

NANOSEMOXI - Proiect nr. 72-165/2008

Nanostructuri de semiconductori oxidici transparenti cu proprietati controlabile prin dopaj cu aplicatii in optoelectronica spintronica si piezotronica

Parteneri in consortium:

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Inginerie Electrica: Conducator de proiect;

Director proiect: Dr. Fiz. Jenica Neamtu;

Institutul National de Cercetare Dezvoltare Fizica Materialelor Partener 1;

Responsabil: Dr. Fiz. Cristian Teodorescu;

Responsabil: Prof. Dr. Ioana Jitaru

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Tehnologii Izotrope si Moleculare Cluj Partener 3

Responsabil: Dr. Ing Ovidiu Pana;

Universitatea Transilvania Brasov Partener 4;

Conf. Dr. Marius Volmer.

Obiectivul proiectului:

Consta in realizarea de noi materiale semiconductoare oxidice cu proprietati optice, electrice (tip metal, semiconductor tip n sau p, dielectric) si semiconductori magnetici diluati (DMS); cu proprietati controlabile prin dopaj.

Rezultatul final

Realizare tehnologie de straturi subtiri pentru materialele semiconductoare oxidice magnetic diluate, cu dopaj controlat

Elemente de noutate ale proiectului, originalitate:

ØProiectul NANOSEMOXI este original prin aceea ca exploatareaza o gama larga de proprietati ale ZnO dopat, in special cu ioni magnetici si urmareste controlul purtatorilor de sarcina asociati cu structura de ZnO si in stransa corelare cu modul de preparare a nanostructurilor de straturi subtiri. In ciuda numeroaselor articole despre ZnO, relatia dintre chimia defectelor, preparare si proprietati nu este elucidata. In ciuda formulei sale simple, ZnO are o chimie a defectelor foarte bogata. Defectele au fost studiate de peste 40 de ani, dar acum trebuie reluate in contextul noilor aplicatii care utilizeaza materiale nanostructurate.

In ZnO nanostructurat (ca si in alte materiale), dimensiunile mici si raportul suprafata-volum mare arata rolul important al introducerii dopajelor in controlarea proprietatilor fizice si chimice. De o importanta majora este:

Determinarea corelatiilor intre parametrii fiecarei metode de sinteza si obtinerea proprietatilor dorite: structura, compozitia chimica, ordonarea atomica locala, structura electronica.

Fundamentarea detaliata a corelatiilor dintre proprietatile functionale: electrice, electronice si structura, structura electronica si compozitia chimica.

Determinarea corelatiilor intre proprietatile functionale si nanostructurarea materialelor prin studii de morfologie TEM, SEM si AFM/STM.

Fundamentarea aprofundata a corelatiilor dintre proprietatile magnetice ale DMS si cele de structura, compozitie chimica, morfologie.

Determinarea parametrilor optimi de sinteza si punerea la punct a tehnologiei de laborator pentru sinteza materialelor cu proprietati dorite si nanostructura prestabilita.

Diseminarea prin articole ISI. Brevetarea noilor materiale si tehnologii.

Beneficiarii rezultatelor, potentialul de aplicare in economie

ØFirme producatoare de aparatura biomedicala si dispozitive electronice. Nanostructurile de ZnO dopat pot avea aplicatii medicale pentru biosenzori , monitorizare biomedicala, biodetectie si pentru senzori in monitorizarea mediului

Etapa I Termen: 20 Februarie 2009

Etapa II Termen 12 Noiembrie 2009

Etapa III Termen 30 Noiembrie 2010

Stadiul de realizare in 2010

Etapa 3 - 2010 - Sinteze de semiconductori oxidici dopati, proprietati fizice si chimice, corelatii
Activitati efectuate:

- Activitatea 3.1 Sinteze II folosirea celor mai bune metode de preparare sol-gel, functie de proprietatile fizice si chimice din sinteza I CO
- Activitatea 3.2 Sinteze PLD sau molecular beam epitaxy (MBE) de semiconductori oxidici P1
- Activitatea 3.3 Sinteze oxizi dopati din solutii, stabilirea parametrilor optimi de sinteza chimica P2
- Activitatea 3.4 Caracterizarea prin difractie de RX, Spectroscopie FTIR, DTA, AFM a materialelor sintetizate sol-gel CO
- Activitatea 3.5 Caracterizari XRD , XPS; absorbtie de raze X:EXAFS. XANES; Stabilirea corelatiilor preparare-proprietati P1
- Activitatea 3.6 Caracterizare spectroscopie de masa, UV-VIS, FTIR. Stabilirea corelatiilor preparare-proprietati. P2
- Activitatea 3.7 Caracterizare ale materialelor prin microscopie TEM, SEM, AFM, STM, proprietati magnetica VSM, SQUID. Stabilirea corelatiilor structura-proprietati P3
- Activitatea 3.8 Caracterizari electrice magnetorezistenta si parametrii Hall. Stabilirea corelatiei parametrii de sinteza-proprietati electrice si magnetice

Achizitii realizate

- Fara achizitii

Modul de implicare a tinerilor cercetatori comparativ cu cele asumate prin prevederile proiectului din Anexa B. (inclusiv specializari/stagii de formare/doctorate/post-doc pe tematica proiectului).

In INCDIE ICPE-CA (CO) legat de tematica proiectului a fost finalizata o teza de doctorat , o lucrare de disertatie si in curs de elaborare patru teze de doctorat

1. - Doctorand Ionut Balan
 2. - Doctorand Cristian Morari
 - 3 – Doctorand Sbarcea Gabriela
 - 4 – Doctorand Lucia Leonat
- Doctor Lungu Magdalena Valentina
Finalizare Masterat Ionut Balan

In INCDFM (P1) legat de tematica proiectului a fost finalizata o teza de doctorata si doua in curs de elaborare :

- Finalizare Lucrare Teza doctorat Stavarache Ionel
Doctorand Negrila Catalin
Doctorand Socol Marcela

In cadrul UPB (P2) a fost finalizata o teza de doctorata si castigarea unei burse post-doc de catre Cristina Covaliu

- In cadrul INCDTIM Cluj (P3)
- Doctorand Craciunescu Izabell
Doctorand Macavei Gabriel-Sergiu
Doctorand Nan Alexandrina
Doctorand Soran Maria

In cadrul UTBv: (P4)

- Doctorand Boer Attila Laszlo

Indicatori de rezultat realizat in cadrul proiectului

- Un studiu preliminar privind tehnologiile moderne de realizare a semiconductoilor oxidici dopati si configurarea instalatiilor de realizare
- Doua tehnici ale metodei sol-gel pentru sinteza semiconductoilor oxidici de tipul Zn_{1-x}M_xT_xO(MT=Fe, Ni), sub forma de nanopulberi si filme subtiri
- Doua tehnici ale metodei sol-gel de sinteza a Ti_{1-x}F_xO₂ (nanopulberi si filme subtiri)

- Ø O metoda de sinteza prin eptaxie in fascicul molecular a straturilor subtiri de oxid de titan dopat cu crom
- Ø O metoda de obtinere a heterostructurilor bazate pe Sm₂O₃ interfatata cu Si(001)
- Ø 1 lucrare ISI acceptata spre publicare in Phys.Rev.B

Activitatile prevazute a se realiza in anul 2011:

- Ø Activitatea 4.1. Elaborarea de straturi subtiri semiconductoare oxidice dopate prin metoda sol-gel CO
- Ø Activitatea 4.2. Elaborarea de materiale semiconductoare oxidice dopate si semiconductoare magnetice-diluate (DMS) prin depunere in vid inalt P1
- Ø Activitatea 4.3. Elaborarea metodelor chimice de laborator pentru realizarea semiconductorilor oxidici magnetici P2
- Ø Activitatea 4.4. Caracterizarea structurala si testarea proprietatilor fizice ale nanostructurilor (straturi subtiri) semiconductoare oxidice si DMS P1
- Ø Activitatea 4.4. Caracterizarea TEM, SEM, AFM, STM, proprietati magnetice ale nanostructurilor (straturi subtiri) semiconductoare oxidice si DMS P4
- Ø Activitatea 4.4. Caracterizarea de efect Hall, magnetorezistiva ale nanostructurilor (straturi subtiri) semiconductoare oxidice si DMS P4
- Ø Activitatea 4.5. Diseminare, realizare pagina web. Conectarea la retele de cercetare nationale, internationale CO
- Ø Activitatea 4.5 Diseminare.Conectarea la retele de cercetare nationale, internationale P1, P2, P3, P4

Obiectivele ce vor fi atinse :

- Ø Realizarea tehnologiilor de straturi subtiri pentru materiale semiconductoare oxidice cu dopaj controlat.
- Ø Diseminare
- Conectarea la retele de cercetare nationale, internationale

Rezumat

In cadrul etapei I s-au realizat obiectivele propuse:

Studii preliminare si analiza tehnologiilor moderne de realizare a nanostructurilor semiconductoare oxidice.

Configurarea instalatiilor de cercetare si de caracterizare structurala, electrica si magnetica a nanostructurilor de semiconductori oxidici.

In aceasta etapa s-a evideniat dotarea cu echipamente performante realizata de membrii consorțiului, ce urmeaza a fi utilizata in etapele urmatoare ale proiectului. Echipamentele de cercetare si de determinari structurale, electrice si magnetice sunt descrise pe larg in Raportul Stiintific si Tehnic.

Este cunoscut ca realizarea unor structuri semiconductoare „nano” este conditionata de existenta unor echipamente performante de realizare straturi subtiri/ultrasubtiri dopate si de existenta echipamentelor de caracterizare structurala, electrica si magnetica a straturilor subtiri/ultrasubtiri de semiconductori dopati.

1. Metodele prin care se vor realiza filmele semiconductoare oxidice de catre CO (INCDIE ICPE-CA) vor fi metoda chimica sol-gel si metoda electrochimica (cu dopaje , metode care permit obtinerea de filme oxidice nanostructurate cu grosime de ordinul nanometrilor, stoichiometrie controlata, reproductibilitate si uniformitate pe suprafete extinse.
2. Partenerul 1 (INCDFM) va studia filmele semiconductoare oxidice dopate realizate prin PLD si MBE .
3. Partenerul 2 (UB) va studia filmele semiconductoare oxidice dopate cu ioni de tranzitie realizate prin metoda sol-gel. Folosind rezultatele preliminare s-a ales ca si tinta atingerea unor nivele ale dopajului de ordinul 5-10% impuritati.
4. Vom experimenta tipurile de dopaje cu diverse metale tranzitionale (Fe,Co, Mn) Din studiile realizate dopajul cu Mn al ZnO pare sa fie cel mai favorabil, deoarece Mn are cel mai mare numar de electroni necuplati, deci cel mai mare moment magnetic posibil si de asemenea prima jumătate a benzii d este ocupată, fapt ce creaza o stare stabilă, în întregime polarizată. Teoretic, s-a determinat pentru un astfel de material o temperatură Curie (T_C) mai mare de 300 K, dar această temperatură nu a fost totdeauna obținută experimental; mai mult, Mn este cunoscut a fi antiferomagnetic, fapt ce face ca acest sistem să fie mai “curat” în termenii ferromagnetismului indus de un eventual precipitat metalic (subiect de mare controversă în semiconducțorii cu diluție magnetică).
5. Pentru caracterizarea completa a nanostructurilor semiconductoare oxidice dopate partenerii CO, P1, P2, P3, P4 vor utiliza echipamentele care realizeaza caracterizari pe straturi subtiri si la interfete: difractie de RX, spectrale de RX (XPS, X-ray absorption spectroscopy measurements) si cele de AFM, SPM, STM.
6. Caracterizarea proprietatilor electrice si magneto-electrice se va realiza cu urmatoarele echipamente: SQUID (scanning superconducting quantum interference device), VSM, Sistemul de caracterizare Keithley compus din nanovoltmetru 2182A si sursa de curent programabila 6221 (metoda celor 4

sonde dispuse în linie, metoda contactelor redresoare, metoda de masura a efectului Hall Planar).

7. S-au obtinut rezultate parțiale asupra caracteristicilor semiconducitorilor oxidici ZnO dopat cu Co; ZnO dopat cu Mn; TiO₂ dopat cu Fe. În toate aceste cazuri se observă clastere formate de oxizii metalelor de tranziție.

Rezumat

In aceasta lucrare s-a urmarit obtinerea unui material nanocompozit magnetic de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni) sub forma de pulbere si filme subtiri prin diferite tehnici ale metodei sol-gel.

Studiul sintezei nanocompozitului ZnO magnetic de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni) sub forma de pulbere si filme subtiri s-a realizat tinand cont de urmatoarele aspecte:

- influenta tehnicii sol-gel asupra structurii si proprietatilor magnetice ale pulberilor si filmelor subtiri de $Zn_{1-x}MT_xO$ obtinute;
- natura ionului dopant (Fe, Ni);
- concentratia ionului dopant ($x = 3\% - 25\%$);
- conditii de procesare (temperatura, timp).

Sintetiza pulberilor de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni) s-a realizat printr-o tehnica a metodei sol-gel lucrand in urmatoarele sisteme:



Proprietatile structurale ale pulberilor de ZnO dopate cu MT (MT = Fe, Ni) au fost studiate cu ajutorul difractiei de raze X care a evidențiat urmatoarele aspecte:

- figurile de difractie pentru toate probele calcinate la $550^{\circ}C$ timp de 2 ore prezinta o cristalinitate ridicata a nanopulberilor de ZnO dopate cu Fe si respectiv Ni;

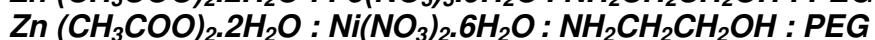
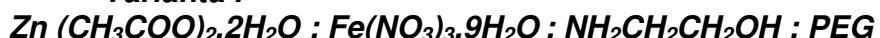
- la concentratii mici de dopant Fe (3% si respectiv 5%) probele prezinta o singura faza cu structura hexagonală de wurtzita a ZnO . Parametrii de retea a si c sunt corespunzatori cu cei ai ZnO pur conform fisiei nr. 00-036-1451;

- la concentratii mai mari de dopant Fe (10% - 25%) difractogramanele de raze X au pus in evidenta prezenta a doua faze cristaline, cea cu structura hexagonală de wurtzita a ZnO si cea spinelica a $ZnFe_2O_4$;

- in cazul pulberilor de ZnO dopate cu ioni de Ni in concentratii mici (3%) s-a putut observa prezenta unei singure faze cristaline pure de wurtzita a ZnO . Pentru concentratii mari (25%) de ion dopant de Ni s-a pus in evidenta prezenta si a unei interferente de oxid (NiO).

Sintetiza filmelor subtiri de semiconductori oxidici magnetici de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni unde $x = 0,03 - 0,25$) depuse pe substrat de siliciu (100) s-a realizat folosind doua variante ale metodei sol-gel:

Varianta I



Varianta II



Filmele obinute in varianta I au fost policristaline cu structura hexagonală avand o orientare preferentiala cu axa c perpendiculara la substrat.

Din analiza difractogramelor de raze X pe filmele subtiri de $Zn_{1-x}Fe_xO$ depuse pe substrat de Si/SiO₂ (varianta I) s-a pus in evidenta influenta clara a concentratiei de dopant Fe asupra structurii cristaline asupra ZnO dopat cu Fe.

Figurile de difractie au aratat ca toate filmele de ZnO dopate cu Fe au o structura hexagonală de wurtzita a ZnO, insă la concentrații mai mari de 10% în dopant Fe apare și o fază secundară de spinel $ZnFe_2O_4$.

De asemenea la concentrații mai mari de 10% Fe se constată o deteriorare a structurii cristaline prin distorsionarea parametrilor de retea ai ZnO. Cresterea concentrației de dopant Fe inhibă creșterea dimensiunii de cristalit. Dimensiunea de cristalit a ZnO dopat cu Fe scade linear de la 34,5 nm în cazul concentrațiilor mici de dopant (3% și respectiv 5% Fe) la 26,9 nm în cazul ZnO dopat cu 15% Fe și 19,3 nm în cazul ZnO dopat cu 25% Fe.

Analiza difractogramelor filmelor de ZnO dopate cu ioni de Fe^{2+} și Ni^{2+} în varianta II a metodei sol-gel, s-a obținut următoarele date:

- filmele de ZnO dopate cu 5, 10 și 15% Fe prezintă o cristalinitate redusă;
- creșterea temperaturii de la $550^{\circ}C$ la $800^{\circ}C$ nu aduce modificări semnificative asupra cristalinitatii probelor;
- cristalinitatea probelor de film crește odată cu creșterea concentrației de dopant (ioni de Fe^{2+});
 - probele de filme de ZnO dopate cu 3, 5 și 10% Ni au o cristalinitate mult mai ridicată decât a filmelor dopate cu Fe;
 - cristalinitatea filmelor de ZnO dopate cu Ni crește cu creșterea temperaturii și timpului de tratament termic;
 - cristalinitatea probelor de ZnO dopate cu Ni crește cu creșterea concentrației de dopant (dimensiunile de cristalit sunt cuprinse între 29.9 – 47.3 nm);
 - parametrii celulei elementare a probelor de filme de ZnO dopate cu Ni sunt asemănători dar ceva mai mici decât ai ZnO pur (conform fisă nr. 00-036-1451), dovadă a substituției parțiale a ionilor de Zn^{2+} cu ionii de Ni^{2+} în retea u ZnO. Raza ionica a Ni^{2+} de 55 Å fiind mai mică decât a Zn^{2+} de 66 Å duce la o distorsionare a retelei cristaline în sensul micsorării parametrilor de retea și deci a volumului celulei elementare dar nu schimba structura de wurtzita a ZnO.

REZUMAT

In Etapa a 3-a a Proiectului 72-165/2008 s-au realizat sinteze de semiconductori oxidici dopati si s-au studiat proprietatile fizice si chimice ale acestora.

CO: ICPE-CA a realizat sinteze de semiconductori oxidici de tipul ZnO:MT (MT = Fe, Ni) sub forma de pulberi si filme subtiri. Acestea au fost caracterizate prin difractie de RX, Spectroscopie FTIR, DTA, AFM.

Analizele termice TG/DTA, au aratat ca la temperaturi peste 500°C nu se mai inregistreaza efecte termice iar pierderea de masa este constanta. Rezultatul a fost in concordanta cu cel al analizelor de difractiei de raze X care au indicat formarea structuri cristaline de tip wurtzita a ZnO la 550°C.

Analiza difractogramelor de raze X a evidențiat de asemenea faptul ca natura si concentratia ionului de metal substituent influenteaza formarea structuri cristaline. La concentratii mai mari de 15% Fe apare o interferenta de tip spinel ZnFe₂O₄, in timp ce la concentratii mai mari de 5% Ni se evidențiaza prezenta unei faze secundare de NiO(conform RI nr. 74 /28.10.2010).

Spectrele FTIR au sustinut substitutia Zn cu ioni de Fe³⁺ sau Ni²⁺ prin aceea ca frecvențele vibratiilor de la 414, 434 si 484 cm⁻¹ caracteristice ZnO nedopat arata modificari. Modificarea in frecventa este cauzata de diferențele intre lungimile legaturilor atunci cand ionul Ni²⁺ sau Fe³⁺ inlocuieste ionul Zn²⁺.

Morfologia suprafetelor filmelor subtiri de ZnO : MT (MT = Fe, Ni) depuse pe substrat de Si/SiO₂ a fost analizata prin AFM (conform RI nr.64 /20.09.2010) referitor la analiza morfo-structurala in comparatie cu cea a substratului neacoperit. AFM a evidențiat formarea unor filme uniforme nanogranulare.

Partenerul 1 INCDFM a prezentat doua studii de prioritate mondiala, unul privind obtinerea si caracterizarea straturilor de TiO₂:Cr si altul privind obtinerea heterostructurilor bazate pe Sm₂O₃ interfatat cu Si(001), subiect de extrema actualitate.

In cazul TiO₂:Cr tratamentul termic conduce la cristalizarea preferentiala a fazei anatas. Din spectrele EXAFS, XANES se observa ca s-a reusit substituirea Ti cu Cr. Substituirea este mai pregnanta dupa tratamentul termic. Desi ordinea locala in jurul Cr este aproximativ aceeasi in probele inainte si dupa tratamentul termic, starea de ionizare a Cr sufera modificari semnificative, Cr fiind intr-o stare mult mai avansata de ionizare (+4) sau chiar (+6) dupa tratamentul termic .

S-a realizat pentru prima data cresterea unui strat relativ gros (3 nm), epitaxial, care prezinta ordine la distanta mare si o stoichiometrie bine definita Sm₂O₃, pe un suport de Si(001) atomic curat.

Suportul nu se oxideaza in timpul oxidarii stratului, asigurand conditiile realizarii unei bariere Schottky de inaltime redusa. Aceasta heterostructura Sm₂O₃/Si(001) este un candidat ideal pentru injectia de purtatori cu polarizare de spin in Si.

Partenerul 2 UPB a realizat materiale compozite de forma Ti_{1-x} Fe_xO₂(Fe/TiO₂) (nanopulberi si respectiv filme subtiri) care contin fier intr-o matrice de TiO₂ semiconductor. Pentru obtinerea compositului s-au folosit variante ale metodei sol-gel.

Structura și morfologia nanopulberilor de componit Fe/TiO₂ a fost studiată prin analiza de difracție cu raze X , microscopie SEM-EDAX iar proprietățile optice cu ajutorul spectrelor electronice în reflexie.

Studiile XRD au pus în evidență influența metodei de sinteză (condiții de sinteză, parametri), asupra formei cristaline adoptată de TiO₂ dopat.

Studiile XRD pe probele de TiO₂ dopat, obținute prin aceeași metodă, dar cu cantități diferite de dopant (Fe) nu pun în evidență modificări esențiale ale structurii (tip de rețea cristalină).

O dovedă în plus care ar putea susține fixarea Fe³⁺ în rețeaua TiO₂ ar putea fi faptul că domeniul de absorbție UV apropiat – vizibil se deplasează progresiv către valori mai mari odată cu creșterea conținutului în Fe a probelor.

Partenerul 3 INCDTIM Cluj a realizat caracterizarea a doua seturi de semiconductori oxidici de tipul TiO₂ dopat cu 0,05%Fe (abreviat TF5) și cu 0,1%Fe(abreviat TF1) sub forma de filme subtiri prin urmatoarele tehnici de microscopie (microscopie de forță atomică (AFM) în modul non-contact (NCAFM), microscopie de tunelare (STM),microscopie electronica de baleiere SEM/EDX) .

Microscopia de forță atomică non-contact (NCAFM) a evidențiat pentru ambele probe de TiO₂ : Fe existența unor formării aproxiativ circulare cu diametru de 40-60 nm ce produc o diferență de nivel de aproxiativ 10 -15nm. Aceste formării ar putea fi considerate ca fiind datorate unor aglomerări ale ionilor de Fe.

Imaginiile SEM au arătat aceleasi formării înalte de pana la 20 nm.

S-au realizat măsurători de magnetizare VSM pe un sistem "Cryogen free" produs de CRYGENIC (Anglia) în intervalul 4K-300K pe straturi subtiri de TiO dopat cu 0,1%Fe și pe straturi de ZnO substituit cu diferite concentrații x de Fe ($X=0,03 - 0,25\%$) și a rezultat ca probele de ZnO:Fe au prezentat un comportament slab feromagnetic la o valoare relativ mică a campului magnetic aplicat(1T).

Partenerul 4 UT Brașov a efectuat caracterizări electrice și de efect Hall pentru probele realizate de INCDIE ICPE-CA sub forma de straturi subtiri: Zn_{0,97}Ni_{0,03}O, Zn_{0,95}Ni_{0,05}O, Zn_{0,9}Ni_{0,1}O .

Determinările cu metoda van der Paw au evidențiat caracteristica histeretică a conductiei în straturile subtiri atât la curenti de injectie mici:-10nA .. +10nA, dar și la curenti medii de injectie: -150nA.. +150nA. Aspectul neliniar al conductiei la valori mici de injectie este datorat unor efecte de tunelare între grăuntii stratului.

Măsurările de efect Hall au fost realizate trasând caracteristici U-I la B=0 și la B=1 T pentru a pune în evidență modificarea curbei de transfer. Se observă o modificare foarte mică a caracteristicii în câmp magnetic, fapt ce se datorează valorii scăzute a mobilității purtătorilor de sarcină.

S-au efectuat caracterizări volt-amperice folosind metoda celor 4 contacte dispuse în linie. Dependenta grafică a rezistenței de suprafață (pătrat) de curentul de injectie pune în evidență o dependență neliniară fapt ce sugerează activarea unor regimuri de conductie (efecte neliniare în câmp și efecte termice).