atmosfera (Pa) | Linia(200) 2θ/FWHM | Parametrul celulei (nm) | $I(111) / [I(111) + I(200)]$ |
|-----------|------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| ZC 1 | 10-4 vid | 37.52 / 1.11 | 0.4790 | 0.23 |
| ZC 2 | 2×10^{-3} CH4 | 37.51 / 0.91 | 0.4792 | 0.14 |
| ZC 3 | 2×10^{-2} CH4 | 37.62 / 1.21 | 0.4778 | 0.50 |

Aceasta diminuare de energie a speciilor din plasma poate creste densitatea centrilor de nucleatie si totodata reduce mobilitatea speciilor atomice pe suprafata filmului, conducand la o micsorare a marimii grauntilor, cu orientare anizotropa [4.15]. Asemanator rezultatelor publicate de noi, pentru filmele de ZrC crescute prin sputtering, in referinta [4.16] s-a raportat o scadere similara a intensitatii liniei (200) concomitent cu intensificarea liniei de difractie (111) cand temperatura substratului a fost diminuata.

Filmele depuse la presiune redusa de numai 2×10^{-3} Pa CH4 au prezentat o linie de difractie (200) semnificativ mai ingusta si un grad mai inalt de texturare decat cele depuse in vidul rezidual.

Am utilizat in continuare ecuatia Scherrer, $FWHM = 0,94 \lambda / (R \cos\theta)$ [4.17], unde FWHM este largimea liniei de difractie la semiinaltimie, λ este lungimea de unda a radiatiei X, R-dimensiunea medie a grauntilor, iar θ este unghiul corespunzator centrului picului de difractie, pentru linia data (200). Largimea FWHM a fost corectata pentru largirea datorata instrumentului, estimata din largirea liniei Si (002). S-a obtinut o dimensiune medie a grauntilor de aproximativ 9,2 nm pentru filmele depuse sub vid, comparativ cu 12 nm pentru cele depuse in atmosfera de CH_4 la o presiune de 2×10^{-3} Pa. Cresterea in continuare a presiunii atmosferice de metan a condus la descresterea marcantă a texturii filmului, concomitent cu cresterea largimii liniilor de difractie (vezi Tabelul 4.2.1). O alta observatie interesanta priveste marimea parametrului celulei a, fata de cel de referinta, in special pentru filmele depuse in vid sau la presiune redusa de metan. Aceasta scade pentru filmele crescute sub presiuni mai ridicate de metan, semn ca aceste filme sunt supuse la o compresiune redusa. Texturarea dupa directia planelor (200) a fost observata initial pentru ZrC

crescut prin PLD pe substraturi de Si (100) si corespunde unei simetrii cubice [4.16, 4.17]. Notam ca este foarte avantajos sa se poata controla texturarea si marimea grauntilor filmului, deoarece multe proprietati ale acestuia, precum lucrul mecanic de extractie a electronului sau duritatea, depend esential de acestea.

Spectrele tipice XRR achizitionate din regiunea centrala a probelor sunt prezentate in Fig. 4.2.2.

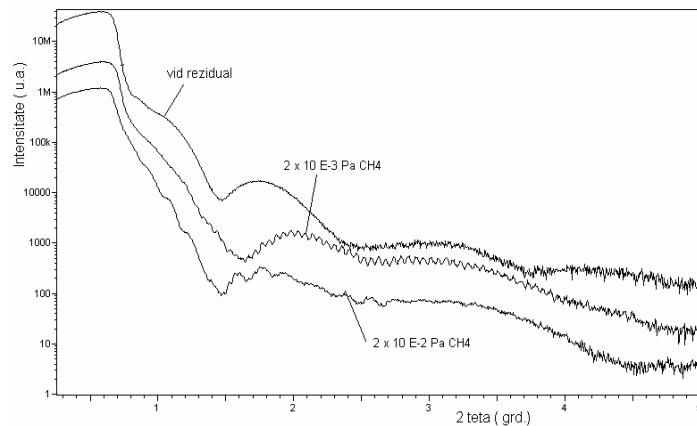


Figura 4.2.2. Spectrele XRR ale filmelor de ZrC depuse sub diverse atmosfere. Spectrele au fost deplasate vertical pentru o observare mai usoara a caracteristicilor (franjele Kiessing [4.18])

Se remarcă faptul că toate spectrele prezintă aceeași evoluție, singura excepție notabilă apartinând probei ZC2 (vezi Tabelul 4.2.1). Aceste franje Kiessing [4.18] vizibile pe Fig. 4.2.2 sunt un indicator pentru interfetele mult mai netede și abrupte ale filmului depus.

In Fig. 4.2.3 se prezinta comparativ detalii ale unghiurilor critice corelate cu densitatile probelor pentru cele trei probe si conditiile in care au fost obtinute.

Din similarile spectrelor XRR achizitionate (ca cele din Fig. 4.2.4 pentru proba ZC2), obtinute prin utilizarea softului WingixaTM de la Panalytical și a modelului celor patru straturi pe substrat (oxizi nativi datorita utilizarii HF impur, stratul interfacial, ZrC și stratul de contaminare superficial), s-a gasit ca densitatea filmelor obtinute de noi a fost intre 6,30 – 6,40 g/cm³, usor mai joasă decât 6,70 g/cm³, valoare masurată pentru filmele de ZrC crescute epitaxial [4.19, 4.20].

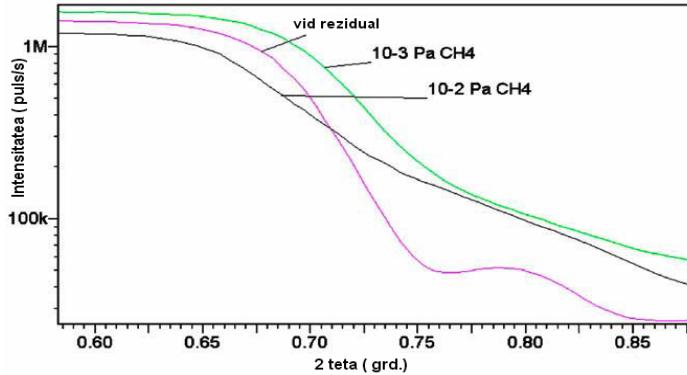


Fig 4.2.3. Comparatie intre unghiurile critice ale curbelor XRR obtinute pe filmele de ZrC depuse sub diverse atmosfere

Grosimea acestor filme a fost de aproximativ 165 nm, corespunzand unei rate medii de depunere de 0,0034 nm/puls si de aproximativ 8,25 nm/min, semnificativ mai mari decat ratele raportate anterior de numai 1,80 nm/min [4.19].

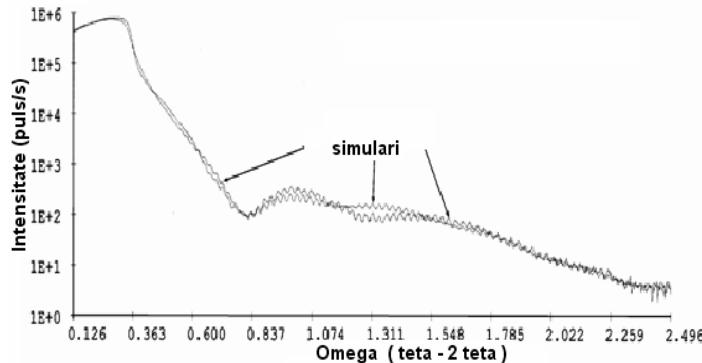


Figura 4.2.4 Spectrele XRR obtinute pentru proba ZC2 si simularile corespunzatoare

Este important de mentionat ca filmele au fost netede, prezantand o rugozitate a suprafetei (rms) sub 1 nm, ceea ce este compatibil cu cerintele din microelectonica. Morfologia suprafetei a fost investigata si prin SEM, care a confirmat rezultatele XRD, conform carora suprafata este neteda, cu rugozitatea mica si nu are defecte specifice (precum picaturi). Aceasta uniformitate a grosimii filmelor depuse a fost confirmata si de spectrele XRR din trei sau mai multe locuri de pe aceeași probă. În acord cu spectrele de simulare XRR, uniformitatea grosimii filmelor ZrC s-a gasit a fi de aproximativ 5% în partea centrală pe o arie de $(1,5 \times 1,5) \text{ cm}^2$.

4.2.2 Studii AES si XPS Pentru investigarea compozitiei elementale si a continutului de oxigen s-au realizat masuratori AES. Spectrele AES pentru probele ZC1 si ZC2 (vezi Tabel 4.2.1) obtinute sunt prezentate in Fig. 4.2.5

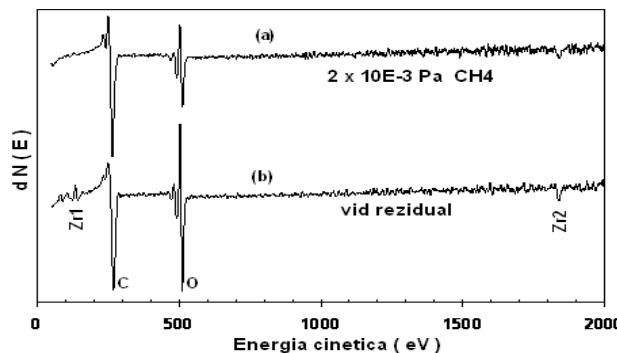


Fig. 4.2.5 Spectrele AES ale probelor obtinute la 2×10^{-3} Pa CH₄ (a) si vid rezidual (b)

Ambele spectre indică prezența semnificativă a oxigenului, mai puternică pentru probă depusă sub vid. Pentru obținerea cu buna acuratețe a concentrației de oxigen în volum, ciclurile de sputtering au fost intrerupte de cîteva ori, pentru a fi apoi colectate spectrele AES necesare analizelor. După ablarea în cicluri de 30 și 60 s, contaminarea cu oxigen a scăzut drastic la ~ 15% și respectiv ~ 7%, pentru toate probele. Spectrele achiziționate după mai mult de 2 min de sputtering (ca cele prezentate în Fig. 4.2.6) au indicat maxime de concentrații ale oxigenului chiar mai reduse,

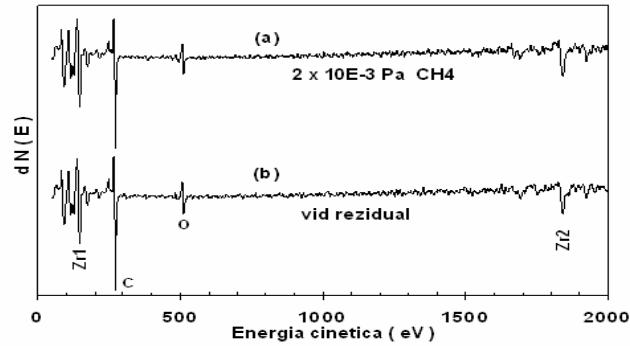


Figura 4.2.6 Spectrele AES obtinute din regiunea de volum (4 min sputtering cu Ar) pentru probele depuse la (a) 2×10^{-3} Pa CH₄ si (b) vid rezidual

corespunzand unor valori de numai 2%, indiferent de tipul de atmosfera utilizata pe durata depunerii.

Concentratia elementala in volum a carbonului a fost dupa sputtering de aproximativ 23-24%, semnificativ mai redusa decat cea de 73-74% inregistrata pentru Zr, datorita pulverizarii preferentiale a atomilor mai usori de C in raport cu cei mai grei de Zr ramasi in proba.

Rezultate similara au fost obtinute si prin investigatiile XPS (Fig 4.2.7) in care spectrele de rezolutie inalta ce corespund liniilor C 1s, O 1s si Zr 3d au fost obtinute din regiunile de pe suprafata filmului dupa diferite intervale de timp necesare pentru sputtering. Rata de pulveriere a fost estimata mai intai din masuratorile de XRR si apoi din investigatiile XPS ca fiind de 0,325 nm/min, mult mai redusa decat cea utilizata la investigatiile de profilare in adancime prin AES. Spectrele colectate de pe suprafata probei, asa cum a fost obtinuta, au fost contaminate accidental cu carbon si cu o combinatie de oxizi-hidrati de Zr.

Dupa primul ciclu de sputtering, semnalele O1s si Zr 3d corespund ZrO₂ (care a fost cel mai puternic) si nu prezinta urme de carbon.

Continuand pulverizarea se poate observa o modificare in valoarea energiei de legatura pentru maximele C1s si Zr 3d catre valorile de 281,6 eV si respectiv 179,2 eV, valori corespunzatoare ZrC [4.21]. Un maxim O1s este slab vizibil, iar intensitatea sa descreste semnificativ, corespunzand la 5-8% in volum. Aceste valori sunt cumva mai mari decat cele masurate prin AES, deoarece suprafata de pulverizare analizata prin XPS a fost probabil mult mai mare decat cea utilizata prin AES, iar fascicul ionic a fost baleat peste suprafata.

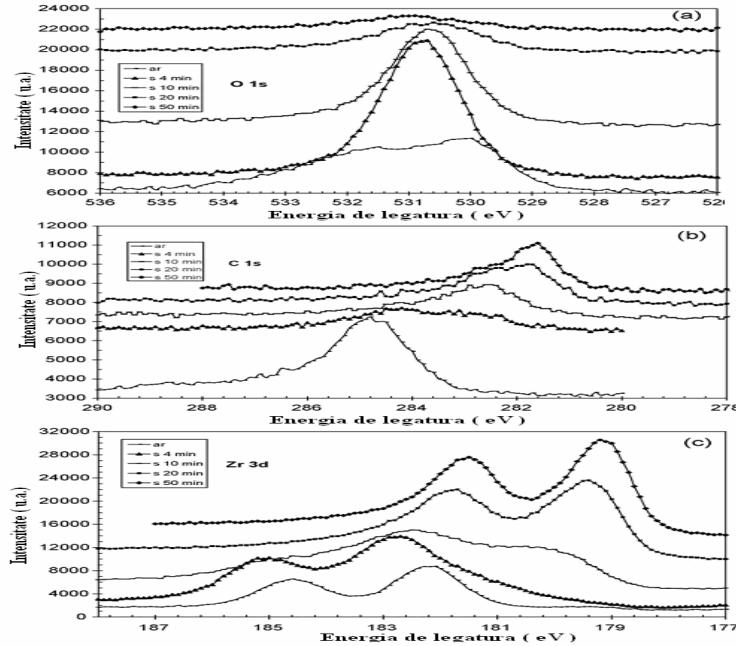


Fig. 4.2.7 Spectrele XPS pentru (a) O1s, (b) C1s si respectiv (c) Zr3d obtinute de pe o proba, asa cum a fost depusa cu un film de ZrC si dupa duree diferite de pulverizare.

4.2.3 Investigatii de nanoindentare

In Tabelul 4.2.2, sunt colectate probele depuse la o presiune redusa in metan ce au prezentat valorile cele mai mari, atat pentru duritate (27,6 GPa) cat si pentru modulul de elasticitate (228 GPa). Duritatea acestor probe este considerabil mai mare decat valoarea de 17,5 GPa data de Chen *et al* [4.16] pentru probe cu dimensiuni similar ale grauntilor (12 nm).

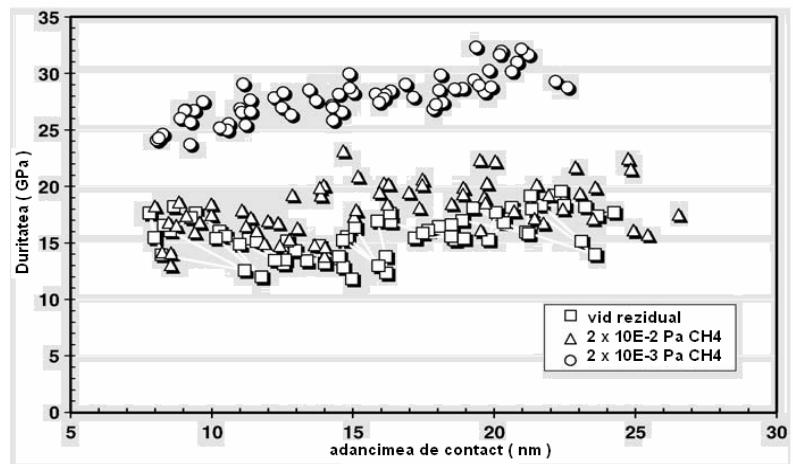


Figura 4.2.8. Duritatea functie de adancimea de patrundere pentru trei conditii diferite de depunere a filmelor (pentru coduri se va vedea Tabelul 4.2.1)

In Fig. 4.2.8 se prezinta masuratorile duritatii in raport cu adancimea de contact pentru a verifica faptul ca valorile indicate sunt cele masurate si nu cele mai reduse ale substratului de Si. Compozitia chimica a filmelor depuse este aproximativ identica, ceea ce conduce la concluzia ca structura cristalina determina proprietatile mecanice evidente.

Tablul 4.2.2. Duritatea si valorile modulului de elasticitate obtinute prin nanoindentare

| Probe | Modulul elast.(GPa) | Duritatea (GPa) |
|-------|---------------------|-----------------|
| ZC1 | 192 ± 16 | 15.8 ± 2.0 |
| ZC2 | 228 ± 10 | 27.6 ± 2.0 |
| ZC3 | 213 ± 16 | 17.9 ± 2.3 |

In mod uzuial, finetea grauntilor are ca efect obtinerea unor duritati sporite, asa cum a fost precizat prin relatia Hall-Petch [4.22, 4.23]. Este important de mentionat ca relatia negativa Hall-Petch a fost deja verificata pentru filmele de ZrC depuse prin magneto-sputtering [4.16].

In concluzie, am reusit depunerea filmelor de ZrC cu o buna cristalinitate in conditii mai putin restrictive, adevarate implementarii industriale, prin utilizarea unui laser cu excimeri cu rata inalta de repetitie.

Aceste rezultate au fost publicate in lucrarile:

D. Craciun , G. Socol, **N. Stefan**, G. Bourne, V. Craciun, “*Chemical composition of ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*”, Applied Surface Science **255** (2009) 5260–5263

D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, I. N. Mihailescu, G. Bourne, and V. Craciun, “*High-Repetition Rate Pulsed Laser Deposition of ZrC thin films*”, Surface and Coating Technology, **203** (2009) 1055-1058

Valentin Craciun, Doina Craciun, Ion N. Mihailescu, Gabriel Socol, **Nicolaie Stefan**, Marimona Miroiu, Aurelian-Catalin Galca, Gerald Bourne, “*Combinatorial pulsed laser deposition of thin films*” High Power Laser Ablation VII, edited by Claude R. Phipps - Proc. of SPIE Vol. **7005**, 70050Y part one, (2008).

D. Craciun, G. Socol, G. Dorcioman, **N. Stefan**, G. Bourne, and V. Craciun; “*High quality ZrC, ZrC/ZrN and ZrC/TiN thin films grown by pulsed laser deposition*”, Submitted to JOAM EMRS-Q O.36 (8-12 June, 2009)

4.3 Investigatii fizico-chimice si biologice ale filmelor compozite de Ce-ZrO₂:HA depuse pe substraturi poroase de Al₂O₃

4.3.1 Analize fizico-chimice

Diferitele porozitati prezente pe substraturile de Al₂O₃ au fost corelate cu temperaturile aplicate pentru sinterizarea acestora. Asa cum se poate vedea din Fig. 2.3.3, atunci cand temperatura de sinterizare creste, porozitatea scade, dar porii devin mai largi, atingand dimensiuni submicronice (vezi Tabelul 2.3.3).

Micrografilele SEM din Fig. 4.3.1 arata ca acoperirile de HA pe substraturile de Al₂O₃ prezinta o morfologie granulara si relativ compacta, in concordanță cu raportarile anterioare [4.21-4.23]. Am observat insa o diferență importantă între morfologia filmelor HA depuse pe substraturile de Al₂O₃ sinterizate la 1400°C (Fig. 4.3.1a) și respectiv la 1600°C (Fig. 4.3.1b). Mai concret, în Fig. 4.3.1a putem observa că diametrul celor mai mari particule de pe suprafața poate atinge 1 μm, având o marime medie de 0,75 μm, pe când în Fig. 4.3.1b sunt vizibile particule cu diametrul maxim de 1,5 μm și o marime medie de 1 μm. În plus, în primul caz am observat o tendință de aglomerare, în timp ce în al doilea caz este vizibil mai degrabă un strat compact.

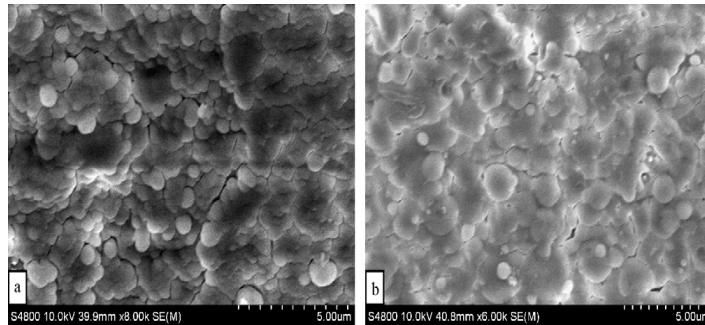


Fig. 4.3.1 Micrografilele SEM ale filmelor de HA pe substraturile de Al₂O₃ sinterizate la 1400°C (a) și respectiv la 1600°C (b)

Asa cum s-a aratat, aceste trasaturi generale sunt caracteristice PLD și au un efect favorabil asupra osteointegrii [4.7, 4.27]. A fost astfel demonstrat ca suprafetele rugoase conduc la o mai bună și mai rapidă osteointegrare în raport cu implanturile netede [4.27]. Unele studii [4.28] au evidențiat rolul important al particularitatilor micro și nanostructurale (ca grauntii și marimea particulelor) asupra activității celulelor osoase. Recent s-a demonstrat rolul esențial al dimensiunii nanoparticulelor de hidroxiapatita asupra proliferării celulelor osoase [4.29, 4.30].

In acest context, consideram ca diferențele vizibile din imaginile SEM, Fig. 4.3.1a și b sunt relevante deoarece ele evidențiază o diferență clară între marimea particulelor și distribuția lor în cele două cazuri. Acest lucru poate determina în mod direct răspunsul biologic al celor două tipuri de suprafete.

Rezultatele analizelor EDS au indicat un raport Ca/P în domeniul 1,67-1,7 pentru toate probele, foarte apropiat de cel al materialului de bază. Aceasta confirmă capacitatea PLD de sinteza a filmelor cu o compozitie identică cu cea a pulberii initiale.

Am observat din imaginile AFM redate în Fig. 4.3.2 diferențe morfologice majore între filmele de HA depuse pe substraturile de Al₂O₃ sinterizate la 1400°C (Fig. 4.3.2 II. a și b) și respectiv 1600°C (Fig. 4.3.2 I.a și b). Mai exact, calculând rugozitatea s-au obținut o medie aritmetică Ra de 411,4 și respectiv 327,6 și o rugozitate Rz cu valori de 1438,6 și respectiv 1360,5 nm în cele două cazuri. Astfel, valorile medii ale rugozitatii sunt semnificativ mai mari în cazul depunerilor de HA pe substraturile de Al₂O₃ sinterizate la 1400°C cu (Ra) ≤ 20% și (Rz) ≤ 6%. Aceste investigații s-au realizat pe o arie relativ extinsă (30μm²) în raport cu dimensiunile celor mai mari dintre particule.

In plus, a putut fi evidențiată o tendință mai mare de aglomerare prezentând o suprafață mai rugoasă, pentru straturile din prima categorie (Fig. 4.3.2 II.a și b), iar pentru cele din a doua categorie (Fig. 4.3.2 I.a și b), un strat relativ compact cu o prezenta aleatorie a particulelor mari.

Noi consideram ca aceste rezultate AFM sunt in bun accord cu datele SEM (Fig. 4.3.1) si ca pot influenta raspunsul celulelor in timpul studiilor *in vitro*.

In cazul filmelor de HA depuse pe substraturi de Al_2O_3 sinterizate la 1600°C , se observa picaturi mari pe un strat aproape neted, marcate de discontinuitati abrupte in profil (Fig. 4.3.2 Ib). In cazul sinterizarii Al_2O_3 la 1400°C morfologia filmelor prezinta un relief complex si compact cu profil AFM tip corridor larg dar aproape neted (Fig. 4.3.2 IIb).

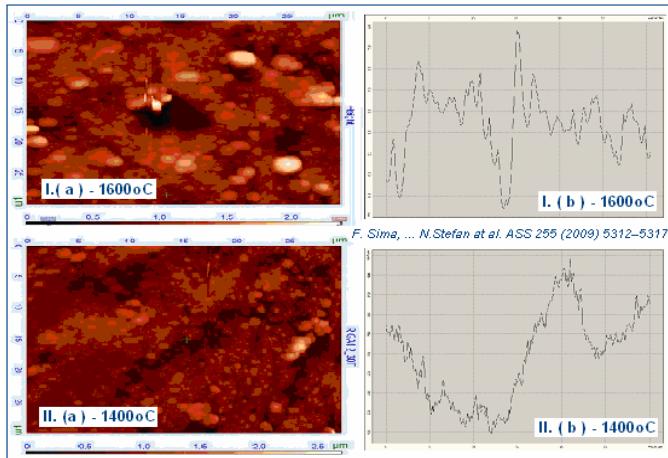


Fig. 4.3.2 Imaginele AFM (a) si profilele filmelor (b) de Ce-ZrO₂:HA depuse pe substraturile de Al₂O₃ sinterizate la 1600°C si respectiv la 1400°C

Diferenta in porozitate a substraturilor, reflectata in morfologia sprafetelor acoperirilor, constituie de fapt efectul structurii substraturilor asupra procesului cresterii filmelor. In cazul unei porozitati reduse a substratului, la originea rearanjarii particulelor intr-o structura cu o impachetare densa, (Fig. 4.3.1 b) se afla evaporarea lenta a mediului dispers. In partea superioara a acestei structuri apar clusteri mari de particule (Fig 4.3.1b) datorita transferului de caldura de la substrat. Pentru substratul mai poros (1400° C), mediul dispers dispare rapid datorita fortelelor de capilaritate [4.27] si apar aglomerari compacte ale particulelor mici, (Fig. 4.3.2 II.a si b) formand un relief complex la suprafata exteroara

4.3.2 Teste biologice *in vitro*

Am efectuat investigatiile referitoare la interactia dintre acoperirile de HA si celulele mezenchimale stem umane, HMSC cultivate utilizand microscopia de fluorescenta. La 48 de ore de la cultivare, celulele HMSC extrase din maduva umana au aderat, stat la suprafata probelor testate, ca si a celor de referinta.

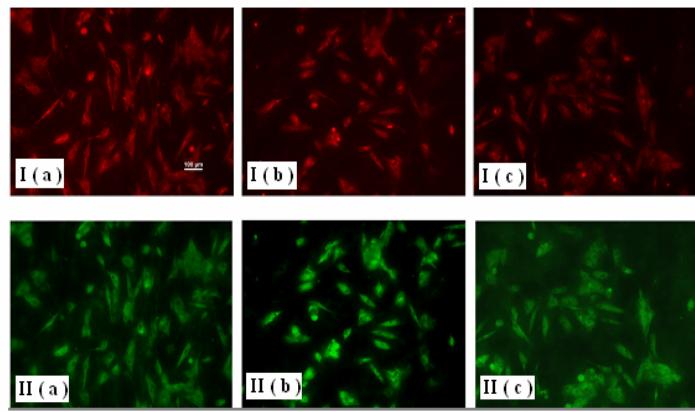


Fig.4.3.3 Imaginele filmelor de HA sinterizate prin PLD cultivate cu HMSC după 48 de ore. Celulele au fost marcate cu (I) MicroTraker Red și (II) NBD C6 Ceramide. HA a fost depusă pe substraturile de Al_2O_3 sinterizate la (a) 1400°C , (b) 1500°C , și respectiv (c) 1600°C . (Marire 10x, Bară = $100\mu\text{m}$)

Am observat o acoperire uniformă cu celule a filmelor de HA pe toate tipurile de substraturi (Fig.4.3.3 I a-c și II, a-c). Mitocondriile (fluorescentă în roșu) au fost vizualizate sub formă de structuri de puncte și virgule, fiind mult mai concentrate în jurul nucleelor (Fig.4.3.3 I, a-c). În ceea ce privește dispunerea aparatelor Golgi (fluorescentă în verde) acoperirile evidențiate experimental par similară în toate cazurile testate (Fig. 4.3.3 II, a-c). Cum se poate observa din Fig 4.3.3 Ia, acoperirea cu HMSC cu cea mai mare densitate corespunde filmelor de HA cu morfologie complexă și compactă depuse prin PLD (Fig 4.3.3 Ia și IIa) în contrast cu cele de HA, care prezintă discontinuități neregulate și picaturi mari (Fig 4.3.3 Ic și IIc).

In privința formării organelor, am constatat că HMSC adera eficient pe acoperirile depuse pe substraturile de Al_2O_3 sinterizate la 1400°C și prezinta o localizare mitocondrială similară cu cea a celulelor cultivate pe materialul standard (vezi imaginea largă din Fig. 4.3.4).

Noi am concluzionat că porozitatea controlată a substraturilor poate monitoriza proprietățile morfologice ale acoperirilor PLD și ca influențează răspunsul biologic final al nanostructurilor sintetizate.

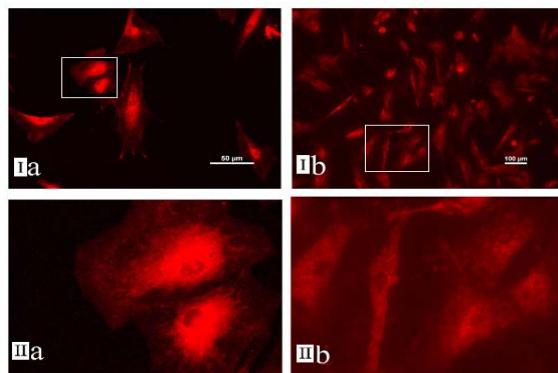


Fig. 4.3.4 Imagini ale celulelor HMSC dupa 48 de ore, marcate cu MicroTraker rosu (II), cultivate pe (a) controlul standard, si (b) pe filmul de Ce-ZrO₂:HA pe Al₂O₃ sinterizata la 1400° C. In (II.a) si (II.b) s-au redat detaliile mari ale fotografiilor din (Ia), si respectiv (Ib);

Am demonstrat ca prin modificarea adevarata a porozitatii substraturilor de Al₂O₃ se pot imbunatatii controlat performantele, morfologia si bioactivitatea straturilor subtiri compozite de Ce-ZrO₂:HA depuse pe suprafetele lor.

Aceste rezultate au fost publicate in lucrările:

F. Sima, C. Ristoscu, N. Stefan, G. Dorcioman, I.N. Mihailescu, L.E. Sima, S.M. Petrescu, E. Palcevskis, J. Krastins, I. Zalite “Shallow hydroxyapatite coatings pulsed laser deposited onto Al₂O₃ substrates with controlled porosity: correlation of morphological characteristics with in vitro testing results”, Applied Surface Science **255** (2009) 5312–5317

Felix Sima, Carmen Ristoscu, **Nicolae Stefan**, Diana Caiteanu, Cristian N. Mihailescu, Ion N. Mihailescu, Gabriel Prodan, Victor Ciupina, Eriks Palcevskis, Janis Krastins, Ilmars Zalite, Livia E. Sima, Stefana M. Petrescu, *Biocompatibility and Bioactivity Enhancement of ZrO₂ Doped HA Coatings by Controlled Porosity Change of Al₂O₃*, submitted to Journal of Biomedical Materials Research, Part B, (2009).

4.4. Investigatii fizico-chimice ale straturilor subtiri compozite de ITO-ZnO pentru celule solare

Am investigat mai intai filmele pure de ITO si ZnO pentru a obtine informatii referitoare la rata de depunere, variația laterală a grosimii, densitatile lor masice și rugozitatea suprafetelor. Au fost înregistrate spectrele XRR și de spectrometrie elipsometrică utilizând diferite aperturi de-a lungul axei transversale. Fig. 4.4.1 prezintă variația grosimii în lungul axei transversale pentru filmul de oxid de zinc pur, ZnO obținută din similarile realizate pe baza datelor achiziționate prin spectrometrie elipsometrică, SE.

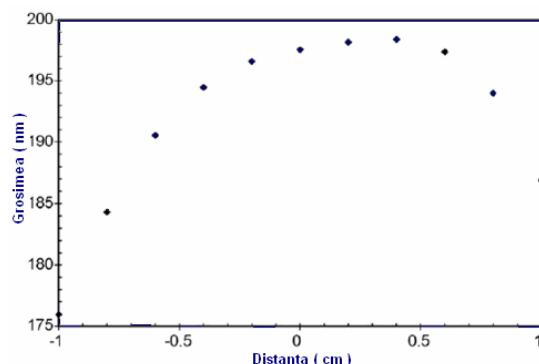


Fig. 4.4.1 Variatia grosimii cu distanta pentru filmul pur de ZnO obtinuta din date SE

In Fig. 4.4.2 se prezinta spectrele XRR obtinute in cateva puncte ale aceluiasi film de ZnO pur. Este evident ca, indiferent de pozitie, valorile unghiului critic pentru un film pur ramane constante, ceea ce implica faptul ca densitatea masica a filmului, care este proportionala cu unghiul critic, ramane nemodificata. Spectrele XRR au fost modelate, utilizand softul Panalytical WinGixa, pentru a extrage informatii despre densitatea, grosimea si rugozitatea filmelor depuse. Valoarea maxima a grosimii a fost gasita de 198 nm, in excelent acord cu valorile masurate prin SE de 198,7 nm. Densitatile filmelor subtiri de ZnO si ITO sunt de 5,35 si respectiv 6,87g/cm³.

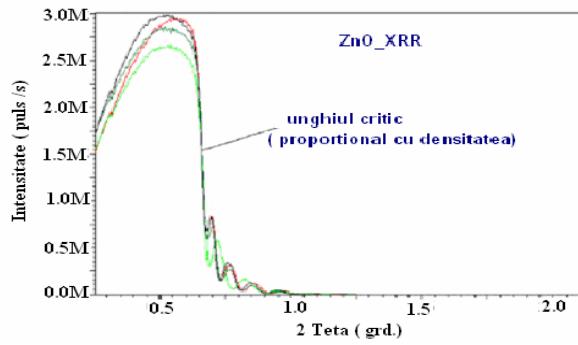


Fig. 4.4.2 Regiunea unghiului critic pentru spectrele XRR achizitionate in puncte diverse in lungul axei transversale pe filmul de ZnO pur

Unghiul critic pentru filmul din materialele compozite s-a gasit a fi o functie de locul in care s-a realizat masuratoarea. Observand Fig. 4.4.3a, unde spectrele colectate de la filmul composit sunt prezентate impreuna cu cele obtinute de la filmele pure, se poate observa ca filmul composit are o densitate care se modifica functie de punct de-a lungul axei transversale. Valorile calculate se situeaza intre 5,63 g/cm³ in regiunea majoritara in ZnO, pana la 6,51 g/cm³ in regiunea majoritara in ITO, intre cele calculate pentru filmele pure de ZnO si ITO. Amplitudinea oscilatiilor observate in spectrele XRR, care sunt referitoare la rugozitatea filmelor, depinde de asemenea de punctul pe axa transversala, asa cum se observa din Fig. 4.4.3b. Filmul de ITO pur este foarte neted, cu o rugozitate rms mica (sub 1 nm), in timp ce filmul de ZnO prezinta o rugozitate rms de cativa nm. Filmul composit a prezentat valori ale rugozitatii intre cele estimate pentru filmele materialelor pure. Din valorile medii calculate ale densitatilor filmelor intr-un anumit punct al axei transversale si din densitatile filmelor materialelor pure, am calculat apoi proportiile de ITO si ZnO in acel punct particular si apoi raportul atomic Zn/In.

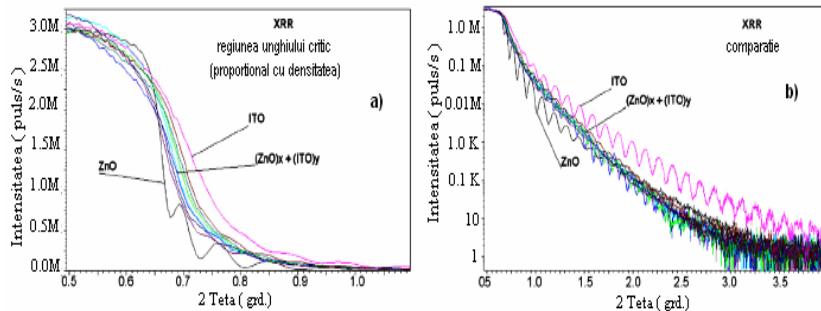


Fig. 4.4.3. Spectrele XRR achizitionate in diferite puncte pe filmul composit ITO-ZnO:
(a) regiunea unghiului critic si (b) spectrele complete; sunt prezентate si spectrele XRR ale filmelor pure de ITO si ZnO

Rezultatele obtinute sunt in bun acord cu cele estimate din EDS si prezentate in Fig. 4.4.4. Este evident ca prin utilizarea tehnicii PLD-C am putut creste filme cu gradienti transversali extinsi de concentratie. Valorile raportului atomic Zn/In se intind transversal pe aproximativ un ordin de marime pentru un singur film.

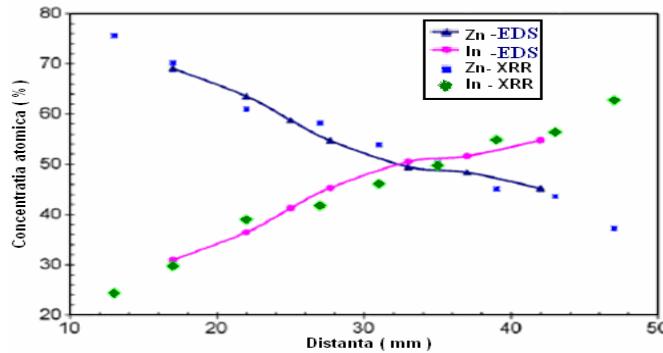


Fig. 4.4.4 Concentratii atomice ale elementelor Zn si In in lungul axei transversale masurate prin EDS si XRR

In Fig. 4.4.5 se observa spectrele de raze X in configuratie 0-20 si la incidenta razanta pentru filmele de ITO si ZnO. Barele verticale figurate prezinta pozitiile de referinta pentru materialele standard [4.31].

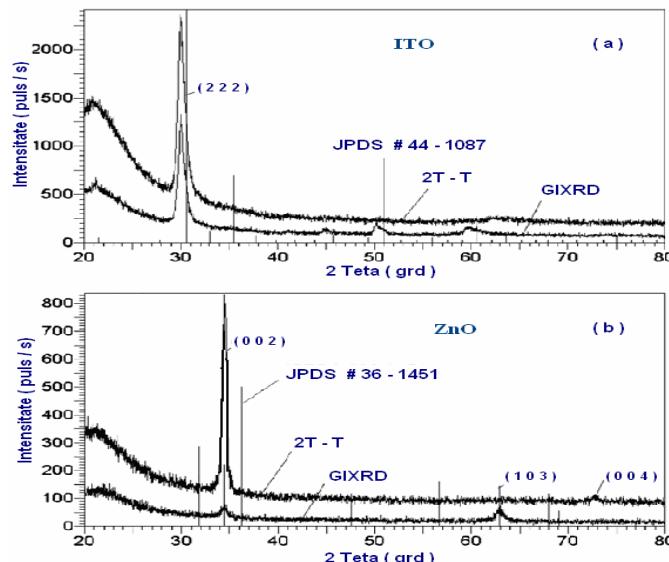


Fig. 4.4.5 Spectrele de difracție XRD (sus) și GXRD (jos) colectate pe filmele pure de (a) ITO și (b) ZnO, sunt figurate prin bare verticale și linii de referință ale materialelor pure, ZnO și ITO.

Se poate observa ca ZnO este puternic texturat pe directia axei (002), în timp ce filmul de ITO pur prezintă o orientare aleatorie. Filmul compozit al carui spectru XRD este colectat în lungul axei sale transversale este prezentat în Fig. 4.4.6 și indică o bună texturare. Poziția maximului principal

XRD este localizata intre maximul (002) al ZnO si (222) al ITO, depinzand de valorile raportului In/Zn. Pozitia picului pare sa se schimbe continuu odata cu modificarile raportului In/Zn. Aceasta este un indiciu al formarii unei solutii solide, similar cu modificarile observate in doparea ZnO cu In [4.32, 4.33], diferit fata de formarea compusului omolog $Zn_kIn_2O_{k+3}$ [4.34, 4.35]. Spectrele curbelor de Ω -rocking pentru maximele individuale de difractie, ZnO(002) si ITO(222) si respectiv al maximului (222) pentru filmul composit, sunt prezentate in Fig. 4.4.7.

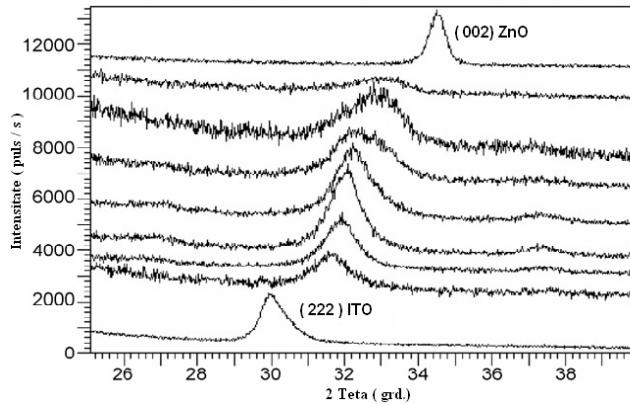


Fig. 4.4.6 Spectrele XRD achizitionate pe filmul composit de ITO-ZnO, in diferite puncte in lungul axei transversale. Sunt incluse si spectrele obtinute pe filmele materialelor pure de ITO si ZnO

Se poate observa ca filmul de ITO nu este texturat asa cum confirma rezultatele analizelor de XRD. Filmul composit este cel mult la fel de texturat ca si cel de ZnO pur. Depunerea filmului incepe cu un prim strat de ZnO, care prezinta o tendinta puternica de texturare [4.36, 4.37]. Se simte in continuare influenta ITO, deoarece ZnO are o matrice hexagonală, planul (002) fiind planul de la baza, cu o simetrie de ordinul 6 (hexagonală). ITO are o matrice cubica, astfel incat texturarea in lungul axei (222) detine o simetrie axiala de ordin C3, corespunzand cu cea similara C6 prezentata de ZnO(002). Figurile de investigatie polara pentru maximele probelor confirma aceasta texturare a filmelor compozite.

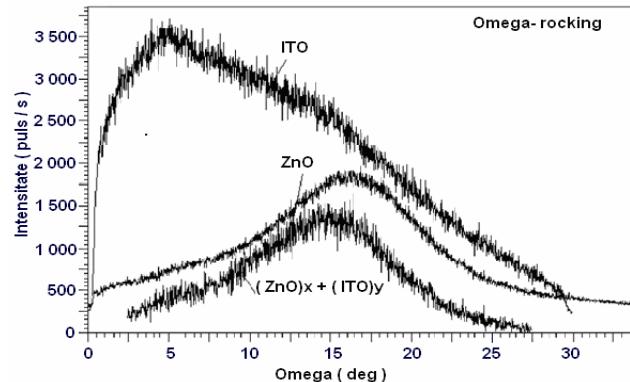


Fig. 4.4.7 Curbele de Omega-rocking obtinute pentru filmele de materiale pure si composit.

Transmisiile optice ale filmelor sunt ridicate, datorita faptului ca ambele materiale precursoare (ZnO si ITO) sunt transparente in stare pura. S-au estimat energiile benzilor optice

interzise, Eg din reprezentarile Tauc [4.38]. Pentru o serie de marimi, valorile determinate depend de punctul in care au fost masurate. De exemplu, valorile largimilor benzilor interzise, Eg au fost gasite in intervalul (3,0 - 3,3) eV.

In concluzie, utilizand tehnica PLD-C, am crescut filme compozite de ITO-ZnO texturate, cu gradienti de concentratie cu proprietati structurale, mecanice si optice controlate prin intermediul raportului Zn/In, pentru o mai buna compatibilitate cu substratul in aplicatiile mentionate (optoelectronica si celule solare).

Aceste rezultate au fost publicate in lucrările :

Doina Craciun, Gabriel Socol, **Nicolae Stefan**, Marimona Miroiu, Ion N. Mihailescu, Aurelian-Catalin Galca, Valentin Craciun “*Structural investigations of ITO-ZnO films grown by the combinatorial pulsedlaser deposition technique*”, Applied Surface Science 255 (2009) 5288–5291.

D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, M. Miroiu, and V. Craciun, “*Characteristics of ZnInO Thin Films Grown by Combinatorial Pulsed Laser Deposition*”, Thin Solid Films, **EMRS-H** (8-12 June, 2009)

Capitolul 5. CONCLUZII

Rezultatele prezentate in aceasta teza se inscriu in domeniul de mare actualitate si perspectiva al procesarii materialelor sub forma de structuri miniaturizate, inalt functionale.

Studiile noastre au reconformat faptul ca depunerea laser pulsata, ca metoda de sinteza a filmelor subtiri, este adevarata explorarii si depasirii barierelor stiintifice si tehnologice ale cercetarilor actuale din domeniile fizicii suprafetei si ingineriei materialelor.

Ca tehnica avansata de depunere cu laser a straturilor subtiri, PLD asigura prin versatilitate si reglarea parametrilor, controlul proprietatilor si functionalitatii nanostructurilor sintetizate.

Rezultatele originale obtinute in cercetarile noastre si raportate in aceasta teza se pot sumariza dupa cum urmeaza :

C1. Straturi subtiri de ZnO simple, dopate sau acoperite cu nanoclusteri de metale nobile

1. Am crescut prin PLD filme uniforme de ZnO, orientate preferential dupa axa c, cu o buna aderență la substratul de SiO₂(001).

2. Filmele subtiri depuse au fost foarte transparente, netede si adevarata exigentelor tehnicii m-line si detectiei optice de gaze. Indicele de refractie n si factorul de extincie k au fost foarte apropiate de valorile caracteristice ($n_D = 2,0041$, $k = 0,004$) ale ZnO tabelate.

3. Cu senzorii optici ZnO preparati de noi au fost detectate urme de butan in azot si aer in concentratii de 100 ppm.

4. Am constatat ca doparea nanostructurilor cu nanoparticule de metal nobil (Au) conduce la o crestere cu 45% a sensibilitatii de detectie, limitata de difuzia semnificativa a radiatiei luminoase pe nanoparticulele metalice.

5. Experimentele noastre au furnizat o confirmare directa a faptului ca acoperirile cu nanoclusteri de Au cresc sensibilitatea detectiei de gaze a filmelor subtiri de oxizi metalici (ZnO) nanostructurati. Analizele efectuate au evideniat o crestere cu (100 – 200) % a variației semnalului electric, ca rezultat al acoperirii partiale a filmului de ZnO cu nanoclusteri de Au, intr-un al doilea pas al procesului de sinteza prin RPLD. Am aratat ca in domeniul spectral 400–1800 nm,

acoperirea cu nanoclusteri nu modifica semnificativ caracteristicile optice ale structurii de detectie. Imbunatatirea cea mai relevanta a sensibilitatii s-a obtinut pentru filmele de ZnO depuse la temperatura camerei, dar este importanta si in cazul filmelor obtinute la 350°C. Consideram ca acest avantaj are importanta practica si constituie un argument substantial in favoarea utilizarii acestei clase de detectori optici simpli, cu buna fiabilitate, ca senzori de gaze bazati pe structuri polimerice sau pe alte matrici sensibile integrate.

6. In opinia noastră, creșterea accentuată a sensibilității senzorilor optici de oxizi metalici acoperiti parțial cu nanoclusteri este datorată acțiunii rezonante a radiației laser asupra nanoclusterilor la interfata metal-dielectric în condițiile caracteristice activării plasmonilor de suprafață (surface plasmon resonance-SPR).

7. Evoluțiile observate de noi în cazul senzorilor optici dezvoltăți diferă radical de cele ale senzorilor electrici de gaz, unde dopajul cu Au conduce la o creștere mult mai importantă a sensibilității, în timp ce acoperirea suprafeței cu clusteri determină doar un efect negativ de ecranare.

8. Senzorii cu interferometre Mach-Zender (MZI) miniaturizate cu elemente sensibile ZnO dezvoltăți de noi au detectat prezenta gazului atât prin intermediul informației de fază, cât și a celei de amplitudine.

9. Timpul de răspuns al senzorului MZI a fost de zeci de secunde și este mai lung la concentrații și/sau fluxuri reduse.

10. S-au detectat cu senzorii MZI concentrații reduse, de pana la 50 ppm de CO și 500 ppm CH₄.

11. În toate cazurile, chiar și la presiuni scăzute, semnalul a fost reproductibil atât pentru CO cât și pentru CH₄. Timpul de revenire a fost însă foarte lung, în cazul CH₄ în concentrații mari.

C2. Straturi subțiri de ZrC

1. Am depus filme ZrC prin PLD cu o rata înaltă de repetiție ($f = 40$ Hz) pe substraturi de Si (100) la temperatură scăzuta (300 °C).

2. Filmele depuse în vid sau în $2 \cdot 10^{-3}$ Pa CH₄ prezintă o puternică texturare (200), în timp ce filmele crescute în CH₄ la presiune ridicată nu sunt texturate. Aceasta comportare este avantajoasă pentru aplicații de emisie a electronilor în camp, când lucrul mecanic de extractie depinde de orientarea cristalina.

3. Spectrele XRR au evidențiat o densitate de (6,3 – 6,4) g/cm³, (adică 94 -96 % din valoarea standard tabelată de 6,7 g/cm³), și o suprafață foarte netedă, cu o rugozitate (rms) sub 1 nm.

4. Profilul AES în adâncime a arătat o contaminare redusa cu oxigen (de numai 2 % în regiunea centrală a filmelor), indiferent de atmosfera de depunere.

5. Filmele depuse în 2×10^{-3} Pa CH₄ prezintă o duritate de 27,6 GPa și un modul redus de 228 GPa, printre cele mai bune valori raportate pana în prezent pentru filmele de ZrC.

C3. Straturi subțiri composite de Ce-ZrO₂:HA

1. Am sintetizat filme compozite de Ce-ZrO₂:HA prin PLD pe substraturi de Al₂O₃ poroasa.
2. Porozitatea substraturilor de Al₂O₃ s-a reflectat in morfologia acoperirilor realizate.
3. Am pus in evidenta prin SEM o diferență semnificativa intre morfologiile filmelor Ce-ZrO₂:HA depuse pe substraturile poroase de Al₂O₃ sinterizate la 1400 si respectiv la 1600 °C. Aceste evolutii au fost confirmate prin AFM.
4. Toate acoperirile depuse au fost biocompatibile si au permis cresterea celulelor stem mezenchimale umane, HMSC. Celulele cultivate au aderat la structurile Ce-ZrO₂:HA, au prezentat filopode lungi, au proliferat si au acoperit uniform suprafetele probelor. Am aratat ca densitatea HMSC a fost mai mare pe acoperirile cu morfologie compacta si complexa (in particular pentru substraturile sinterizate la 1400 °C) decat pe acoperirile cu discontinuitati neregulate si picaturi mari (aflate pe substraturi sinterizate la 1600 °C).
5. Am demonstrat ca prin modificarea adevarata a porozitatii substraturilor de Al₂O₃ se pot imbunatati controlat morfologia, biocompatibilitatea si bioactivitatea straturilor subtiri de Ce-ZrO₂:HA depuse pe suprafetele lor.

C4. Straturi subtiri compozite de ITO-ZnO

1. Utilizand tehnica de depunere laser pulsata combinatoriala PLD-C am crescut filme compozite de ITO-ZnO din tinte pure de precursori
2. Initiind secventa de depunere cu ZnO am indus o crestere puternic texturata a filmului compozit.
3. Parametrul de retea a putut fi controlat prin intermediul raportului Zn/In, asa cum s-a controlat si largimea benzii interzise, Eg (3,0 – 3,3 eV).
4. Am demonstrat ca exista posibilitatea ajustarii proprietatilor mecanice si optice ale electrozilor transparenti si conductori pentru o mai buna adaptare la substrat, in vederea unor multiple aplicatii.

Ca o concluzie generala subliniem faptul ca studiile noastre au evidențiat capacitatea tehnicii PLD-simple si -combinatoriale de a obtine nanostructuri din materiale avansate, cu proprietati tehnologice dificil sau imposibil de obtinut prin alte metode, destinate aplicatiilor din domenii de varf precum: electronica, spintronica, optoelectronica, acoperirile protective dure, detectie de gaze nocive sau medicina reconstructiva si regenerativa.

Planul de Pregatire Individuala

| Doctorand | | Nicolae STEFAN |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------|
| Data inmatricularii | | 15.12.2000 |
| Domeniul fundamental | | Stiinte Exacte |
| Domeniul | | Fizica |
| Specializarea | | Optica, spectroscopie si laseri |
| Conducator Stiintific | | Prof. dr. Ion N. Mihailescu (CS.1) |
| Forma | | Fara frecventa |
| Tema Tezei de Doctorat: Studii asupra straturilor subtiri obtinute si modificate prin tehnici laser pentru aplicatii medicale si metalurgice | | |

| Nr. Crt | Denumirea Examenului | Data programata | Data sustinerii | Componenta Comisiei | Calificativ obtinut |
|---------|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| E.1 | -Fizica Laserilor | mai 2001 | 23.05. 2001 | - Dr. Iancu Iova (Prof.univ) - Dr. Alexandru Hening CS.2) - Prof.dr. Ion N. Mihailescu (CS.1) | Foarte Bine |
| E.2 | -Interactiunea Laser cu Substanta | oct. 2002 | 30.07. 2003 | - Dr.ing. Rares Medianu (CS.2) - Dr.ing. Stefan Amarande(CS.2) - Prof.dr. Ion N. Mihailescu (CS.1) | Foarte Bine |
| E.3 | -Caracterizarea filmelor subtiri | dec. 2002 | 25.08. 2003 | - Dr.ing. Rares Medianu (CS.2) - Dr.ing. Stefan Amarande(CS.2) - Prof.dr. Ion N. Mihailescu (CS.1) | Foarte Bine |
| R.1 | -Laseri cu emisie in UV (P.V. 388/22.12.2004) | mart. 2003 | 13.12. 2004 | - Dr.ing. Stefan Amarande(CS.2) - Dr. Alexandru Hening (CS.2) - Prof.dr. Ion N. Mihailescu(CS.1) | Foarte Bine |
| R.2 | -Generarea plasmei sub actinea radiatiei laser | oct. 2003 | 27.05. 2005 | - Dr.ing. Stefan Amarande(CS.2) - Dr. Adrian Petris(CS.2) - Prof.dr. Ion N. Mihailescu (CS.1) | Bine |
| R.3 | -Carecterizarea filmelor subtiri prin tehnici nucleare | mai. 2004 | 11.08. 2005 | - Dr.ing. Stefan Amarande(CS.2) - Dr. Adrian Petris (CS.2) - Prof.dr. Ion N. Mihailescu (CS.1) | Foarte Bine |