



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Fizică
Școala Doctorală de Fizică

Marina CIOBANU (MANICA)

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL UNOR MATERIALE DE INTERES
PENTRU ELECTRONICA TRANSPARENTĂ ȘI
OPTOELECTRONICĂ**

Rezumatul Tezei de Doctorat

Conducător științific
Prof. Emerit dr. Ștefan ANTOHE

București, 2025

Mulțumiri

Această lucrare a fost realizată cu succes mai ales datorită sprijinului, încurajărilor și încrederii acordate de cei apropiați mie și ajutorului acordat de oameni deosebiți cu o pregătire profesională excelentă care m-au ghidat, susținut și îndrumat pe tot parcursul anilor de studii.

Îi mulțumesc soțului meu **Dumitru MANICA** care m-a încurajat și determinat să mă înscriu la studiile doctorale. Care a crezut în mine chiar și în momentele dificile când nu mai credeam nici eu însămi că voi reuși. A fost mereu aproape și m-a ajutat necondiționat. O deosebită recunoștință am pentru fiica mea, **Dumitrița Manica**, care m-a însoțit la cursuri, în laborator și la Institut de nenumărate ori, a avut răbdare și mi-a permis să-mi continui studiile, iar fiului meu, **Mihai Manica**, îi mulțumesc pentru nopțile liniștite, în care am reușit să finalizez prelucrarea datelor și redactarea lucrării de doctorat.

Un *Mulțumesc!* aparține și adresez familiei mele care mi-a fost aproape, m-au susținut și m-au iubit așa cum au știut ei mai bine.

Alese mulțumiri domnului **Prof. Dr. Ștefan ANTOHE** fiindcă a fost receptiv și binevoitor încă din momentul în care am pășit peste pragul Facultății de Fizică. Apoi a acceptat să-mi fie coordonator al lucrării și îndrumator al studiilor doctorale.

De asemenea îi adresez mulțumiri omului drag, **Dr. Mirela Petruța ȘUCHEA**, pentru că mi-a fost aproape mereu pe parcursul acestor ani.

Le mulțumesc mult tuturor membrilor comisiei de îndrumare pentru implicare și susținere. Colegilor din centrul C&D MDEO al Facultății de Fizică, dar și colegilor de facultate cu care am interacționat pe parcursul anilor de studii, de la care am învățat multe, le mulțumesc deasemenea.

Le mulțumesc și colegilor mei din cadrul echipei proiectului ["Development of novel nanocomposite materials with tunable conductivity for electromagnetic shielding and potential uses in electronics and optoelectronics applications"](#) din IMT București care m-au ajutat la realizarea părții practice și au contribuit la formarea mea pe plan profesional.

Le mulțumesc tuturor celor care au fost aproape și cu care am interacționat, fiecare colaborare plăcută sau mai puțin a fost o experiență din care am avut foarte multe de învățat.

O parte din rezultatele experimentale incluse în această lucrare au fost obținute la IMT București în cadrul proiectului PNRR/2022/C9/MCID/I8 CF23/14 11 2022 contract 760101/23.05.2023 finanțat de Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării în "Development of a program to attract highly specialized human resources from abroad in research, development, and innovation activities" în cadrul – PNRR-IIIC9-2022 - I8 PNRR/2022/Component 9/investment 8.

Cuprins

Introducere	3
--------------------------	----------

Capitolul I Stadiul actual al cunoașterii materialelor oxidice (ZnO, IZO, AZO, IGZO) de interes pentru aplicații în electronica transparentă și optoelectronică. Senzori de gaz pe bază de filme subțiri	5
---	----------

1.1 Stadiul actual al cunoașterii materialelor oxidice	5
1.1.1 Oxidul de zinc (ZnO)	5
1.1.2 Filme subțiri de Oxid de Wolfram (WO ₃)	6
1.2 Senzori de gaz pe bază de film subțire	7

Capitolul II Tehnici de preparare a filmelor subțiri oxidice	9
---	----------

2.1 Pulverizare cu piroliză	9
2.2 Electrofilare-calcinare – depunere din picături (drop casting)	9
2.3 Pulverizare catodică (magnetron sputtering)	10
2.4 Evaporarea termică în vid	10

Capitolul III Metode și tehnici de caracterizare a filmelor subțiri oxidice	11
--	-----------

3.1 Difracția de raze X (XRD)	11
3.2 Spectrometru cu energie dispersivă de raze X (EDAX)	11
3.3 Microscopie electronică cu baleiaj (SEM)	11
3.4 Microscopia de forță atomică (AFM)	11
3.5 Spectroscopia optică de absorbție și transmisie	12
3.6 Spectroscopia Raman	12
3.7 Spectroscopia de fotoluminescență (PL)	12

Capitolul IV Date experimentale, rezultate și discuții Ingineria materialelor pe bază de filme subțiri de ZnO dopate cu metale trivalente	13
--	-----------

4.1 Introducere	13
4.2 Obținerea filmelor subțiri de ZnO utilizând metoda pulverizării cu piroliză	13
4.3 Rezultate și discuții	14
4.3.1 Morfologia suprafeței – analiza prin microscopie electronică cu baleiaj și emisie de câmp	14
4.3.2 Structura cristalină – analiza XRD	18
4.3.3 Compoziția chimică – analiza EDX	24
4.3.4 Rugozitatea și topografia suprafeței – analiza AFM	28
4.3.5 Spectroscopia Raman	31
4.3.6 Proprietăți optice – UV-Vis și PL	32
4.3.7 Emisia optică – analiza prin fotoluminescență (PL)	34
4.3.8 Proprietăți electrice	34
4.4 Filme subțiri de ZnO pur și dopat obținute prin depunerea prin picături	37

4.5 Caracterizare	37
4.5.1 Caracterizarea morfologică – SEM, EDX, XRD, Raman	37
4.5.2 Spectroscopie UV-Vis – Proprietăți optice	43
4.6 Concluzii	43
 Capitolul V Ingineria materialelor pe bază de filme subțiri de WO₃ pur și dopat cu Cr și Mo	
.....	47
5.1 Introducere	47
5.2 Materiale și metode	47
5.2.1 Materiale utilizate	47
5.3 Tehnici de caracterizare	48
5.3.1 Morfologia suprafeței și analiza topografică (FE-SEM, AFM)	48
5.3.2 Structura cristalină (XRD)	50
5.3.3 Compoziția chimică (EDX)	51
5.3.4 Spectroscopia Raman	53
5.3.5 Corelarea observațiilor SEM, XRD și Raman în contextul ingineriei morfologiei și structurii filmelor subțiri de WO ₃	55
Concluzie parțială referitoare la rezultatele caracterizarilor structurale morfologice și prin spectrometrie RAMAN	55
5.3.6 Proprietăți optice și evoluția benzii interzise (UV-Vis)	56
5.3.7 Proprietăți electrice	57
Concluzie parțială – referitoare la proprietăți electrice	57
5.4 Concluzii ale studiilor de WO ₃	59
 Capitolul VI Integrarea filmelor subțiri de ZnO pur și dopat în senzori de gaz	61
Concluzii generale ale tezei	65
Perspective de cercetare viitoare	67
Bibliografie	69
Lista contribuțiilor proprii	73
7.1 Lucrări publicate în reviste	73
7.1.1 Reviste indexate ISI	73
7.1.2 Reviste cotate ISI	73
7.1.3 Reviste non-ISI	76
7.2 Lucrări prezentate la conferințe	77
7.2.1 Conferințe internaționale	77
7.2.2 Conferințe naționale	78
7.2.3 Postere	78

Introducere

Prezenta teză de doctorat are ca obiectiv dezvoltarea și caracterizarea unor filme subțiri pe bază de oxizi metalici transparenți, în special ZnO și WO₃, obținute în formă pură și dopată, cu scopul de a fi utilizate în aplicații de electronică transparentă, optoelectronică și detecție de gaze. Printr-o abordare interdisciplinară, lucrarea combină metode de depunere precum pulverizarea cu piroliză și depunerea prin picături (drop casting, pe baza pulberilor nanostructurate obținute prin electrofilare și calcinare) cu o caracterizare complexă, utilizând difracția de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM, FE-SEM), analiză EDX, microscopie de forță atomică (AFM), spectroscopii optice (UV-Vis, Raman, PL), precum și măsurători electrice. Scopul a fost stabilirea unei relații între compoziție, microstructură și funcționalitate, cu accent pe corelarea rezultatelor obținute prin diferitele tehnici.

Primele capitole introduc domeniul electronicii transparente și al oxizilor metalici conductivi transparenți (TCO), prezentând stadiul actual al cercetării asupra compușilor ZnO, AZO, IZO, IGZO și WO₃ și subliniind rolul dopării și al controlului morfologic pentru optimizarea performanțelor funcționale. Sunt descrise în detaliu metodele de depunere utilizate în cadrul acestei lucrări – pulverizare cu piroliză, depunere prin picături, pulverizare catodică (sputtering), evaporare termică – și se arată modul în care acestea influențează microstructura și proprietățile filmelor. Capitolul dedicat metodelor de caracterizare prezintă tehnicile utilizate pentru analiza structurală, morfologică, optică și electrică, fundamentând alegerea unei abordări integrate.

Capitolul IV tratează obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de ZnO dopate cu Cr, Fe, Al, La și Sm prin pulverizare cu piroliză, precum și filme depuse prin picături folosind pulberi nanostructurate RE:ZnO (RE = La, Sm, Er). Analiza morfologică prin SEM/FE-SEM și AFM a arătat modificări semnificative în funcție de dopant: Cr și Fe conduc la aglomerări și defecte, Al determină formarea unor filme compacte și uniforme, iar La și Sm induc creșteri de dimensiuni ale cristalitelor și structuri columnare. Rezultatele XRD au confirmat păstrarea structurii hexagonale wurtzitice, cu deplasări de maxime reflectând tensiunile de rețea: contracție pentru Cr și Fe, expansiune pentru La și Sm, stabilizare pentru Al. Analiza Raman a evidențiat variații în intensitatea modurilor caracteristice, cu accent pe creșterea intensității benzilor LO pentru Cr, Fe și Sm, semnalând o densitate sporită de defecte, în timp ce AZO a prezentat o structură mai ordonată. Spectroscopia UV-Vis a arătat variații sistematice ale benzii interzise (E_g), iar spectroscopia de fotoluminescență a confirmat emisia UV directă și emisiile vizibile asociate defectelor. Măsurătorile electrice au indicat o reducere a rezistivității pentru AZO și ZnO:Cr, în timp ce La și Sm au favorizat caracteristici utile pentru senzori. Filmele obținute prin depunerea prin picături din pulberi RE:ZnO au prezentat o morfologie eterogenă, aglomerări micro-nanostructurate și o suprafață activă ridicată, cu o transmitanță mai redusă și emisii vizibile mai intense în PL, confirmând densitatea mare de defecte și relevanța pentru aplicații de detecție de gaze și fonică.

Capitolul V este dedicat filmelor subțiri de WO₃ obținute prin pulverizare cu piroliză, în formă pură și dopată cu Cr și Mo. WO₃ pur a prezentat o morfologie tridimensională distinctivă, alcătuită din pereți și formațiuni sferice, oferind o suprafață specifică mare și canale favorabile difuziei ionilor. Doparea a modificat această arhitectură: Cr a condus la prăbușirea morfologiei 3D și formarea de aglomerări neregulate, cu intensificarea defectelor structurale, iar Mo a generat filme

mai compacte și mai uniforme, păstrând o structură stabilizată. Difrakția de raze X a arătat că toate filmele păstrează faza monoclinică, dar cu variații în dimensiunea cristalitelor și tensiuni de rețea. Analiza Raman a confirmat intensificarea benzilor asociate defectelor la Cr și stabilizarea vibrațiilor structurale la Mo. Spectroscopia UV-Vis a arătat că E_g se situează în jur de 2,9–3,0 eV pentru WO_3 pur, scade ușor la doparea cu Cr și crește la doparea cu Mo. Măsurătorile electrice au arătat o conductivitate modestă pentru WO_3 pur, o creștere prin introducerea de defecte la $WO_3:Cr$ și o îmbunătățire substanțială și stabilă pentru $WO_3:Mo$.

Capitolul VI prezintă integrarea filmelor subțiri de ZnO și WO_3 , obținute prin pulverizare cu piroliză sau depunere prin picături, în structuri de senzori de gaz cu electrozi interdigitați de aur. Acest capitol constituie tranziția de la studiul fundamental la aplicabilitatea practică a materialelor dezvoltate în cadrul tezei. Obiectivul principal este de a demonstra potențialul acestor materiale oxidice în detecția gazelor de interes (ex. NO_2 , NH_3), având în vedere proprietățile lor morfologice, compoziționale și optoelectronice. Se pune accent pe corelarea dintre compoziția chimică, structura cristalină, morfologia stratului și performanța funcțională, în vederea identificării configurațiilor optime pentru dezvoltarea de senzori transparenti, stabili și sensibili. Capitolul oferă, astfel, o demonstrație aplicativă a potențialului materialelor dezvoltate în cadrul tezei pentru utilizare în tehnologii avansate de monitorizare a mediului. Dispozitivele sensor au fost fabricate prin creșterea materialelor oxidice pe electrozi modelați pe substraturi adecvate, iar performanțele acestora au fost corelate cu proprietățile filmelor analizate anterior. Sunt discutate sensibilitatea, selectivitatea și stabilitatea senzorilor în raport cu natura dopantului și arhitectura filmului, oferind o viziune integrată asupra **relației dintre material, metodă de sinteză și aplicație funcțională**.

Capitolul I Stadiul actual al cunoașterii materialelor oxidice (ZnO, IZO, WO₃, AZO, IGZO) de interes pentru aplicații în electronica transparentă și optoelectronică. Senzori de gaz pe bază de filme subțiri

1.1 Stadiul actual al cunoașterii materialelor oxidice

În ultimii ani, dispozitivele electronice flexibile și transparente au atras un interes deosebit, datorită rolului lor esențial în realizarea unor sisteme complet flexibile. Acestea deschid posibilitatea dezvoltării unor aplicații inovatoare în domenii precum electronica, biotehnologia, energia sau tehnologiile de detecție. Apariția electronicii flexibile și transparente marchează începutul unei noi etape în evoluția tehnologiilor electronice. În acest capitol voi prezenta pe scurt stadiul actual al cunoașterii materialelor oxidice (ZnO, IZO, AZO, IGZO) de interes pentru aplicații în electronica transparentă și optoelectronică.

1.1.1 Oxidul de zinc (ZnO)

Oxidul de zinc, în mod natural, este un semiconductor de tip-n cu structură de tip wurtzite, are bandă interzisă directă de aproximativ 3,37 eV la temperatura camerei. Dopajul nativ de tip n se datorează prezenței defectelor intrinseci cum ar fi vacanțele de oxigen și interstițiile de Zn. Ele formează nivele donoare superficiale cu energie de ionizare de aproximativ 30-60 meV. Pentru realizarea dispozitivelor transparente și flexibile sunt folosiți diverși semiconductori organici și anorganici, de regula oxidici. Dintre cei din urmă, cei mai răspândiți și des folosiți sunt oxidul de zinc (ZnO) și derivați obținuți prin dopare ai acestuia (IZO, AZO, IGZO, etc). Oxidul de zinc este un material multifuncțional, folosit pe larg datorită transparenței optice și temperaturii scăzute de procesare. Oxidul de zinc este ușor de obținut, nu e toxic, este ieftin și necesită costuri minime pentru prelucrare. Rezistivitatea electrică scăzută obținută prin dopaj, face din acest semiconductor un candidat ideal, care poate substitui oxidul de staniu dopat cu indiu. Proprietățile fizice ale acestui material sunt redate în Tabelul 1.1. Analizând parametrii enumerați putem considera ZnO ca fiind un material de referință pentru electronica transparentă și flexibilă.

În ultima perioadă de timp, au fost făcute tentative de a obține diode hibride organic-anorganic cu ZnO utilizând polianilină, pentacenă și poli(3-hexiltiofen). În toate aceste cazuri, nu este clar dacă redresarea se datorează interfeței dintre ZnO și stratul organic [1]. În cazul structurilor ZnO/FePc (Ftalocianina de fier-Monomer (Small Molecules)) spre deosebire de cele enumerate mai sus comportarea de diodă cu caracteristica -I-V neliniară și puternic asimetrică, se datorează

heterojoncțiunii p-n de la interfața dintre ZnO și molecule organice de ftalocianină de fier (FePc) [1].

Este cunoscut faptul că oxidul de zinc este un semiconductor cu bandă interzisă largă, cu multe aplicații în electronică, senzorială, optoelectronică în general și implicit la celulele fotovoltaice. În celulele fotovoltaice, acesta poate fi utilizat ca un film conductiv transparent sau, ca o alternativă la dioxidul de titan (TiO_2), folosit ca electrod fotoconductor sensibilizat cu coloranți organici în celulele de tip (DSSC) descoperite de Gratzel în ultimul deceniu al secolului trecut [2-8]. ZnO, este un material semiconductor de tip n cu proprietăți fizice similare cu cele ale oxidului de titan, dar oferă avantajul unei mobilități mai mari a electronilor [3]. Pentru a obține o conversie eficientă a luminii folosind tehnologia DSSC, fotoelectrodul este nanostructurat, constând din nanocristalite separate care să asigure o percolație ridicată, dar filmul trebuie să fie poros pentru a permite aderarea moleculelor de colorant pe suprafața nanocristalitelor, în cantitate mare astfel încât heterojoncțiunile de tip Donor/Acceptor Colorant organic/ TiO_2 -nc sunt dispersate în întregul volum al filmului fotosensibilizat. [2,5,8, 9]. În plus, este necesar un bun contact fizic și electric între nanoparticule pentru a asigura transportul eficient al purtătorilor de sarcină fotogenerați. [4].

O altă aplicație promițătoare a filmelor ZnO constă în încorporarea acestora în senzori de gaze [10-12]. În cazul senzorilor de undă acustică de suprafață la toate mecanismele de detectare cele mai importante sunt schimbările în viteza de propagare a undelor datorate adăugării sau îndepărtării masei la suprafață. De aceea, depunerea adsorbanților granulați cu suprafață mare pe substratul piezoelectric poate oferi o bună sensibilitate pentru detectarea speciilor de fază de vapori [13]. Filmele subțiri sensibile (grosimea maximă ~ 100 nm) nu trebuie să conțină particule solide mari, deoarece aceste imperfecțiuni reflectă undele acustice, determinând astfel o pierdere suplimentară de semnal, iar zgomotul crescut influențează negativ limita de detectare a senzorului.

Pentru prepararea filmelor de ZnO pot fi folosite diverse metode, cum ar fi magnetron sputtering [14-17], epitaxia fasciculului molecular [18,19], depunerea chimică de vapori (CVD) [20-22], pulverizarea prin piroliză și ablația laser (PLD).

Datorită proprietăților sale, ZnO este implementat în diferite domenii: în industria chimică, în electronică, medicină ș.a.

1.1.2 Filme subțiri de Oxid de Wolfram (WO_3)

Oxidul de wolfram sau anhidridă wolframică (WO_3) este un semiconductor de tip – n, acest material este intens studiat deoarece poate fi folosit în senzori pentru detectarea de gaze nocive [23], dispozitive electrocromice [24], fotoelectrozi [25], și alte dispozitive optoelectronice. Interesul față de WO_3 se datorează proprietăților sale, precum conductivitate electrică mare, stabilitate împotriva fotocoroziunii, fotosensibilitate, raport ridicat suprafață-volum și locuri libere

bogate de oxigen [23]. Banda interzisă a WO_3 măsurată din absorbția optică are valori cuprinse între 2,5- 3,2 eV [26-28].

WO_3 are o structură simplă cubică formată din octaedre regulate, dar în funcție de temperatură acest material poate avea structură monoclinică, triclinică, ortorombică sau tetragonală:

- Temperaturi peste 740 °C - structură *tetragonală*;
- 330 – 740 °C - structură *ortorombică*;
- 17 – 330 °C - structură *monoclinică*;
- -50 – 17 °C - structură *triclinică*.

Oxidul de wolfram are o culoare galbenă intensă datorită căreia este utilizat în calitate de pigment în vopsele și ceramică. De asemenea WO_3 prezintă proprietăți de detectare chimică, astfel încât acest material poate fi utilizat în diverse aplicații pentru monitorizarea poluării mediului.

1.2 Senzori de gaz pe bază de film subțire

Senzorii de gaz pe bază de film subțire reprezintă o clasă importantă de dispozitive utilizate pentru detecția diverselor gaze nocive sau industrial relevante, datorită sensibilității lor ridicate, dimensiunilor compacte și potențialului de integrare în sisteme electronice portabile. Acești senzori sunt constituiți dintr-un material sensibil sub formă de film subțire depus pe un substrat izolator (de obicei sticlă sodă-var, siliciu oxidat sau materiale ceramice), iar funcționarea lor se bazează pe modificarea proprietăților fizico-chimice, optice sau electrice ale filmului în prezența unui gaz țintă.

Filmele subțiri utilizate ca strat sensibil sunt, în general, semiconductori anorganici sau compuși hibridi, cu proprietăți rezistive care se modifică semnificativ în prezența speciilor gazoase. Senzorii de acest tip se pot clasifica în funcție de mecanismul de detecție, în: fotorezistivi, termorezistivi, piezorezistivi, magnetorezistivi și chemorezistivi.

Senzorii fotorezistivi își modifică rezistența electrică sub acțiunea radiației UV sau vizibile, fiind sensibili la variațiile de iluminare și lungimea de undă.

Senzorii termorezistivi exploatează dependența rezistivității față de temperatură, ceea ce permite detecția indirectă a gazelor prin efectul lor asupra echilibrului termic local.

Senzorii piezorezistivi își modifică rezistența în funcție de solicitările mecanice, utile în medii unde interacțiunea gaz-material generează tensiuni interne.

Senzorii magnetorezistivi funcționează prin schimbarea rezistivității în prezența unui câmp magnetic.

Senzorii chemorezistivi, cei mai des utilizați pentru detecția de gaze, detectează variații ale rezistenței electrice ca urmare a interacțiunii directe dintre gaz și stratul sensibil.

Dintre aceștia, ***senzorii chemorezistivi pe bază de film subțire*** se remarcă prin costuri de fabricație reduse, timpi de răspuns scurți, durată lungă de viață, simplitate a circuitului de control și posibilitatea miniaturizării. Totuși, aceștia prezintă anumite dezavantaje, precum sensibilitate limitată la concentrații foarte mici, selectivitate redusă față de anumiți compuși și necesitatea unor temperaturi ridicate de operare.

Capitolul II Tehnici de preparare a filmelor subțiri oxidice

2.1 Pulverizare cu piroliză

Tehnica de **pulverizare cu piroliză** este o metodă versatilă de depunere folosită pentru a crea straturi subțiri prin pulverizarea unei soluții pe o suprafață încălzită. În timpul acestui proces, o soluție precursor este dispersată sub formă de aerosol folosind un pulverizator. Aceste picături fine sunt direcționate către substratul încălzit prin intermediul unui flux de aer sau gaz purtător. Când aceste picături ajung la suprafața substratului încălzit, solventul se evaporă, iar compușii solizi se depun, formând astfel un strat subțire pe suprafața substratului. Această tehnică poate oferi control asupra grosimii, morfologiei și compoziției stratului subțire rezultat prin ajustarea parametrilor de proces, precum debitul, timpul de depunere și compoziția soluției precursor. De asemenea, permite obținerea de filme subțiri poroase cu dimensiuni ale particulelor de până la 100 nm, realizând straturi subțiri cu o densitate ridicată, o suprafață mare și o distribuție uniformă a particulelor [29-32].

2.2 Electrofilare-calcinare – depunere din picături (drop casting)

Una dintre principalele metode de a produce fibre de oxid ceramic cu nano dimensiuni este electrofilarea urmată de calcinare. Această metodă este preferată pentru a obține nanofibre datorită posibilității de a fi o gamă variată de polimeri la un cost accesibil și de a produce fibre cu o suprafață specifică mare și un raport de aspect lungime/grosime ridicat. Acești polimeri pot fi folosiți ca și matrice de sacrificiu pentru precursori de materiale ceramice care vor rezulta sub formă de fire în urma unui proces de calcinare prin care matricea este îndepărtată. Electrofilarea (urmată de calcinare) poate fi folosită pentru a sintetiza nanofibre și nanostructuri din diferiți oxizi metalici, cum ar fi ZnO, CuO, NiO, TiO₂, SiO₂, Co₃O₄, Al₂O₃, SnO₂ și Fe₂O₃.

Electrofilarea (electrospinning) este o tehnică de fabricație utilizată pentru obținerea de **fibre nanometrice sau micrometrice** din soluții sau topituri polimerice, sub acțiunea unui câmp electric intens. Metoda este utilizată pe scară largă în domenii precum ingineria materialelor, nanotehnologie, biomedical, filtrare și, recent, în sinteza de **filme funcționale sau structuri hibride**. Procesul de electrofilare constă în aplicarea unui **câmp electric de înaltă tensiune** între un ac conectat la o seringă (sau duză) ce conține o soluție de polimer (amestec de polimeri sau o suspensie de particule într-un polimer), și un **electrod colector** aflat la o anumită distanță (controlabilă). Sub acțiunea câmpului, lichidul formează un **con de Taylor**, din vârful căruia este

expulzat un **jet continuu subțire** care se întinde și se solidifică în zbor, formând fibre subțiri pe colector.

2.3 Pulverizare catodică (magnetron sputtering)

Pulverizarea este definită ca un proces fizic prin care atomii unui material solid sunt îndepărtați de la suprafață atunci când aceasta este supusă bombardamentului cu particule energice. Particulele incidente pot fi de natură diferită – atomi neutri, electroni, ioni sau chiar neutroni – însă, în practică, cel mai frecvent sunt utilizați ioni pozitivi proveniți din gaze inerte, de regulă argon. În acest caz, ionii sunt generați printr-o descărcare luminiscentă, iar metoda poartă denumirea de pulverizare catodică.

2.4 Evaporarea termică în vid

Dintre procedeele de depunere a straturilor subțiri prin condensare din fază gazoasă, evaporarea termică în vid sau într-o atmosferă inertă este cel mai des întâlnit datorită simplității și accesibilității sale, ceea ce explică utilizarea largă. Procesul are loc în două etape esențiale: mai întâi evaporarea materialului sursă, urmată de condensarea acestuia pe un substrat adecvat. Condensarea depinde de mai mulți factori: temperatura suportului și gradul său de curățenie, natura materialului, dar și parametri variabili în timpul procesului, precum distanța dintre sursă și substrat, nivelul de vid, densitatea fluxului atomic sau molecular, temperatura critică de condensare, mobilitatea atomilor pe suprafață și eventuale câmpuri electrice ori magnetice. Toți acești factori determină caracteristicile filmului depus – structură cristalină, aderență, grosime, compoziție stoechiometrică și alte proprietăți fizico-chimice.

Capitolul III Metode și tehnici de caracterizare a filmelor subțiri oxidice.

3.1 Difrakția de raze X (XRD)

Difrakția de raze X (XRD) reprezintă o metodă de caracterizare nedistructivă, foarte utilizată pentru analiza straturilor subțiri. Prin intermediul acesteia pot fi identificate fazele cristaline ale unui material și pot fi estimate proprietăți structurale și microstructurale precum dimensiunea cristalitelor, orientarea preferențială, existența defectelor, microtensiuni interne sau chiar grosimea filmelor depuse. Modificările dimensiunilor cristalitelor și variațiile de grosime ori de stres se reflectă prin lărgirea sau îngustarea maximelor de difracție. Un alt avantaj este posibilitatea utilizării metodei și pentru măsurători in situ, datorită caracterului său nedistructiv [33].

3.2 Spectrometru cu energie dispersivă de raze X (EDAX)

Pentru analiza semicantitativă a compoziției chimice a probelor se utilizează spectroscopia de raze X cu dispersie în energie (EDX sau EDAX), metodă integrată de regulă în microscopul electronic de baleiaj (SEM). Această tehnică permite identificarea elementelor chimice prezente în probă, cu limită de detecție pentru elemente având numărul atomic mai mare de 5. Principiul său constă în investigarea radiațiilor X caracteristice emise de atomii excitați în urma interacției materiei cu fasciculul de electroni incident.

3.3 Microscopie electronică cu baleiaj (SEM)

Microscopul cu scanare de electroni (MSE) are aceleași principii de lucru ca și microscopul optic, deosebiri semnificative dintre acestea fiind: „sursa de lumină” și lentilele care nu mai sunt optice ci electromagnetice. Actualmente microscopul electronic de baleiaj este cel mai utilizat microscop electronic în fizica și ingineria materialelor, deși s-a dezvoltat cu mult mai târziu decât cel cu transmisie. Popularitatea acestui tip de microscop se datorează următoarelor avantaje: simplitatea pregătirii probelor pentru studiu, multiplele informații obținute (precum topografia, compoziția fizică a suprafeței, informații calitative și cantitative privind compoziția globală sau locală a probei), rezoluție promițătoare ș.a.

3.4 Microscopia de forță atomică (AFM)

Microscopul de Forță Atomică este utilizat pentru obținerea unor imagini tridimensionale ale suprafeței probei la o rezoluție foarte bună. Acesta se bazează pe ansamblul cantilever-vârf, care

interacționează cu proba. Mișcarea vârfului în timpul scanării este monitorizată de un fascicul laser reflectat din cantilever.

3.5 Spectroscopia optică de absorbție și transmisie

Între metodele de caracterizare a straturilor subțiri se numără și cele optice, care includ măsurători de absorbție, transmisie sau reflexie. În general, pentru aceste analize se utilizează spectrofotometre, însă în acest scop poate fi folosit și elipsometrul spectroscopic. Alegerea metodei depinde de proprietățile eșantionului – grosime, grad de transparență sau natura materialului – fiecare tehnică având domeniul său optim de aplicabilitate.

3.6 Spectroscopia Raman

Spectroscopia Raman este o tehnică de caracterizare spectroscopică utilizată pentru investigarea modurilor vibraționale ale moleculelor și a modurilor fononice din solide, putând în anumite cazuri să evidențieze și excitații de rotație sau alte mișcări de rețea cu frecvență joasă. Principiul metodei se bazează pe împrăștierea Raman, adică pe împrăștierea inelastică a radiației monocromatice furnizate de un laser, de obicei din domeniul vizibil, infraroșu apropiat sau ultraviolet.

3.7 Spectroscopia de fotoluminescență (PL)

Spectroscopia de fotoluminescență (PL) este o tehnică nedistructivă utilizată pentru investigarea proprietăților optice și electronice ale materialelor semiconductoare, nanostructurate sau dielectricilor. Aceasta oferă informații esențiale despre nivelurile de energie, defectele, impuritățile și procesele de recombinare radiativă din material.

Principiul de funcționare:

Metoda constă în excitarea probelor cu o sursă de lumină (laser sau lampă cu descărcare) cu energie mai mare decât energia de bandă prohibită a materialului investigat. Această excitație determină tranziții electronice din banda de valență în banda de conducție. Ulterior, recombinarea radiativă a purtătorilor de sarcină (electroni și goluri) conduce la emisia de lumină (fotoluminescență), care este colectată și analizată în funcție de lungimea de undă sau energie.

Capitolul IV Date experimentale, rezultate și discuții. Ingineria materialelor pe bază de filme subțiri de ZnO dopate cu metale trivalente

4.1 Introducere

Oxidul de zinc (ZnO) este un semiconductor cu bandă interzisă directă largă, caracterizat printr-o transparență excelentă în domeniul vizibil, o mobilitate ridicată a purtătorilor de sarcină și o stabilitate remarcabilă a tranzițiilor excitonice la temperatura camerei. Aceste proprietăți îl recomandă pentru aplicații de vârf în domenii precum optoelectronica transparentă, senzori de gaz, dispozitive UV și fotocataliză. Totodată, ZnO prezintă o chimie a suprafeței versatilă și o reactivitate ridicată, ceea ce îl face un candidat ideal pentru funcționalizarea controlată prin dopare cu metale trivalente. Prin introducerea unor ioni trivalenți precum Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} și La^{3+} în rețeaua cristalină a ZnO, este posibilă modificarea controlată a structurii, morfologiei și proprietăților optice ale materialului. Scopul principal al acestei cercetări este acela de a dezvolta o strategie predictibilă și reproductibilă de inginerie a filmelor subțiri de ZnO prin dopare cu ioni trivalenți, cu accent pe relațiile între parametrii structurali și performanțele optoelectronice pentru aplicații funcționale specifice. Filmele astfel dezvoltate sunt destinate integrării ulterioare în dispozitive de detecție a gazelor, această etapă fiind abordată în detaliu în capitolul următor al tezei.

4.2 Obținerea filmelor subțiri de ZnO utilizând metoda pulverizării cu piroliză

Filmele subțiri de ZnO, atât în formă pură cât și cele obținute prin dopare cu metale trivalente, au fost realizate prin metoda pulverizării cu piroliză, o tehnică accesibilă, scalabilă și prietenoasă cu mediul. Această metodă permite obținerea unor filme omogene, cu grosime și compoziție controlată, pe substraturi de sticlă curate. Doparea s-a realizat prin introducerea ionilor de Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sm^{3+} și La^{3+} în soluția precursor, la concentrații molare de 0.1%, 0.5% și 1%. Caracterizarea structurală a fost efectuată prin difracție de raze X (XRD), pentru determinarea dimensiunilor cristalitelor și a parametrilor de rețea. Morfologia a fost evaluată prin microscopie electronică cu baleiaj și emisie de câmp, iar topografia și rugozitatea suprafeței prin microscopie cu forță atomică (AFM). Ordinea cristalină locală a fost studiată prin spectroscopie Raman, în timp ce caracterizarea optică a inclus spectroscopie în ultraviolet-vizibil (UV-Vis) și fotoluminescență (PL).

4.3 Rezultate și discuții

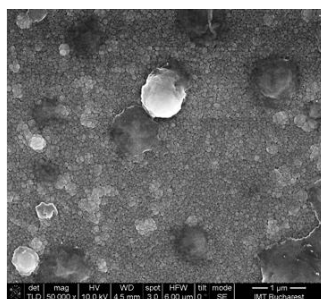
4.3.1 Morfologia suprafeței – analiza prin microscopie electronică cu baleiaj și emisie de câmp

Așa cum se poate observa din imaginile SEM prezentate în Figura 4.1 s-au evidențiat modificări semnificative ale morfologiei filmelor subțiri de ZnO în funcție de natura și concentrația dopantului trivalent. Comparativ cu filmele de ZnO pur, care prezintă o morfologie granulară omogenă cu particule sferoidale bine definite, introducerea dopanților a condus la apariția unor diferențe morfologice specifice fiecărui tip de dopant și concentrației acestuia.

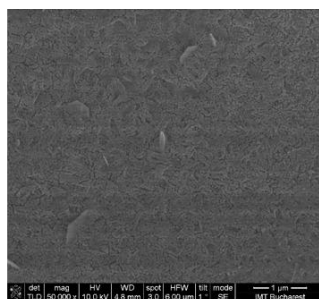
- ✓ Prezența Al^{3+} a determinat o evoluție clară spre o morfologie mai fină și mai densă, cu granule uniforme și compacte, în special la concentrații de 0.5% și 1%, indicând o bună omogenitate a creșterii.
- ✓ Prezența Cr^{3+} a condus la formarea unor structuri de tip fulgi cu orientare locală, evidențiată în special la 0.5%, ceea ce poate contribui la o arie activă crescută.
- ✓ Doparea cu Fe^{3+} a generat o textură neregulată, cu zone dispersate și tendință de aglomerare la concentrații ridicate, ceea ce poate afecta omogenitatea stratului.
- ✓ Doparea cu Sm^{3+} a produs granule ușor alungite la concentrații scăzute și conglomerate dense la 1%, sugerând un mecanism de creștere neuniform.
- ✓ Prezența La^{3+} a determinat o distribuție eterogenă a granulelor încă de la 0.1%, cu accentuare a aglomerărilor la 1%, indicând o lipsă de control în agregarea materialului.

Evoluția morfologiei în funcție de concentrație a fost marcată de o scădere generală a dimensiunii granulelor și o creștere a densității acestora pentru Al^{3+} și Cr^{3+} , în timp ce pentru Sm^{3+} și La^{3+} s-a observat o creștere a dezordinii și aglomerării.

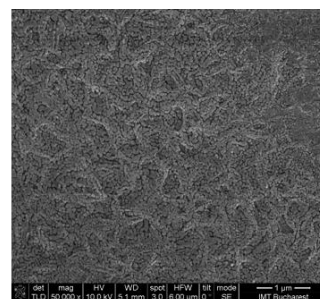
a.



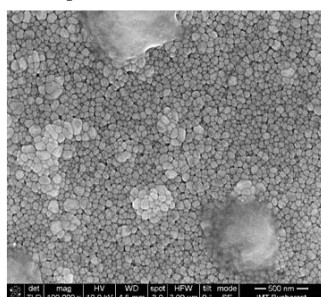
ZnO pur cu o mărire de x50000



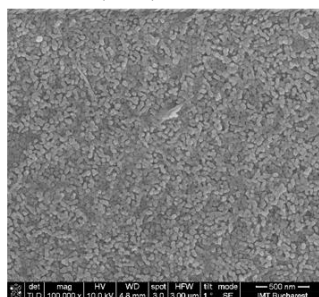
ZnO:La (0.1%) x 50000



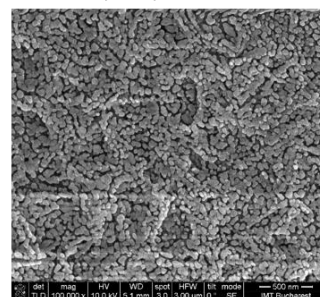
ZnO:Fe (0.1%) x 50000



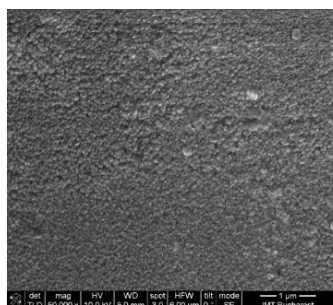
ZnO pur cu o mărire de x100000



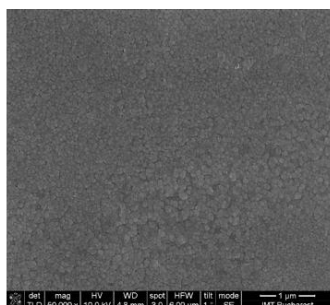
ZnO:La (0.1%) x 100000



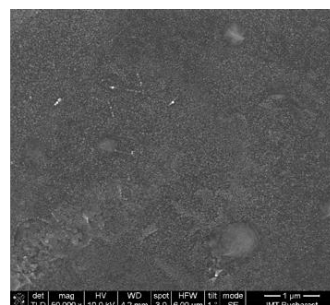
ZnO:Fe (0.1%) x 100000



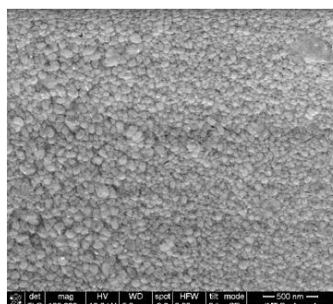
ZnO:Sm (0.1%) x 50000



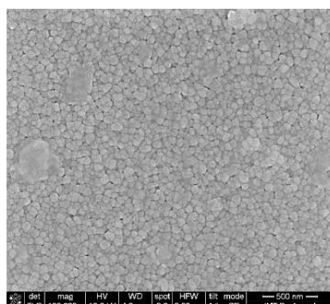
ZnO:La (0.1%) x 50000



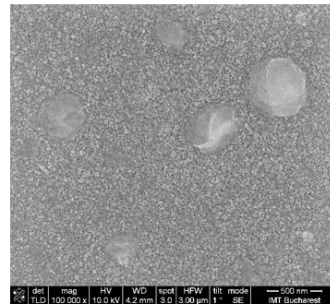
ZnO:Al (0.1%) x 50000



ZnO:Sm (0.1%) x 100000

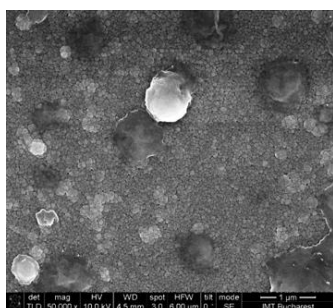


ZnO:La (0.1%) x 100000

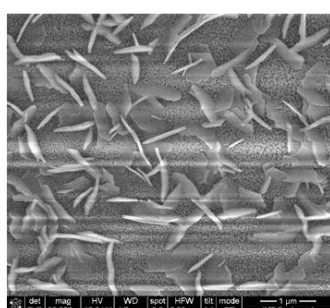


ZnO:Al (0.1%) x 100000

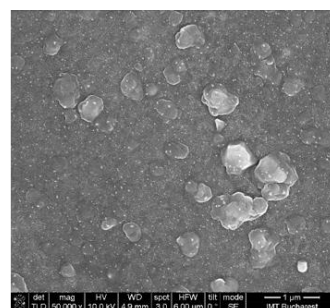
b.



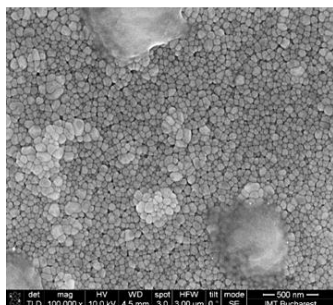
ZnO pur cu o mărime de x50000



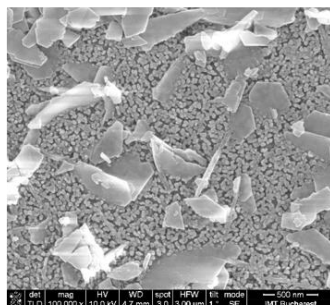
ZnO:Cr (0.5%) x 50000



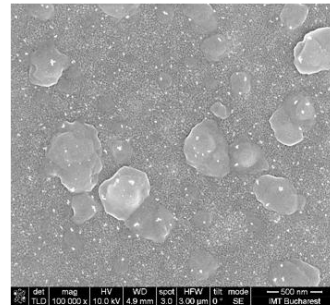
ZnO:Fe (0.5%) x 50000



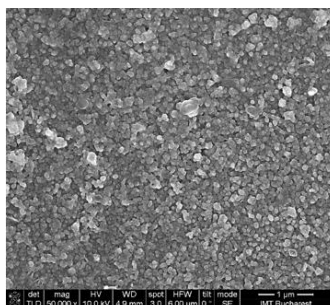
ZnO pur cu o mărime de
x100000



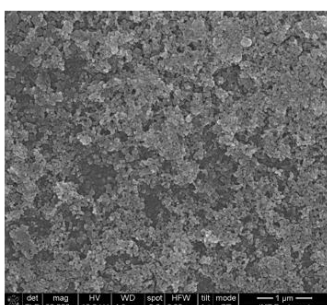
ZnO:Cr (0.5%) x 100000



ZnO:Fe (0.5%) x 100000



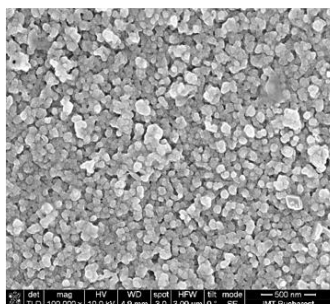
ZnO:Sm (0.5%) x 50000



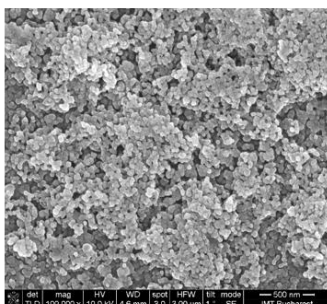
ZnO:La (0.5%) x 50000



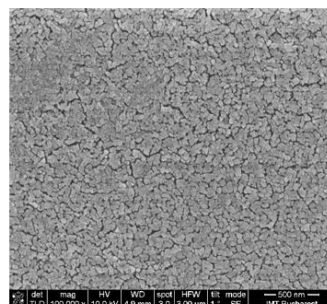
ZnO:Al (0.5%) x 50000



ZnO:Sm (0.5%) x 100000

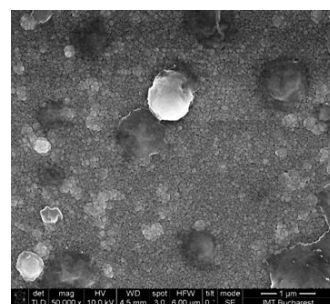


ZnO:La (0.5%) x 100000

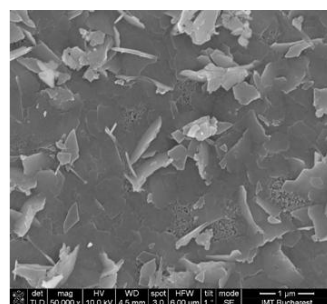


ZnO:Al (0.5%) x 100000

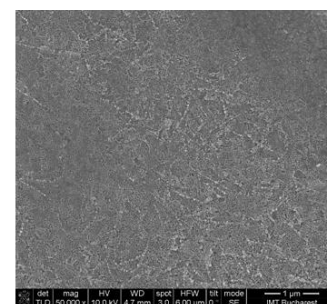
c.



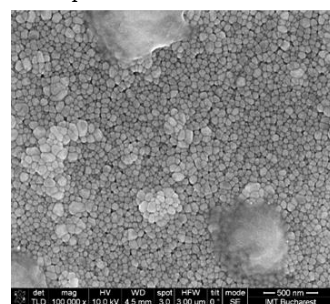
ZnO pur cu o mărire de x50000



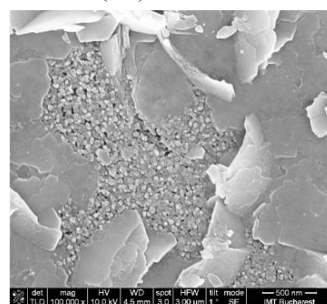
ZnO:Cr (1%) x 50000



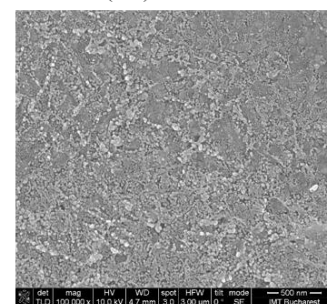
ZnO:Fe (1%) x 50000



ZnO pur cu o mărire de
x100000



ZnO:Cr (1%) x 100000



ZnO:Fe (1%) x 100000

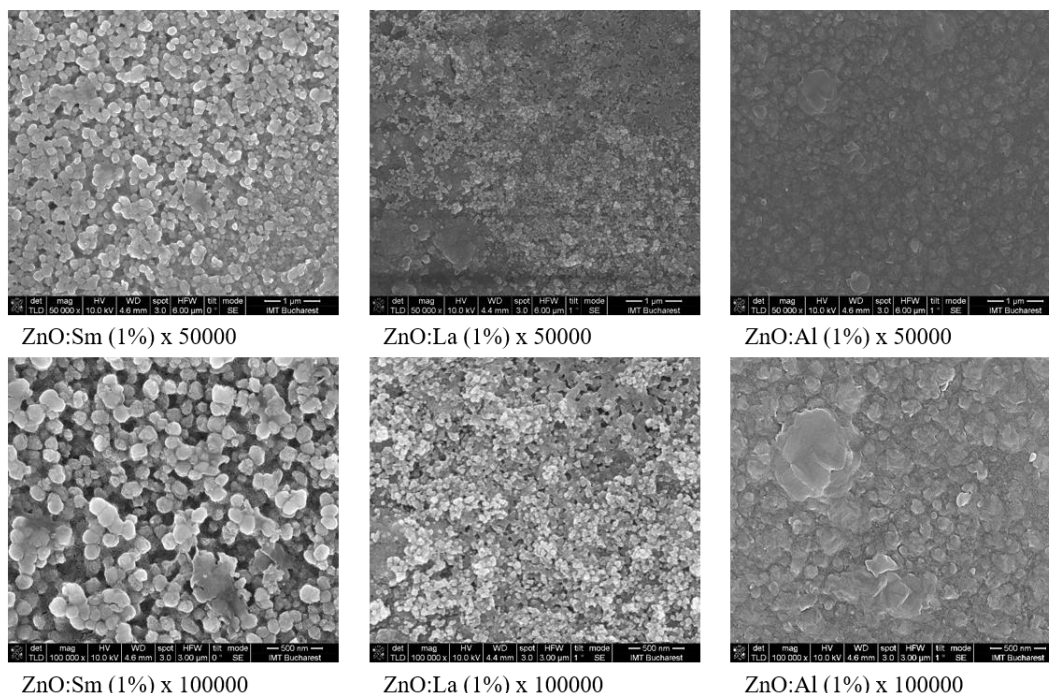


Figura 4.1 Imagini FESEM de mare mărire ale ZnO și filmelor subțiri de ZnO – dopat cu MI (Cr, Fe, Sm, La și Al) cu diferite concentrații de dopare: **a.** 0,1%, **b.** 0,5% și **c.** 1%.

Evoluția în funcție de dopant la concentrații de 0.1%, 0.5% și 1%:

- Al^{3+} : La 0.1%, structura este granulară fină, uniformă și densă. La 0.5%, granulele sunt compacte și de dimensiuni apropiate, indicând o creștere omogenă. La 1%, densitatea de nucleație este mai mare, dar dimensiunea granulelor scade semnificativ, ceea ce indică o creștere limitată lateral și o textură mai netedă. Această evoluție este favorabilă aplicațiilor în care este necesară o suprafață densă și uniformă, cum sunt senzorii de gaz de tip rezistiv.
- Cr^{3+} : La 0.1%, se observă granule uniforme, ușor mai mici decât în cazul Al^{3+} . La 0.5%, apar structuri flake-like, cu margini orientate și o tendință clară de auto-organizare. La 1%, aceste structuri sunt mai compacte, dar rămân vizibil diferite de celelalte probe. Morfologia de tip flake poate crește aria activă a suprafeței, un avantaj pentru detecția gazelor.
- Fe^{3+} : La 0.1%, granulele sunt neregulate și dispersate. La 0.5%, dimensiunea medie crește, dar apare o tendință de aglomerare. La 1%, granulele devin mai mici, dar se observă zone compacte și zone poroase, sugerând o creștere neuniformă. Structura neregulată poate influența stabilitatea și reproductibilitatea răspunsului senzorului.
- Sm^{3+} : La 0.1%, se observă granule de dimensiuni mari, cu morfologie ușor alungită. La 0.5%, apar structuri mai plate, cu margini rotunjite. La 1%, granulele tind să formeze conglomerate dense, ceea ce afectează uniformitatea stratului. Prezența conglomeratelor poate conduce la sensibilitate crescută dar cu pierdere de selectivitate.
- La^{3+} : La 0.1%, granulele sunt relativ mari și distribuite neuniform. La 0.5%, se observă o densitate crescută și o diversitate mare în dimensiuni. La 1%, filmul prezintă zone

compacte și aglomerate, cu granule neomogene. Această structură indică o creștere dezordonată, cu posibile implicații în performanța senzorului la utilizări repetate.

Evoluția în funcție de concentrație (comparativ pentru toți dopanții):

- *La 0.1%*, cele mai uniforme morfologii s-au obținut pentru Al^{3+} și Cr^{3+} , în timp ce Fe^{3+} , Sm^{3+} și La^{3+} au arătat o tendință incipientă de aglomerare sau creștere neregulată.
- *La 0.5%*, Cr^{3+} a prezentat cea mai interesantă textură, de tip flake, utilă pentru aplicații senzoriale; Al^{3+} a păstrat omogenitatea, iar Sm^{3+} și Fe^{3+} au început să formeze granule de dimensiuni mari sau aglomerări.
- *La 1%*, Al^{3+} a oferit o suprafață densă și uniformă, Cr^{3+} a menținut textura direcționată, Fe^{3+} și Sm^{3+} au format conglomerate, iar La^{3+} a condus la o morfologie dezordonată, cu granule eterogene.

În concluzie, analiza prin microscopie electronică cu baleiaj și emisie de câmp confirmă influența puternică a naturii și concentrației dopantului asupra evoluției morfologice. Al^{3+} și Cr^{3+} contribuie la menținerea unei morfologii regulate și compacte, în timp ce Sm^{3+} și La^{3+} induc neregularități și aglomerări, fapt relevant pentru aplicații unde omogenitatea stratului este esențială.

4.3.2 Structura cristalină – analiza XRD

Difracția cu raze X a fost utilizată pentru a confirma faza cristalină și structurile ZnO dopate cu ioni metalici (MI-Cr, Fe, Sm, La și Al) filme subțiri. În Figura 4.2 sunt prezentate difractogramele XRD ale filmelor subțiri de ZnO dopate cu Cr, Fe, Sm, La și Al cu diferite concentrații de dopant 0,1, 0,5 și, respectiv, 1%. Se observă că toate materialele au o structură de wurtzită (Hexagonal-Compact) cu următoarele plane principale de difracție: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) și (004), plane asociate cu unghiuri de difracție 31.69° , 34.37° , 36.18° , 47.47° , 56.53° , 62.8° , 66.38° , 67.84° , 68.99° și 76.84° . Parametrii rețelei au fost calculați pentru toate probele, și anume: dimensiunea cristalitului (D) determinată prin relația Scherrer și metoda Williamson-Hall (W-H), distanța dintre planurile cristalografice (dhkl), parametrii rețelei a și c și lungimea legăturii Zn-O (L) utilizând ecuațiile specifice structurii cristaline prezentate în capitolul destinat metodelor de caracterizare. Valoarea mărimii cristalitelor obținute prin ambele metode (Scherrer și Williamson Hall) variază semnificativ, în funcție de natura dopantului și concentrația acestuia (de la 0,1 la 1%). De exemplu, materialele ZnO dopate cu Al au prezentat valori ale mărimii cristalitelor de 3-16 nm, scăzând odată cu creșterea concentrației de dopant (de la 0,1 la 1%) comparativ cu ZnO pur, unde valoarea este $D=20,53$ nm. Probabil, aceste valori diferite ale mărimii cristalitelor pot fi atribuite formării legăturilor MI-O-Zn pe suprafața filmelor și diferenței dintre razele ionice (între 0,67 și 1,24 Å) ale ionilor de Zn și metalici. Tabelul de mai jos prezintă valorile obținute pentru mărimea cristalitelor (D) determinate prin relația Scherrer și metoda

Williamson-Hall (W-H) și distanța dintre planurile cristalografice (d_{hkl}), pentru toți dopanții studiați la concentrații de 0,1%, 0,5% și 1%.

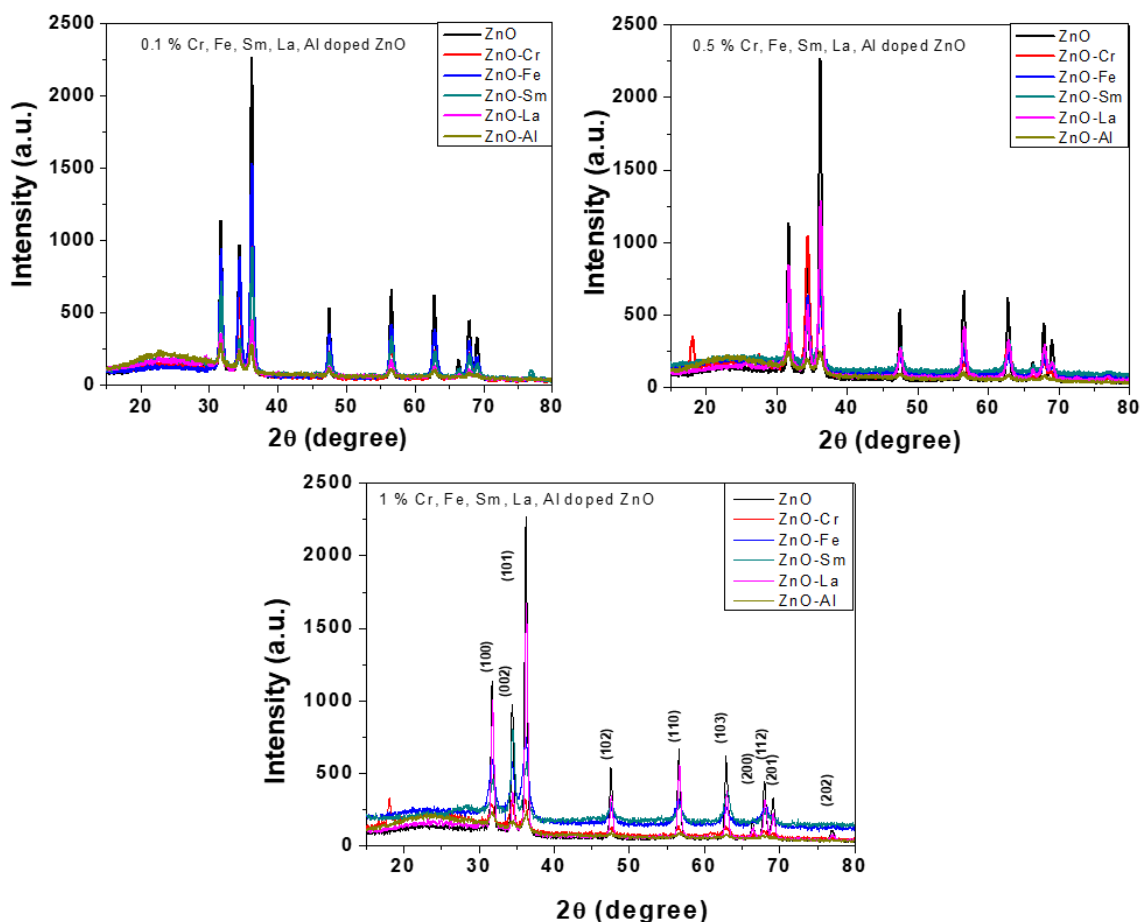


Figura 4.2 Difractograme de raze X obținute pentru filme subțiri de ZnO dopat cu MI (Cr, Fe, Sm, La și Al) cu diferite concentrații de dopare (0,1, 0,5 și 1%).

Valorile parametrilor de rețea (a și c), raportul c/a , precum și lungimea de corelație L au fost influențate semnificativ, indicând distorsiuni locale ale rețelei. În special, doparea cu Sm și La a dus la lărgirea picurilor, reflectând o creștere a tensiunii interne și a dezordinii structurale. Prezența Al^{3+} a determinat o reducere clară a dimensiunii cristalitelor, de la 15.77 nm la 3.04 nm, cu lărgirea pronunțată a vârfurilor XRD indicând tensiune internă acumulată în rețea. Cr^{3+} a produs o scădere progresivă a dimensiunii cristalitelor, cu valori între 15.59 și 8.52 nm, reflectând o compresie cristalină moderată. Fe^{3+} a condus la o variație neregulată, cu o reducere evidentă la 1%, însoțită de o alungire a parametrului c . Sm^{3+} a menținut dimensiuni mari până la 0.5%, dar la 1% a produs o scădere, cu indicii de dezordine structurală locală. La^{3+} a generat o creștere remarcabilă a dimensiunii cristalitelor la 1% (22.82 nm), însoțită de vârfuri XRD înguste și intense, sugerând o recristalizare sau orientare favorabilă. La concentrații de 0.1%, structura este apropiată de cea a ZnO pur, dar diferențele devin semnificative la 0.5% și 1%, unde Al^{3+} și Cr^{3+} conduc la diminuarea dimensiunilor cristalitelor, iar La^{3+} , dimpotrivă, favorizează creșterea acestora. Variațiile

parametrilor cristalografici în funcție de natura dopantului și concentrația acestuia sunt prezentate în figura de mai jos:

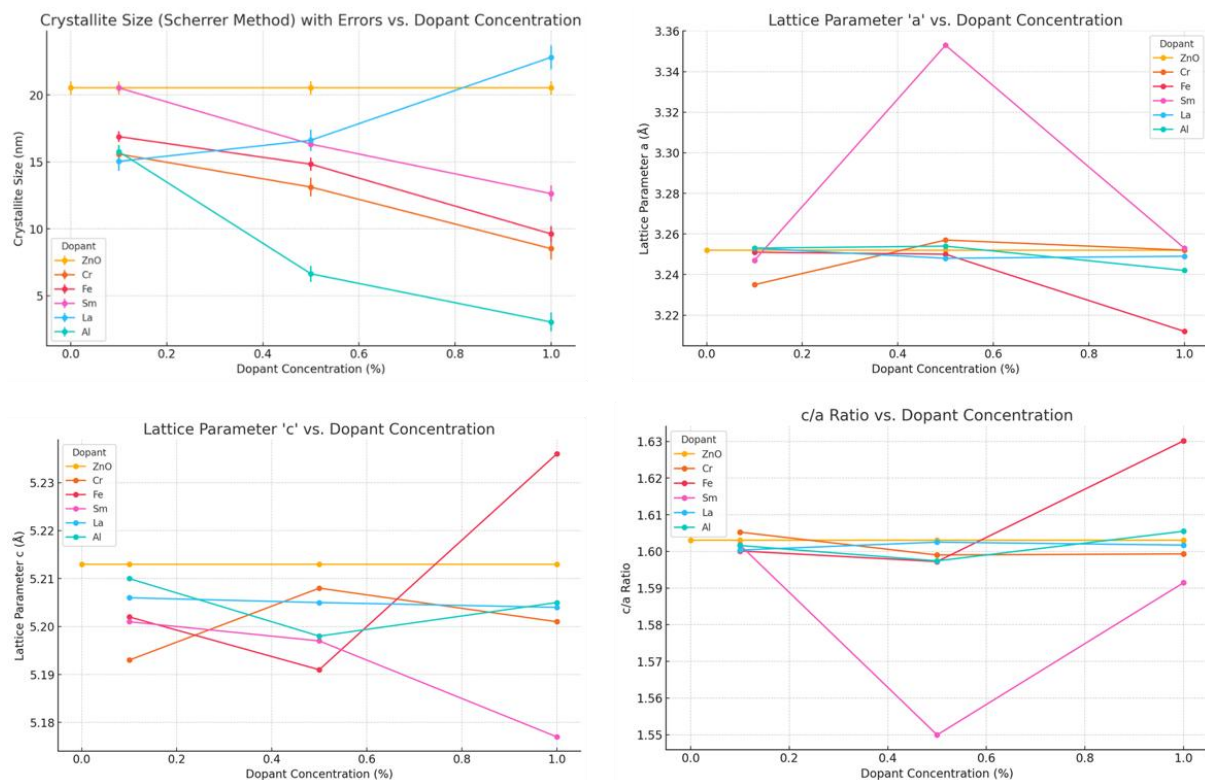


Figura 4.3 Variația parametrilor cristalografici (ZnO, Cr, Fe, Sm, La și Al), la concentrații diferite (0,1%, 0,5% și 1%)

Analiza graficelor din Fig 4.3 care descriu evoluția dimensiunii cristalitelor și a parametrilor de rețea în funcție de tipul și concentrația dopantului oferă informații esențiale privind influența dopării asupra structurii cristaline a filmelor subțiri de ZnO.

1. Dimensiunea cristalitelor

Graficul din fig 4.3, evidențiază un comportament diferit în funcție de dopant. În timp ce pentru filmele pure de ZnO dimensiunea cristalitelor rămâne constantă (~20 nm), majoritatea dopanților conduc la o scădere progresivă a dimensiunii odată cu creșterea concentrației, semnalând o inhibare a creșterii cristaline, probabil prin introducerea de tensiuni locale și defecte structurale.

- Al^{3+} determină cea mai abruptă scădere, atingând valori de ~5 nm la 1%, ceea ce indică o perturbare semnificativă a creșterii rețelei.
- Fe^{3+} și Cr^{3+} urmează tendințe descendente similare, deși mai moderate.
- La^{3+} , având o rază ionică mult mai mare decât Zn^{2+} , determină o creștere ușoară a dimensiunii cristalitelor la concentrații mai mari, sugerând o posibilă relaxare a rețelei datorită înlocuirii parțiale sau a formării de tensiuni compensatorii.

2. Parametrul 'a'

Evoluția parametrului 'a' reflectă răspunsul rețelei hexagonale wurtzitice la înlocuirea ionilor de Zn^{2+} .

- La concentrația de 0,5%, La^{3+} pare că determină o creștere accentuată a acestui parametru, urmată de o revenire, ceea ce poate sugera o încercare temporară de acomodare a razei ionice mari ($\sim 1,16 \text{ \AA}$).
- Cr^{3+} (raza mai mică decât Zn^{2+}) determină o scădere constantă a parametrului 'a', asociată cu contracția rețelei.
- Restul dopanților prezintă variații minore, dar coerente cu efectul de tensiune locală produs de dopare.

3. Parametrul reticular 'c'

Similar parametrului 'a', valorile lui 'c' oferă indicii asupra distorsiunii rețelei pe direcția perpendiculară.

- Din nou, La^{3+} duce la o creștere clară a parametrului 'c' cu creșterea concentrației, sugerând o dilatare reticulară anisotropă.
- Cr^{3+} și Sm^{3+} produc o scădere semnificativă, indicând o contracție a rețelei și o posibilă acumulare de tensiuni compresive.
- Al^{3+} menține valori relativ constante, ceea ce poate sugera o substituție parțială uniformă la aceste concentrații.

4. Raportul c/a

Raportul c/a oferă o imagine integrativă asupra deformării celulei elementare.

- Pentru La^{3+} , acest raport scade brusc la 0,5%, apoi crește considerabil la 1%, indicând o distorsiune semnificativă a rețelei și o posibilă instabilitate structurală.
- Cr^{3+} menține un raport constant, chiar ușor crescut, ceea ce sugerează o contracție echilibrată a rețelei.
- Restul dopanților rămân relativ aproape de valoarea ideală (~ 1.60), indicând că la aceste niveluri de concentrație rețeaua ZnO păstrează o structură apropiată de cea nativă, cu distorsiuni minore.

Microstructura probelor dopate a fost investigată suplimentar utilizând metoda de potrivire a modelului complet de pulbere (Whole Powder Pattern Fitting - WPPF), cunoscută și sub denumirea de metodă Rietveld.

În Figura 4.4 sunt prezentate fitările Rietveld ale difractogramelor pentru filmele subțiri de ZnO pur și ZnO dopat cu diferite concentrații ale dopantului (0.1%, 0.5% și 1%).

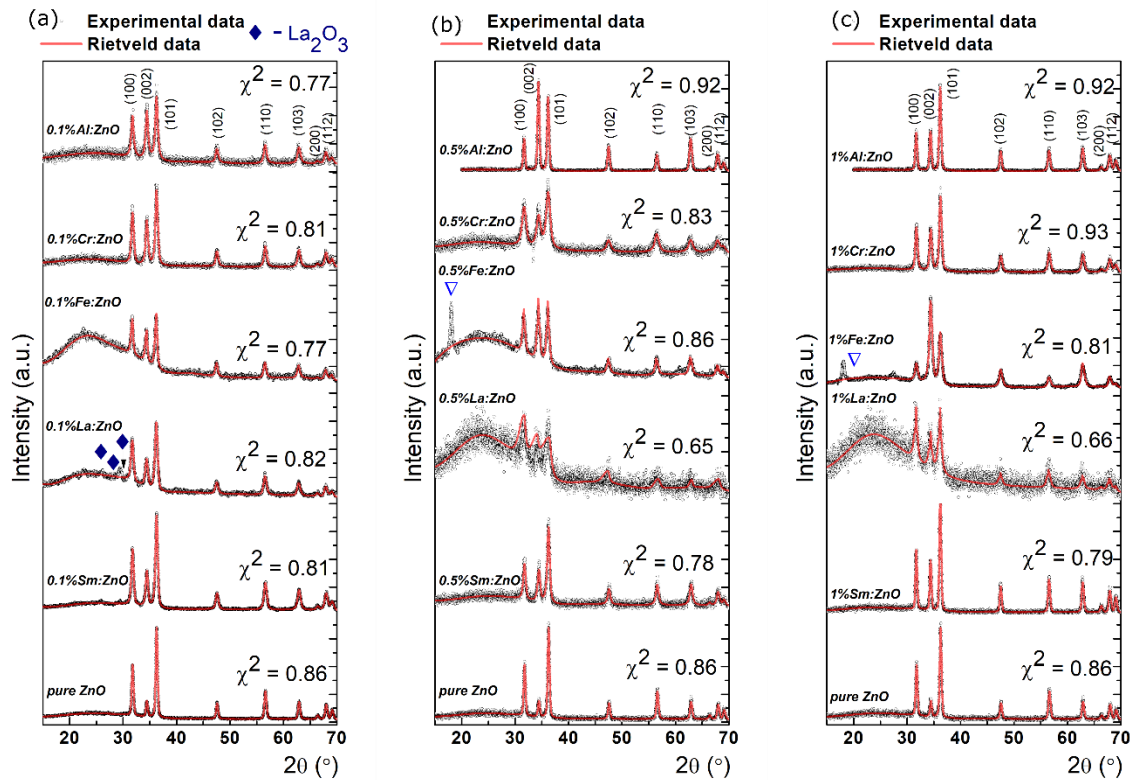


Figura 4. 4. Datele experimentale XRD și fitarea Rietveld (linie roșie), cu coeficientul corespunzător al potrivirii (goodness of fit), χ^2 , pentru ZnO pur și ZnO dopat cu 0.1% (a), 0.5% (b) și 1% (c). Diamantul violet indică vârfurile caracteristice de difracție ale La_2O_3 , în timp ce triunghiul albastru indică vârful principal de difracție al ZnFe_2O_4 .

Se observă un detaliu larg sub $2\theta = 30^\circ$ datorat substratului de sticlă, precum și multiple vârfuri de difracție localizate la $2\theta = 31.69^\circ, 34.37^\circ, 36.18^\circ, 47.47^\circ, 56.53^\circ, 62.8^\circ, 66.38^\circ, 67.84^\circ$ și 68.99° . Conform bazei de date a Centrului Internațional pentru Date de Difracție (ICDD), aceste vârfuri de difracție pot fi atribuite neechivoc indicilor Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) și (201) pentru ZnO cu structură wurtzitică (card nr. 36-1451). În plus, în cazul dopării cu La și Fe, apar și alte vârfuri suplimentare de difracție, chiar și la concentrații mici de MI.

Parametrii obținuți prin rafinarea Rietveld sunt în concordanță cu valorile raportate anterior pentru filmele de ZnO dopate [34-38]. Dimensiunile cristalitelor au fost estimate în intervalul 3–23 nm pentru probele dopate, cu valori mai mari în cazul ZnO pur, indicând o scădere a dimensiunii odată cu introducerea impurităților în rețea. Această observație este susținută de literatura de specialitate, care arată că doparea induce tensiuni interne și defecte de rețea ce inhibă creșterea cristalină [37, 38]. Parametrii celulei unitare obținuți indică o expansiune ușoară a rețelei pentru anumite dopări (ex. La^{3+} , Sm^{3+}), corelată cu razele ionice mai mari ale acestor ioni în comparație cu Zn^{2+} . În schimb, dopanți precum Al^{3+} și Cr^{3+} , cu raze ionice mai mici, determină contracții ale parametrilor rețelei. Aceste variații influențează raportul c/a, a cărui abatere față de valoarea ideală reflectă distorsiunile induse de dopare [36]. Deformația rețelei (strain) crește semnificativ în cazul dopanților care induc tensiuni mari în rețea, cum ar fi La^{3+} și Fe^{3+} , iar această creștere este direct

legată de scăderea dimensiunii cristalitelor și apariția fazelor secundare. Prin urmare, analiza Rietveld oferă o imagine completă și coerentă a modificărilor structurale induse de dopanți în filmele subțiri de ZnO.

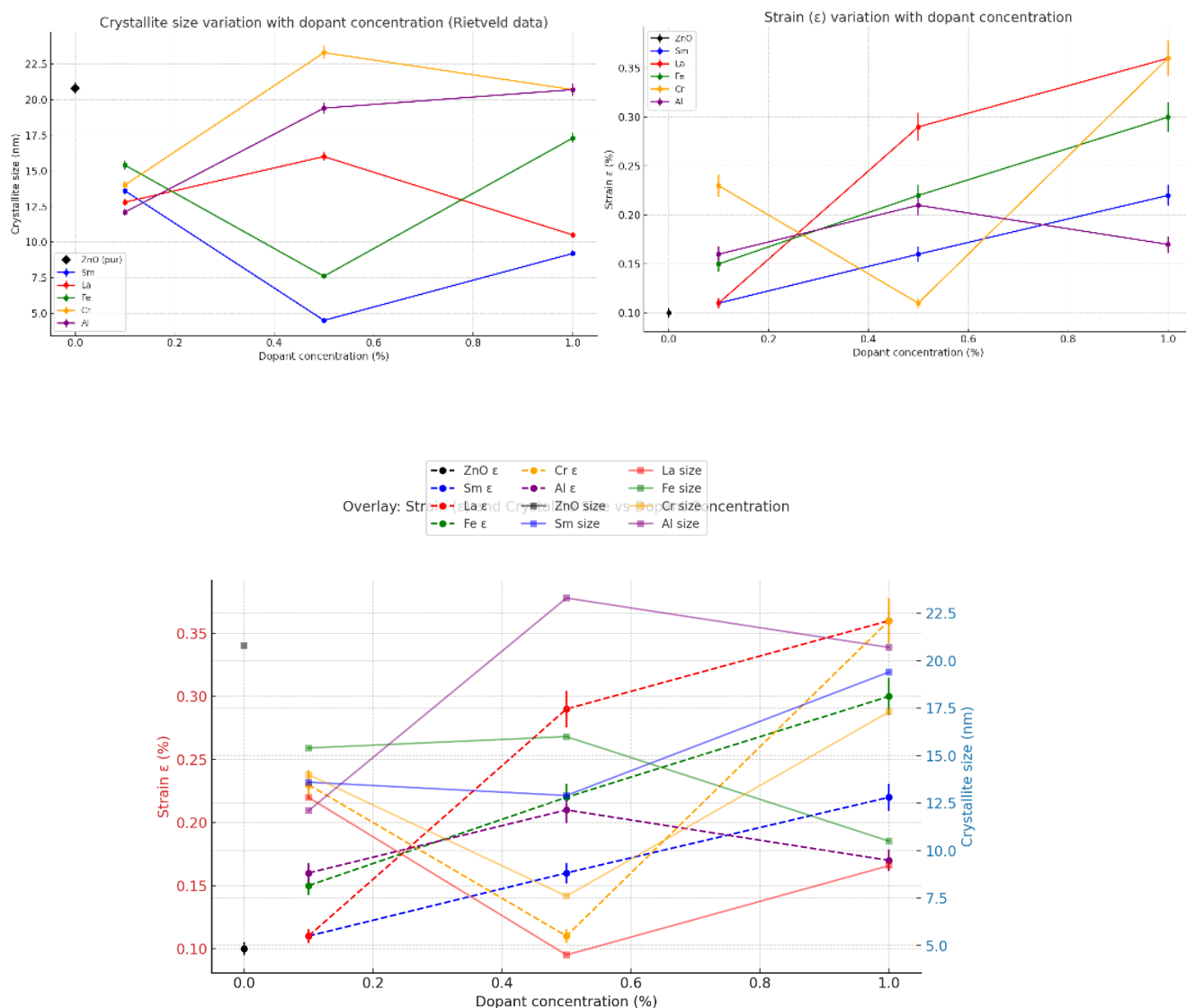


Figura 4.5. Variațiile dimensiunilor cristalitelor și ale deformării rețelei rezultați din analiza Rietveld în funcție de natura dopantului și concentrația acestuia.

Comparația între metodele de analiză a structurii cristaline pe baza difracției de raze X: Rietveld, Scherrer și Williamson-Hall

Analiza inițială prin metoda Scherrer și Williamson-Hall

Metoda Scherrer a permis estimarea dimensiunii medii a cristalitelor pe baza lărgirii liniilor de difracție, presupunând că această lărgire este exclusiv datorată efectelor de dimensiune. Valorile obținute au indicat tendințe clare de scădere a dimensiunii cristalitelor odată cu introducerea dopanților, în special la concentrații ridicate.

Metoda Williamson-Hall (W-H) a adăugat o componentă suplimentară prin separarea efectelor de dimensiune de cele legate de deformarea rețelei cristaline. În urma acestei analize, s-au identificat tensiuni de rețea semnificative, în special în cazul dopărilor cu Fe și La, corelate cu reducerea dimensiunii cristalitelor.

Rafinarea prin analiza Rietveld

Pentru o caracterizare structurală mai precisă, a fost aplicată analiza Rietveld pe aceleași date de difracție. Această metodă permite ajustarea simultană a întregului profil al difractogramei, conducând la o determinare mai riguroasă a parametrilor structurali, inclusiv dimensiunea medie a cristalitelor, parametrii celulei unitate și deformăția (strain-ul) rețelei. Valorile obținute prin analiza Rietveld au confirmat în mare măsură tendințele identificate anterior, dar au furnizat rezultate mai precise și ușor diferite cantitativ. De exemplu, pentru filmele dopate cu La, analiza Rietveld a evidențiat valori minime ale dimensiunii cristalitelor (~4.5 nm la 0.5% La) și valori maxime ale deformării de rețea (până la 0.36% la 1% La). Aceste rezultate indică un grad înalt de distorsiune structurală, imposibil de cuantificat cu acuratețe prin metodele clasice.

Comparația între metode

Comparând rezultatele celor trei metode, se observă că:

- Metoda Scherrer subestimează influența defectelor și a tensiunilor interne, oferind valori medii simplificate.
- Metoda Williamson-Hall adaugă informații privind tensiunile, dar presupune o separabilitate ideală între efectele de dimensiune și strain.
- Analiza Rietveld integrează toate aceste efecte și oferă o imagine structurală mai coerentă și completă.

Astfel, analiza Rietveld s-a dovedit a fi metoda optimă pentru descrierea mai precisă a structurii materialelor dopate, mai ales în cazul sistemelor nanostructurate, unde defectele locale și deformările cristaline influențează semnificativ proprietățile.

4.3.3 Compoziția chimică – analiza EDX

Spectroscopia de raze X cu energie dispersivă (EDX), realizată pe toate probele de ZnO dopate, a confirmat prezența consistentă a elementului dopant în compoziția filmelor, fără semnale detectabile de contaminare sau elemente străine. Pentru fiecare dintre dopanții analizați – Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sm^{3+} și La^{3+} – semnăturile elementare au fost identificate cu certitudine, semnalul caracteristic fiind bine separat de zgomotul de fond. Rapoartele stoichiometrice Zn/O au arătat o ușoară abatere de la valoarea ideală, în special în cazul probelor dopate cu Fe^{3+} și La^{3+} , ceea ce sugerează introducerea de defecte de tip vacanță de oxigen sau interstiții de zinc. Pentru doparea cu Al^{3+} și Cr^{3+} , distribuția semnalului dopant a fost uniformă, ceea ce indică o bună dispersie în matricea oxidică. În cazul dopanților Sm^{3+} și La^{3+} , intensitatea semnalului dopantului a fost mai

mare la concentrații ridicate, ceea ce poate indica o tendință de acumulare localizată. În plus, analiza calitativă a confirmat pentru fiecare probă în parte existența dopantului introdus, în cantități proporționale cu cele așteptate, fără alte elemente contaminante. Astfel, pentru ZnO dopat cu Al^{3+} s-a observat un semnal clar și curat în zona caracteristică aluminiului, însoțit de o distribuție uniformă. În cazul probelor dopate cu Cr^{3+} , semnalul cromului a fost bine conturat, dar ușor mai slab decât cel pentru Al^{3+} , confirmând totuși integrarea sa eficientă. Fe^{3+} a fost identificat cu un semnal moderat și o distribuție omogenă, dar cu o ușoară abatere a raportului Zn/O. Pentru Sm^{3+} și La^{3+} , semnalele au fost mai intense și mai largi, mai ales la 1%, sugerând o posibilă segregare sau acumulare preferențială a dopantului.

Tabel 4.1 Compoziția elementară a probelor de ZnO pur și ZnO dopat cu Fe la diferite concentrații

Proba	Element	Wt. %	At. %	Error %
ZnO	O_K	12.78	41.47	8.87
	Zn_K	85.22	58.53	3.12
0.1%Fe:ZnO	O_K	25.22	57.88	8.47
	Fe_L	1.21	0.80	15.74
	Zn_K	73.57	41.32	4.01
0.5%Fe:ZnO	O_K	25.58	58.35	8.46
	Fe_L	1.07	0.70	17.40
	Zn_K	73.35	40.95	4.02
1%Fe:ZnO	O_K	23.16	55.08	8.47
	Fe_L	1.93	1.32	10.15
	Zn_K	74.91	43.60	3.97

Se observă că procentul de Fe identificat e mai mic în filmele 0.5%Fe:ZnO decât în cele de 0.1%Fe:ZnO. După cum se poate vedea, și erorile asociate acestor determinări sunt foarte mari. Acesta se datorează rezoluției reduse de detecție a metodei la concentrații mici de dopant în asociere cu structura și morfologia materialului policristalin al probelor care promovează posibile segregări de fază la granițele dintre grăunți.

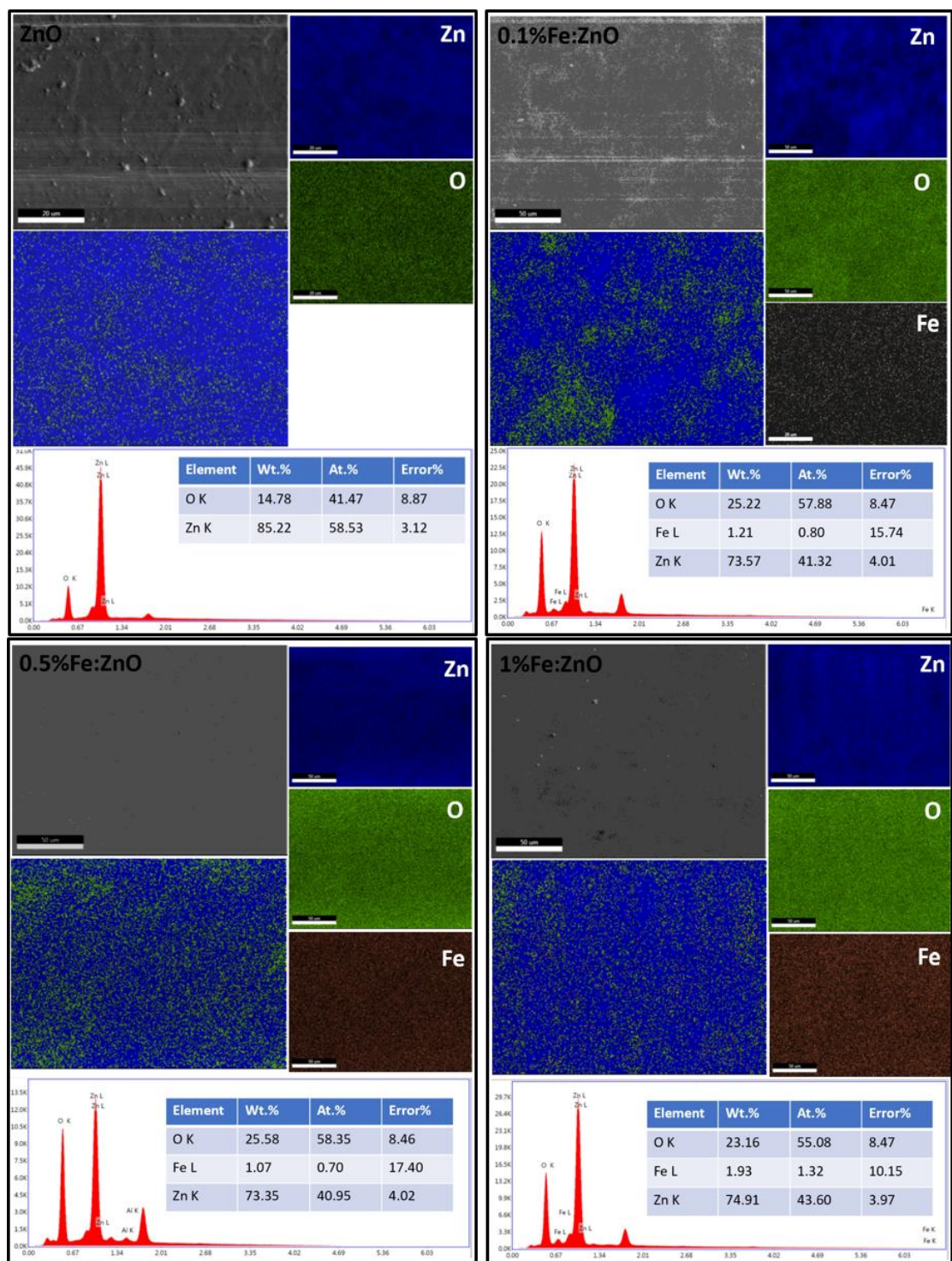


Figura 4.6 Cartografiere EDX și spectre ale distribuției dopanților de Fe în filmele subțiri de ZnO la diferite concentrații.

Tabel 4. 2 Compoziția elementară a probelor de ZnO pur și ZnO dopat cu Cr la diferite concentrații

Sample	Element	Wt.%	At.%	Error%
ZnO	O_K	12.78	41.47	8.87
	Zn_K	85.22	58.53	3.12
0.1%Cr:ZnO	O_K	21.65	53.00	8.58
	Zn_K	78.07	46.79	3.57
	Cr_K	0.28	0.21	28.33
0.5%Cr:ZnO	O_K	23.61	55.74	8.47
	Zn_K	75.46	43.59	3.77
	Cr_K	0.93	0.67	24.07
1%Cr:ZnO	O_K	19.78	50.05	8.63
	Zn_K	79.34	49.24	3.55
	Cr_K	0.93	0.72	22.82

Valorile obținute în cazul probelor dopate cu Cr prezintă din nou abateri de la concentrațiile nominale de dopare dar păstrează trendul crescător al concentrației. Acest lucru se poate datora erorilor mai mari de detecție în cazul elementelor care pot forma oxizi diferiți.

Tabel 4. 3 Compoziția elementară a probelor de ZnO pur și ZnO dopat cu La la diferite concentrații

Sample	Element	Wt.%	At.%	Error%
ZnO	O_K	12.78	41.47	8.87
	Zn_K	85.22	58.53	3.12
0.1%La:ZnO	O_K	18.57	48.34	8.67
	Zn_K	80.82	51.48	3.46
	La_L	0.61	0.18	40.41
0.5%La:ZnO	O_K	19.31	49.76	8.62
	Zn_K	78.75	49.66	3.72
	La_L	1.94	0.57	24.13
1%La:ZnO	O_K	23.02	51.9	8.85
	Zn_K	75.82	47.05	3.70
	La_L	1.17	1.05	34.54

Se observă că valorile obținute în cazul probelor dopate cu La sunt din nou apropiate de concentrațiile nominale de dopare ca și în cazul filemlor dopate cu Al.

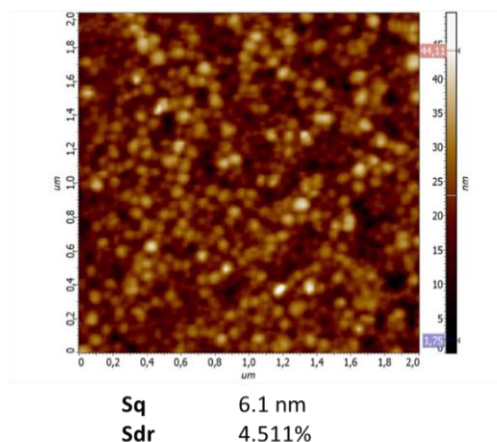
Tabel 4.4 Compoziția elementară a probelor de ZnO pur și ZnO dopat cu Sm la diferite concentrații

Sample	Element	Wt.%	At.%	Error%
ZnO	O _K	12.78	41.47	8.87
	Zn _K	85.22	58.53	3.12
0.1%Sm:ZnO	O _K	18.79	48.79	8.72
	Zn _K	80.08	50.90	3.42
	Sm _M	1.14	0.31	28.20
0.5%Sm:ZnO	O _K	27.94	61.95	8.61
	Zn _K	68.60	37.23	4.40
	Sm _M	3.47	0.82	29.08
1%Sm:ZnO	O _K	34.18	68.89	8.01
	Zn _K	60.94	30.06	4.36
	Sm _M	4.88	1.05	16.78

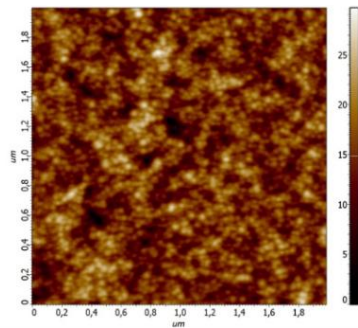
Se observă că valorile obținute în cazul probelor dopate cu Sm prezintă din nou abateri mai largi de la concentrațiile nominale de dopare dar păstrează trendul crescător al concentrației ca și în cazul dopării cu Cr. Aceste observații EDX susțin constatările structurale și morfologice, confirmând încorporarea efectivă a dopanților în rețeaua ZnO și justificând diferențele funcționale evidențiate ulterior în analiza optoelectronică

4.3.4 Rugozitatea și topografia suprafeței – analiza AFM

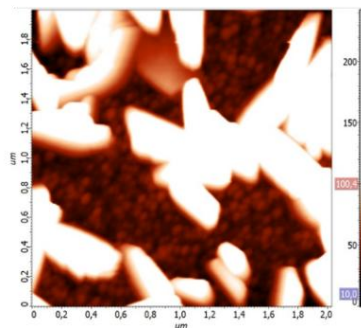
ZnO nedopat – Spray deposition



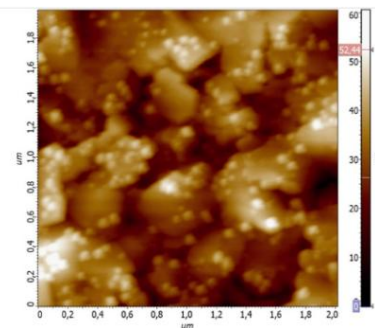
ZnO dopat cu Cr – Spray deposition



0,1% Cr
Sq 3.8 nm
Sdr 2,3%

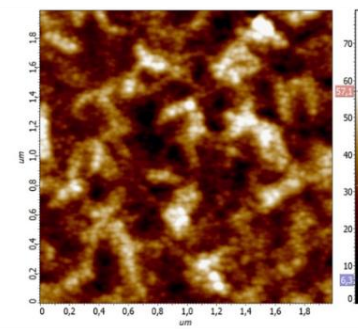


0,5% Cr
Sq 55.6 nm
Sdr 35.0%

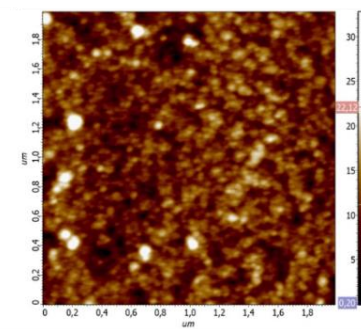


1% Cr
Sq 8.22
Sdr 1.9%

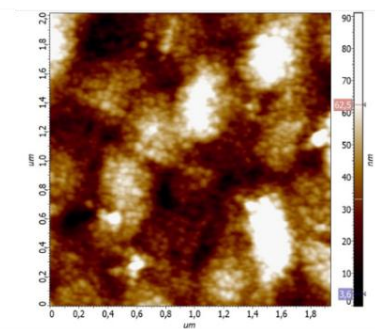
ZnO dopat cu Fe – Spray deposition



0,1% Fe
Sq 10.0 nm
Sdr 5.2%

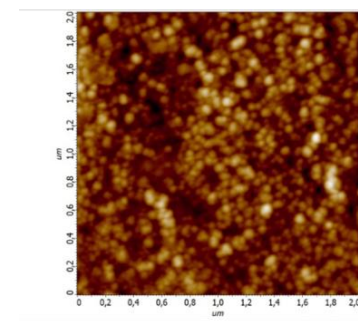


0,5% Fe
Sq 3.3 nm
Sdr 1.6%

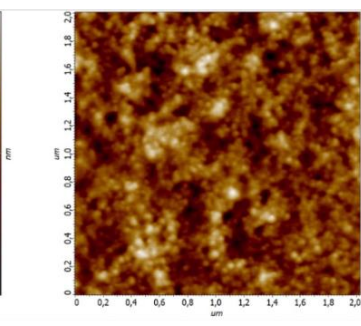


1% Fe
Sq 14.4 nm
Sdr 5.6%

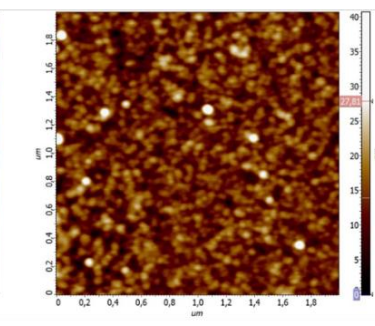
ZnO dopat cu Sm – Spray deposition



0,1% Sm
Sq 5.17nm
Sdr 3.6%

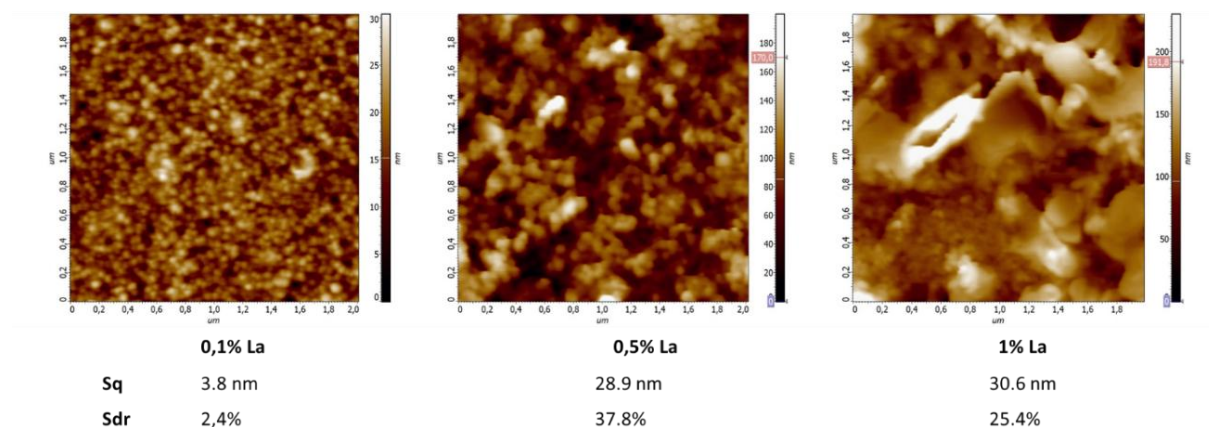


0,5% Sm
Sq 6.9 nm
Sdr 4.9%



1% Sm
Sq 4.0 nm
Sdr 3.1%

ZnO dopat cu La – Spray deposition



ZnO dopat cu Al – Spray deposition

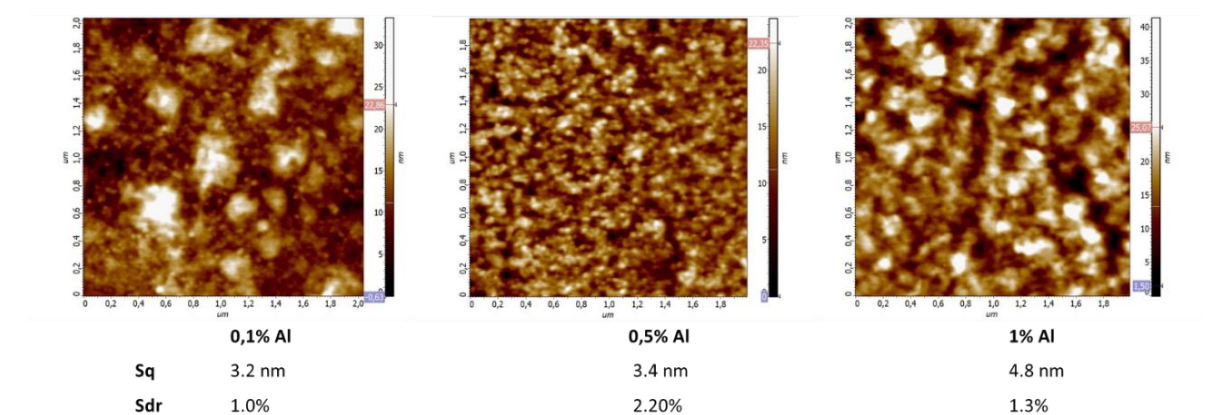


Figura 4.7 Imagini AFM de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ale unor pelicule subțiri de ZnO pur, ZnO dopat cu Cr, ZnO dopat cu Fe, ZnO dopat cu Sm, ZnO dopat cu La, ZnO dopat cu Al, cu diferite concentrații de dopan

Rezultatele obținute prin caracterizarea și analiza AFM au indicat modificări progresive ale parametrilor de rugozitate (Sq, Sa, Sz). La concentrații scăzute (0.1%), dopanții Al^{3+} și Cr^{3+} au redus rugozitatea, favorizând o creștere ordonată. Pentru Fe^{3+} și Sm^{3+} , s-a observat o rugozitate medie constantă, iar La^{3+} a generat o ușoară creștere. La 0.5%, Cr^{3+} a dus la cea mai mare rugozitate (~60 nm), semn al formării unor structuri tridimensionale agregate. La concentrații de 1%, toate probele dopate au prezentat creșteri ale rugozității, cu excepția Al^{3+} , care a păstrat un profil uniform. Analiza topografiei și rugozității prin microscopie cu forță atomică a evidențiat efecte semnificative ale dopării asupra organizării și uniformității suprafețelor filmelor. Pentru ZnO pur, valorile de rugozitate sunt moderate, indicând o creștere ordonată și granule bine definite. Doparea cu Al^{3+} a determinat o scădere a rugozității la concentrații scăzute, cu o suprafață relativ uniformă, iar la 1% s-a menținut o topografie compactă, semn al unei bune omogenități. Cr^{3+} a generat o creștere progresivă a rugozității, cu valori maxime observate la 0.5%, datorită formării unor

aglomerări de tip flake evidențiate și în analiza SEM, iar la 1% textura a devenit mai uniformizată. Fe^{3+} a condus la o rugozitate intermediară, relativ constantă, dar cu zone de aglomerare la 1%, indicând o distribuție mai aleatorie a granulelor. Pentru Sm^{3+} , topografia a fost neregulată încă de la 0.1%, cu o tendință clară de agregare vizibilă la 0.5% și 1%, asociată cu o creștere a valorilor parametrilor de rugozitate. La^{3+} a produs cele mai eterogene suprafețe, cu rugozitate crescută, în special la concentrația de 1%, unde s-au observat vârfuri și depresiuni semnificative. Această evoluție indică o corelație clară între natura dopantului și gradul de control asupra procesului de creștere a filmelor, fiind esențială în perspectiva aplicațiilor unde uniformitatea și suprafața activă joacă un rol critic. Evoluția parametrilor de suprafață în funcție de dopant și concentrație reflectă o corelație directă între natura chimică a dopantului, modul său de integrare în rețea și mecanismul de creștere a filmului, influențând semnificativ proprietățile funcționale, în special în aplicații precum senzorii de gaz, unde suprafața activă și uniformitatea sunt cruciale.

4.3.5 Spectroscopia Raman

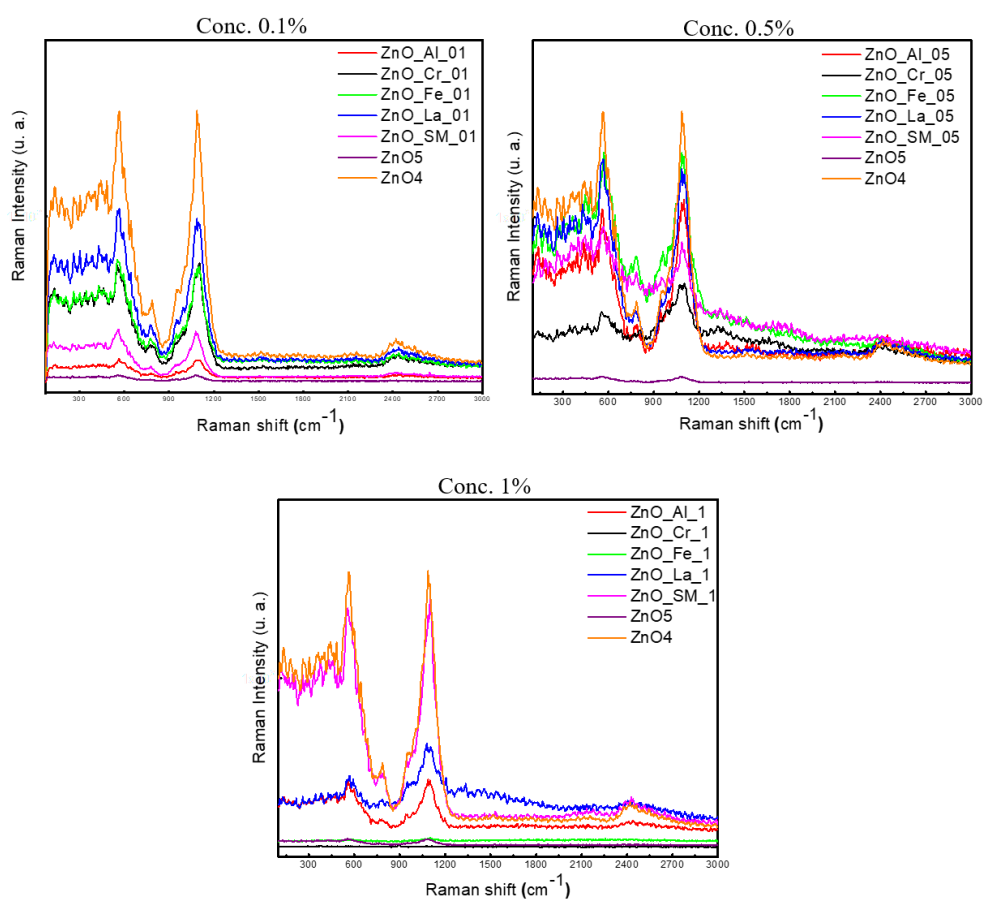


Figura 4.8 Spectrele Raman pentru filmele subțiri de ZnO dopat cu MI (Cr, Al, Fe, Sm și La) la concentrații diferite 0.1%, 0.5% și 1%

Spectroscopia Raman a evidențiat prezența modurilor caracteristice fazei wurtzitice de ZnO, în special $E_2(\text{low})$ asociat vibrațiilor rețelei cu atomi de Zn, $E_2(\text{high})$ asociat cu oxigenul și modurile polaritonice $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$, precum și modurile transversale $A_1(\text{TO})$ și $E_1(\text{TO})$. Spectrele Raman prezentate în Figura 4.16 au evidențiat prezența modurilor caracteristice $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ și $E_1(\text{LO})$ specifice fazei wurtzitice

4.3.6 Proprietăți optice – UV-Vis și PL

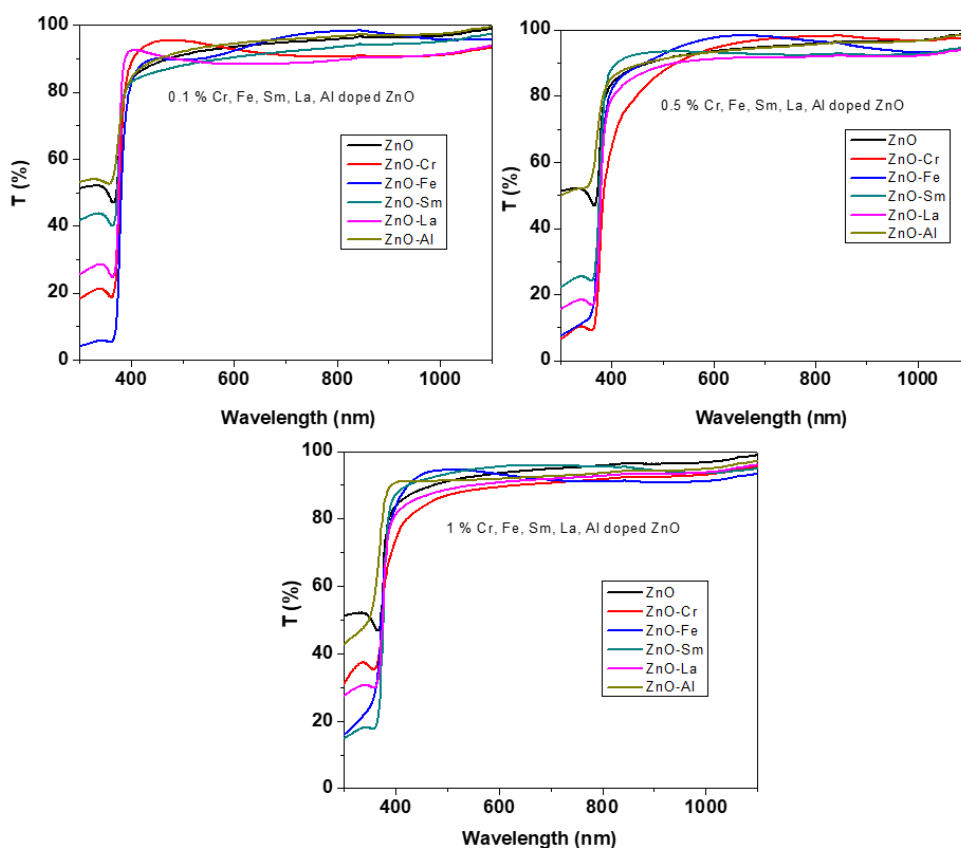


Figura 4.9 Spectrele UV-VIS transmitanță filmelor subțiri de ZnO și ZnO dopat cu MI (Cr, Fe, Sm, La și Al) la concentrații diferite

Energia benzii interzise (E_g) a fost determinată prin extrapolarea curbei $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de energia fotonului ($h\nu$) utilizând metoda Tauc.

Tabel 4.5 Valorile estimative ale E_g pentru ZnO pur și dopat cu MI(Cr, Fe, Al, La și Sm) la diferite concentrații

Concentration	E_g (eV) ZnO	E_g (eV) Cr:ZnO	E_g (eV) Fe:ZnO	E_g (eV) Sm:ZnO	E_g (eV) La:ZnO	E_g (eV) Al:ZnO
0 %	3.43	-	-	-	-	-
0.1%		2.99	3.26	3.36	3.07	3.36
0.5%		3.00	3.19	3.20	3.05	3.41
1.0%		3.28	3.32	3.07	3.21	3.28

Tabel 4.6 Valorile λ_{max} (nm) corespunzătoare minimului local de transmitanță (maximul de absorbție) în banda interzisă, care pot fi observate în toate spectrele.

Concentration	λ_{max} (nm) ZnO	λ_{max} (nm) Cr:ZnO	λ_{max} (nm) Fe:ZnO	λ_{max} (nm) Sm:ZnO	λ_{max} (nm) La:ZnO	λ_{max} (nm) Al:ZnO
0 %	366	-	-	-	-	-
0.1%		362	359	363	364	358
0.5%		359	356	359	361	352
1.0%		358	356	356	360	354

Valorile E_g au arătat o dependență clară de tipul și concentrația dopantului. Pentru ZnO pur s-a obținut o valoare medie de ~ 3.26 eV. La doparea cu Al^{3+} , s-a observat o creștere a valorii E_g până la 3.41 eV pentru 1%, indicând un posibil efect Burstein-Moss cauzat de umplerea benzii de conducție. Cr^{3+} a indus o variație moderată, cu o ușoară creștere a E_g până la 3.32 eV. În schimb, Fe^{3+} , Sm^{3+} și La^{3+} au determinat o scădere a E_g , cu valori minime de 3.07 eV pentru Sm^{3+} la 0.5% și 3.12 eV pentru Fe^{3+} , pot fi atribuite apariției nivelelor de defect în banda interzisă. Spectroscopia UV-Vis a relevat o variație sistematică a comportamentului optic al filmelor în funcție de dopant și concentrație. Poziția λ_{max} , definită ca lungimea de undă corespunzătoare absorbției maxime, a fost identificată în jurul valorii de 366 nm pentru ZnO pur, iar variațiile sale în cazul filmelor dopate au oferit informații suplimentare despre structura electronică și morfologică. Deși λ_{max} nu corespunde direct marginii benzii interzise, el poate reflecta tranziții optice indirecte sau modificări în densitatea de stări, și pare a fi în special influențat de dimensiunea granulară și defectele induse de dopare.

4.3.7 Emisia optică – analiza prin fotoluminescență (PL)

Spectroscopia de fotoluminescență (PL) a fost utilizată pentru a evalua emisia optică a filmelor de ZnO și pentru a investiga efectele introducerii dopanților trivalenți asupra tranzițiilor radiative. Spectrele PL înregistrate la temperatura camerei au evidențiat o bandă de emisie în domeniul ultraviolet (~380 nm), atribuită recombinării excitonice aproape de banda de conducție, și una largă în domeniul vizibil (verde-galben), asociată cu tranziții prin niveluri defectuale (vacanțe de oxigen, interstii de Zn etc.) așa cum se poate observa din figura 4.10

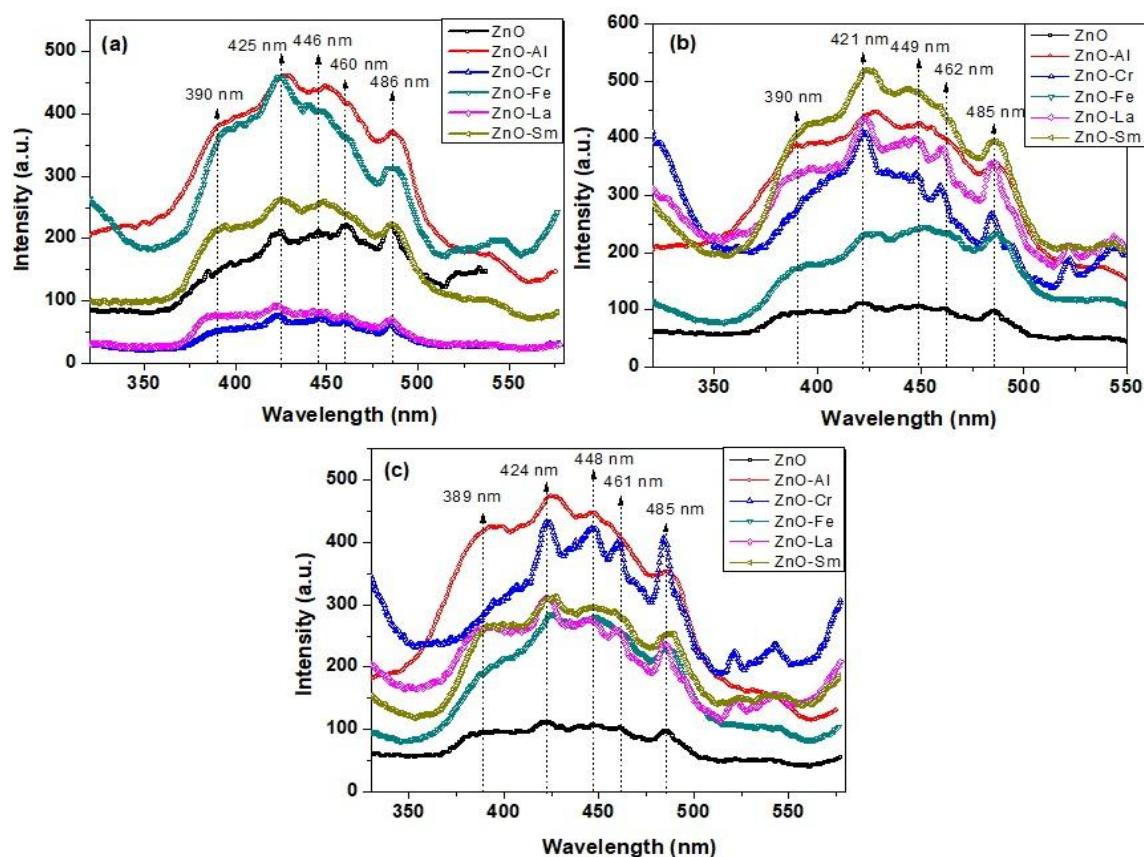


Figura 4.10 Spectrele de fotoluminescență ale filmelor subțiri de ZnO pur și ZnO dopat cu MI (Cr, Fe, Sm, La și Al) la diferite concentrații (a) 0.1%, (b) 0.5% și (c) 1% excitați cu $\lambda_{ex}=300$ nm.

Analiza PL confirmă faptul că doparea poate fi utilizată atât pentru a regla emisia UV, cât și pentru a modula emisiile vizibile, în funcție de aplicația țintă, cum ar fi dispozitive optoelectronice sau senzori cu fotoluminescență sensibili la defecte.

4.3.8 Proprietăți electrice

Pentru evaluarea proprietăților electrice ale filmelor subțiri din ZnO pur și dopat, s-au depus electrozi interdigitați de Au prin evaporare termică pe filme după cum se poate observa în tabelul următor.



Figura 4.11 Câteva exemple de filme subțiri de ZnO pur și ZnO dopat pe care s-au depus electrozi interdigitați de Au.

Context experimental esențial: contactare prin electrozi interdigitați (IDEs)

- Pentru măsuratori electrice, s-au preparat structuri coplanare prin depunerea unor electrozi interdigitați din **aur (Au)** cu o **geometrie 1 mm / 1 mm** (lățime dinte/spațiu între dinți), pe suprafața filmelor, depunere realizată prin evaporare termică în vid.
- În această configurație:
 - **Rezistența totală măsurată** include atât contribuția filmului, cât și a **rezistenței de contact** film–electrod;
 - Neomogenitățile filmului (microfisuri, porozitate, discontinuități) au **efect major** asupra traseului curentului și pot **amplifica variațiile de la un eșantion la altul**.

Rezultatele măsurărilor electrice sunt prezentate în tabelul următor:

Tabel 4.7 Rezultatele măsurărilor electrice

Nr.	Material	Dopant	Rezistența (R [MΩ])	Impedanța (Z [MΩ]) măsurată la 10 KHz
1	ZnO/Al	0,5% Al	37	1,20
2	ZnO/Al	0,1% Al	9,8	1,20
3	ZnO/Fe	0,5% Fe	> 500	1,30
4	ZnO/Sm	1% Sm	129	1,34
5	ZnO/La	0,5% La	3,9	950

6	ZnO/La	0,1% La	> 500	1,30
7	ZnO/La	1% La	400	1,33
8	ZnO/Fe	1% Fe	> 500	1,30
9	ZnO/La	0,5% La	> 500	1,25
10	ZnO/Sm	0,5% Sm	> 500	1,26
11	ZnO/Cr	0,5% Cr	> 500	1,27
12	ZnO/Fe	0,1% Fe	> 500	1,27

Al^{3+} este un dopant substituțional eficient pentru Zn^{2+} . La 0,1% pare să atingă o **concentrație optimă de purtători**, iar la 0,5%, o ușoară supradopare poate genera defecte compensatorii sau scăderea mobilității. Transportul lateral între IDE este bine susținut → **aplicații TCO / TFT**.

La^{3+} are o **rază ionică mult mai mare** decât Zn^{2+} , ceea ce poate induce **distorsiuni de rețea semnificative** și creșterea defectelor compensatoare. Doar în una dintre probe (0,5%) s-a observat o rezistență mică (3,9 M Ω), dar impedanța anormal de mare (950 M Ω) sugerează comportament complex (ex. efecte capacitive, microstructură poroasă sau contact parțial între IDE). Rezultatele sunt **inconsistente**, sugerând o **dependență critică de morfologie**.

Sm^{3+} este un dopant voluminos, iar la 0,5% pare să nu genereze suficienți purtători de sarcină. La 1%, apare o îmbunătățire parțială, dar **valori încă mari ale rezistenței** indică **un film semiconductiv slab activat** sau cu transport deficitar între IDE. Potențial pentru aplicații dielectrice sau straturi tampon.

Toate filmele ZnO:Fe^{3+} prezintă o rezistență extrem de mare, indicând că doparea cu Fe^{3+} la concentrațiile testate nu crește conductivitatea electrică. Impedanța se menține aproape constantă (~1,3 M Ω), deci variația concentrației dopantului nu produce modificări semnificative în proprietățile de transport. Posibil, ionii Fe^{3+} acționează mai degrabă ca centre de captare a electronilor (compensând vacanțele de oxigen donatoare), ceea ce explică caracterul izolator persistent.

Fe^{3+} acționează ca dopant compensator în multe structuri ZnO, reducând densitatea purtătorilor prin captarea electronilor liberi. Rezistența mare la toate concentrațiile presupune fie o lipsă de dopare activă, fie formarea de faze secundare slab conductoare sugerată de analiza Rietveld a difractogramelor XRD. Recomandat doar pentru aplicații unde se dorește comportament aproape izolator.

Cr^{3+} este cunoscut pentru **perturbarea morfologiei și structurii cristaline** a ZnO, ceea ce duce adesea la **discontinuități de transport** sau **defecte profunde**. Poate fi utilizat ca material funcțional pentru **senzori de gaz**, dar nu pentru aplicații de tip TCO.

O parte dintre realizările științifice ale studiului prezentat în această parte a tezei au fost publicate în lucrarea „[Tailoring optical transitions in trivalent metal-doped ZnO thin films: structural origins of high-energy absorption maxima and bandgap modulation systematic study](#)”, autori: **Marina Manica**, Mirela Petruta Suche, Petronela Pascariu, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan,

Cristina Pachiu, Oana Brincoveanu, Raluca Gavrila, Marian Popescu, Stefan Antohe, Octavian Narcis Ionescu, Viorel Tiganeșcu, Stefan Bucur, and Emmanuel Koudoumas, trimisă și aproape acceptată (am răspuns la Minor revision) în jurnalul Scientific Reports.

4.4 Filme subțiri de ZnO pur și dopat obținute prin depunerea prin picături

Micropulberile nanostructurate de ZnO pur sau dopat cu La, Er ori Sm în concentrații diferite au fost preparate în cadrul proiectului PNRR CF23 prin metoda electrofilării urmată de calcinare așa cum este descris în referința „Lanthanum doping effects on microstructure and properties of nanostructured ZnO” [39], (Materials Characterization Journal MATERIALSCHAR-D-24-05355) pentru materialele dopate cu La. Pentru materialele dopate cu Er s-a folosit o metodă identică modificând numai sarea de pământ rar. Pulberile de ZnO pur sau dopat cu La, Er și respectiv Sm au fost obținute prin metoda electrofilării urmată de calcinare la 700 °C. Aceste micropulberi nanostructurate au fost caracterizate detaliat. În scopul transferului acestora în forma de filme subțiri pe substrat de sticlă s-a folosit metoda de depunere prin picături.

Această metodă a permis realizarea unei soluții omogene, bine dispersate, realizată prin amestecarea a 5mg ZnO pur sau dopat cu La, Er ori Sm + 5ml Izopropanol și supusă omogenizării prin utilizarea unei băi cu ultrasunete timp de 30 minute. După omogenizarea soluției, aceasta a fost depusă pe substraturi de sticlă cu mărimea de 2x2cm prin aplicarea a 21 de picături, cantitate minimă care permite obținerea de acoperiri omogene și relativ transparente, optimizată prin încercări succesive. Depunerea s-a făcut pe substrat termostatat la temperatura de 50 °C pe un încălzitor pentru o evaporare rapidă a solventului. Filmele rezultate nu prezintă o aderență foarte bună la substrat dar s-a evitat modificarea proprietăților morfo-structurale ale micropulberilor precursor. Scopul principal a fost conservarea cat mai completă a proprietăților materialului precursor în formă de filme subțiri, problema îmbunătățirii aderenței urmând a fi abordată ulterior optimizării unei metode de transfer adecvate.

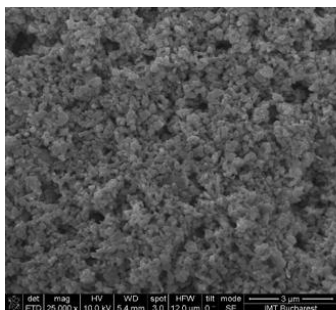
4.5 Caracterizare

4.5.1 Caracterizarea morfologică – SEM, EDX, XRD, Raman

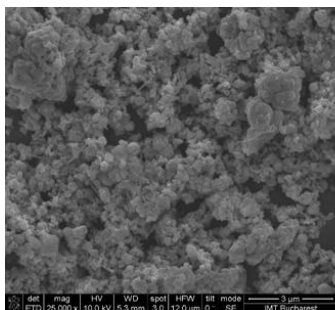
Măsurători specifice de SEM pentru nanocompozite La:ZnO depuse pe sticlă.

În prima parte a studiului, ne-am concentrat pe evaluarea morfologică a ZnO dopat cu diferite concentrații de La (0,1%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5%), depus pe sticlă, utilizând microscopie electronică de scanare (SEM) cu ajutorul microscopului Nova NanoSEM 630, furnizat de compania FEI din Hillsboro, Oregon, SUA.

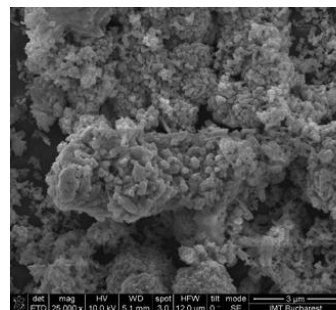
a.



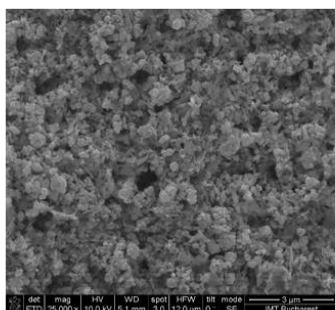
ZnO:La (0.1%) x 25000, 3μm



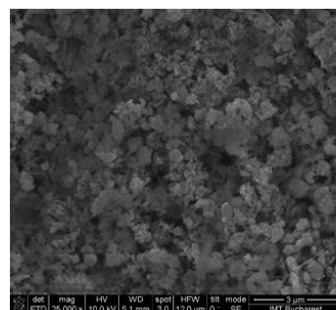
ZnO:La (0.5%) x 25000, 3μm



ZnO:La (1%) x 25000, 3μm



ZnO:La (2.5%) x 25000, 3μm



ZnO:La (5%) x 25000, 3μm

b.

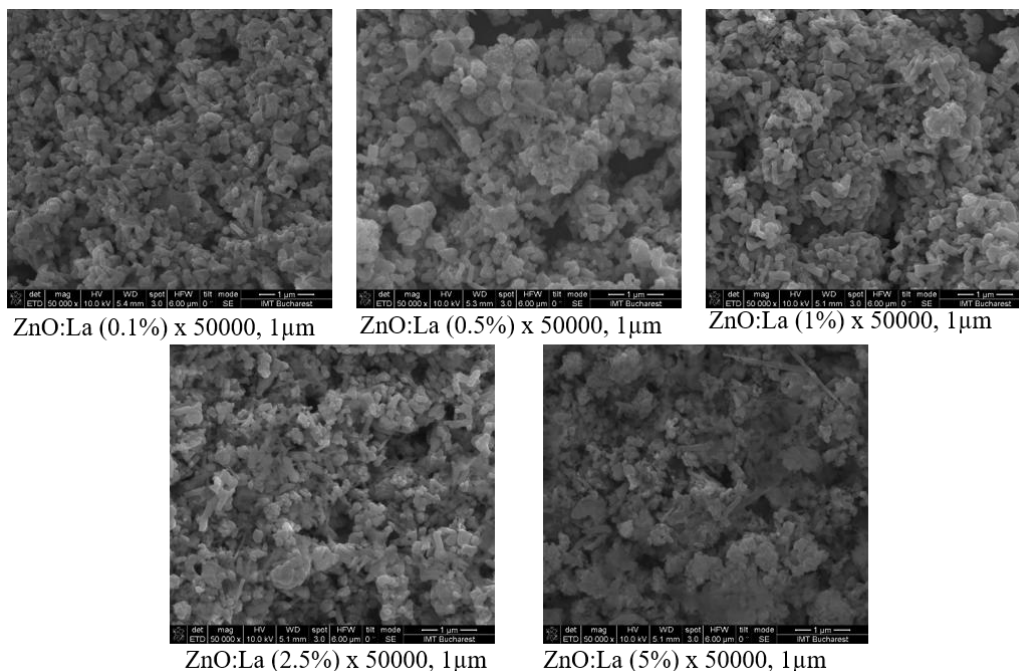


Figura 4.12 Imaginile de microscopie electronică ale ZnO dopat cu diferite concentrații de La (0,1%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5%), depus pe sticlă, **a.** Mag. x25000, 3μm **b.** Mag. x50000, 1μm

Distribuția dimensiunilor nanoparticulelor și a nanorodurilor de ZnO La 5% au fost obținute din imaginile SEM prin măsurarea a aproximativ 200 de nanoparticule/nanoroduri. Histograma a fost cel mai bine ajustată cu o funcție gaussiană.

Analiza SEM a arătat că nanoparticulele sferice sunt predominante și își măresc dimensiunea odată cu creșterea concentrației de Er. Aceasta sugerează un efect de agregare sau coalescență facilitat de ionii de Er. SEM indică o corelație clară între concentrația de Er și modificările morfologice ale ZnO, demonstrând modificări semnificative ale dimensiunii nanoparticulelor sferice, evidențiind astfel rolul Er în modificarea nanostructurii ZnO.

Analiza SEM a filmelor de Sm (0,1%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5%):ZnO a arătat două tipuri principale de structuri: nanoparticule predominant sferice și structuri de tip nanoroduri. Distribuția nanoparticulelor sferice și a nanorodurilor din filmele de Sm (0,1%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5%):ZnO a fost evaluată prin imagini SEM, măsurând aproximativ 200 de nanoparticule și lungimile/lățimile nanorodurilor pentru fiecare probă. Software-ul open-source ImageJ a fost utilizat pentru a extrage și analiza datele, ceea ce a permis construirea histogramelor corespunzătoare.

Analiza prin EDX a probelor de ZnO dopate cu concentrații variabile de La, Er și Sm (0,1%, 0,5%, 1%, 2,5% și 5%) indică faptul că nivelurile reale de dopare sunt foarte apropiate de valorile propuse. Spectrele EDX confirmă prezența dopantului în matricea de ZnO, iar concentrațiile detectate corespund în mare procentelor nominale de dopare. Această validare a uniformității

dopării este esențială pentru a corela schimbările morfologice observate în analiza SEM cu concentrațiile dopanților.

În figura 4.13 sunt prezentate difractogramele experimentale corespunzătoare filmelor ZnO pur și dopat cu La, Er respectiv Sm :ZnO la diferite concentrații de dopant.

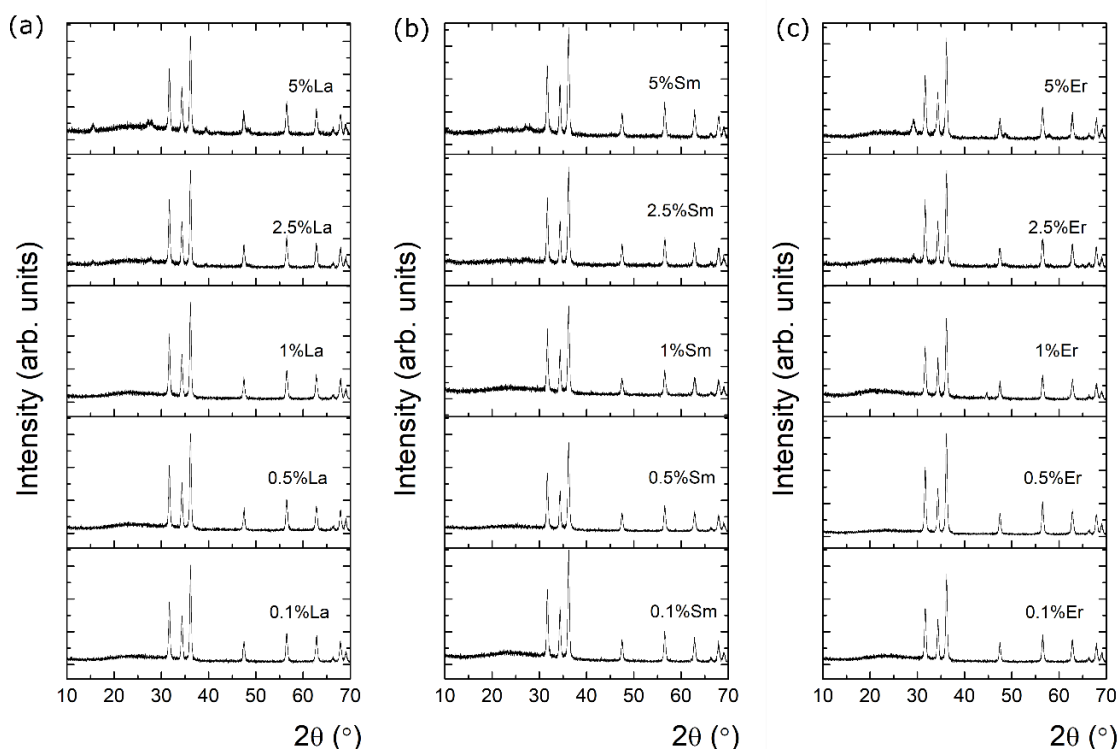


Figura 4.13 Spectrele XRD ale straturilor subțiri obținute din pulberile de materiale pe baza de ZnO dopat cu La, Er și respectiv Sm în diverse concentrații.

Elucidarea microstructurii compozitelor (Er, La, Sm):ZnO, sintetizate prin electrofilare-calcinare și depuse pe substrat de sticlă la diferite concentrații de dopant (0.1%, 0.5%, 1%, 2.5% și 5%). În acest sens, au fost înregistrate difractogramele în configurație 2θ la unghi razant (0.5°) la tensiune = 40 kV și curent = 75 mA. În cazul filmelor depuse pe sticlă, o geometrie de incidență razantă permite un studiu al filmului, fără a pătrunde razele X semnificativ și în substrat. În Fig.4.14 sunt prezentate difractogramele experimentale corespunzătoare (a) Er:ZnO, (b) La:ZnO și (c) Sm:ZnO la diferite concentrații de dopant.

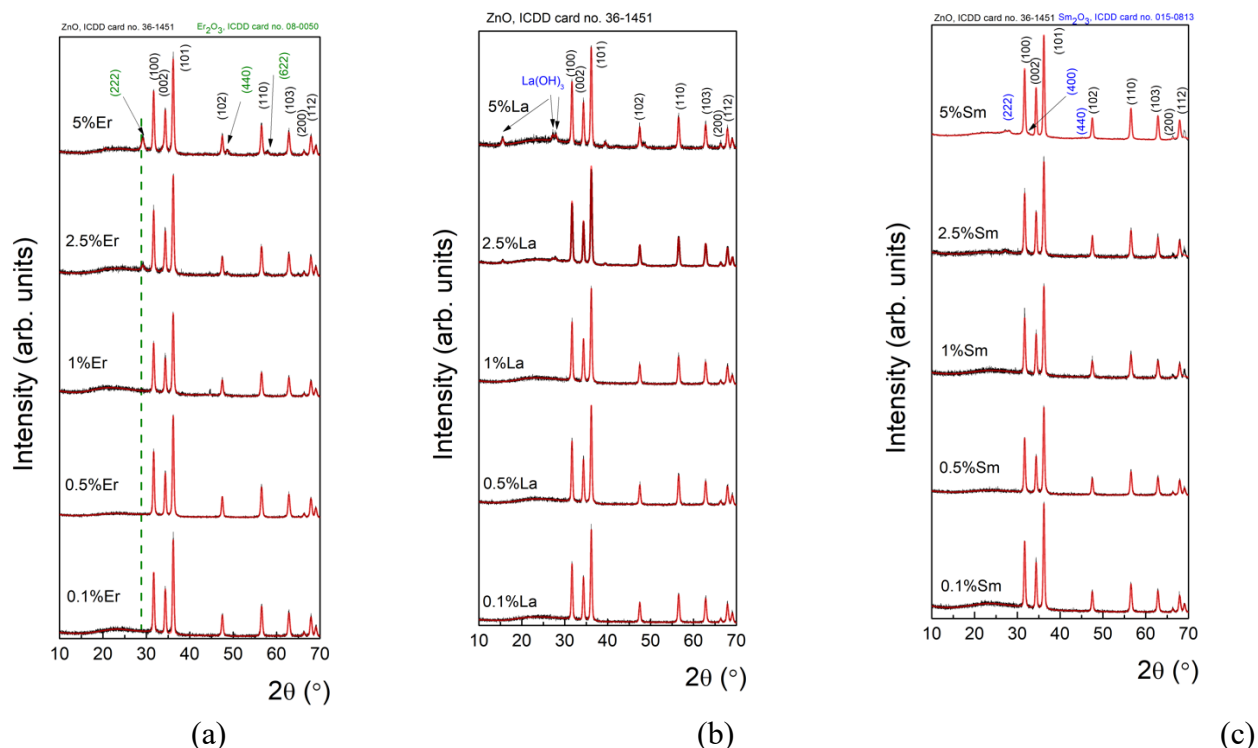


Figura 4.15 Difractograme experimentale pentru nanocompozitele (a) Er, (b) La și (c) Sm:ZnO la 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5%.[40]

Se poate observa în **Fig. 4.15(a)** că la o cantitate mică de Er (0.1% și 0.5%), toate maximele de difracție pot fi atribuite structurii cristaline de ZnO wurtzitic ($a = b = 0.32$ nm; $c = 0.52$ nm), fără a fi identificate alte maxime de difracție. Pe de altă parte, la concentrații mai ridicate de Er (1%, 2.5% și 5%), pe lângă maximele de difracție corespunzătoare ZnO, se poate observa apariția unor maxime suplimentare de difracție la $\sim 29.2^\circ$, 48.9° , 58.1° . Conform fișei 08-0050 din ICDD, aceste maxime de difracție sunt date de reflexiile (222), (400) și (622) Er_2O_3 cu simetrie cubică. Similar, în cazul dopării cu La (**Fig. 4.15(b)**), spectrele de difracție de raze X indică clar apariția compusului $\text{La}(\text{OH})_3$ odată cu creșterea concentrației de La. De asemenea, în **Fig. 4.15(c)**, se poate observa că la concentrații mici de Sm, nu sunt formați compuși secundari cristalini, în timp ce la concentrații mari (e.g. 2.5 și 5%) s-au identificat maxime de difracție slabe, suplimentare față de ZnO la $2\theta = 27.7^\circ$, 32.8° , 45.1° . În acord cu fișa ICDD no. 015-9813, maximele de difracție suplimentare sunt atribuite reflexiilor (222), (400) și (440) a Sm_2O_3 cu simetrie cubică ($a = b = c = 1.09$ nm). Astfel, prin creșterea concentrației de dopant, este favorizată apariția compușilor secundari, cum ar fi Er_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ și Sm_2O_3 . Pentru a avea o interpretare cantitativă asupra efectului dopantului în rețeaua ZnO, spectrele experimentale au fost descrise în cadrul formalismului Rietveld, care permite o determinare simultană a dimensiunii medii de cristalit și a stresului celulei elementare, parametri esențiali în contextul aplicațiilor viitoare [26]. Mai multe detalii despre formalismul Rietveld pentru oxizi se pot găsi în publicațiile anterioare pentru TiO_2 [27] sau V_2O_5 [28]. Se poate observa că spectrele Rietveld (linia roșie) descriu foarte bine spectrele

experimentale. În tabelul de mai jos, se regăsesc valorile dimensiunii medii de cristalit și a stresului celulei elementare calculate pe baza formalismului Rietveld.

Rezultatele caracterizării spectroscopiei Raman sunt prezentate în figura 4.16.

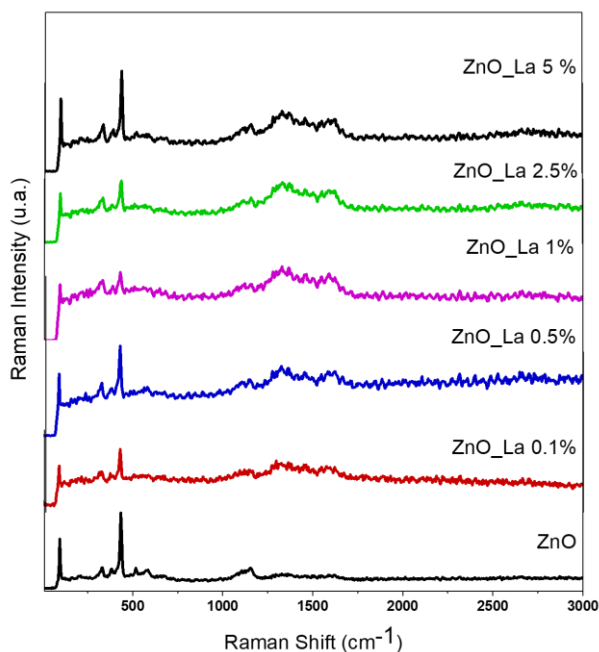


Figura 4.16 Spectre Raman ale probelor La:ZnO cu diverse concentrații de dopant

În contextul spectroscopiei Raman, principalele vârfuri observate sunt E1, E2, LO și A1, care se referă la moduri specifice de vibrație în cadrul unei structuri cristaline. Aceste moduri sunt legate de simetria și caracteristicile fizice ale materialului. Modul E1: În materiale precum semiconductori, modul E1 corespunde de obicei vibrațiilor atomice în direcții opuse în planul cristalului. Modul E1 este asociat cu un mod vibrațional dublu degenerat. Aceasta înseamnă că implică două mișcări vibraționale care sunt ortogonale (perpendiculare) una față de cealaltă. Modurile E1 sunt adesea active Raman, ceea ce înseamnă că pot fi observate într-un spectru Raman. Activitatea Raman depinde de simetria cristalului și de polarizarea luminii incidente și împrăștiate. Modul E2: În contextul materialelor precum structurile de wurtzit (de exemplu, ZnO), modul E2 este de obicei asociat cu vibrații nepolare. Există două moduri E2: E2 (scăzut) - implică vibrații ale atomilor mai ușori (de exemplu, oxigen în ZnO) și E2 (înalt) - implică vibrații ale atomilor mai grei (de exemplu, zinc în ZnO). Modul E2 se referă și la un mod vibrațional dublu degenerat, precum E1, dar cu proprietăți de simetrie diferite. Modurile E2 sunt de obicei puternice în spectrele Raman, în special modul E2 (înalt), care este adesea folosit pentru a evalua calitatea cristalinității materialelor precum ZnO.

4.5.2 Spectoscopie UV-Vis – Proprietăți optice

În tabelele de mai jos sunt prezentate graficele obținute în urma măsurărilor optice de Absorbție și Transmisie, iar cu ajutorul metodei Tauc Plot a fost determinată banda interzisă optică (optical band gap) pentru toate probele realizate pe sticlă din pulberile de ZnO dopat cu La, Er și Sm din acest set (30 de probe).

Tabel 4.8 Banda interzisă: ZnO:Er

Probele	E_g (eV)
ZnO:Er (0.1%)	2.964
ZnO:Er (0.5%)	2.940
ZnO:Er (1%)	2.957
ZnO:Er (2.5%)	2.970
ZnO:Er (5%)	2.942

Tabel 4.9 Banda interzisă: ZnO:Sm

Probele	E_g (eV)
ZnO:Sm (0.1%)	2.966
ZnO:Sm (0.5%)	2.967
ZnO:Sm (1%)	2.971
ZnO:Sm (2.5%)	2.965
ZnO:Sm (5%)	2.965

Tabel 4.10 Banda interzisă: ZnO:La-series 2.

Probele	E_g (eV)
ZnO:La (0.1%)	2.964
ZnO:La (0.5%)	2.947
ZnO:La (1%)	2.952
ZnO:La (2.5%)	2.958
ZnO:La (5%)	2.930

4.6 Concluzii

Prin dopare cu ioni trivalenți într-o manieră sistematică și utilizarea metodei de pulverizare cu piroliză, această lucrare a demonstrat posibilitatea controlului predictibil al structurii, morfologiei, proprietăților electrice și comportamentului optic al filmelor subțiri de ZnO. Rezultatele obținute

evidențiază importanța alegerii dopantului și a concentrației ca factori cheie în proiectarea de materiale funcționale avansate. Proprietățile optice, deși secundare în cadrul acestei lucrări, au oferit un feedback valoros asupra eficienței controlului structural aplicat.

Studiul de față a demonstrat cu succes posibilitatea fabricării prin pulverizare cu piroliză a unor filme subțiri de ZnO pur și dopat cu metale trivalente, cu proprietăți morfologice, structurale, electrice și optice controlate. Introducerea dopanților Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sm^{3+} și La^{3+} în rețeaua ZnO a condus la modificări sistematice și reproductibile ale structurii cristaline, morfologiei de suprafață și răspunsului optic/electric, atât în regiunea UV cât și în domeniul vizibil.

S-a evidențiat o bună corelație între natura chimică a dopantului și dimensiunea cristalitelor, rugozitatea suprafeței, distribuția granulară și proprietățile optice, permițând astfel o reglare fină a caracteristicilor filmului pentru aplicații specifice. Doparea cu Al^{3+} și Cr^{3+} a favorizat creșterea ordonată și compactă, în timp ce Fe^{3+} , Sm^{3+} și La^{3+} au indus creșterea dezordinii și apariția defectelor de rețea, reflectate în spectrele Raman, UV-Vis și PL.

Proprietățile optoelectronice au putut fi reglate în funcție de dopant și concentrație, fiind observate modificări ale benzii interzise, poziției maxime de absorbție, intensității și tipului de emisie fotoluminescentă. Astfel, s-a demonstrat potențialul de a obține materiale cu proprietăți ajustabile printr-o strategie de dopare controlată.

Aceste rezultate evidențiază nu doar fezabilitatea tehnologică și economică a metodei utilizate, ci și valoarea sa aplicativă. Filmele dezvoltate reprezintă candidați promițători pentru integrarea în senzori de gaz și în dispozitive optoelectronice, acolo unde rugozitatea, structura și comportamentul optic al stratului activ sunt factori critici. Capacitatea de a controla precis aceste proprietăți prin alegerea dopantului și a concentrației acestuia oferă un instrument valoros în proiectarea materialelor funcționale pentru aplicații dedicate.

De asemenea, în cadrul acestui capitol au fost prezentate rezultatele obținute în urma preparării și caracterizării filmelor subțiri de ZnO pur și dopat cu metale rare (La, Er, Sm), sintetizate prin metoda de depunere prin picurare din pulberi nanostructurate fabricate prin electrofilare urmată de tratament termic. Caracterizarea completă – morfologică, structurală, compozițională și în ceea ce privește proprietățile optice – a evidențiat influența semnificativă exercitată atât de natura dopantului, cât și de concentrația acestuia asupra comportamentului materialelor rezultate.

Rezultatele obținute prin microscopie electronică de scanare (SEM) au demonstrat că doparea cu La, Er și Sm conduce la modificări semnificative ale morfologiei suprafeței, manifestate prin variații ale dimensiunii nanoparticulelor și nanorodurilor. S-a observat o tendință generală de creștere a dimensiunii particulelor cu creșterea concentrației dopantului, indicând apariția unor procese de agregare și coalescență induse de dopant. În mod particular, filmele dopate cu Sm au prezentat cele mai mari variații în lungimea nanorodurilor, sugerând un posibil efect catalitic al acestui dopant asupra creșterii anisotrope a structurilor.

Analiza structurală realizată prin difracție de raze X (XRD) a confirmat menținerea fazei wurtzite a ZnO la concentrații mici de dopant, dar a evidențiat apariția unor faze secundare (Er_2O_3 , Sm_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$) la dopaje mai ridicate. Parametrii determinați prin rafinament Rietveld, precum

dimensiunea medie de cristalit și stresul celulei elementare, au arătat variații sistematice în funcție de dopant și de nivelul de dopare, indicând distorsiuni structurale și modificări ale rețelei cristaline.

Spectroscopia Raman a oferit informații suplimentare privind modificările induse în rețeaua ZnO, evidențiind deplasări, largiri și modificări de intensitate ale modurilor vibrationale caracteristice (E_2 , $E_1(\text{LO})$, A_1), în special la concentrații mari de dopant. Apariția unor noi vârfuri asociate cu moduri specifice dopantului și creșterea contribuției modurilor multifononice indică o densitate crescută a defectelor și posibila formare a clusterelor dopantului sau a fazelor secundare.

Analiza compozițională EDX a confirmat prezența și distribuția uniformă a dopantului în rețeaua ZnO, iar valorile obținute au fost în bună concordanță cu dopajul nominal, susținând corelațiile stabilite între concentrația dopantului și modificările structurale și morfologice observate.

Din punct de vedere al proprietăților optice, toate filmele au prezentat o transmisie bună în domeniul vizibil ($\sim 70\%$), iar valorile benzii interzise determinate prin metoda Tauc au variat ușor în funcție de dopant și concentrație, cuprinse între 2,93 și 2,97 eV. Aceste variații pot fi atribuite tensiunii rețelare induse și modificărilor densității stărilor electronice la marginea benzilor de energie.

În ansamblu, rezultatele obținute arată că doparea ZnO cu La, Er și Sm permite reglarea fină a proprietăților morfologice, structurale și optice ale filmelor subțiri, însă la concentrații ridicate apar faze secundare care pot influența negativ cristalinitatea și stabilitatea compozițională. Controlul atent al concentrației dopantului și selecția judicioasă a metalului rar sunt, așadar, esențiale pentru optimizarea performanței acestor materiale în aplicații optoelectronice, senzoriale sau catalitice.

O parte dintre realizările științifice ale studiului prezentat în acest subcapitol au fost publicate în:

-
- **Marina Manica**, Mirela Petruta Sucnea, Dumitru Manica, Petronela Pascariu, Oana Brincoveanu, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Adrian Dinescu, Raluca Muller, Stefan Antohe, Daniel Marcel Manoli, and Emmanuel Koudoumas, "Morphological and optical properties of RE doped ZnO thin films fabricated using nanostructured micro-clusters grown by electrospinning calcination", *Nanomaterials* 2025, 15, 1369<https://doi.org/10.3390/nano15171369> 146
 - D. Manica, **M. Manica**, I.V. Tudose, P. Pascariu, C. Romanitan, M. Popescu, C. Pachiu, M. Sucnea, Al, Cr, La, Fe and Sm dopants impact on the band gap of ZnO Thin Films, 13th Virtual Nanotechnology Poster Conference, Online, April 2024.
 - **Marina Manica**, Ioan Valentin Tudose, Oana Brincoveanu, Cosmin Romanitan, Dumitru Manica, Raluca Gavrilă, Mirela Petruta Sucnea and Emmanouel Koudoumas, Trivalent elements doped ZnO thin films growth for potential sensing applications 14th Virtual Nanotechnology Poster Conference, Online, April 2025
 - **M. Manica**, I.V. Tudose, P. Pascariu, C. Romanitan, O. Brincoveanu, C. Pachiu, R. Gavrilă, S. Antohe, E. Koudoumas, M. Sucnea, Study of La doped ZnO thin films properties made by spray pyrolysis for gas sensors applications, 13th Virtual Nanotechnology Poster Conference, Online, April 2024.
 - M.P. Sucnea, P. Pascariu, C. Romanitan, O. Brincoveanu, C. Pachiu, I. Mihalache, D. Manica, A. Popescu, **M. Manica**, T. Sandu, O. T. Nedelcu, O.N. Ionescu, and E. Koudoumas "Tuning the bandgap of nanostructured nanocomposite ZnO based semiconductors using rare earth elements and graphene dopants". May 2024, the 2024 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) Convention & Exhibition Centre of Strasbourg (France).
 - "Raman study of transparent doped ZnO thin films fabricated by spray deposition", Cristina Pachiu, O. Brincoveanu, **M. Manica**, P. Pascariu, I. V. Tudose, E. Koudoumas, M. Sucnea*, IEEE 2022 International Semiconductor Conference (CAS) event, pp. 55-58, 12 - 14 October 2022, Poiana Brasov, Romania

Capitolul V Ingineria materialelor pe bază de filme subțiri de WO₃ pur și dopat cu Cr și Mo

5.1 Introducere

Trioxidul de wolfram (WO₃) este un material anorganic cu structură perovskitică distorsionată, recunoscut pentru proprietățile sale electro-, foto- și gazo-cromice remarcabile. Datorită acestor caracteristici, filmele subțiri de WO₃ au atras un interes științific și tehnologic considerabil în ultimele decenii, fiind intens studiate pentru aplicații precum dispozitive electrocromice, senzori de gaze, fotocatalizatori și celule solare de tip tandem.

Un avantaj major al acestui compus îl constituie posibilitatea de a-i modifica structura electronică și proprietățile funcționale prin introducerea controlată de dopanți. În mod particular, doparea cu metale de tranziție, precum cromul (Cr) și molibdenul (Mo), este investigată pentru capacitatea acestor elemente de a induce modificări locale în rețeaua cristalină a WO₃, influențând astfel conductivitatea, banda interzisă, gradul de cristalinitate și morfologia.

Prezența dopantului în rețeaua cristalină a WO₃ poate conduce la formarea unor stări intermediare în bandă, la generarea de defecte de tip vacanțe de oxigen și la modificarea bandgap-ului, optic. Aceste efecte sunt deosebit de importante pentru aplicații în care răspunsul optic sau electric al materialului trebuie optimizat. În plus, dimensiunea ionică și valența diferită a dopanților Cr³⁺ și Mo⁶⁺, comparativ cu W⁶⁺, determină o distorsiune locală în structura cristalină, ceea ce poate contribui la ajustarea proprietăților macroscopice ale filmelor obținute.

În cadrul acestui capitol, se investighează influența dopanților de Cr și de Mo asupra proprietăților structurale, morfologice, optice și spectroscopice ale filmelor subțiri de WO₃, depuse prin **pulverizare cu piroliză**. Rezultatele obținute vor fi corelate cu potențialul acestor filme pentru aplicații în domeniul senzorilor, al dispozitivelor optoelectronice și al materialelor funcționale inteligente.

5.2 Materiale și metode

5.2.1 Materiale utilizate

Pentru sinteza filmelor subțiri de WO₃, s-a utilizat acid tungstic (H₂WO₄) ca precursor de wolfram, dizolvat în apă distilată pentru a obține soluțiile precursoare. Pentru doparea cu molibden (Mo) și crom (Cr), s-au adăugat în soluție molibdat de amoniu (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O și respectiv nitrat de crom Cr(NO₃)₃·9H₂O Cr(NO₃)₃·9H₂O în concentrații precise, controlate volumetric. S-a urmărit obținerea unor concentrații atomice de dopant de aproximativ 0.1%, 0.5% și 1%.

Substraturile utilizate pentru depunere au fost:

- **sticlă simplă** (pentru caracterizări structurale și morfologice generale),
- **sticlă acoperită cu oxid de indiu și staniu (ITO)** (pentru caracterizări optice și aplicații potențiale în senzori și dispozitive optoelectronice).

5.3 Tehnici de caracterizare

5.3.1 Morfologia suprafeței și analiza topografică (FE-SEM, AFM)

WO₃ pur: evoluția structurilor tridimensionale autoorganizate în funcție de grosimea filmului

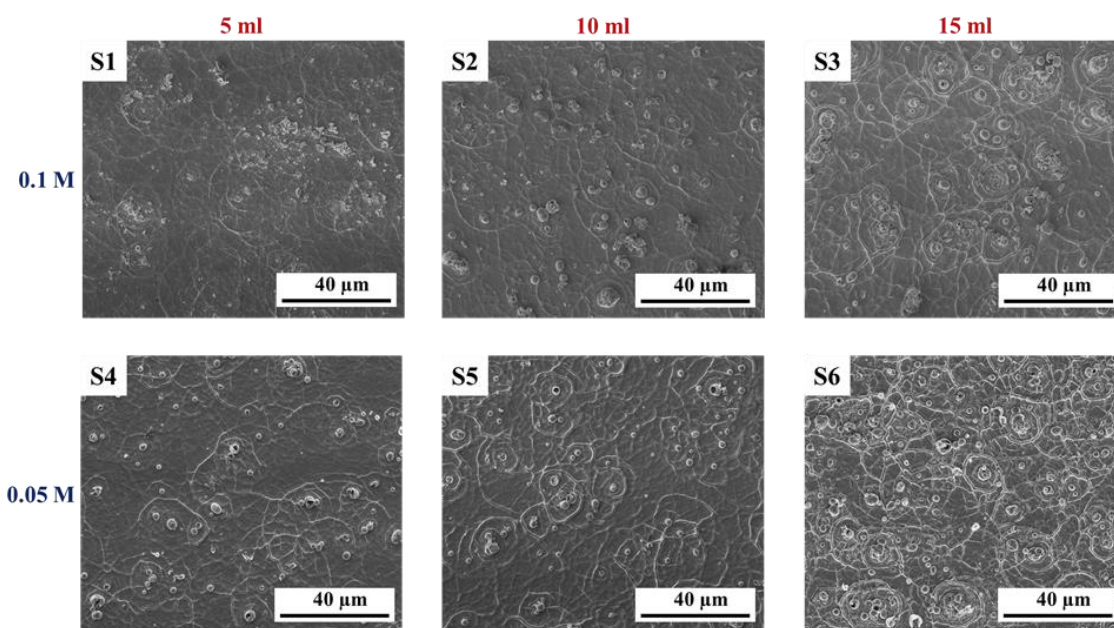


Figura 5.1 Imagini de microscopie electronică ale unor filme de WO₃[42]

Filmele subțiri de WO₃ obținute prin pulverizare cu piroliză prezintă o **morfologie tridimensională complexă**, caracterizată prin prezența simultană a unor **formațiuni sferice** și a unor **structuri de tip pereți**, ambele fiind **nanostucturate** și compuse din **nanocristale de WO₃** așa cum se poate observa din figura 5.1. Aceste nanocristale se **autoorganizează** în timpul procesului de depunere și al tratamentului termic post-depunere, conducând la formarea unor arhitecturi de suprafață unice cu **suprafață specifică ridicată** și potențial funcțional crescut.

Structura filmelor variază semnificativ în funcție de **volumul soluției precursorare** utilizate (între 5 și 15 mL) și de **concentrația precursorului** (0,05 M și 0,1 M), ambele influențând grosimea finală a stratului și dinamica procesului de creștere.

- La **volum mic (5 mL)**, se observă o morfologie dominată de **formațiuni sferice izolate**, distribuite pe o matrice subțire, cu textură relativ uniformă.
- Pe măsură ce **volumul soluției crește**, se dezvoltă o **arhitectură tridimensională autoorganizată** complexă, în care nanocristalele de WO_3 se reunesc în:
 - **pereți nanostructurați contorsionați**,
 - **formațiuni sferice** cu dimensiuni variabile,
 - și **structuri hibride**, cum ar fi formațiuni sferice parțial înglobate în pereți sau „bule explodate”. Morfologia observată este rezultatul direct al procesului de nucleație și creștere policristalină dirijată, unde densitatea și modul de agregare a nanocristalelor determină arhitectura finală a suprafeței.

La mărirea, analiza SEM a evidențiat:

- **Dimensiunea formațiunilor sferice:** între $\sim 1,7 \mu\text{m}$ și $3,5 \mu\text{m}$ (formate din subunități nanometrice),
- **Lățimea pereților nanostructurați:** între $0,66 \mu\text{m}$ și $0,92 \mu\text{m}$,
- **Granulația de bază:** consistent nanocristalină, observabilă și în imaginile AFM și în datele de XRD.

Doparea filmelor subțiri de WO_3 cu molibden (Mo) modifică profund modul de **autoorganizare a nanocristalelor**, conducând la **dispariția formațiunilor sferice** observate în cazul filmelor pure și la apariția unor **aglomerări nanostructurate compacte**. Aceste filme au fost obținute prin pulverizare cu piroliză, utilizând concentrații de Mo de până la 1%, iar caracterizarea morfologică s-a realizat prin FE-SEM imagini fiind prezentate în figura 5.2.

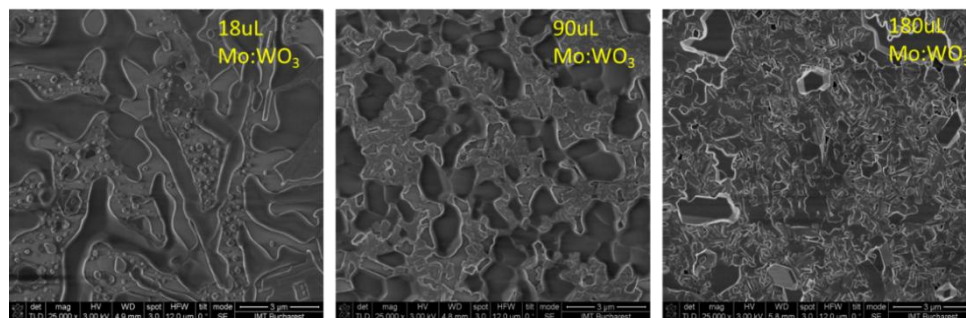


Figura 5.2 Imagini SEM care reprezintă morfologia probelor de WO_3 dopate cu Mo depuse pe substrat de sticlă pentru concentrații de dopant scăzute ($18 \mu\text{L}$ **0,1%**), moderate ($90 \mu\text{L}$ **0,5%**) și ridicate ($180 \mu\text{L}$ **1%**)[43]

Doparea filmelor subțiri de WO_3 cu crom (Cr) a avut un efect marcant asupra modului de agregare a nanocristalelor în timpul creșterii filmului. Spre deosebire de filmele pure, în care au fost observate structuri tridimensionale bine definite de tip pereți și formațiuni sferice, în cazul dopării cu Cr, aceste forme dispar complet și sunt înlocuite de **aglomerări nanostructurate neregulate**, fără o arhitectură tridimensională repetabilă după cum se poate observa în figura 5.3.

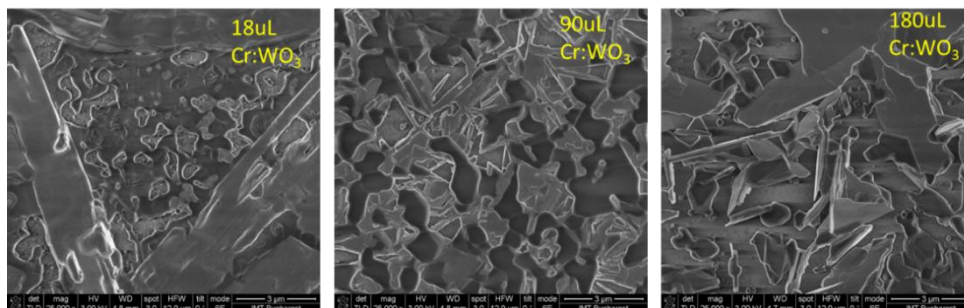


Figura 5.3 Imagini SEM care reprezintă morfologia probelor de WO_3 dopate cu Cr depuse pe substrat de sticlă pentru concentrații de dopant scăzute ($18 \mu\text{L}$), moderate ($90 \mu\text{L}$) și ridicate ($180 \mu\text{L}$) [43]

5.3.2 Structura cristalină (XRD)

Analiza structurii cristaline a filmelor de WO_3 a fost realizată prin **difracție de raze X (XRD)** în **incidență joasă (grazing incidence)**, utilizând un unghi de incidență fix de $0,5^\circ$ și intervalul de detecție 2θ între 20° și 60° . Această metodă a permis identificarea **fazei cristaline predominante**, evaluarea **dimensiunii medii a cristalitelor** și a **gradului de orientare preferențială**. Figura 5.4 prezintă difractograme ale filmelor subțiri de WO_3 pur și dopat.

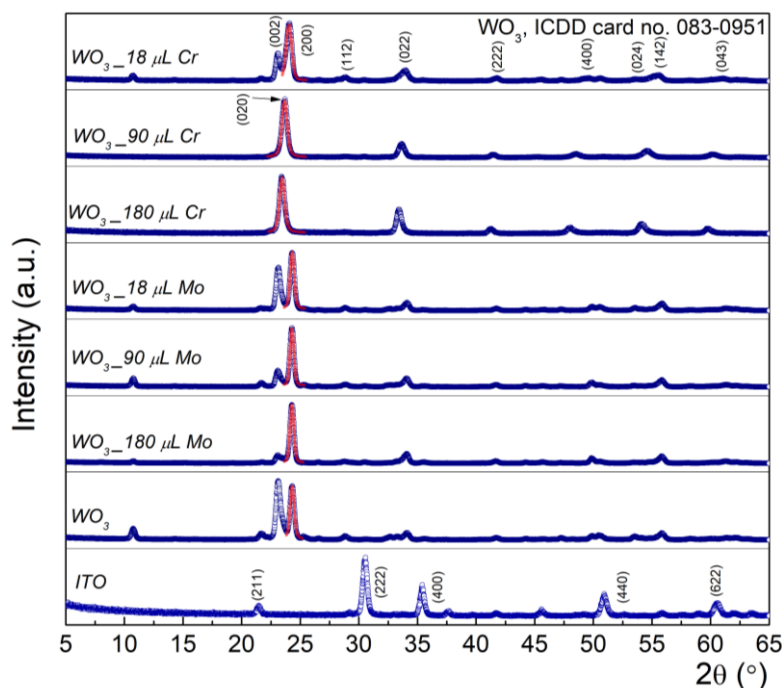
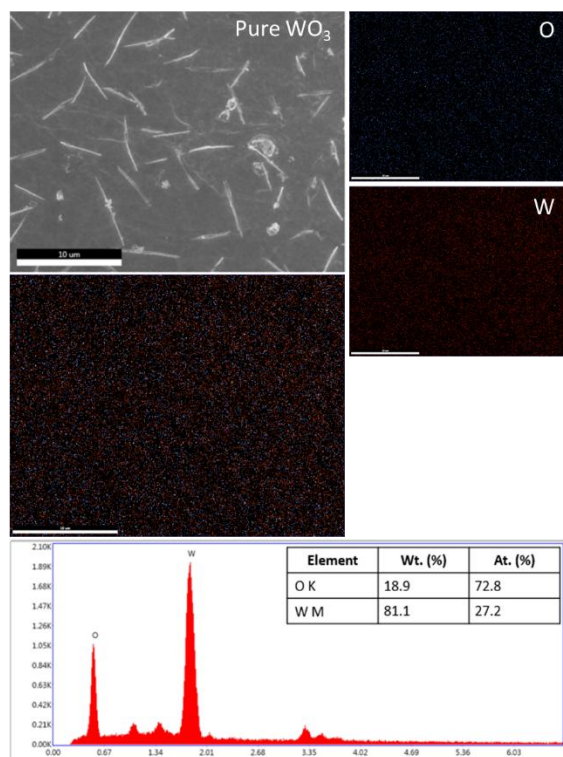


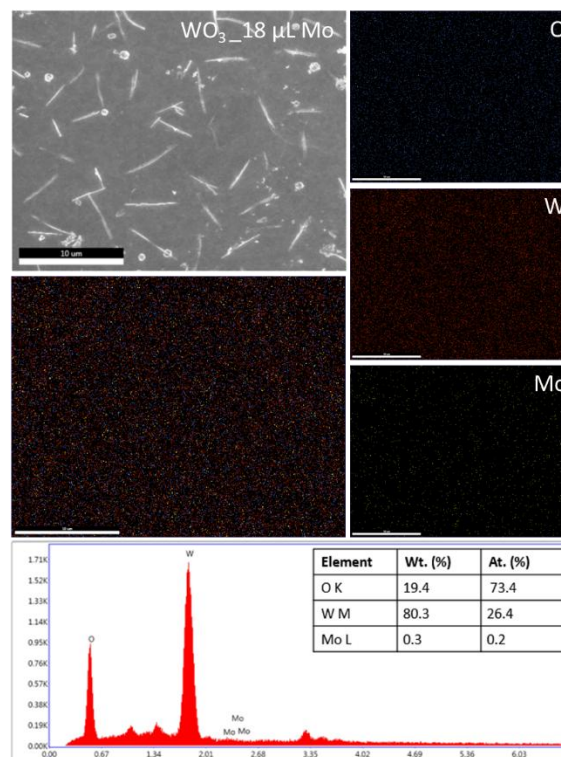
Figura 5.4 Figurile de difracție XRD pentru ITO (substrat), WO_3 nedopat, WO_3 dopat cu Mo și WO_3 dopat cu Cr cu diferite concentrații de dopant. Picul principal de difracție a fost ajustat cu o metodă pseudo-Voigt (linia roșie). [43]

5.3.3 Compoziția chimică (EDX)

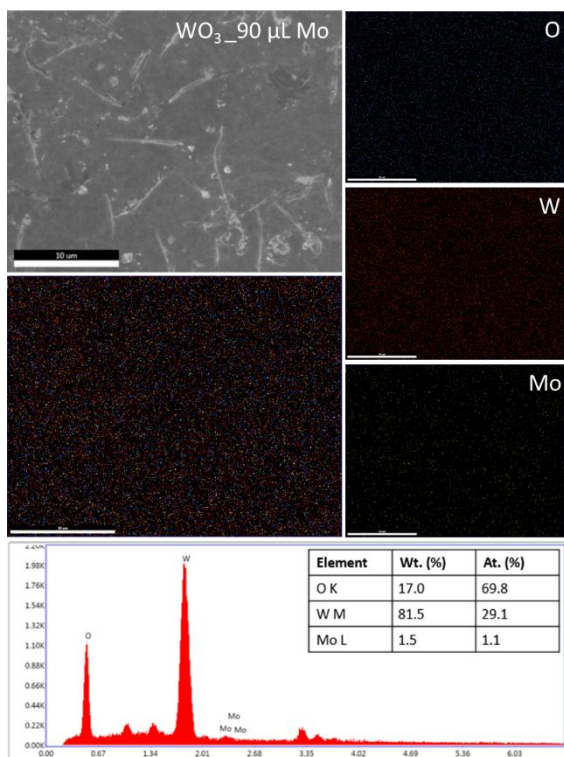
Compoziția elementară a filmelor subțiri de WO_3 a fost investigată prin **spectroscopie de dispersie în energie a razelor X (EDX)**, utilizată în regim de analiză punctuală și pe suprafețe extinse. Această metodă a permis evaluarea **raportului atomic între wolfram și oxigen**, precum și **detectarea prezenței dopanților (Mo, Cr) în probele corespunzătoare**.



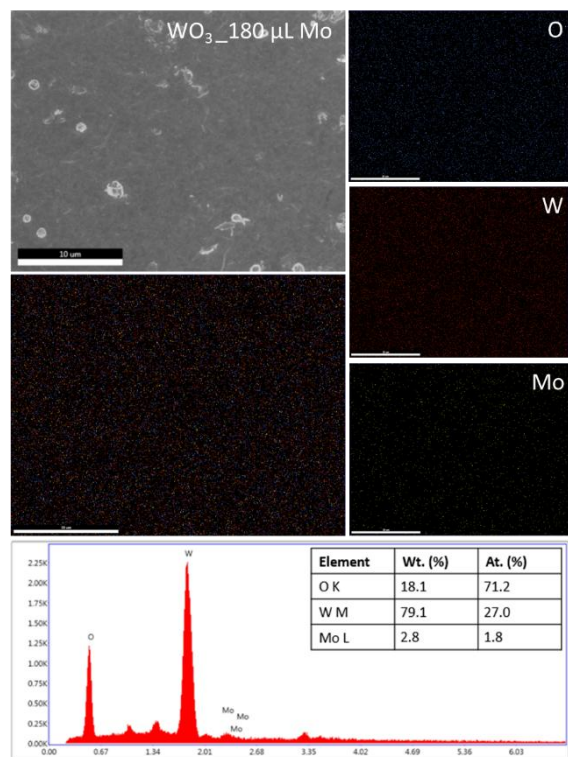
a. Pure WO_3



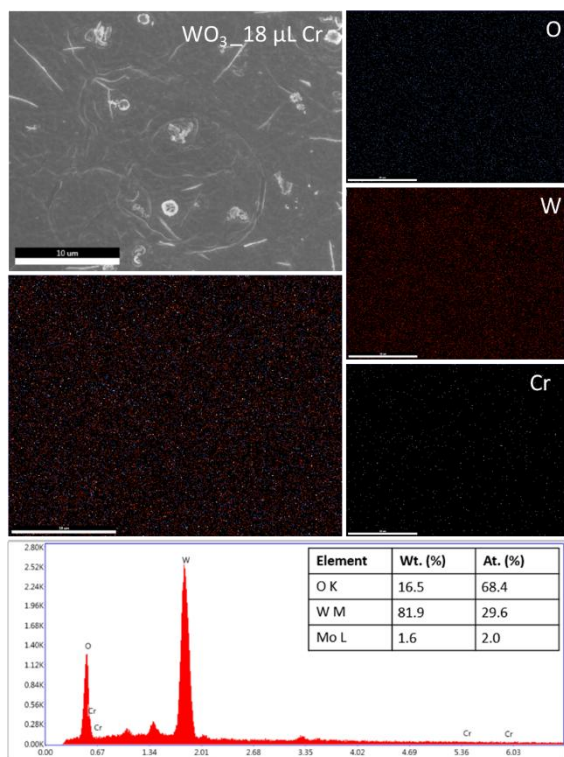
b. Low Mo concentration



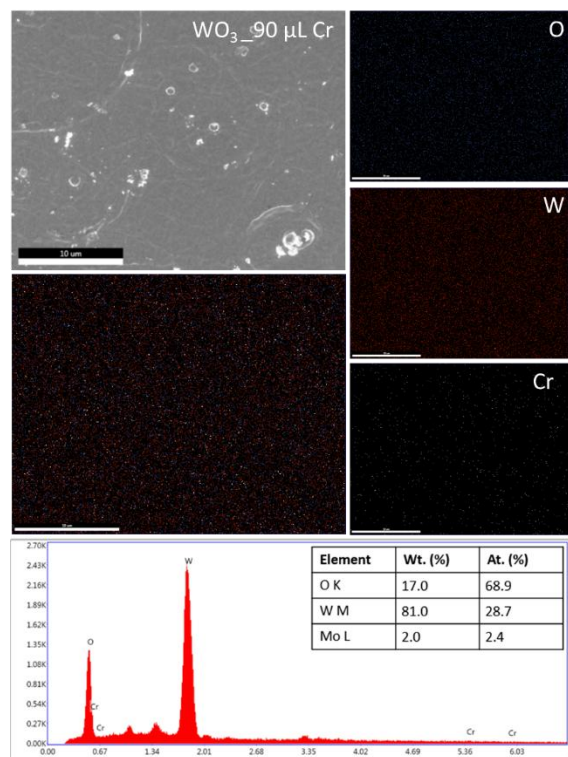
c. Moderate Mo concentration



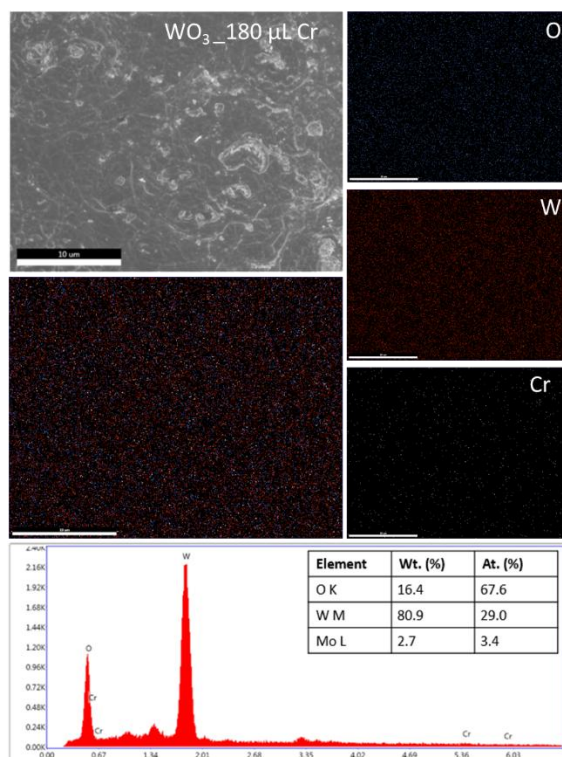
d. High Mo concentration



e. Low Cr concentration



f. Moderate Cr concentration



g. High Cr concentration

Figura 5.5 Cartografiere EDX și spectrele de distribuție a WO_3 și WO_3 dopat cu Mo și Cr. [43]

Spectrele EDX ale filmelor de WO_3 pur indică o compoziție dominată de **wolfram (W)** și **oxigen (O)**, cu un **raport atomic W:O apropiat de stoechiometria ideală (1:3)**, în limitele de sensibilitate ale metodei ($\sim \pm 2$ at.%). Ușoarele abateri de la stoechiometrie observate la unele probe pot fi corelate cu prezența defectelor de tip vacanțe de oxigen, caracteristice materialelor oxidice policristaline și confirmate ulterior prin spectroscopie Raman și PL.

În cazul filmelor dopate cu molibden, spectrele EDX confirmă **prezența dopantului Mo** în concentrațiile așteptate. Dopantul este distribuit **omogen** pe toată suprafața filmelor, fără acumulări locale detectabile în regimul de analiză utilizat.

Distribuția uniformă a molibdenului sugerează o **încorporare eficientă a dopantului în rețeaua de WO_3** , fără segregare la marginile granulelor sau pe suprafață, ceea ce este important pentru stabilitatea și reproducibilitatea proprietăților funcționale.

Pentru filmele dopate cu crom, analiza EDX evidențiază de asemenea **prezența dopantului Cr** în concentrații corespunzătoare celor utilizate în soluțiile precursorare.

5.3.4 Spectroscopia Raman

Spectroscopia Raman a fost utilizată pentru a investiga **modurile vibraționale caracteristice** ale filmelor de WO_3 , oferind informații relevante asupra **structurii cristaline locale, gradului de ordine și prezenței defectelor**. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei, utilizând

o excitație laser de 532 nm, cu achiziție spectrală în domeniul 100–1000 cm^{-1} . Spectre Raman ale filmelor de WO_3 pur și dopat cu Mo și Cr sunt prezentate în figura 5.6.

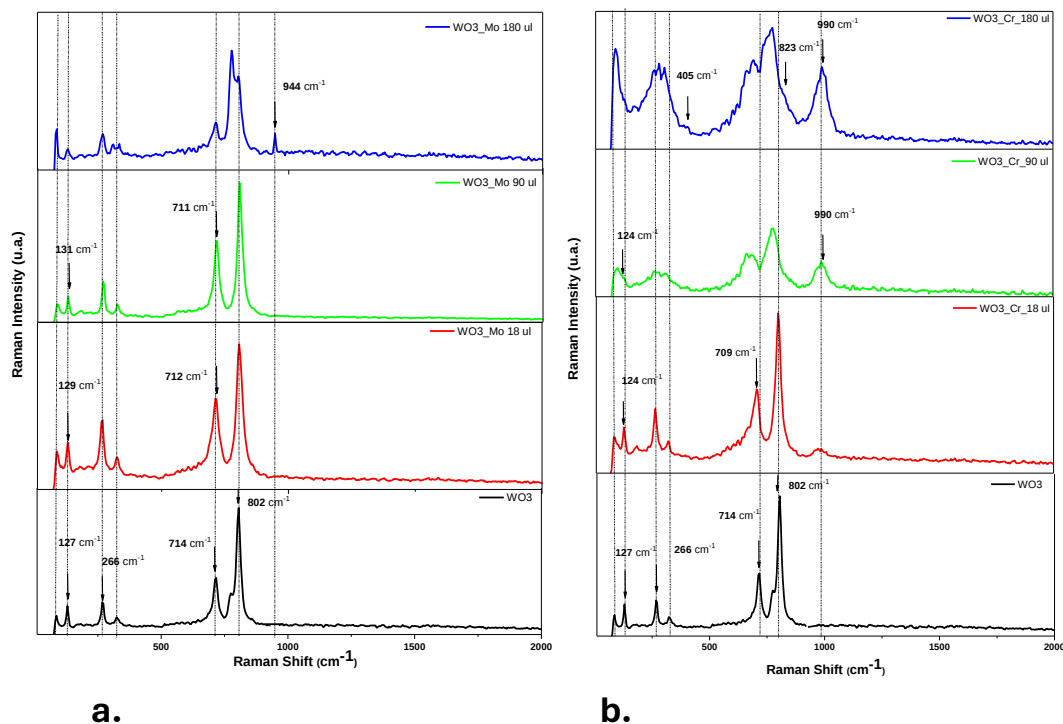


Figura 5.6 Spectrele Raman pentru: a. Filme subțiri de WO_3 dopate cu Mo și b. Filme subțiri de WO_3 dopate cu Cr [43]

Spectrele Raman ale filmelor pure prezintă benzile caracteristice fazei monoclinice a WO_3 , în acord cu datele din literatură.

Intensitatea și poziția acestor benzi confirmă **prezența fazei monoclinice stoechiometrice** și **gradul ridicat de cristalinitate** al filmelor de WO_3 pur. Absența benzilor suplimentare indică o **concentrație redusă de defecte** structurale majore.

În filmele dopate cu Mo, spectrele Raman păstrează toate benzile caracteristice fazei monoclinice, dar se observă **modificări ușoare** în poziția și intensitatea acestora. Substituția ionilor W^{6+} cu Mo^{6+} în rețea, având raze ionice comparabile, nu afectează semnificativ simetria cristalină, dar determină **perturbări vibraționale locale**, reflectând o ușoară creștere a dezordinii structurale.

Filmele dopate cu Cr prezintă modificări mai accentuate ale spectrelor Raman, în special la concentrații mai mari. Doparea cu Cr^{3+} , având o valență și o rază ionică semnificativ diferite de W^{6+} , introduce **defecte punctiforme și distorsiuni locale** importante. Acestea afectează simetria rețelei și se traduc prin **modificări clare ale spectrului Raman**, indicând o **scădere a gradului de ordine cristalin local**.

5.3.5 Corelarea observațiilor SEM, XRD și Raman în contextul ingineriei morfologiei și structurii filmelor subțiri de WO₃

Analiza comparativă a datelor obținute prin FE-SEM, XRD și spectroscopie Raman oferă o imagine detaliată și coerentă asupra modului în care parametrii de sinteză și natura dopantului influențează **morfologia, structura cristalină și rețeaua locală de legături** în filmele de WO₃. În ansamblu, aceste corelații permit o abordare integrată a **ingeriei materialului** prin controlul creșterii și organizării nanostructurilor în stratul subțire.

WO₃ pur – morfologie 3D autoorganizată și structură ordonată

- **FE-SEM** a evidențiat o arhitectură 3D clară, constituită din **pereți contorsionați și formațiuni sferice**, rezultate prin **autoorganizarea nanocristalelor de WO₃**.
- **XRD** a confirmat **faza monoclinică pură**, cu **dimensiuni de cristalit în creștere** odată cu volumul precursorului, indicând o evoluție cristalină coerentă.
- **Raman** a arătat **benzi intense și bine definite**, specifice fazei monoclinice stoechiometrice, fără semnale de defecte structurale majore.

WO₃ dopat cu Mo – distorsiuni moderate și agregare ordonată

- **FE-SEM** indică absența formațiunilor sferice, dar prezența unor **aglomerări nanostructurate uniforme**, cu textură poroasă, mai ales la 0,5% Mo.
- **XRD** arată menținerea fazei monoclinice, dar cu **creșteri/variații ale dimensiunii cristalitelor**, în funcție de concentrația dopantului; structura generală rămâne coerentă.
- **Raman** evidențiază o **ușoară lărgire și deplasare a benzilor**, semn al unei **creșteri a dezordinii locale**, fără schimbări dramatice în simetria rețelei.

WO₃ dopat cu Cr – structură dezordonată și morfologie haotică

- **FE-SEM** arată o **morfologie haotică**, dominată de **aglomerări dense, nanostructurate**, fără orientare preferențială.
- **XRD** indică o **scădere a dimensiunii cristalitelor** și o **cristalinitate globală redusă**, mai ales la concentrații de Cr $\geq 0,5\%$.
- **Raman** prezintă **benzi lărgite, de intensitate redusă și benzi suplimentare**, semn al **distorsiunilor rețelei și al prezenței defectelor punctiforme**.

Concluzie parțială referitoare la rezultatele caracterizarilor structurale morfologice și prin spectrometrie RAMAN

Corelarea dintre SEM, XRD și Raman arată că **ingeria morfologiei și a structurii în filmele subțiri de WO₃** este strâns dependentă de **identitatea și concentrația dopantului**, dar și de **condițiile de creștere**. Filmele pure oferă o platformă excelentă pentru morfologii tridimensionale ordonate, în timp ce dopanții pot induce **texturi funcționale noi**, dar cu compromisuri asupra structurii ordonate.

Perspective: Prin controlul atent al parametrilor de sinteză și al naturii dopantului, este posibilă **adaptarea proprietăților morfologice și structurale** ale WO_3 la cerințele unor aplicații specifice – de la **electrocromie controlabilă** la **detecție selectivă de gaze**.

5.3.6 Proprietăți optice și evoluția benzii interzise (UV-Vis)

Spectroscopia UV-Vis a fost utilizată pentru a evalua **comportamentul optic** al filmelor de WO_3 pur și dopat (Mo, Cr), în special în ceea ce privește **absorbția în domeniul UV-vizibil** și **determinarea lărgimii benzii interzise E_g** , utilizând metoda Tauc. Măsurătorile au fost realizate în intervalul spectral 300–900 nm, pe filme depuse pe sticlă și sticlă acoperită cu FTO.

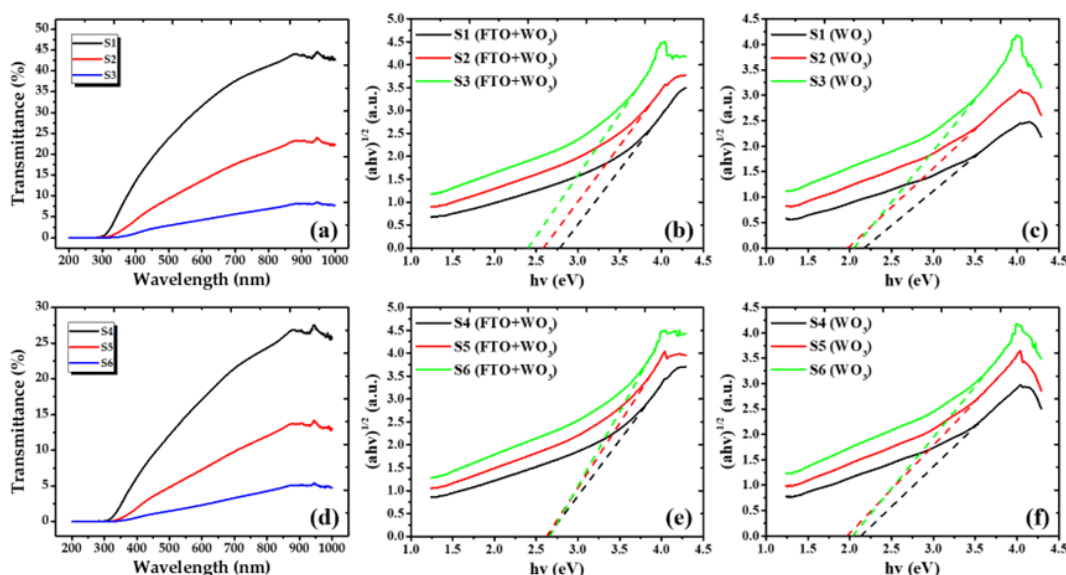


Figura 5.7 Spectrele UV-vis pentru cele șase filme WO_3 selectate (a) și (d), împreună cu procesarea pentru extragerea valorilor benzii optice interzise (b) și (e) – grafice care includ substratul; graficele (c) și (f) după extragerea substratului[92]

Filmele de WO_3 pur prezintă o **absorbție semnificativă în domeniul UV**, cu o margine clar definită în zona 420–460 nm. Curbele Tauc pentru tranziții indirecte au permis estimarea unei **energii a benzii interzise $E_g \approx 2,68\text{--}2,72$ eV**, în concordanță cu valorile raportate în literatură pentru WO_3 monoclinic. Valorile E_g relativ constante în funcție de grosime sugerează **o structură cristalină stabilă și o densitate mică de defecte**, ceea ce corespunde și rezultatelor structurale și Raman.

Figura 5.8 Spectrele de absorbție și transmisie. (a) Spectrele UV-VIS de absorbție și (b) spectrele de transmisie pentru WO_3 pur și dopat[43]

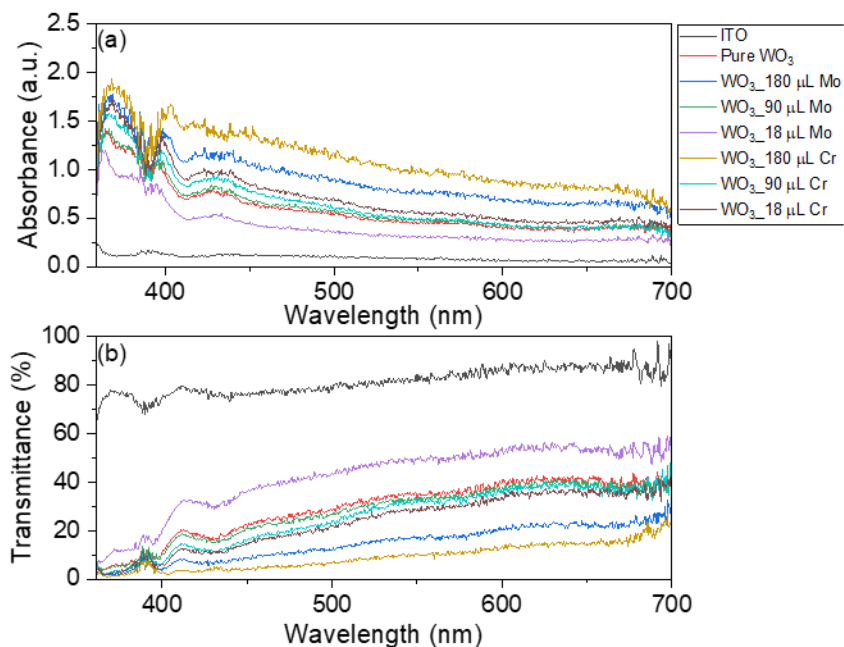


Figura 5.5 Spectrele de absorbție și transmisie. (a) Spectrele UV-VIS de absorbție și (b) spectrele de transmisie pentru WO₃ pur și dopat[43]

5.3.7 Proprietăți electrice

Comportamentul electric al filmelor subțiri de WO₃ este determinat de **structura rețelei cristaline, conținutul de oxigen, tipul și concentrația dopantului**, precum și de **morfologia suprafeței**. În general, WO₃ pur este un **semiconductor de tip n**, cu un mecanism de transport coerent în banda la temperaturi peste temperatura camerei, dar la temperaturi joase (mai ales atunci când există un număr mare de nivele de defecte în BI) poate fi dominant un mecanism de transport **prin salt (hopping)** peste barierele energetice asociate acestor defecte care de regulă se comportă ca stări de captură pentru purtătorii de sarcină implicați în procesul de conducție.

Concluzie parțială – referitoare la proprietăți electrice

- Filmele de **WO₃ dopat cu Mo** oferă **cel mai bun compromis între structură, morfologie și conductivitate electrică**.
- Filmele dopate cu **Cr** prezintă un comportament **mai neregulat**, influențat de prezența defectelor și de dezordinea structurală.
- **Controlul dopării și al defectelor de oxigen** devine o strategie cheie în **ingineria funcțională a filmelor de WO₃**, adaptabilă în funcție de aplicație.

S-a analizat în detaliu influența dopării cu molibden și crom asupra filmelor subțiri de WO₃, obținute prin pulverizare pirolitică pe substraturi de sticlă și sticlă acoperită cu ITO. În urma

cercetării, s-a constatat faptul că atât tipul de dopant, cât și concentrația acestuia influențează semnificativ proprietățile structurale, morfologice și optice ale filmelor de WO_3 pur și dopat, având un impact direct asupra performanțelor acestora în aplicațiile de detecție a gazelor.

În ceea ce privește influența asupra morfologiei suprafeței, s-a observat faptul că doparea cu Mo îmbunătățește ordinea cristalină a filmelor și favorizează formarea unor nanostructuri bine definite. Pe de o parte, la concentrații scăzute și moderate, molibdenul este integrat omogen în rețeaua WO_3 fără a genera faze secundare, ceea ce contribuie la creșterea stabilității structurale. Pe de altă parte, doparea cu Cr determină o creștere anizotropă a structurii, ceea ce duce la apariția de nanotije și nanofulgi. Totodată, acesta provoacă o distorsiune mai puternică a rețelei cristaline, ceea ce favorizează formarea golurilor de oxigen și modifică proprietățile filmului. La concentrații ridicate, atât Mo, cât și Cr contribuie la formarea fazelor secundare, cum ar fi MoO_3 și Cr_2O_3 , ceea ce poate afecta negativ uniformitatea și funcționalitatea filmului.

Din punct de vedere al proprietăților optice, doparea influențează semnificativ banda interzisă a materialului. Pe de o parte, doparea cu Mo determină o îngustare moderată a benzii interzise ($\sim 2,5$ eV) și îmbunătățește transparența filmului, ceea ce favorizează utilizarea acestuia în aplicații optoelectronice. Pe de altă parte, doparea cu Cr are un efect mai puternic asupra benzii interzise ($\sim 2,4$ eV), însă reduce considerabil transparența filmului. Acest fenomen este asociat cu creșterea densității defectelor structurale și a vacanțelor de oxigen, ceea ce face ca filmele dopate cu Cr să fie mai potrivite pentru detecția gazelor oxidante. Mai mult decât atât, spectroscopia Raman a confirmat aceste modificări, evidențiind deplasarea vârfurilor caracteristice ale trioxidului de wolfram și apariția unor noi moduri de vibrație asociate dopanților.

Un alt aspect important de luat în considerare este influența substratului asupra morfologiei și aderenței filmelor. În timp ce substratul de sticlă a condus la formarea unor filme mai netede, cu porozitate redusă, substratele de ITO și respectiv FTO au favorizat formarea unor grăunți mai mari și a unor nanostructuri bine definite. Prin urmare, filmele depuse pe ITO au prezentat o stabilitate superioară și o mai bună distribuție a dopantului, ceea ce le face mai adecvate pentru aplicații de lungă durată.

În ceea ce privește aplicațiile specifice, rezultatele arată faptul că filmele dopate cu Mo sunt mai eficiente în detecția gazelor reducătoare, precum H_2 și CO . Acest lucru se datorează structurii uniforme a filmului și concentrației moderate de vacanțe de oxigen. Pe de altă parte, filmele dopate cu Cr sunt mai potrivite pentru detecția gazelor oxidante, cum ar fi NO_2 și O_3 , datorită morfologiei lor anizotrope și densității mai mari de vacanțe de oxigen, ceea ce le conferă o sensibilitate și selectivitate mai ridicată.

În concluzie, s-a evidențiat versatilitatea filmelor subțiri de WO_3 dopate cu Mo, respectiv Cr, demonstrând faptul că parametrii precum selecția dopantului, concentrația acestuia și tipul de substrat utilizat sunt factori esențiali pentru optimizarea performanțelor materialului pentru aplicații de detecție a gazelor. În special, s-a constatat faptul că doparea moderată ($\sim 90 \mu\text{L}$) asigură cel mai bun echilibru între cristalinitate, porozitate și sensibilitate, ceea ce face ca aceste filme să fie promițătoare pentru dezvoltarea senzorilor avansați de gaz.

5.4 Concluzii ale studiilor de WO₃

Acest capitol a urmărit elaborarea unui cadru comprehensiv de înțelegere a modului în care structura, morfologia și proprietățile optice ale filmelor subțiri de WO₃ pot fi controlate prin alegerea parametrilor de sinteză și prin introducerea dopanților crom (Cr) și molibden (Mo). Rezultatele obținute evidențiază interdependența strânsă dintre **compoziția chimică, condițiile de depunere și arhitectura finală a filmului**, în contextul aplicațiilor optoelectronice și funcționale.

WO₃ pur

- Filmele de WO₃ pur, depuse prin pulverizare cu piroliză, dezvoltă o **morfologie tridimensională autoorganizată**, compusă din **pereți nanostructurați și formațiuni sferice**, ambele construite din nanocristale de WO₃.
- Faza monoclinică stabilă a fost confirmată prin XRD și Raman, indicând un **grad ridicat de ordine cristalină**.
- Proprietățile optice reflectă structura bine definită, cu **bandă interzisă Eg ~2,7 eV** și margine de absorbție clară.

WO₃ dopat cu Mo

- Doparea cu molibden păstrează faza monoclinică, dar influențează atât **dimensiunea cristalitelor**, cât și **organizarea morfologică**, conducând la **aglomerări nanostructurate uniforme**, în lipsa formațiunilor sferice.
- Raman evidențiază o **ușoară distorsiune a rețelei** și o creștere a dezordinii locale.
- Eg scade până la ~2,5 eV, extinzând absorbția în vizibil – comportament favorabil aplicațiilor în detecție optică și fotocataliză.

WO₃ dopat cu Cr

- Cromul induce **tensiuni locale puternice și cristalinitate redusă**, reflectată în XRD și în lărgirea benzilor Raman.
- Morfologia se transformă în **aglomerări dense, haotice**, fără ordine tridimensională și fără formarea pereților sau formațiunilor sferice observate la filmele pure.
- Eg scade semnificativ (~2,35 eV), dar marginea de absorbție devine difuză, semn al prezenței defectelor profunde.

Perspective

Rezultatele demonstrează că este posibilă ingineria morfologiei și a benzii interzise a filmelor de WO₃ prin controlul sintezei și dopării, fără a compromite complet integritatea rețelei cristaline.

- Alegerea dopantului și a concentrației acestuia permite adaptarea filmelor pentru aplicații specifice:
 - **WO₃ pur** – sisteme electro-/fotocromice cu stabilitate ridicată,
 - **WO₃ + Mo** – filme poroase cu absorbție vizibilă extinsă (senzori, fotocataliză),
 - **WO₃ + Cr** – materiale cu suprafață activă crescută, potrivite pentru aplicații sensibile la defecte (senzori de gaze, cataliză).

O parte dintre realizările științifice ale studiului prezentat în acest capitol au fost publicate parțial în lucrările:

-
- Andreea Gabriela Marina Popescu, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Marian Popescu, **Marina Manica**, Paul Schiopu, Mirela Petruta Sucnea, Cristina Pachiu, "[*Raman Study of Novel Walls-like Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition*](#)" (2024), Preprints.org, doi: 10.20944/preprints202406.0431.v1
 - A. G. M. Popescu, I. V. Tudose, C. Romanitan, O. Brincoveanu, R. Gavrilă, **M. Manica**, C. Pachiu, P. Schiopu, M. Vladescu, P. Pascariu, M. P. Sucnea*, "*Mo Dopant Concentration Effect on Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition Surface Properties*," 2024 International Semiconductor Conference (CAS), Sinaia, Romania, 2024, pp. 171-174, doi: 10.1109/CAS62834.2024.10736875 **(ISI)**
 - Popescu, Andreea Gabriela Marina, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Marian Popescu, **Marina Manica**, Paul Schiopu, Marian Vladescu, Mirela Petruta Sucnea, and Cristina Pachiu. 2024. "*Raman Study of Novel Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition*" *Nanomaterials* 14, no. 14: 1227. <https://doi.org/10.3390/nano14141227> **(Q1)**
 - Mirela Petruta Sucnea, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Marian Popescu, Kyriakos Mouratis, **Marina Manica**, Stefan Antohe, Stelios Couris, Dragos Gabriel Zisopol, Octavian Narcis Ionescu, Emmanuel Koudoumas, (2025), "Study of evolution for 3D structured surface with nano-balls and walls-like features with thickness variation for WO₃ thin films made by spray deposition". *Sci Rep* 15, 4275 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-88121-1> **(Q1)**
 - Andreea-Gabriela-Marina Popescu, Ioan Valentin Tudose, Kyriakos Mouratis, Cosmin Romanitan, Oana Brincoveanu, Cristina Pachiu, Dumitru Manica, **Marina Manica**, Paul Schiopu, Marian Vladescu, Octavian Narcis Ionescu, Petronela Pascariu, Emmanuel Koudoumas, Mirela Petruta Sucnea, (2025), "Influence of molybdenum and chromium doping on WO₃ thin films fabricated by spray pyrolysis: Structural and optical characterization", *Surfaces and Interfaces*, Volume 72, ISSN 2468-0230, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107427> **(Q1)**
-

Capitolul VI Integrarea filmelor subțiri de ZnO pur și dopat în senzori de gaz

Integrarea filmelor s-a realizat prin aplicarea de electrozi interdigitați conductivi din aur, depuși prin tehnica de **evaporare termică în vid**, sau evaporare indusă de un fascicul de electroni accelerați (e-beam) folosind o mască mecanică. Această metodă permite o depunere precisă și controlată a electrozilor pe substrat, asigurând o bună aderență și o rezistivitate electrică scăzută, esențială pentru măsurători reproductibile. Configurația de tip planar interdigitat a fost aleasă pentru a maximiza interacțiunea dintre gazul țintă și stratul sensibil și pentru a optimiza răspunsul electric măsurat.

Prin aplicarea acestor electrozi modelați peste filmele de ZnO dopat și WO_3 , se obțin structuri funcționale ce permit monitorizarea variațiilor de rezistență electrică induse de adsorbția sau reacția moleculelor de gaz cu suprafața oxizilor metalici. În această etapă, sunt abordate aspecte esențiale precum compatibilitatea termică și fizico-chimică între stratul sensibil și electrozi, influența arhitecturii dispozitivului asupra semnalului obținut, precum și stabilitatea contactului metal-semiconductor.

Metodologie

Pe suprafața filmelor s-au depus electrozi interdigitați de aur prin intermediul tehnicii e-beam. Pentru realizarea acestora s-a utilizat o mască mecanică de Kapton ca în Figura 6.1



Fig. 6.1 .Diagrama măștii mecanice folosite pentru a realiza electrozii metalici

Aparatele utilizate pentru măsurătorile electrice au fost instrumente de precizie, special concepute pentru utilizarea în laborator. Pentru determinarea rezistenței s-a folosit multimetru de înaltă precizie FLUKE 8846A (Fluke, S.U.A.), cu o rezoluție de 6,5 digiți, o eroare de măsură de $0.0035\% + 0.0005\%$ și o eroare de măsură a rezistenței de $0.010\% + 0.001\%$. Pentru determinarea impedanței s-a utilizat Hioki 3532-50 LCR Hi-Tester (HIOKI E.E. CORPORATION, Nagano, Japonia), care are o eroare de măsură a impedanței de $\pm 0.08\%$. Măsurătoarea a fost efectuată prin fixarea a doi pini metalici pe stratul de aur, care au fost ulterior conectați la Hioki 3532-50 LCR Hi-Tester prin cabluri dedicate. Montajul experimental utilizat este reprezentat în figura 6.2



Fig. 6.2 Montajul experimental utilizat pentru măsurarea rezistenței și a impedenței: (1) Multimetru FLUKE 8846A, (2) Hioki 3532-50 LCR Hi-Tester

Pentru a testa posibilitatea utilizării filmelor obținute pentru detecția compușilor organici volatili, filmele au fost introduse într-o incintă închisă de 1L dotată cu o intrare și o ieșire pentru gaz în care s-au folosit vapori de formaldehidă în amestec cu aer uscat după reducerea filmelor de ZnO cu lumina UV de la o lampă cu vapori de mercur cu lungimea de unda 253 nm, timp de 10 minute de la o distanță de 10 cm, rezistența electrică a filmelor subțiri scăzând cu mai mult de 50% în majoritatea cazurilor așa cum se poate vedea din Tabelul 6.1, unde R_0 este rezistența inițială, R_{UV} rezistența electrică măsurată după expunere la UV. R_{aer} este rezistența măsurată doar în prezența aerului uscat din incintă după oprirea lămpii de UV iar R_{ox} este rezistența măsurată în prezența vaporilor de formaldehidă (concentrația acestora nu a putut fi evaluată folosindu-se câteva picături picurate pe o bucată de material textil și lăsate să se evapore liber în flux de aer uscat introdus în incinta de măsurare).

Tabelul 6.1 Rezultatele măsurătorilor comportamentului de senzor la COV al filmelor de ZnO pur și dopat.

Nr.	Material	Dopant	Rezistență a (R_0) [M Ω])	Rezistență a (R_{UV}) [M Ω])	Rezistență (R_{aer}) [M Ω])	Rezistență (R_{ox}) [M Ω])	Sensibilitatea ($R_{ox} - R_{aer}$)/ R_{aer})
1	ZnO/Al	0,5% Al	17.62	0.17	0.38	0.7	0.84
2	ZnO/Al	0,1% Al	4.67	0.05	0.10	0.18	0.8
3	ZnO/Fe	0,5% Fe	> 500	3.43	8.37	14.01	0.67

4	ZnO/Sm	1% Sm	61.43	0.6	1.33	2.43	0.83
5	ZnO/La	0,5% La	1.87	0.02	0.04	0.07	0.75
6	ZnO/La	0,1% La	> 500	3.74	8.37	15.31	0.83
7	ZnO/La	1% La	190.48	1.84	4.12	7.53	0.83
8	ZnO/Fe	1% Fe	> 500	2.82	6.30	11.52	0.83
9	ZnO/La	0,5% La	> 500	2.93	6.56	12.0	0.83
10	ZnO/Sm	0,5%Sm	> 500	3.74	8.37	15.31	0.83
11	ZnO/Cr	0,5% Cr	> 500	4.40	9.84	18.0	0.83
12	ZnO/Fe	0,1% Fe	> 500	6.40	12.84	28.0	1.18

Filmele dopate cu Fe (0.1% și 0.5%) și Cr (0.5%) au prezentat cele mai bune performanțe, cu sensibilități relative de peste 1.3, demonstrând o detecție eficientă și un contrast clar între starea de fond și cea activă. Aceste materiale au și o rezistență moderată, fiind adecvate pentru circuite electronice standard.

Filmele cu Al^{3+} (0.1–0.5%) au arătat o sensibilitate mai redusă, dar valori absolute scăzute ale rezistenței, ceea ce le face potrivite pentru aplicații unde este necesară un răspuns rapid și un consum electric scăzut.

Materialele dopate cu Sm^{3+} și La^{3+} , în special la concentrații de 1%, au prezentat sensibilități moderate, dar o reproductibilitate ridicată, ceea ce sugerează o bună stabilitate structurală pe termen lung.

Dintre toți dopanții investigați, Fe și Cr par a fi cei mai eficienți în îmbunătățirea comportamentului de senzor al filmelor pe bază de ZnO, în timp ce Al oferă o alternativă conductivă stabilă cu răspuns rapid. Această varietate de comportamente oferă posibilitatea de a selecta compoziția optimă a senzorului în funcție de aplicația țintă – de la senzori mobili cu consum redus până la sisteme staționare de monitorizare a poluanților ceea ce deschide perspective interesante de dezvoltare viitoare a acestor materiale.

Mai mult decât atât, s-a încercat miniaturizarea dispozitivului senzorial.

Având în vedere caracterizările precedente cu privire la nivelul optim de dopare și rezultatele obținute în urma contactării și măsurărilor, s-a încercat redepunerea filmelor peste electrozi, pentru a facilita utilizarea electrozilor interdigitați într-o metodă care permite miniaturizarea acestora. Pentru aceasta, s-a utilizat un substrat ceramic pe care au fost depuși electrozii interdigitați pentru depunerea ZnO prin pulverizare pirolitică. În Figura 6.3 sunt reprezentate senzorii interdigitați miniaturizați obținuți în urma proceselor.

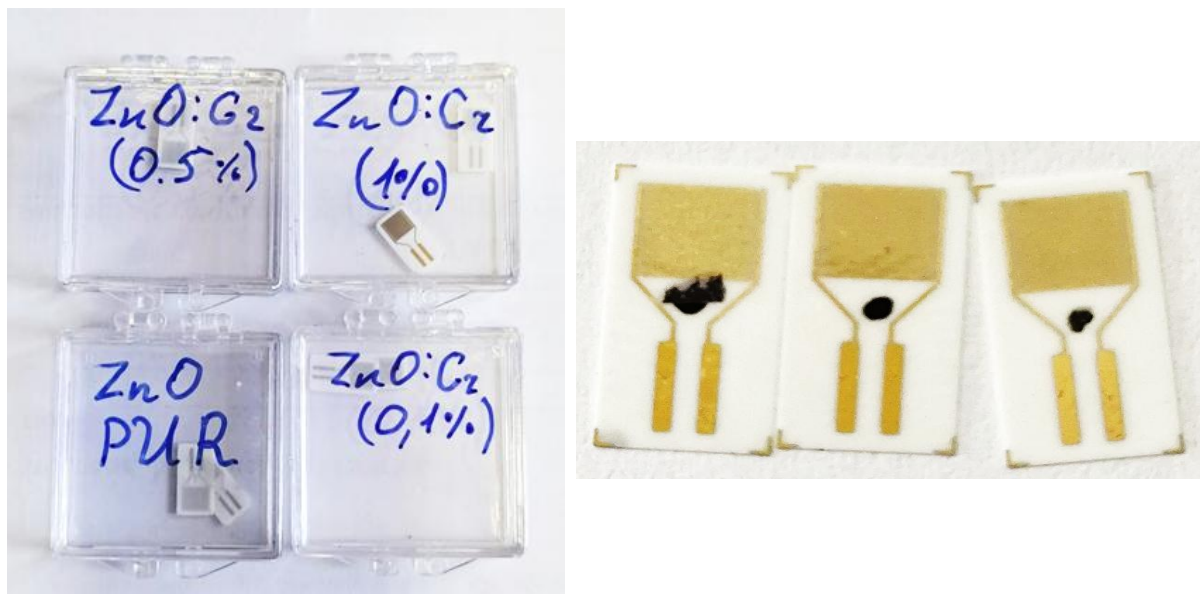


Fig. 6.3 Electrozii interdigitați fabricați pe substrat ceramic ($10 \times 10 \mu\text{m}$)

Măsurătorile de rezistență și impedanță au fost realizate la temperatura camerei, utilizând o frecvență de 500 Hz pentru determinarea impedanței. Valorile obținute în urma acestor măsurători prezintă variații semnificative față de valorile inițiale (de la valori de ordinul ohmilor la valori de ordinul megaohmilor) și sunt instabile. S-a încercat curățarea contactelor cu alcool pentru îndepărtarea posibilelor urme de lipici rămas de la adezivul de mascare în timpul depunerii filmelor de ZnO, și ulterior încălzirea substratului folosind o plită, însă nu au fost observate modificări.

Concluzii generale ale tezei

Prezenta teză de doctorat a avut ca obiectiv central elaborarea, caracterizarea și integrarea unor filme subțiri pe bază de oxizi metalici – în principal ZnO și WO₃ – cu structuri morfologice și compoziționale atent controlate, în vederea utilizării acestora în senzori de gaz. Lucrarea s-a desfășurat în trei direcții complementare, fiecare oferind perspective noi asupra interacțiunii dintre compoziția chimică, morfologia nanostructurată și proprietățile funcționale ale materialelor.

- În prima parte, s-au sintetizat filme subțiri de ZnO dopate cu cinci metale trivalente (Cr, Fe, La, Sm, Al), fiecare la trei concentrații diferite, utilizând metoda **pulverizării cu piroliză**.
 - Filmele rezultate au prezentat o structură cristalină de tip wurtzitic, cu o morfologie fin granulară și o bună transparență optică. Caracterizarea acestora a evidențiat variații sistematice ale dimensiunii cristalitelor, ale stresului cristalin și ale benzii interzise în funcție de natura și concentrația dopantului.
 - Doparea a influențat de asemenea formarea defectelor de suprafață și, implicit, proprietățile de interacțiune cu gazele, fapt esențial pentru integrarea ulterioară în dispozitive senzoriale.
- În următoarea parte a tezei, au fost investigate filme subțiri de **ZnO pur și dopat cu pământuri rare (La, Er, Sm)**, sintetizate prin metoda **depunerii prin picurare** din suspensii nanostructurate obținute prin electrofilare urmată de tratament termic.
 - Aceste filme au prezentat morfologii complexe, cu particule sferice și formațiuni de tip nanoroduri, iar caracterizarea structurală și optică a evidențiat o bună corelare între dopare, dopanți și concentrația acestora, defecte și comportamentul funcțional.
- A doua parte a fost dedicată investigării filmelor subțiri de **WO₃ cu morfologie tridimensională unică**, obținute tot prin pulverizare cu piroliză.
 - Filmele de WO₃ pur au prezentat formațiuni complexe, cu aspect de pereți, rețele sferice și structuri 3D distincte, în timp ce doparea cu Cr și Mo a condus la modificări substanțiale ale microstructurii, cristalinității și proprietăților optice.
 - Astfel, structura 3D caracteristică filmelor de WO₃ pur a fost alterată semnificativ de dopanți, iar filmele rezultate au dobândit caracteristici morfologice și optice complet diferite.
 - Aceste rezultate subliniază sensibilitatea deosebită a structurii WO₃ față de dopare și relevanța acesteia pentru detecția selectivă a gazelor. Toate aceste filme – inclusiv cele din părțile I și II – au fost ulterior **integrate în senzori de gaz** prin aplicarea de **electrozi conductivi de aur patternați, prin evaporare termică**, rezultând dispozitive funcționale capabile să transducă variații de compoziție a atmosferei în semnal electric.
- Integrarea filmelor în arhitecturi de senzor a permis evaluarea comparativă a comportamentului funcțional în regim senzorial.
 - S-a demonstrat că atât doparea, cât și morfologia influențează în mod direct răspunsul senzorial: filmele de ZnO dopate cu Fe sau Cr au arătat sensibilități mai mari. În plus, s-a observat o contribuție semnificativă a defectelor (precum vacanțele de oxigen) și a

structurii granulare asupra modului de interacțiune gaz–solid, confirmând ipoteza conform căreia fenomenele de detecție sunt profund dependente de proprietățile de suprafață.

- În concluzie, teza demonstrează că structura, compoziția și metoda de sinteză a filmelor subțiri de ZnO și WO₃ pot fi controlate într-o manieră precisă, conducând la obținerea de **materiale avansate cu proprietăți funcționale optimizate pentru detecția gazelor**. Prin abordarea integrată – sinteză, caracterizare complexă și integrare funcțională – această cercetare contribuie semnificativ la consolidarea cunoștințelor din domeniul senzorilor de gaz pe bază de oxizi metalici și deschide direcții noi pentru dezvoltarea de platforme senzoriale cu aplicabilitate în medii industriale, de mediu și de siguranță.

Perspective de cercetare viitoare

Rezultatele obținute în această teză deschid perspective promițătoare pentru cercetări ulterioare în direcția dezvoltării de materiale avansate pe bază de oxizi metalici structurați, cu aplicații nu doar în senzori de gaz, ci și în domenii emergente ale electronicii și optoelectronicii.

O direcție imediată de continuare constă în **optimizarea selectivității senzorilor de gaz** integrați pe bază de filme subțiri de ZnO și WO₃. Se poate urmări extinderea gamei de gaze țintă (ex. NO₂, NH₃, H₂S, VOC-uri), investigând rolul prezenței diferitelor elemente trivalente sau ale pământurilor rare asupra mecanismului de detecție și a capacității de diferențiere între specii chimice. În acest sens, integrarea senzorilor într-un sistem multi-canal, asociat cu algoritmi de recunoaștere a semnelor gazoase (ex. rețele neuronale, PCA), ar putea permite dezvoltarea de „**nasuri electronice**” **inteligente**, cu aplicații în monitorizarea calității aerului, controlul proceselor industriale sau siguranța alimentară.

Având în vedere structurile tridimensionale unice obținute în cazul WO₃ pur și influențele semnificative asupra microstructurii aduse de prezența elementelor Cr și Mo, se deschid oportunități pentru **optimizarea suprafețelor active utilizate în dispozitive fotorezistive, electro- sau foto-catalitice**. Materialele dezvoltate ar putea fi testate și în configurații de **dispozitive electrocromice**, unde modificările de structură și concentrația defectelor ar putea influența direct proprietățile de absorbție optică și reversibilitatea ciclurilor de comutare.

În plus, datorită stabilității termice și structurale demonstrate, filmele pe bază de ZnO și WO₃ pot constitui **platforme promițătoare pentru aplicații optoelectronice**, cum ar fi **fotodetectori UV, straturi tampon în celule solare cu heterojuncțiuni** sau **dispozitive cu emisie controlată**. În particular, introducerea unor elemente substituționale atent selectate în rețeaua ZnO ar putea permite reglarea fină a benzii interzise și a densității stărilor de suprafață, aspecte esențiale pentru eficiența conversiei fotonilor în sarcină electrică.

O altă direcție importantă este extinderea cercetărilor către **integrarea acestor filme într-un mediu flexibil sau pe substraturi polimerice**, în vederea realizării de senzori portabili sau aplicații de tip *wearable electronics*. În paralel, explorarea metodelor de sinteză pe scară largă, cu control fin al morfologiei, ar permite translația rezultatelor obținute în medii industriale.

Nu în ultimul rând, integrarea sistemelor de senzori pe bază de ZnO și WO₃ într-un context mai larg, cum ar fi **platformele de tip IoT (Internet of Things)** pentru monitorizarea mediului sau **sisteme autonome cu surse de alimentare fotovoltaică**, poate transforma aceste materiale în componente esențiale ale infrastructurii viitorului pentru orașe inteligente și agricultură de precizie.

Bibliografie

1. Revista “Mani 2017[nr. 194]” “Cercetare si Învățămint Superior” Daniel Marconi, Departamentul de fizica Moleculara si Bimoleculară, INCDTIM Cluj-Napoca
2. S. Rani, P. Suri, P. Shishodia, R. Mehra, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 9 (2008) 1639–1645.
3. T. Chou, Q. Zhang, G. Fryxell, G. Cao, *Advanced Materials* 19 (2007) 2588–2592.
4. Q. Zhang, G. Cao, *Nanotoday* 6 (2011) 91–109.
5. Y. Selk, M. Minnermann, T. Oekermann, M. Wark, J. Caro, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 445–452.
6. J. Chu, S. Huang, D. Zhang, Z. Bian, X. Li, Z. Sun, X. Yin, *Applied Physics A* 95 (2009) 849–855.
7. A. Suliman, Y. Tang, L. Xu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1658–1662.
8. X. Sheng, Y. Zhao, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, *Applied Physics A* 87 (2007) 715–719.
9. M. Gratzel, *Journal of Photochemical and Photobiology C* 4 (2003) 145–153.
10. F. Mahmoud, G. Kiriakidis, *Journal of Ovonic Research* 5 (2009) 15–20.
11. S. Gupta, A. Joshi, M. Kaur, *Journal of Chemical Science* 122 (2010) 57–62.
12. T. Trinh, N. Tu, H. Le, K. Ryu, K. Le, K. Pillai, J. Yi, *Sensor and Actuators B Chemical* 152 (2011), 73–81.
13. D.S. Ballantine, R.M. White, S.J. Martin, A.J. Ricco, E.T. Zellers, G.C. Frye, H. Wohltjen, *Acoustic Wave Sensors Theory, Design and Physico-Chemical Applications*, Academic Press, USA, 1997.
14. A. Chawla, D. Kaur, R. Chandra, *Optical Materials* 29 (2007) 995–998.
15. K. Lee, N. Cho, E. Yun, H. Nam, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4241–4245.
16. S. Seo, H. Kang, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6446–6450.
17. A. Ievtushenko, V. Karpyna, V. Lazorenko, G. Lashkarev, V. Khranovskyy, V. Baturin, O. Karpenko, M. Lunika, K. Avramenko, V. Strelchuk, O. Kutsay, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4529–4532.
18. C. Wang, Z. Chen, H. Hu, D. Zhang, *Physica B* 404 (2009) 4075–4082.
19. S. Wang, C. Shan, B. Yao, B. Li, J. Zhang, D. Zhao, D. Shen, X. Fan, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4913–4915.
20. J. Park, C. Lee, I. Kim, S. Jang, B. Lee, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4432–4435.
21. K. Nam, P. Lee, J. Lee, *Thin Solid Films* 518 (2010) 7029–7032.
22. Y. Jiang, N. Bahlawane, *Thin Solid Films* 519 (2010) 284–288.
23. Popescu, A.G.M.; Tudose, I.V.; Romanitan, C.; Popescu, M.; Manica, M.; Schiopu, P.; Vladescu, M.; Suche, M.P.; Pachi, C. Raman Study of Novel Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition. *Nanomaterials* **2024**, *14*, 1227. <https://doi.org/10.3390/nano14141227>
24. Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2000, 60, 201
25. Miller, E. L.; Marsen, B.; Cole, B.; Lunn, M. *Electrochem. SolidState Lett.* 2006, 9, G248
26. Koffyberg, F. P.; Dwight, K.; Wold, A. *Solid State Commun.* 1979, 30, 433
27. Hodes, G.; Cahen, D.; Manassen, J. *Nature* 1976, 260, 313.
28. Di Quarto, F.; Di Paola, A.; Sunseri, C. *Electrochim. Acta* 1981, 26, 1177
29. A. Ouhaibi, M. Ghamnia, M. A. Dahamni, V. Heresanu, C. Fauquet, and D. Tonneau, “The effect of strontium doping on structural and morphological properties of ZnO nanofilms

- synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 3, no. 1, pp. 29–36, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jsamd.2018.01.004.
30. O. O. Apeh *et al.*, “Properties of nanostructured ZnO thin films synthesized using a modified aqueous chemical growth method,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 5, p. 056406, Feb. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/aadcd6.
 31. J. Leng *et al.*, “Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 11, pp. 3015–3072, 2019, doi: 10.1039/C8CS00904J.
 32. L. F. Gorup *et al.*, “Methods for design and fabrication of nanosensors: the case of ZnO-based nanosensor,” in *Nanosensors for Smart Cities*, Elsevier, 2020, pp. 9–30. doi: 10.1016/B978-0-12-819870-4.00002-5.
 33. West, A. R., Basic Solid State Chemistry. New York, 1996
 34. T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T. Ramakrishna Reddy, *Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis*, Modern Electronic Materials, Volume 3, Issue 2, June 2017, Pages 76-85
 35. characterization of Sm-doped ZnO nanoparticles. Bull Mater Sci 42, 199.
<https://doi.org/10.1007/s12034-019-1877-2>
 36. Arora, D., Akosan, K., Mahajan, A., Kaur, H., Singh, D.P. (2016). Structural, optical and magnetic properties of Sm doped ZnO at dilute concentrations. RSC Adv. 6, 78122-78131, <https://doi.org/10.1039/C6RA12905F>
 37. Cao, D., Gong, S., Shu, X., Liang, S. (2019). Preparation of ZnO Nanoparticles with High Dispersibility Based on Oriented Attachment (OA) Process. Nanoscale Res. Lett. 14, 210. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3038-3>
 38. He, HY., Huang, JF., Fei, J., Lu, J. (2015) La-doping content effect on the optical and electrical properties of La-doped ZnO thin films. J Mater Sci: Mater. Electron. 26, 1205–1211. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2526-6>
 39. Articol cu Er-ZnO Scientific reports Oana Brincoveanu, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Dumitru Manica, Oana Tatiana Nedelcu, Titus Sandu, Petronela Pascariu, **Marina Manica**, Andreea Gabriela Marina Popescu, Stefan Antohe, Adrian Dinescu, Raluca Muller, Octavian Narcis Ionescu, Lucian Barbu, Maria Androulidaki, Mirela Petruta Sucnea, Emmanouel Koudoumas, ” Erbium doping effects on microstructure and properties of nanostructured ZnO: novel 3D nanostructured clusters obtained by electrospinning calcination method”, (2025)
 40. **Marina Manica**, Mirela Petruta Sucnea, Dumitru Manica, Petronela Pascariu, Oana Brincoveanu, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Adrian Dinescu, Raluca Muller, Stefan Antohe, Daniel Marcel Manoli, and Emmanuel Koudoumas, ”Morphological and optical properties of RE doped ZnO thin films fabricated using nanostructured micro-clusters grown by electrospinning-calcination”, (2025), *Nanomaterials* **2025**, *15*, 1369 <https://doi.org/10.3390/nano15171369>
 41. Petronela Pascariu, Oana Nedelcu, Titus Sandu, Cosmin Romanitan,, Oana Brincoveanu, Cristina Pachiu, Dumitru Manica, **Marina Manica**, Andreea Popescu, Stefan Antohe, Octavian Narcis Ionescu, Mirela Petruta Sucnea* and Emmanouel Koudoumas, Lanthanum doping effects on microstructure and properties of nanostructured ZnO, Materials Characterization Journal MATERIALSCHAR-D-24-05355. (Q1)
 42. Mirela Petruta Sucnea, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Marian Popescu, Kyriakos Mouratis, Marina Manica, Stefan Antohe, Stelios Couris, Dragos

Gabriel Zisopol, Octavian Narcis Ionescu, Emmanuel Koudoumas, (2025), "Study of evolution for 3D structured surface with nano-balls and walls-like features with thickness variation for WO₃ thin films made by spray deposition". Sci Rep 15, 4275 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-88121-1>

43. Andreea-Gabriela-Marina Popescu, Ioan Valentin Tudose, Kyriakos Mouratis, Cosmin Romanitan, Oana Brincoveanu, Cristina Pachiu, Dumitru Manica, Marina Manica, Paul Schiopu, Marian Vladescu, Octavian Narcis Ionescu, Petronela Pascariu, Emmanouel Koudoumas, Mirela Petruta Sucheai, (2025), "Influence of molybdenum and chromium doping on WO₃ thin films fabricated by spray pyrolysis: Structural and optical characterization", Surfaces and Interfaces, Volume 72, ISSN 2468-0230, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107427>

Lista contribuțiilor proprii

7.1 Lucrări publicate în reviste

7.1.1 Reviste indexate ISI:

AGM Popescu, IV Tudose, C Romanitan, O Brincoveanu, R Gavrilă, **M Manica**, C Pachiu, P Schiopu, M Vladescu, P Pascariu, MP Sucăea, (2024), "Mo Dopant Concentration Effect on Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition Surface Properties," 2024 International Semiconductor Conference (CAS), Sinaia, Romania, 2024, pp. 171-174, doi: 10.1109/CAS62834.2024.10736875 2.

P Pascariu, C Romanitan, O Brincoveanu, C Pachiu, D Manica, **M Manica**, A Popescu, T Sandu, O Nedelcu, ON Ionescu, MP Sucăea, E Koudoumas, (2024), "Growth of Nanostructured Lanthanum Doped ZnO by Electrospinning Calcination", 2024 International Semiconductor Conference (CAS), pag. 61-64, IEEE, Sinaia, România, doi: 10.1109/CAS62834.2024.10736709

7.1.2 Reviste cotate ISI:

a) Lucrări pe tematica tezei:

Reviste cotate ISI	IF	AIS
[1] Petronela Pascariu, Oana Tatiana Nedelcu, Titus Sandu, Cosmin Romanitan, Oana Brincoveanu, Cristina Pachiu, Dumitru Manica, Marina Manica , Andreea Gabriela Marina Popescu, Stefan Antohe, Octavian Narcis Ionescu, Mirela Petruta Sucăea, Emmanouel Koudoumas, (2025), "Lanthanum doping effects on microstructure and properties of nanostructured ZnO", <i>Materials Characterization, Volume 224, 114994</i> , ISSN 1044-5803, https://doi.org/10.1016/j.matchar.2025.114994 . (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580325002839)	5.5	0.966

[2] Mirela Petruta Suche, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Marian Popescu, Kyriakos Mouratis, Marina Manica, Stefan Antohe, Stelios Couris, Dragos Gabriel Zisopol, Octavian Narcis Ionescu, Emmanuel Koudoumas(2025), "Study of evolution for 3D structured surface with nano-balls and walls-like features with thickness variation for WO₃ thin films made by spray deposition". <i>Sci Rep</i> 15, 4275 (2025). https://doi.org/10.1038/s41598-025-88121-1	3.9	1.029
[3] Popescu, Andreea Gabriela Marina, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Marian Popescu, Marina Manica, Paul Schiopu, Marian Vladescu, Mirela Petruta Suche, and Cristina Pachiu. 2024. "Raman Study of Novel Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition" <i>Nanomaterials</i> 14, no. 14: 1227. https://doi.org/10.3390/nano14141227	4.3	0.674
[4] Maria-Iulia Zai, Ioana Lalau , Marina Manica, Lucia Chiriacescu, Vlad-Andrei Antohe, Cristina C. Gheorghiu, Sorina Iftimie, Ovidiu Toma, Mirela Petruta Suche, and Ștefan Antohe <i>Morphological and Functional Evolution of Amorphous AlN Thin Films Deposited by RF-Magnetron Sputtering</i> , <i>Surfaces</i> 2025, 8, 51 https://doi.org/10.3390/surfaces8030051	2.9	0.428
[5] Răduță, Ana-Maria, Ana-Maria Panaitescu, Marina Manica, Sorina Iftimie, Vlad-Andrei Antohe, Ovidiu Toma, Adrian Radu, Lucian Ion, Mirela Petruta Suche, and Ștefan Antohe. 2024. "Effect of Deposition Working Power on Physical Properties of RF-Sputtered CdTe Thin Films for Photovoltaic Applications" <i>Nanomaterials</i> 14, no. 6: 535. https://doi.org/10.3390/nano14060535	4.3	0.674

[6] Adrian Radu, C Locovei, VA Antohe, M Socol, D Coman, M Manica, A Dumitru, L Dan, C Radu, AM Raduta, L Ion, S Iftimie, S Antohe, (2020), "<u><i>Effects of annealing on the physical properties of ito thin films grown by radio frequency magnetron sputtering</i></u>", Digest <i>Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)</i>, Vol. 15, No 3, p. 679 - 687	1.0	0.13
[7] Marina Manica, Mirela Petruta Suche, Petronela Pascariu, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Oana Brincoveanu, Raluca Gavrilă, Marian Popescu, Stefan Antohe, Octavian Narcis Ionescu, Viorel Tigănescu, Stefan Bucur, and Emmanuel Koudoumas, "Tailoring optical transitions in trivalent metal-doped ZnO thin films: structural origins of high-energy absorption maxima and bandgap modulation systematic study", aproape acceptata la <i>Scientific Reports 2025</i>		
[8] Andreea-Gabriela-Marina Popescu, Ioan Valentin Tudose, Kyriakos Mouratis, Cosmin Romanitan, Oana Brincoveanu, Cristina Pachiu, Dumitru Manica, Marina Manica, Paul Schiopu, Marian Vladescu, Octavian Narcis Ionescu, Petronela Pascariu, Emmanouel Koudoumas, Mirela Petruta Suche, (2025), "Influence of molybdenum and chromium doping on WO₃ thin films fabricated by spray pyrolysis: Structural and optical characterization", <i>Surfaces and Interfaces</i>, Volume 72, ISSN 2468-0230, https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107427	6.3	0.811

[9] Marina Manica , Mirela Petruta Sucnea, Dumitru Manica, Petronela Pascariu, Oana Brincoveanu, Cosmin Romanitan, Cristina Pachiu, Adrian Dinescu, Raluca Muller, Stefan Antohe, Daniel Marcel Manoli, and Emmanuel Koudoumas, "Morphological and optical properties of RE doped ZnO thin films fabricated using nanostructured micro-clusters grown by electrospinning-calcination", (2025), <i>Nanomaterials</i> 2025 , <i>15</i> , 1369 https://doi.org/10.3390/nano15171369	4.3	0.674
TOTAL	32.5	5.386

Suma totală IF = 32.5; Suma totală AIS =5.386.

7.1.3 Reviste non-ISI

-
1. Andreea Gabriela Marina Popescu, Ioan Valentin Tudose, Cosmin Romanitan, Marian Popescu, **Marina Manica**, Paul Schiopu, Mirela Petruta Sucnea, Cristina Pachiu, "[*Raman Study of Novel Walls-like Nanostructured WO3 Thin Films Grown by Spray Deposition*](#)" (2024), Preprints.org, doi: 10.20944/preprints202406.0431.v1
-

Publicatii In Proceedings ISI

Volumul IEEE al 2024 International Semiconductor Conference (CAS), Sinaia, Romania

-
1. A. G. M. Popescu, I. V. Tudose, C. Romanitan, O. Brincoveanu, R. Gavrilă, **M. Manica**, C. Pachiu, P. Schiopu. M. Vladescu, P. Pascariu, M. P. Sucnea*, "Mo Dopant Concentration Effect on Nanostructured WO3 Thin Films Grown by Spray Deposition Surface Properties," 2024 **International Semiconductor Conference (CAS)**, Sinaia, Romania, 2024, pp. 171-174, doi: 10.1109/CAS62834.2024.10736875.
-

7.2 Lucrări prezentate la conferințe

7.2.1 Conferințe internaționale

- *Prezentare Poster – M.Manica, S. Antohe, I. V. Tudose, P. Pascariu, C. Pachiu, C. Romanitan, O. Brincoveanu, R. Gavrilă, E. Koudoumas and M.P. Sucăea, Doped ZnO thin films for sensing applications, 6th Autumn School on Physics of Advanced Materials, November 19-26, 2023, Sharm El Sheikh, Egypt.*
- *Prezentare Poster - D. Manica, L. Ion, V.-A. Antohe, S. Iftimite, M. Manica, S. Antohe, Contributions to the study of materials component for photovoltaic cells based on $A_{II}B_{VI}$ compounds, 6th Autumn School on Physics of Advanced Materials, November 19-26, 2023, Sharm El Sheikh, Egypt.*
- *Prezentare poster - C. Pachiu, M. Manica, P. Pascariu, I. V. Tudose, E. Koudoumas, M. Sucăea, RAMAN STUDY OF TRANSPARENT DOPED ZnO THIN FILMS FABRICATED BY SPRAY DEPOSITION, C. Pachiu, M. Manica, P. Pascariu, I. V. Tudose, E. Koudoumas, M. Sucăea*
- *M.P. Sucăea, P. Pascariu, C. Romanitan, O. Brincoveanu, C. Pachiu, I. Mihalache, D. Manica, A. Popescu, M. Manica, T. Sandu, O. T. Nedelcu, O.N. Ionescu, and E. Koudoumas, (2024), the 2024 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) Convention & “Tuning the bandgap of nanostructured nanocomposite ZnO based semiconductors using rare earth elements and graphene dopants”, Exhibition Centre of Strasbourg (France).*
- *M.P. Sucăea, P. Pascariu, C. Romanitan, O. Brincoveanu, C. Pachiu, I. Mihalache, D. Manica, A. Popescu, M. Manica, T. Sandu, O. T. Nedelcu, O.N. Ionescu, and E. Koudoumas, (2024), the 2024 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) Convention & “Tuning the bandgap of nanostructured nanocomposite ZnO based semiconductors using rare earth elements and graphene dopants”, Exhibition Centre of Strasbourg (France).*
- *P Pascariu, C Romanitan, O. Brincoveanu, C Pachiu, D Manica, M. Manica, A. Popescu, T Sandu, O. Nedelcu, ON Ionescu, MP Sucăea, E. Koudoumas, (2024), “Growth of Nanostructured Lanthanum Doped ZnO by Electrospinning Calcination”, International Semiconductor Conference (CAS) Sinaia.*
- *AGM Popescu, IV Tudose, C. Romanitan, O Brincoveanu, R Gavrilă, M Manica, C Pachiu, P Schiopu, M Vladescu, P Pascariu, MP Sucăea, (2024), “Mo Dopant Concentration Effect on Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition Surface Properties”, International Semiconductor Conference (CAS), Sinaia*
- *Carbon Nanomaterials With Performance In Emi Shielding: Growth, Structuring And Characterization Of Materials C. Pachiu^{a,*}, M. Manica, M. Sucăea, M. Koudoumas, O. Simionescu, A. Avram, O. Buiu, R. Marinescu, R. Popa Lucrare invitată “ 12th International Congress on Microscopy & Spectroscopy (INTERM)” April 8-14, 2024 in Convention Centre of the Liberty Hotels Lykia /Oludeniz in Mugla, Turkey.*

7.2.2 Conferințe naționale

-
- Alina CALUGAR, Mihaela FILIPESCU, Sorina IFTIMIE, Adrian RADU, Vlad A. ANTOHE, Diana COMAN, Marilena COLT, **Marina MANICA**, Maria DINESCU, Stefan ANTOHE, (2019), "Study of the physical properties of P3HT:PCBM:SnO2 thin films based photovoltaic structures", Annual Scientific Conference 2019, UNIVERSITI OF BUCHAREST, Faculty of Physics.
 - Adrian RADU, Lucian ION, Vlad A. ANTOHE, Nicoleta Vasile, Marilena COLT, **Marina MANICA**, Anca DUMITRU, Sorina IFTIMIE, and Stefan ANTOHE, (2019), "*Physical characterization of Dy and Cu co-doped ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering*", Annual Scientific Conference 2019, University of BUCHAREST, Faculty of Physics.
-

7.2.3 Postere

-
- **M. Manica**, I.V. Tudose, P. Pascariu, C. Romanitan, O. Brincoveanu, C. Pachiu, R. Gavrilă, S. Antohe, E. Koudoumas, M. Suchea, (2024), "*Study of La doped ZnO thin films properties made by spray pyrolysis for gas sensors applications*", 13th Virtual Nanotechnology Poster Conference, 15 – 21 april 2024.
 - D. Manica, **M. Manica**, I.V. Tudose, P. Pascariu, C. Romanitan, M. Popescu, C. Pachiu, M. Suchea, (2024), "*Al, Cr, La, Fe and Sm dopants impact on the band gap of ZnO Thin Films*", 13th Virtual Nanotechnology Poster Conference, 15 – 21 april 2024.
 - D. Manica, P. Pascariu, Oana Brincoveanu, C. Romanitan, C. Pachiu, **M. Manica**, M.P. Suchea and E. Koudoumas, (2025), "*Assembly of Lanthanum and graphene doped ZnO nanostructured microclusters developed by the electrospinning calcination method*", 14th Virtual Nanotechnology Poster Conference, 23 – 30 April 2025.
 - Oana Brincoveanu, Cosmin Romanitan, Petronela Pascariu, **Manica Marina**, Lucian Barbu, Septimiu Tripon, Mirela Suchea, and Emmanouel Koudoumas, (2025), "*Morphological and Structural Characterization of Metal Oxide-Based Materials for EMI Shielding applications*", 14th Virtual Nanotechnology Poster Conference, 23 – 30 April 2025.
 - **Marina Manica**, Ioan Valentin Tudose, Oana Brincoveanu, Cosmin Romanitan, Dumitru Manica, Raluca Gavrilă, Mirela Petruta Suchea and Emmanouel Koudoumas, (2025), "*Trivalent elements doped ZnO thin films growth for potential sensing applications*", 14th Virtual Nanotechnology Poster Conference, 23 – 30 April 2025.
-