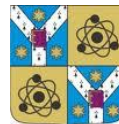




UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN
CUZA” din IAȘI



FACULTATEA DE FIZICĂ

Straturi subțiri cu proprietăți fotocatalitice pe bază de oxizi metalici depuse cu ajutorul tehnologiilor cu plasmă

-REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT-

DOCTORAND:

Teodora MATEI (căs. SANDU)

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

CS I dr. habil. Vasile TIRON

-Iași, septembrie, 2026-

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", Iași

În atenția

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de 22/09/2026, începând cu ora 10:00, în sala Cristian Enăchescu, doamna Teodora Matei va susține în ședință publică teza de doctorat cu titlul "**Straturi subțiri cu proprietăți fotocatalitice pe bază de oxizi metalici depuse cu ajutorul tehnologiilor cu plasmă**", în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul fundamental Științe Exacte, domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana Mihaela MARDARE, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Conducător de doctorat:

CS I dr. habil. Vasile TIRON, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Referenți:

CS I dr. Cristina BEȘLEAGĂ-STAN, Institutul Național de Fizica Materialelor, București

Prof. dr. habil. Petru-Edward NICA, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași

CS I dr. habil. Sorin Tașcu, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei

Mulțumiri

Doresc să îi mulțumesc în mod deosebit domnului CS I dr. habil. Vasile TIRON, coordonatorul acestei teze de doctorat, pentru îndrumarea atentă, sprijinul constant și încrederea acordată pe parcursul acestui demers.

Doresc să îi adresez mulțumiri și domnului prof. univ. dr. habil. Claudiu COSTIN, care mi-a fost coordonator în primii ani ai doctoratului. Îi sunt recunoscătoare pentru rigoarea științifică pe care mi-a transmis-o, pentru claritatea cu care a definit direcțiile de lucru și, în mod special, pentru standardele de ritm și disciplină impuse, care au avut un rol esențial în formarea mea și au influențat pozitiv parcursul ulterior al acestei teze.

Îi sunt recunoscătoare domnului prof. univ. dr. habil. Lucel SÎRGIHI, membru în comisia de îndrumare, pentru discuțiile constructive, recomandările valoroase și pentru cadrul academic în care această cercetare a fost posibilă.

Doresc să îi adresez mulțumiri speciale doamnei lect. univ. dr. Ioana-Laura VELICU, membru în comisia de îndrumare, pentru disponibilitatea constantă și sprijinul oferit pe parcursul întregii perioade doctorale. Îi sunt recunoscătoare pentru răbdarea și claritatea cu care a răspuns tuturor întrebărilor mele, precum și pentru încurajările oferite în momentele potrivite. Discuțiile noastre au avut un rol esențial în a da sens și coerență etapelor în care direcția de lucru părea dificil de conturat, contribuind semnificativ la progresul acestei cercetări.

Mulțumesc colegilor mei din cadrul colectivului de Fizica Plasmei pentru schimbul de idei, sprijinul tehnic și atmosfera de lucru stimulativă. Unele dintre rezultatele acestei teze au beneficiat în mod direct de aceste interacțiuni. De asemenea, multe mulțumiri și colaboratorilor direcți, fără de care obținerea rezultatelor nu ar fi fost posibilă: CS III dr. Roxana Strungaru-Jijie, CS II dr. Andreea Georgiana Bulai, CS dr. Mihai Alexandru Ciolan și drd. Gabriel Andrișan.

Cuprins

Introducere	1
1. Clase de materiale fotocatalitice.....	3
1.1. Prezentare generală	3
1.1.1. Fotocatalizatori în domeniul UV	Error!
Bookmark not defined.	
1.1.2. Fotocatalizatori în domeniul vizibil.....	Error!
Bookmark not defined.	
1.2. Ferita de bismut	3
1.3. Oxidul de zirconiu.....	4
1.4. Oxidul de zinc.....	4
2. Tehnici de obținere a straturilor subțiri	5
2.1. Pulverizarea catodică de tip magnetron.....	5
2.1.1. Pulverizarea catodică de tip magnetron în curent continuu (DCMS).....	Error! Bookmark not defined.
2.1.2. Pulverizarea catodică de tip magnetron în impulsuri de mare putere (HiPIMS)	5
2.1.3. Pulverizarea catodică reactivă de tip magnetron în impulsuri de mare putere (R-HiPIMS)	6
2.1.4. Pulverizarea catodică de tip magnetron în impulsuri bipolare de mare putere (BP-HiPIMS)	Error! Bookmark not defined.
2.2. Depunerea cu arc termo-ionic în vid (TVA).....	6
3. Metode de caracterizare a straturilor subțiri	7
3.1. Microscopia de forță atomică (AFM).....	7
3.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	8
3.3. Difrakția de raze X (XRD).....	8
3.4. Spectroscopia de fotoelectroni de raze X (XPS)	8
3.5. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX)	9

3.6. Spectroscopia de absorbție UV-VIS.....	9
3.7. Măsurători de fotocataliză	9
3.8. Măsurători de piezocataliză	10
4. Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri pe bază de ferită de bismut	11
4.1. Tehnica de depunere și descrierea instalației experimentale	Error! Bookmark not defined.
4.2. Metodele de investigare utilizate	Error! Bookmark not defined.
4.3. Straturi subțiri de ferită de bismut (BFO).....	11
4.3.1. Parametri de depunere ai straturilor subțiri	Error! Bookmark not defined.
4.3.2. Proprietăți optice.....	Error! Bookmark not defined.
4.3.3. Analiza structurală – XRDErr	Bookmark not defined.
4.3.4. Proprietăți piezoelectrice – PFMErr	Bookmark not defined.
4.3.5. Activitatea foto-piezocataliticăErr	Bookmark not defined.
4.4. Straturi subțiri de ferită de bismut dopate cu crom (BFCO).15	
4.4.1. Tehnica și parametri de depunere ai straturilor subțiri.....	Error! Bookmark not defined.
4.4.2. Analiza compoziției chimiceErr	Bookmark not defined.
4.4.3. Analiza structurală – XRDErr	Bookmark not defined.
4.4.4. Proprietăți optice.....	Error! Bookmark not defined.
4.4.5. Proprietăți piezoelectrice – PFMErr	Bookmark not defined.
4.4.6. Activitatea foto-piezocataliticăErr	Bookmark not defined.

4.5. Concluzii	Error! Bookmark not defined.
5. Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri de tip oxinitură	19
5.1. Tehnica de depunere și descrierea instalației experimentale	Error! Bookmark not defined.
5.2. Metodele de investigare utilizate	Error! Bookmark not defined.
5.3. Straturi subțiri de oxinitură de zirconiu ($\text{ZrO}_{2-x}\text{N}_x$).....	19
5.3.1. Parametri de depunere ai straturilor subțiri	Error! Bookmark not defined.
5.3.2. Stabilitatea procesului de depunere și controlul stoichiometriei straturilor subțiri	Error! Bookmark not defined.
5.3.3. Proprietăți optice.....	Error! Bookmark not defined.
5.3.4. Compoziția chimică – XPSE	Error! Bookmark not defined.
5.3.5. Analiza structurală – XRDE	Error! Bookmark not defined.
5.3.6. Activitatea fotocatalitică	Error! Bookmark not defined.
5.4. Straturi subțiri de oxinitură de zinc ($\text{ZnO}_{1-x}\text{N}_x$)	22
5.4.1. Parametri de depunere ai straturilor subțiri	Error! Bookmark not defined.
5.4.2. Proprietăți optice.....	Error! Bookmark not defined.
5.4.3. Analiza structurală – XRDE	Error! Bookmark not defined.
5.4.4. Activitatea foto-piezocatalitică	Error! Bookmark not defined.
5.5. Concluzii	Error! Bookmark not defined.
6. Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri de oxid de zinc și de oxinitură de zinc decorate cu nanoparticule de argint	25

6.1. Tehnica de depunere și metodele de investigare utilizate.....	25
6.2. Parametri de depunere ai straturilor subțiri.	Error! Bookmark not defined.
6.3. Morfologia și compoziția chimică a straturilor subțiri de oxinitură de zinc decorate cu nanoparticule de argint – SEM și XPS.....	Error! Bookmark not defined.
6.4. Analiza structurală a straturilor subțiri nanostructurate de oxid de zinc – XRD.....	Error! Bookmark not defined.
6.5. Morfologia straturilor subțiri nanostructurate de oxid de zinc – SEM.....	Error! Bookmark not defined.
6.6. Activitatea foto-piezocatalitică	Error! Bookmark not defined.
6.6.1. Straturile subțiri de oxinitură de zinc decorate cu nanoparticule de argint	Error! Bookmark not defined.
6.6.2. Straturile subțiri nanostructurate de oxid de zinc.....	Error! Bookmark not defined.
6.6.3. Mecanismul de reacție	Error! Bookmark not defined.
6.7. Concluzii	Error! Bookmark not defined.
Concluzii generale.....	30
Bibliografie.....	33

Introducere

În contextul actual se acordă o atenție din ce în ce mai mare problemelor de mediu, observându-se din ce în ce mai multe dintre consecințele negative ale acestora asupra calității vieții. Se caută activ alternative în ceea ce privește resursele convenționale de energie, dar și modalități prin care coloranții sau alți compuși cu grad de toxicitate ridicat, utilizați extensiv în industrie și care ajung pe diverse căi în apele reziduale, să poată fi neutralizați, astfel încât să nu mai reprezinte un pericol pentru mediu.

Energia ce poate fi obținută în mod natural de la Soare oferă o abordare promițătoare în ceea ce privește nevoia de a ajunge în cele din urmă la un „net-zero” impact asupra mediului, așa cum multe programe, din Europa sau chiar din întreaga lume, își propun să obțină în viitorul apropiat. Această energie are potențialul să genereze prin procesul de fotocataliză speciile reactive necesare pentru mineralizarea substanțelor poluante generate de industria textilă, industria de prelucrare a plasticului și a hârtiei, precum și cea farmaceutică.

Tema de studiu aleasă pentru teza de doctorat se axează pe exploatarea energiei solare în sistemele fotocatalitice. Fotocatalizatorii pot fi obținuți din substanțe simple, în principiu oxizi, care pot fi sintetizați pe diferite suprafețe sub formă de straturi subțiri, ceea ce este avantajos din punct de vedere economic. Alt avantaj al utilizării acestora este posibilitatea de a degrada până la mineralizare compuși chimici stabili ce nu pot fi degradați prin alte metode, fără a avea nevoie de condiții speciale de presiune și temperatură și fără a crea alte deșeuri toxice.

Obiectivele propuse pentru această lucrare sunt:

- 1) Depunerea de straturi subțiri de ferită de bismut, oxinitrură de zirconiu și oxinitrură de zinc;
- 2) Studiarea influenței unor parametri principali de depunere asupra proprietăților straturilor subțiri depuse;

- 3) Studiarea compoziției chimice, proprietăților optice, structurale, morfologice, piezoelectrice și a activității piezo-fotocatalitice ale straturilor subțiri obținute;
- 4) Testarea unor ipoteze de lucru cu privire la creșterea eficienței proceselor catalitice (decorarea cu nanoparticule de argint, obținerea de straturi subțiri nanostructurate).

Tehnicile utilizate pentru depunerea straturilor subțiri investigate au fost:

- *pulverizarea catodică reactivă de tip magnetron în impulsuri de mare putere (Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering – R-HiPIMS);*
- *depunerea cu arc termo-ionic în vid (pulsed Thermionic Vacuum Arc - TVA).*

Teza de doctorat este structurată pe șase capitole, urmate de concluzii generale, bibliografie și diseminarea rezultatelor.

Capitolul 1, intitulat „*Clase de materiale fotocatalitice*”, cuprinde o prezentare generală a materialelor fotocatalitice cele mai utilizate și a strategiilor de deplasare a domeniului de activitate a fotocatalizatorilor în domeniul vizibil.

Capitolul 2, intitulat „*Tehnici de obținere a straturilor subțiri*”, prezintă aspecte generale ale pulverizării catodice de tip magnetron cu diversele regimuri de funcționare, evidențiată fiind pulverizarea catodică de tip magnetron în impulsuri de mare putere (HiPIMS), și ale depunerii cu arc termo-ionic în vid (TVA).

Capitolul 3, intitulat „*Metode de caracterizare a straturilor subțiri*”, descrie principalele metode de investigare a proprietăților straturilor subțiri depuse.

Capitolul 4, intitulat „*Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri pe bază de ferită de bismut*”, prezintă în introducere detaliile tehnice cu privire la tehnica și parametrii de depunere a straturilor subțiri. În continuare capitolul urmează două direcții separate de lucru, una care investighează proprietățile straturilor subțiri de ferită de bismut (BFO), și una care urmărește analiza straturilor subțiri de ferită de bismut dopate cu crom (BFCO).

Capitolul 5, intitulat „*Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri de tip oxinitrură*”, urmărește de asemenea două

direcții de lucru: proprietățile starturilor subțiri de oxinitură de zirconiu și ale straturilor subțiri de oxinitură de zinc.

Capitolul 6, intitulat „*Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri de oxid de zinc decorate cu nanoparticule de argint*”, a vizat îmbunătățirea eficienței procesului de foto-piezocataliză atât prin depunerea de straturi subțiri nanostructurate prin tehnica TVA, cât și prin decorarea acestora cu nanoparticule de argint.

1. Clase de materiale fotocatalitice

1.1. Prezentare generală

Înainte de a vorbi despre clasele de materiale fotocatalitice, voi începe prin a descrie, pe scurt, ce anume este un material fotocatalitic. O definiție simplificată ar putea fi aceasta: un fotocatalizator este un material care are posibilitatea de a absorbi lumină și a folosi această energie pentru a porni o serie de reacții chimice. Principalele proprietăți pe care un astfel de material ar trebui să le dețină sunt:

- să fie activ la iluminarea în domeniul UV (ultra violet) și/sau vizibil (iluminarea materialului să ofere energia necesară pentru declanșarea procesului de descompunere a unor substanțe complexe aflate în contact cu materialul fotocatalitic);
- să fie rezistent la fotocorozie;
- să aibă stabilitate chimică;
- să nu fie toxic și să aibă un impact redus asupra mediului înconjurător;
- să poată fi obținut ușor, cu costuri cât mai scăzute [1].

1.2. Ferita de bismut

Pentru aplicațiile de foto- și piezocataliză sunt de interes două faze ale feritei de bismut, una dintre ele având structura BiFeO_3 , iar cealaltă $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Ferita de bismut de forma BiFeO_3 se remarcă prin structura cristalină specifică de tip perovskit, proprietățile multiferoice, fiind singurul material magnetoelectric ce se găsește în stare naturală, dar și printr-o bandă interzisă îngustă de aproximativ 2,1 eV, și o foarte

bună stabilitate chimică, ceea ce o recomandă pentru aplicații fotocatalitice în domeniul vizibil [2]. Proprietățile feroelectrice și piezoelectrice îi permit să transforme energia mecanică obținută cu ajutorul vibrațiilor în energie electrică. Câmpul electric astfel generat separă purtătorii de sarcină care ulterior participă la reacții redox de descompunere a compușilor complecși, în mod similar perechilor electron-gol generate de expunerea la lumină, obținându-se așa numita reacție de piezocataliză.

1.3. Oxidul de zirconiu

Datorită proprietăților optice și structurale deosebite, oxidul de zirconiu a devenit un material foarte important din punct de vedere tehnologic, fiind utilizat într-o gamă foarte largă de aplicații practice, care variază de la acoperirea diverselor elemente arhitecturale de interior și exterior, până la aparatură electronică convențională sau flexibilă [3]. De interes pentru această lucrare rămân totuși studiile care vizează aplicațiile de fotocataliză, atât cele în care se folosește oxid de zirconiu pur, cât și cele în care este dopat sau combinat cu alte elemente care să îi sporească eficiența.

1.4. Oxidul de zinc

O proprietate de interes a oxidului de zinc este constanta piezoelectrică cu valoare ridicată, ceea ce îl face atractiv și pentru procese de piezocataliză, pe lângă cele de fotocataliză.

Pentru fotocataliză însă trebuie depășite câteva limitări, dintre care valoarea ridicată a benzii interzise (aproximativ 3,4 eV), care nu îi permite să utilizeze și radiația din domeniul vizibil, rata mare de recombinare a purtătorilor de sarcină fotogenerați, precum și slaba reutilizabilitate din cauza procesului de fotocorozie ce are loc în soluții apoase la iradierea cu radiație în domeniul UV. Pentru a depăși aceste neajunsuri ale oxidului de zinc și a-i spori eficiența în procesul de fotocataliză au luat naștere mai multe direcții de studiu care vizează în principal combinarea oxidului de zinc cu alte materiale sau doparea acestuia.

2. Tehnici de obținere a straturilor subțiri

2.1. Pulverizarea catodică de tip magnetron

O metodă deosebit de răspândită și intens utilizată de depunere a straturilor subțiri este pulverizarea catodică. În forma ei cea mai simplă, ea necesită o incintă vidată în care se folosește un gaz de lucru, de regulă argon, se aplică o tensiune între doi electrozi (anod și catod) care să aprindă descărcarea, iar după formarea plamei, atomii ionizați ai gazului de lucru bombardează catodul (denumit și țintă) constituit din materialul ce se dorește a fi depus sub formă de strat subțire. Atomii ai materialului țintei sunt scoși din aceasta în urma bombardamentului și pe baza energiei rămase sunt transportați până la substratul pe care se va depune filmul.

Pulverizarea catodică de tip magnetron în impulsuri de mare putere (HiPIMS)

Această tehnică își propune să obțină o plasmă densă în vecinătatea țintei, cu o valoare a densității electronilor de ordinul 10^{19} - 10^{20} m^{-3} și un grad de ionizare cât mai mare folosind valori foarte mari ale tensiunii, dar nu aplicate în mod continuu. Dacă tensiunea este aplicată în impulsuri de durată foarte mică (de ordinul μs), iar timpul dintre două impulsuri succesive este suficient de mare, se pot obține valori foarte mari ale puterii instantanee, care vor asigura gradul de ionizare înalt al plamei, fără ca valoarea puterii medii să depășească valorile obținute în pulverizarea magnetron în curent continuu. Cum încălzirea țintei este mai degrabă influențată de valoarea puterii medii decât de cea a puterii instantanee, tehnica HiPIMS asigură toate condițiile necesare obținerii de straturi subțiri calitative fără a deteriora ținta prin supraîncălzire.

În ciuda tuturor acestor avantaje, tehnica HiPIMS se confruntă și cu câteva probleme. Principalul dezavantaj al metodei rămâne rata de depunere mică comparativ cu alte tehnici de pulverizare magnetron. O altă problemă a tehnicii HiPIMS este apariția de arcuri pe suprafața catodului. Prezența lor duce la o creștere

bruscă a temperaturii pe suprafața catodului, ceea ce favorizează desprinderea de clustere de material care pot ajunge la substrat.

Pulverizarea catodică reactivă de tip magnetron în impulsuri de mare putere (R-HiPIMS)

Depunerea straturilor subțiri în atmosferă reactivă presupune un control foarte fin al parametrilor descărcării, în special al debitelor de gaz cu care se lucrează. Odată inițiată descărcarea, gazul reactiv nu va interacționa doar cu particulele pulverizate și depuse sub formă de strat subțire, ci și cu suprafața țintei, formând o peliculă de compus care îngreunează pulverizarea, din cauza legăturilor chimice puternice de suprafață (fenomenul poartă denumirea de „otrăvirea sau contaminarea țintei”) și modificării emisiei electronilor secundari. La un debit mic de gaz reactiv (regim metalic), se evită otrăvirea țintei, ceea ce înseamnă că rata de pulverizare, respectiv cea de depunere va fi la fel de mare cu cea a HiPIMS-ului nereactiv, dar există riscul de a altera stoichiometria filmului depus. La un debit mare de gaz reactiv (regim contaminat), stoichiometria este obținută fără probleme, dar din cauza otrăvirii țintei vom avea o scădere drastică a ratei de depunere.

Metoda HiPIMS reactiv dispune de mecanismele necesare prevenirii formării de arcuri și poate elimina aproape în totalitate fenomenul de histerezis, ceea ce ajută la stabilizarea procesului de trecere din modul metalic în cel contaminat [5]. De asemenea, puterea instantanee foarte mare conduce la un grad foarte ridicat de disociere a gazului reactiv, ceea ce facilitează folosirea de debite foarte mici de gaz reactiv. Acest lucru ajută la stabilizarea descărcării în zona de tranziție dintre regimul metalic și cel contaminat și astfel, se pot obține filme stoichiometrice cu rată mare de depunere.

2.2. Depunerea cu arc termo-ionic în vid (TVA)

Principiul de funcționare a depunerii cu arc termoionic în vid se bazează pe accelerarea electronilor emiși prin efect de termoemisie de către un filament, cu rol de catod, spre materialul ce se dorește a fi depus, cu rol de anod, sub acțiunea unei tensiuni aplicate între cei doi electrozi. Descărcarea se formează între un catod încălzit și un anod

plasat la o anumită distanță față de acesta. În momentul aplicării tensiunii între electrozi, bombardamentul electronilor proveniți din catod topește o zonă de pe suprafața anodului care joacă rol de sursă de evaporare continuă a materialului și care asigură o densitate staționară de vapori metalici. Dacă tensiunea dintre electrozi este crescută și mai mult, se produce brusc o descărcare luminoasă intensă care duce la scăderea tensiunii pe electrozi și la creșterea valorii intensității curentului. Datorită acestor fenomene, plasma capătă un potențial pozitiv care accelerează ionii spre pereții incintei vidate, inclusiv spre substrat, la energii corespunzătoare tensiunii aplicate pe anod.

Tehnica TVA are o serie de avantaje care o fac extrem de atractivă pentru depunerea de straturi subțiri. Aceste avantaje îmbină atât eficiența procesului (prin ratele ridicate de evaporare și posibilitatea obținerii descărcării fără un gaz de lucru), cât și proprietățile foarte bune ale straturilor subțiri astfel obținute (se depun straturi subțiri compacte și netede, necontaminate cu specii străine și fără valori mari ale stresului mecanic; aderență bună a stratului subțire la substrat și o încălzire redusă a acestuia, ceea ce face posibilă depunerea pe substraturi sensibile la temperatură) [6].

3. Metode de caracterizare a straturilor subțiri

3.1. Microscopia de forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică este o tehnică deosebit de valoroasă în analiza topografică a straturilor subțiri și are avantajul unei pregătiri minimale a eșantioanelor analizate și a unei puteri mari de rezoluție. Principiul de funcționare al acestei tehnici se bazează pe forțele interatomice de respingere de tip Van der Waals care iau naștere între atomii vârfului microscopului și atomii de pe suprafața eșantionului. Sonda AFM (un suport rigid fixat la un capăt și liber la celălalt capăt) de care este prins vârful va fi deviată în funcție de distanța dintre eșantion și vârful, iar prin colectarea și analiza acestor date se poate obține topografia 3D a suprafeței stratului subțire.

3.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Informațiile furnizate de un microscop electronic de baleiaj se bazează pe examinarea interacțiunilor dintre fasciculul de electroni incident și particulele care alcătuiesc proba. Aceste interacțiuni determină apariția unor emisii de particule și unde, fiecare categorie furnizând informații specifice. Semnalele rezultate din diferite procese și tipuri de interacțiuni provin din zone situate la adâncimi variabile în materialul analizat. În cazul examinării straturilor subțiri, SEM-ul permite obținerea unor informații detaliate despre morfologia cristalelor, distribuția dimensională a acestora, gradul de compactare, caracteristicile topografice ale suprafeței și grosimea stratului depus [7].

3.3. Difracția de raze X (XRD)

Tehnica difracției de raze X (XRD) este una dintre cele mai versatile metode de caracterizare în ceea ce privește investigarea proprietăților structurale ale materialelor, având și avantajul de a fi nedistructivă. În timpul măsurătorilor XRD, intensitățile de difracție ale diferitelor plane de atomi sunt înregistrate în funcție de valoarea unghiului de difracție, dând naștere unor reprezentări grafice numite difractograme. Din analiza acestora pot fi obținute foarte multe informații despre materialul analizat, cum ar fi direcțiile preferențiale de creștere ale cristalitelor în timpul depunerii straturilor subțiri, eventuala formare a unor defecte în rețeaua cristalină, precum și apariția unor tensiuni mecanice [76,78].

3.4. Spectroscopia de fotoelectroni de raze X (XPS)

Spectroscopia de fotoelectroni de raze X este utilizată mai ales pentru determinarea compoziției chimice de suprafață a unui eșantion, fiind potrivită pentru o gamă largă de materiale, cum ar fi: substanțe organice, polimeri, oxizi, semiconductori etc.

Un mare avantaj al tehnicii XPS este posibilitatea identificării elementelor chimice de la suprafața eșantionului analizat prin obținerea valorilor energiilor de legătură E_B .

3.5. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX)

Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie este o tehnică de analiză nedistructivă care permite investigarea compoziției chimice a unui material. Atunci când eșantionul este bombardat cu electroni energetici, un electron din material dintr-o pătură energetică apropiată de nucleu este scos afară. În locul vacant produs de acesta va veni un alt electron de pe o pătură energetică mai îndepărtată de nucleu, acest transfer eliberând energie sub formă de radiație X. Măsurând intensitatea și energia radiației X caracteristice fiecărui element, se poate estima compoziția chimică a eșantionului investigat [8].

3.6. Spectroscopia de absorbție UV-VIS

Măsurătorile de transmisie optică se utilizează pentru determinarea coeficienților optici de absorbție sau a prezenței unor impurități în eșantionul analizat. De asemenea, poate fi obținută valoarea energiei benzii interzise prin prelucrarea și interpretarea spectrului în care transmitanța (mărime ce caracterizează gradul de transmisie a radiației prin eșantion la o anumită lungime de undă dată) este reprezentată în funcție de lungimea de undă.

3.7. Măsurători de fotocataliză

Mecanismul reacțiilor de fotocataliză în cazul în care fotocatalizatorul este semiconductor este următorul: energia primită de material prin iluminare este absorbită și utilizată pentru a transfera un electron din banda de valență în banda de conducție, unde va iniția reacții de tip redox prin care substanța chimică poluantă adsorbită pe suprafața materialului va fi neutralizată. În locul electronului va rămâne un gol în banda de valență, acesta având și el un rol important în procesul de degradare fotocatalitică prin puterea oxidativă mare pe care o deține [1].

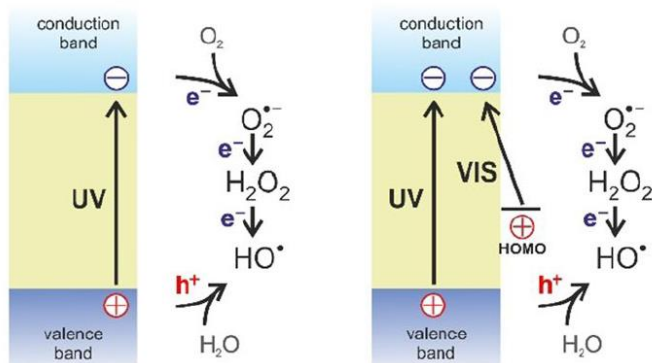


Figura 3.8: Mecanismul de generare a speciilor reactive de oxigen [9].

Odată formate perechile electron-gol, o problemă deosebit de importantă care apare este cea a ratei de recombinare, care are loc mult mai repede decât timpul necesar reacțiilor redox, ceea ce va duce la un randament foarte mic al fotocatalizei.

Un alt parametru important este suprafața efectivă a semiconductorului. De aceea se înregistrează randamente mult mai mari în cazul semiconductorilor nanostructurați.

3.8. Măsurători de piezocataliză

Răspunsul piezoelectric al unui material poate fi analizat cu ajutorul a două metode. Fie se înregistrează rata de descompunere a poluantului, urmărindu-se felul cum scade concentrația soluției de reacție odată cu trecerea timpului în condiții de vibrație mecanică, fie se trasează curbe de amplitudine și de fază cu ajutorul microscopului de forță atomică utilizat cu un modul de piezo-răspuns (PFM) [11].

Tehnica PFM se folosește de un microscop de forță atomică (AFM) în modul contact, adăugând o tensiune oscilatorie pe vârful. Deformațiile eșantionului induse de tensiunea aplicată duc la o mișcare de vibrație a suprafeței eșantionului, care este transferată vârfului și mai departe sondei AFM de care este prins acesta. Cum feroelectricitatea implică piezoelectricitate, aranjarea domeniilor poate fi vizualizată prin deformarea piezo-mecanică produsă sub aplicarea locală a unui câmp electric cu ajutorul vârfului [12].

Studiile mai recente arată faptul că fotocataliza și piezocataliza pot fi activate simultan pentru anumite materiale, iar acest lucru ar duce la o creștere semnificativă a ratei de degradare a poluanților, ajungând la valori superioare celor obținute separat, cu ajutorul oricăreia dintre cele două metode. Această creștere ar putea fi datorată potențialului piezoelectric format în procesul de piezocataliză care facilitează o mai bună separare a purtătorilor de sarcină fotogenerați [13].

4. Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri pe bază de ferită de bismut

Straturile subțiri de ferită de bismut au fost obținute utilizând ca tehnică de depunere pulverizarea catodică reactivă de tip magnetron în impulsuri de mare putere (**R-HiPIMS**).

4.1. Straturi subțiri de ferită de bismut (BFO)

Proprietățile piezoelectrice ale straturilor subțiri de ferită de bismut au fost determinate cu ajutorul unui modul de piezo-răspuns atașat microscopului de forță atomică (PFM). Acesta a făcut posibilă observarea distribuției domeniilor feroelectrice prin aplicarea locală a unui câmp electric care produce o deformare piezo-mecanică a materialului investigat.

Pentru toate straturile subțiri de ferită de bismut au fost înregistrate, cu ajutorul PFM, regiuni aleatorii cu suprafață de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ și $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ în vederea vizualizării optime a contrastului dintre diferitele zone ale probelor investigate în imagini de amplitudine și fază, acest contrast fiind un indicator al răspunsului piezoelectric al materialului, un exemplu fiind reprezentat în Figura 4.1.

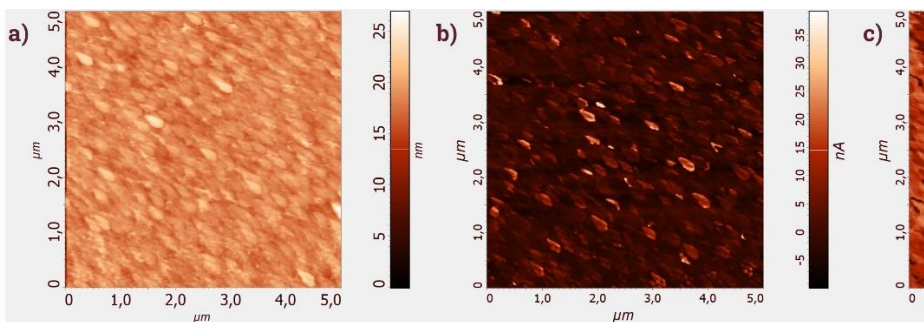


Figura 4.1: Piezorăspunsul stratului subțire de ferită de bismut depus la $O_2/Ar = 5\%$ și $T_s = 700^\circ C$ depus pe substrat de Si. Reprezentarea imaginilor de a) morfologie, b) amplitudine și c) fază.

O altă confirmare a proprietăților piezoelectrice ale straturilor subțiri de ferită de bismut este ilustrată în Figura 4.2, unde se poate observa atât variația în curba de amplitudine de tip „fluture”, cât și o deplasare cu un unghi de 160° în ciclul de histerezis la aplicarea unei tensiuni de polarizare a vârfului de tip ramă, între -10 și $+10$ V. Lărgimea ciclului de histerezis este într-o foarte bună concordanță cu distanța dintre curbele de amplitudine în formă de fluture.

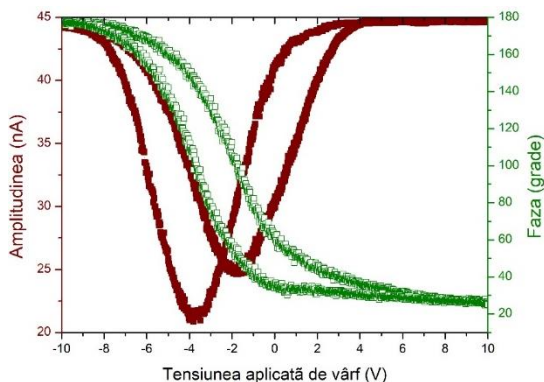


Figura 4.2: Curbele de amplitudine de tip "fluture" și faza ciclului de histerezis pentru stratul subțire de ferită de bismut depus la $O_2/Ar = 5\%$ și $T_s = 700^\circ C$ depus pe substrat de Si.

În Figura 4.3 sunt ilustrate variațiile concentrației de albastru de metilen ca funcție de timp pentru primul set de straturi subțiri de ferită de bismut, cele depuse la diferite valori ale raportului de gaz oxigen/argon. Se poate observa o destul de slabă activitate piezocatalitică, o mai bună activitate fotocatalitică, dar cele mai importante rezultate sunt cele ale combinației celor două, degradarea obținută prin piezo-fotocataliză fiind mai puternică decât suma degradărilor separate datorate exclusiv iluminării sau vibrațiilor în cazul majorității straturilor subțiri. Acest lucru se datorează unor procese eficiente de separare și transport a purtătorilor de sarcină fotogenerați, datorate câmpului electric piezogenerat.

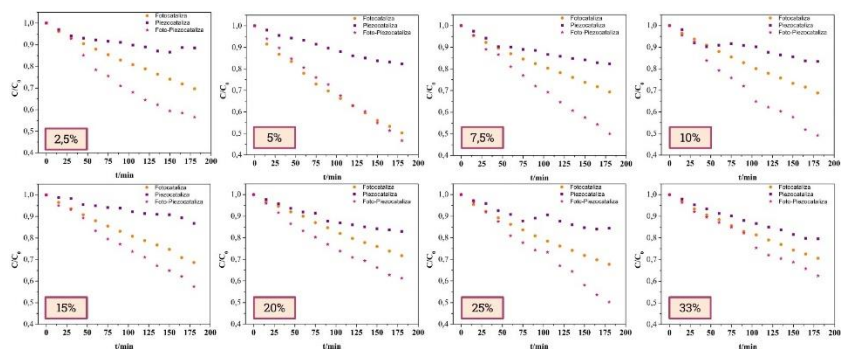


Figura 4.3: Evoluția temporală a concentrației soluției de MB în procesul de foto-, piezo- și piezo-fotocataliză pentru straturile subțiri depuse la diverse valori ale raportului O_2/Ar depuse pe substrat de Si.

Evoluția în timp a constantei ratei de degradare (k), care a fost evaluată pe baza unei analize cinetice de pseudo-prim ordin, precum și a eficienței de degradare, exprimată în procente, este ilustrată în Figura 4.4. Cea mai mare rată de degradare s-a înregistrat în cazul raportului O_2/Ar de 5%, cu o valoare de peste 50%, dar toate probele au avut valori ale ratei de degradare de peste 35% la finalul intervalului de timp investigat.

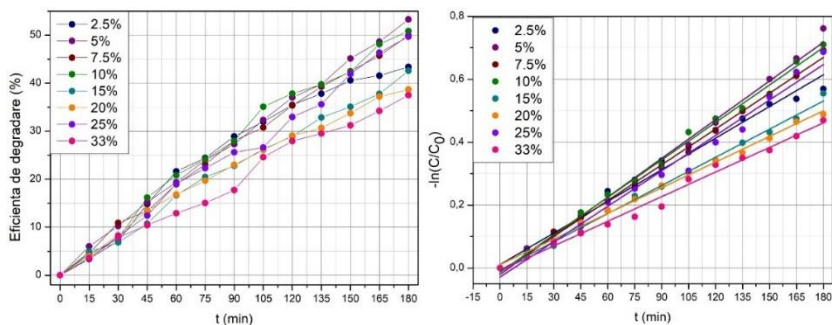


Figura 4.4: Variația în timp a eficienței degradării și a constantei ratei de degradare în procesul de piezo-fotocataliză a straturilor subțiri depuse la diferite valori ale raportului O_2/Ar depuse pe substrat de Si.

Variația concentrației soluției de albastru de metilen pentru cele trei tipuri de procese în cazul setului de straturi subțiri în care a s-a modificat temperatura substratului păstrează aceeași tendință, cu rezultatele de piezocataliză fiind cele mai slabe, urmate de cele de fotocataliză și o îmbunătățire semnificativă a degradării pentru procesul de piezo-fotocataliză în cazul majorității straturilor subțiri. Eficiența de degradare atinge de această dată valoarea maximă de aproximativ 55% pentru stratul subțire depus la 500 °C, iar pentru toate temperaturile investigate, straturile subțiri prezintă o rată de degradare de peste 40%.

Stratul subțire de ferită de bismut comun celor două seturi depuse, în care raportul O_2/Ar a fost de 5% și temperatura substratului de 500 °C, a prezentat cele mai bune performanțe, atât în procesele singulare de fotocataliză cât și la combinarea celor două. Analizând restul proprietăților acestuia, observăm că este recomandat de o valoare scăzută a lărgimii benzii interzise ($E_g = 1,51$ eV), o microstructură cu o foarte bună cristalinitate și un răspuns intens al planului cristalografic (121). De asemenea, și în cadrul analizei PFM a prezentat cea mai mare deplasare dintre curbele de amplitudine, un ciclu de histererezis cu formă regulată și un unghi de fază cu valoare foarte bună (160°).

4.2. Straturi subțiri de ferită de bismut dopate cu crom (BFCO)

Un alt studiu cuprins în această teză vizează depunerea și analiza unor straturi subțiri de ferită de bismut dopate cu crom (BFCO), depuse de această dată pe un substrat de sticlă ($2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) acoperit cu un strat de oxid de staniu dopat cu fluor (FTO) prin tehnica HiPIMS bipolar. Această tehnică constă în aplicarea unui puls de tensiune negativă pe țință, urmat de un al doilea puls de tensiune pozitivă, pentru obținerea unui bun control al energiei ionilor generați inițial [14]. Pentru a pune în evidență influența pulsului pozitiv de tensiune, toate proprietățile straturilor subțiri au fost comparate cu ale unor straturi subțiri de BFCO depuse prin tehnica HiPIMS monopolar.

Pentru a investiga răspunsul feroelectric și piezoelectric al straturilor subțiri de BFCO depuse în regim HiPIMS monopolar și bipolar s-a utilizat tehnica PFM, imaginile topografice (a, d), de amplitudine (b, e) și de fază (c, f) putând fi observate în Figura 4.5.

În imaginile de amplitudine, zonele luminoase și întunecate indică diferitele domenii feroelectrice, în cazul depunerii bipolare fiind posibilă o bună observare a pereților de domenii. Pentru depunerea în modul monopolar, vizualizarea acestora este îngreunată de prezența fazelor secundare de Bi_2O_3 și de dimensiunea mult mai mică a grăunților cristalini. În cazul imaginilor de fază, se poate observa că stratul subțire depus în bipolar are o culoare relativ uniformă, ceea ce indică o orientare preferențială a dipolilor electrici, comparativ cu stratul subțire depus în monopolar, unde se observă o alternanță a zonelor cu orientări diferite ale polarizației [15].

â

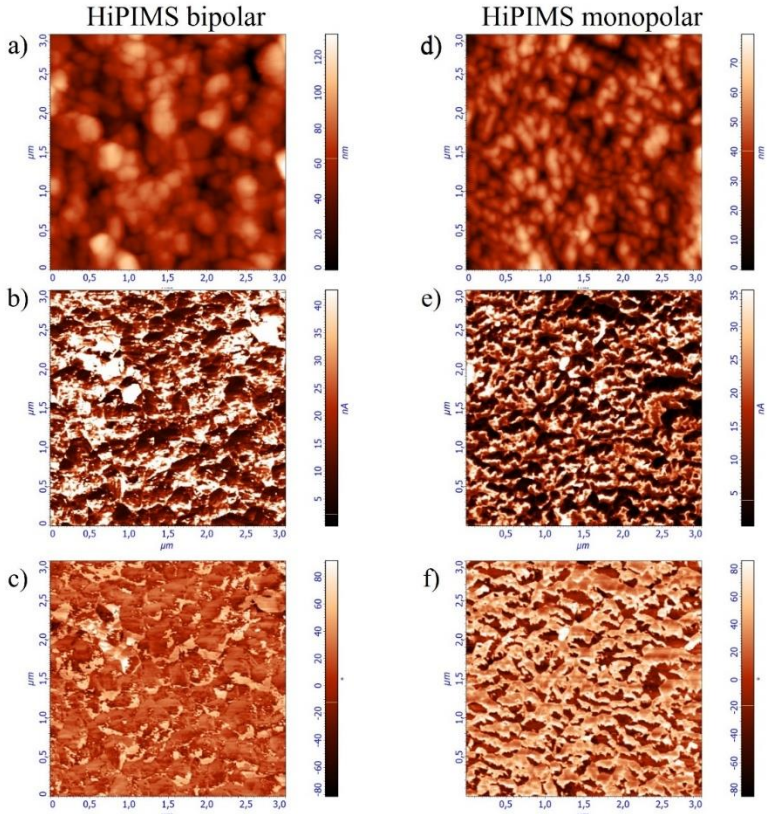


Figura 4.5: Imagini de a),d) topografie, b),e) amplitudine și c),f) fază înregistrate cu ajutorul PFM a straturilor subțiri de BFCO depuse în regim HiPIMS bipolar (stânga) și monopolar (dreapta).

Tot cu ajutorul modulului PFM au fost înregistrate curbe de tipul amplitudine vs. tensiune, precum și curbe de tipul fază vs. tensiune, care pot fi vizualizate în Figura 4.6, primul grafic fiind corespunzător unui strat subțire depus în regim HiPIMS bipolar, iar cel de-al doilea fiind înregistrat pentru stratul subțire depus în regim HiPIMS monopolar. Aceste grafice ajută la o mai bună vizualizare a orientării domeniilor ferroelectrice, a comutării lor atunci când este

aplicată o tensiune tip rampă de la -10 V la 10 V cu ajutorul vârfului PFM-ului, precum și în cuantificarea răspunsului piezoelectric prin calculul coeficientului piezoelectric d_{33} .

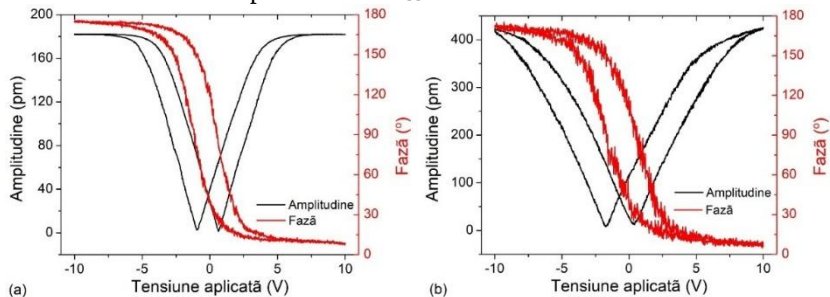


Figura 4.6: Curba de comutare a polarizației locale și ciclul de histerezis al straturilor subțiri de BFCO depuse în regim HiPIMS a) bipolar și b) monopolar.

În Figura 4.7 se pot observa atât variațiile concentrației soluției de albastru de metilen în cazul celor trei regimuri investigate (foto-, piezo- și piezo-fotocataliză) în funcție de timpul de expunere, cât și evoluția în timp a constantei ratei de degradare (k) pentru un strat subțire depus în HiPIMS bipolar (coloana din stânga) și pentru stratul subțire depus în HiPIMS monopolar (coloana din dreapta).

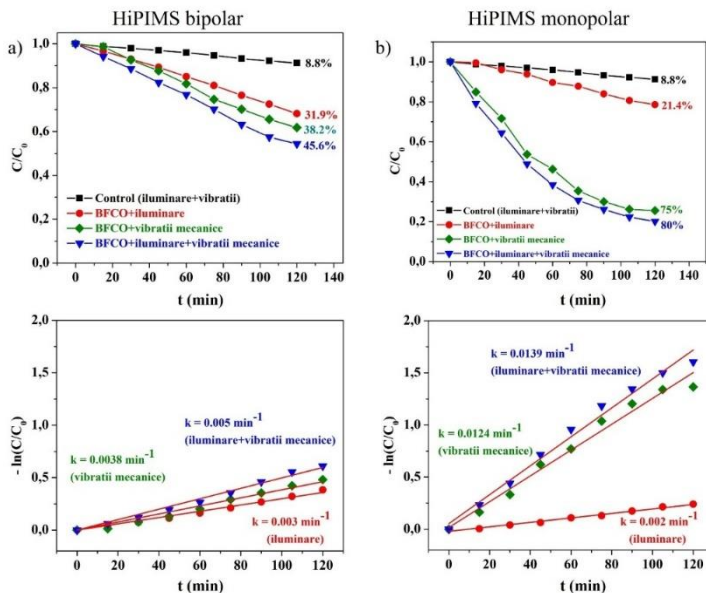


Figura 4.7: Reprezentarea grafică a proprietăților catalitice în degradarea albastrului de metilen pentru straturile subțiri de BFCO depuse în regim HiPIMS a) bipolar și b) monopolar.

În ceea ce privește eficiența fotocatalitică, se poate observa că stratul subțire depus în bipolar are o performanță mai bună de 32%, față de cea a stratului subțire depus în monopolar, care atinge un procent de doar 21%, această diferență fiind datorată valorilor largimii benzii interzise (E_g de 1,73 eV față de 1,97 eV).

Dacă pentru procesul de fotocataliză fazele secundare de Bi_2O_3 reprezintă un impediment în absorbția de lumină, când vine vorba de performanța piezocatalitică s-a observat din analiza PFM cum ele îmbunătățesc răspunsul piezoelectric al stratului subțire. Așa se explică eficiența mult mai mare de degradare a albastrului de metilen prin piezocataliză a stratului subțire depus în monopolar (75%), față de cea a stratului subțire depus în bipolar (38%).

5. Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri de tip oxinitură

5.1. Straturi subțiri de oxinitură de zirconiu ($\text{ZrO}_{2-x}\text{N}_x$)

Pentru a obține o estimare cantitativă a valorilor lărgimii benzii interzise s-a extrapolat panta porțiunii liniare a reprezentării grafice Tauc până la intersecția cu axa energiilor, exemplul unei astfel de reprezentări fiind ilustrat în colțul din dreapta-sus al Figurii 5.1, pentru stratul subțire depus la frecvența de 900 Hz.

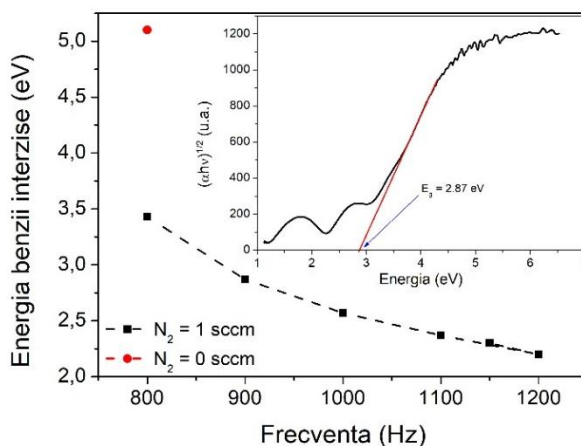


Figura 5.1: Reprezentarea grafică a valorilor lărgimii benzii interzise pentru stratul subțire de ZrO_2 și pentru straturile subțiri de $\text{ZrO}_{2-x}\text{N}_x$ depuse la diverse frecvențe de repetiție a pulsurilor. În interior este reprezentarea grafică Tauc pentru stratul subțire de $\text{ZrO}_{2-x}\text{N}_x$ depus la frecvența de 900 Hz

Pentru stratul subțire de referință de oxid de zirconiu s-a obținut o valoare a energiei benzii interzise de 5,1 eV, ceea ce este în concordanță cu valorile raportate în literatură pentru acest material [16], iar pentru straturile subțiri de oxinitură de zirconiu se poate observa că odată cu creșterea frecvenței de repetiție a pulsurilor de la 800 la 1200 Hz se obține o scădere a energiei benzii interzise de la

3,43 la 2,20 eV. Această variație a valorilor energiei benzii interzise poate fi atribuită cantității de azot conținută de straturile subțiri.

În Figura 5.2 este reprezentată variația cantității de azot din straturile subțiri de oxinitură de zirconiu dată de modificarea frecvenței de repetiție a pulsurilor. Se poate observa că odată cu creșterea frecvenței de la 800 la 1200 Hz, cantitatea de azot din straturile subțiri înregistrează o creștere de la aproximativ 10% până spre 25%.

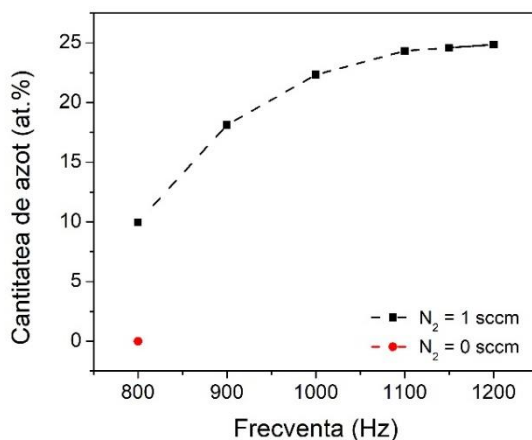


Figura 5.2: Cantitatea de azot conținută de straturile subțiri de ZrO_2 (punctul roșu) și $ZrO_{2-x}N_x$ (punctele negre) depuse la diverse valori ale frecvenței de repetiție a pulsurilor

Activitatea fotocatalitică a straturilor subțiri de oxinitură de zirconiu a fost investigată prin analiza fotodegradării colorantului albastru de metilen la iluminarea cu lumină din domeniul vizibil, variația concentrației de colorant, precum și analiza cinetică de pseudo-prim ordin fiind reprezentate în Figura 5.3.

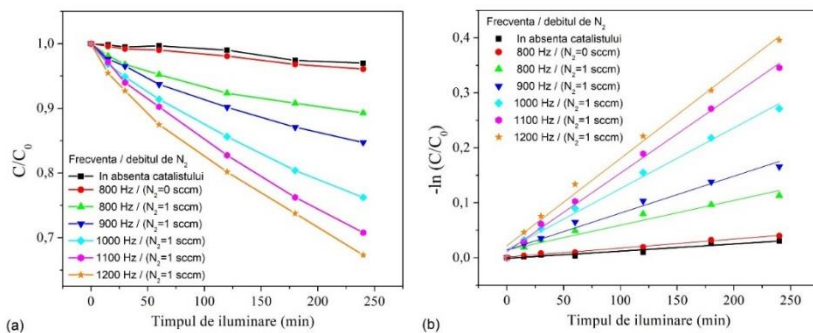


Figura 5.3: a) Evoluția temporală a concentrației soluției de albastru de metilen și b) analiza cinetică de pseudo-prim ordin pentru straturile subțiri de oxinitură de zirconiu depuse la diverse frecvențe de repetiție a pulsurilor

Pentru straturile subțiri depuse în atmosferă de azot se poate observa o activitate fotocatalitică din ce în ce mai bună odată cu creșterea frecvenței de repetiție a pulsurilor care, conform rezultatelor analizelor anterioare, se traduce printr-o cantitate din ce în ce mai mare de azot conținută în straturile subțiri. Cantitatea crescută de azot induce scăderea lărgimii benzii interzise care stimulează absorbția luminii din domeniul vizibil și facilitează formarea de perechi electron-gol responsabile pentru activarea reacțiilor redox de descompunere a colorantului.

Creșterea atât a constantei ratei de degradare, cât și a eficienței degradării calculată în procente odată cu scăderea energiei benzii interzise, respectiv creșterea frecvenței de repetiție a pulsurilor, este reprezentată grafic în Figura 5.4. Se observă că eficiența degradării înregistrează o creștere semnificativă de la 4% pentru stratul subțire de oxid de zirconiu la 32,7% pentru stratul subțire de oxinitură de zirconiu depus la frecvența de 1200 Hz.

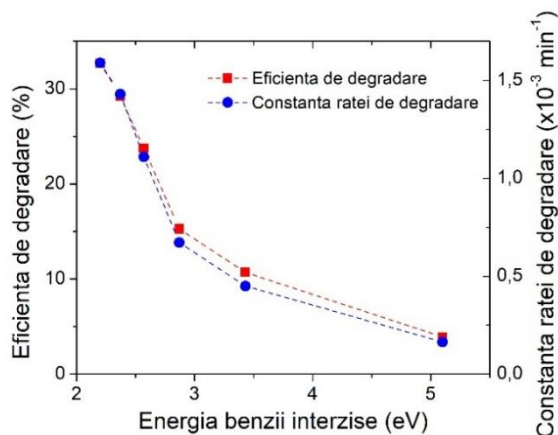


Figura 5.4: Variația eficienței de degradare și a constantei ratei de degradare în funcție de energia benzii interzise a straturilor subțiri de $\text{ZrO}_{2-x}\text{N}_x$

Electronii trec din banda de valență în banda de conducție, golurile rămase reacționează cu moleculele de apă de la suprafața catalizatorului rezultând radicali hidroxil ($\bullet\text{OH}$), iar electronii din banda de conducție reacționează cu oxigenul rezultând anioni superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$), ambele fiind specii reactive implicate în procesele de descompunere a colorantului [17].

5.2. Straturi subțiri de oxinitură de zinc ($\text{ZnO}_{1-x}\text{N}_x$)

Proprietățile optice ale celor două seturi de straturi subțiri de oxinitură de zinc, cele depuse pe sticlă și cele depuse pe FTO, au fost evaluate prin măsurători de spectroscopie UV-Vis, fiind înregistrate valorile transmitanței într-un interval de lungimi de undă cuprins între 370 și 1100 nm. În Figura 5.5 sunt reprezentate spectrele optice ale straturilor subțiri depuse la diferite frecvențe de repetiție a pulsurilor, inclusiv a probelor de referință de oxid de zinc depuse la frecvența de 600 Hz.

La fel ca în cazul straturilor de $\text{ZrO}_{2-x}\text{N}_x$, odată cu creșterea frecvenței de repetiție a pulsurilor, transmitanța optică pornește de la

valori din ce în ce mai mari ale lungimii de undă, ceea ce indică o scădere a energiei benzii interzise a straturilor de $\text{ZnO}_{1-x}\text{N}_x$ și prin urmare și o creștere a cantității de azot conținută de straturile subțiri. O altă observație ar fi faptul că transmitanța optică este influențată și de substratul pe care se află depus stratul subțire, deoarece curba transmitanței pare să fie deplasată spre lungimi de undă mai mari pentru stratul subțire depus pe FTO atunci când se menține frecvența constantă. Se constată și că straturile subțiri de oxinitură de zinc depuse pe substrat de FTO înregistrează valori mai mici ale lărgimii benzii interzise față de cele depuse pe substrat de sticlă.

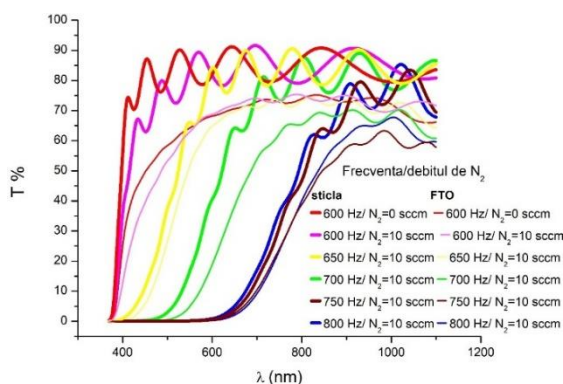


Figura 5.5: Transmitanța optică a straturilor subțiri de ZnO depuse la frecvența de 600 Hz și a straturilor subțiri de $\text{ZnO}_{1-x}\text{N}_x$ depuse în intervalul de frecvență 600-800 Hz

Activitatea catalitică a straturilor subțiri de oxinitură de zinc a fost investigată prin prisma piezo-fotodegradării colorantului albastru de metilen de concentrație 10 mM și volum 10 ml, fiind testată în două condiții: sub acțiunea radiației ce imită spectrul solar și sub acțiunea radiației solare combinată cu acțiunea vibrațiilor mecanice.

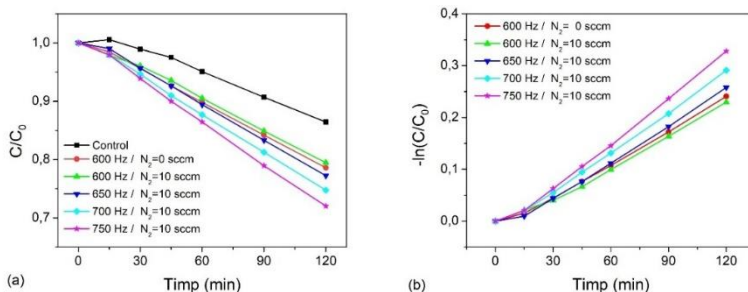


Figura 5.6: a) Evoluția temporală a concentrației soluției de albastru de metilen și b) analiza cinetică de pseudo-prim ordin pentru straturile subțiri de oxid de zinc și oxinitură de zinc depuse pe substrat de sticlă la frecvențe de 600-750 Hz

În cazul măsurătorilor efectuate doar sub acțiunea radiației solare, a fost trasată dependența variației concentrației soluției de albastru de metilen în funcție de timpul de expunere, precum și evoluția în timp a constantei ratei de degradare (k), evaluată pe baza analizei cinetice de pseudo-prim ordin, pentru straturile subțiri de oxid de zinc și oxinitură de zinc depuse pe substrat de sticlă la frecvențe de repetiție a pulsurilor cuprinse între 600 și 750 Hz, după tratamentul termic realizat în atmosferă de azot, graficele acestora fiind reprezentate în Figura 5.6.

S-au efectuat și măsurători în care a fost investigată rata de degradare a colorantului în condiții combinate de iluminare solară simulată și vibrații mecanice, iar rezultatele au arătat o creștere a eficienței de degradare pentru toate straturile subțiri investigate, obținându-se o descompunere a soluției de albastru de metilen între 35% și 50%.

6. Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri de oxid de zinc și de oxinitură de zinc decorate cu nanoparticule de argint

6.1. Tehnica de depunere și metodele de investigare utilizate

Straturile subțiri de oxid de zinc au fost obținute utilizând ca tehnică de depunere arcul termoionic în vid (Thermionic Vacuum Arc – TVA).

În acest capitol, atât straturile subțiri de oxinitură de zinc depuse pe substrat de sticlă cu tehnica R - HiPIMS și discutate în capitolul anterior, cât și cele de oxid de zinc depuse prin tehnica TVA au fost decorate cu nanoparticule de argint. Acest pas suplimentar face parte din structura strategiilor de îmbunătățire a eficienței proceselor foto-piezocatalitice, deoarece simpla separare a purtătorilor de sarcină nu este suficientă pentru producerea reacțiilor de oxido-reducere.

În Figura 6.1 este prezentată imaginea SEM a stratului subțire martor de oxid de zinc, fără azot încorporat, și se poate observa aderarea cu succes a nanoparticulelor de argint pe întreaga suprafață a stratului subțire, având forme neregulate și o distribuție largă a dimensiunilor cuprinse între 30 și 500 nm.

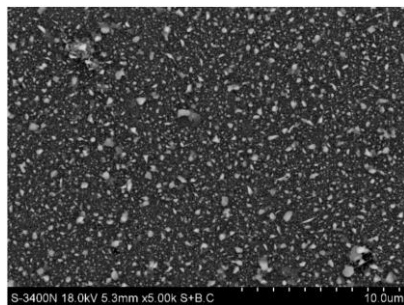


Figura 6.1: Imagine SEM a stratului subțire de oxid de zinc decorat cu nanoparticule de oxid de argint depus pe sticlă la frecvența de 600 Hz

Analiza structurală a straturilor subțiri nanostructurate depuse prin tehnica TVA pulsată a fost realizată cu ajutorul difracției

de raze X (XRD), în difractograma din Figura 6.2. fiind reprezentat cu roșu semnalul obținut din stratul subțire de zinc, iar cu negru semnalul stratului subțire de oxid de zinc, obținut după tratamentul termic în atmosferă de oxigen.

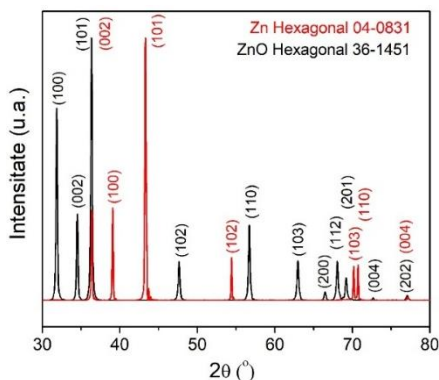


Figura 6.2: Difractogramele straturilor subțiri nanostructurate de Zn și ZnO depuse pe substrat de siliciu

În cazul difractogramei corespunzătoare oxidului de zinc, se observă că toate maximele de difracție ale zincului pur sunt înlocuite de maxime corespunzătoare structurii de tip wurtzit corespunzătoare oxidului de zinc, ceea ce dovedește faptul că stratul subțire de zinc a fost oxidat complet după tratamentul termic în atmosferă de oxigen.

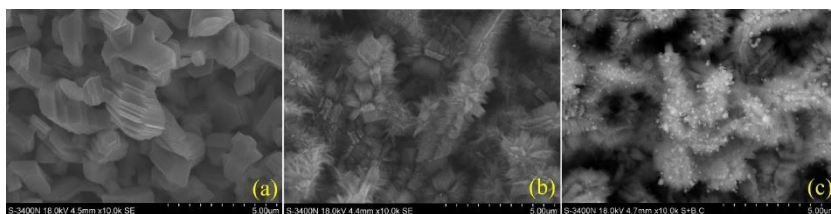


Figura 6.3: Imaginile SEM ale a) stratului subțire de zinc, b) stratului subțire de oxid de zinc și c) stratului subțire de oxid de zinc decorat cu nanoparticule de oxid de argint

În Figura 6.3 a) se poate observa imaginea SEM a stratului subțire de zinc depus prin tehnica TVA pulsant în care se regăsesc nano-structuri de formă aproximativ hexagonală și diferite dimensiuni, alcătuite prin suprapunerea mai multor structuri plane bidimensionale. În Figura 6.3 b) nano-structurile capătă o formă specifică de floare formată din nano-filamente foarte fine cu densitate foarte mare ca urmare a tratamentului termic în atmosferă de oxigen ce duce la formarea stratului subțire de oxid de zinc. Aceste nano-filamente dezvoltă o direcție preferențială de creștere perpendiculară pe planul fețelor structurii hexagonale inițiale. Cea de-a treia imagine confirmă prezența nanoparticulelor de oxid de argint pe suprafața stratului subțire de oxid de zinc în urma tratamentului de decorare aplicat, aceste particule cu formă sferică și dimensiuni diverse cuprinse între 40 și 100 nm fiind uniform distribuite pe nano-filamentele de oxid de zinc.

Activitatea catalitică a straturilor subțiri de oxinitură de zinc și oxid de zinc decorate cu nanoparticule de argint a fost investigată prin prisma piezo-fotodegradării colorantului albastru de metilen, fiind testată sub acțiunea radiației ce imită spectrul solar și sub acțiunea combinată a radiației solare cu vibrații mecanice.

În Figura 6.4 sunt ilustrate valorile constantei de reacție a fotocatalizei soluției de albastru de metilen pentru straturile subțiri cu și fără nanoparticule de argint, precum și cele ale foto-piezocatalizei pentru straturile subțiri inițiale, nedecorate cu particule de argint. Prin creșterea frecvenței de repetiție a pulsurilor de la 600 la 750 Hz, constanta de reacție crește treptat de la $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ la $2,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. O tendință similară se observă în cazul măsurărilor efectuate în condiții combinate de iluminare solară și vibrații mecanice, unde constanta de reacție crește de la $2,67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pentru stratul subțire de $\text{ZnO}_{1-x}\text{N}_x$ depus la 600 Hz la $3,76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pentru stratul subțire depus la 750 Hz.

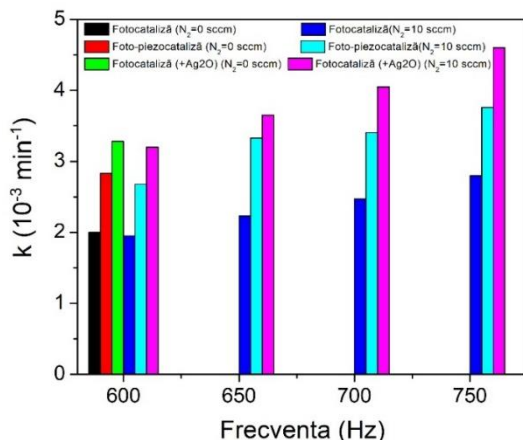


Figura 6.4: Valorile constantei de reacție pentru degradarea soluției de albastru de metilen pentru straturile subțiri de ZnO, ZnO_{1-x}N_x, Ag₂O/ZnO și Ag₂O/ ZnO_{1-x}N_x în condiții de fotocataliză și de foto-piezocataliză

În Figura 6.5 a) este trasată dependența variației concentrației de albastru de metilen în funcție de timpul de expunere, variație din care se poate aprecia eficiența degradării foto-piezocatalitice a straturilor subțiri nanostructurate de oxid de zinc cu sau fără nanoparticulele de oxid de argint adăugate ulterior pe suprafața acestora. În Figura 6.5 b) Se observă în primul rând o creștere a constantei de reacție la combinarea expunerii la radiație solară cu vibrațiile mecanice și apoi tot o creștere a constantei de reacție după decorarea stratului cu nanoparticule de argint.

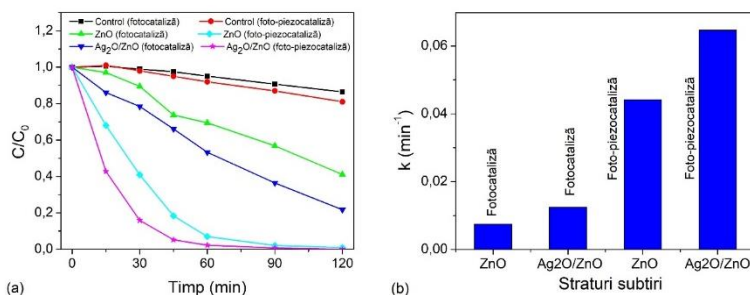


Figura 6.5: a) Evoluția temporală a concentrației soluției de albastru de metilen și b) valorile constantei de reacție a descompunerii soluției de albastru de metilen pentru straturile subțiri nanostructurate de ZnO și Ag₂O/ZnO în procesele de fotocataliză și foto-piezocataliză

Activitatea fotocatalitică foarte bună a straturilor subțiri de ZnO decorate cu nanoparticule de Ag₂O ar putea fi atribuită tocmai prezenței acestor nanoparticule pe suprafața catalizatorului, care formează o heterojuncțiune. Separarea electronilor și a golurilor provine din faptul că foto-excitația unui electron din banda de valență (VB) a unui semiconductor are ca rezultat un transfer de electroni către banda de conducție inferioară (CB) a celui de-al doilea semiconductor [18].

Pentru nanoparticulele de Ag₂O este dificil de estimat energia benzii interzise dintr-un grafic Tauc, motiv pentru care valorile potențialelor benzilor de valență și conducție au fost preluate de la Sugiura și colab. [19], ca fiind 1,38 eV și respectiv -0,27 eV. Când se formează o heterojuncțiune între ZnO și Ag₂O, datorită diferenței lor de potențial dintre nivelurile benzilor interzise, golurile din banda de valență ale ZnO migrează către banda de valență a Ag₂O, în timp ce electronii din banda de conducție a Ag₂O migrează către banda de conducție a ZnO, ducând la o mai bună separare a purtătorilor de sarcină și, în consecință, la o rată de recombinare redusă.

Separarea și transferul de electroni și goluri prin benzile semiconductorilor duc la formarea unui câmp electric la nivelul interfeței Ag₂O/ZnO, care acționează ca o forță motrice ce facilitează

migrarea la suprafață și separarea golurilor și electronilor, sporind activitatea sa fotocatalitică.

Sub acțiunea combinată a iradierii solare simulate și a vibrațiilor mecanice, potențialul piezoelectric ridicat indus de stresul mecanic în nanostructurile de ZnO poate conduce la „curbarea” benzii de energie [21], ceea ce, la rândul său, facilitează participarea electronilor din banda de conducție a ZnO la reacțiile de reducere $O_2/\bullet O_2^-$.

Concluzii generale

În cadrul acestei teze am depus straturi subțiri cu proprietăți catalitice din mai multe clase de materiale: ferită de bismut, atât în formă pură, cât și dopată cu crom; oxinitură de zirconiu; oxinitură de zinc și oxid de zinc nanostructurat, precum și decorarea oxidului și oxiniturii de zinc cu nanoparticule de argint. Tehnicile utilizate au fost: pulverizarea catodică reactivă de tip magnetron în impulsuri de mare putere (R-HiPIMS) și depunerea cu arc termoionic în vid (TVA).

Deși obținerea catalizatorilor sub formă de nanoparticule vine cu avantajul clar al suprafeței efective mult mai mari, ceea ce duce la o eficiență mai ridicată în cazul reacțiilor de cataliză, nici straturile subțiri nu sunt de neglijat, aducând și ele o serie de avantaje. În primul rând, ele nu mai au nevoie de un proces de separare la finalul ciclului de reacții chimice, făcând reutilizarea lor mult mai comodă. De asemenea, deoarece pot fi sintetizate pe suprafețe foarte mari, sunt mult mai ușor de implementat în aplicații practice, cum ar fi dispozitivele fotovoltaice și sistemele de conversie energetică. Continuarea studierii și îmbunătățirii performanțelor catalitice ale straturilor subțiri poate fi o strategie avantajoasă în ceea ce privește găsirea de soluții rentabile pentru tratamentul apelor reziduale, pentru susținerea altor procese de remediere a problemelor de mediu, cât și pentru producerea ecologică de hidrogen.

Pentru straturile subțiri de ferită de bismut s-a realizat inițial un studiu parametric în vederea stabilirii unor valori optime în ceea ce privește compoziția gazului de lucru și temperatura substratului. S-au analizat proprietățile optice (prin spectroscopie UV-Vis), structurale

(prin difracția de raze X - XRD) și feroelectrice (cu ajutorul modulului PFM) ale straturilor subțiri și deși nu s-a putut găsi o corelație directă între modul de variație a parametrilor descărcării și valorile mărimilor măsurate, s-a ajuns la concluzia că un control bun al valorilor lărgimii benzii interzise, al gradului de cristalinitate, al dimensiunii și distribuției grăunților cristalini pe suprafața materialului, precum și orientarea domeniilor feroelectrice poate ajuta la obținerea de straturi subțiri eficiente din punct de vedere al performanțelor catalitice. Aceste performanțe catalitice au fost cuantificate prin ratele de degradare ale unei soluții de albastru de metilen supusă pe rând proceselor de foto-, piezo- și piezo-fotocataliză. În cazul tuturor straturilor subțiri, cea mai mare degradare s-a obținut la combinarea iluminării cu aplicarea de vibrații mecanice.

În ceea ce privește straturile subțiri de ferită de bismut dopată cu crom, a fost realizat un studiu cu privire la tehnica de depunere optimă, fiind utilizată atât depunerea HiPIMS monopolară, cât și cea bipolară. Deși performanța fotocatalitică a straturilor depuse în regim bipolar o întrece pe cea a straturilor depuse în regim monopolar, la combinarea celor două procese (foto-piezocataliză) rata de degradare se menține în favoarea straturilor subțiri depuse în regim monopolar. Asta deoarece, deși se generează mai puține perechi electron/gol, ele sunt mai eficient separate și transportate la suprafața materialului, acolo unde au loc reacțiile redox de descompunere a colorantului.

Studiul straturilor subțiri de oxinitură de zirconiu, depuse la diverse frecvențe de repetiție a pulsurilor în intervalul 800-1200 Hz, în zona de tranziție a descărcării magnetron a vizat proprietățile optice (prin spectroscopie UV-Vis), compoziția chimică (prin spectroscopia de fotoelectroni de raze X - XPS) și proprietățile structurale (prin difracția de raze X - XRD), toate aceste analize arătând o creștere a cantității de azot încorporată în straturile subțiri și o scădere a valorilor energiei benzii interzise odată cu creșterea frecvenței de repetiție a pulsurilor. Performanțele catalitice au fost cuantificate prin ratele de degradare ale unei soluții de albastru de metilen obținute în procesul de fotocataliză la iluminarea cu lumină în domeniul vizibil.

Analiza straturilor subțiri de oxinitură de zinc s-a concentrat pe două direcții, în primul rând studiul influenței substratului, unde

substratul de FTO a avut o influență pozitivă asupra formării unui strat subțire cu energie a benzii interzise mai mică față de cel depus pe substratul de sticlă și influența frecvenței de repetiție a pulsurilor, unde s-au obținut rezultate similare cu cele ale oxinitrurii de zirconiu, anume că odată cu creșterea frecvenței de repetiție a pulsurilor crește și cantitatea de azot încorporată în straturile subțiri și scade valoarea energiei benzii interzise. Eficiența catalitică a fost cuantificată tot prin rata de degradare a unei soluții de albastru de metilen, dar de această dată în procesul de piezo-fotocataliză, profitând de proprietățile piezoelectrice ale oxidului de zinc.

Aceleași straturi subțiri de oxinitrură de zinc au fost decorate cu nanoparticule de oxid de argint, ceea ce a avut un efect remarcabil asupra ratei de degradare a soluției de poluant, aceasta înregistrând valori mai mari în cazul straturilor subțiri decorate și expuse doar la radiație solară, față de straturile subțiri nedecorate, în care au fost combinate acțiunile radiației solare și a vibrațiilor mecanice. Acest lucru se poate pune pe seama efectului de reducere a ratei de recombinare a purtătorilor de sarcină generați a nanoparticulelor de oxid de argint.

Studiul straturilor subțiri nanostructurate de oxid de zinc obținute prin tehnica TVA pulsant a arătat o eficiență de degradare superioară față de straturile anterioare de oxinitrură de zinc, ceea ce arată influența mai puternică a morfologiei straturilor subțiri față de valoarea lărgimii benzii interzise. De asemenea s-a constatat o creștere remarcabilă a ratei de degradare atunci când s-au combinat efectele de foto- și piezocataliză față de situația simplei fotocatalize în radiație solară simulată. Decorarea cu nanoparticule de argint a crescut încă și mai mult rata de degradare a soluției de albastru de metilen, dovedindu-se încă o dată un mecanism eficient de îmbunătățire atât a procesului de fotogenerare de purtători de sarcină, cât și al celui de prelungire a duratei de viață a acestor purtători prin reducerea ratei de recombinare dintre aceștia.

Analizându-se datele obținute în cazul straturilor subțiri de oxid de zinc s-a propus și un mecanism de reacție care să explice de ce ratele de degradare cresc atât de mult în cazul combinării efectelor radiației solare și a vibrațiilor mecanice, precum și modul în care

decorarea cu nanoparticule de oxid de argint optimizează procesul de cataliză. Astfel, această teză de doctorat ar putea aduce informații suplimentare despre înțelegerea mecanismelor de cataliză și ar putea contribui la dezvoltarea unor fotocatalizatori eficienți pentru remedierea problemelor de mediu prin utilizarea completă a energiei solare și a vibrațiilor mecanice.

Ca direcție viitoare de lucru, îmi propun să utilizez rezultatele obținute în cadrul experimentelor desfășurate în decursul anilor de doctorat și să combin straturile subțiri de ferită de bismut cu cele de oxid de zinc, pentru realizarea unor heterojoncțiuni care să dovedească o eficiență de degradare catalitică superioară printr-un control mai bun al procesului de separare a purtătorilor de sarcină generați.

O altă direcție pe care îmi doresc să o investighez este depunerea de straturi subțiri de oxid de zinc pe un substrat poros (cum ar fi spuma de Ni). Având în vedere importanța morfologiei stratului subțire asupra proprietăților foto-piezocatalitice demonstrată în ultimul capitol al tezei, realizarea unui strat subțire pe un substrat poros ar îmbunătăți și mai mult eficiența de degradare a poluanților prin creșterea și mai accentuată a suprafeței efective.

Bibliografie selectivă

- [1] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, și J. Lei, „Photocatalysis”, *Lecture notes in chemistry*, vol. 100, 2018.
- [2] S. Mittal, S. Garg, H. Bhandari, și V. Sharma, „A review on recent progressions of Bismuth ferrite modified morphologies as an effective photocatalyst to curb water and air pollution”, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 144, p. 109834, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109834>.
- [3] J. P. Chang și Y.-S. Lin, „Dielectric property and conduction mechanism of ultrathin zirconium oxide films”, *Applied Physics Letters*, vol. 79, nr. 22, pp. 3666-3668, nov. 2001, doi: 10.1063/1.1418265.
- [4] A. Janotti și C. G. Van de Walle, „Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, nr. 12, p. 126501, oct. 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.

- [5] V. Tiron și L. Sirghi, „Tuning the band gap and nitrogen content of ZnOxNy thin films deposited by reactive HiPIMS”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 282, pp. 103-106, nov. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.017.
- [6] A. Stoica *et al.*, „Mechanical properties of thin films deposited by TVA and G-TVA methods”, *Chemicke Listy*, vol. 105, pp. s132-s135, ian. 2011.
- [7] V. Pop, I. Chicinaș, și N. Jumate, *Fizica materialelor. Metode experimentale*. Cluj: Presa Universitara Clujeana, 2001.
- [8] R. Mishra, A. Zachariah, și S. Thomas, „Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial”, 2017, pp. 383-405. doi: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2.
- [9] P. Łabuz, J. Gryboś, P. Pietrzyk, K. Sobańska, W. Macyk, și Z. Sojka, „Photogeneration of reactive oxygen species over ultrafine TiO₂ particles functionalized with rutin–ligand induced sensitization and crystallization effects”, *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, nr. 12, pp. 5781-5800, dec. 2019, doi: 10.1007/s11164-019-04002-z.
- [10] R. Douthwaite, „Photocatalysis. Volumes 1 (Fundamentals and Perspectives) and 2 (Applications). Edited by Jenny Schneider, Detlef Bahnemann, Jinhua Ye, Gianluca Li Puma, and Dionysios D. Dionysiou.”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, mar. 2017, doi: 10.1002/anie.201701842.
- [11] C. Su, R. Li, C. Li, și W. Wang, „Piezo-promoted regeneration of Fe²⁺ boosts peroxydisulfate activation by Bi₂Fe₄O₉ nanosheets”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 310, p. 121330, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121330>.
- [12] E. Soergel, „Piezoresponse force microscopy (PFM)”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 464003, nov. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/46/464003.
- [13] J. Ma *et al.*, „High efficiency bi-harvesting light/vibration energy using piezoelectric zinc oxide nanorods for dye decomposition”, *Nano Energy*, vol. 62, pp. 376-383, aug. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.05.058.
- [14] V. Tiron și I.-L. Velicu, „Understanding the ion acceleration mechanism in bipolar HiPIMS: the role of the double layer structure developed in the after-glow plasma”, *Plasma Sources*

- Science and Technology*, vol. 29, nr. 1, p. 015003, ian. 2020, doi: 10.1088/1361-6595/ab6156.
- [15] V. Tiron, R. Jijie, T. Matei, N. Cimpoesu, și G. Bulai, „Tuning chemical composition and structural properties of bismuth ferrite based thin films by reactive bipolar HiPIMS”, *Ceramics International*, vol. 50, nr. 22, Part B, pp. 46663-46672, nov. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.09.018.
 - [16] S. G. Botta, J. A. Navío, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo, și M. I. Litter, „Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 129, nr. 1, pp. 89-99, dec. 1999, doi: 10.1016/S1010-6030(99)00150-1.
 - [17] T. Matei *et al.*, „Band-gap engineering of zirconia by nitrogen doping in reactive HiPIMS: a step forward in developing innovative technologies for photocatalysts synthesis”, *Frontiers in Chemistry*, vol. Volume 11-2023, 2023, doi: 10.3389/fchem.2023.1239964.
 - [18] S. Li, Y.-H. Lin, Z. B.-P. Zhang, J.-F. Li, și C. W. Nan, „BiFeO₃/TiO₂ Core-Shell Structured Nanocomposites as Visible-Active Photocatalysts and Their Optical Response Mechanism”, *Journal of Applied Physics*, vol. 105, pp. 054310-054310, apr. 2009, doi: 10.1063/1.3091286.
 - [19] E. Sugiura, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, și S. Kaneco, „Development of Ag/Ag(2)O/ZnO photocatalyst and their photocatalytic activity towards dibutyl phthalate decomposition in water.”, *J Air Waste Manag Assoc*, vol. 72, nr. 10, pp. 1137-1152, oct. 2022, doi: 10.1080/10962247.2022.2071358.
 - [20] T. Matei *et al.*, „Strategies to Enhance Catalytic Efficiency of ZnO Thin Film Under Solar Light Irradiation”, *Catalysts*, februarie 2026. doi: <https://doi.org/10.3390/catal16030211>.
 - [21] Y. Chimupala, C. Phromma, S. Yimklan, N. Semakul, și P. Ruankham, „Dye wastewater treatment enabled by piezo-enhanced photocatalysis of single-component ZnO nanoparticles.”, *RSC Adv*, vol. 10, nr. 48, pp. 28567-28575, aug. 2020, doi: 10.1039/d0ra04746e.

Diseminarea activității științifice pe perioada studiilor de doctorat

I. Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. **Teodora Matei**, Vasile Tiron, Roxana Jijie, Georgiana Bulai, Ioana-Laura Velicu, Daniel Cristea, Valentin Crăciun, *Band-gap engineering of zirconia by nitrogen doping in reactive HiPIMS: a step forward in developing innovative technologies for photocatalysts synthesis*, *Frontiers in Chemistry* 11 (2023) 1239964, doi: 10.3389/fchem.2023.1239964; **IF=3.8 AIS=0.834**
2. Vasile Tiron, Roxana Jijie, **Teodora Matei**, Ioana-Laura Velicu, Silviu Gurlui, Georgiana Bulai, *Piezo-Enhanced Photocatalytic Performance of Bismuth Ferrite-Based Thin Film for Organic Pollutants Degradation*, *Coatings* 13(8) (2023) 1416, <https://doi.org/10.3390/coatings13081416>; **IF=2.9 AIS=0.419**
3. V. Tiron, R. Jijie, **T. Matei**, N. Cimpoesu, și G. Bulai, *Tuning chemical composition and structural properties of bismuth ferrite based thin films by reactive bipolar HiPIMS*, *Ceramics International*, vol. 50, nr. 22, Part B, pp. 46663–46672, nov. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.09.018; **IF=5.6 AIS=0.706**
4. **Matei, T.**; Andrisan, G.; Velicu, I.-L.; Bulai, G.; Ciolan, M.A.; Gheorghiu, F.; Dobromir, M.; Strungaru-Jijie, R.; Tiron, V. *Strategies to Enhance Catalytic Efficiency of ZnO Thin Film Under Solar Light Irradiation*. *Catalysts* 2026, 16, 211. <https://doi.org/10.3390/catal16030211>; **IF=4.5 AIS=0.555**
5. Roxana Jijie, Marius Dobromir, **Teodora Matei**, Ioana-Laura Velicu, Valentin Crăciun, Georgiana Bulai, Vasile Tiron, *Insight into the piezo-photocatalytic degradation mechanism of organic*

contaminant by chromium doped bismuth ferrite thin film. Catalysts, 2026, 16, 379.
<https://doi.org/10.3390/catal16050379>; IF=4.5
AIS=0.555

II. Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. **T. Matei**, V. Tiron, R. Jijie, G. Bulai, I.-L. Velicu, D. Cristea, V. Crăciun, *Progress and challenges in synthesizing photocatalytic crystalline $ZrO_{2-x}N_x$ thin films by reactive HiPIMS*, The XXth Conference of Plasma Physics & Applications, Iași, 14-16 iunie 2023 - **prezentare orală**;
2. **T. Matei**, V. Tiron, R. Jijie, G. Bulai, I.-L. Velicu, *Piezo-enhanced photocatalytic activity of bismuth ferrite thin films deposited by reactive HIPIMS*, The 21th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, Constanța, 11-14 iulie 2023 - **prezentare orală**.

III. Alte activități

Membru în cadrul proiectului de tip TE, „Dezvoltarea și testarea performanței unui propulsor cu ioni metalici cu forță de propulsie de ordinul mN bazat pe descărcarea TVA pulsată” – MITHrust, director proiect – Lect. dr. Ioana-Laura VELICU.