

UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI
INSTITUTUL DE FIZICA ATOMICA

TEZA DE DOCTORAT

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

DOCTORAND:

NICOLAE STEFAN

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

Cuprins

CAP. 1 INTRODUCERE : MOTIVATIE SI MIJLOACE1

- *Referinte Cap. 1*

CAP. 2 MATERIALE STUDIATE IN TEZA.....7

- 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

- *Referinte Cap. 2*

CAP. 3 METODE, INSTALATII SI MONTAJE EXPERIMENTALE61

- 3.1 Ablatia laser si obtinerea de straturi subtiri prin metoda PLD si PLD-C
- 3.2 Prepararea tintelor pentru depunerile 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

- *Referinte Cap. 3*

CAP. 4 REZULTATE SI DISCUTII.....135

- 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

- Referinte Cap. 4

CAP. 5 CONCLUZII181

ANEXE: *Publicatiile autorului (16) in reviste de specialitate cu factor de impact ISI*

Lista lucrarilor publicate si trimise spre publicare in reviste de specialitate cu factor de impact ISI – Nicolaie STEFAN

1. G. Socol, E. Axente, C. Ristoscu, F. Sima, A. Popescu, **N. Stefan**, and I. N. Mihailescu, 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. Ristoscu, 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
3. 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
4. Doina Craciun, Gabriel Socol, **Nicolaie 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
5. 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), 1-10.
6. R. Medianu, Petronela Prepelita, F. Garoi, and **N. Stefan**, *On the structural and electrical characteristics of zinc oxide thin films*, trimis spre publicare la Thin Solid Films, EMRS-H (2009)
7. 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*, trimis la Materials Science and Engineering B, EMRS-M (2009)
8. 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) 5260–52638.
9. 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 hydroxyapatite-silk fibroin coatings for medical implants obtained by matrix assisted pulsed laser evaporation*, trimis la Materials Science and Engineering B, EMRS-M (2009)
10. Doina Craciun, Gabriel Socol, **Nicolaie 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.

11. D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, M. Miroiu, and V. Craciun, “*Characteristics of ZnInO Thin Films Grown by Combinatorial Pulsed Laser Deposition*”, trimis la Thin Solid Films, EMRS-H (2009)
12. 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
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 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).
15. V. Kuncser, G. Scinteie, P. Palade, I. Mustata, C. P. Lungu, **N. Stefan**, H. Chiriac, R. Vladoiu, G. Filoti, *Spin configurations and interfacial diffusion in exchange bias and spin valve systems with Ir-Mn antiferromagnetic pinning layers*, Hyperphine interactions, **191** (2009) 135-141
16. V. Kuncser, W. Keune, U von Hörsten, G. Schintei, **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)

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 lateral si vertical 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).

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 ejectati 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 componitii 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 concentratie 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 electrice si optice, specifice TCO, pretului scazut, netoxicitatii si abundentei naturale.

Prin variația controlată a parametrilor de depunere, tehnica PLD împreună cu variantele sale (RPLD, MAPLE și RPLD-C), permite obtinerea de filme subțiri din materiale diverse. Se poate astfel obține straturi subțiri de metale, oxizi transparenti ai metalelor de tranziție, semiconductori, supraconductori, materiale magnetice ori ferroelectrice cu stoichiometrii complicate, diverse acoperi dure ca nitruri, carburi și boruri, DLC dar și materiale biologice și polimerice cu aplicații în acoperiri protective pentru implanturi chirurgicale sau pentru eliberarea dirijată 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 opticii 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 poluanti si de potentiiale 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 elimina 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, calitati dublate si de consumul redus de energie.

Aceste 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 surselor de electroni de intensitate inalta bazate pe emisia termoelectronica asistata de campul electric in vid.

Carbura de zirconiu prezinta proprietati fizice si chimice unice de larg interes stiintific si practic. 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. Prin 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 compositiei 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 composite 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 combinatorile 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 composite de ITO-ZnO optimizate prin utilizarea tehnicii PLD-C, introdusa pentru prima data in tara in laboratorul nostru. Straturile subtiri composite 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 tehniciilor bazate pe umidificarea semiconducatorilor, precum si in arhitectura moderna ca protectie a geamurilor la radiatia externa vara si mentinerea 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 ale componentelor atomizate din materialele ablante, 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 extincție variază însă proporțional cu conductivitatea.

Pentru o buna reflectivitate în IR grosimea filmului trebuie să fie între 100-200nm, domeniu în care conductivitatea depinde slab de grosime. În cazul ITO, rezistența și transparenta sunt marimi complementare și pot fi balanșate prin gradul de oxidare al filmului, parametru controlat prin varianta combinatorială a tehnicii de depunere laser pulsată reactivă, RPLD-C.

Noi am utilizat RPLD-C pentru obtinerea filmelor compozite de TCO, oxizi transparenti conductori de ITO-ZnO pentru electrozii celulelor solare [1.1], care permit controlul cantitativ de lumina absorbită și asigura simultan protectia celulei fotovoltaice. Prin aceasta tehnica s-au depus și filme compozite de *dielectrici cu permisivitate ridicată*, HfO-Al₂O₃ [1.2]. Aceste structuri pot înlocui SiO₂ în tehnologia MOS-FET ca material extrem de izolator pe poarta interpusă între metal și semiconductor în tranzistorii C-MOS avansati. Implementarea în microelectронica a *dielectricilor cu permisivitate electrică înaltă* reprezintă o strategie de dezvoltare pentru continuarea miniaturizării, cunoscută coloial ca extinderea legii lui Moore referitoare la creșterea și dublarea periodică a densității de integrare.

Teza este structurată în cinci capitulo. Primul capitol este intitulat “Introducere: Motivatie și mijloace” unde se prezintă continutul, problematica și nivelul atins al preocupărilor laboratorului nostru LSPI-INFLPR, în contextul actual de cercetare. Capitolul doi intitulat “Materiale studiate în teza”, este destinat noțiunilor generale, proprietăților și aplicațiilor celor patru tipuri de materiale nanostructurate folosite în cercetările experimentale. Capitolul al treilea, “Metode, Instalații și Montaje Experimentale” este dedicat sintezei și investigării acestor materiale. Rezultatele principale obținute în teza sunt prezentate în capitolul al patrulea, intitulat “Rezultate și Discuții”. Teza se încheie cu un capitol de “Concluzii”. Lucrarea conține anexate referințele bibliografice ale autorului în care au fost publicate principalele rezultate originale raportate în teza.

Referinte Cap. 1

1.1. 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

1.2. 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.

Capitolul 2. MATERIALE STUDIATE IN TEZA

In acest capitol voi prezenta noțiunile fundamentale despre materialele nanostructurate pe care le-am depus în aceasta teză prin PLD, RPLD și PLD-C ca straturi subțiri de interes: (2.1) ZnO, (2.2) ZrC, (2.3) Ce-ZrO₂:HA și (2.4) ITO-ZnO.

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 “Interacțiuni Laser-Suprafata-Plasma” de la INFLPR, am continuat efortul și studiile pe tematica depunerilor PLD efectuate pentru aplicatii in domeniul senzorilor de gaze și testarea acestora in cadrul unui Contract național de cercetare MATNANTECH CEEX C53-S2-C.2006-2008 “Senzori optici nanostructurați pentru detectia avansata de gaze” (SONDAG).

In cadrul acestui contract am realizat și 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 obținerea de nanostructuri de tipul ghid de undă din oxizi metalici ZnO, TiO₂, SnO₂, WO₃. S-au folosit catalizatori precum metalele nobile (Pt, Pd, Au și Ag) pentru depunerea de nanoclusteri pe suprafata mediilor active, cu rolul de a intensifica răspunsul optic și de a crește selectivitatea pentru anumite gaze. Nanostructurile cu cele mai bune caracteristici au fost interogate optic cu ajutorul unui interferometru m-line adaptat pentru masurarea indicelui de refracție. Aceasta tehnica pune în evidență variații ale indicelui de refracție de ordinul $\Delta n \sim 10^{-5}$ și permite detectia cu o bună precizie a variației acestui parametru ca urmare a expunerii la diverse medii gazoase. Cele mai bune acoperiri testate prin tehnica m-line au fost alese pentru depunerea unor straturi ultrasubtiri cu grosime strict controlată (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 în evidență variații foarte slabe ale indicelui de refracție de ordinul $\Delta n \sim 10^{-7}$ asigurând astfel o sensibilitate superioară de detectie. Structura astfel obținuta a fost testata la diferite concentrații 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 prezenta 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 prezentate se plaseaza 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 actiunea 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 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 barierele 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 (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , ITO, TiO_2 , WO_3) 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, SnO_2 folosit pentru detectia gazelor de tipul CO, H_2 , NO_2 , hidrocarburi [2.1, 2.2]; ii) oxidul de wolfram, WO_3 pentru detectia CO, H_2 , NH_3 , H_2S , NO_2 , sau hidrocarburi [2.3], iii) oxidul de titan, TiO_2 pentru detectia CO, NH_3 sau O_3 [2.4] si iv) oxidul de zinc, ZnO pentru detectia de H_2 , SF_6 , CO, NH_3 si hidrocarburi [2.5], si lista poate continua cu alti oxizi ca In_2O_3 , ITO, NiO etc [2.6-2.8];

Oxidul de zinc, ZnO este un semiconductor 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 (\AA) [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
	$C_{66} =$	40 – 44,6
Modulul de elasticitate volumetrica (GPa) [2.18-2.19]	142,6; 183	

ZnO, Proprietati Electrice			
Campul de strapungere	(anticipat >1 MV/cm datorita energiei benzii interzise)		
Energia de legatura a excitonilor (eV)	60×10^{-3}		
Mobilitatea electronica (m ² /Vs)	Calculata Teoretic: 0,03 [2.20]	Masurata in volum: 0,0205 [2.21]	Masurata pe Film: 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 golului [2.26]	0,59 (Hall)		

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 _⊥ =	2,008 (IR)	
	n =	2,029 (IR) [2.9]	
Parametri dispersie,masuratori filme [2.31,2.32]	de pe de Fitarea la ecuatia dispersie Sellmeier: $n_x^2(\lambda) = \frac{1 + B_x \lambda^2 / (\lambda^2 - C_x^2)}{B_x \pm 0.02}; C_x = 2119 \pm 3,7 \text{ nm};$	B _x =2,60±0,02; C _x =2119±3,7nm;	B = 2,66±0,02; C = 214,3±5,1 nm;
Permitivitatea electrica relativa (mas. bulk) [2.30, 2.33, 2.34]	Static	$\epsilon = 7,61 - 7,77$	$\epsilon_{ } = 8,50-8,91$
	Optic	$\epsilon = 3,68-3,78$	$\epsilon_{ } = 3,72-3,78$

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

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 ($E_g \sim 3,4$ eV la 2K [2.27], ~3,3 eV la 300 K [2.28]), oxidul de zinc a generat un interes imens pentru potențialele sale aplicatii din domeniul undelor scurte.

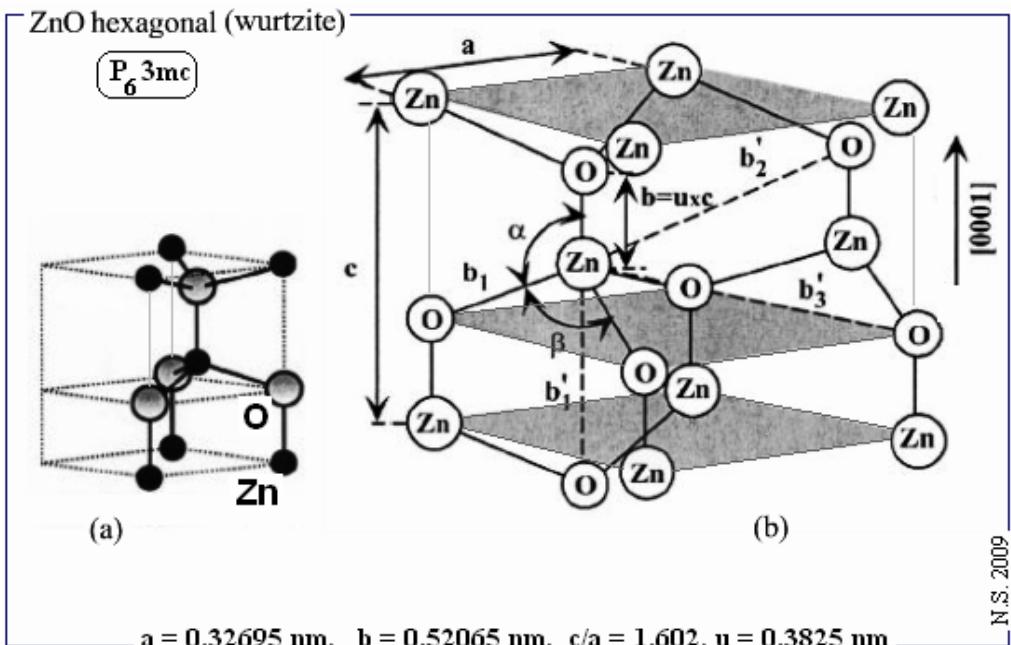


Fig. 2.1.1 Diagrama schematica a structurii cristaline hexagonale (wurtzite) standard (a). Structura ZnO (wurtzite) cu parametrii retelei a in planul bazei si c perpendicular pe baza (b): parametrul u indicat ca lungime a legaturii sau distanta b pana la vecinul de ordinul unu impartit la c ; α si β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

Cel mai important avantaj al ZnO constă în faptul că substraturile de ZnO sunt comercializate și sunt acum în uz curent. În plus ZnO dispune de o energie mare de legătură a excitonilor liberi, de aproximativ 60 meV [2.35] (comparativ cu 21-25 meV pentru GaN). Aceasta îl face un material foarte promitor pentru fabricarea de lasere cu prag redus. ZnO este foarte rezistent la distrugerea sub acțiunea radiatiilor cosmice, chiar mai bun decât GaN [2.36-2.38] și poate fi prelucrat utilizând tehnici umede de corodare chimică, permitând o fabricare simplă a structurilor miniaturizate [2.26, 2.39]. ZnO amorf a atrăs atenția pentru producerea de tranzistori cu strat subțire, TFT, [2.40-2.42] datorită abilității de a fi depus pe substraturi flexibile și mobilităților sale superioare celor obținute 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 și adecvat utilizării în producerea dispozitivelor spintronice.

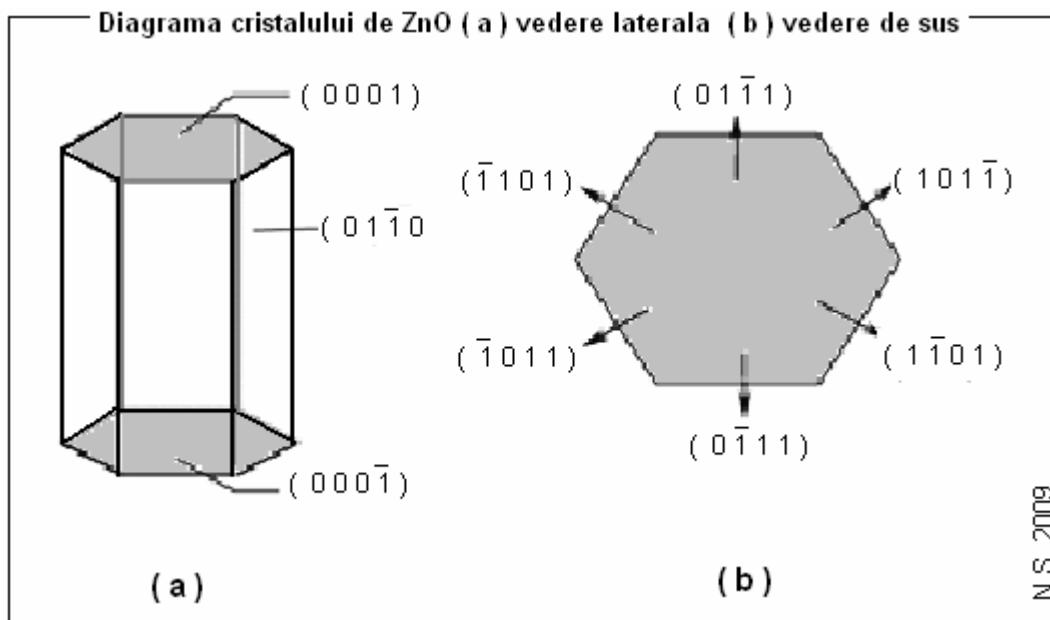


Fig 2.1.2 Geometria cristalului hexagonal de ZnO (a) vedere laterală (b) vedere de sus [2.51]

Acste 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 prezența unei atmosfere oxidante o variație a conductivitatii. Variatia conductivitatii unui semiconductor in prezența unui gaz conduce in mod necesar la variația indicelui de refractie. Reacțiile de suprafata sunt predominante in cazul straturilor subtiri si devin mai relevante decat modificarile 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 oxizii 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 promitatoare pentru detectia selectiva a gazelor si ca o alternativa tentanta la senzorii electrici ce ocupa in prezent o sectiune majora a pietei de profil. Avantajele lor majore rezida in: simplitate, compactitate, fiabilitate, raspuns rapid la actiunea agentului chimic, rezistenta la coroziune, functionarea la temperatura camerei, imunitate la functionarea in medii explozive 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 variatie 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 pulsante 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 reproductibilitatea 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 (TiO_2), oxid de staniu (SnO_2) si oxid de wolfram (WO_3) 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 adecvate 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 ameliorate 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 porozitatea [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 molara 103,235 g/mol, densitatea 6,73 g/cm³, rigiditatea 2,8 MPa m^{1/2}, rezistenta la incovoiere 990 MPa, conductivitatea electrica 78,10⁻⁶ 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 (x 10 ⁻⁶ / °C)	6,7
Rezistivitatea electrica (10 ⁻⁸ Ω.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 și carburi, având structura sărurilor ionice (Fig. 2.2.1). Se deosebesc însă de hidrurile alcaline prin tipul de legătură cu caracter mai puțin ionic. Este de aceea util să le considerăm ca pe niste compusi interstitiali pe baza de metale precum zirconiu, titaniu și tantal, având multe trasaturi comune, vezi Tabelul 2.2.3.

Tabelul 2.2.3 Proprietatile ceramicelor refractare din carburi ale metalelor de tranzitie

Proprietate	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	2 520	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, [Ω m] * 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 $\approx 300\text{-}600$ GN/m² si puncte inalte de topire (circa 3532 °C). ZrC rectioneaza cu acizii (HF, H₂SO₄, HNO₃) si apa si este piroforic, substanta care se poate aprinde prin frecare in contact cu aerul. Ca si in cazul celorlalte carburi, oxidarea ZrC conduce la formarea dioxidului de carbon (volatile) si a dioxidului de zirconiu in faza monoclinica si/sau triclinica, cum se poate vedea din difractograma de raze X redata in Fig. 2.2.2(a). Acest fapt ii limiteaza utilizarea in mediile bogate in agenti oxidanti.

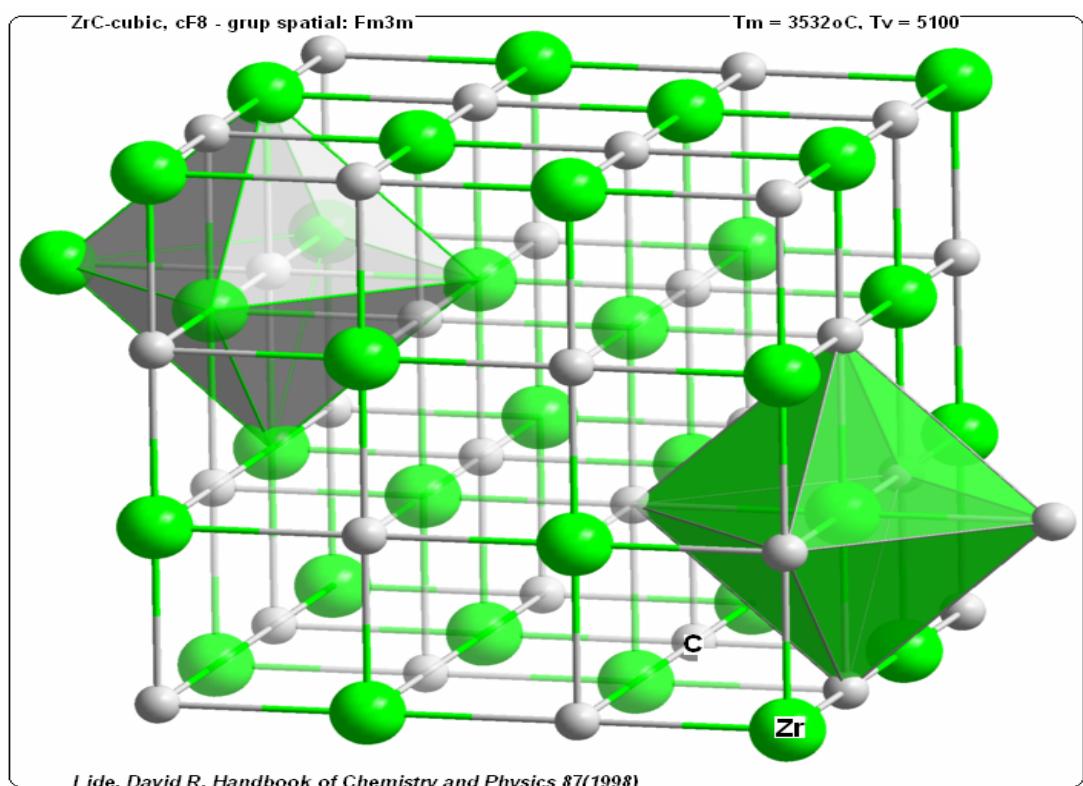


Fig. 2.2.1 Structura cristalului de ZrC

In cazul aplicatiilor cu emisie de electroni, pragul de temperatura ce limiteaza migrarea atomilor pe suprafata varfurilor / catozilor, fara a se distrugere, a fost pentru wolfram de 927°C si respectiv 677°C pentru molibden, iar in cazul ZrC este estimat a fi peste 1227°C .

Studiile asupra pastilelor de ZrC, obtinute prin sinterizare din pulberi, au semnalat variatia constantei retelei cristaline proprii in functie de continutul lor in carbon si oxigen. In Fig. 2.2.2(b) este reprezentata grafic cresterea constantei retelei a (nm) odata cu raportul atomic C/Zr precum si scaderea acesteia cu cresterea raportului O/Zr [2.78].

In lucrarea [2.75] se tableaza dependenta densitatii si a constantei retelei pentru compusul nonstoichiometric ZrC_xO_y format in functie de continutul sau in carbon, C(x) si in oxigen, O(y). Pentru o plaja larga de variatie $x+y = 0,71-1,01$ (cu $x = 0,50-0,85$, $y = 0,13-0,36$) s-a obtinut intervalul de valori posibile pentru $a = (4,692-4,643)$ nm, ca si pentru densitatile cuprinse intre $\rho = (6,62-6,18)$ g/cm³.

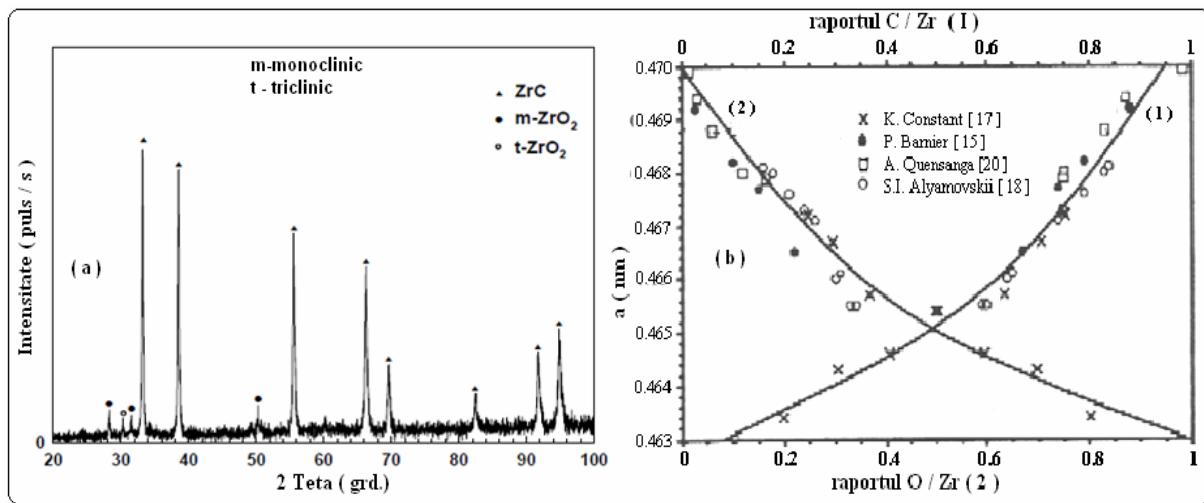


Fig. 2.2.2 (a) Continutul in oxizi al unei probe de ZrC [2.77] si (b) variatia constantei retelei ZrC in functie de raportul C/Zr(1) si O/Zr(2) [2.78].

Tehnica de obtinere a ZrC prin presarea la cald a pulberilor (la temperaturi intre 1900-2300 °C) poate asigura densitati mai mari de 93 % in volum. Utilizarea de aditivi precum borurile (de exemplu ZrB₂), imbunataste conditiile de sinterizare, asigurand un grad redus al porozitatii de 2-4% prin incalzirea la 2100 °C. Doparile cu boruri metalice constituie o potentiala solutie pentru diminuarea curgerilor plastice datorate solicitarii mecanice la temperaturi mai ridicate decat (0,3-0,4) din temperature de topire, T_M .

Aplicatii

Datorita duritatii si rezistentei la coroziune, punctului de topire inalt si bunei stabilitati chimice, aplicatiile ZrC se extind de la acoperiri protective si tribologice pentru sculele si dispozitive de procesare, pana la acoperirile catodice de inalta stralucire pentru emitatoarele de electroni [2.79, 2.80].

Fiind rezistenta la uzura, ZrC este utilizata si in producerea de dispozitive aschietoare (abrazive si freze) si ca acoperiri rezistente, in aplicatii industriale, fiind procesata in mod uzuial prin sinterizare.

Deoarece este un candidat valoros pentru aplicatiile la temperaturi inalte datorita punctului ridicat de topire ($T_M \sim 3500^\circ\text{C}$), rezistentei bune la soc termic si absentei schimbarelor de faza in stare solida, ZrC ar putea fi utilizata la producerea componentelor cu temperatura de operare de (2200-3000)°C ale motoarelor cu reactie de tip racheta. Costurile ridicate de fabricatie pentru productia de serie si absenta unor acoperiri adecvate pentru protectia la oxidare, datorata arderilor, constituie insa bariere importante in utilizarea sa in forma de piese si componente finite pentru mediile oxidante.

Datorita dezvoltarii limitate si a viabilitatii reduse din punct de vedere comercial determinate de dificultatea proceselor de sinterizare, aplicatiile ingineresti ale ZrC pe scara larga sunt in prezent relativ reduse. ZrC este insa utilizata in dezvoltarea de diverse prototipuri.

Amestecul dintre ZrC si TaC conduce la formarea unui material de tip *cermet*. Prin cermet se defineste un composit care imbina in mod armonios caracteristicile materialelor *cer-amice* si *met-alice* folosite in sinteza sa (duritate, rezistenta, temperatura ridicata de topire si plasticitate metalica). Cermet-urile sunt larg utilizate in costruirea de componente electronice, de frictiune, stocarea reziduurilor nucleare si sunt utilizate chiar si ca biomateriale

Minato *et al.* [2.81] au studiat utilizarea ZrC pentru acoperirea pastilelor/particulelor de combustibili nucleari care sa inlocuiasca SiC aflata in uz. Ei au aratat ca SiC isi pierde integritatea si este atacata de particulele de Pd rezultate din fisiunea nucleara la temperaturi de peste 1700° C, in timp ce, ZrC prezinta o stabilitate termica mult mai mare [2.82, 2.83] si ramane stabila la atacul produsilor de Pd [2.84, 2.85] comparativ cu SiC. S-a optat astfel pentru ZrC care nu formeaza faze eutectice cu produsii metalici de fisiune, prezintand si o sectiune eficace mica de absorbtie a neutronilor. ZrC este foarte rezistenta la produsii de fisiune, deoarece nu acumuleaza defecte si prezinta o integritate mecanica excelenta.

Elementele combustibile de UO₂ acoperite cu ZrC constituie o buna promisiune pentru reactorii de temperatura inalta raciti cu gaz. Teaca protectiva de ZrC actioneaza ca o bariera de difuzie eficienta pentru produsii metalici de fisiune precum Cs. Este compatibil cu produsii de fisiune ai UO₂ si este capabil sa suporte temperaturile inalte atinse in aceste reactoare [2.86].

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

Datorita naturii refractare si inaltei duritati nu s-au putut sintetiza varfuri ascunzute din ZrC necesare pentru matricile cu emisie in camp a electronilor. Alternativa a constat in confectionarea acestor varfuri din materiale usor accesibile, Mo sau Si, si acoperirea lor cu un film subtire de ZrC, pentru a imbunatati proprietatile de emisie a electronilor [2.78, 2.86]. Obtinerea filmelor ZrC de inalta calitate, la temperaturi reduse ale substratului, pentru compatibilizare cu tehnologia bazata pe Si, ramane inca la nivelul de provocare [2.89-2. 91].

Caracterul refractar si lucrul mecanic redus pentru emisia de electroni sunt exploataate in tuburile electronice cu vid inalt si in dispozitivele de afisaj, ambele avand numereose aplicatii in industriile de varf.

Pe de alta parte datorita lucrului mecanic redus de extractie a electronilor, acoperirile cu ZrC imbunatatesc stabilitatea emisiei in camp si confineaza fasciculul cand sunt depuse pe catozii emitatoarelor de electroni.

Prin un proces de depunere relativ simplu si destul de ieftin, filmele de ZrC pot mari intensitatea si luminozitatea fasciculului de electroni in microscopia electronica de tip SEM sau TEM.

Matricile emitatoare de electroni in camp, FEAs, sunt utilizate in producerea ecranelor video plate. Ca aplicatii complementare celor de display, acestea necesita valori ridicate ale curentului pe varf si abilitatea de a opera sub vid. Carburile metalelor de tranzitie indeplinesc aceste cerinte si pot fi depuse prin tehnici de vaporizare in vid si prin PLD.

Metode

Pentru a raspunde aplicatiilor previzionate pentru ZrC sunt necesare filme subtiri, dense, stoichiometrice, cristaline si cu o morfologie a suprafetei cat mai buna.

S-au obtinut acoperiri cu carbura de zirconiu prin tehnici clasice de depunere din faza de vaporii in vid, prin metode fizice (PVD) si 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 crescuta 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 impiedica 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/cm^2 , 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 lucrul 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 zirconie stabilizata cu ceriu, Ce-ZrO₂:HA

Consideratii generale

Operatiile de implant efectuate in fiecare an se afla intr-o ascendentă numerică permanentă, datorată în special creșterii sperantei de viață. Aceasta face ca orice îmbunătățire în tehnologia biomaterialelor să amplifice calitatea actului 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, densități 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 tesutului osos la suprafața implanturilor, sub forma 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 titan cu capete de bioceramica de tip alumina sau zirconia. Au apărut și în acest caz inconveniente, în primul rand deteriorarea implantului și/sau concentrarea tensiunilor din cauza rigidității mari a implantului în raport cu osul natural.

Dată 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 tesuturilor care înconjoară proteza.

Solutia acoperirii dispozitivului protetic din materiale bioinerte cu materiale bioactive permite acestora din urmă să joace un rol dublu: să protejeze împotriva reactivității metalului/ceramicii cu fluidele organismului și, în același timp, să determine fixarea și creșterea osului pe proteza. Materialele bioactive sunt cele care în contact cu mediul fiziological stimulează refacerea tesuturilor amputate și duc la apariția unei structuri conective puternice între os și 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; sticlele 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, reconstructie faciala, cresterea si stabilizarea maxilarului, substituenti pentru umplere „osoasa” dupa operatiile 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 radiofrecventa (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 aderenta 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 $(7-10) \times 10^4$ MPa in cazul sticlelor ceramice.

Materialele ceramice au insa *rezistenta relativ redusa la tractiune*, ce reprezinta numai 5×10^{-5} - 1×10^{-3} din valoarea modulului de elasticitate, E, dar rezista la compresiune si forfecare relativ bine. Materialele ceramice cristaline sunt, practic, nedeformabile 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 componete.

La limita, structurile acoperite (in cazul nostru prin PLD) pot reprezenta tipuri particulare de componete: componete placate (unui produs de tip placa masiva i se adauga frecvent pe ambele fete cate un strat subtire de armatura) si, respectiv, componete interfaciale (interfetele pot fi considerate ca o a treia faza). In studiile experimentale prezentate am utilizat un composit ceramic - ceramic (hidroxiapatita ranforsata 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 compositelor, 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 composit rezistent si tenace.

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

Osul cortical (un composit natural alcătuit din fibre de colagen si cristale fragile de hidroxiapatita) are modulul Young $E \sim 7-25$ 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 compositului bioactiv de tesutul osos inconjurator si potrivirea modulului sau de elasticitate in raport cu cel al osului va evita desprinderea 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 imbunatati 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, ZrO₂ 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, CeO₂, Y₂O₃), formand o ceramica cunoscuta ca *zirconia partial stabilizata, 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 deformarii mecanice si tensiunilor induse in material inaintea varfului crapaturii care se propaga. Se asigura astfel incetinirea, pana la eliminarea completa a procesului de fisionare (cracking) a materialului, atat pe suprafata cat si in adancimea sa (Fig. 2.3.1).

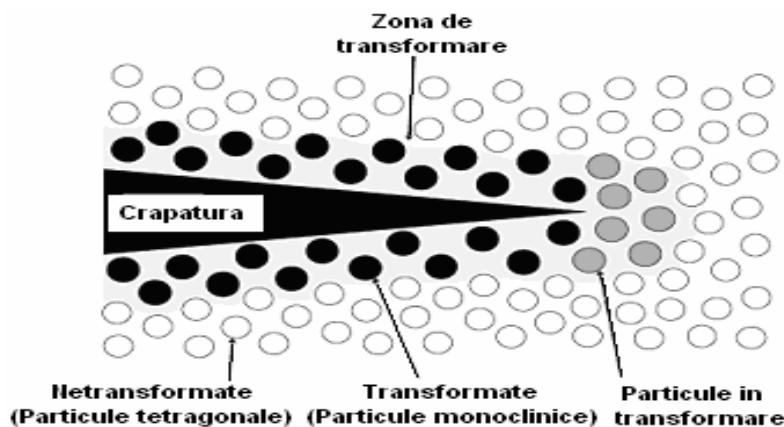


Fig. 2.3.1 Reprezentare schematica a comportamentului zirconiei stabilizate la actiunea unui stres mecanic extern

Substraturile de alumina, Al₂O₃

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).

Al₂O₃ este un material polimorf, cu o singura faza termodynamic stabila, α -alumina. Datorita polimorfismului, proprietatile acoperirilor realizate depind foarte mult de conditiile de depunere.

In chirurgia ortopedica, alumina (sub forma α -Al₂O₃) de inalta densitate si mare puritate (> 99,5 %) permite fixarea fara ciment a protezelor, prezinta un coeficient de fregare deosebit de scazut 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 inlocuire 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 incercă să-o izoleze prin formarea unui strat de tesut fibros neaderent în 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, toxica. In aceasta situatie implantul trebuie eliminat si inlocuit printr-o 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 partial stabilizata cu ceriu (Ce-ZrO₂:HA), pentru a se apropiua cat mai mult de structura si compozitia osului uman.

Diverse studii au aratat ca acolo unde cerintele si solicitările mecanice nu sunt critice, *biomaterialele poroase* pot furniza implanturi funktionale. 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 desprinderea 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 imbunataci 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 morfologiei acoperirilor, reflectata ulterior prin rezultatele testelor biologice *in vitro* cu celule stem mezenchimale umane (HMSC). Acestea ar trebui sa adere si prolifereze diferentiat 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 osteointegrare accelerata si imbunatatita.

Cateva dintre proprietatile fizice ale aluminei Al₂O₃ si zirconiei ZrO₂ sunt redate 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	HfO₂	ZrO₂	Y₂O₃	Al₂O₃	SiO₂
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 vaporii, (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, ($\mu\text{m}/\text{h} \times 10^{-5}$)					
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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristaline depend de marimea grauntilor si de procentul de adaos la sinterizare (puritate). Astfel alumina cu o dimensiune medie a grauntilor $< 4 \mu\text{m}$, granulatie omogena si uniforma, determinand valori foarte scazute 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%. Concentratiiile inalte de adaosuri la sinterizare trebuie evitate deoarece acestea se pot acumula la frontierele intergranulare, diminuand rezistenta la oboseala, in special atunci cand sunt introduse intr-un mediul fiziologic coroziv. Daca in structura sunt prezenti graunti 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	Bioceramica pe baza de Al_2O_3	Al_2O_3 ISO.6474	ZrO_2 partial stabilizata	Os cortical	Os spongios
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 grauntilor (μm)	3 – 6	< 7	1		
Rugozitatea suprafetei, $R_a (\mu\text{m})$	0,02		0,008		
Duritatea HV	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} (MPa.m $^{1/2}$)	5 – 6		15	2 – 12	
Propagarea fisurilor (fara unitate de masura)	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 suprafata-volum care favorizeaza atasarea si cresterea osului [2.115, 2.116].

Porozitatea substraturilor de alumina a fost monitorizata prin modificarea temperaturii de sinterizare si masurata cu un porozimetru cu Hg la presiune inalta de tip "Autopore IV".

Pentru producerea pulberilor de alumina de dimensiuni nanometrice necesare obtinerii substraturilor a fost folosita tehnica procesarii in plasma [2.117].

Pulberile obtinute sunt polimorfe (contin fazele δ - si θ -alumina), si au suprafata specifica (SSA) in domeniul (20-60) m²/g si dimensiuni ale particulelor de cateva zeci de nm. Ca material brut pentru procesarea in plasma a nanopulberilor s-a folosit alumina (ZS-6, 99,7% Al₂O₃), cu impuritati dominante $SiO_2 \leq 0.02$, $Fe_2O_3 \leq 0.02$, $MgO \leq 0.02$, Na si $K \leq 0.1$ 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 alesi. 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 specifice (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 domeniul (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, decelând 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.

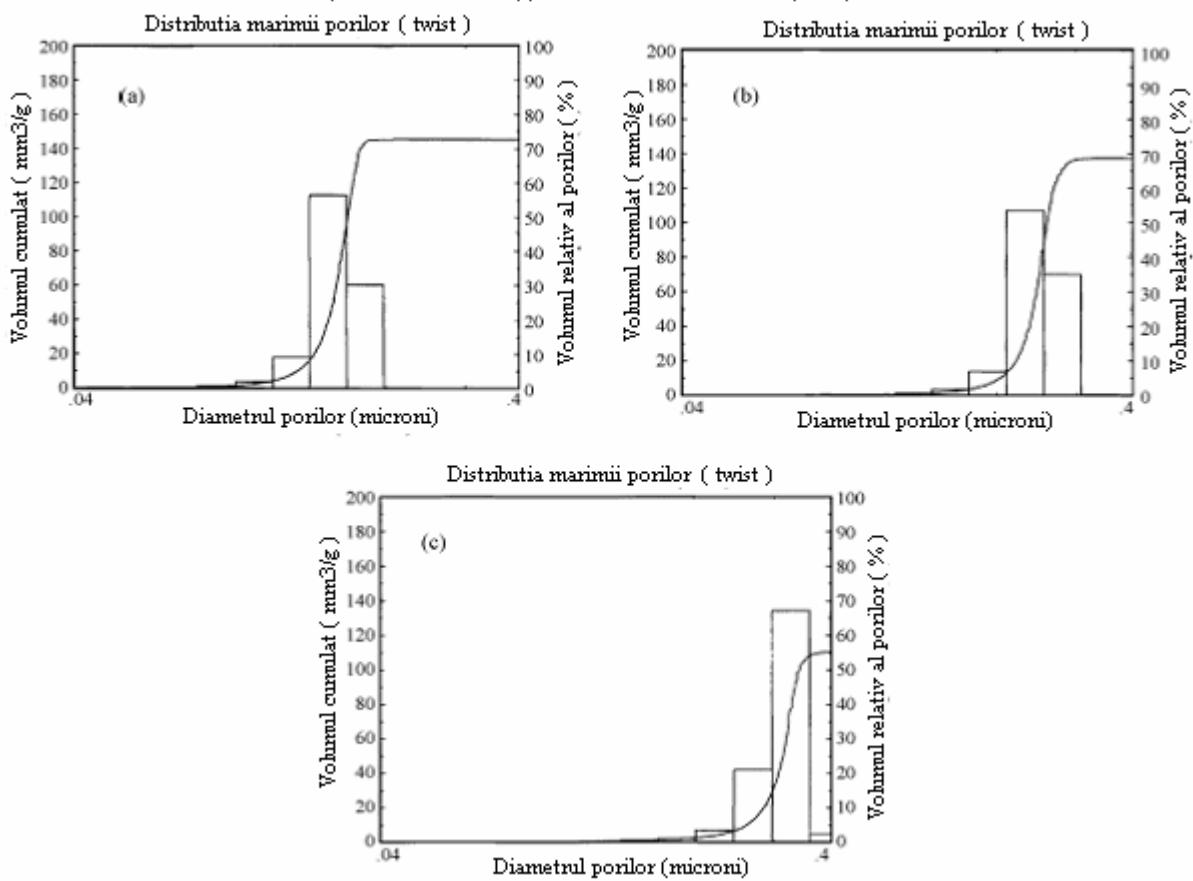


Fig. 2.3.3 Volumul cumulat si volumul relativ al porilor in functie de distributia marimii si diametrului porilor in cazul substraturilor de Al_2O_3 sinterizate la (a) 1400°C , (b) 1500°C , si (c) 1600°C

Hidroxiapatita

Interesul pentru materiale superioare, mai noi si mai bune pentru variate aplicatii biolomedicale, a declansat o evolutie continua a cercetarilor asupra imbogatirii si doparii hidroxiapatitelor de calciu (HA). Fosfatii de calciu incluzand HA au fost intens studiati pentru utilizarea in umplerea oaselor (bone fillers) si proteze osoase (bone crafts), substitutii datorate biocompatibilitatii lor si osteo-conductivitatii. Hidroxiapatita, HA $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 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 componitia 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, deviatiiile 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 / componozitie (wt.%)		Raportul Ca/P ±0,01
			Ca ±0,2	P ±0,1	
Riga Technical University Institute of Inorganic Chemistry (IIC)	HAP 29	59±5	39,0	18,1	1,67
	HAP 33	67±5	39,4	17,5	1,74
	HAP 34	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 HAP analizate	Analizele termice		Rezultatul sinterizarii	
	Pierdere in greutate pana la 600 °C, wt.%	Temperatura de cristalizare, °C	Densitatea materialului bulk (in volum), ± 0,02 g/cm ³	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 reactie 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 reactie a fost mentinut sub control pe toata durata procesului de sinteza. Suspensia obtinuta a fost incalzita la $93-95^\circ \text{C}$ 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 $30 \mu\text{m}$ si sunt constituite din particule fine de HA cu dimensiuni mai mici de $1 \mu\text{m}$ (Fig. 2.3.4).

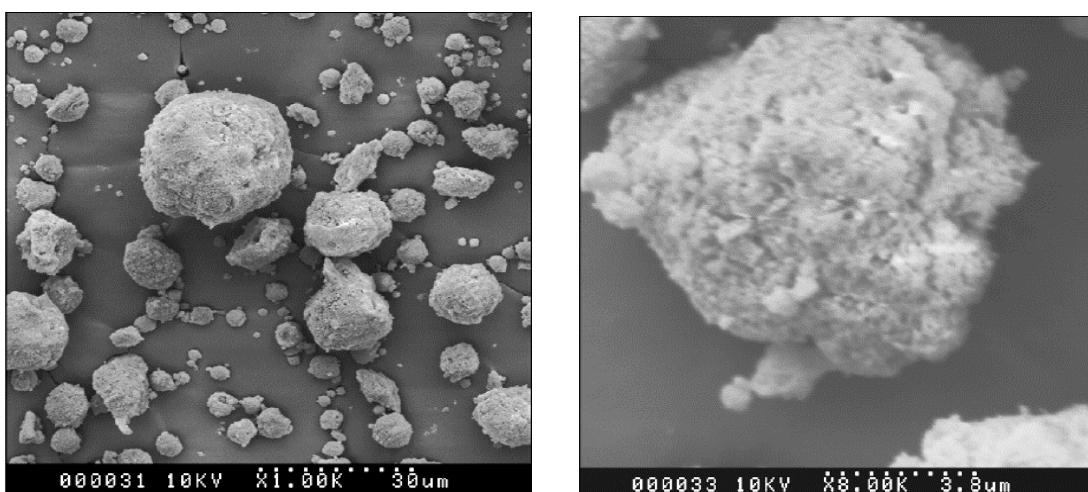


Fig. 2.3.4. Imaginile SEM ale pulberilor de HA produse de IIC si folosite in experientele noastre [2.127]

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 $Ga_2O_3-In_2O_3$, In_2O_3-ZnO , $In_2O_3-SnO_2$, $In_2O_3-MgInO_4$, $MgIn_2O_4-Zn_2In_2O_5$, $ZnSnO_3-ZnIn_2O_5$, si $ZnIn_2O_5-GaInO_3$ [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 SnO_2/In_2O_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 ₂ O 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, SnO ₂ /In ₂ O ₃

ITO pastreaza si prezinta ordonarea cristalina a In₂O₃ 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 cl80(Mn₂O₃), Ia3(206); [2.135]

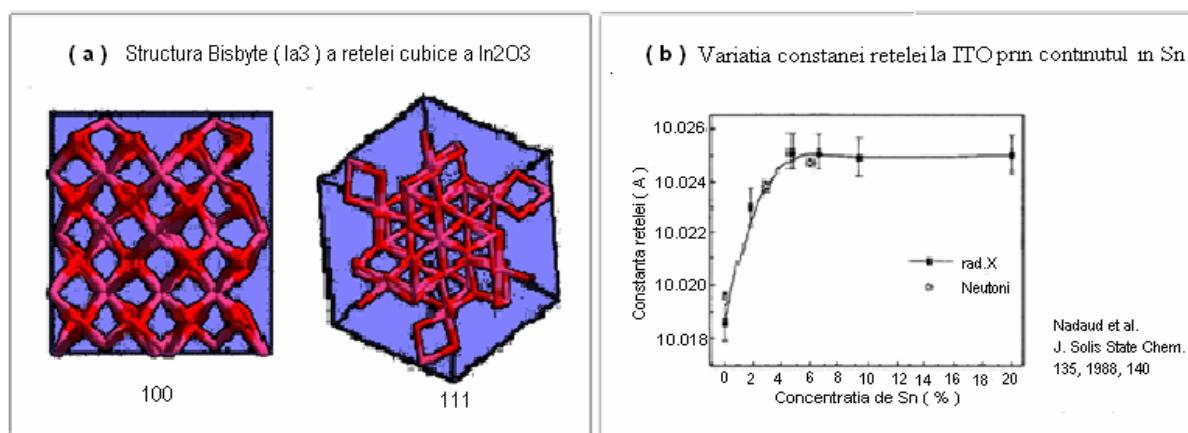


Fig. 2.4.1 Structura de bixbyte a retelei ITO (a) si variatia constantei de retea cu cresterea concentratiei de Sn (b)

In domeniul IR ITO se comporta ca o oglinda metalica datorta reflectivitatii puternice determinata de tranzitia la starea de plasma datorata densitatii inalte de purtatori liberi.

Principalele caracteristici ale ITO se bazeaza pe o combinatie favorabila a conductivitatii electrice si a transparentei optice. In cazul depunerii in straturi subtiri trebuie atins un compromis intre transparenta si concentratia de purtatori liberi, concentratie ce creste cu nivelul de dopare, scazand insa corespunzator transparenta optica.

Proprietati generale ale filmelor TCO de ITO

Proprietatile electrice (rezistivitatea ρ si conductivitatea σ) ale filmelor TCO depind de concentratia de purtatori (n) si de mobilitatile (μ) ale acestora conform relatiei: $\sigma = en\mu = 1/\rho$,

unde e este sarcina electrica elementara. Pentru atingerea unei valori reduse a rezistivitatii filmului, concentratia de purtatori si mobilitatea trebuie simultan maximizate. Maximul concentratiei poate fi atins prin vacantele de oxigen si/sau dopare.

Daca intr-un cristal perfect se creeaza o vacanta de oxygen, in cristal raman doua legaturi nesatisfacute si doi electroni necuplati care contribuie la conductie, ca purtatori liberi, dupa parasirea ionilor metalici transformati astfel in donori ionizati. Daca se creeaza insa prea multe vacante de oxigen, oxidul degeneraaza si se formeaza incluziuni de suboxizi. De exemplu, in filmele de SnO_2 datorita acestor vacante se formeaza SnO . Pe langa vacantele de oxigen, dopajul contribuie suplimentar la conductia unui TCO. Cand cationii retelei-gazda sunt inlocuiti cu elemente cu o valenta mai mare, electronii suplimentari sunt transformati in electroni de conductie. Reducerea rezistivitatii (cresterea conductivitatii) materialelor TCO se poate face prin cresterea concentratiei purtatorilor liberi in film prin utilizarea dopantilor si/sau a vacantelor de oxigen. Aceasta conduce insa la diminuarea mobilitatii datorita imprastierilor sporite pe defecte, conform relatiei $\mu \sim n^{-2/3}$ [2.134].

Proprietatile optice

Filmele subtiri TCO actioneaza ca un strat cu transmisie selectiva. Ele sunt transparente in vizibil si in regiunea infrarosu apropiat (400 – 1600) nm. Sub acest domeniu ($\lambda < 0,4\mu\text{m}$), ele devin absorbante in UV datorita absorbtiei ce debuteaza la marginea benzii interzise, iar pentru lungimi mari de unda $\lambda > 1,6 \mu\text{m}$ se produc reflexii datorate marginii de absorbtie prin tranzitie la plasma din domeniul IR [2.136]. Atat absorbtia datorata benzii interzise cat si absorbtia plasmei depind de densitatile purtatorilor mobili, precum si de masa lor efectiva, masa care poate fi controlata de conditiile de depunere, precum *nivelul de dopare, temperatura de depunere, presiunea de oxigen si grosimea filmului*. In general, ambele margini ale benzilor care initiaza absorbtia se pot deplasa catre lungimi de unda mai mici (energii mai mari) odata cu cresterea densitatii de purtatori in filmele de TCO [2.137].

Din spectrele de transmisie si reflexie se pot calcula coeficientii de absorbtie α la diferite lungimi de unda 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, Eg, din relatia:

$$2 \alpha h\nu = (\hbar\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{unde } h\nu \text{ este energia fotonului, iar } \nu = c / \lambda \quad [2.138].$$

Aplicatii ale Filmelor de ITO.

Utilizare: ITO alaturi de alti TCO, este frecvent 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 emitatoare de lumina (organic light-emitting diodes, O-LED), celule solare (solar cells), acoperiri antistatice (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 ornament 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 cavitati 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 fragilitatii 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 evitat si mai putin dorit .

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 formau ecranul, trebuiau puse 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 modificarea 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. Matricile de nanofibre metalice, ductile, conductive, flexibile, cu structura de retea sunt transparente, alaturi de materialele polimerice transparente si conductive ca PEDOT (Poli(3,4-eticendioxitiofen) 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 speta, 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 $< 10 \Omega/\text{sq}$ la grosimi $< 100 \text{ nm}$. Tratamentul postdepunere in aer la ($300 - 500 ^\circ\text{C}$) 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 extincție, k variază însă cu conductivitatea, σ .

Pentru o buna reflectivitate in IR grosimea filmului trebuie sa fie cuprinsa intre 100-200 nm, domeniu 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 tehniciile 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 rezistivitate 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]. Suzuchi *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 $R_{\text{rms}} \sim 4,5 \text{ \AA}$ 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 conductivitate inalta si transparenta optica

ridicata. Conductivitatea filmelor de ITO creste cu temperatura substratului, de la temperatura camerei pana la $\sim 300^{\circ}\text{C}$ [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, fluanta sau distanta tinta-substrat. Conditiiile 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 purtatorilor 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 purtatorilor, 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 $O/(In+Sn) \sim 1,62$, semnificativ mai mare decat cel de $\sim 1,5$ 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 purtatori 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 purtatorilor 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 purtatori 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 purtatorilor 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 amorfde 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 $10,118 \text{ \AA}$ 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+} ($0,93\text{\AA}$) in locurile ocupate de ionii In^{3+} ($0,79\text{\AA}$) si/sau in pozitii interstitiale [2.158]. Aceasta crestere se mai poate datora si vacantelor de oxigen si efectului de tensionare (strain) cauzat de coeficientul 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 purtatori 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 fonoilor alaturi de imprastierea pe impuritati ionizate, conducand la micsorarea mobilitatii [2.159] si reducerea densitatii purtatorilor [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 ($25-120^\circ \text{C}$), 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 inalt ordonate si pentru a creste mobilitatea purtatorilor, s-au efectuat depuneri PLD pe substraturi monocristaline de YSZ (zirconie stabilizata cu ytriu) si MgO. Prin analiza comparativa a filmelor ITO crescute heteroepitaxial, cu un bun acord termic (diferente < 1%) al constantelor de retea [$a_{0\text{ITO}} = (0,18-10,124 \text{ \AA})$ si dublul lui $a_{0\text{YSZ}} = 5,189 \text{ \AA}$], pe substraturi monocristaline cu cele crescute pe substraturi amorfe 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 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ [2.156], iar pentru filmele ITO crescute prin PLD pe substrat monocristalin de YSZ(100) s-au obtinut rezistivitati mai mici de $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ [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° C in 1.6 Pa Ar si 0.8 Pa O₂ pe substraturi amorfde 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 ($10^{-4} m^2/Vs$)
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 In₂O₃ depuse pe YSZ prin PLD [2.156] si filmele ITO depuse prin pulverizare pe YSZ [2.157]. Exista insa si raportari in care filmele heteroepitaxiale ITO depuse prin PLD la temperaturi ridicate de (600-900)° C pe YSZ prezinta rezistivitati foarte reduse $< 1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$. [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 TCO. 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.

Referinte Cap. 2

- 2.1. M. A. El Khakani, R. Dolbec, A. M. Serventi, M. C. Horrillo, M. Trudeau, R. G. Saint-Jacques, D. G. Rickerby, I. Sayago, *Pulsed laser deposition of nanostructured tin oxide films for gas sensing applications*, Sensors and Actuators B: Chemical, **77**(1-2), (2001) 383-388
- 2.2. C. Ristoscu, L. Cultrera, A. Dima, A. Perrone, R. Cutting, H. L. Du, A. Busiakiewicz, Z. Klusek, S. Datta, S. Rose, *SnO₂ nanostructured films obtained by pulsed laser ablation deposition*, Applied Surface Science, **247**(1-4), (2005) 95-100
- 2.3. E. György, G. Socol, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciucă, *Structural and optical characterization of WO₃ thin films for gas sensor applications*, Journal of Applied Physics **97**, (2005) 093527-1_4
- 2.4. E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciucă, *Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications*, Applied Surface Science, **247** (2005) 429-433
- 2.5. T. Mazingue, L. Escoubas, L. Spalluto, F. Flory, G. Socol, C. Ristoscu, E. Axente, S. Grigorescu, I. N. Mihailescu, N. A. Vainos, *Nanostructured ZnO coatings grown by pulsed laser deposition for optical gas sensing of butane*, Journal of Applied Physics, **98**(7) (2005) 074312-17
- 2.6. G. Korotcenkov, *Review: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?*, Materials Science and Engineering B **139** (2007) 1–23
- 2.7. G. Korotcenkov, *Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches*, Sensors and Actuators B: Chemistry **107**(1) (2005) 209–232
- 2.8. M. Stamatakis, D. Tsamakis, N. Brilis, I. Fasaki, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, *Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures*, Physica Status Solidi (a) **205**(8), 2064 - 2068
- 2.9. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 53 rd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1972
- 2.10. Karpina VA, Lazorenko VI, Lashkarev CV, Dobrowolski VD, Kopylova LI, Baturin VA, Pustovoytov SA, Karpenko AJu, Eremin SA, Lytvyn PM, Ovsyannikov VP, Mazurenko E. A, *Zinc oxide - analogue of GaN with new perspective possibilities*, Crystal Research & Technology **39**, no.11 (2004) 980

2.11. Cermet ZnO Data Sheet (as of Aug 2005): http://www.cermetinc.com/products_zno.htm

2.12. PDF-2 data base of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards

2.13. Florescu DI, Mourokh LG, Pollak FH, Look DC, Cantwell G, Li X., *High spatial resolution thermal conductivity of bulk ZnO (0001)*, Journal of Applied Physics, **91**(2) (2002) 890

2.14. Albertsson J, Abrahams SC, Kvick A., *Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO*, Acta Crystallographica - Section B, Structural Science, **B45** pt.1 (1989) 34

2.15. Azuhata T, Takesada M, Yagi T, Shikanai A, Chichibu SF, Torii K, Nakamura A, Sota T, Cantwell G, Eason DB, Litton CW, *Brillouin scattering study of ZnO*, Journal of Applied Physics **94**(2) (2003) 968

2.16. Kobiakov IB., *Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures*, Solid State Communications **35**(3) (1980) 305

2.17. Bateman TB, *Elastic moduli of single-crystal zinc oxide*, Journal of Applied Physics **33**(11) (1962) 3309

2.18. Desgreniers S., *High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters*, Physical Review B-Condensed Matter **58**(21) (1998) 14102

2.19. Karzel H, Potzel W, Kofferlein M, Schiessl W, Steiner M, Hiler U, Kalvius GM, Mitchell DW, Das TP, Blaha P, Schwarz K, Pastemak MP, *Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures*, Physical Review B - Condensed Matter **53**(17) (1996) 11425

2.20. Albrecht JD, Ruden PP, Limpijumnong S, Lambrecht WRL, Brennan KF, *High field electron transport properties of bulk ZnO*, Journal of Applied Physics **86**(12) (1999) 6864

2.21. Look DC, Reynolds DC, Sizelove JR, Jones RL, Litton CW, Cantwell G, Harsch WC, *Electrical properties of bulk ZnO*, Solid State Communications **105**(6) (1998) 399

2.22. Kaidashev EM, Lorenz M, von Wenckstern H, Rahm A, Semmelhack H-C, Han K-H, Benndorf G, Bundesmann C, Hochmuth H, Grundmann M, *High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition*, Applied Physics Letters, **82**(22) (2003) 3901

- 2.23. Look DC, Reynolds DC, Litton CW, Jones RL, Eason DB, Cantwell G, *Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy*, Applied Physics Letters **81**(10) (2002) 1830
- 2.24. Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi Y, Yano K, Kasuga M, Shimizu A., *Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition*, Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, **36**(11A) (1997) 1453
- 2.25. Butkhuzi TV, Sharvashidze MM, Gamkrelidze NM, Gelovani KV, Khulordava TG, Kekelidze NP, Kekelidze EE., *The regulation of defect concentrations by means of separation layer in wide-band II-VI compounds*, Semiconductor Science & Technology **16**(7) (2001) 575
- 2.26. Pearton SJ, Norton DP, Ip K, Heo YW, Steiner T., *Recent advances in processing of ZnO*, Journal of Vacuum Science & Technology, **22**(3) (2004) 932-948
- 2.27. Jin Y, Zhang B, Yang Shuming, Wang Y, Chen J, Zhang H, Huang C, Cao C, Cao H, Chang RPH, *Room temperature UV emission of Mg_xZn_{1-x}O films*, Solid State Communications **119** (2001) 409-413
- 2.28. Look DC, *Recent Advances in ZnO materials and devices*, Materials Science and Engineering B **80** (2001) 383-387
- 2.29. Park YS, Schneider JR, *Index of Refraction of ZnO*, Journal of Applied Physics, **39**(7) (1968) 3049
- 2.30. Bond WL, *Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals*, Journal of Applied Physics **36**(5) (1965) 1674
- 2.31. Born M, Wolf E, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford, 1989
- 2.32. Teng CW, Muth JF, Ozgur U, Bergmann MJ, Everitt HO, Sharma AK, Jin C, Narayan J., *Refractive indices and absorption coefficients of Mg_xZn_{1-x}O alloys*, Applied Physics Letters **76**(8) (2000) 979
- 2.33. Ashkenov N, Mbenkum BN, Bundesmann C, Riede V, Lorenz M, Spemann D, Kaidashev EM, Kasic A, Schubert M, Grundmann M, Wagner G, Neumann H, Darakchieva V, Arwin H, Monemar B., *Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films*, Journal of Applied Physics, **93**(1) (2003) 126
- 2.34. Yoshikawa H, Adachi S., *Optical constants of ZnO*, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, **36**(10) (1997) 6237

- 2.35. Bagnall DM, Chen YF, Zhu Z, Yao T, Shen MY, Goto T, *High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers*, Applied Physics Letters **73** (1998) 1038
- 2.36. Look DC, Reynolds DC, Hemsky JW, Jones RL, Sizelove JR, *Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO*, Applied Physics Letters **75** (1999) 811
- 2.37. Polyakov AY, Smirnov NB, Govorkov AV, Kozhukhova EA, Vdovin VI, Ip K, Overberg ME, Heo YW, Norton DP, Pearton SJ, Zavada JM, Dravin VA, *Proton implantation effects on electrical and recombination properties of undoped ZnO*, Journal of Applied Physics **94** (2003) 2895
- 2.38. Kucheev SO, Williams JS, Jagadish C, Zou J, Evans C, Nelson AJ, Hamza AB, *Ion-beam-produced structural defects in ZnO*, Physical Review B **67** (2003) 094115
- 2.39. Zhu J., N.W. Emanetoglu NW, Chen Y, Yakshinskiy BV, Lu Y, *Wet chemical etching of (11 2 0) ZnO Films*, JEM **33**(4) (2004) 556
- 2.40. Nomura K, Hiromichi O, Takagi A, Kamiya T, Hirano M, Hosono H, *Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors*, Nature, **432** (2004) 488
- 2.41. Hoffman RL., *ZnO-channel thin-film transistors: channel mobility*, Journal of Applied Physics, **95**(10) (2004) 5813-19
- 2.42. Hoffman RL, Norris BJ, Wager JF., *ZnO-based transparent thin-film transistors*, Applied Physics Letters, **82**(5) (2003) 733-735
- 2.43. Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D., *Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors*, Science, **287**(5455) (2000) 1019-22
- 2.44. Pearton SJ, Heo WH, Ivill M, Norton DP, Steiner T., *Dilute magnetic semiconducting oxides*, Semiconductor Science & Technology, **19**(10) (2004) R59-74
- 2.45. K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, H. Siegbahn, *Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications*, Journal of Photochemistry and Photobiology **148**(1-3) (2002) 57-64
- 2.46. 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, Proceedings of EMRS-H (2009)
- 2.47. S. F. Yu, Clement Yuen, S.P. Lau, Y.G. Wang, H.W. Lee, and B.K. Tay, *Ultraviolet Amplified Spontaneous Emission from Zinc Oxide Ridge Waveguides on Silicon Substrate*, Applied Physics Letters, **83**(21), (2003) 4288-4290

- 2.48. Jiaqiang Xu, Yu'an Shun, Qingyi Pan, Jianhua Qin, *Sensing characteristics of double layer film of ZnO*, Sensors and Actuators B **66**, (2000) 161–163
- 2.49. X. L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao, *ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property*, Sensors and Actuators B **102**, (2004) 248–252
- 2.50. N. Koshizaki, T. Oyama, *Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor*, Sensors and Actuators B **66**(1), (2000) 119–121
- 2.51. U.Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reschikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics **98** (2005) 041301
- 2.52. Sergey S. Sarkisov, Darnell E. Diggs, Grigory Adamovsky, Michael J. Curley, *Single-arm double-mode double-order planar waveguide interferometric sensor*, Applied Optics LP**40**, (2001) 349-359
- 2.53. Ping Liu, Se-Hee Lee, Hyeonsik M. Cheong, C. E. Tracy, J. R. Pitts, R. D. Smith, *Stable Pd/V₂O₅ Optical H₂ Sensor*, Journal of The Electrochemical Society, **149**(3) (2002) H76-H80
- 2.54. Z.A. Ansari, R.N. Karekar , R.C. Aiyer, *Oxygen sensing properties of V₂O₅ cladded optical glass waveguide*, Thin Solid Films, **301**, (1997) 82–89
- 2.55. S. J. An, W.I. Park, G.-C. Yi, S.Cho, *Laser-MBE growth of high-quality ZnO thin films on Al₂O₃(0001) and SiO₂/Si(100) using the third harmonics of a Nd:YAG laser*, Applied Physics A **74**(4), (2002) 509-512
- 2.56. S.K. Hong, Y. Chen, H.J. Ko, H. Wenisch, T. Hanada, T. Yao, *ZnO and Related Materials: Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxial Growth, Characterization and Application*, Journal of Electronic Materials Journal, **84**(7), (1998) 3912-3918,
- 2.57. A.Chtanov and M.Gal, *Differential optical detection of hydrogen gas in the atmosphere*, Sensors and Actuators B **79**, (2001) 196-199
- 2.58. Teresa M. Barnes, Jacquelyn Leaf, Cassandra Fry, Colin A. Wolden, *Room temperature chemical vapor deposition of c-axis ZnO*, Journal of Crystal Growth **274** (2005) 412–417
- 2.59. D. J. Kang, J.S. Kim, S.W. Jeong, Y. Roh, S.H. Jeong, J.H. Boo, *Structural and electrical characteristics of R.F. magnetron sputtered ZnO films*, Thin Solid Films **475**, (2005) 160–165
- 2.60. S. J. Henley, M.N.R. Ashfold, D. Cherns, *The growth of transparent conducting ZnO films by pulsed laser ablation*, Surface and Coatings Technology, **177 –178**, (2004) 271–276

2. 61. X. W. Sun, H. S. Kwok, *Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics **86**, (1999) 408-411
- 2.62. Ye Sun, Gareth M. Fuge, Michael N.R. Ashfold, *Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods*, Chemical Physics Letters **396**, (2004) 21–26
- 2.63. V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardiniers, I.W. Boyd, *Effects of Laser Wavelength and Fluence on the Growth of ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition*, Applied Surface Science, **86** (1995) 99
- 2.64. S. Amirhaghi, V. Craciun, D. Craciun, J. Elders, and I. W. Boyd, *Low temperature growth of highly transparent c-axis oriented ZnO thin films by pulsed laser deposition*, Microelectronics Engineering **25**, (1994) 321-326
- 2.65. E. György, G. Socol, I. N. Mihailescu, J. Santiso, C. Ducu, and S. Ciucă, *Pulsed laser deposited zinc oxide thin films for optical gas sensor applications*, SPIE Proceedings **5830-06**, (2005) 50-55
- 2.66. Anna Og. Dikovska, Petar A. Atanasov, Svetlen Tonchev, Joao Ferreira, Ludovic Escoubas, *Periodically structured ZnO thin films for optical gas sensor application*, Sensors and Actuators A **140** (2007) 19-23
- 2.67. T. Mazingue, L. Escoubas, L. Spalluto, F. Flory, P. Jacquouton, A. Perrone, E. Kaminska, A. Piotrowska, I. Mihailescu, and P. Atanasov, *Optical characterizations of ZnO, SnO₂, and TiO₂ thin films for butane detection*, Applied Optics, **45**(7), (2006) 1425-1435
- 2.68. J. Arbiol, A. Cabot, J. R. Morante, F. Chen, and M. Liu, *Distributions of noble metal Pd and Pt in mesoporous silica*, Applied Physics Letters **81**(18), (2002) 3449-51
- 2.69. H. Gong, J. Q. Hu, J. H. Wang, C. H. Ong, and F. R. Zhu, *Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO*, Sensors and Actuators B **115**(2), (2006) 247-51
- 2.70. M. Penza, C. Martucci, and G. Cassano, *.NO_x gas sensing characteristics of WO₃ thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers*, Sensors and Actuators B **50**, (1998) 52-59
- 2.71. M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella, *Gas recognition by activated WO₃ thin-film sensors array*, Sensors and Actuators B **81**(1), (2001) 115-121
- 2.72. D. Temple, *Recent progress in field emitter array development for high performance applications*, Materials Science and Engineering, **R24** (1999) 185-239
- 2.73. D. R. Lide and H.P.R. Frederikse, *Handbook of Chemistry and Physics* (78th edition), CRC Press LLC (1997–1998), 4.

- 2.74 G. M. Schwab, A. Krebs, *Measurement and theory of the hardness of transition- metal carbides , especially tantalum carbide*, Phys.-Chem. Inst., Univ. Muenchen, Munich, Fed. Rep. Ger. Planseeberichte fuer Pulvermetallurgie **19**(2), (1971), 91-110
- 2.75. S. I. Alyamovskii, Y. G. Zainulin, G. P. Schveikin, and P. V. Geld, *Concentration range corresponding to the stability of the cubic (NaCl type) zirconium oxide carbide and the degree of filling of its unit cell*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **16**(1) (1971) 3-6
- 2.76. H. O. Pierson, in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications*, Noyes Publication, New Jersey, (1996)
- 2.77. Anubhav Jain, *Synthesis and processing of nanocrystalline zirconium carbide formed by carbothermal reduction*, Master thesys, Georgia Institute of Technology, August (2004), 302
- 2.78. A. Maitre, and P. Lefort, *Solid-state reaction of zirconia with carbon*, Solid State Ionics, **104**(1) (1997) 109-122
- 2.79. F.M. Charbonnier, W.A. Mackie, R.L. Hartman and T. Xie, *Robust high current field emitter tips and arrays for vacuum microelectronics devices*, Journal of Vacuum Science Technology B **19** (2001), 1064-1072
- 2.80. T. Xie, W.A. Mackie and P.R. Davis, *Field emission from ZrC films on Si and Mo single emitters and emitter arrays*, Journal of Vacuum Science Technology B **14** (1996), 2090-2092
- 2.81. K. Minato, T. Ogawa, and K. Sawa, A. Ishikawa, T. Tomita, S. Iida, and H. Sekino, *Irradiation experiment on ZrC coated fuel particles for high-temperature gas-cooled reactors*, Nuclear Technology, **130** (2000) 272.
- 2.82. T. Ogawa, K. Fukuda, S. Kashimura, T. Tobita, f. Kobayashi, S. Kado, H. Miyanishi, I. Takahashi, and T. Kikuchi, *Performance of ZrC-coated particle fuel in irradiation and postirradiation heating tests*, Journal of the American Ceramic Society **75**, (1992) 2985
- 2.83. T. Ogawa and K. Ikawa, *Reactions of Pd with SiC and ZrC*, High Temperature Science, **22**, (1986) 179
- 2.84. T. Ogawa and K. Fukuda, *ZrC Coated Particle Fuel Development*, Proc. 4th Int. Symp. Advanced Nuclear Energy Research, Mito, Japan, Feb. 5-7, 1992, and JAERI-M 92-207, p. 554, Japan Atomic Energy Research Institute (Dec. 1992)
- 2.85 T. Ogawa, K. Ikawa, K. Fukuda, S. Kashimura, and K. Iwamoto, *Nuclear Fuel Performance*, p. 163, British Nuclear Energy Society, London (1985) Research and development of ZrC-coated UO₂ particle fuel at Japan Atomic Energy Research Institute.

- 2.86. C.M. Hollabaugh, L.A. Wahman, R.D. Reiswig, R.W. White and P. Wagner, *Chemical vapor deposition of ZrC made by reactions of ZrCl₄ with CH₄ and with C₃H₆*, Nuclear Technology **35** (1997), 527-535.
- 2.87 W. A. Mackie and C.H. Hinrichs, *Preparation of zirconium carbide (ZrCx) single crystals by an arc melting floating zone technique*, Journal of Crystal Growth **87** (1988) 101
- 2.88. L. E. Toth, in *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, (1967)
- 2.89. J.A. Glass, N. Palmasiano and R.E. Welsh In: B.W. Sheldon, W.Y. Lee and R.N. Johnson, Editors, *Properties and Processing of Vapor-Deposited Coatings*, M. Pickering, Materials Research Society Symposium Proceeding **555** (1999), 185
- 2.90. G.S. Girolami, J.A. Jensen, E.Gozum and D.M. Pollina, In: A.R. Barron, G.S. Fischman, M.A. Fury and A.F. Hepp, Editors, *Covalent Ceramics 2: Non-Oxides*, Materials Research Society Symposium Proceeding **327** (1988), 127.
- 2.91. L. D'Alessio, A. Santagata, R. Teghil, M. Zaccagnino, I. Zacardo, V. Marotta, D. Ferro and G. DeMaria, *Zirconium carbide thin films deposited by pulsed laser ablation*, Applied Surface Science **168**(1-4) (2000), 284-287
- 2.92 B. V. Cockeram and J. L. Hollenbeck, *The spectral emittance and long-term thermal stability of coatings for thermophotovoltaic (TPV) radiator applications*, Surface and Coatings Technology **157**(2-3) (2002) 274-281.
- 2.93 Y. S. Won, Y. S. Kim, V. G. Varanasi, O. Kryliouk, T. J. Anderson, C. T. Sirimanne, L. McElwee-White, *Growth of ZrC thin films by aerosol-assisted MOCVD*, Journal of Crystal Growth **304** (2007) 324-332.
- 2.94. H. Li, M. Ding, J. Feng, X. Li, G. Bai, and F. Zhang, *Fabrication and characterization of Spindt-type field emission arrays coated with ZrC thin films*, Journal of Vacuum Science & technology B **24** (2006) 1436-1439.
- 2.95. J. E. Krzanowski, J. Wormwood, *Microstructure and mechanical properties of Mo-Si-C and Zr-Si-C thin films: Compositional routes for film densification and hardness enhancement*, Surface and Coatings Technology **201** (2006) 2942-2952.
- 2.96. N. I. Baklanova, T. M. Zima, A. T. Titov, N. V. Isaeva, D. V. Grashchenkov, S. S. Solntsev, *Protective coatings for carbon fibers*, Inorganic Materials **42**(7) (2006) 744-749.
- 2.97. V. Craciun, D. Craciun, and I. W. Boyd, *Reactive pulsed laser deposition of thin TiN films*, Materials Science and Engineering B **18**(2), (1993) 178-180

- 2.98. 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
- 2.99. 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
- 2.100. V. Craciun, J. Woo, D. Craciun and R.K. Singh, *Epitaxial ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science **252**(13) (2006), 4615-4618
- 2.101. J. Woo, G. Bourne, V. Craciun, D. Craciun and R.K. Singh, *Mechanical properties of ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **8** (2006), 20-23
- 2.102. D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, I.N. Mihailescu, G. Bourne, V. Craciun, *High repetition rate pulsed laser deposition of ZrC thin films*, Surface and Coatings Technology **203** (2009) 1055–1058
- 2.103. M. J. Ogiso, *Bone formation on HA implants: a commentary*, Journal of long-term effects of medical implants **8** (3/4) (1998) 193-200
- 2.104. L.L. Hench, *Bioceramics: from concept to clinic*, Journal of American Ceramic Society **74**(7) (1991) 1487
- 2.105. V. Nelea, C. Ristoscu, C. Chiritescu, C. Ghica, I. N. Mihailescu, A. Cornet, *Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti and Ti alloys substrates with and without buffer layers*, Applied Surface Science **168**(1-4), (2000) 127-131
- 2.106. V. Nelea, H. Pelletier, D. Muller, N. Broll, P. Mille, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, *Mechanical properties improvement of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films by high energy ion beam implantation*, Applied Surface Science **186**(1-4) (2001) 483-489
- 2.107. V. D. Nelea, C. Ghica, C. Martin, A. Hening, I. N. Mihailescu, Leona C. Nistor, V. S. Teodorescu, Rodica Alexandrescu, J. Werckmann, E. Gyorgy, G. Marin, *Growth of polycrystalline hydroxyapatite thin films by pulsed laser deposition and subsequent heat-treatment in air*, SPIE Proceedings of ROMOPTO '97, **3405**, 218-224
- 2.108. D. Craciun, V. Craciun, C. Martin, I. N. Mihailescu, E. Vasile, A. Ioncea, R. Dabu, I. W. Boyd, *Microstructure of Hydroxiapatite thin layers grown by pulsed laser deposition*, SPIE Proceedings, **3405** (1997), 272-277

- 2.109. C. Martin, V. Nelea, C. Ghica, Carmen Ristoscu, I. N. Mihailescu, *Pulsed laser deposition of Hydroxyapatite thin layer on Ti alloys collectors with and without buffer interlayers*, SPIE Proceedings, **3517** (1999), 333-338
- 2.110. 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, Proceedings of EMRS-M (2009)
- 2.111. Felix Sima, Carmen Ristoscu, **Nicolaie Stefan**, Diana Caiteanu, Cristian 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)
- 2.112. 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*, trimis la Materials Science and Engineering B, Proceedings of EMRS-M (2009)
- 2.113. M. R. Towler, I.R. Gibson, *The effect of low levels of zirconia addition on the mechanical properties of hydroxyapatite*, Journal of Materials Science Letters **20**(18) (2001) 1719-1722
- 2.114. Y.I. Zawahreh, N. Popova, R.W. Smith, J. Hendry, T. J.N. Smith, T.L. Ziolo, *Effects of TiO₂, ZrO₂ and Al₂O₃ dopants on the compressive strength of tricalcium phosphate*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine **16**(12) (2005) 1179-1184
- 2.115. D. Shi, G. Jiang, *Synthesis of hydroxyapatite films on porous Al₂O₃ substrate for hard tissue prosthetics*, Materials Science and Engineering C **6**(2-3) (1998) 175–182
- 2.116. F.R. Rose, L.A. Cyster, D.M. Grant, C.A. Scotchford, S.M. Howdle, K.M. Shakesheff, *In vitro assessment of cell penetration into porous hydroxyapatite scaffolds with a central aligned channel*, Biomaterials **25**(24) (2004) 5507-5514.
- 2.117. J. Grabis, I. Zalite, U. Reichel, *Advantages and characteristics of nano-powders produced using plasma technology*, cfi/Ber.DKG, 77(7), (2000), 8-10
- 2.118. Palcevskis E., Dindune A., Actiņa L., Lipe A., Kuznecova L., *Spray-drying granulation of nanosized powders for advanced ceramics processing*, Scientific proceedings of Riga Technical University, Material Science and Applied Chemistry Ser.1 **5** (2002) 59-68.

- 2.119. Y. Yokogawa, Takagi S., Hirose T., Doi Y., Kanematsu N., *Bone formation in vivo on calcium and phosphate induced chitin materials*, J. Inorg. Phosph. Chem. Phosph. Res. Bull. **19** (2005) 106-111
- 2.120. T. Kanazawa, Materials Science Monographs 52. *Inorganic Phosphate Materials*. Elsevier (1989) 15-36
- 2.121. B. Ben-Nissan, G. Pezzotti, *Bioceramics: Processing routes and mechanical evaluation*, Journal of the Ceramic Society of Japan **7** (2002) 601- 608
- 2.122. W. Weng, J. L. Baptista, *A new synthesis of hydroxyapatite*, Journal of European Ceramic Society **17** (1997) 1151-1156.
- 2.123. H. S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, *Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method*, Ceramic International **23** (1997) 19-25
- 2.124. L. Actina, E. Palcevskis, A. Dindune, *Preparation and properties of hydroxyapatite obtained from solutions through spray-drying technique*, Scientific Proceedings of Riga Technical University. Transport and Engineering Ser. **69** (2002), 149-153
- 2.125. M.Vaivada, A. Dindune, Z. Konstants, *Synthesis and properties of hydroxyapatite*, Latvian Journal of Chemistry **5** (1993) 515 – 519.
- 2.126. S. Raynayd, E. Champion, Bernache-Assolant, *Characterization of hydroxyapatite-tricalcium phosphate bioceramics issued from Ca-deficient hydroxyapatite powders: influence of Ca/P ratio*, J. Inorg. Phosph. Chem. Phosph. Res. Bull. **10** (1999) 214-219
- 2.127. E.Palcevskis, A.Dindune, Z.Kanepe, J.Krastins, D.Janackovic, I.N.Mihailescu. *Comparison and characteristics of hydroxyapatite poeders prepared by different methods*, Latvian J. Physics & Technical Sci. 4, (2006), 63-67
- 2.128. Heugsoon Kim - Naval Research Laboratory, code 6364, Washington, D.C., Cap.11 *Transparent Coating Oxides Films*, (2007), 239-260
- 2.129. K. Badeker, Ann Phys.(Leipzig) 22, (1907), 749
- 2.130. T. Minami, *Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering*, Journal of Vacuum Science & Technology A **17**, (1999) 1765-1772
- 2.131. M. Joseph, H. Twbata, and T. Kawai, *p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping*, Japanese Journal of Applied Physics **38** (1999), L1205-L1207

- 2.132. X.-L Guo, H. Tabata and J. Kawai, *Twinned LaAlO₃ substrate effect on epitaxially grown La–Ca–Mn–O thin film crystalline structure*, Journal of Crystal Growth **223**(1-2), (2001)135-139
- 2.133. Nanotechnology News Archive. Azonano, *The Electroluminescent Light Sabre*, June 2, 2005, <http://www.azonano.com/news.asp?newsID=1007>, Retrieved on 2007-08-29.
- 2.134. Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Indium_tin_oxide
- 2.135. JCPDS (Joint Committee on Powder Commission Standards), Card Nr. 06-0416
- 2.136. Vivian A. Johnson and K. Lark-Horovitz, *Possible Use of Thermal Noise for Low Temperature Thermometry*, Physical Review **71** (1947) 374-375
- 2.137. H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoossi, H. Murata, Z. H. Kafati, and D. B. Chrisey, *Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*, Journal of Applied Physics **86**(11), (1999) 6451-6461
- 2.138. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, Physica Status Solidi **15**, (1966) 627-637
- 2.139. http://en.wikipedia.org/wiki/Roll-to-roll_processing
- 2.140. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films* Vol.1, Institute of Physics, Philadelphia, (1995) (apud Heungsoo Kim, *Transparent Conducting Oxide Films*, in R. Eason Ed., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films – applications-led growth of functional materials*, Wiley, 2007, 239-260)
- 2.141. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York, 1994
- 2.142. M. Tachiki, T. Kobayashi, *Manipulation of Laser Ablation Plume by Magnetic Field Application*, Japanese Journal of Applied Physics. **38**, (1999) 3642-3645
- 2.143. A. Suzuchi, T. Matsuhashita, T. Aoki, Y. Yoneyama, M. Okuda, *Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films in Magnetic Field Perpendicular to Plume*, Japanese Journal of Applied Physics **40** part 2, No.4B (2001) L401-L403,
- 2.144. H. Kim, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoossi, H. Murata, Z. H. Kafati, and D. B. Chrisey, *Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices*, Applied Physics Letters **74**(23), (1999) 3444-3446,

- 2.145. H. Kim, J. S. Horowitz, A. Pique, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey, *Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition*, Applied Physics A **69**, (1999), S 447-S450
- 2.146. E. Burstein, *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*, Physical Review **93**, (1954) 632-633
- 2.147. T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London Sect. B 67, 775, 1964 (apud Heungsoo Kim, Transparent Conducting Oxide Films, in R. Eason Ed., Pulsed Laser Deposition of Thin Films – applications-led growth of functional materials, Wiley, 2007, 239-260)
- 2.148. J. P. Zeng, H. S. Kwok, *Low resistivity indium tin oxide films by pulsed laser deposition*, Applied Physics Letters **63**(1), (1993)1-3,
- 2.149. Y. Wu, C. H. Maree, R. F. Haglund, J. D. Hamilton, M. A. Paliza, R. A. Weller, *Resistivity and oxygen content of indium tin oxide films deposited at room temperature by pulsed-laser ablation*, Journal of Applied Physics **86**, (1999) 991-994
- 2.150. H. Kim, J. S. Horowitz, G P. Kushto, A. Pique, Z. H. Kafati, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey, *Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films*, Journal of Applied Physics **88**, (2000) 6021-6025
- 2.151. E. Holmelund, B. Testrup, J. Schou, N. B. Larsen, M. M. Nielsen, E. Johnson, and S. Tougaard, *Deposition and characterization of ITO films produced by laser ablation at 355 nm*, Applied Physics A **74**(2), (2002) 147-152
- 2.152. J. C. Manifacier, *Thin metallic oxides as transparent conductors*, Thin Solid Films **90**, (1982) 297-308
- 2.153. A. K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan, and K. H. Schulz, *Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by rf sputtering* Journal of Vacuum Science & Technology A **16**(3), (1998) 1636-1640
- 2.154. H.Kim, J. S. Horowitz, G. P. Kustto, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **79**(3), (2001) 284-286,
- 2.155. H. Kim, J. S. Horowitz, W. H. Kim, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *Highly oriented indium tin oxide films for high efficiency organic light-emitting diodes*, Journal of Applied Physics **91**(8), (2002) 5371-5376
- 2.156. E. J. Tarsa, J. H. English, and J.S. Speck, *Pulsed laser deposition of oriented In_2O_3 on (001) InAs, MgO and yttria-stabilized zirconia*, Applied Physics Letters **62**, (1993) 2332-2334

- 2.157. N. Taga, H. Odaka, Y. Shigesato, I. Yasui, T.E. Haynes, *Electrical properties of heteroepitaxial grown tin-doped indium oxide films*, Journal of Applied Physics **80**(2), (1996) 978-984
- 2.158. W. F. Wu, B.S. Chiou, and S.T. Hsieih, *Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films*, Semiconductor Science and Technology. **9**(6) (1994), 1242-1249
- 2.159. M. Mizuhashi, *Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films*, Thin Solid Films, **70**(1) (1980), 91-100
- 2.160. H. Ohta, M. Orita, M.Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono, *Highly electrically conductive indium–tin–oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (100) by pulsed-laser deposition*, Applied Physics Letters **76** (2000), 2740-2742
- 2.161. J. Ohta, H Fujioka, S. Ito, and M. Oshima (2002), *Room-temperature epitaxial growth of AlN films*, Applied Physics Letters **81**, 2373-2375

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:

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

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:

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

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

$$\text{si } \varepsilon_2 = 2n \cdot k \quad (3.8)$$

Absortia 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 extincie.

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.

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

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:

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

unde β este coeficientul de absorbtie de 2 fotoni.

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

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

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

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 coeficientii de absorbtie de 1, 2, 3 fotoni pentru speciile i,j,k.

Coficientii 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 frecvent 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 indusa 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), la depasirea caruia in material se produc modificari macroscopice [3.5]. Acest prag de fluenta precum si timpul de termalizare depind de caracteristicile de material si parametrii de procesare (durata pulsului, lungimea de unda/frecventa radiatiei, etc).

Daca durata pulsului este 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).

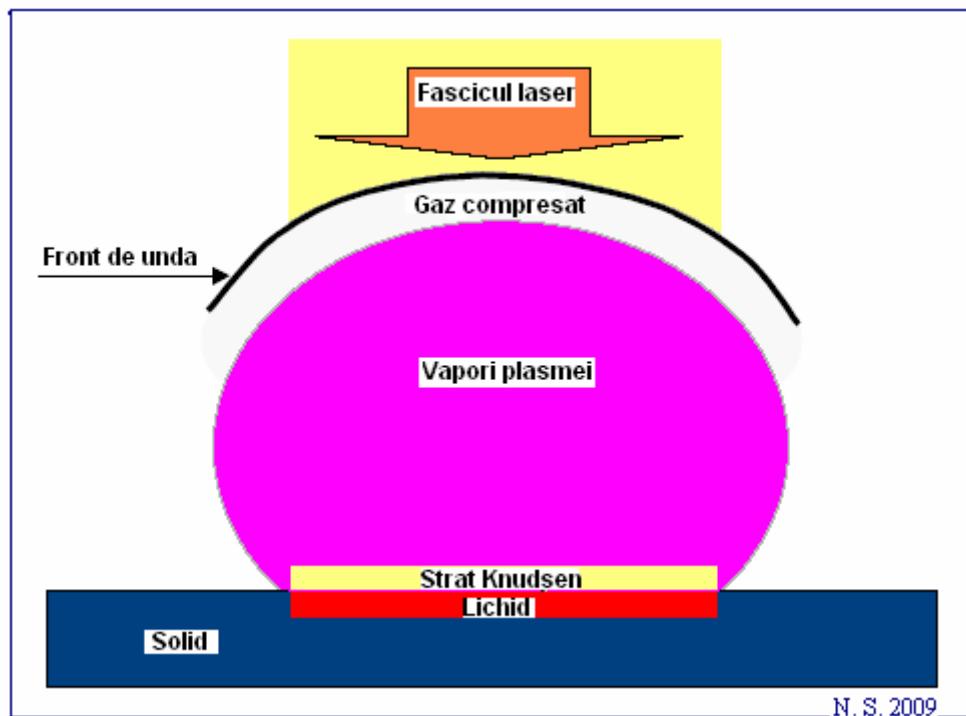


Fig. 3.1.1 Reprezentarea schematica a interactiei pulsurilor scurte cu materia. Topirea suprafetei si formarea undei de soc [3.7]

Initial, interactia laser-materie poate crea in solid electroni excitati de catre campul electric intens al radiatiei incidente. Aceasta conduce la ejectia de electroni prin emisie termoionica sau fotoelectronica si in final la formarea unei plasme deasupra suprafetei la o scara de timp de picosecunde. In solide, electronii excitati sufera relaxari electron-fonon prin care energia este transferata retelei. Prin vibratii ale retelei, energia transferata este disipata in 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 si evapora (Fig. 3.1.1). Particulele parasec lichidul in timpul evaporarii si se stabileste un echilibru al distributiei de viteze intr-o mica zona plasata deasupra zonei de iradiere numita strat Knudsen [3.2]. In continuarea stratului Knudsen, norul de plasma expandeaza rapid comprimand gazul ambiant vecin si generand o unda de soc. Lungimea stratului de plasma este mai mica decat diametrul spotului de iradiere laser. In general, viteza la marginea stratului Knudsen este determinata de starea de curgere spre exterior. Atunci cand vaporizarea indusa laser se produce in vid se presupune ca ablatia este libera si viteza la marginea stratului Knudsen este egala cu viteza locala a sunetului.

Norul de plasma poate interactiona cu pulsul laser, ecranand suprafata probei de actiunea ulterioara a acestuia. Plasma de temperatura inalta poate incalzi suprafata probei prin actiune radiativa.

Vaporizarea probei si expansiunea dinamica a plasmei se produc la o scara de timp de ordinul ns [3.8- 3.10]. Alte procese de expulzare a materialului ca exfolierea sau ejectia de picaturi au loc la o scara de timp substantial mai indelungata.

Ablatia termica sau fototermica descrie situatia in care radiatia laser este convertita in energie de vibratie a retelei anterior ruperii legaturii materialului ejecat de la suprafata.

Ablatia termica difera de ablatia fotochimica [3.11] (sau electronica) in cazul careia excitarile electronice induse laser conduc la ruperea legaturilor, inainte ca transferul de energie electronic la cel vibrational sa se produca [3.12].

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

Ablatia laser se obtine intr-un interval de timp esalonat pe durata a mai multor ordine de marime. Ea incepe cu absortia electronica a radiatiei laser (10^{-15} s), continua cu ejectia de particule (10^{-6} s) pana la terminarea pulsului laser. Retinem ca:

- Timpul caracteristic de ciocniri electron-electron este cuprins in $10^{-14} \leq \tau_{e-e} \leq 10^{-12}$ s;
- Timpii de relaxare electron-fonon de $10^{-12} \leq \tau_{e-ph} \leq 10^{-10}$ s, sunt mai mari datorita diferentelor de mase dintre ioni si electroni;
- Timpii de excitare electronica interbanda in dielectrii 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 ejectie semnificativa de particule [3.14]. Totusi unii atomi sau ioni individuali pot fi inlaturati sau desorbiti de pe suprafata probei. Atunci cand un puls laser interactioneaza cu suprafata unei probe, excitatiile electronice induse laser pot fi semnificative, desi topirea si vaporizarea nu se produc. Initial, electronii energetici indusi sub actiunea radiatiei laser nu se afla in echilibru cu materialul probei si nici cu gazul electronic insusi. Emisia de electroni poate avea loc la suprafata materialului ca rezultat al unei combinatii intre efectele fotoelectric si termoionic [3.15]. In acest mod electronii de la suprafata castiga suficiente energie pentru a strapunge bariera de potential. Pentru electronii care nu parasesc suprafata probei are loc o competitie intre diferitele procese de relaxare (localizate si delocalizate) care in general includ ciocnirile cu fononii si plasmonii, defectele si impuritatile, electronii si golarile.

Desorbitia 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 inlaturata. 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 domeniu 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 golarile 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 suprafata 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 ablata va avea atunci o compositie diferita fata de cea a probei. Lungimea de unda, durata pulsului si modul de transport al substantei ablase pot determina ablatia laser fractionata.

Daca energia laser va mai creste, norul de substanta ablata in expansiune poate fi parcial ionizat [3.16]. Aceasta ionizare contribuie la reducerea eficientei ablatiei si la alte efecte importante pentru intensitatile laser moderate si mari. 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 vaporii ionizati ce parasesc suprafata probei. Aceasta este un exemplu de proces de absortie 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 suprafata [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 durete intre (1-100) ns. Un nor de plasma slab ionizat absoarbe ~50% din energia unui puls laser cu o intensitate de 1 GW/cm². Daca intensitatea creste, ecranarea va produce diminuarea si mai semnificativa a eficientei 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 inlaturarea de ansamblu a substantei.

Cu alte cuvinte toate componentelete pot fi vaporizate si ulterior evacuate. Prin cresterea intensitatii laser, impactul ionizarii si absorbtia multifotonica se produc anterior formarii norului de vapori, 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 intensitati laser foarte mari ($>$ zeci de GW/cm²), 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 vapori 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 vapori si plasma o cantitate semnificativ mai mare de substanta [3.20]. Pentru intensitati laser mari, fractiunea de sub spotul 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 vapori in interiorul volumului de lichid supraincalzit. Rata nucleatiei omogene de vapori se amplifica foarte rapid in vecinatatea temperaturii critice. Bulele cresc in volum daca raza lor este mai mare decat o anumita valoare critica caracteristica. Deindată ce in stratul de lichid supraincalzit sunt generate bulele

mari, proba sufera o tranzitie catre un amestec de vapori 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 *explozie 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 substantial mai adanci decat cele create de intensitati incidente mai scazute.

Cand un puls laser focalizat de mare putere ableaza o proba intr-un gaz ambiant (Fig. 3.1.2) se poate forma o plasma intr-un interval de ordinul picosecundelor anterior aparitiei norului de vapori din materialul probei [3.24, 3.25]. In acest prim stadiu se pot genera densitati de electroni de $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (la o scara de timp de picoseconde). Aceste mari densitati 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 iradierii 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.

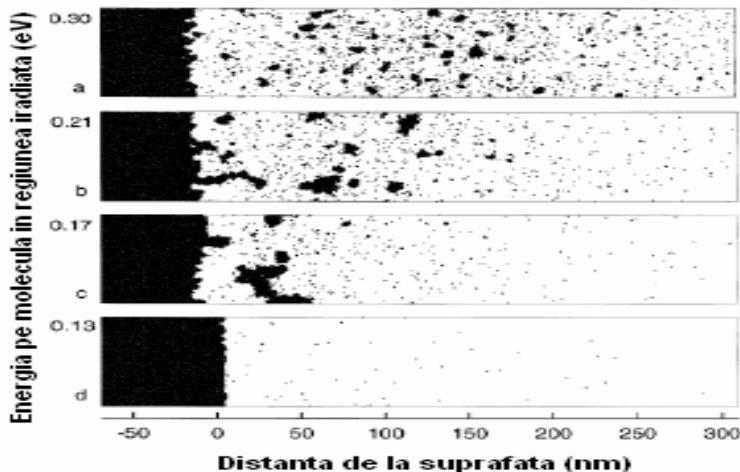


Fig. 3.1.2 Evolutia plasmei conform modelului de exfoliere

Acesti electroni energetici ionizeaza ulterior gazul care expandeaza rapid pe durata pulsului laser. Ei 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.

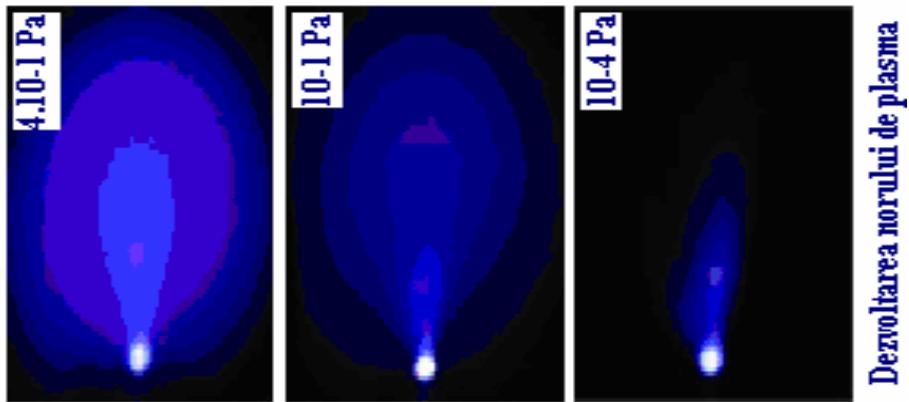


Fig.3.1.3 Imagini integrate in timp ale expansiunii plasmei laser in azot la diferite presiuni (stanga $4 \cdot 10^{-1}$ Pa, centru 10^{-1} Pa, dreapta 10^{-4} Pa) [3.7]

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

Geometria conica a plasmei electronice este substantial 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 picosecunde 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 picosecunde 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 componitia 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 pulsate avansate

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 dificultati 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 compositie oricar de complicata se pot transfera pe un substrat fara schimbarea stoichiometriei (*ablatie congruenta*) [3.30, 3.31]. Se poate asigura controlul stoichiometriei materialului din tinta atat prin ablatie in vid cat si in gaze inerte sau reactive. Se pot de asemenea obtine usor multistructuri iar grosimea straturilor poate fi controlata cu o precizie foarte buna.

Procesul de crestere al stratului subtire prin PLD se desfasoara in patru etape succesive:

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, fasciculul 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 fluenta 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 acestora il au marimea si forma spotului, cat si energia speciilor continue in plasma si distanta de separare tinta-colector.

Daca expansiunea materiei abluate 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 specifice,

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 evidentaiza 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 nucleatie 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 coeziune 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 secvential 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 „udate”, 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 amorf.

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 posibilitatii variatiei 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 structurilor 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 reactioneaza 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 exterioara 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 ablase 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 stoichimetria 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 ablate 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 în PLD sunt:

- i) procesul de ablatie este caracterizat de un prag de fluanta 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 radiatiei 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 solida si compacta 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 elimina 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 substantial 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 compacta si dura cu suprafata neteda va produce acoperiri cu morfologii 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 sinteriazata.

O tinta poate fi obtinuta prin mixarea mai multor materiale cu compositii 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. Aceasta 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 atmosfere 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 foloseste 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 panta 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 generații care s-au succedat și au fost utilizate în experimentele desfasurate în laboratorul nostru pentru depunerile și alte procesări laser raportate în aceasta teza. Fasciculul laser pulsat patrunde după focalizare cu o lentila de MgF₂, printr-o fereastră de quart în camera de reacție.

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 experientele 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 la semiinaltime 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

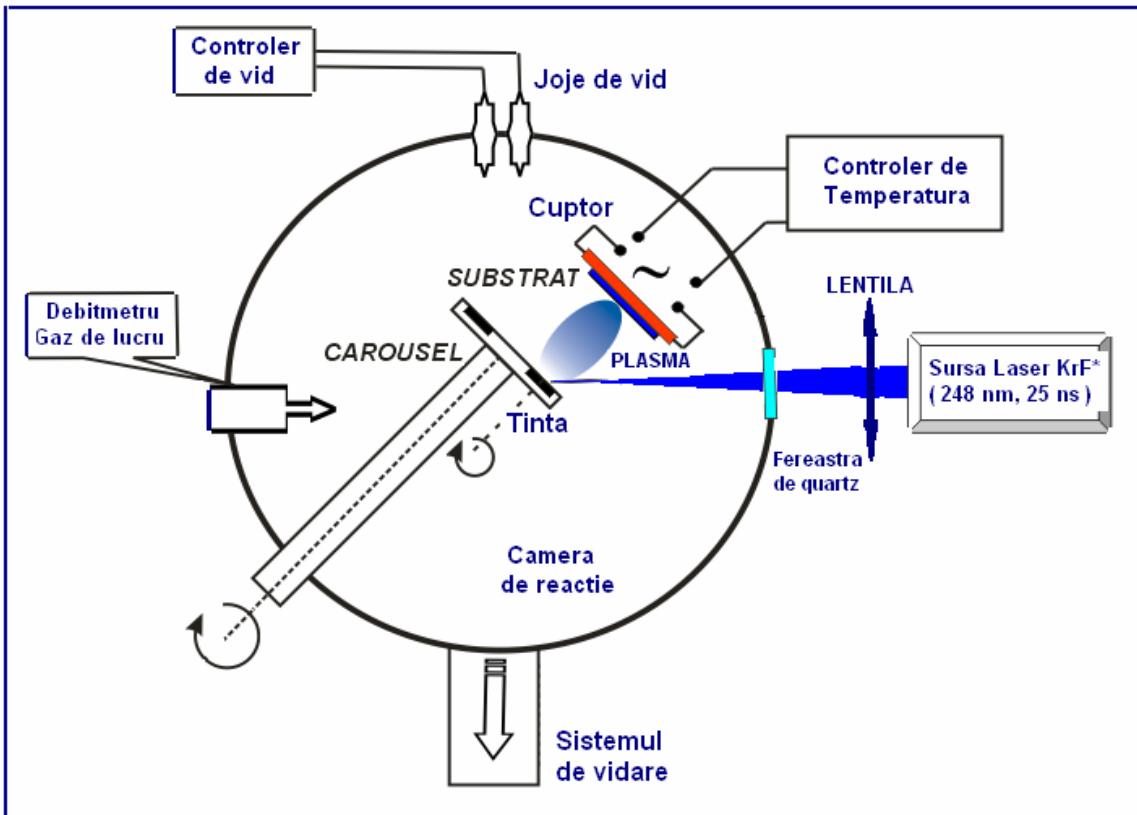


Fig. 3.3.1 Montajul general PLD folosit in cercetarile experimentale raportate in aceasta teza

Lentila cilindrica de MgF_2 depusa antireflex, avand distanta focala de 300 mm si situata in exteriorul camerei de depunere, focalizeaza fasciculul laser pe suprafata tintei. Unghiul de incidenta al fasciculului laser pe suprafata tintei a fost de 45^0 . Anterior introducerii in camera de depunere, substraturile au fost curatate cu acetona si alcool etilic intr-o baie cu ultrasunete model Transsonic T310 (sau modelul nou *Elmasonic X-tra SHD 30H*). Procesele de incalzire si racire a substratului sunt controlate cu o panta constanta 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 elimina posibilitatea oricarei contaminari si a garanta astfel puritatea gazului in timpul procesului de depunere, camera de reactie este vidata pana la o presiune reziduala de 10^{-4} Pa, cu un sistem de pompaj de vid inalt, format din pompa de vid preliminar model Alcatel SD2033 si pompa turbo-moleculara model Alcatel ATP400. Presiunea dinamica a gazului ambiant/reactiv a fost mentinuta constanta pe durata depunerii folosind un debitmetru adevarat de monitorizare a curgerii gazelor MKS 50 (sau MKS 5000) in conexiune cu un controller PR4000 de la MKS.

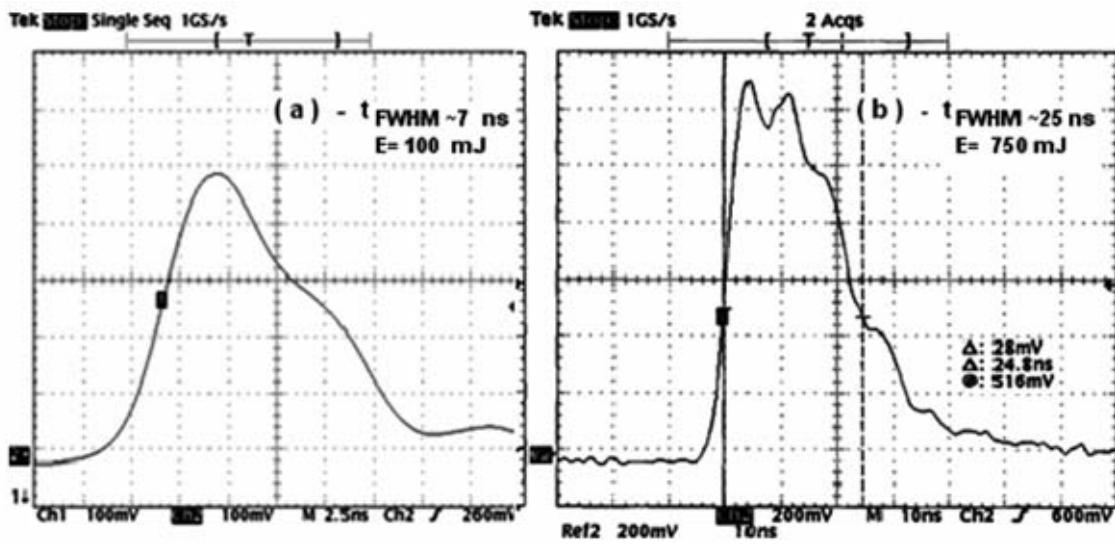


Fig 3.3.2 Forma temporala a pulsului laser folosit in experimentele PLD raportate in aceasta teza, (a) prima generatie, modelul M1071 si (b) a doua generatie (2007), model LambdaPhysics COMPexPRO 205

Anterior introducerii in camera, tintele sunt curataate prin metode chimice. Pentru eliminarea totala a contaminarii reziduale, anterior aplicarii trenului de pulsuri pentru obtinerea stratului depus, se aplica 1000 de pulsuri consecutive de curatare si decontaminare superficiala a tintei. Pe durata aplicarii lor intre tinta si colector s-a interpus un ecran separator pe care se condenseaza substanta superficiala ablata in care este concentrata cea mai mare parte a impuritatilor.

Asa cum se observa din schema instalatiei, intr-un proces de depunere pot fi ablate mai multe tinte din acelasi material sau, in cazul multistructurilor, din materiale diferite. In acest scop, instalatia este prevazuta cu sistem de tip carusel de conceptie originala, capabil sa sustina pana la sase tinte simultan. Aceasta optiune a instalatiei permite evitarea expunerii substraturilor si acoperirilor la mediul ambiant pe intreaga durata a experimentului de crestere a multistructurilor. Altfel, deschiderea repetata a camerei ar putea genera modificari nedorite ale materialului deja depus, prin reactii cu oxigenul, azotul sau prin adsorbția altor tipuri de molecule pe suprafata 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 in montaj clasic in prezenta atmosferei reactive, (ii) (PLD-CC) *depunerea laser pulsata combinatoriala cu ablatie consecutiva* din doua sau mai multe tinte, cu un singur fascicul si (iii) (PLD-CS) *depunerea laser pulsata combinatoriala cu ablatie simultana* din doua tinte folosind doua fascicule (obtinute prin divizare).

In scopul tunelarii continue a compositiilor 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 componzitiei 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 compositii 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 semiconducatorilor, 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 componzitiei, necesita mult timp si un numar foarte mare de experimente.

Studierea sistematica prin metoda seventionala 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 compositii 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 alcatuirea 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.

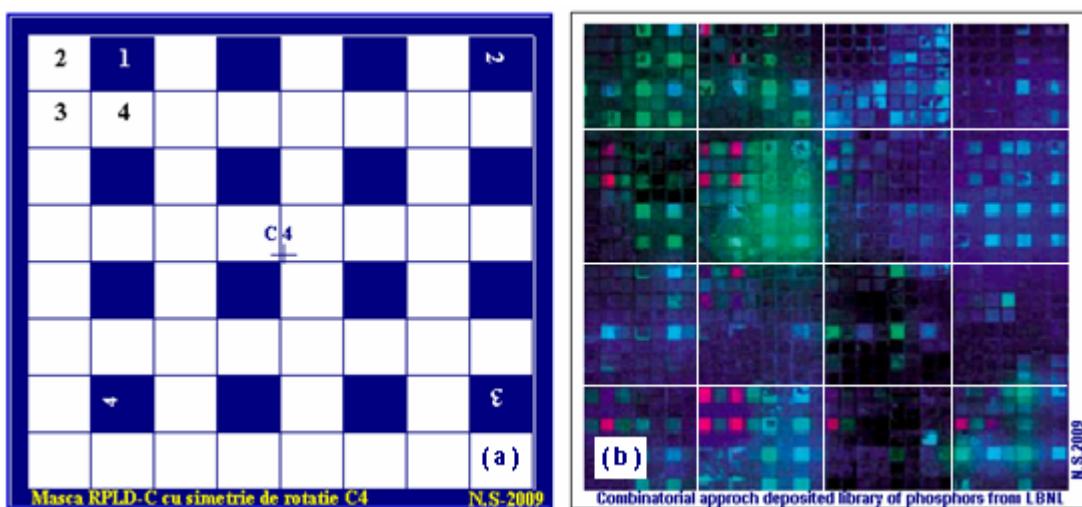


Fig. 3.3.3 Model de masca cu acoperire in patru pasi cu axa de simetrie la rotatia de tip C4(a) si depunerea similara tip librarie de compusi fosforici pe o masca cu ordin superior de multiplicare(LBNL) (b)

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 realiza sisteme de materiale noi care nu exista in mod uzual. 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 tintele nu necesita conditii speciale (de exemplu punerea sub tensiune, bias). Prin utilizarea unui carusel multitinta 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 frecventa a sistemelor ternare si quaternare. In conjunctie cu complexitatea materialului, alte variabile precum regenerarea in timpul analizelor adauga noi dimensiuni spatiului fazelor in diagramele de faza. Acolo unde este necesara investigarea *in situ* a mai multor variatii ori gradienti, 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 spectrofotometria in timp real (near-real-time spectrophotometry) care sa controleze formarea compozitiilor 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 disponerea 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 alcatuite si actioneaza in aceeasi maniera ca si in cazul variantei de PLD/RPLD clasic, descrisa anterior. In timpul depunerii tinta este rotita si/sau translatata similar montajului clasic. S-au mentinut si posibilitatile de incalzire si translatie a substratului.

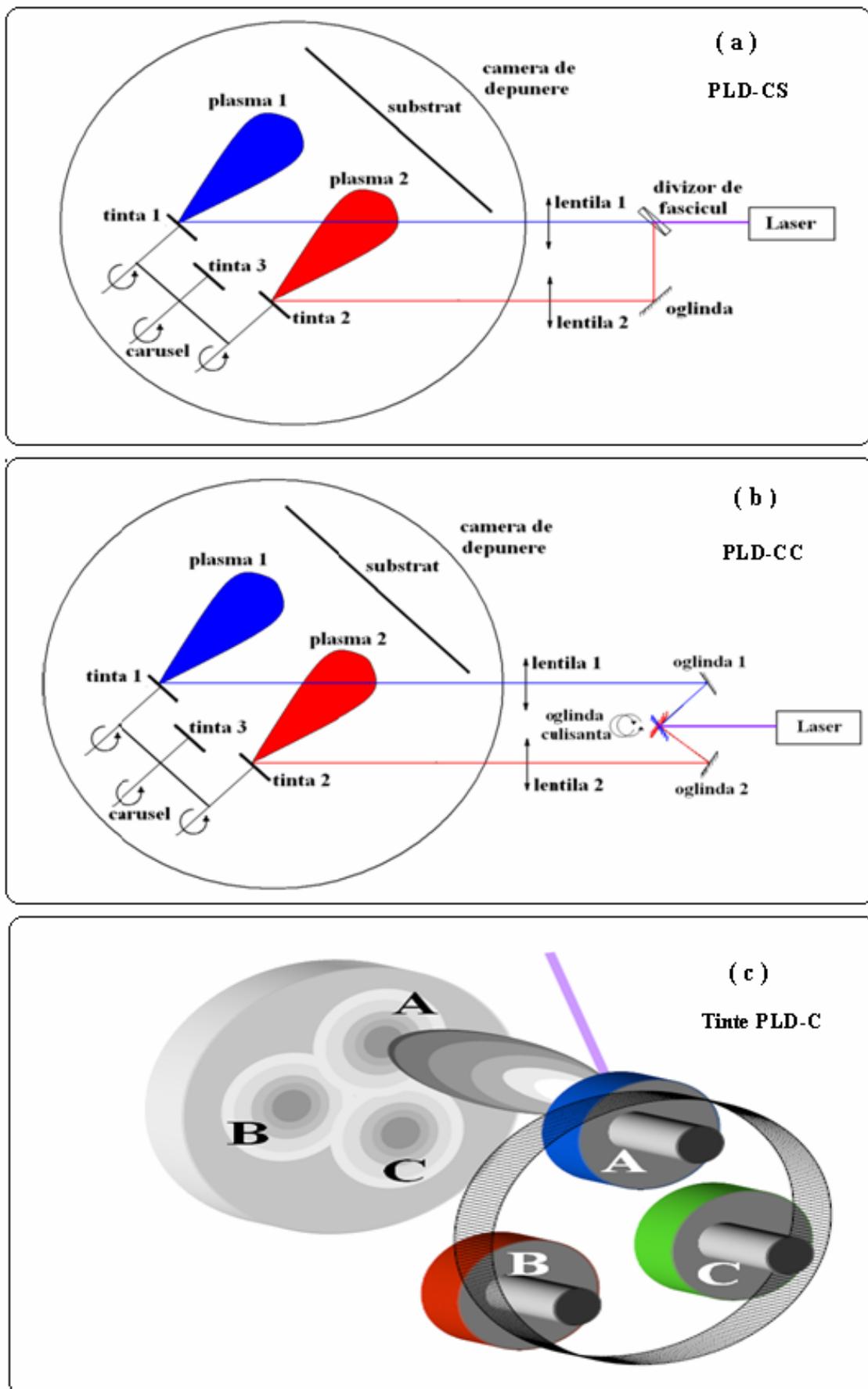


Fig. 3.3.4 Alcatuirea montajului PLD-C: (a) PLD-CS, (b) PLD-CC si (c) dispunerea tintelor in PLD-C

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

In cazul depunerii laser pulsate combinatoriale cu ablatie consecutiva din doua sau mai multe tinte, cu un singur fascicul (PLD-CC, vezi Fig. 3.3.4 b), diferenta 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 tintele 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 variable.

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 Conditiiile experimentale de obtinere a filmelor subtiri de ZnO

3.3.1A Conditiiile 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. Distanta 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 translatata (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 în pastile cu diametrul de 13 mm și grosime de 3 mm. Pastilele au fost apoi sinterizate în aer la 1100° C pentru 8 ore. Anterior depunerii, toate substraturile au fost curătate atent cu alcool pentru 5 min într-o baie ultrasonica. Conform experienței anterioare, s-au aplicat în prealabil 1000 pulsuri de curărire interpunând un obturător (shutter) între tinta și substrat. S-au putut astfel îndepărta contaminanții și impuritățile reziduale de pe suprafața. Am depus numeroase probe, în condiții variate în scopul determinării parametrilor de depunere pentru optimizarea filmelor obținute, adecvate construcției unui senzor de gaze nanostructurat stabil și sensibil la gazele de interes.

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

Proba	Tinta	Substrat	Temperatura [°C]	Presiune gaz [Pa]	Fluenta [J/cm ²]	Distanța 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 în flux dinamic de oxigen la o presiune de 13 Pa (vezi Tabelul 3.3.1), monitorizată continuu cu un debitmetru de tip MKS 50. În 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, fără a deschide camera sau fără alte operațiuni 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 partial cu nanoclusteri de Au prin aplicarea suplimentara a cate 100 de pulsuri laser consecutive (Probele A2, B2).

Conditiiile de depunere pentru filmele studiate sunt rezumate in Tabelul 3.3.2.

Tabelul 3.3.2 Conditiiile PLD de obtinere a structurilor de ZnO simplu, dopat si 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 si de testare a sensibilitatii la gaz, a fost determinata grosimea probelor de ZnO simple si acoperite cu nanoclusteri de Au cu un profilometru Mitutoyo. Pentru asigurarea unei bune statistici s-au depus cate 5 probe din fiecare tip (pentru fiecare temperatura si 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 in scopul determinarii ratei de depunere pentru etalonarea grosimii.

Depunerile PLD s-au realizat in conditii similare celor optimizate anterior (vezi Tabelele 3.3.1-3.3.3). Ca material s-a ales ZnO simplu din care s-au obtinut tinte preasate 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. Fluenta laser a fost de 4,5 J/cm², distanta de separare tinta-colector de 5 cm, iar ca substrat s-au folosit lamele de sticla cu grosimea de 150 µm. Astfel s-au depus doua filme cu grosimi diferite ZnO 1000 pentru care s-au aplicat 1000 de pulsuri si ZnO 10 000 pentru care s-au aplicat 10 000 de pulsuri.

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

Proba	Tinta	Distanta tinta-colector [cm]	Temperatura [°C]	Presiune [Pa]	Fluenta [J/cm²]	Nr. pulsuri
Zn1000	ZnO	5	RT	13	4.5	1 000
Zn 10 000	ZnO					10 000

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

3.3.2 Conditiiile de depunere a filmelor de ZrC

Depunerile de ZrC au fost realizate cu un sistem PLD prin utilizarea sursei laser pulsata cu excimer de tip LambdaPhysics, COMPex PRO 205 cu KrF* ($\lambda = 248$ nm, $\tau = 25$ ns). Principalii parametri laser utilizati au fost o fluenta de 8 J/cm^2 si o rata de repetitie a pulsurilor laser de 40 Hz, semnificativ mai mare decat cea de 5-10 Hz utilizata in cercetarile 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 curatare 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)	Distanta (cm)	Fluenta (J/cm²)	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 Condițiile de depunere ale filmelor de HA dopata cu ZrO₂ stabilizata cu Ce

Straturile subtiri din fosfati de calciu, Ce-ZrO₂:HA prezентate în subcapitolul 2.3 au fost obținute folosind facilitatile instalației de depunere laser pulsată din laboratorul nostru (Fig. 3.3.1).

Prin testări anterioare succesive s-a realizat optimizarea regimurilor de lucru de creștere a acoperirilor astfel încât acestea să corespunda cerintelor de activitate biologică.

Depunerile PLD au fost realizate într-o camera de otel inoxidabil utilizând ca sursă UV laser cu excimeri KrF* (248nm, 25ns). Înaintea oricărei depunerii camera a fost evacuată până la presiunea reziduală de 10^{-4} Pa. Filmele subtiri au fost depuse în prezența vaporilor de apă la presiunea de 50 Pa pe substraturi de Al₂O₃ cu diferite porozități. Am aplicat cîte 5000 și respectiv 10 000 de pulsuri. Distanța tinta–substrat a fost de 4 cm. Condițiile de depunere și de tratament post depunere identificate ca optime pentru fosfatii de calciu, Ce-ZrO₂:HA sunt prezентate în Tabelul 3.3.5.

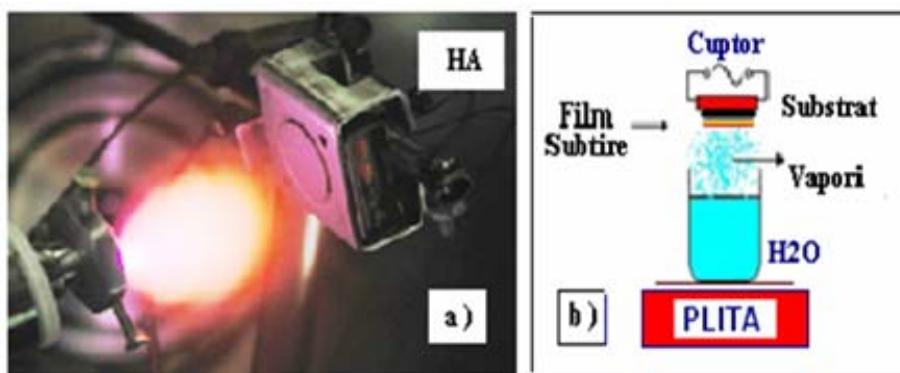


Fig. 3.3.5 (a) Imaginea plasmei de Ce-ZrO₂:HA în timpul depunerii. (b) Schema montajului pentru tratamentul termic al filmului post depunere [3.7]

După depunere toate probele au fost supuse unui tratament termic (Fig. 3.3.5b) în vapori de apă timp de 6 ore [3.7, 3.49, 3.54]. Pe durata tratamentului probele au fost încalzite la aceeași temperatură 400°C ca și în timpul depunerii. Rolul tratamentului termic post depunere este acela de a imbunătăți cristalinitatea acoperirilor și respectiv de a reconstituî stoichiometria compusului.

Toate procesele de încalzire și de racire s-au facut cu o rampă constantă de 5 °C/min pentru evitarea stresului termic datorat variației bruste a temperaturii care poate duce la fisurarea și la modificarea stării de cristalinitate a acoperirilor.

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

Tabel 3.3.5 Parametrii experimentali 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 secvential 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 cupitor rezistiv cuplat cu un termocuplu si un controler de tip DCS-PWR-1-W/ PFY 400, Excel Instruments.

Conditiiile de depunere sunt prezentate in Tabelul 3.3.6.

Tabelul 3.3.6 Conditiiile 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] v(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 sechente, 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/cm^2 pentru o rata inalta de repetitie de 40Hz, presiunea reziduala de $3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ iar presiuna 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 extincie k, benzii interzise Eg, 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 compositie ale acestor filme au fost efectuate cu:

- un difractometru de raze X DRON UMI complet automatizat, cu catod de cupru (linia Cu K_a, $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), 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 rezultate 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 $n_x^2(\lambda) = A_x + B_x\lambda^2 / (\lambda^2 - C_x^2)$, 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 constand dintr-o sursa laser cu He-Ne ($\lambda=632,8$ nm), He-Ne Research Electro-Optics (Boulder, Colorado), stabilizata in frecventa, 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 luminii din ghid/film, iar ca detector 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 LABVIEW™

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_{Kα} ($\lambda = 0,15406$ 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_{Kα} ($\lambda = 0,15406$ 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 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

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 *testele 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 testele 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 simulari 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 spectrofotometru 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 interactie intre lumina si film. Devine astfel avantajoasa solutia alternativa de utilizare a lumintii in configuratie ghidata. Un mod ghidat corespunde unei cuplari rezonante a lumintii 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, umiditate).

Forma campului electric satisface ec. Maxwell in cele 3 medii: $E_1 = A_1 \cdot e^{-k_1 x} \cdot e^{j\beta z}$; $E_2 = A_2 \cdot e^{j(k_2 x + \beta z)}$; $E_3 = A_3 \cdot e^{-k_3 z} \cdot e^{j\beta z}$ unde A_i , K_i si β sunt constante care depind de parametrii optogeometrii 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 semiinfinite transparente cu indici 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 configuratie, structura spatiala a campului electric E se scrie in forma $\bar{E} = \bar{E}(x)e^{j\beta z}$, unde β este constanta de propagare in respectivul mediu .

In acest caz campurile undei electromagnetice verifică ecuațiile lui Maxwell

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

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

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

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

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

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

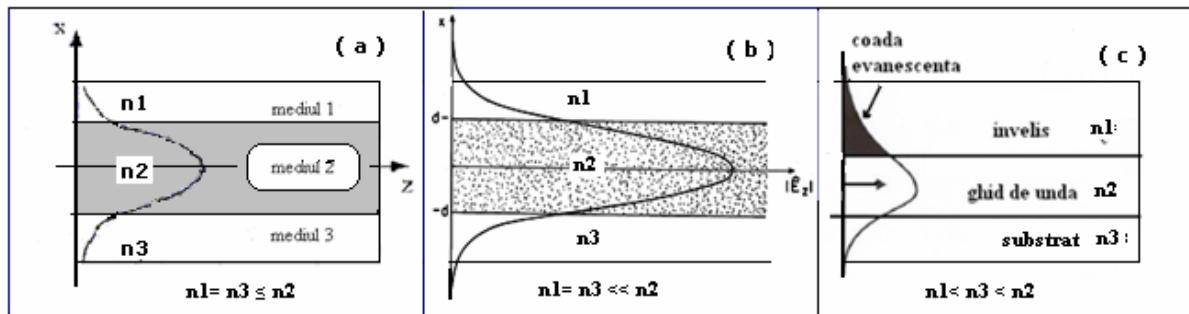


Fig 3.5.1 Modelul unui ghid de unda. Forma si distributia campului electric E in modul TE_0 intr-un ghid de unda dielectric (a) simetric $n_1 = n_3 \leq n_2$ (b) simetric $n_1 = n_3 \ll n_2$ si (c) ghid de unda asimetric, $n_1 < n_3 < n_2$.

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

Definim **indicele efectiv** $N = \beta / k_o$, cu $k_o = 2\pi/\lambda_0$, unde $\beta = n \sin\theta$ si corespunde constantei de propagare specifice 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 adiacent sau ghidul sufera o variatie a indicelui de refractie in prezenta unui gaz este posibil sa evidentiem o perturbare a semnalului optic ghidat datorita schimbarii conditiilor de propagare. Putem, de asemenea, dupa etalonare, sa determinam concentratia 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 interactie lumina - material, comparativ cu varatiile ΔR si

ΔT în reflexie respectiv transmisie perpendiculară, unde intervine numai grosimea stratului (de cîteva sute de nm cel mult).

3.5.2 Montajul experimental

Tehnica m-line este capabilă să masoare valorile și variația parametrilor optici ai unui ghid de lumina planară.

Radiatia utilizată constă dintr-un fascicul de lumina emis de o sursă laser, în cazul nostru un laser HeNe stabilizat (632,8nm), incident pe prisma de cuplaj prin intermediul montajului optic prezentat în Fig. 3.5.2.

Montajul m-line pe care l-am utilizat în studiul straturilor subtiri de ZnO depuse prin PLD la expunerea acestora la diferite concentrații de hidrocarburi este compus din două subsisteme. Primul cuprinde montajul m-line optic propriu-zis, iar cel de-al doilea constă din instalatia de vehiculare a gazelor ce asigură schimbarea controlată a acestora în celula de masură, conform unui protocol stabilit de testare.

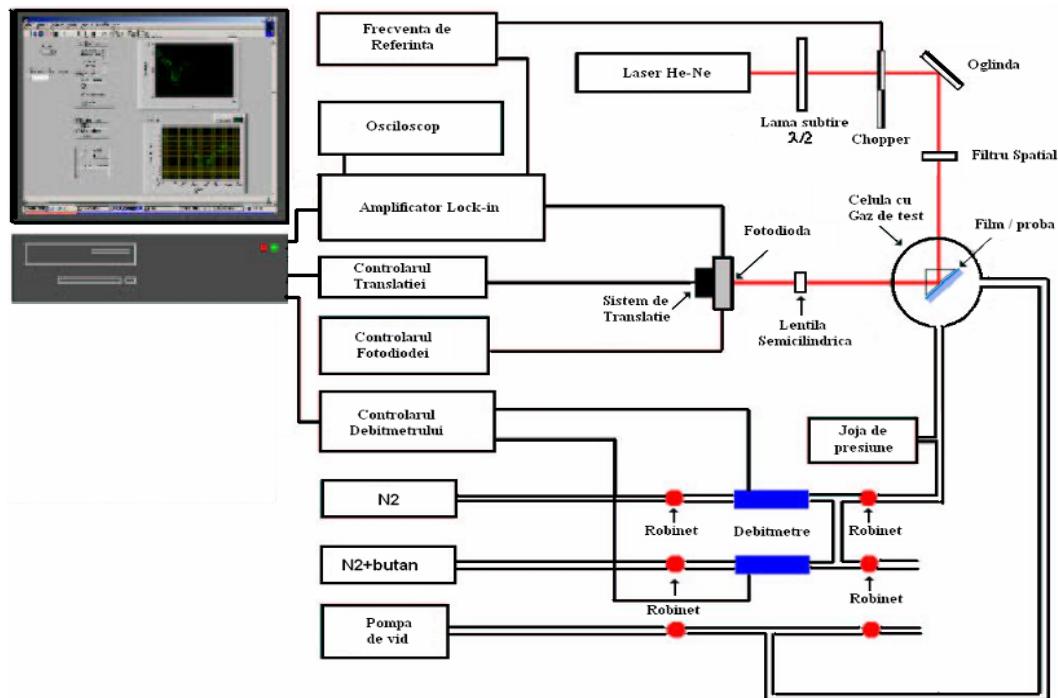


Fig. 3.5.2 Componenta montajului m-line de testare a comportamentului la gaze a filmelor de oxizi metalici ca ghiduri de lumina selectionate și optimizate pentru senzori [3.44].

Componenta instalatiei redată în Fig. 3.5.2 cuprinde:

- un laser He-Ne stabilizat ce emite radiatia $\lambda = 632,8$ nm, selectată din seria de lungimi de undă stabilizate ce ar putea fi emise de acest tip de laser (vezi Tabelul 3.5.1) ;

- o lama semiunda care prin introducere/scoatere din calea fasciculului, comuta intre cele doua moduri (TE, TM) de polarizare a fasciculului sonda;
- un chopper sincronizat printr-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 cuplajului/extragerea luminii 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 variația indicei efectiv, n de refractie din variația 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 indicei 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

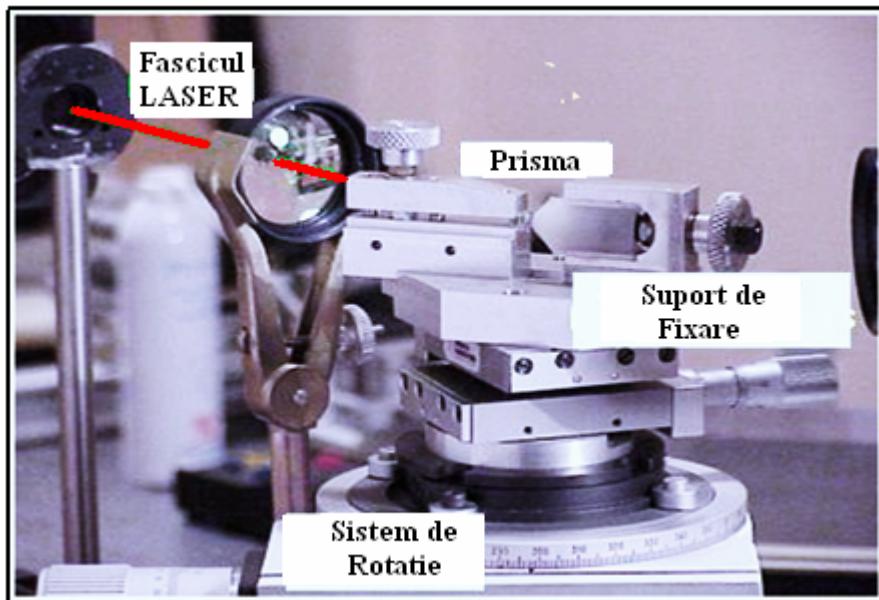


Fig. 3.5.3 Montajul optic de cuplare a luminii in ghid si sistemul de pozitionare al prismei [3.44]

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 spotul reflectat, denumita linia modului sau m-line.

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

Prin aceasta metoda se poate determina grosimea stratului subtire cu o precizie de $\pm 2 \text{ nm}$, 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 lumинii, 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 in mod esential de parametrii optogeometrii ai stratului. Indicii de refractie ai materialelor fiind fixati, putem actiona doar asupra a doi parametri: d-grosimea filmului (care va trebui acordata cu grosimea de taiere a modului selectat, d_m) si m-ordinul modului considerat.

S-a aratat ca, oprindu-ne la o grosime a stratului doar cu putin superioara grosimii de taiere a modului (d_m), este posibila multiplicarea intensitatii campului pe suprafata sensibila de detectie cu un factor cuprins intre 6 si 100 [3.44].

Exista mai multe modalitati de a cupla lumina intr-un ghid: cu o prisma, cu doua prisme ori cu una sau doua retele de difractie incrustate pe film, plasate la inceputul (pentru inserare) si la sfarsitul acestuia (pentru extractie).

Tehnica m-line foloseste, dupa caz, o prisma ca element de cuplare a radiatiei laser (Fig. 3.5.4) si o alta prisma (prisma de extractie Fig. 3.5.5) sau un montaj cu o prisma unica care indeplineste ambele functii atat de cuplaj cat si de extractie.

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

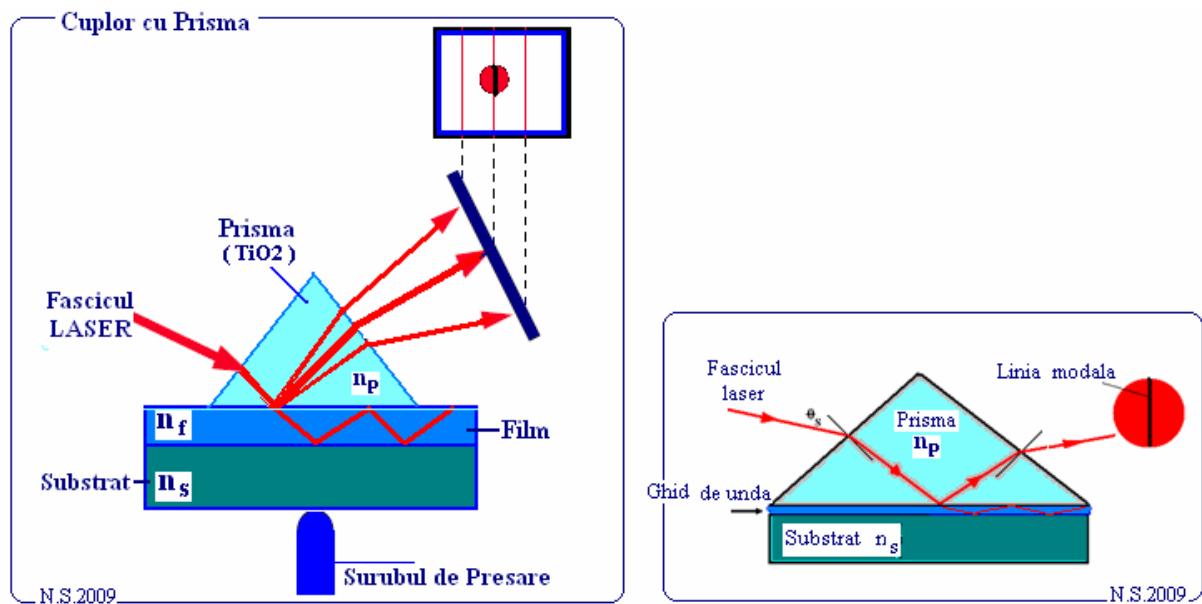


Fig. 3.5.4 Cuplarea luminii intr-un ghid de unda cu o singura prisma (a) si imaginea liniei modale obtinute prin cuplarea rezonanta a unui mod (b) [3.44].

Montajul experimental cu doua prisme prezentat in Fig.3.5.5 are avantajul ca se pot determina caracteristicile ghidurilor de lumina pentru o distanta mai mare de propagare, dar implica si unele neajunsuri datorita dificultatilor sporite de aliniere, cuplare si extragere a luminii.

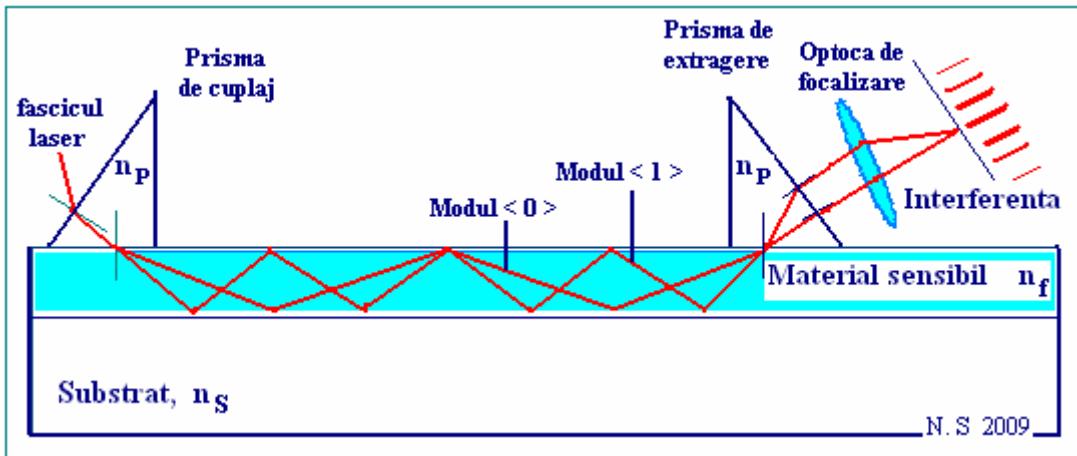


Fig. 3.5.5 Cuplarea luminii intr-un ghid de unda cu doua prisme (P.K. Tien, 1971) [3.76]

In abordarea noastra experimentală am optat pentru cuplajul cu o singura prisma, ca urmare a analizei pe care am facut-o privind avantajele si dezavantajele relative ale celor doua montaje.

3.5.3 Modul de cuplare a luminii in stratul subtil

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

In zona de cuplare prisma este pozitionata deasupra ghidului. In cazul nostru, stratul subtil de oxid metalic este separat de prisma printr-un interstrat (de gaz) cu indice de refractie scazut, cu o grosime care nu depaseste cateva sute de nm ($\lambda/4$). Un fascicul luminos este dirijat spre baza prismei (vezi Fig 3.5.4 si Fig. 3.5.5). In conditiile producerii reflexiei totale, acesta este reflectat in cea mai mare parte. Datorita campurilor evanescente, pentru o anumita incidenta, o parte din radiatia laser este cuplata in stratul de oxid, atasat prin presare sub baza prismei, prin intermediul interstratului de gaz.

Pentru o orientare potrivita si un anumit unghi de inserare la reflexie totala a radiatiei laser in prisma, exista posibilitatea de a se excita orice mod al ghidului de lumina. Acest cuplaj are loc pentru o anumita valoare discreta, bine precisata, a unghiului de inserare. Aceasta valoare corespunde unghiului de inserare, θ_S .

Atunci cand lumina este cuplata prin unul din modurile ghidului de unda, datorita neomogenitatilor stratului energia optica este rapid imprastiata in alte moduri si este returnata in mediul exterior prin cealalta fata a prismei (sau cu ajutorul prismei de extractie - Fig.

3.5.5). Astfel se pot vedea pe ecranul de vizualizare, unde este reflectat fasciculul laser, o alternanta de linii luminoase si intunecate (numite linii m sau moduri m), cu un spot luminos pe una dintre aceste linii. Fiecare linie reprezinta un mod de ordin m diferit, in timp ce spotul luminos (plasat pe modul de ordin zero) este fasciculul laser reflectat total pe baza prismei si cuplat prin unde evanescente in ghidul de unda. In interiorul spotului luminos este vizibila o linie intunecata care reprezinta energia pierduta prin cuplare in modul rezonant care a excitat si celelalte moduri datorita rugozitatii suprafetelor reflectante ale ghidului.

Pentru ca lumina sa se propage intr-un ghid de unda planar trebuie respectata conditia de reflexie totala data de interfetele dintre acoperire si substrat, precum si dintre acoperire si suprastrat adica $n_c > \max(n_{\text{sub}}, n_{\text{sup}})$, unde n_c , n_{sub} si n_{sup} reprezinta indicii de refractie ai acoperirii, substratului si respectiv ai suprastratului (gaz).

Pentru a se propaga cel putin un mod, grosimea unui ghid de unda planar asimetric trebuie sa fie mai mare decat **grosimea de taiere a modului fundamental**, d_m , data de relatie:

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

Aici $k = 2\pi/\lambda$ este vectorul de propagare a undei, m-ordinul modului cu valori intregi incepand de la zero, iar g este factorul de polarizare a radiatiei laser, cu g=1 pentru polarizare TE si $g = n_c^2/n_{\text{sub}}^2$ pentru polarizarea TM. Valoarea d_m creste cu lungimea de unda laser si depinde de dispersia materialului. In cazul in care suprastratul este aerul pur, valoarea $n_{\text{sup}}=1$.

Indicele efectiv, N, al modului ghidului corespunzator cuplajului rezonant este dat de relatie:

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

cu

n_p – indicele de refractie al prismei

A_p – unghiul characteristic (la varf) al prismei.

θ_s – unghiul de incidenta/insertie corespunzator modului, m, cuplat al luminii in ghid.

Variatia indicelui efectiv ΔN al filmului depinde de variatia unghiului de inserare $\Delta \theta_s$ a modului ghidat in prezenta gazului activ si este data de relatie:

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

Se pot tabela valorile lui ΔN în funcție de $\Delta \theta_s$ pentru oricare tip de material. Precizia masurătorii lui θ este definită de acuratetea monturii și este prin urmare de cîteva miimi de grad. Avantajul acestui sistem de cuplare (Fig. 3.5.4), fata de cel în geometrie perpendiculară, este că distanța parcursă de lumina în ghid este îmbunătățita, cu valori de ordinul zecilor de μm . Ea poate fi crescută în cazul cuplorului cu două prisme distante, una de cuplare și cealaltă de extragere a undei modului ghidat (Fig. 3.5.5). Interacția dintre lumina modului ghidat (sonda) și material devine în acest caz mult mai consistentă și conferă acestui procedeu o sensibilitate crescută.

3.5.4 Achiziționarea semnalului și Protocolul de testare

Platanul de rotație care susține fotodioda este echipat cu un brat de măsura de aprox 75 cm care se poate poziționa pe fascicoul reflectat. Spotul reflectat este aplicat pe o fotodiode de Si de tip Hamamatsu care are o suprafață activă de 1mm^2 trecând printr-o lentilă cilindrică. Fotodioda este montată pe un suport Newport M-MFN08PP pilotată de un controler Newport ESP-300. Semnalul emis de fotodioda este aplicat pe un amplificator curent/tensiune SignalRicover5182. Zgomotul este eliminat în mare parte printr-o detectie sincronă realizată de un amplificator Lok-in SRS830 sincronizată cu un chopper care modulează fasciculul la ieșirea din laser. O aplicație LabView asigură înregistrarea datelor simultan cu semnalul detectiei sincrone corelate cu miscarea masutei de translație ce susține dioda (vezi Fig. 3.5.2 și 3.6.11).

Măsurarea constă în detectarea evenualei deplasării a liniei modale (corespunzătoare ordinului cel mai înalt permis de ghid/grosimea filmului) ca urmare a introducerii gazului în incintă. Ansamblul fotodioda-masuta este deplasat în acord cu variația indicelui de refracție al stratului. Fotodioda trebuie plasată pe linia modală, astfel încât pantă semnalului liniei modale să fie maximă pentru a optimiza sensibilitatea astfel cum se indică în Fig 3.5.6. Trebuie să se ia seama că dinamica semnalului să fie limitată de contrastul liniei dat de diferența dintre zona luminată (V_{max}) și cea întunecată (V_{min}). În exemplul ilustrat dispozitivul nu a putut detecta o deplasare mai mare de $\Delta d=2\text{mm}$ (echivalentul deplasării unghiulare cu $\Delta \theta=0.03\text{rad}$ sau $\Delta N=0.02$), înțelegem deci interesul de a avea straturi omogene care să asigure prezenta

unei linii foarte contrastante (cu cea mai mare diferență V_{max} - V_{min} pentru o lărgime tipică a liniei modale de numai 2-3mm).

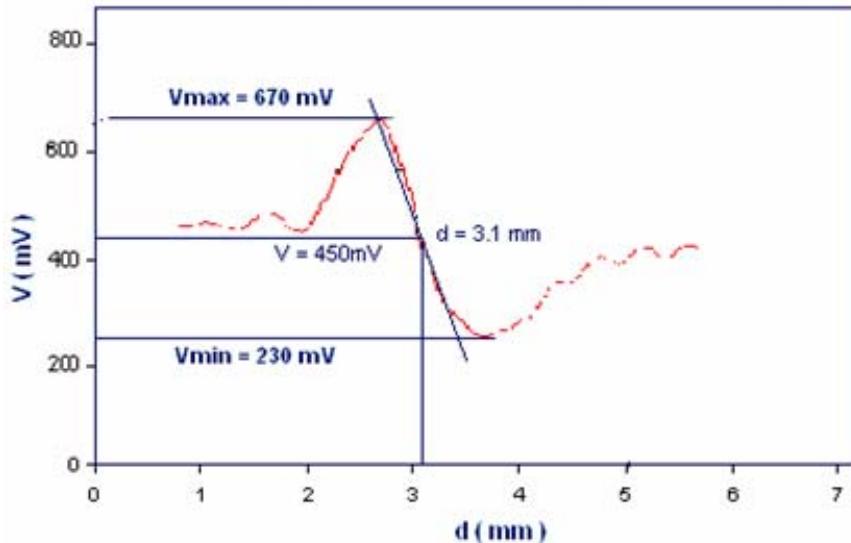


Fig. 3.5.6 Variatia tipica a semnalului fotodiodei atunci cand se masoara profilul liniei modale; dupa ridicarea acestui profil dioda va fi plasata la distanta $d=3.1\text{ mm}$, abscisa pentru care panta curbei este cea mai abrupta. In caz de sensibilitate dinamica, valoarea semnalului este limitata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

Scopul masuratorilor a fost de a detecta concentrații 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 concentrații 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_{N_2} -fluxul de N₂, si C_{but/N_2} -concentratia de butan diluat in azot.

D_m si D_{N_2} 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.

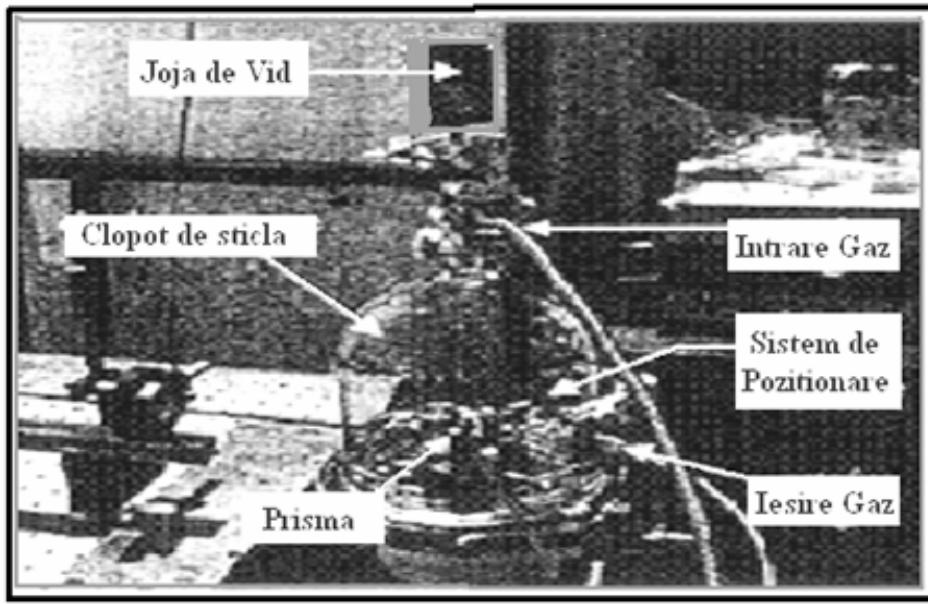


Fig. 3.5.7 Imaginea camerei de testare la gaze cu clopotul de sticla care acopera prisma sistemului optic sub care se preseaza filmul pentru cuplarea luminii [3.44]

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. - Oprirea 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 studiul 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 variația liniara cu temperatura $\Delta d/d = \alpha \Delta T$, unde $\Delta d/d$ este variația relativă a parcursului prin sistem, ΔT -variația absolută de temperatură 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. Exista insa doua motive datorita carora MZI este superior celui conventional MI, atat ca refractometru cat si ca instrument de masurare a grosimii unui mediu.

Mai intai, trebuie notat ca pentru MI fasciculul luminos traverseaza un obiect in doua directii, introducand astfel o eroare asupra diferenței de drum, care poate conduce la confuzia interfranjelor sau cel putin la o largire a acestora. In MZI fasciculul trece prin obiect intr-o singura directie si astfel aceasta dificultate este evitata.

Al doilea motiv consta in nedeterminarea in raport cu localizarea franjelor. In cazul MI franele sunt localizate chiar pe oglinda, in locul de intersectie a celor doua fascicule. Prin contrast cu interferometrul de tip MI, localizarea franjelor cu MZI este foarte flexibila. Cand toate oglinziile sunt paralele, franele sunt localizate la infinit. Printr-o mica rotatie a oglinzilor, franele pot fi aduse pe obiectul care este testat, astfel ca ambele fascicule pot fi observate sau fotografiate impreuna. In functie de modul de constructie, acest interferometru are o marime variabila, in care distanta dintre oglinda 1 si divizorul de fascicul, precum si distanta dintre oglinda 2 si acest divizor pot fi selectate liber. Lungimea drumului parcurs in aer depinde de grosimea divizorului si de unghurile de incidenta, respectiv de refractie.

3.6.1 Consideratii teoretice introductive

Daca se presupune ca circuitul optic cu MZI este iluminat cu un fascicul laser cu He-Ne (la unghiul de incidenta θ) se obtin frane de interferenta concentrice.

Pentru determinarea indicelui de refractie si a grosimii probei dintr-un material transparent subtire, proba este intercalata in calea unuia dintre fasciculele interferometrului MZI. Ca urmare, o modificare a diferentei de drum intre cele doua fascicule, ce interfereaza, va conduce la modificari in structura franjelor de interferenta.

O relatie intre unghiul de incidenta al luminii si numarul de franje ce traverseaza campul de observatie poate fi obtinuta astfel:

- a) proba considerata este intercalata in calea unui fascicul si poate fi observata partea centrala a campului;
- b) unghiul de incidenta al luminii este variat prin usoara rotatie a probei si se evaluateaza numarul franjelor care traverseaza campul de observatie;
- c) daca θ este unghiul de rotatie (incidenta) si N este numarul de franje ce traverseaza campul de observatie, atunci cresterea drumului optic este data 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 refractie al probei. Ridicand la patrat ambele membri si neglijand $N^2\lambda^2 / 2t$, vom avea

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

Functia din ec. 3.34 reprezinta o dependenta liniara, iar reprezentarea sa grafica se reduce la o dreapta. Prin reprezentarea grafica a valorilor ($1/\sin^2 \theta/2$) pe directia axei y si ($1/n$) pe axa x , putem determina simultan n si t din panta dreptei si din intersectia sa cu axa y . Sa presupunem ca grosimea probei considerate este t si ca N franje traverseaza campul de observatie cand indicele de refractie se modifica de la n_1 la n_2 (de exemplu ca rezultat al modificarilor de temperatura). 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 functionare al interfeometrului Mach-Zehnder

Un interferometru este un instrument care foloseste structura de interfranje pentru a face masuratori de precizie. In multe dintre aceste instrumente, un fascicul este divizat in doua sau

mai multe parti inaintea reunirii dupa trecerea prin instrument. Fascicul recombinat cade apoi, cu o anumita structura a frajelor de interferenta, pe un ecran sau pe un detector.

Exista cateva tipuri de instrumente frecvent utilizate, care folosesc aceleasi principii, dar care dispun de configuratii distincte, depinzand de lungimea drumului parcurs de fiecare dintre fasciculele divizate. O configuratie particulara este intalnita in interferometrul Mach-Zehnder, Fig. 3.6.1.

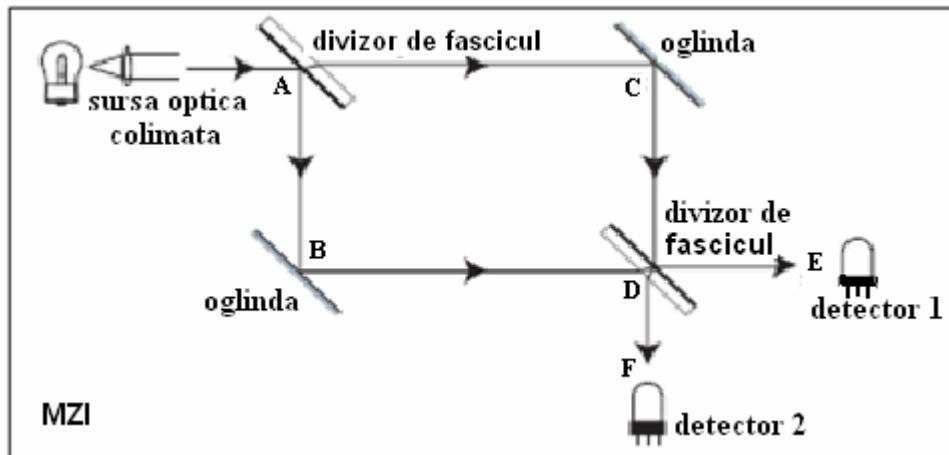


Fig.3.6.1 Schema de principiu a interferometrului Mach-Zehnder

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 oglinziei B, unde se reflecta, indreptandu-se catre un alt divizor D. De aici, jumatate 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 oglinziei C si apoi reflectat catre D, de unde jumatate este transmis catre F (detectorul 2) si restul - reflectat catre E (detectorul 1).

Există de aceea patru diviziuni de fascicule cu parcursuri diferite care trebuie considerate corespunzător. Vom putea apoi calcula în 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:

- 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 semirefectante. 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 faza $\Delta\varphi$ este proportionala cu numarul de lungimi de unda, λ , cuprinse in distanta parcursa. Aceasta duce la:

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

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 diferență de faza egala 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 faza egal cu π radiani. Pe de alta parte, atunci cand sunt reflectate de o suprafata cu indice de refractie mai mic, nu exista acest salt de faza.

4. Reflexia pe o oglinda implica de regula un salt de faza 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 faza egal cu π doar in C, cand urmeaza calea ACDE, spre deosebire de ACDF. La reflexia corespunzatoare caii ABDF, lumina are acest salt de faza in punctul A unde se reflecta pe mediul „mai dur” venind din aer pe sticla si apoi sufera inca un salt de faza 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 parcurse 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 ecuatiiile (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 oglinziile semireflectante, asa cum se poate vedea din Fig. 3.6.2 a si b.

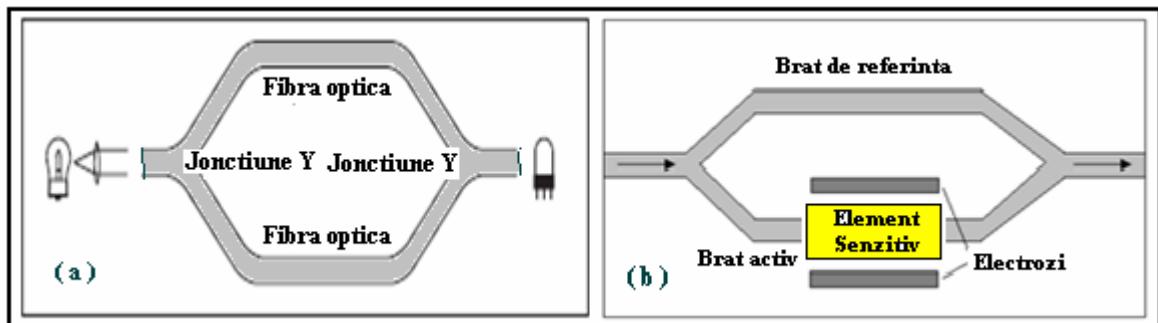


Fig. 3.6.2 Schema reprezentativa a unui interferometru integrat Mach-Zehnder cu ghid/fibra simplu (a) si cu ghid/fibra activat electrooptic (b)

Utilitatea unui MZI constă în faptul că indicele de refracție al bratelor sale poate fi ușor modificat prin procedee optice (Fig. 3.6.2a) sau electrooptice (Fig. 3.6.2b). Astfel de modificări sunt în general foarte fine, dar lungimea drumului este foarte mare în raport cu lungimea de undă, astfel că orice modificare a lui n (sau L) produce o modificare notabilă a fazei ϕ , asigurând o mare sensibilitate acestui interferometru. Semnalele receptionate de detectori pot fi forțate să varieze între nivelul maxim, corespunzător interferenței constructive, și cel minim, corespunzător interferenței distructive, prin varierea indicelui de refracție într-un singur brad. Aceasta este principiul de bază al funcționării modulatorului Mach-Zehnder (Fig. 3.6.2).

În procesarea semnalelor optice, în particular în domeniul senzorilor optici, pentru cuplajul luminii în retele optice de mare capacitate, sunt utilizate frecvențe interferometre MZI precum și rutere (comutatoare optice).

3.6.3 Structura ghidului de undă utilizat în MZI

Interferometrul MZI constă din două cuplări direcționale și două ghiduri optice diferite (Fig. 3.6.3 și Fig. 3.6.4).

- Cuplajele direcționale

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

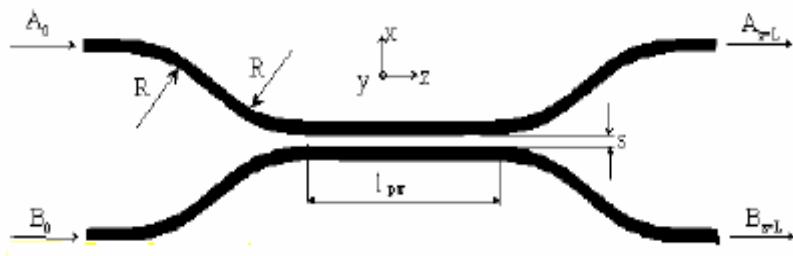


Fig.3.6.3 Schema unui cuplор directional.

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

Configuratie 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.

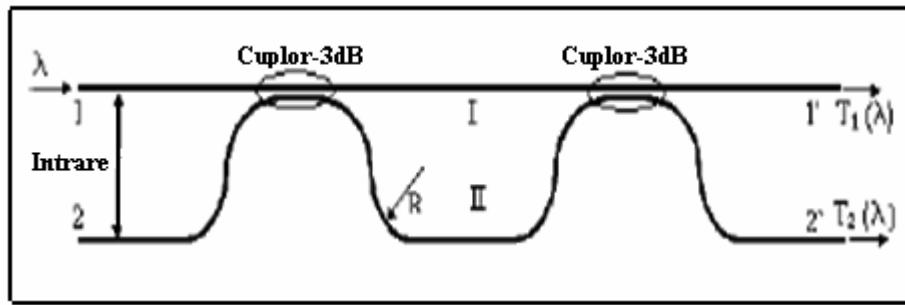


Fig. 3.6.4 Configuratie de baza a interferometrului Mach-Zehnder integrat.

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

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

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:

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

unde n_{ef} este indicele de refractie efectiv al ghidurilor, λ este lungimea de unda si ΔL este diferența de lungime dintre cele doua brațe 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 uzual 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 celule 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 unghiul 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 similare 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 elecromagnetic 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 adiacent. 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 luminii 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 :

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

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

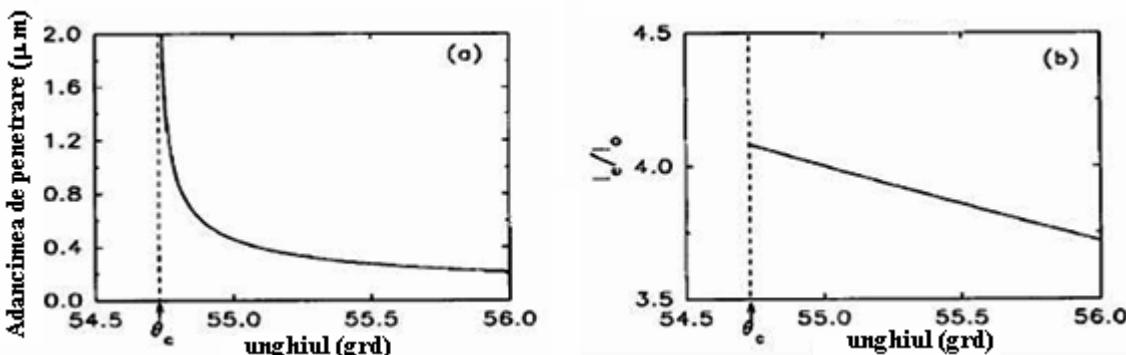


Fig.3.6.5 Valorile calculate ale adancimii de patrundere (a), si intensitatea relativă I_e/I_0 (b) in functie de unghiul de incidenta θ al radiatiei luminoase (ex. $\lambda = 632,8$ nm, $n_1 = 1,64$ si $n_2 = 1,340$)

Prezentam in Fig. 3.6.5 adancimea de patrundere si intensitatea relativă ale undei evanescente in functie de unghiul de incidenta 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 incidenta θ creste usor peste cel critic, θ_c .

b. Circiutul 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 interactioneaza 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 adjacente, datorita propagarii luminii 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 modificarea franelor de interferenta sau a intensitatii la iesirea dispozitivului fotonic.

Materiale utilizate pentru ghidul de unda

Ghidurile de unda ale MZI au fost confectioante 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 meta-acrilat, 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 ($R_1^+S^+R_2X^-$, unde R_1 si R_2 sunt grupari 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 inelele epoxidice, initiind astfel polimerizarea.

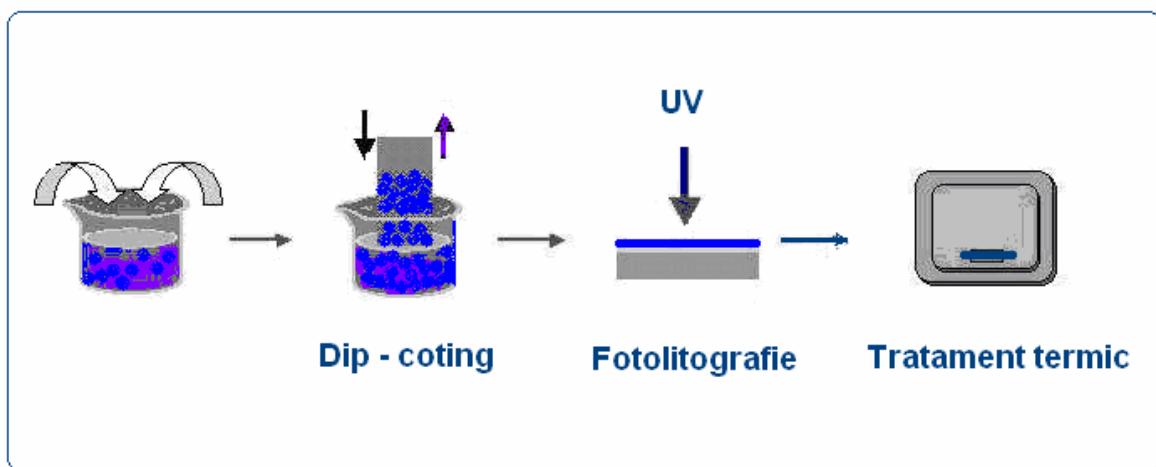


Fig 3.6.6. Procesul de fabricare a ghidurilor de unda

Acet 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 printr-un pinhole. Structura de difractie 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 cvadruplat 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 trasate sunt de aceea usor modificabile. Acet 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 .

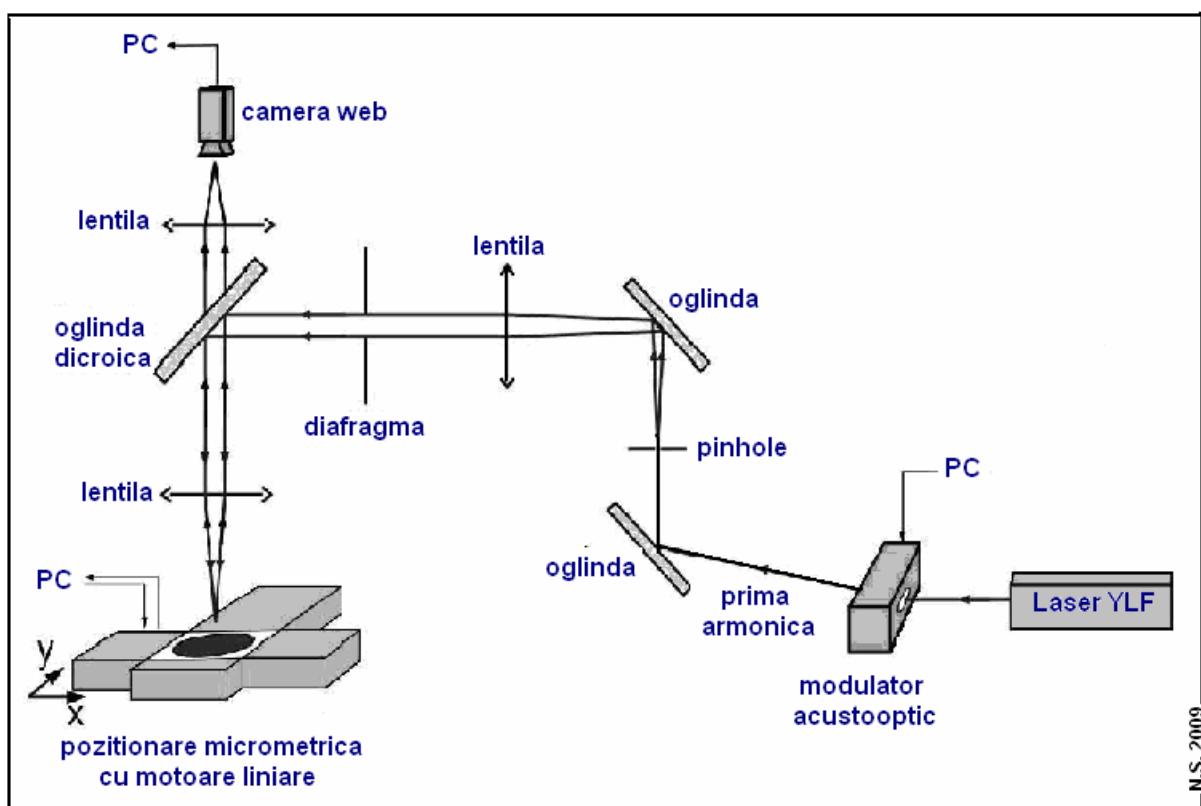


Fig 3.6.7 Montajul experimental de litografie cu laser

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 fereastra 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 pierderilor 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 adecvate 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 adekvata 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 faza 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.

Aceste doua moduri interfiera conducand la un schimb de energie intre cele doua ghiduri si de aceea la o fluctuatie de energie la iesirea ghidului in acord cu valorile efective ale indicelui de refractie. Tehnologic, aceasta tehnica este dificil de controlat cu acuratete, astfel incat proprietatile de cuplaj in zona de interferenta (in principal variatia indicelui efectiv) sa fie influentate de materialul sensibil, ele fiind puternic dependente de forma ghidului, indicii de refractie si de distanta de separare dintre ghiduri. Pentru a depasi aceste neajunsuri, se utilizeaza o configuratie bazata pe interferometrul MZ. In prima faza ea este constituita dintr-un cuplou de 3 dB. Unul dintre semnalele de iesire contine o defazare indusa de materialul sensibil. Un cuplou directional recombine cele doua semnale pentru a distribui puterea la iesirea ghidului. Schema ghidurilor de unda din componenta interferometrului MZ integrat folosit in experimentele noastre este reprezentata in Fig. 3.6.8.

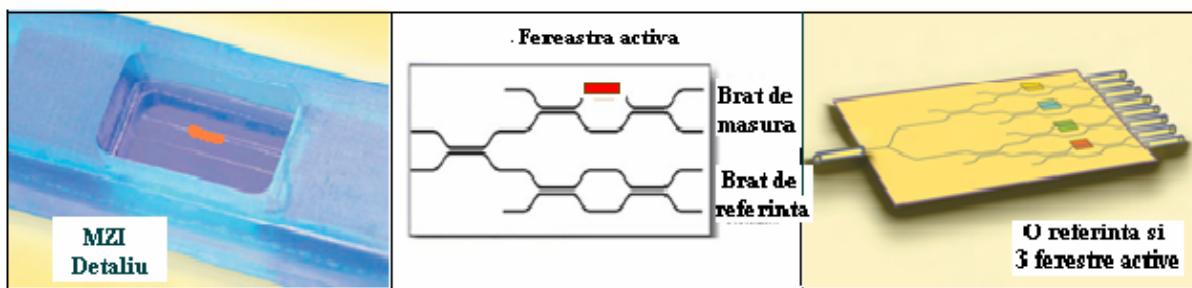


Fig. 3.6.8 Schema ghidurilor de unda din componenta interferometrului MZ integrat simplu si multiplu cuplat prin fibre pigtail

Dimensiunea ghidurilor de unda in sectiune transversala este de $(3 \times 3) \mu\text{m}^2$ iar dimensiunea ferestrei este de $2\text{mm} \times 50 \mu\text{m}$. In Fig. 3.6.9 este redată sectiunea transversala a ghidului de unda neacoperit.

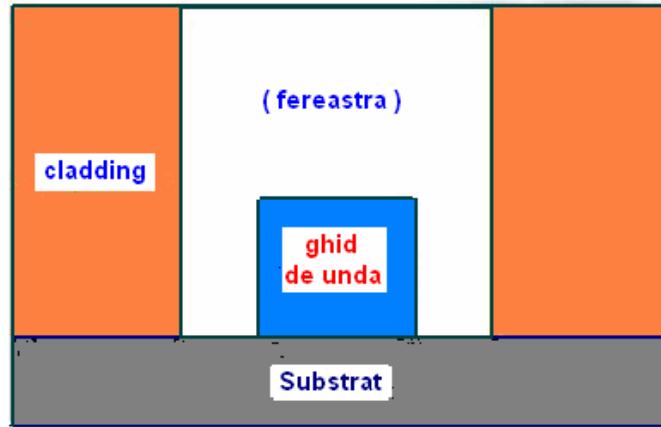


Fig. 3.6.9 Vedere transversala (6×6) μm^2 a ghidului de unda neacoperit

Interferometrele MZ integrate (vezi Fig. 3.6.10) au fost achizitionate de la Kloe, Franta.

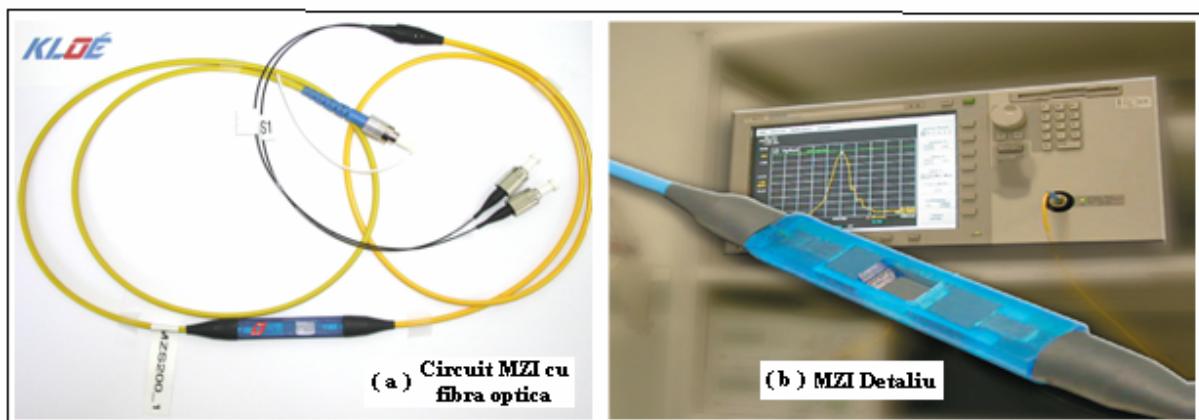


Fig. 3.6.10 Imaginea circuitului optic cu interferometru MZ integrat folosit in studiile noastre

3.6.5 Lantul de masura pentru testarea unui circuit optic Mach-Zehnder

Pentru testelete cu gaze am folosit lantul de masura din Fig. 3.6.11. Acest lant este alcătuit din dioda laser integrată cu fibra optica pigtail care este fixată pe montura ce asigură transferul de caldura necesar stabilizării termice. Sistemul este monitorizat de un controlor de temperatură ce asigură compensarea termică pentru a se obține un semnal constant pe durata de funcționare a diodei laser din timpul experimentelor de detectie de gaze.

Dioda laser este alimentată printr-un controlor de curent ce asigură modularea semnalului în funcție de cerințele experimentale. Semnalul diodei laser este transmis prin fibra optica ce este cuplată la structura de interferometru MZ ce are rolul de senzor de gaze. La capătul circuitului MZ există două cai de ieșire cu fibre optice pigtail. La acestea se couplează doi

detectori, cate unul pentru fiecare ieșire Mach-Zehnder (de referință și respectiv activă). Semnalele de la cei doi detectori sunt preluate de amplificatorul lock-in care va pune în evidență diferențele dintre acestea, atunci când gazul va modifica parametrii structurii acoperite cu stratul sensibil activ.

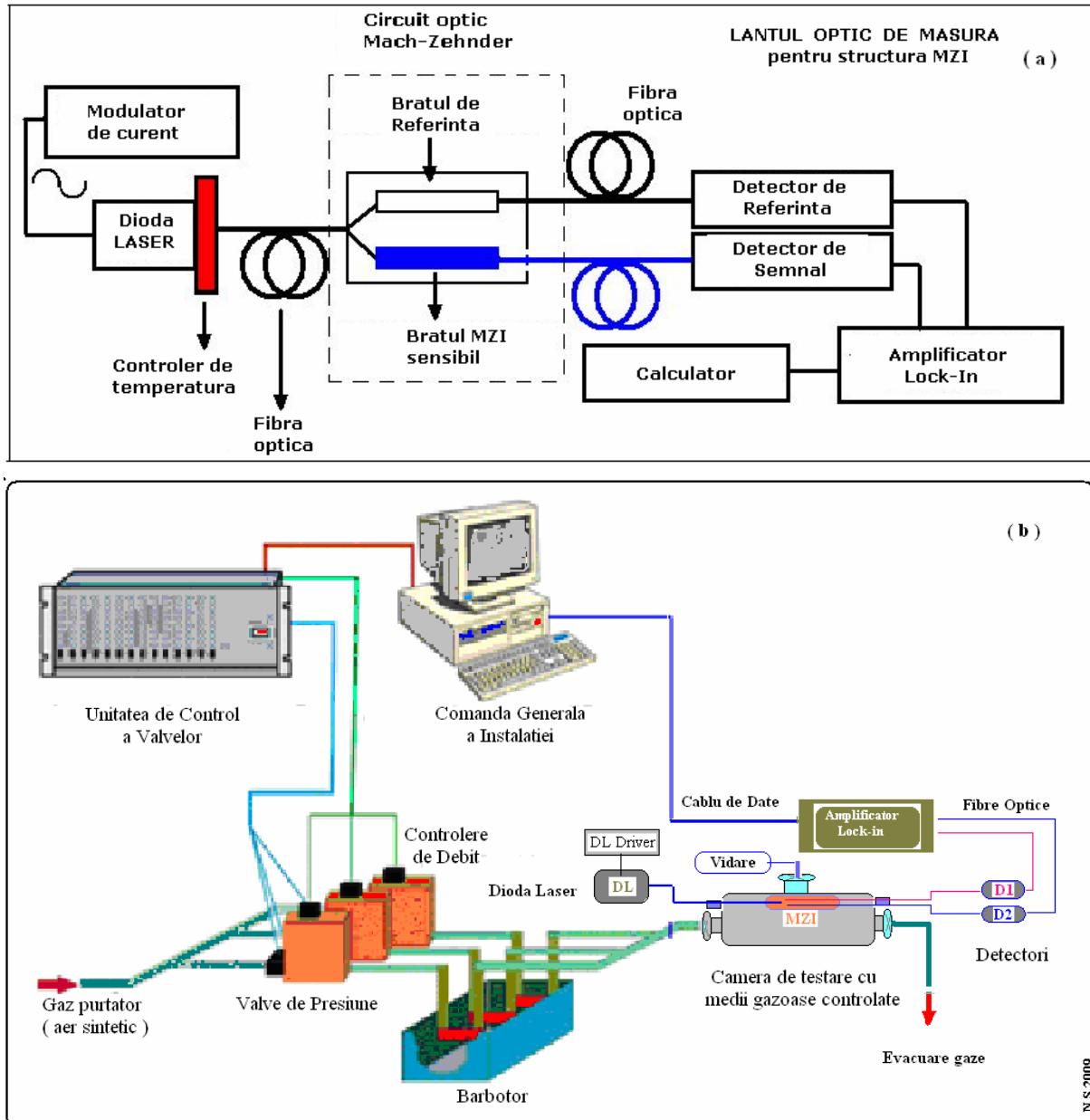


Fig. 3.6.11 Lantul de masura pentru un detector cu circuit optic de tip MZI (a) si schema de principiu care contine lantul optic si camera de testare cu interferometrul conectat (b)

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

- Modulatorul 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);
- Detectori: 2 detectori optici universali 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.

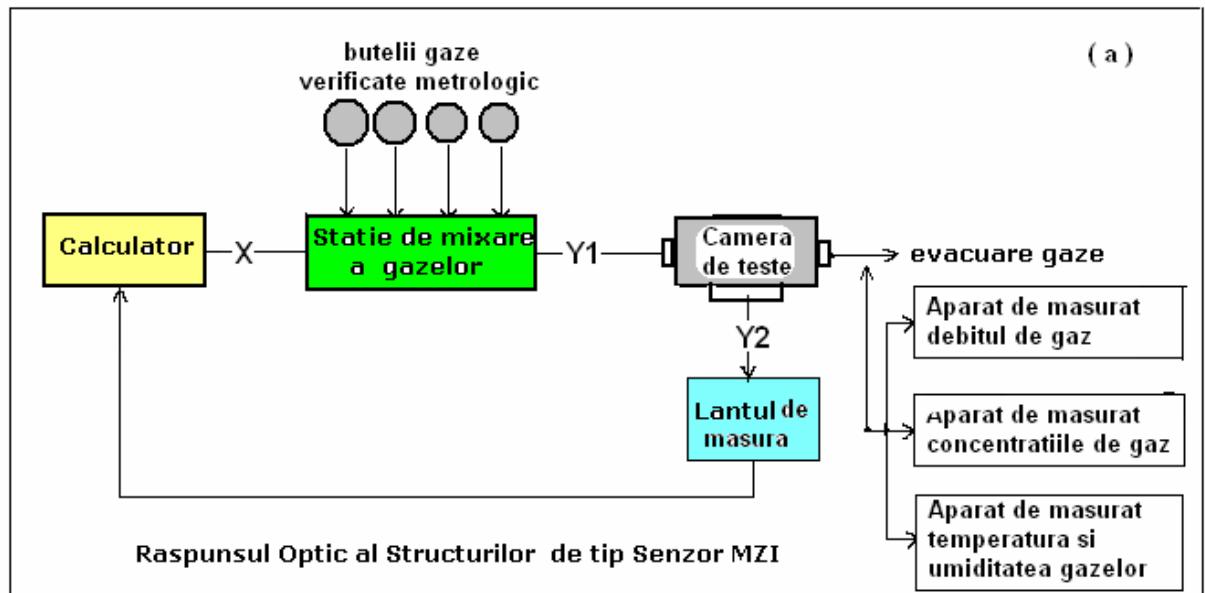




Figura 3.7.1. Schema de ansamblu a standului experimental de verificare a camerei de teste (a) si fotografie din timpul experimentului a ansamblului functional complet (b)

Elementele principale ale standului experimental folosit de noi sunt:

- Buteliile de gaze (aer sintetic, CO și 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 infrarosu, Infralyt);
- Lantul de masura al raspunsului optic al structurilor MZI de tip senzor.

3.8 Modul de achizitionare a datelor

Pentru colectarea, prelucrarea si interpretarea datelor achizitionate in timpul masuratorilor de detectie s-a realizat un soft dedicat in limbaj de programare LabView pentru interfatarea amplificatorului lock-in care compara semnale 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 interfata vizuala (Fig.3.8.3) pentru sistemul de masura ale softului **sondag.vi**. Datele sunt inregistrate in format ASCII.

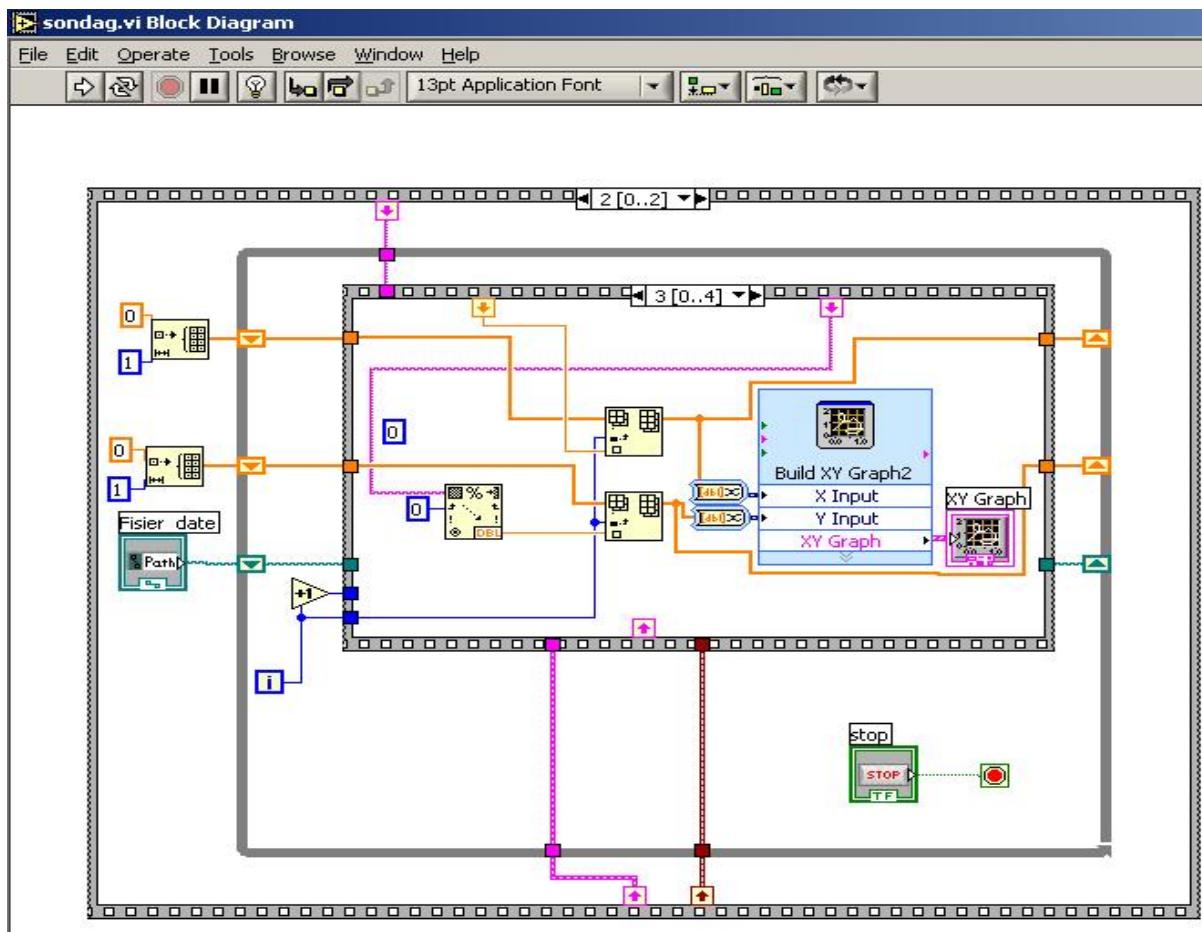


Fig. 3.8.1 Schema bloc1 a softului sondag.vi

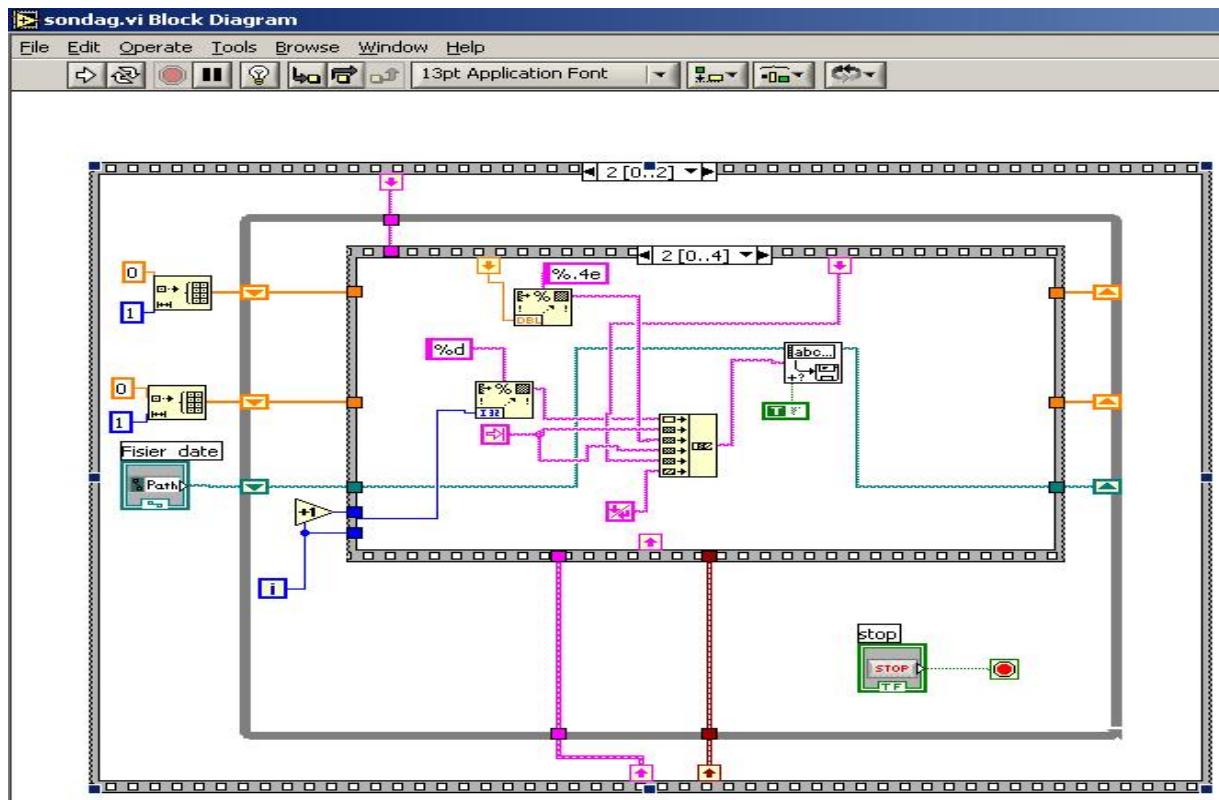


Fig. 3.8.2 Schema bloc2 a softului sondag.vi

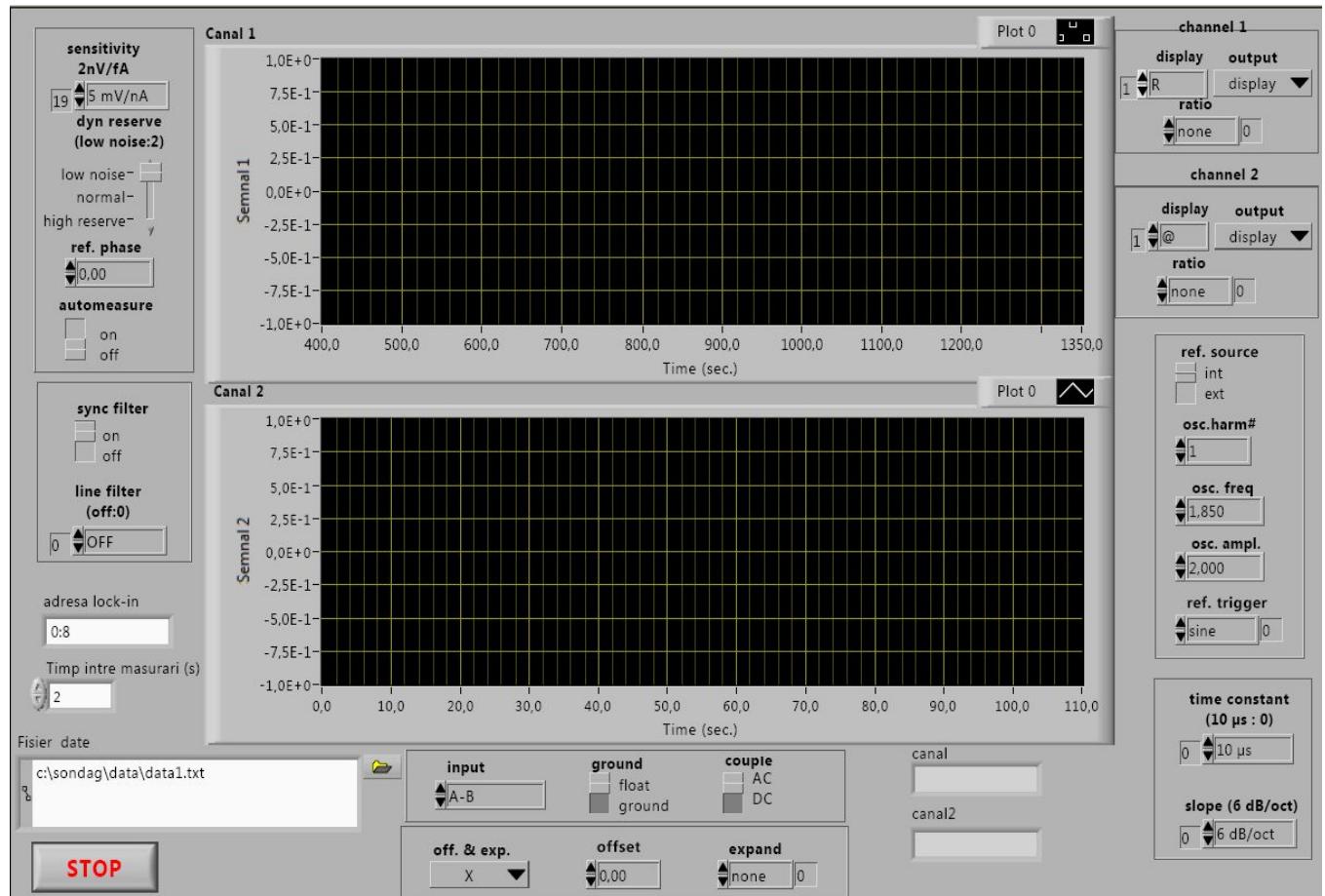


Fig. 3.8.3 Interfata vizuala a softului sondag.vi

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 monitorizati sunt redate in Fig. 3.9.1 si 3.9.2

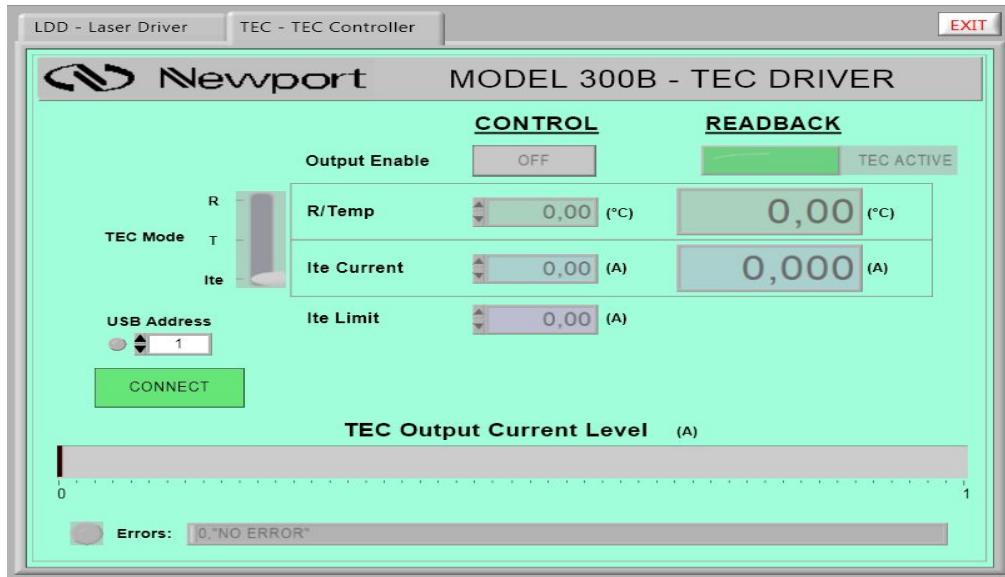


Fig. 3.9.1 Interfata modulului de control al temperaturii diodei laser

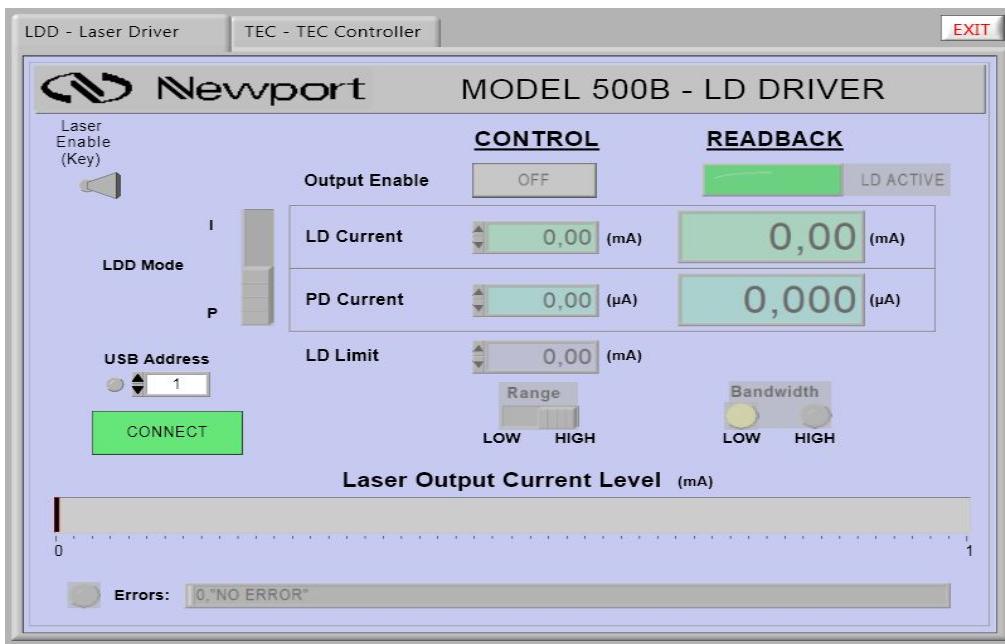


Fig. 3.9.2 Interfata modulului de control al curentului diodei laser

3.10 Testarea

Simularea atmosferelor de gaz pentru test a fost facuta cu ajutorul metodei dinamice.

Stacia de mixare a gazelor simuleaza atmosfera pentru test si asigura trimitera 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 variația concentrației și/sau naturii gazului.

Aceasta presupune dozarea volumetrica a gazelor de interes intr-un flux purtator (aer sintetic, puritate 5.0), asigurandu-se menținerea constantă pe termen lung a atmosferei de test. Masurările în 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).

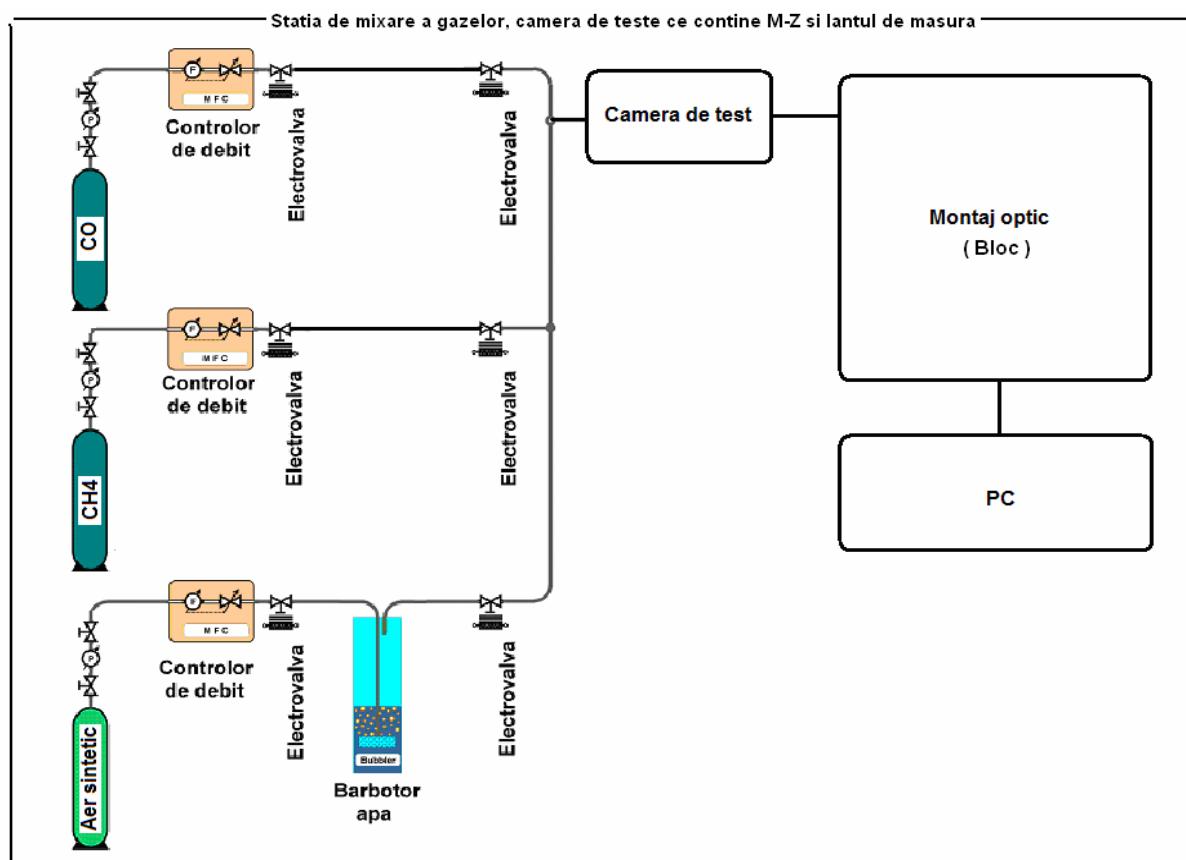


Fig. 3.10.1 Schema de principiu a statiei de mixare si a lantului de testare cu gaze

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).

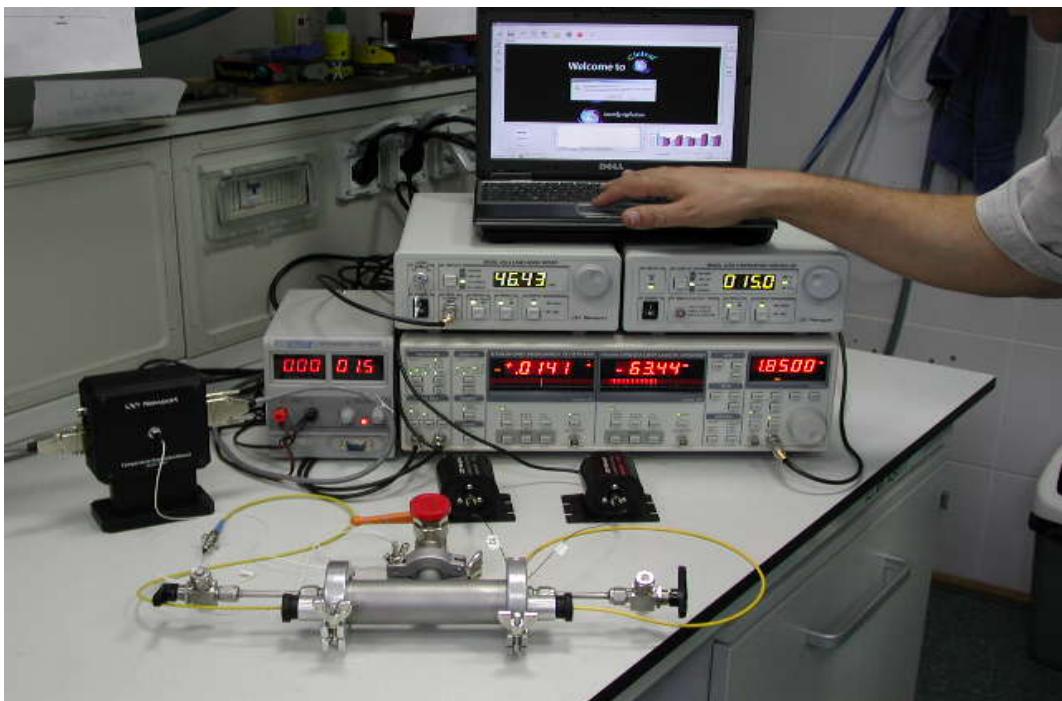


Fig. 3.10.2 Montajul experimental si camera de testare la gaze pentru senzorul ce contine interferometrul MZ

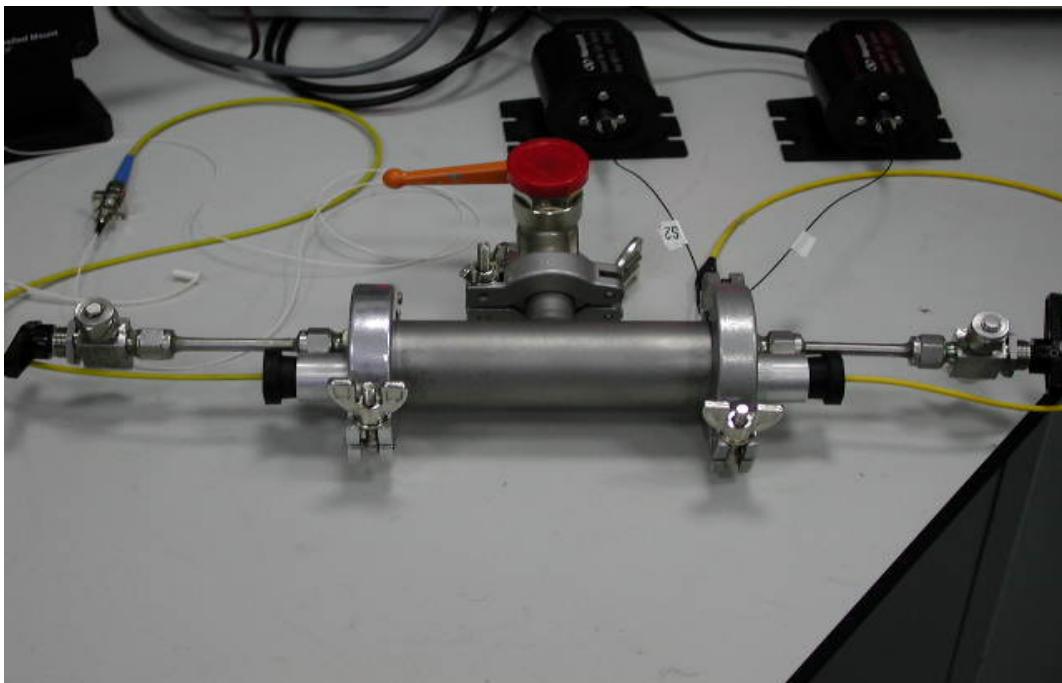


Fig. 3.10.3 Detaliu al camerei de testare la gaze adaptate pentru interferometrul MZ

Referinte Cap. 3

- 3.1. J.C. Miller, *Laser Ablation Principles and Applications*, Springer Verlag, Berlin, (1994)
- 3.2. M. Von Alleman, A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1995)
- 3.3. D.B. Chrisey, A. Pique, R.A. McGill, J.S. Horwitz, B.R. Ringeisen, D.M. Bubb, P.K Wu, *Laser Deposition of Polymer and Biomaterial Films*, Chem. Rev., **103** (2), (2003), 553-576
- 3.4. Leonid V. Zhigilei, Prasad B. S. Kodali, Barbara J. Garrison, *A Microscopic View of Laser Ablation*, J. Phys. Chem. B, **102**, (1998), 2845-2853
- 3.5. P. R. Willmott, J. R. Huber, *Pulsed laser vaporization and deposition*, Reviews of Modern Physics, **72**(1), (2000) 315-328
- 3.6. L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, *Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: dependence on the initial temperature and pulse duration*, Appl. Phys. A **69**, (1999), S75–S80
- 3.7. Gabriel Socol, "Biomaterials thin films obtained by pulsed laser deposition method for a new generation of medical implants", PhD Tesis, (5.12.2006)
- 3.8. S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, *Characterization of laser-ablation plasmas*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, (1999), R131–R172
- 3.9. A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. B. Hurst, M. V. Buchanan, B. S. Luk'yanchuk, *Imaging of Vapor Plumes Produced by Matrix Assisted Laser Desorption: A Plume Sharpening Effect*, Physical Review Letters, **83** (2), (1999) 444-447
- 3.10. S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, A. C. Gaeris, *Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases*, Journal of Applied Physics, **93**(5), (2003) 2380-2388
- 3.11. Yaroslava G. Yingling, Barbara J. Garrison, *Photochemical induced effects in material ejection in laser ablation*, Chemical Physics Letters, **364** (2002) 237–243
- 3.12. R.D. Schaeffer, *A Closer Look at Laser Ablation*, Laser Focus World **37** (6), (2001), 217-219.
- 3.13. Michael I. Zeifman, Barbara J. Garrison, Leonid V. Zhigilei, *Multiscale simulation of laser ablation of organic solids: evolution of the plume*, Applied Surface Science **197–198** (2002) 27–34
- 3.14. J.C. Miller, R.F. Haglund, Jr., (Eds.), *Laser Ablation and Desorption*, Academic Press, (1998)
- 3.15. N. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, (1981)

- 3.16. J. Neamtu, I. N. Mihailescu, Carmen Ristoscu, J. Hermann, “*Theoretical Modelling of Phenomena in the Pulsed-Laser Deposition Process: Application to Ti Targets Ablation in Low-Pressure N₂*”, Journal of Applied Physics **86**(11), (1999), 6096-6106
- 3.17. B. Toftmann, J. Schou, T. N. Hansen, J. G. Lunney, *Angular Distribution of Electron Temperature and Density in a Laser-Ablation Plume*, Physical Review Letters, **84**, (17), (2000)
- 3.18. Leonid V. Zhigilei and Barbara J. Garrison, *Velocity distributions of molecules ejected in laser ablation*, Appl. Phys. Lett. **71** (4), (1997)
- 3.19. Barbara J. Garrison, Tatiana E. Itina, Leonid V. Zhigilei, *Limit of overheating and the threshold behavior in laser ablation*, Physical Review E **68**, 041501, (2003)
- 3.20. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter-Vehn, S. I. Anisimov, *Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation*, Physical Review Letters, **81** (1), (1998)
- 3.21. T.E. Itina, J. Hermann, Ph. Delaporte, M. Sentis, *Modeling of metal ablation induced by ultrashort laser pulses*, Thin Solid Films, **453–454**, (2004), 513–517
- 3.22. L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, *Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: dependence on the initial temperature and pulse duration*, Appl. Phys. A **69** [Suppl.], S75–S80, (1999)
- 3.23. Leonid V. Zhigilei, Barbara J. Garrison, *Computer simulation study of damage and ablation of submicron particles from short-pulse laser irradiation*, Applied Surface Science **127–129**, (1998), 142–150
- 3.24. Michael I. Zeifman, Barbara J. Garrison, Leonid V. Zhigilei, *Combined molecular dynamics–direct simulation Monte Carlo computational study of laser ablation plume evolution*, Journal of Applied Physics **92**, (4), (2002)
- 3.25. Leonid V. Zhigilei, Prasad B. S. Kodali, and Barbara J. Garrison, *Molecular Dynamics Model for Laser Ablation and Desorption of Organic Solids*, J. Phys. Chem. B, **101**, (1997) 2028–2037
- 3.26. E.G. Gamaly, A.V. Rode, V.T. Tikhonchuk, B. Luther-Davies, *Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers*, Applied Surface Science, **197–198**, (2002), 699–704
- 3.27. Yaroslava G. Yingling, Leonid V. Zhigilei, Barbara J. Garrison, *The role of the photochemical fragmentation in laser ablation: a molecular dynamics study*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **145**, (2001) 173–181
- 3.28. I.N. Mihailescu, E. Gyorgy, *Pulsed Laser Deposition: An Overview*, in: *International Trends in Optics and Photonics*, T. Asakura (Ed.), Springer, Heidelberg, (1999)
- 3.29. D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, 3rd edition, (2000)

- 3.30. G. Socol, Yu. Gnatyuk, N. Stefan, N. Smirnova, C. Sutan, V. Malinovski, A. Stanculescu, O. Korduban, I. N. Mihailescu, *Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films in N₂, O₂ and CH₄*, submitted to Thin Solid Films, EMRS-H (June, 2009)
- 3.31. M. Popescu, F. Sava, S. Georgescu, L.Gheorghe, I.N. Mihailescu, R. Cristescu, G. Socol, H. Bradaczek, *Thin films of langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) prepared by Pulsed Laser Deposition*”, J. Optoelectron.Adv. Mater. **4**(3), (2002), 813-818
- 3.32. R. Cristescu, G. Socol, I.N. Mihailescu, M. Popescu, F. Sava, E. Ion, C.O. Morosanu, I. Stamatin, *New results in pulsed laser deposition of 4 poly-methyl-methacrylate thin films*, Applied Surface Science, **208-209**, (2003), 645
- 3.33. M. Popescu , F. Sava, A. Löricz, I. N. Mihailescu, G. Socol, E. Axente, I. Kaban, W. Hoyer, *Amorphous Thin Films based on Paraffin Doped Chalcogenides, Prepared by Pulsed Laser Deposition*, J. Optoel. Adv. Materials **6**, (2004), 163-167
- 3.34. M. Popescu, F. Sava, A. Lorinczi, R. Savastru, D. Savastru, R. Radvan,I. N. Mihilescu, G. Socol, *Optical recording in sulfur-selenium layers*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **6**(3), (2004), 883 – 886
- 3.35. N. E. Stankova, S. H. Tonchev, E. Gyorgy, G. Socol, I. Mihailescu, *Pulsed laser deposition of LiNbO₃ thin films from Li-rich targets*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. **6**, No. 4, (2004), 1345 – 1348
- 3.36. C. Ristescu, C. Ducu, G. Socol, F. Craciunoiu, A. Beldiceanu, I. N. Mihailescu, *Structural and optical characterizations of AlN films grown by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science, **248**(1-4), (2005), 411-415
- 3.37. M. Branescu, V. S. Teodorescu, G. Socol, I. Balasz, C. Ducu, J. Jaklovszky, *Experiments on pulsed laser deposition and characterization of epitaxially in-situ grown YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **7**(2), (2005), 967 – 972
- 3.38. M. Popescu, F. Sava, A. Lorinczi, M. Stegarescu, S. Georgescu, I. N. Mihailescu, G. Socol, D. Stanoi, L. Daroczi, A. Kokenyesi, M. Leonovici, D. Wagner, *Preparation and properties of langasite and YAG amorphous films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. **7**, No. 2, (2005), 963 – 966
- 3.39. E. György, G. Socol, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, *Structural and optical characterization of WO₃ thin films for gas sensor applications*, Journal of Applied Physics **97**, (093527-1 (2005) 4
- 3.40. E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, *Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications*, Applied Surface Science, **247**, (2005), 429-433

- 3.41. L. Tortet, F. Guinneton, O. Monnereau, D. Stanoi, G. Socol, I. N. Mihailescu, T. Zhang, C. Grigorescu, *Optimization of Cr₈O₂₁ targets for Pulsed Laser Deposition*, Cryst. Res. Technol. **40**, No. 12, (2005), 1124 – 1127
- 3.42. D. Stanoi, G. Socol, C. Grigorescu, F. Guinneton, O. Monnereau, L. Tortet, T. Zhang,, I. N. Mihailescu, *Chromium oxides thin films prepared and coated in situ with gold by pulsed laser deposition*, Materials Science & Engineering B, **118**(1-3), (2005). 74-78
- 3.43. F. Guinneton, O. Monnereau, L. Argeme, D. Stanoi, G. Socol, I.N. Mihailescu, T. Zhang, C. Grigorescu, H.J. Trodah, L. Tortet, *PLD thin films obtained from CrO₃ and Cr₈O₂₁ targets*, Applied Surface Science **247**, (2005), 139–144
- 3.44. T. Mazingue, L. Escoubas, L. Spalluto, F. Flory, G. Socol, C. Ristoscu, E. Axente, S. Grigorescu, I. N. Mihailescu, N. A. Vainos, *Nanostructured ZnO coatings grown by pulsed laser deposition for optical gas sensing of butane*, Journal of Applied Physics, **98**(7), 074312, (2005)
- 3.45. S. Bakalova, S. Simeonov, E. Kafedjiijska, A.Szekeres, S. Grigorescu, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu,*Electrical properties of MIS capacitors with AlN films synthesized by pulsed laser deposition*, Plasma Processes and Polymers, **3**, (2006), 205–208
- 3.46. C. Ghica, C. Ristoscu, G. Socol, D. Brodoceanu, L. C. Nistor, I. N. Mihailescu, A. Klini, C. Fotakis, *Growth and characterization of β-SiC films obtained by multipulse fs laser ablation*, Applied Surface Science **252**, (2006), 4857–4862
- 3.47. C. Ristoscu, G. Socol, C. Ghica, I. N. Mihailescu, D. Gray, A. Klini, A. Manousaki, D. Anglos, C. Fotakis, *Fs pulse shaping for phase and morphology control in PLD: synthesis of cubic SiC*, Applied Surface Science **252**, (2006), 4672–4677
- 3.48. Maria Branescu , A. Vailionis, I. Ward, J. Huh, G. Socol, *In situ grown epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films by pulsed laser deposition under reduced oxygen pressure during cool-down time*, Applied Surface Science, **252** (13) (2006), 4573-4577
- 3.49. E. Gyorgy, P. Torricelli, G. Socol, M. Iliescu, I. Mayer, I. N. Mihailescu, A. Bigi, J. Werckman, *Biocompatible Mn²⁺-doped carbonated hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition*, J. Biomed. Mater. Res. A, **71A**, (2004), 353-358.
- 3.50. G. Socol, P. Torricelli, B. Bracci, M. Iliescu, F. Miroiu, A. Bigi, J. Werckmann, I. N. Mihailescu, *Biocompatible nanocrystalline octacalcium phosphate thin films obtained by pulsed laser deposition*, Biomaterials, **25**(13), (2004), 2539-2545
- 3.51. 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

- 3.52. F. Sava, A. Lőrinczi, M. Popescu, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihăilescu, M. Nistor, *Amorphous SnSe₂ films*”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **8** (4), (2006) 1367-1371
- 3.53. C. Tazlaoanu, L. Ion, G. Socol, M. Socol, I. N. Mihailescu, F. Stanculescu, I. Enculescu, F. Ionescu, L. Magherușan, S. Antohe, *Photosensitization of ZnO nanostructured thin films with organic dyes*”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **9**(5), (2007),1342 - 1346
- 3.54. Monica Iliescu, V. Nelea, J. Werckmann, G. Socol, I.N. Mihailescu, I. Mayer, F. Cuisinier, *Morphological and structural characterisation of osseointegrable Mn²⁺ and CO₃²⁻ doped hydroxylapatite thin films*”, Materials Science and Engineering C, **27** (1), (2007) 105-109
- 3.55. G. Socol, E. Axente, C. Ristoscu, F. Sima, A. Popescu, **N. Stefan**, L. Escoubas, J. Ferreira, A. Szekeres, S. Bakalova, “*Enhanced gas sensing of Au nanocluster-doped or -coated zinc oxide thin films*”, Journal of Applied Physics, **102**, 083103 (2007)
- 3.56. D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, M. Miroiu, and V. Craciun, *Characteristics of ZnInO Thin Films Grown by Combinatorial Pulsed Laser Deposition*, submitted to Thin Solid Films, EMRS-H (June, 2009)
- 3.57. D. Craciun, G. Socol, **N. Stefan**, G. Dorcioman, G. Bourne, and V. Craciun, *Characterization of ZrCN and ZrTiCN thin films grown by pulsed laser deposition*, submitted to Journal of Optoelectronics and Advanced Materials EMRS-Q (June, 2009)
- 3.58. M. A. Martinez, et al. *Chemical changes of ITO/p and ZnO/p interfaces as a function of deposition parameters*. Surface & Coatings Technology, **110**, (1998) 68-72
- 3.59. Stauber, R.E., Perkins, J.D., Parilla, P.A., Ginley, D.S., *Thin film growth of transparent p-type CuAlO₂*. Electrochemical and Solid-State Letters, **2**, (1999). 654-656
- 3.60. H. Koinuma, I. Takeuchi, *Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials*, Nat. Mater. **3** (7), (2004) 429-438
- 3.61. M. Lebl, *Parallel personal comments on "classical" papers in combinatorial chemistry*, Journal of Combinatorial Chemistry, **1**, 12028 (1999)3-24.
- 3.62. X. -D. Xiang, Xiaodong Sun, Gabriel Briceño, Yulin Lou, Kai-An Wang, Hauyee Chang, William G. Wallace-Freedman, Sung-Wei Chen, and Peter G. Schultz, *A Combinatorial Approach to Materials Discovery*, Science: Vol. **268**, 5218, (1995) 1738 – 1740
- 3.63. Gabriel Briceño, Hauyee Chang, Xiaodong Sun, Peter G. Schultz , X. -D. Xiang, “*A Class of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered With Combinatorial Synthesis*”, Science, **270**, (5234), (1995), 273-275

- 3.64. Earl Danielson, Martin Devenney, Daniel M. Giaquinta, Josh H. Golden, Robert C. Haushalter, Eric W. McFarland, Damodara M. Poojary, Casper M. Reaves, W. Henry Weinberg, [†]Xin Di Wu, *A Rare-Earth Phosphor Containing One-Dimensional Chains Identified Through Combinatorial Methods*, Science. U.S.A. Association for the Advancement of Science, **279** (5253), (1998), 837-839
- 3.65. M. Yamamoto, S Sato, H Hemi, K Hasino, T Kaisho, H Sanjo, O Takeuchi, M Sugiyama, M Obake, K Takeda, S Akira *Role of adaptor TRIF in MyD88-independent tool-like receptor signaling pathway*. Science **301** (2003) 640-643
- 3.66. R. Swanepoel, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, Journal of Physics E: Scientific Instruments **16** (12), (1983), 1214-1222
- 3.67. C. Ristoscu, 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
- 3.68. V. Craciun, J. Woo, D. Craciun, R.K. Singh, *Epitaxial ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*, Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 4615-4618
- 3.69. J. E. Krzanowski, J. Wormwood, *Microstructure and mechanical properties of Mo–Si–C and Zr–Si–C thin films: Compositional routes for film densification and hardness enhancement*, Surf. Coat. Technol. **201** (2006) 2942-2952
- 3.70. J. Woo, G. Bourne, V. Craciun, D. Craciun, R.K. Singh, *Mecanical properties of ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*, J.Optolectr. Adv. Mater. **8**, (2006) 20-23
- 3.71 N. I. Baklanova, T. M. Zima, A. T. Titov, N. V. Isaeva, D. V. Grashchenkov, S. S. Solntsev, *Protective coatings for carbon fibers*, Inorganic Mat. **42** (7) (2006) 744-749
- 3.72. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J. Mater. Res. **47** (1992) 1564-1583.
- 3.73. H. Meixner and U. Lampe, *Metal oxide sensors*, Sensors and Actuators B, **33**, (1996), 198-202
- 3.74. C. Zimmermann, D. Rebiere, C. Dejous, J. Pistre, E. Chastaing, R. Planade, *A Love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds*, Sensors and Actuators B, **76**, (1-3), (2001), 86-94.
- 3.75. Archenault, H. Gagnaire, J. P. Goure, N. Jaffrezic-Renault, *Simple intrinsic optical-fiber chemical sensor*, Sensors and Actuators B, **8** (1992), 161-166.
- 3.76. P. K. Tien, "Light Waves In Thin Films and Integrated Optics, Applied Optics, **10** (1971) 12-30

- 3.77. J. C. Pivin, G. Socol, I. Mihailescu, P. Berthet, F. Singh, M.K. Patel, L. Vincent, *Structure and magnetic properties of ZnO films doped with Co, Ni or Mn synthesized by pulsed laser deposition under low and high oxygen partial pressures*, Thin Solid Films **517** (2008) 916–922
- 3.78. S. M. Metev, V. P. Veiko, *Laser-Asisted Microtechnology*, New York, Springer Verlang, Springer series in materials science, v.**19**, ISBN 0387539255 (1994) 238 p
- 3.79. V. Kuncser, G. Scinteie, P. Palade, I. Mustata, C. P. Lungu, **N. Stefan**, H. Chiriac, R. Vladoiu, G. Filoti, *Spin configurations and interfacial diffusion in exchange bias and spin valve systems with Ir-Mn antiferromagnetic pinning layers*, Hyperphine interactions, **191** (2009) 135-141
- 3.80. V Kuncser, W.Keune, U von Hörsten, G.Schinteie, **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)

Capitolul 4. REZULTATE SI DISCUTII

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

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

Dupa depunere, probele uniforme si netede [4.1] au fost mai intai supuse investigatiilor structurale, TEM/SAED si XRD si apoi morfologice, AFM/SEM.

Prin investigatiile TEM (Fig. 4.1.1) am identificat prezenta fazei ZnO(200) in structurile depuse. Aceasta este confirmata si de valorile determinate prin SAED ale distantei dintre planele reticulare, situate in domeniul 0,263 – 0,269 nm, valori foarte apropiate celor teoretice de 0,26049 nm.

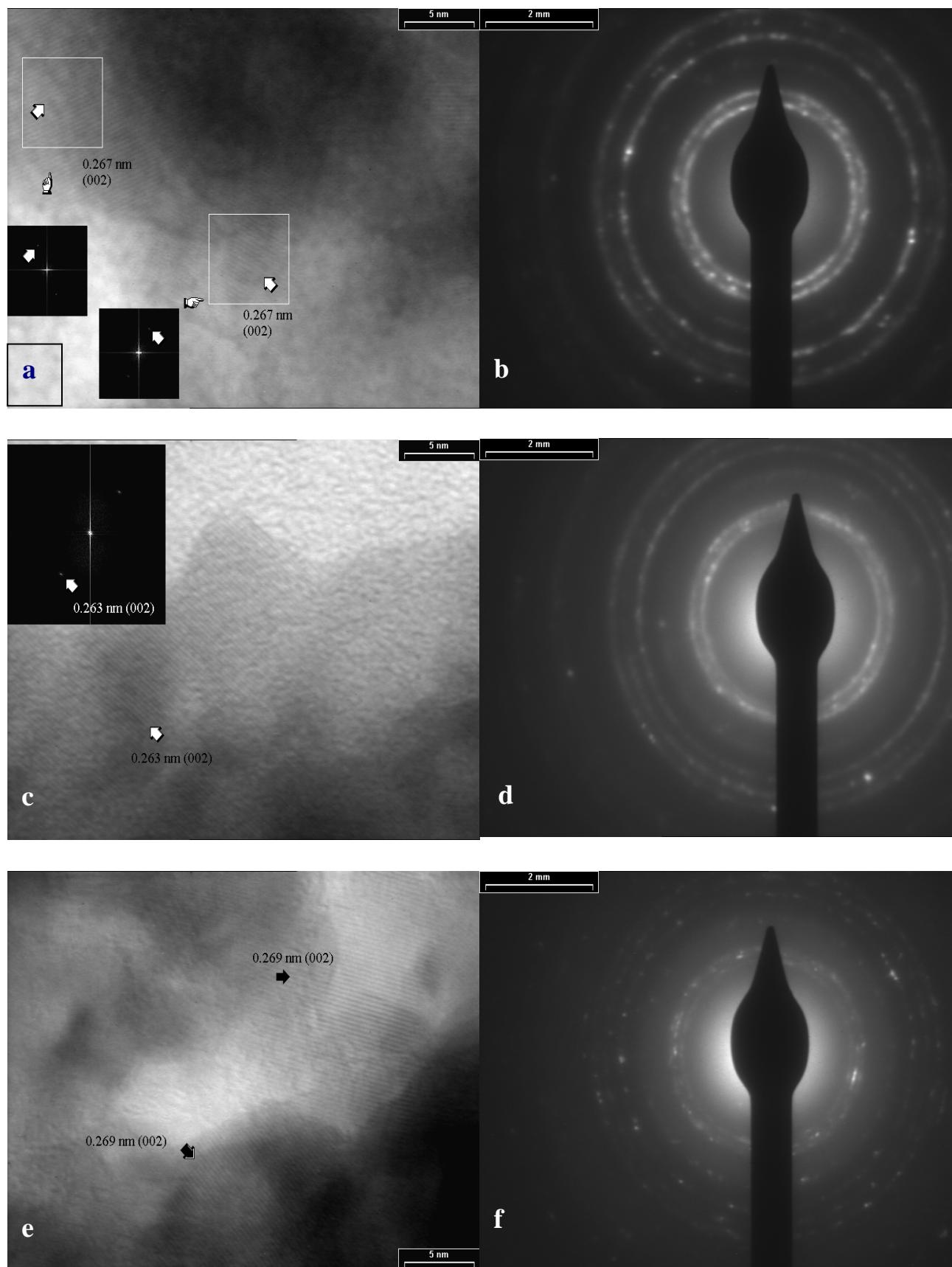


Fig. 4.1.1 Micrografiile TEM (FFT) si difractogrammele SAED corespunzatoare filmelor de ZnO simple (a, b); ZnO acoperite cu clusteri de Au (c, d); si respectiv ZnO dopate cu Au (e, f) obtinute prin PLD la 13 Pa O₂ si 150°C pe SiO₂ (001)

In plus, au fost efectuate si masuratori ale dimensiunilor cristalitelor din film. Distributia cristalitelor in raport cu marimea lor este reprezentata in Fig. 4.1.2. Marimea medie a cristalitelor de ZnO este de $\sim 7\text{nm}$.

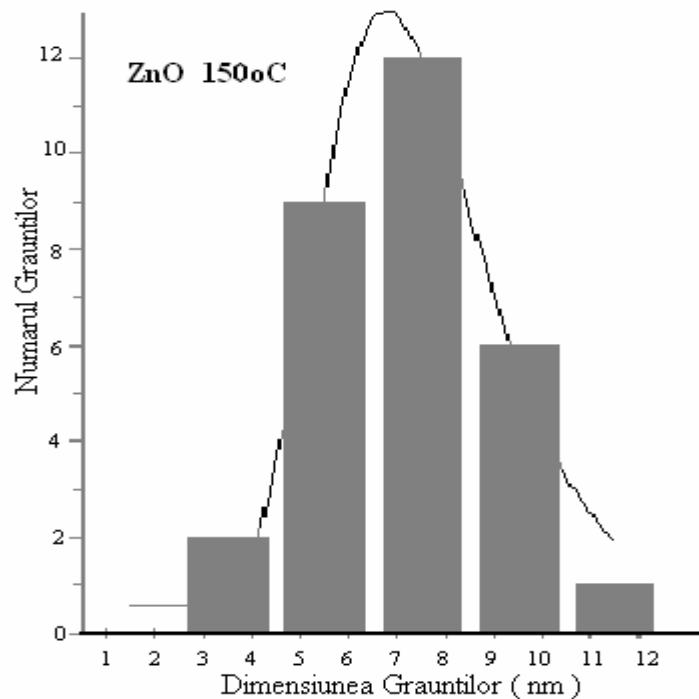


Fig. 4.1.2 Histograma distributiei dupa dimensiuni a cristalitelor pentru o structura simpla de ZnO obtinuta prin PLD in 13 Pa O₂ pe un substrat de SiO₂(001) la 150°C

Stoichiometria si starea cristalina a depunerilor de ZnO au fost investigate prin analize de difractie de raze X, in urma carora s-a observat ca depunerile realizate la temperatura camerei si la o presiunea de oxigen de 13 Pa sunt policristaline (Fig 4.1.3).

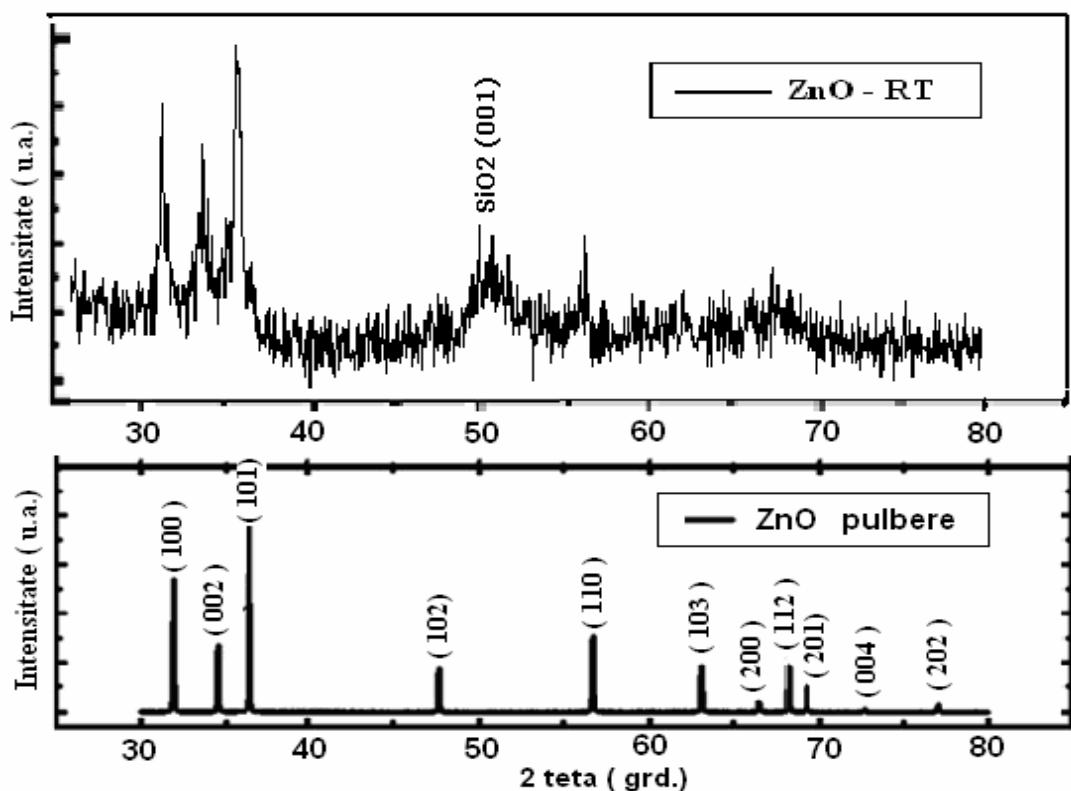


Fig. 4.1.3 Difractograma de raze X tipica a filmului de ZnO simplu depus la RT si 13 Pa O₂ pe SiO₂(001) [4.2] (JCPDS 36-1451)

Pentru depunerile realizate la temperatura de 150 °C si aceeasi presiune de 13 Pa oxigen, difractograma din Fig. 4.1.4 contine, pe langa cele doua linii principale

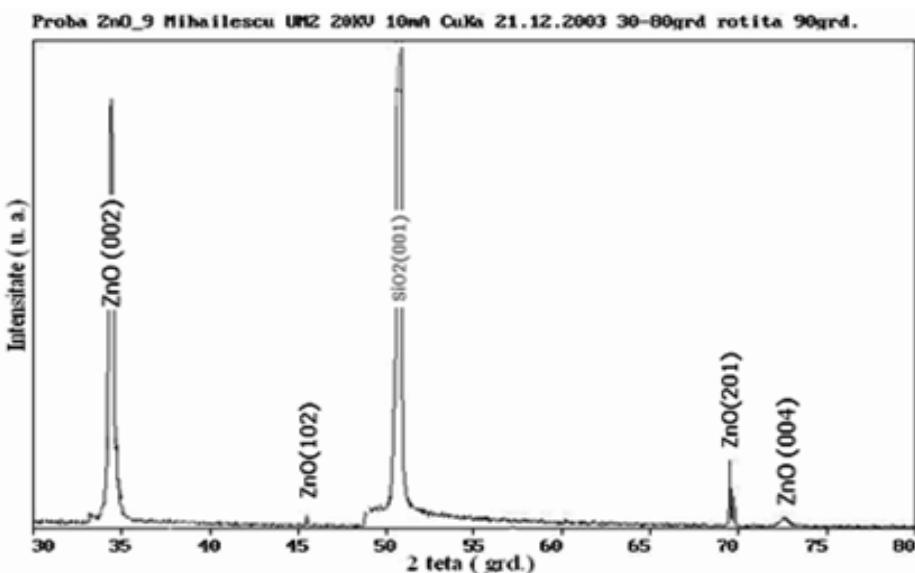


Fig. 4.1.4 Difractograma de raze X a filmului de ZnO depus la 150 °C si presiunea de 13 Pa in O₂ pe SiO₂(001)

de la $34,4^{\circ}$ si $72,3^{\circ}$ (atribuite reflexiilor pe planele (002) si (004) ale ZnO hexagonal (JCPDS 36-1451)), inca doua linii mai mici la $47,6^{\circ}$ si $69,2^{\circ}$ atribuite planelor de reflexie (102) si (201) ale ZnO.

In cazul depunerilor realizate la o temperatura a substratului de peste 300°C , straturile de ZnO sunt texturate, orientate dupa axa c, asa cum arata si liniile de la $34,4^{\circ}$ si $72,3^{\circ}$ atribuite reflexiilor planelor (002) si (004) din difractogramele din Fig. 4.1.5 a si b. Linia de la $50,74^{\circ}$ apartine substratului de SiO₂ (001).

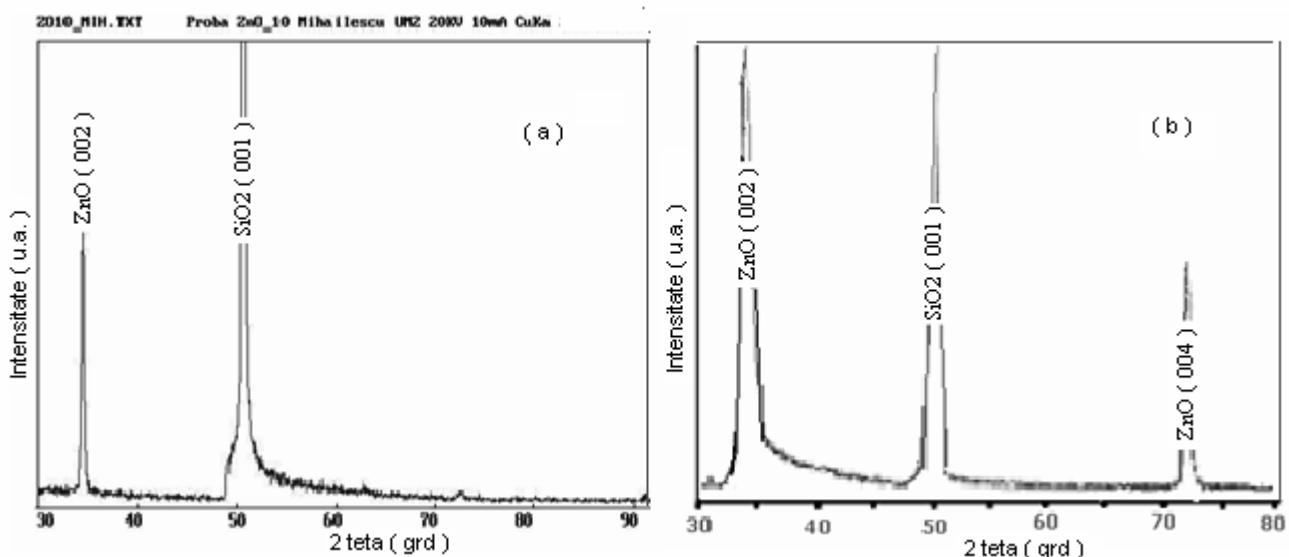


Fig. 4.1.5 Difractogramele de raze X ale probelor de ZnO depuse la (a) 350°C si (b) 500°C la presiunea de 13 Pa O₂ pe SiO₂(001)

Toate rezultatele mentionate au fost confirmate si prin studii XRD realizate ulterior pe probele optimizate (Fig. 4.1.6). Maximele de difractie atribuite fazei ZnO(002), vizibile in spectre la $34,53^{\circ}$, reprezinta o dovada a cristalinitatii si stoichiometriei nanostructurilor obtinute [4.2] (JCPDS 36-1451) . Maximul de la $50,74^{\circ}$ corespunde substratului de SiO₂(001), iar cel de la 23° apartine fazei cubice (331 si 422) a clusterilor de Au [4.3] (JCPDS 04-0784).

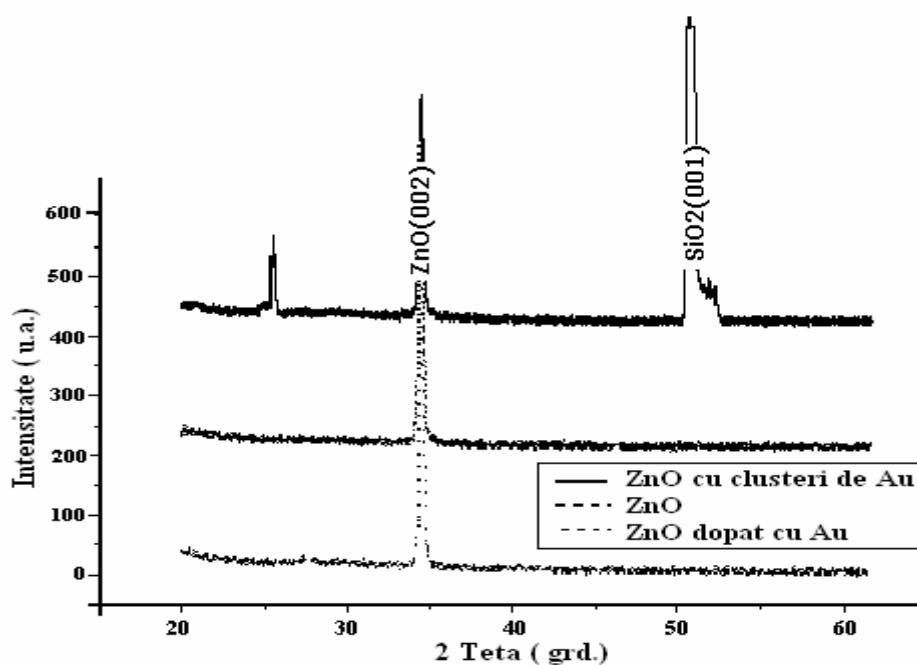


Fig. 4.1.6. Spectrele XRD ale probelor de ZnO pure, dopate cu Au si respectiv clustrerizate cu Au, obtinute prin PLD la 150°C la 10 Pa in O_2 pe $\text{SiO}_2(001)$

Una dintre cerintele 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 o arie activa suficient de mare. S-a observat ca rugozitatea acoperirilor variaza cu temperatura de depunere. Imaginele, pe care le-am obtinut in urma analizei de microscopie AFM (Fig. 4.1.7, 4.1.8 si 4.1.9), arata ca rugozitatea straturilor creste cu scaderea temperaturii substratului pe durata depunerii. Acest lucru ne-a indreptatit sa alegem temperaturi reduse pentru a obtine filme cu o buna rugozitate si o arie crescuta a suprafetei active necesare extinderii interfetei gaz-mediu activ.

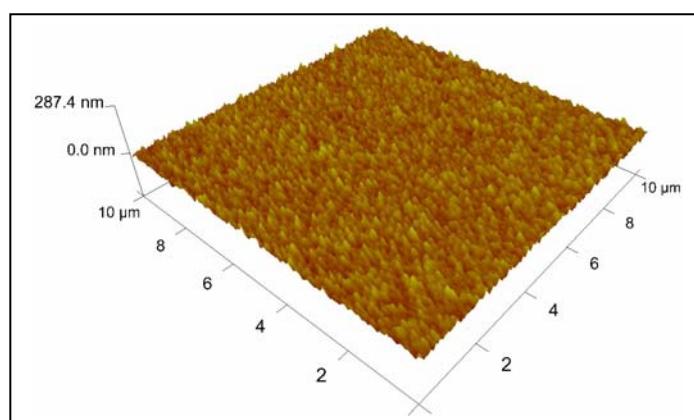


Fig. 4.1.7 Imaginea AFM si rugozitatea (valori maxime) probei de ZnO depuse pe $\text{SiO}_2(001)$ la RT si 10 Pa O_2

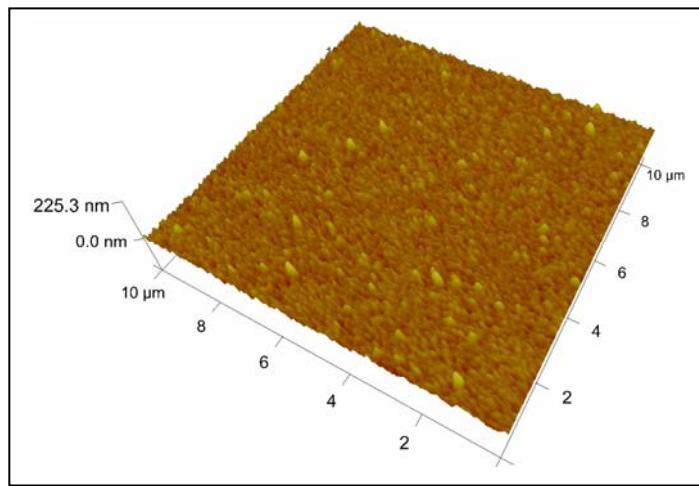


Fig. 4.1.8 Imaginea AFM si rugozitatea (valori maxime) probei de ZnO depuse pe SiO₂ (001) la 150 °C si 10 Pa O₂

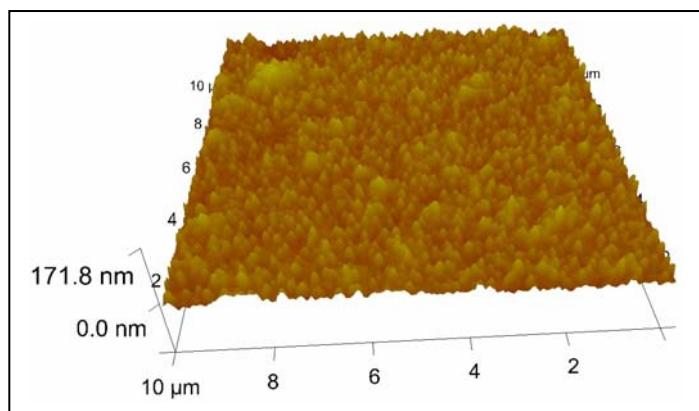


Fig. 4.1.9 Imaginea AFM si rugozitatea (valori maxime) probei de ZnO depuse pe SiO₂ (001) la 350 °C si 10 Pa O₂.

Rezultatele investigatiilor SEM si AFM. Straturile subtiri din Fig 4.1.10 a si b sunt de buna calitate si relativ uniforme, sunt netede si prezinta o densitate redusa de picaturi. Acest fapt este datorat conditiilor optimizate 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 ablarea de fiecare data de pe o suprafata neteda, relaxata termic si proaspata expusa fasciculului incident.

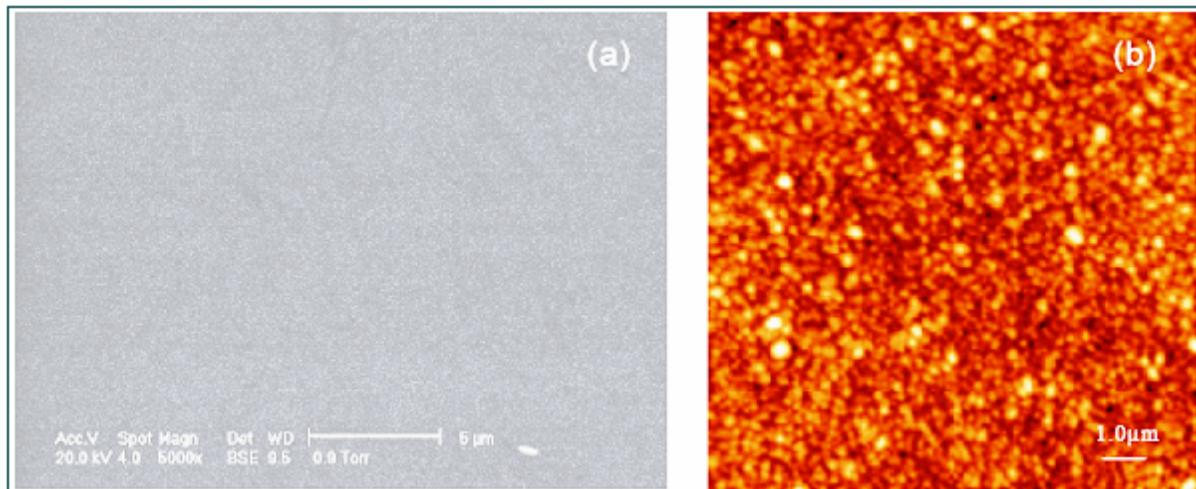


Fig. 4.1.10 Imagine tipica SEM (a) si imaginea complementara AFM (b) a unei probe de ZnO simplu depusa pe SiO₂(001) la 150 °C si 13 Pa O₂

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.

Imaginile 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 variatia profilului corespunzator 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 inaltimei lor (compara c si d) se datoreaza umplerii interspatiilor si coalescentei lor, ceea ce ii aplatizeaza, crescandu-le corespunzator raportul de forma definit intre diametrul plan si inaltime. Acest proces conduce la reducerea rugozitatii (rms) suprafetei [4.4].

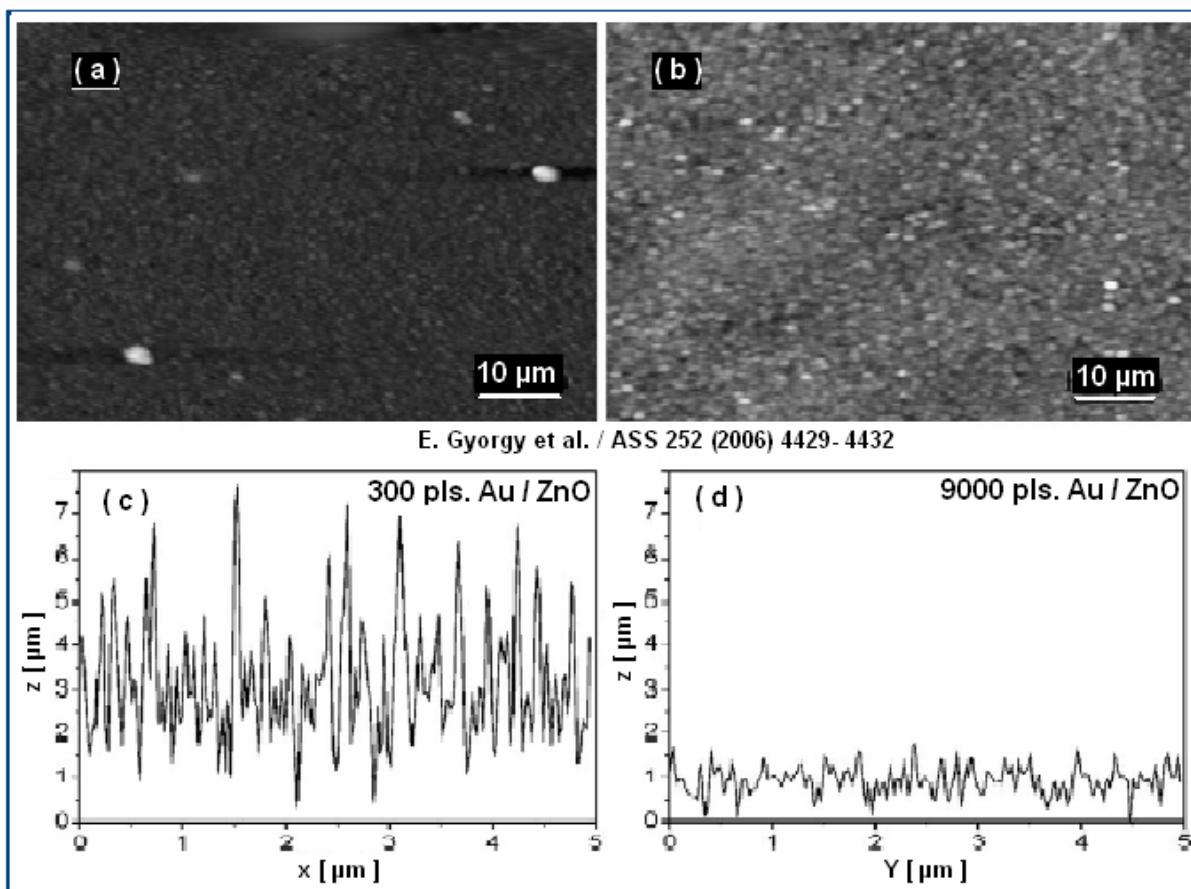


Fig. 4.1.11 Imaginele AFM si profilurile corespunzatoare ale filmelor de ZnO depuse la 200°C pe Si(001) din tinte de Zn în 20 Pa O₂ și clusterizate cu Au în vid cu (a) 300 pulsuri și respectiv (b) 9000 pulsuri incidente pe tinta de Au. [4.4]

In Fig. 4.1.12(I.) prezentam micrografia SEM a nanostructurii de ZnO clusterizat cu 9000 pulsuri de Au pentru a indica prezenta lor la suprafața structurii. Pot fi evidențiate și particulele sferice cu dimensiuni submicronice și cu densități de $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ specifice tehnicii PLD. In Fig. 4.1.12(II.) prezentam difractogramele nanostructurilor de Au / ZnO obținute cu 300 (curba a), 600 (curba b) și 9000 (curba c) de pulsuri laser incidente pe tinta de Au în vid [4.4].

Este prezent în toate cele trei curbe maximul principal al fazei hexagonale a ZnO (JCPDS 36-1451) de la 34,4° (002) și unul mult mai slab de la 36,2° (101), dovedind o puternică texturare a ZnO cu creștere pe direcția axei c verticale. Sunt puse în evidență și liniile fazei cubice a Au prin linia de la 38,2° atribuită planelor de reflexie (111) [4.3]. Intensitatea acestei linii crește proporțional cu numărul de pulsuri laser aplicat tintei de Au (compara maximele (111) pe curbele din Fig. 4.1.12 II.(b și c) [4.4]).

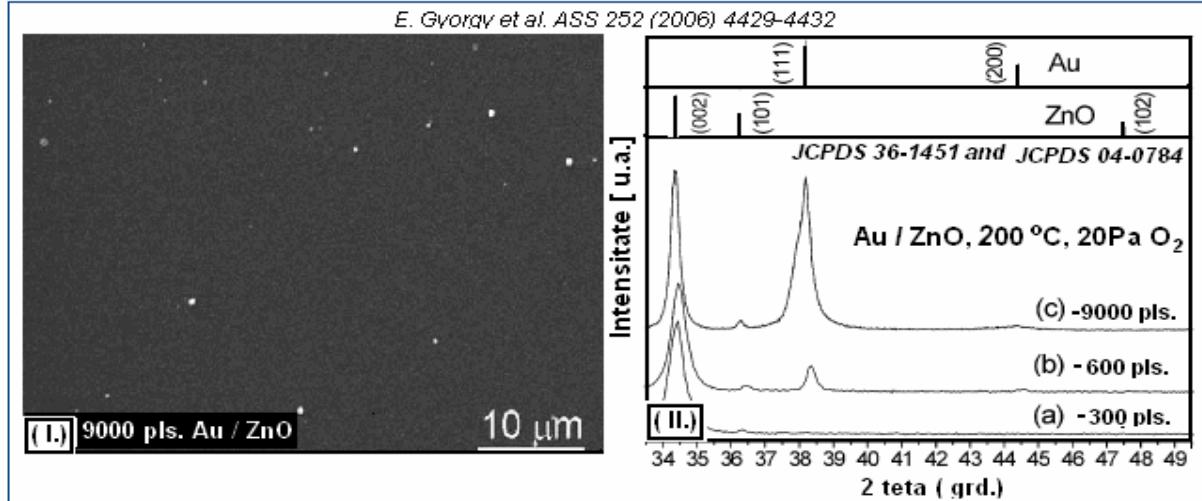


Fig. 4.1.12 (I.) Imaginea SEM a filmului de ZnO clusterizat cu 9000 pulsuri de Au depus la 200°C pe Si(001) din tinte de Zn în 20 Pa O₂ și (II.) Difractograma XRD pentru filmul de ZnO cu (a) 300 pulsuri, (b) 600 și (c) 9000 de pulsuri de Au. Sunt incluse liniile fazei hexagonale a ZnO [4.2] și ale fazei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

4.1. A2 Caracterizari optice

Spectrele de transmisie tipice pentru nanostructurile de ZnO sunt prezentate în Fig. 4.1.13, iar valorile corespunzătoare calculate ale indicelui de refracție, n, și ale coeficientului de extincție, k, sunt reprezentate în Fig. 4.1.14, în funcție de lungimea de undă din domeniul de investigație de 200 – 1400 nm. Grosimile structurilor, studiate în limitele aproximatiei Sellmeier, s-au situat în domeniul (337–463) ± 7 nm.

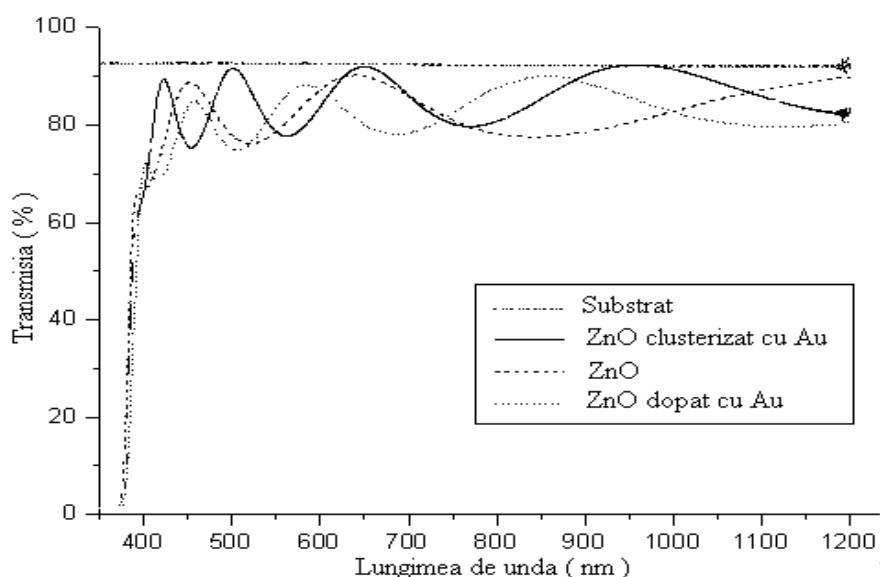


Fig. 4.1.13 Spectrele de transmisie ale acoperirilor de ZnO pure, dopate (0,5% wt) sau acoperite cu clusteri de Au, depuse prin PLD la 150 °C și 13 Pa O₂, pe SiO₂(001)

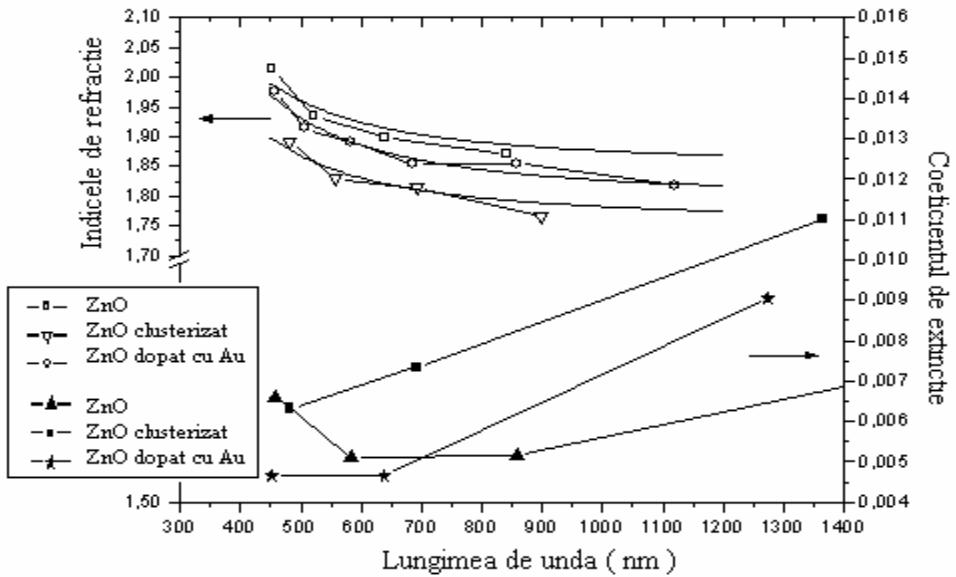


Fig. 4.1.14. Dispersia indicelui de refractie $n(\lambda)$ si al coeficientului de extincție $k(\lambda)$ al filmelor de ZnO obtinute prin PLD in 13 Pa O₂ pe SiO₂(001) la 150°C. Simbolurile reprezinta datele experimentale iar curbele pline - fitarile prin metoda de aproximare Sellmeier

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 filmului influenteaza 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 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. 4.1.13).

Calitatea de ghid optic a structurilor preparate de noi a fost evaluata din interrogarea prin interferometrie m-line, care 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 sectiune 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 variatiei unghiului de insertie si calitatii modurilor inregistrate pe probele de tip A, B si C investigate (in conditiile 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: TMn 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 redata in Fig. 4.1.15 iar valorile unghiurilor de insertie a modurilor TMn, precum si calitatea acestora, sunt prezentate in Tabelul 4.1.1

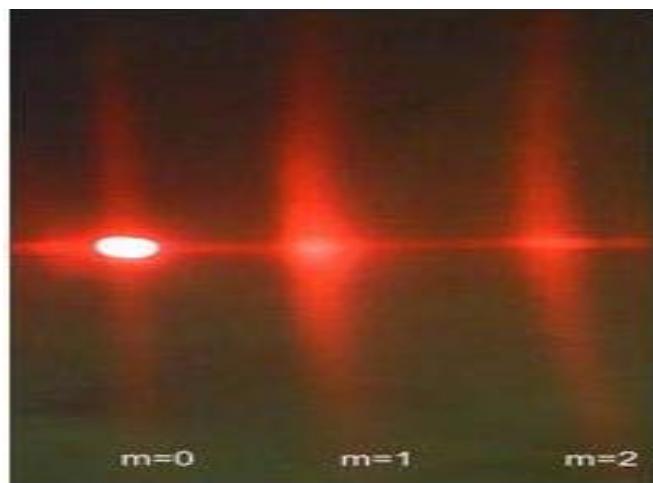


Fig. 4.1.15 Structura modurilor cuplate in proba B1 depusa prin PLD, avand calitatea de ghid de unda, prin utilizarea montajul m-line optic cu o singura prisma de cuplaj din TiO₂

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

Profilurile m-line tipice inregistrate pentru setul de probe A (A1, A2) si B (B1, B2) depuse in conditiile din Tabelul 3.1.1 prezentand caracteristicile unor ghiduri optice conform cu Tabelul. 4.1.1,inainte de actiunea gazelor, sunt redate in Fig. 4.1.16 si respectiv Fig. 4.1.17. Montajul m-line a fost astfel reglat incat maximul de variatie al amplitudinii semnalului fotodiodei, PD, sa poata fi eficient inregistrat atunci cand probele sunt testate prin expunere la butan.

Pentru a asigura o buna reproductibilitate a masuratorilor noastre, am repetat ciclurile de umplere /golire cu N₂ si respectiv amestec de N₂ + butan de cel putin 3 ori pentru fiecare tip de structura investigata, asa cum urmeaza din respectarea stricta a 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 prezenta gazului de concentratie prestabilita sunt proportionale cu deplasarea limitata a punctului central, pe panta maxima al liniei in intervalul coresponzator (Vmax - Vmin), dupa introducerea gazului, in raport cu pozitia sa anterioara (Fig. 4.1.16 si 4.1.17).

O nota importanta este aceea ca s-au inregistrat valori stabile pentru toate seturile de probe. Principlele observatii facute de noi se pot summariza dupa cum urmeaza:

- (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 nostru 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 variatia de numai 9% inregistrata de structura simpla depuse la RT (A1) in prezenta gazului N₂ + butan). In cazul probelor depuse la 350°C semnalul fotodiodei s-a dublat, crescand doar cu (18%) pentru proba clusterizata fata de cazul structurii simple (curbele B1 si B2 in Fig. 4.1.19).

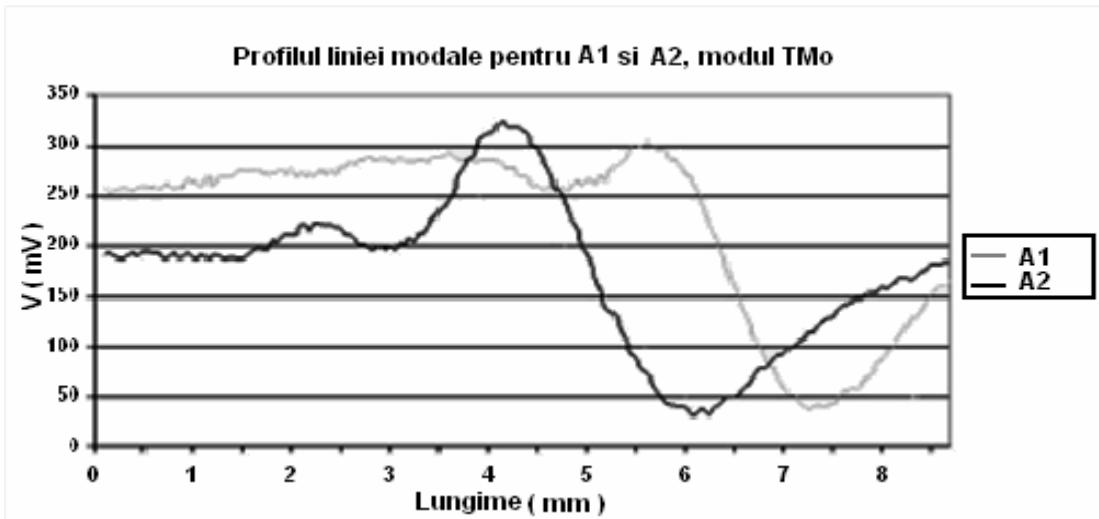


Fig. 4.1.16 Profilul m-line tipic al setului de probe A1 si A2.

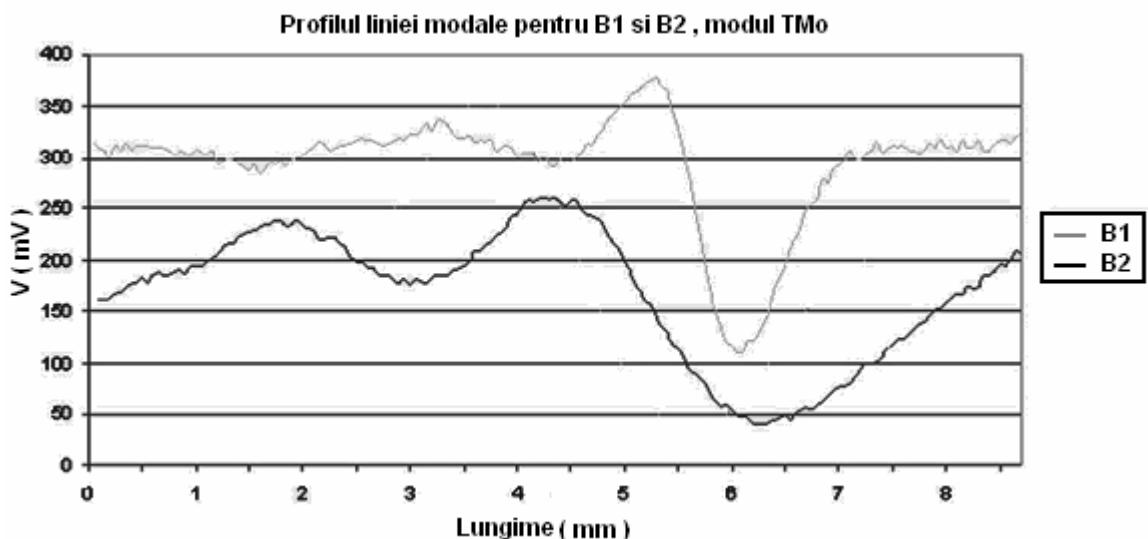


Fig. 4.1.17 Profilul m-line tipic al setului de probe B1 si B2.

Este important ca un strat sensibil sa prezinte proprietati optice inalte, ceea ce asigura o linie modala cu contrast foarte bun care faciliteaza astfel observarea variatiilor slabe ale indicelui de refractie. Sensibilitatea filmelor este determinata de valoarea deplasarii unghiulare a liniei modale, fiind mai putin important nivelul semnalului detectat.

In opinia noastră, imbunatatirea raspunsului optic pentru probele parțial acoperite cu Au se datoreaza nanoclusterilor de Au ce acopera straturile de ZnO. Dupa cum se stie, plasmonii de suprafata apar la interfata dintre doua medii cu constante dielectrice complexe opuse (ex. interfata metal - dielectric).

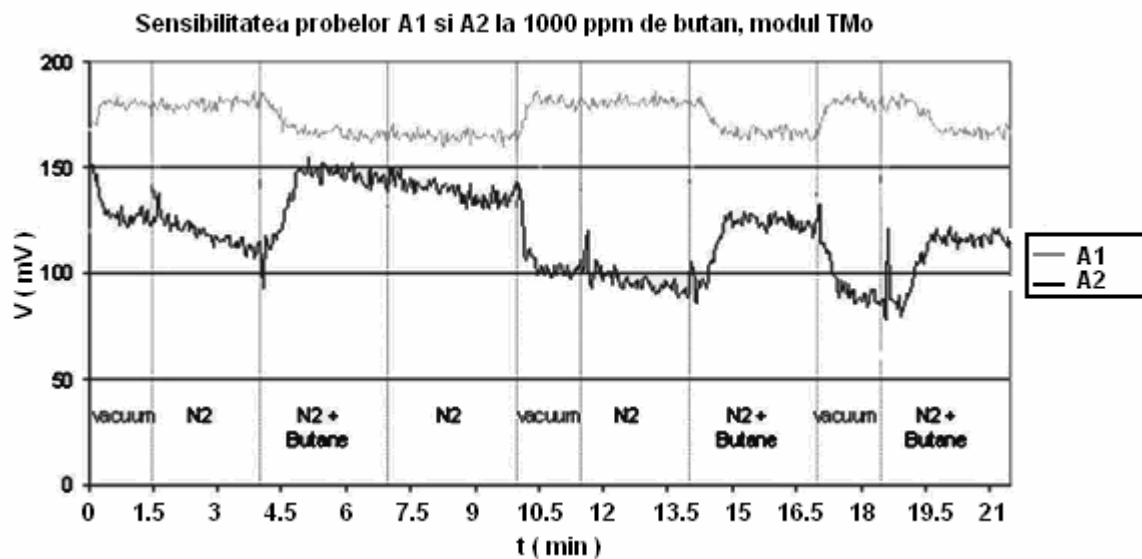


Fig. 4.1.18 Variatia semnalului electric datorata expunerii la 1000ppm de butan diluat in N₂ in cazul setului de probe depuse la RT (A1– ZnO simplu si A2– ZnO clusterizat)

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

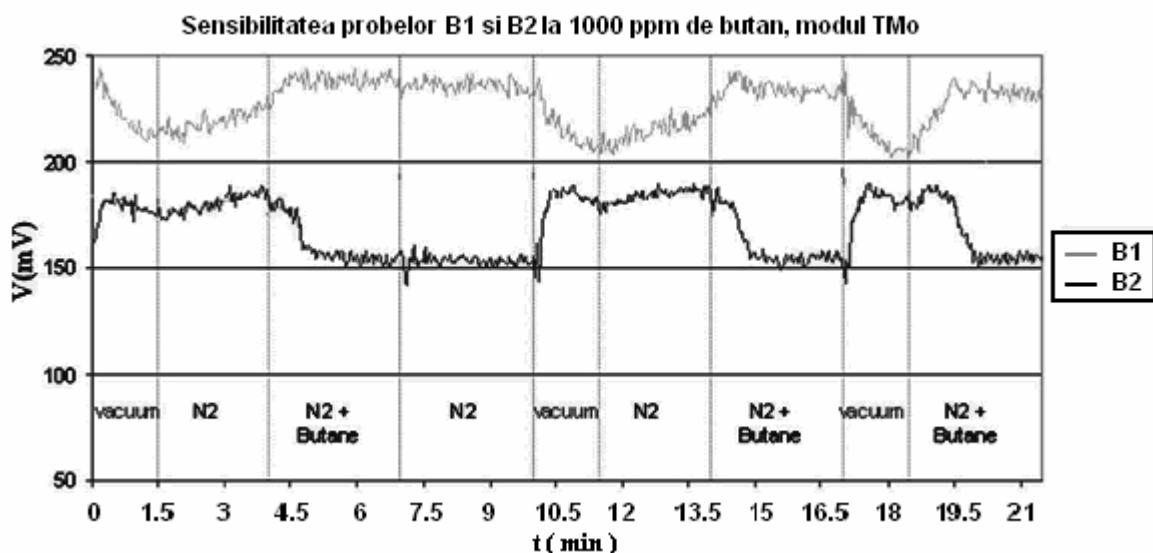


Fig. 4.1.19 Variatia semnalului electric datorata expunerii la 1000ppm de butan diluat in N₂ in cazul setului de probe depuse la 350°C (B1–ZnO simplu si B2–ZnO clusterizat)

Notam ca un mecanism similar, bazat pe urmarirea 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 variatia realizata de ZnO simplu la RT. Consideram ca cea mai mare variație care corespunde probelor acoperite cu clusteri de Au (se vor compara Fig. 4.1.20 cu 4.1.18 si 4.1.19) se datoreaza cel mai probabil particularitatilor cinetice de interactiune 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.

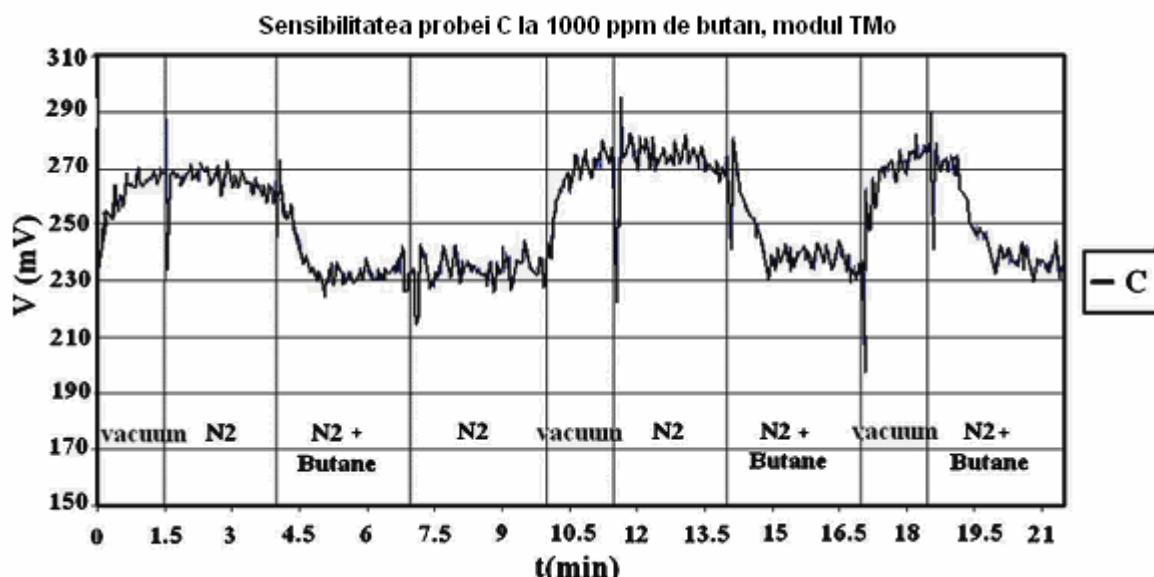


Fig. 4.1.20 Variatia semnalului electric datorat expunerii la 1000ppm de butan diluat in N₂ in cazul setului de probe de ZnO dopate cu 0.5% Au (set C)

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 intr-o 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]

Astfel s-au depus doua filme cu grosimi diferite ZnO 1000 la care s-au aplicat 1 000 de pulsuri si ZnO 10 000 la care s-au aplicat 10 000 de pulsuri. Fluenta laser a fost de 4,5 J/cm², distanta de separare tinta-colector de 5 cm, iar ca substrat s-au folosit lamele de sticla cu grosimea de 150 µm.

4.1.B2 Rezultatele XRR pentru calibrarea grosimii stratului activ

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

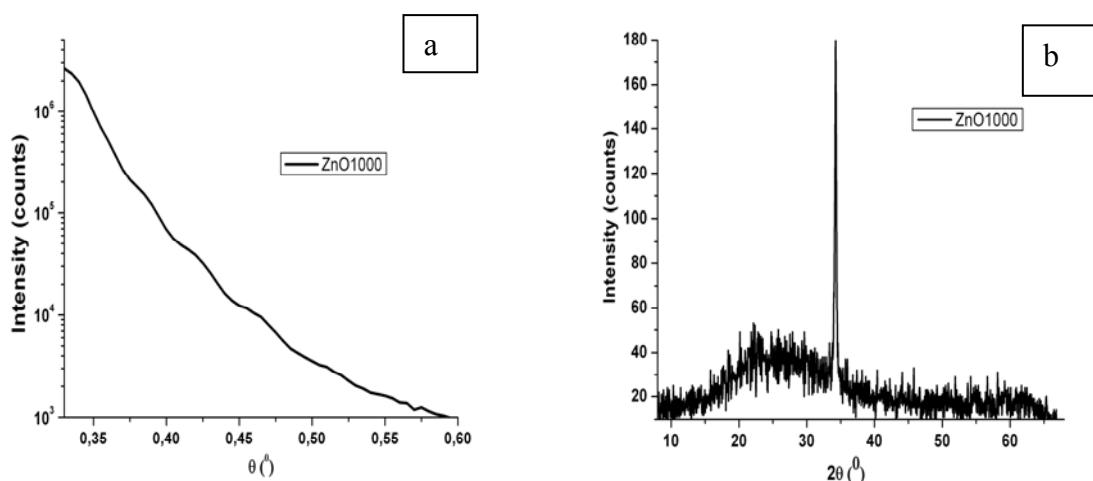


Fig. 4.1.19 Reflectrograma XRR (a) si difracțograma XRD (b) ale filmului ZnO 1000 depus la RT pe SiO₂

Grosimea calculata pentru proba ZnO 1000 depusa pe sticla a fost de 102 nm ceea ce corespunde unei rate de depunere de $\sim 1\text{\AA} / \text{puls}$. In cazul probei ZnO 10 000 rata de depunere s-a redus la jumatate, 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 2^0 datorita grosimii reduse a acoperirii ZnO. Se observa ca stratul de ZnO este stoichiometric si ca poseda un grad mare de cristalinitate, evidentandu-se un singur maxim foarte pronuntat la $34,4^0$, atribuit planului de reflexie (002) al ZnO hexagonal. In spectru este vizibila si banda larga centrata la 25^0 datorata substratului amorf de sticla.

4.1.B3 Masuratori optice ale straturilor de calibrare

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

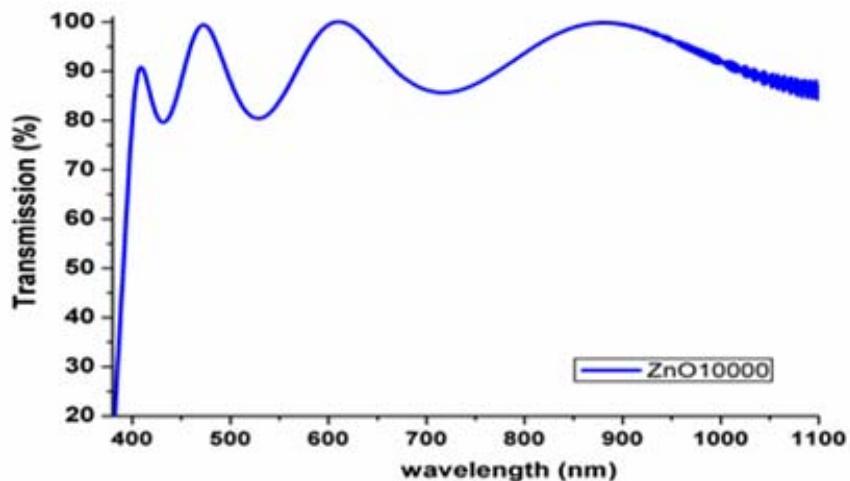


Fig. 4.1.20 Spectrul de transmisie al probei ZnO 10 000 depuse la RT in 13 Pa O₂

Dupa cum se poate observa din spectrul din Fig 4.1.20, proba prezinta o trasmisie foarte buna 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] s-a determinat grosimea optica din maximele si minimele spectrului de transmisie. S-a obtinut o valoare de 532 nm care corespunde unei rate de depunere de $\sim 0,5\text{\AA}/\text{puls}$. 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 în amplitudine și în fază sub acțiunea expunerii la gaze cu concentrații prestabilite de instalatia de testare: aer sintetic, metan (CH_4).

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

Protocolul de introducere a gazelor

Protocolul folosit la testarea cu CH_4 și vid este dat în Tabelul 4.1.2. În aceste teste s-au folosit gaze cu concentrații parțiale selectate. Pentru metan, CH_4 s-a pornit de la concentrația initială de 5000 ppm având ca purtator aerul de puritate 5,0.

Tabel 4.1.2. Protocol experimental de testare la CH_4 și 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, CH_4) introdus de instalatia automata monitorizata de computer cu o anumita concentratie si un debit prestabilite. Fiecare linie de gaz dintr-o secenta este precedata si respectiv urmata de o secenta de vidare cu duree 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 duretele corespunzatoare succedarii liniilor din secenta specifica fiecarui protocol.

In Fig. 4.1.21 se da variatia semnalului de faza prin expunerea la CH_4 . 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.

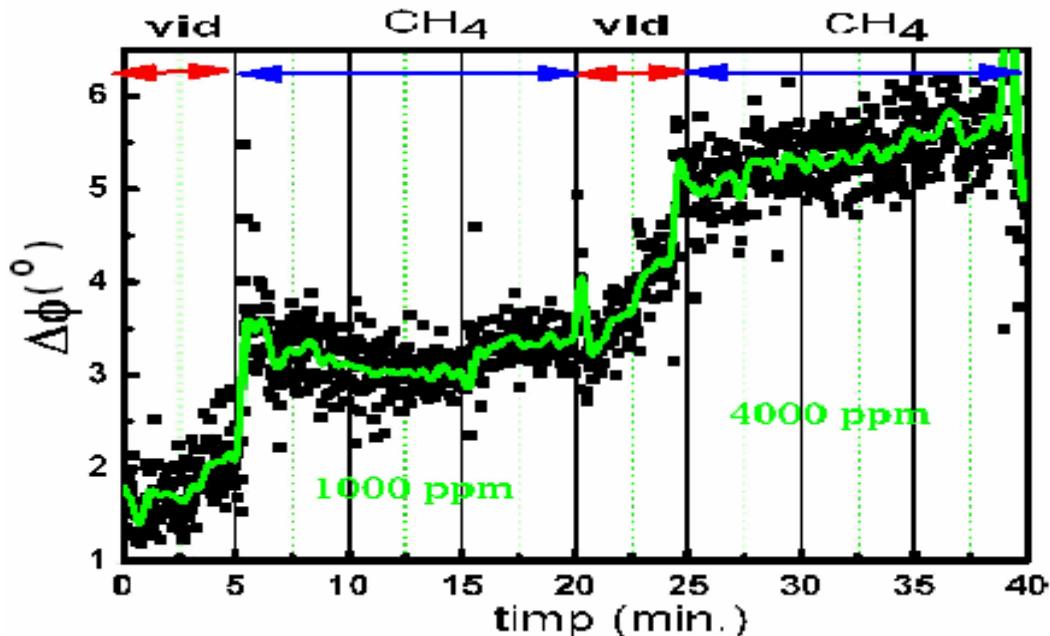


Fig. 4.1.21 Variatia de faza a semnalului sub actiunea expunerii la CH_4 conform protocolului experimental din tabelul 4.1.2.

Asa cum se observa din Fig. 4.1.21, senzorul a detectat prezenta gazului prin variatia de faza la care este cel mai sensibil. Semnalul variaza simtitor in prezenta gazului de interes, timpul de raspuns fiind de ordinul zecilor de secunde. Aceasta variatie depinde de concentratia gazului datorita cineticii de interactie la interfata gaz-suprafata activa.

La concentratii si/sau fluxuri reduse numarul de molecule de gaz captate pe unitatea de timp scade, astfel incat timpul de raspuns va fi mai lung. S-au putut detecta, cu senzorul M-Z, concentratii reduse de pana la 500 ppm CH_4 .

Graficul prezentat demonstreaza ca:

1. - semnalele pentru CH_4 sunt mai mici la concentratii reduse de gaz;
2. - sensibilitatea la metan CH_4 este de 500ppm;
3. - s-a observat o reversibilitate completa pentru concentratii reduse de CH_4 ;
4. - timpul de revenire a fost foarte lung dupa expunerea la CH_4 in concentratii ridicate;
5. - regenerarea suprafetei dupa expunere la concentratii ridicate de gaz se poate face prin vidare sau incalzire.

Aceste rezultate au fost publicate in lucrările:

C. Ristoscu, 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. Ristoscu, 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*”, Jurnal 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 difractie corespunzatoare fazei ZrC cubic (caracteristica retelelor B1 sau NaCl, cu parametrul de retea $a = 0,469$ nm [4.13]). Nicio alta faza nu a fost prezenta in difractograma de raze X a tintei.

Fig.4.2.1 prezinta si spectrele XRD achizitionate in geometria simetrica $\theta-2\theta$ pentru filmele de ZrC depuse in diverse atmosfere ambiante. Toate liniile de difractie observate in spectre corespund fazei cubice ZrC (similar celor din tinta) si respectiv substratului Si (100) pe care au fost depuse filmele. Valorile raportului intensitatilor de linii poate fi folosit ca un indicator de texturare al orientarilor preferentiale ale ZrC in filmele obtinute de noi.

Spectrul standard de difractie al pulberii de ZrC [4.13], indicat prin linii verticale in Fig.4.2.1, arata ca raportul dintre intensitatea celei mai puternice linii, (111), si suma intensitatilor liniilor (111) si (200) are o valoare de 0,55.

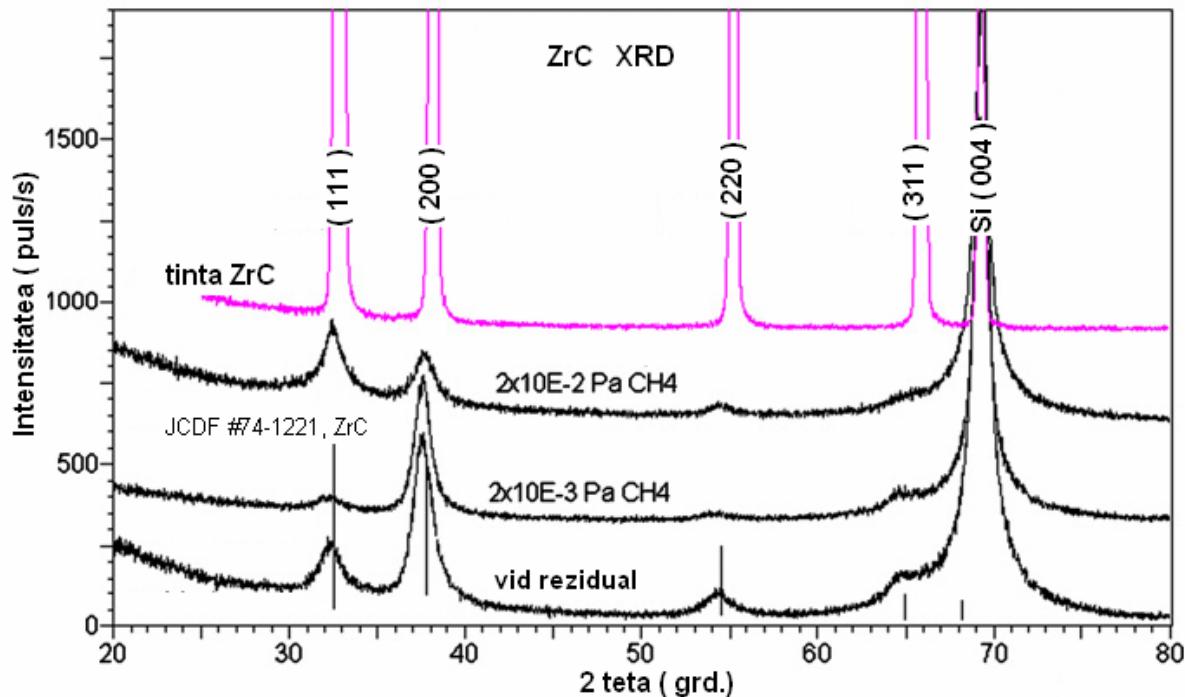


Figura 4.2.1 Spectrele XRD ale filmelor ZrC depuse in diverse atmosfere ambiante. Barele verticale corespund pozitiilor liniilor de difractie si intensitatilor standard pentru tinta si pulberea de ZrC [4.13].

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 CH₄ la presiunea de 2x 10⁻³ Pa, (vezi tabelul 4.2.1). O crestere a presiunii de CH₄ la 2x10⁻² 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

Proba	Atmosfera	Linia(200) 2θ/FWHM (grd./grd.)	Parametrul celulei (nm)	I(111) / [I(111)+I(200)]
ZC1	10 ⁻⁴ Pa vid	37.52 / 1.11	0.4790	0.23
ZC2	2x10 ⁻³ Pa CH ₄	37.51 / 0.91	0.4792	0.14
ZC3	2x10 ⁻² Pa CH ₄	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 2x10⁻³ 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 semiinaltime, 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 atmosferei de metan a condus la descresterea marcanta a texturarii 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. Acesta 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, depind esential de acestea.

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

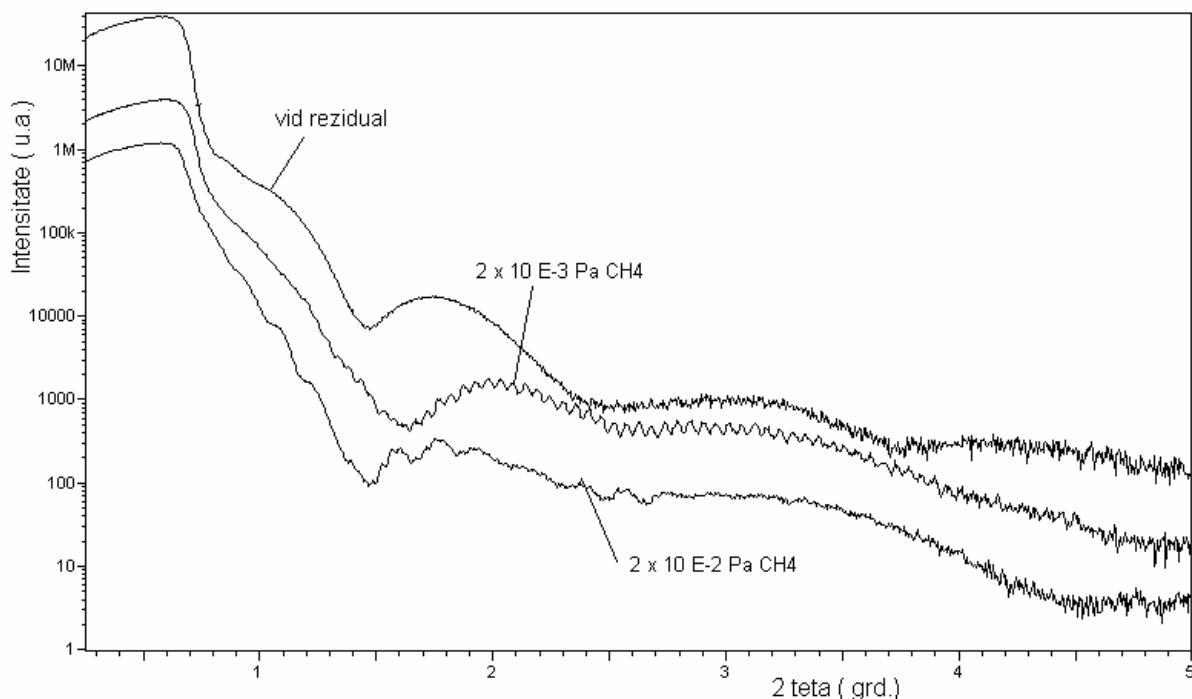


Figura 4.2.2. Spectrele XRR ale filmelor de ZrC depuse sub diverse atmosfere. Spectrele au fost deplasate vertical pentru o observare mai usoara a caracteristicilor (franjele Kiessing [4.18])

Se remarcă faptul că toate spectrele prezintă aceeași evoluție, singura excepție notabilă aparținând probei ZC2 (vezi Tabelul 4.2.1). Aceste franjăe 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 prezintă comparativ detalii ale unghiurilor critice corelate cu densitatile probelor pentru cele trei probe și condițiile în care au fost obținute.

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

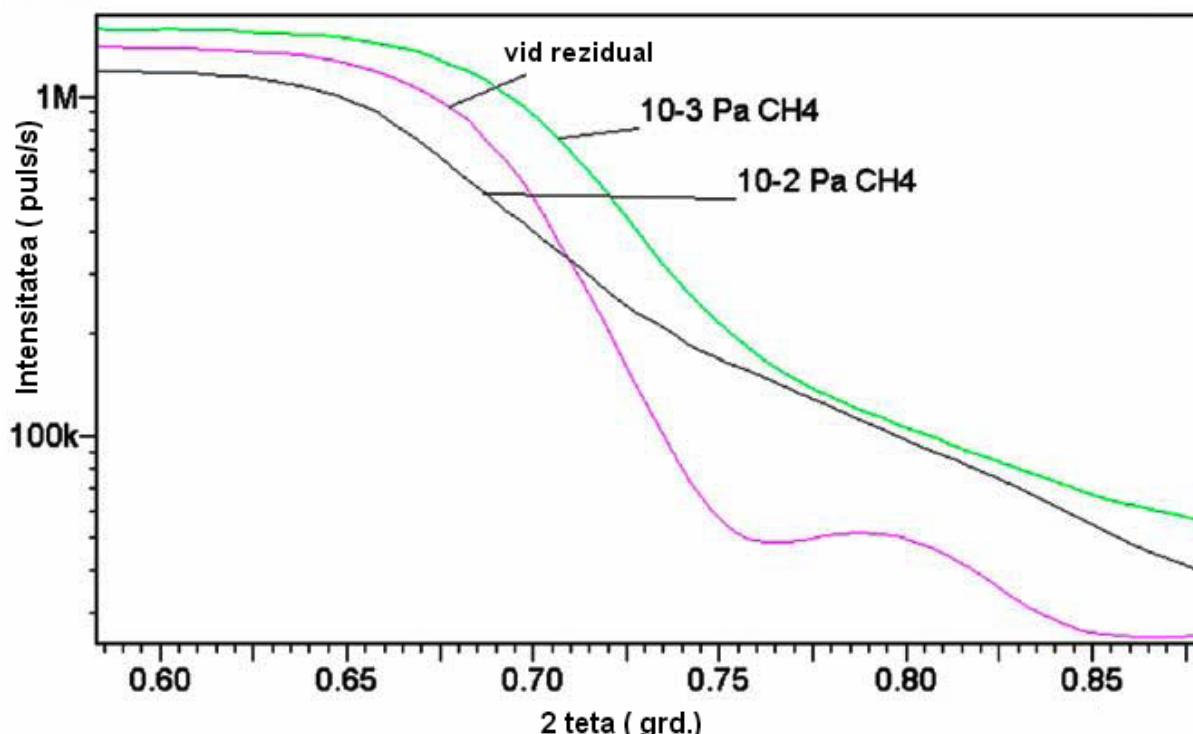


Fig 4.2.3. Comparatie intre unghiurile critice ale curbele XRR obtinute pe filmele de ZrC depuse sub diverse atmosfere

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

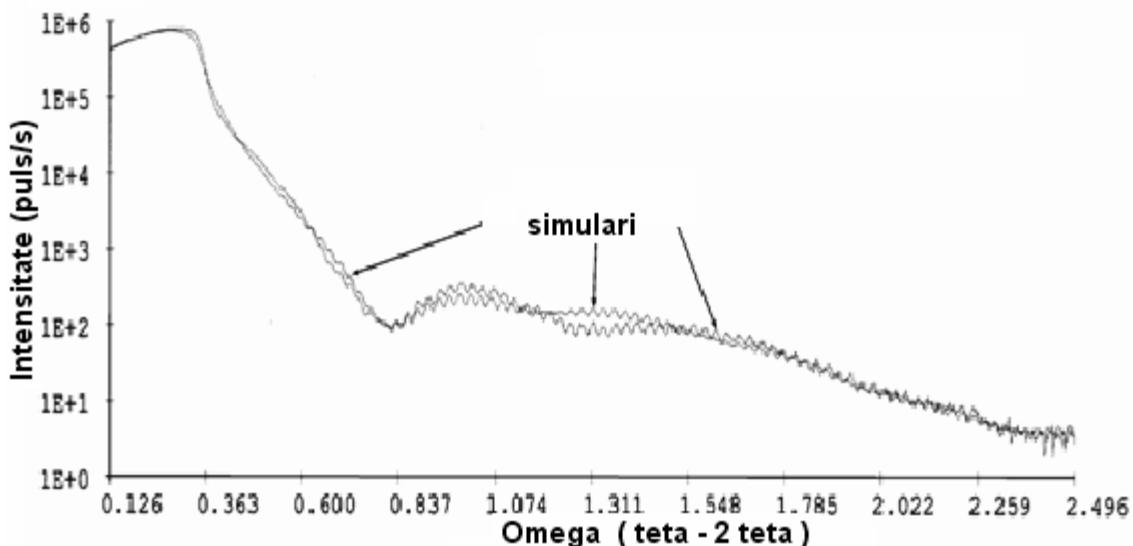


Figura 4.2.4 Spectrele XRR obtinute pentru proba ZC2 si simularile corespunzatoare

Este important de mentionat ca filmele au fost netede, prezintand o rugozitate a suprafetei (rms) sub 1 nm, ceea ce este compatibil cu cerintele din microelectronica. Morfologia suprafetei a fost investigata si prin SEM, care a confirmat rezultatele XRD, conform carora suprafata este neteda, cu rugozitate 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 aceeasi proba. In acord cu spectrele de simulare XRR, uniformitatea grosimii filmelor ZrC s-a gasit a fi de aproximativ 5% in partea centrala 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

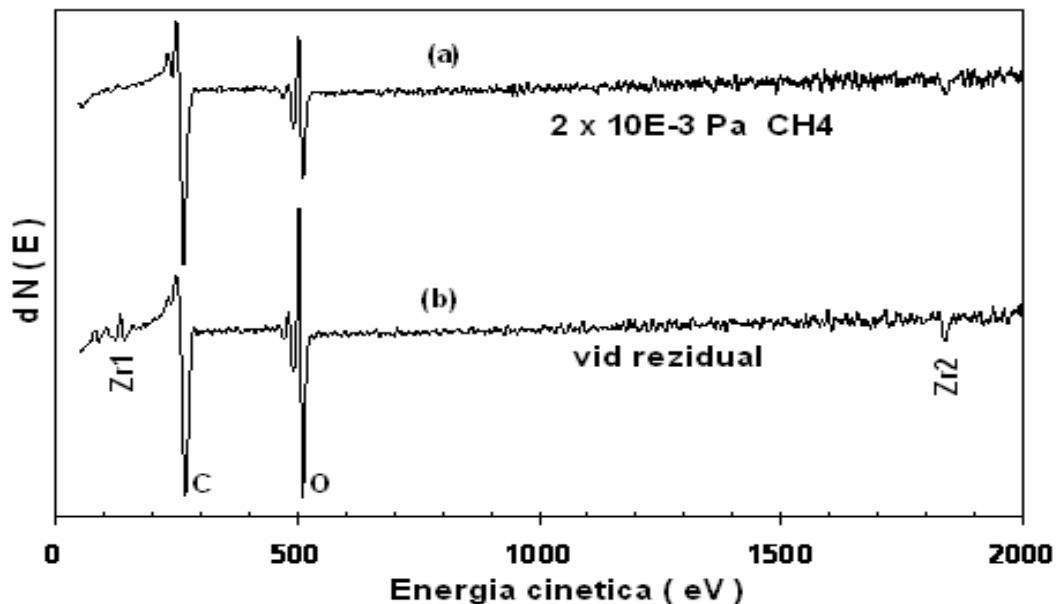


Figura 4.2.5 Spectrele AES ale probelor obtinute la 2×10^{-3} Pa CH_4 (a) si vid rezidual (b)

Ambele spectre indica prezenta semnificativa a oxigenului, mai puternica pentru proba depusa sub vid. Pentru obtinerea cu buna acuratete a concentratiei de oxigen in volum, ciclurile de sputtering au fost intrerupte de cateva ori, pentru a fi apoi colectate spectrele AES necesare analizelor. Dupa ablarea in cicluri de 30 si 60 s, contaminarea cu oxigen a scazut drastic la $\sim 15\%$ si respectiv $\sim 7\%$, pentru toate probele. Spectrele achizitionate dupa mai mult de 2 min de sputtering (ca cele prezentate in Fig. 4.2.6) au indicat maxime de concentratii

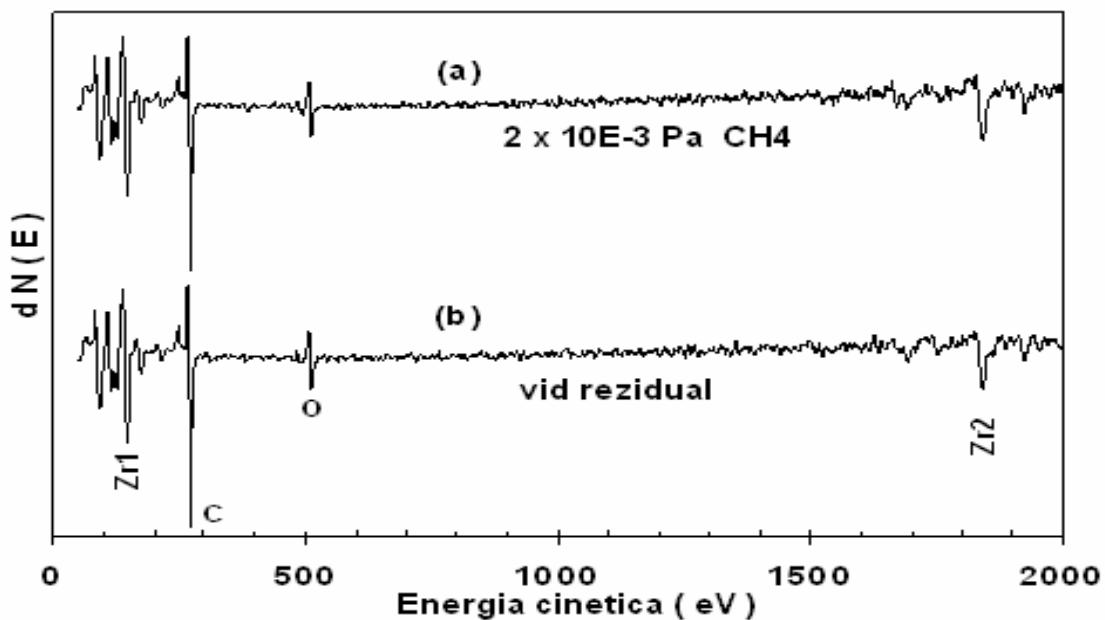


Figura 4.2.6 Spectrele AES obtinute din regiunea de volum (4 min sputtering cu Ar) pentru probele depuse la (a) 2×10^{-3} Pa CH_4 si (b) vid rezidual

ale oxigenului chiar mai reduse, 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 similare 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 fasciculul ionic a fost baleat peste suprafata.

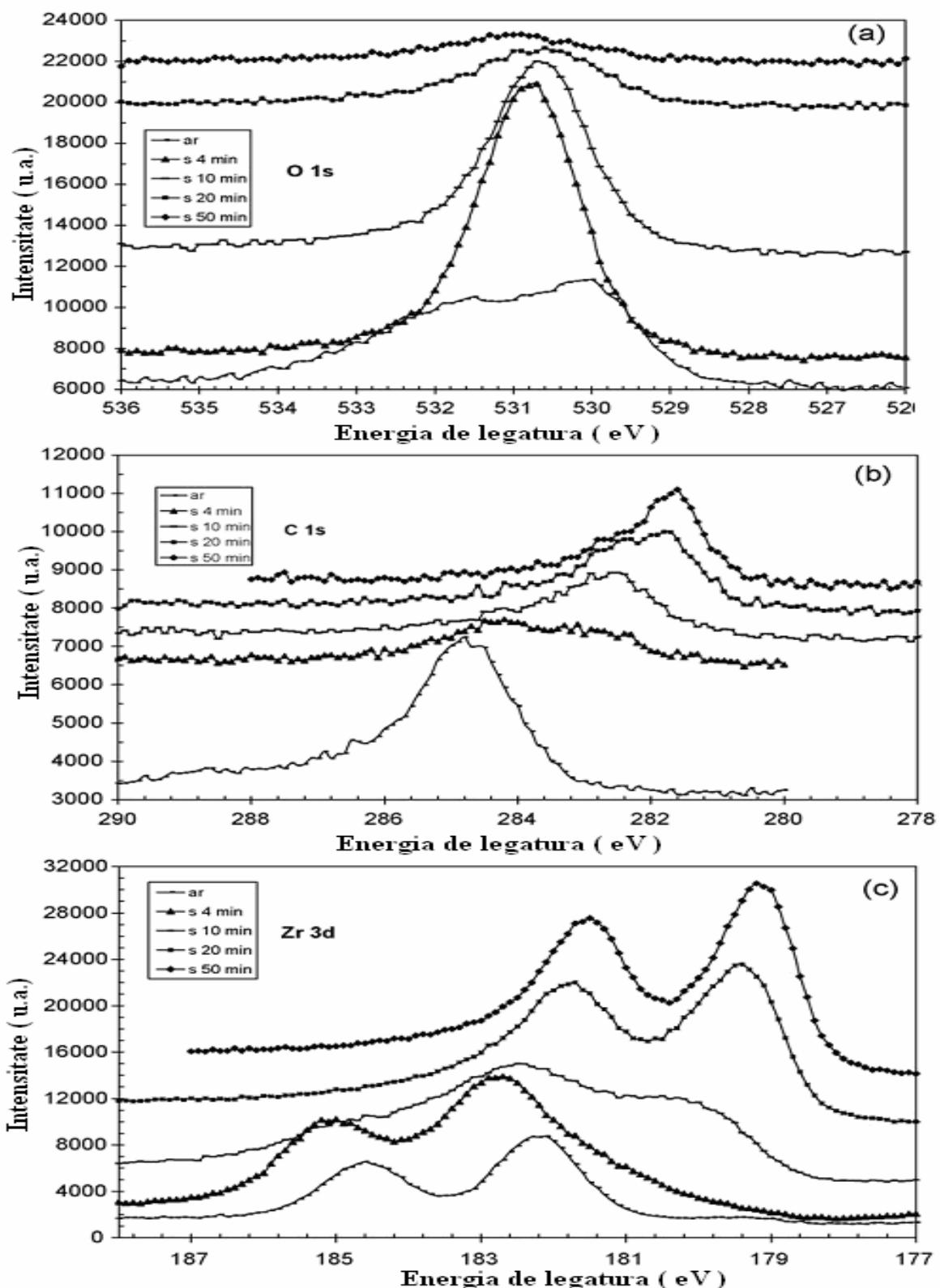


Fig. 4.2.7 Spectrele XPS pentru (a) O1s, (b) C1s si respectiv (c) Zr3d obtinute de pe o proba, asa cum a fost depusa cu un film de ZrC si dupa durete diferite de pulverizare.

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 similare ale grauntilor (12 nm).

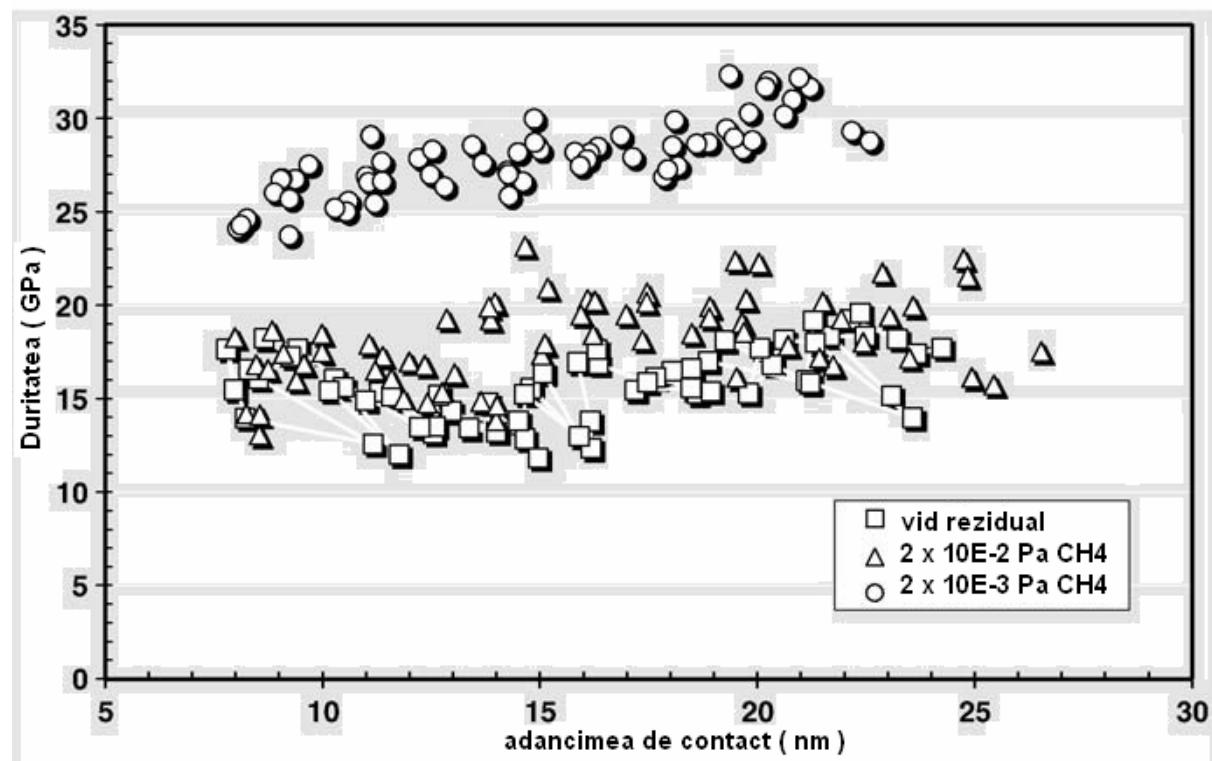


Figura 4.2.8. Duritatea functie de adancimea de patrundere pentru trei conditii diferite de depunere a filmelor (pentru coduri se va vedea Tabelul 4.2.1)

In Fig. 4.2.8 se prezinta masuratorile duritatii in raport cu adancimea de contact pentru a verifica faptul ca valorile indicate sunt cele măsurate și nu cele mai reduse ale substratului de Si. Compoziția chimică a filmelor depuse este aproximativ identica, ceea ce conduce la concluzia că structura cristalina determină proprietățile mecanice evidențiate.

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 uzual, 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, adecate implementarii industriale, prin utilizarea unui laser cu excimeri cu rata inalta de repetitie.

Aceste rezultate au fost publicate in lucrările:

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, **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).

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.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 concordanta 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 suprafață 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.

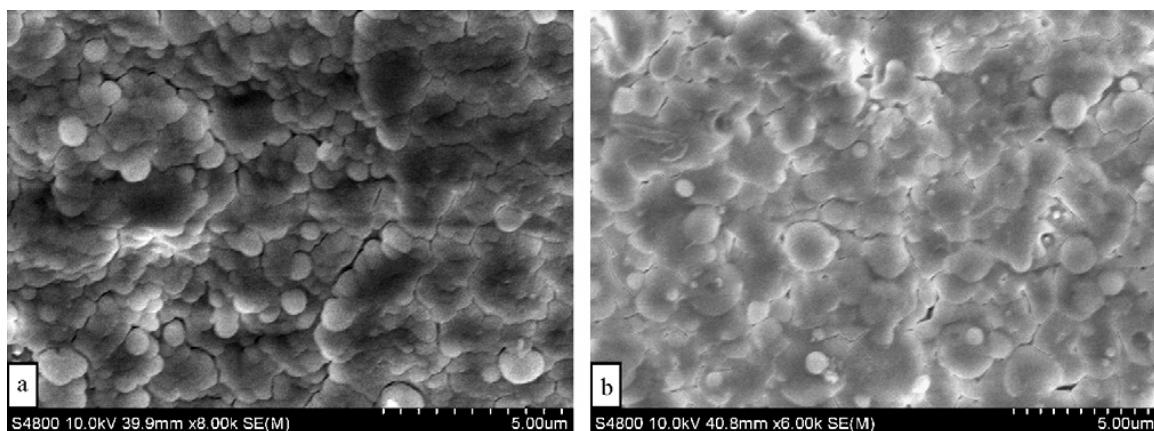


Fig. 4.3.1 Micrografile SEM ale filmelor de HA pe substraturile de Al₂O₃ sinterizate la 1400°C (a) si respectiv la 1600°C (b)

Asa cum s-a aratat, aceste trasaturi generale sunt caracteristice PLD si au un efect favorabil asupra osteointegrarii [4.7, 4.27]. A fost astfel demonstrat ca suprafetele rugoase conduc la o mai buna si mai rapida osteointegrare in raport cu implanturile netede [4.27]. Unele studii [4.28] au evidențiat rolul important al particularitatilor micro si nanostructurale

(ca grauntii si marimea particulelor) asupra activitatii celulelor osoase. Recent s-a demonstrat rolul esential al dimensiunii nanoparticulelor de hidroxiapatita asupra proliferarii celulelor osoase [4.29, 4.30].

In acest context, consideram ca diferențele vizibile din imaginile SEM, Fig. 4.3.1a si b sunt relevante deoarece ele evidențiaza o diferență clara intre marimea particulelor si distributia lor in cele doua cazuri. Acest lucru poate determina in mod direct raspunsul biologic al celor doua tipuri de suprafete.

Rezultatele analizelor EDS au indicat un raport Ca/P in domeniul 1,67-1,7 pentru toate probele, foarte apropiat de cel ale materialului de baza. Aceasta confirma capacitatea PLD de sinteza a filmelor cu o componitie identica cu cea a pulberii initiale.

Am observat din imaginile AFM redate in Fig. 4.3.2 diferente morfologice majore intre filmele de HA depuse pe substraturile de Al_2O_3 sinterizate la 1400°C (Fig. 4.3.2 II. a si b) si respectiv 1600°C (Fig. 4.3.2 I.a si b). Mai exact, calculand rugozitatea s-au obtinut o medie aritmetica Ra de 411,4 si respectiv 327,6 si o rugozitate Rz cu valori de 1438,6 si respectiv 1360,5 nm in cele doua cazuri. Astfel, valorile medii ale rugozitatii sunt semnificativ mai mari in cazul depunerilor de HA pe substraturile de Al_2O_3 sinterizate la 1400°C cu $(\text{Ra}) \leq 20\%$ si $(\text{Rz}) \leq 6\%$. Aceste investigatii s-au realizat pe o arie relativ extinsa ($30\mu\text{m}^2$) in raport cu dimensiunile celor mai mari dintre particule.

In plus, a putut fi evidențiată o tendință mai mare de aglomerare prezentând o suprafata mai rugoasă, pentru straturile din prima categorie (Fig. 4.3.2 II.a si b), iar pentru cele din a doua categorie (Fig. 4.3.2 I.a si b), un strat relativ compact cu o prezenta aleatorie a particulelor mari. Noi consideram ca aceste rezultate AFM sunt în bun acord cu datele SEM (Fig. 4.3.1) și ca pot influența raspunsul celulelor în timpul studiilor *in vitro*.

In cazul filmelor de HA depuse pe substraturi de Al_2O_3 sinterizate la 1600°C , se observă picaturi mari pe un strat aproape neted, marcate de discontinuități abrupte în profil (Fig. 4.3.2 Ib). In cazul sinterizării Al_2O_3 la 1400°C morfologia filmelor prezintă un relief complex și compact cu profil AFM tip corridor larg dar aproape neted (Fig. 4.3.2 IIb).

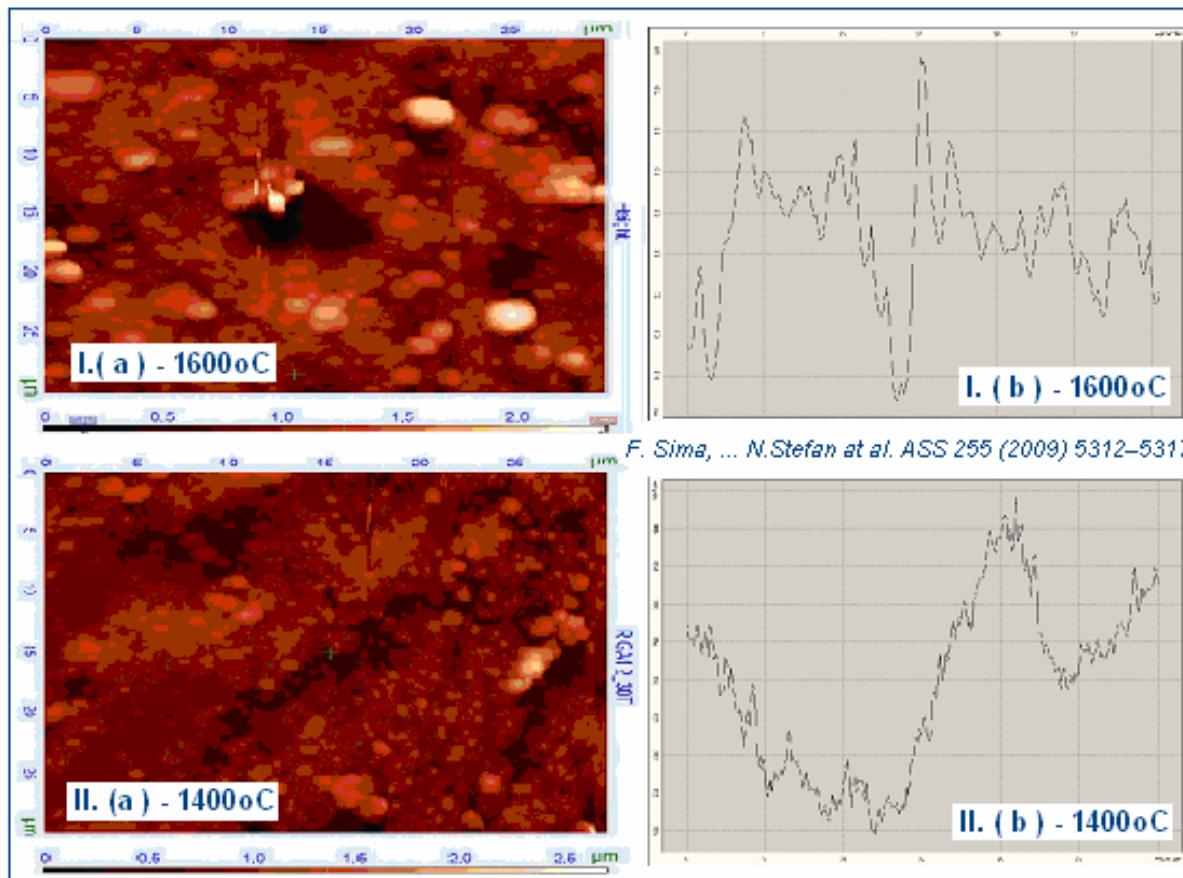


Fig. 4.3.2 Imaginele AFM (a) si profilele filmelor (b) de Ce-ZrO₂:HA depuse pe substraturile de Al₂O₃ sinterizate la 1600°C si respectiv la 1400°C

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 forTELOR 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 exterioara

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, atat la suprafata probelor testate, ca si a celor de referinta.

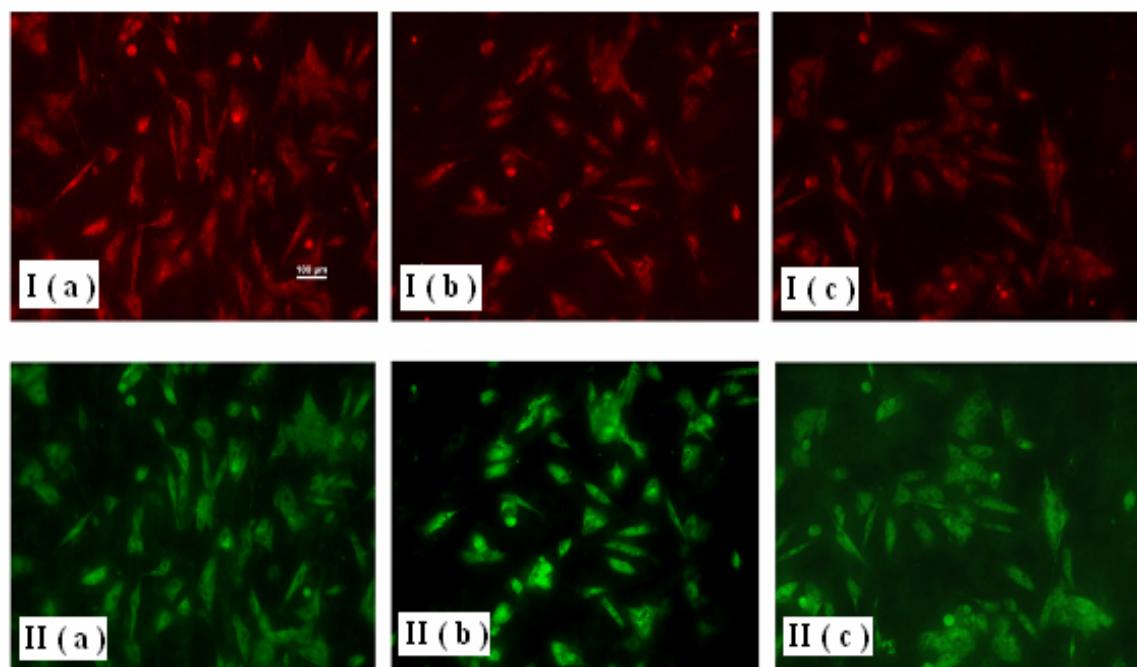


Fig.4.3.3 Imaginile filmelor de HA sinterizate prin PLD cultivate cu HMSC după 48 de ore. Celulele au fost marcate cu (I) MicroTracer Red și (II) NBD C6 Ceramide. HA a fost depusă pe substraturile de Al_2O_3 sinterizate la (a) 1400°C , (b) 1500°C , și respectiv (c) 1600°C . (Marire 10x, Bară = $100\mu\text{m}$)

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 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 similare 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 privinta formării organitelor, am constatat că HMSC adera eficient pe acoperirile depuse pe substraturile de Al_2O_3 sinterizate la 1400°C și prezintă o localizare mitocondrială similară cu cea a celulelor cultivate pe materialul standard (vezi imaginea largită din Fig. 4.3.4).

Noi am concluzionat că porozitatea controlată a substraturilor poate monitoriza proprietatile morfologice ale acoperirilor PLD și ca influențează răspunsul biologic final al nanostructurilor sintetizate.

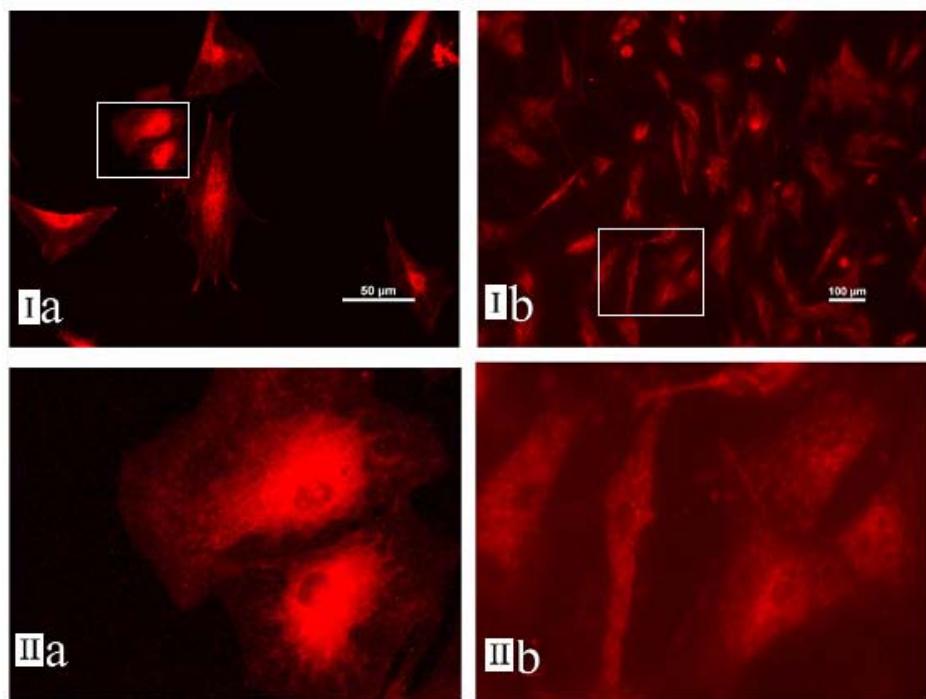


Fig. 4.3.4 Imagini ale celulelor HMSC după 48 de ore, marcate cu MicroTraker rosu (II), cultivate pe (a) controlul standard, și (b) pe filmul de Ce-ZrO₂:HA pe Al₂O₃ sinterizată la 1400° C. În (II.a) și (II.b) s-au redat detaliile mari ale fotografiilor din (Ia), și respectiv (Ib);

Am demonstrat că prin modificarea adecvată a porozității substraturilor de Al₂O₃ se pot îmbunătăți controlat performanțele, morfologia și bioactivitatea straturilor subțiri compozite de Ce-ZrO₂:HA depuse pe suprafețele lor.

Aceste rezultate au fost publicate în lucrările:

F. Sima, C. Ristescu, **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

F. Sima, C. Ristescu, **N. Stefan**, D. Caiteanu, I.N. Mihailescu, G. Prodan, V. Ciupina, E. Palcevskis, J. Krastins, I. Zalite, “Microstructural characterization of ZrO₂ doped HA nanolayers synthesized by PLD onto porous Al₂O₃”, Thin Solid Films, **EMRS-H** (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, variatia laterală a grosimii, densitatile lor masice si rugozitatea suprafetelor. Au fost inregistrate spectrele XRR si de spectrometrie elipsometrica utilizand diferite aperturi de-a lungul axei transversale. Fig. 4.4.1 prezinta variatia grosimi in lungul axei transversale pentru filmul de oxid de zinc pur, ZnO obtinuta din simularile realizate pe baza datelor achizitionate prin spectrometrie elipsometrica, SE.

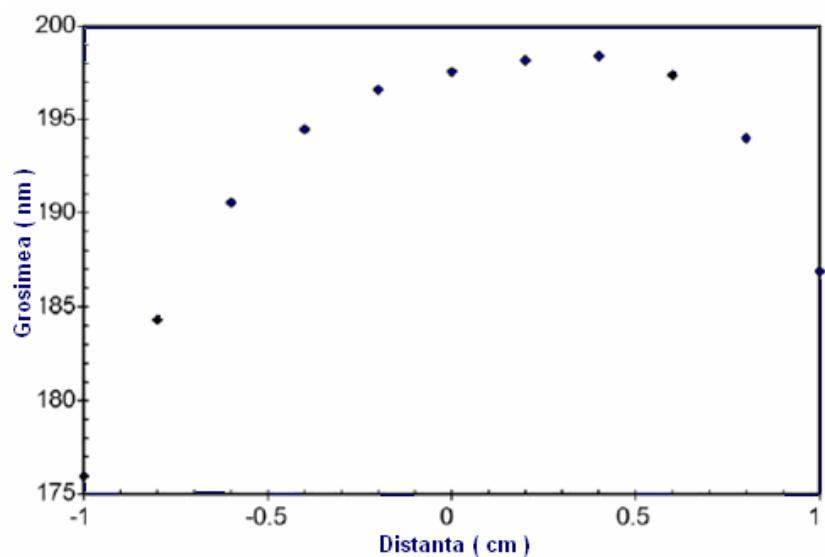


Fig. 4.4.1 Variatia grosimii cu distanta pentru filmul pur de ZnO obtinuta din date SE

In Fig. 4.4.2 se prezinta spectrele XRR obtinute in cateva puncte ale aceliasi 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. Valorea 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 6,87 g/cm³.

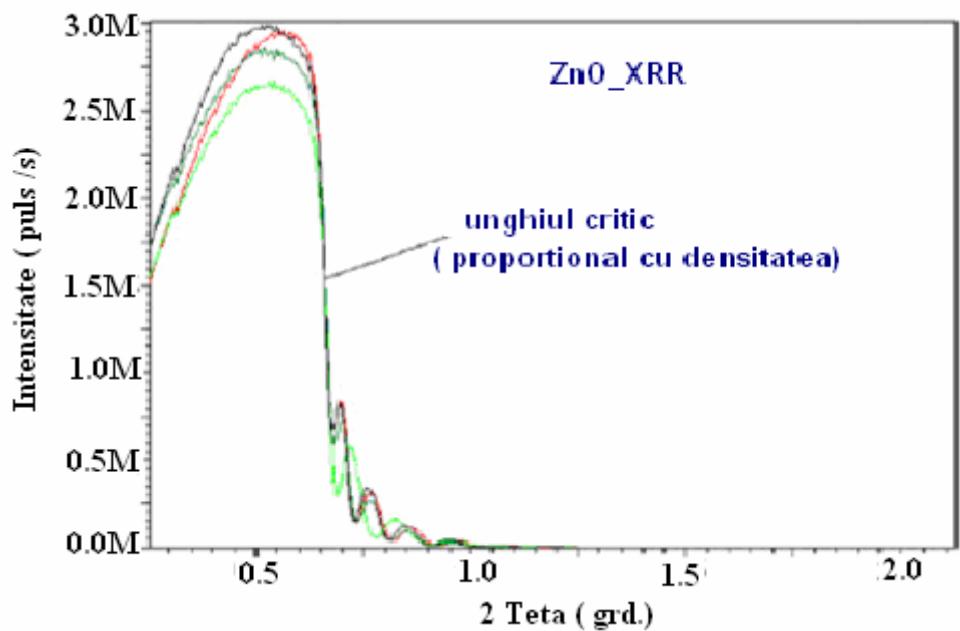


Fig. 4.4.2 Regiunea unghiului critic pentru spectrele XRR achizitionate in puncte diverse in lungul axei transversale pe filmul de ZnO pur

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 compozit sunt prezentate impreuna cu cele obtinute de la filmele pure, se poate observa ca filmul compozit are o densitate care se modifica functie de punct de-a lungul axei transversale. Valorile calculate se situeaza intre $5,63 \text{ g/cm}^3$ in regiunea majoritara in ZnO, pana la $6,51 \text{ g/cm}^3$ 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 compozit 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 densitatele filmelor materialelor pure, am calculat apoi proportiile de ITO si ZnO in acel punct particular si apoi raportul atomic Zn/In.

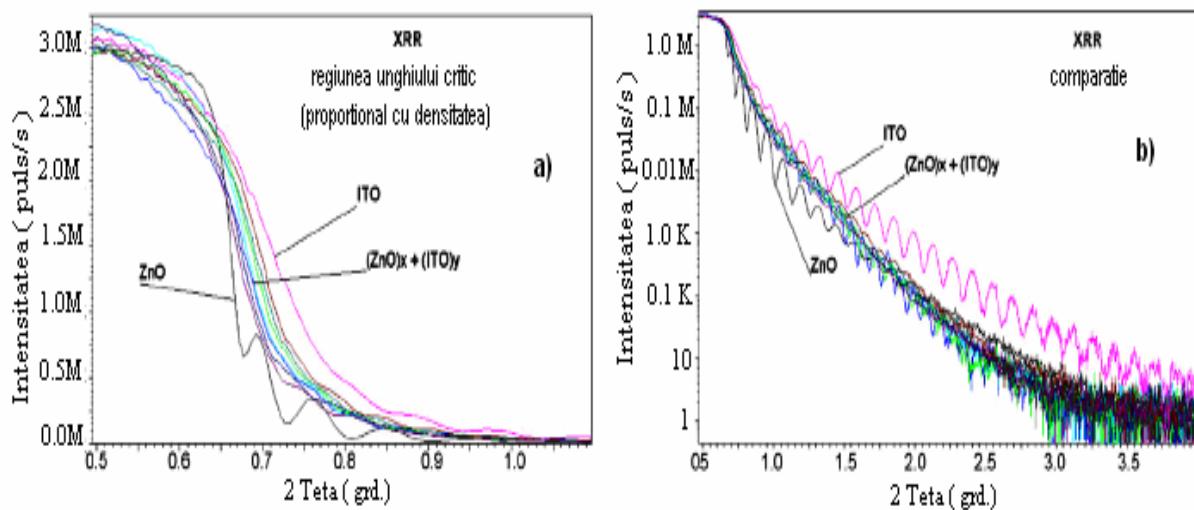


Fig. 4.4.3. Spectrele XRR achizitionate in diferite puncte pe filmul composit ITO-ZnO:
(a) regiunea unghiului critic si (b) spectrele complete; sunt prezentate si spectrele XRR ale filmelor pure de ITO si ZnO

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.

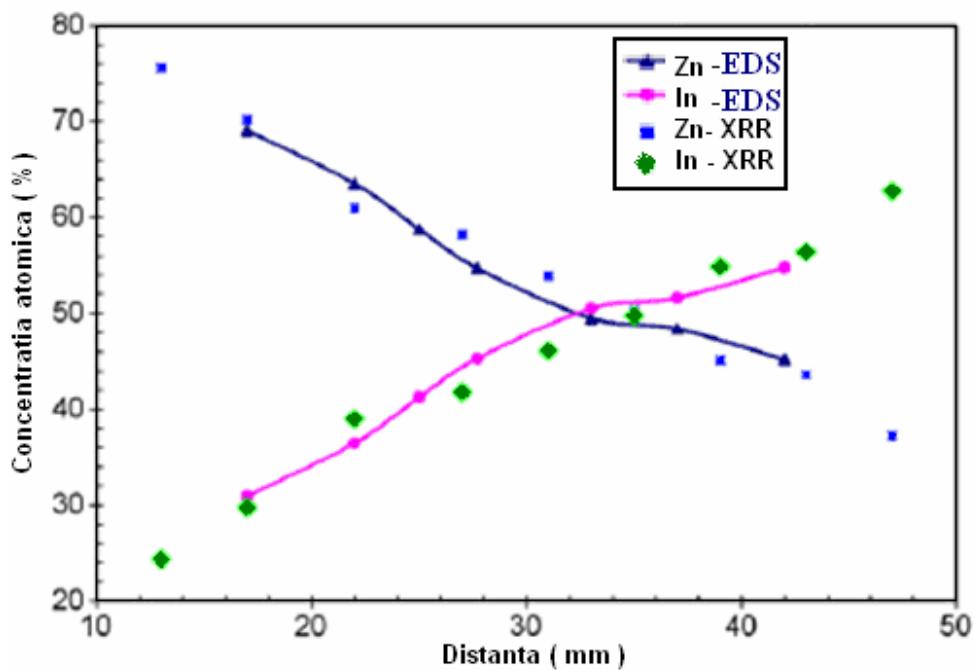


Fig. 4.4.4 Concentratiile atomice ale elementelor Zn si In in lungul axei transversale masurate prin EDS si XRR

In Fig. 4.4.5 se observa spectrele de raze X in configuratie θ - 2θ si la incidenta razanta pentru filmele de ITO si ZnO. Barele verticale figurate prezinta pozitiile de referinta pentru materialele standard [4.31].

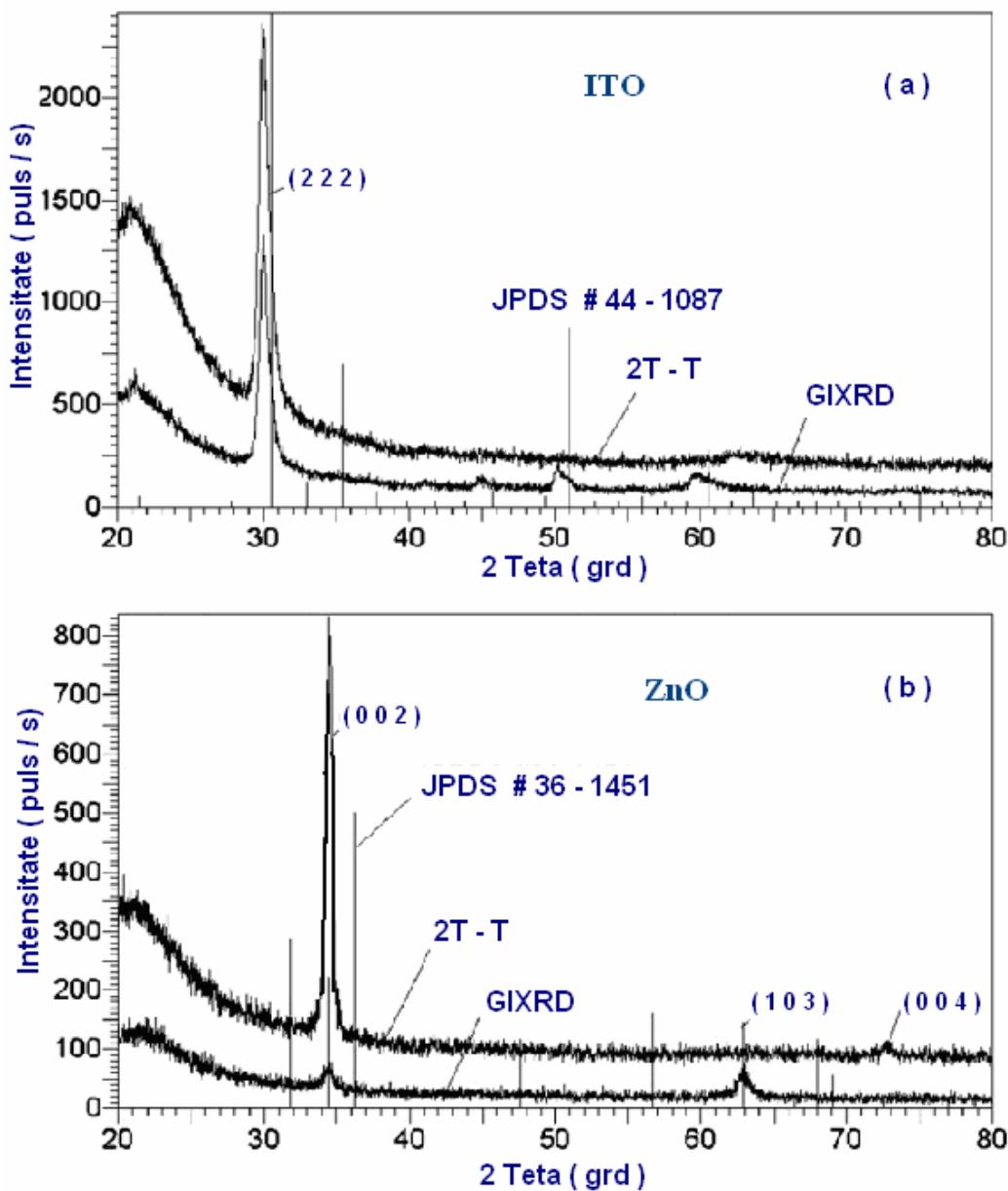


Fig. 4.4.5 Spectrele de difractie XRD (sus) si GXRD (jos) colectate pe filme pure de (a) ITO si (b) ZnO, sunt figurate prin bare verticale si linii de referinta ale materialelor pure, ZnO si ITO.

Se poate observa ca ZnO este puternic texturat pe directia axei (002), in timp ce filmul de ITO pur prezinta o orientare aleatorie. Filmul compozit al carui spectru XRD este colectat in

lungul axei sale transversale este prezentat in Fig. 4.4.6 si indica o buna texturare. Pozitia 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 modificarea 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 compozit, sunt prezentate in Fig. 4.4.7.

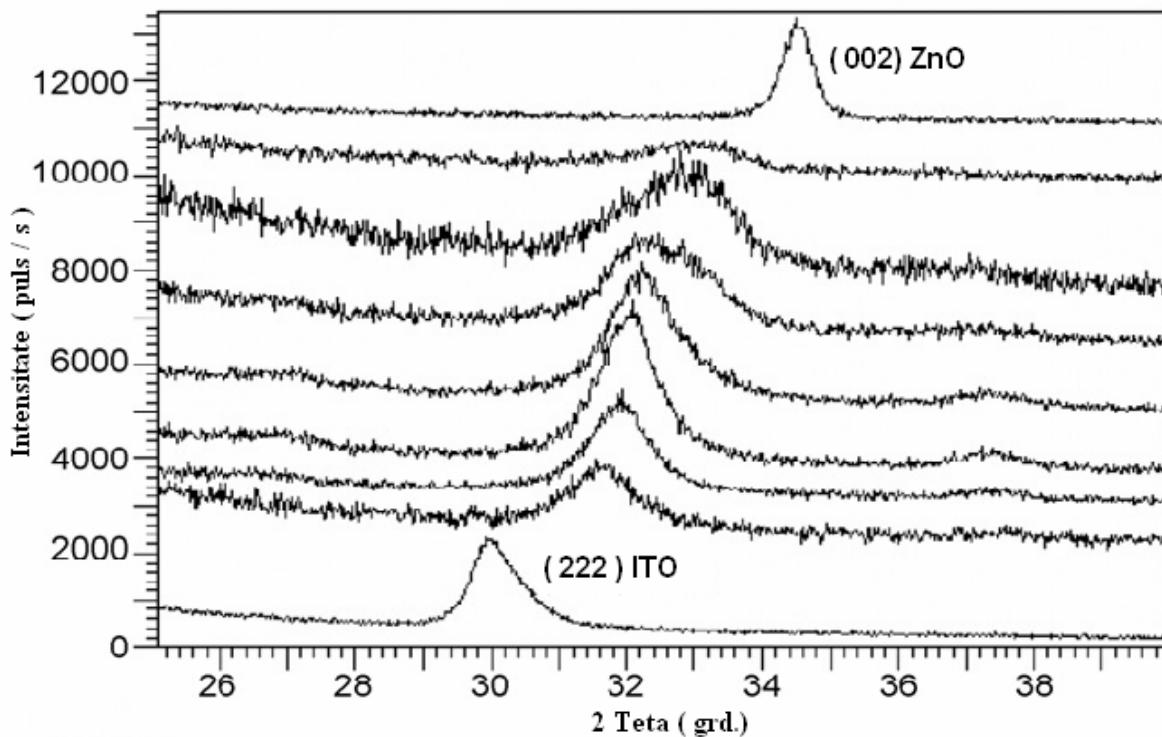


Fig. 4.4.6 Spectrele XRD achizitionate pe filmul compozit de ITO-ZnO, in diferite puncte in lungul axei transversale. Sunt incluse si spectrele obtinute pe filmele materialelor pure de ITO si ZnO

Se poate observa ca filmul de ITO nu este texturat asa cum confirma rezultatele analizelor de XRD. Filmul compozit 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 polară pentru maximele probelor confirma aceasta texturare a filmelor compozite.

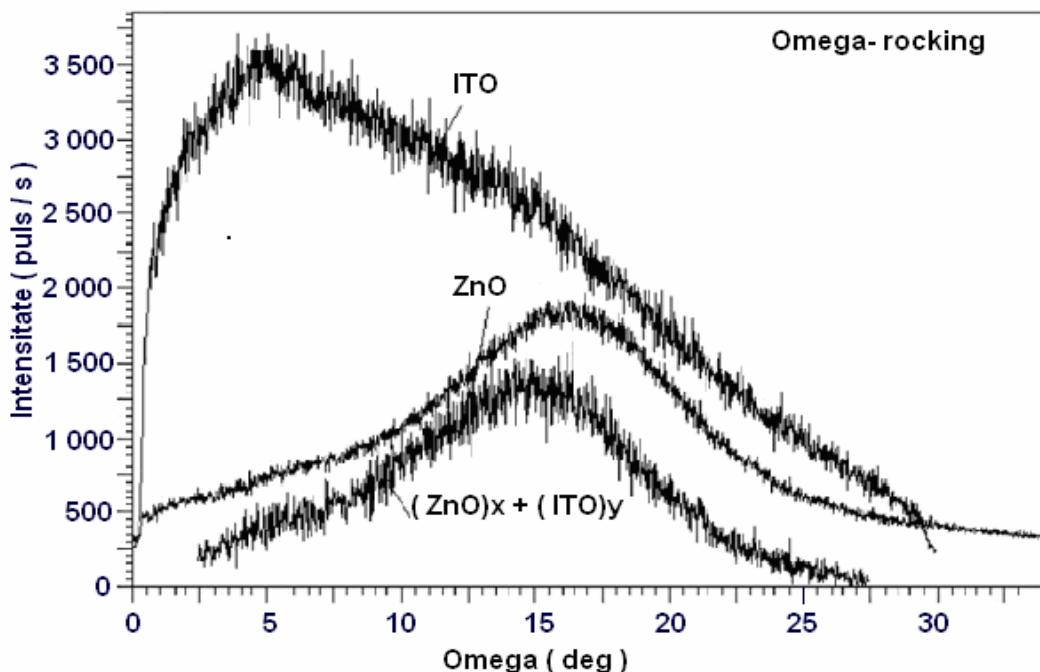


Fig. 4.4.7 Curbele de Omega-rocking obtinute pentru filmele de materiale pure si compozite.

Transmisiiile 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 depind 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)

Referinte Cap. 4

- 4.1. E. György, G. Socol, I. N. Mihailescu, J. Santiso, C. Ducu, S. Ciuca, *Pulsed laser deposited zinc oxide thin films for optical gas sensor applications*, 13th International School on Quantum Electronics Laser Physics and Applications, 20-25 September 2004, Burgas, Bulgaria, SPIE proceedings, **5830-06**, (2005) 50-55
- 4.2 International Center for Diffraction Data , JCPDS 36-1451 zinc oxide
- 4.3. International Center for Diffraction Data, JCPDS 04-0784 gold
- 4.4. E. Gyorghi, J. Santiso, A. Figueras, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, I. N. Mihailescu, C. Ducu, *Au cluster growth on ZnO thin films by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science **252** (2006) 4429-4432
- 4.5. E. György, J. Santiso, A. Figueras, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, and I. N. Mihailescu, *Morphology evolution and local electric properties of Au nanoparticles on ZnO thin films*, Journal of Applied Physics **98** (2005) 084302
- 4.6. A. J. Haes and R. P. Van Duyne, *A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors*, Analytical and Bioanalytical Chemistry (Springer-Verlag, Berlin, (2004), 10.1007/s00216-004-2708-9 / **379** (2004) 920-930
- 4.7. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Surface plasmon resonance sensors: review*, Sensors and Actuators B **54**, (1999) 3-15
- 4.8. P. Englebienne, A. Van Hoonacker, and M. Verhas, *Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in the biomedical sciences*, Spectroscopy **17** (2003), 255-273
- 4.9. A. V. Samoylova, V. M. Mirsky, Q. Hao, C. Swart, Y. M. Shirshov, and O. S. Wolfbeis, *Nanometer-thick SPR sensors for gaseous HCl*, Sensors and Actuators B **106** (2005), 369-372
- 4.10. A. A. Kruchinin and Yu. G. Vlasov, *Surface plasmon resonance monitoring by means of polarization state measurement in reflected light as the basis of a DNA-probe biosensor*, Sensors and Actuators B **30**(1) (1996), 77-80
- 4.11. J. Waswa, J. Irudayaraj, and C. DebRoy, *Direct detection of E.coli O157:H7 in selected food systems by a surface plasmon resonance biosensor*, LWT **40** (2007) , 187-192

- 4.12. R. Swanepoel, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, Journal of Physics E: Scientific Instruments **16** (12), (1983), 1214 -1222 .
- 4.13. JCPDS-International Center for Diffraction Data Copyright © JCPDS-ICDD 1996, card 35-0784 and card 32-1489
- 4.14. V. Craciun, D. Craciun, and I. W. Boyd, *Reactive pulsed laser deposition of thin TiN films*, Materials Science and Engineering B **18**(2) (1993), 178-180
- 4.15. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, *Microstructural evolution during film growth*, Journal of Vacuum Science and Technology A **21**(5) (2003) S117-S128
- 4.16. C.-S. Chen, C.-P. Liu, C.-Y. A. Tsao, *Influence of growth temperature on microstructure and mechanical properties of nanocrystalline zirconium carbide films*, Thin Solid Films **479** (2005) 130-136
- 4.17. A. D. Krawitz, *Introduction to Diffraction in Materials Science and Engineering*, Wiley, New York (2001), 165-167
- 4.18. H. Kiessig, *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Annalen der Physik **10** (1931), 769-778
- 4.19. V. Craciun, J. Woo, D. Craciun and R.K. Singh, *Epitaxial ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science **252**(13) (2006), 4615-4618
- 4.120. J. Woo, G. Bourne, V. Craciun, D. Craciun and R.K. Singh, *Mechanical properties of ZrC thin films grown by pulsed laser deposition*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **8** (2006), 20-23
- 4.21. R. Kaufmann, H. Klewe-Nebenius, H. Moers, G. Pfennig, H. Jenett, J.H. Ache, *XPS studies of the thermal behaviour of passivated Zircaloy-4 surfaces*, Surface and Interface Analysis **11**(10) (1988) 502-509
- 4.22. E. O. Hall, *The deformation and ageing of mild steel: III. Discussion of results*, Proc. Phys. Soc. Lond. **B64** (1951) 747-753
- 4.23. N. J. Petch, *The cleavage strength of polycrystals*, Journal of the Iron and Steel Institute **174** (1953) 25-33
- 4.24. A. Bigi, B. Bracci, F. Cuisinier, R. Elkaim, M. Fini, I. Mayer, I.N. Mihailescu, G. Socol, L. Sturba, P. Torricelli, *Human osteoblast response to pulsed laser deposited calcium phosphate coatings*, Biomaterials **26** (2005) 2381-2385
- 4.25. M. Iliescu, V. Nelea, J. Werckmann, G. Socol, I.N. Mihailescu, I. Mayer, F. Cuisinier, *Morphological and structural characterisation of osseointegrable Mn²⁺ and CO₃²⁻ doped hydroxylapatite thin films*, Materials Science and Engineering C, **27** (1), (2007) 105 – 109

- 4.26. E. Gyorgy, P. Torricelli, G. Socol, M. Iliescu, I. Mayer, I.N. Mihailescu, A. Bigi, J. Werckmann, *Biocompatible Mn²⁺ doped carbonated hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition*, Journal of Biomedical Materials Research A **71** (2004) 353-358
- 4.27. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.), *Titanium in Medicine*, Springer, Berlin, (2001)
- 4.28. J.-S. Sun, H.-C. Liu, W.H.-S. Chang, J. Li, F.-H. Lin, H.-C. Tai, *Influence of hydroxyapatite particle size on bone cell activities: an in vitro study*, Journal of Biomedical Materials Research **39**(3) (1998) 390–397
- 4.29. Y. Cai, Y. Liu, W. Yan, Q. Hu, J. Tao, M. Zhang, Z. Shic, R. Tang, *Role of hydroxyapatite nanoparticle size in bone cell proliferation*, Journal of Materials Chemistry **17** (2007) 3780–3787
- 4.30. J. Shi, H. Verweij, *Preparation and characterization of nanostructured ZrO₂ coatings on dense and porous substrates*, Thin Solid Films **516** (2008) 3919-3923
- 4.31. International Center for Diffraction Data, JCPDS No. 44-1087 and No. 36-1451
- 4.32. D.-S. Liu, C.-S. Sheu, C.-T. Lee, C.-H. Lin, *Thermal stability of indium tin oxide thin films co-sputtered with zinc oxide*, Thin Solid Films **516**(10) (2008) 3196–3203
- 4.33. Y. R. Park, E. Nam, Y.S. Kim, *Organic Light-Emitting Devices with In-Doped (4 at. %) ZnO Thin Films as the Anodic Electrode*, Japanese Journal of Applied Physics **47** (2008) 468–471
- 4.34. T. Moriga, D.D. Edwards, T.O. Mason, G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, I. Nakabayashi, *Phase relationships and physical properties of homologous compounds in the zinc oxide-indium oxide system*, Journal of the American Ceramic Society **81**(5) (1998) 1310–1316
- 4.35. T. Moriga, T. Okamoto, K. Hiruta, A. Fujiwara, I. Nakabayashi, K. Tominaga, *Structures and Physical Properties of Films Deposited by Simultaneous DC Sputtering of ZnO and In₂O₃ or ITO Targets*, Journal of Solid State Chemistry **155**(2) (2000) 312–319
- 4.36. S. Amirkhani, V. Craciun, D. Craciun, J. Elders, I.W. Boyd, *Low temperature growth of highly transparent c-axis oriented ZnO thin films by pulsed laser deposition*, Microelectronics Engineering **25**, (1994) 321–326
- 4.37. V. Craciun, S. Amirkhani, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd, *Effects of Laser Wavelength and Fluence on the Growth of ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition*, Applied Surface Science, **86**, (1995) 99–106
- 4.38. W. Fuhs, in: J. Mort, F. Jansen (Eds.), *Plasma Deposited Thin Films*, vol. **45**, CRC, Florida, (1986)

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 reconfirmat faptul ca depunerea laser pulsata, ca metoda de sinteza a filmelor subtiri, este adevarata explorare si depasirea 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 aderenta la substratul de SiO₂(001).
2. Filmele subtiri depuse au fost foarte transparente, netede si adecvate 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 variatiei 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. Im bunatatile 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 noastra, cresterea accentuata a sensibilitatii senzorilor optici de oxizi metalici acoperiti parcial cu nanoclusteri este datorata actiunii rezonante a radiatiei laser asupra nanoclusterilor la interfata metal-dielectric in conditiile caracteristice activarii plasmonilor de suprafata (surface plasmon resonance-SPR).

7. Evolutiile observate de noi in cazul senzorilor optici dezvoltati difera radical de cele ale senzorilor electrici de gaz, unde dopajul cu Au conduce la o crestere mult mai importanta a sensibilitatii, in timp ce acoperirea suprafetei cu clusteri determina doar un efect negativ de ecranare.

8. Senzorii cu interferometre Mach-Zender (MZI) miniaturizate cu elemente sensibile ZnO dezvoltati de noi au detectat prezenta gazului atat prin intermediul informatiei de faza, cat si a celei de amplitudine.

9. Timpul de raspuns al senzorului MZI a fost de zeci de secunde si este mai lung la concentratii si/sau fluxuri reduse.

10. S-au detectat cu senzorii MZI concentratii reduse, de pana la 50 ppm de CO si 500ppm CH_4 .

11. In toate cazurile, chiar si la presiuni scazute, semnalul a fost reproductibil atat pentru CO cat si pentru CH_4 . Timpul de revenire a fost insa foarte lung, in cazul CH_4 in concentratii mari.

C2. Straturi subtiri de ZrC

1. Am depus filme ZrC prin PLD cu o rata inalta de repetitie ($f = 40$ Hz) pe substraturi de Si (100) la temperatura scazuta (300 °C).
2. Filmele depuse in vid sau in $2 \cdot 10^{-3}$ Pa CH₄ prezinta o puternica texturare (200), in timp ce filmele crescute in CH₄ la presiune ridicata nu sunt texturate. Aceasta comportare este avantajoasa pentru aplicatii de emisie a electronilor in camp, cand lucrul mecanic de extractie depinde de orientarea cristalina.
3. Spectrele XRR au evideniat o densitate de ($6,3 - 6,4$) g/cm³, (adica 94 -96 % din valoarea standard tabelata de 6,7 g/cm³), si o suprafata foarte neteda, cu o rugozitate (rms) sub 1 nm.
4. Profilul AES in adancime a aratat o contaminare redusa cu oxigen (de numai 2 % in regiunea centrala a filmelor), indiferent de atmosfera de depunere.
5. Filmele depuse in 2×10^{-3} Pa CH₄ prezinta o duritate de 27,6 GPa si un modul redus de 228 GPa, printre cele mai bune valori raportate pana in prezent pentru filmele de ZrC.

C3. Straturi subtiri 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 semnificativă între morfologii filmelor de Ce-ZrO₂:HA depuse pe substraturile poroase de Al₂O₃ sinterizate la 1400 și respectiv la 1600 °C. Aceste evoluții au fost confirmate prin AFM.
4. Toate acoperirile depuse au fost biocompatibile și au permis creșterea celulelor stem mezenchimale umane, HMSC. Celulele cultivate au aderat la structurile Ce-ZrO₂:HA, au prezentat filopode lungi, au proliferat și au acoperit uniform suprafețele probelor. Am aratat că densitatea HMSC a fost mai mare pe acoperirile cu morfologie compactă și complexă (in

particular pentru substraturile sinterizate la 1400 °C) decat pe acoperirile cu disconinuitati neregulate si picaturi mari (aflate pe substraturi sinterizate la 1600 °C).

5. Am demonstrat ca prin modificarea adevarata a porozitatii substraturilor de Al_2O_3 se pot imbunatatii 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, E_g (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 evideniat 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.