

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași Facultatea de Fizică



# Investigarea unor straturi subțiri de ZrO2 cu aplicații în protecția mediului

# - REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

DOCTORAND:

AMARINEI MARIANA (căs. FRENȚI)

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: **PROF. UNIV. DR. MARDARE DIANA MIHAELA** 

- Iași, 2025 –















#### Comisia de doctorat:

# Președinte:

**Prof. univ. dr. habil. Ionuț Cristian TOPALĂ**, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

# Conducător științific:

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

# Referenți:

Prof. univ. dr. habil. Cristina STAN, Universitatea "Politehnica, din București
Conf. univ. dr. habil. Mihaela GÎRTAN, Universitatea din Angers, Franța
Conf. univ. dr. Nicoleta CORNEI, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

# Mulțumiri

În această secțiune, doresc să-mi exprim recunoștința sinceră, tuturor celor care m-au sprijinit, m-au îndrumat și m-au inspirat pe parcursul acestui drum academic și profesional.

În primul rând, aduc mulțumiri profunde doamnei profesor coordonator, **prof. univ. dr. Diana Mihaela Mardare**, pentru îndrumarea, răbdarea, sprijinul constant și încrederea pe care mi le-a oferit de-a lungul întregului parcurs de cercetare. A fost un privilegiu să fiu sub îndrumarea dumneavoastră și să învăț, atât din experiența dumneavoastră academică, cât și din profesionalismul și dedicarea pe care le manifestați în fiecare aspect al activității dumneavoastră.

De asemenea, doresc să le mulțumesc doamnelor profesor de la Catedra de Chimie Anorganică a Facultății de Chimie, **lector univ. dr. Carmen Mîță** și **conf.\_univ. dr. Nicoleta Cornei,** pentru ajutorul esențial și sfaturile valoroase oferite în momentele cheie din cercetarea și realizarea acestei teze. Generozitatea cu care mi-au împărtășit cunoștințele și experiența dumnealor, a fost o adevărată sursă de inspirație și un sprijin valoros în realizarea obiectivelor pe care mi le-am propus.

Nu în ultimul rând, mulțumesc tuturor celor care, într-un fel sau altul, m-au susținut în acest parcurs, fie prin încurajări sau ajutor în momente dificile, fie prin înțelegere și empatie. Fiecare gest, fiecare cuvânt și fiecare contribuție a conturat într-un mod unic drumul pe care am avut privilegiul să îl parcurg până în acest moment.

Vă sunt profund recunoscătoare și sper ca această lucrare să fie o reflexie a sprijinului și încrederii pe care mi le-ați oferit.

3

# CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

Introducere	1
Bibliografie	5
CAPITOLUL I. Dioxidul de zirconiu. Proprietăți fotocatalitice, hidrofile și	
de senzor de umiditate. Cercetări actuale în domeniu	9
I.1 Proprietăți fotocatalitice ale ZrO <sub>2</sub>	9
I.1.1 Structura ZrO <sub>2</sub> și influența sa asupra activității fotocatalitice	19
I.2. Proprietăți hidrofile ale ZrO <sub>2</sub>	24
I.3. Senzori de umiditate pe bază de ZrO <sub>2</sub>	27
Bibliografie	28
CAPITOLUL II. Tehnici experimentale utilizate	35
II.1 Tehnici de obținere a straturilor subțiri studiate	35
II.1.1 Pulverizarea catodică reactivă în regim magnetron	35
II.1.2 Metoda sol-gel	37
II.2 Tehnici de caracterizare a straturilor subțiri studiate	39
II.2.1 Difracția de radiații X	39
II.2.2 Spectroscopia cu fotoelectroni de radiații X	40
II.2.3 Microscopia de forță atomică	41
II.2.4 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier	42
II.2.5 Spectroscopia de reflexie difuză	42
II.2.6 Tehnica utilizată în studiul hidrofilicității straturilor subțiri	43
II.2.7 Tehnica utilizată în studiul proprietăților fotocatalitice ale straturilor	
subțiri studiate	45
II.2.8 Tehnica utilizată pentru investigarea conductivității electrice în aer și în	
prezența vaporilor de apă, pentru straturile subțiri studiate	49
Bibliografie	51
CAPITOLUL III. Rezultate experimentale și discuții	53
III.1 Hidrofilicitatea și activitatea fotocatalitică	53
III.1.1 Straturi subțiri de ZrO <sub>2</sub> nedopate si dopate cu azot, netratate termic	54

III.1.1.1 Straturi de ZrO <sub>2</sub> depuse pe siliciu	54
Concluzii	62
III.1.1.2 Straturi de ZrO <sub>2</sub> depuse pe ITO/sticlă	62
Concluzii	80
III.1.2 Straturi de $ZrO_2$ nedopate și dopate cu concentrații diferite de azot, depuse	
pe ITO/sticlă, tratate termic	82
III.1.2.1 Straturi de ZrO2 dopate cu azot, depuse la o frecvență de repetiție	
ridicată	82
Concluzii	99
III.1.2.2. Straturi de $ZrO_2$ dopate cu azot, depuse la o frecvență de repetiție	
scăzută	101
Concluzii	114
III.1.3 Straturi subțiri de ZrO2 nedopate și dopate cu azot, depuse pe diferite	
substraturi, netratate termic	115
III.1.4. Straturi subțiri de ZrO2 nedopate si dopate cu ytriu, tratate termic	
	116
Concluzii	126
III.2. Senzori de umiditate pe bază de ZrO <sub>2</sub>	127
Concluzii	138
Bibliografie	138
Concluzii generale	148
Elemente de originalitate	150
Bibliografie generală	152
Lista publicațiilor și a participărilor la conferințe	169

#### INTRODUCERE

Suprapopularea, industrializarea si folosirea substantelor organice si anorganice sintetice, duc la poluarea masivă a apelor, aerului și solului, făcând riscantă viața animalelor, plantelor și chiar a oamenilor. În condițiile creșterii necontrolate a poluării mediului, sunt necesare soluții rapide pentru a rezolva aceste probleme. Astfel, una dintre preocupările zilelor noastre este înlăturarea deșeurilor periculoase, cum ar fi coloranții, fenolii, pesticidele, îngrășămintele, detergenții, erbicidele și alte substanțe industriale organice care sunt evacuate direct în mediu. [Ullah 2017]. Aproximativ 10000 de tipuri de coloranți [Zaharia 2012] se folosesc în industria textilă, dintre care unul până la 155 se eliberează în ape, fiind toxici pentru organismele vii [Skjolding 2021]. Prin urmare, devine obligatorie investigarea modalităților de epurare a apelor uzate. Eforturile cercetătorilor s-au îndreptat spre procesele de oxidare avansată care, prin generarea de specii oxidative reactive, pot degrada rapid și eficient poluanții, generând doar CO2 și H<sub>2</sub>O [Hasija 2019]. Aceste metode de oxidare nu sunt dăunătoare mediului, sunt durabile și au loc la temperaturi și presiuni normale sau apropiate de acestea [Jangwan 2022]. O astfel de metodă extrem de promițătoare și necostisitoare pentru om și mediu, ce poate fi utilizată în degradarea diversilor compuși organici poluanți existenți în aer sau apă, este fotocataliza [Pelosato 2022]. În consecință, investigarea proprietăților materialelor utilizate în descompunerea poluanților organici prin fotocataliză reprezintă o direcție importantă de cercetare. Cele mai bune rezultate s-au obținut prin folosirea oxizilor metalici drept fotocatalizatori, datorită stabilității lor în diverse medii și costurilor scăzute sau rezonabile [Areeb 2021].

Studiul din această lucrare se concentrează asupra dioxidului de zirconiu, un material netoxic, cu proprietăți chimice și fizice deosebite: stabilitate termică și chimică ridicată, conductivitate termică scăzută, rezistență ridicată la coroziune, rezistență ridicată și tenacitate la rupere, transparență optică ridicată în domeniul vizibil și IR apropiat, precum și indice de refracție mare, potrivit pentru a fi utilizat într-o gamă largă de aplicații, dintre care și cele pentru protecția mediului *[Hassan 2019]*. Un dezavantaj, dacă ne referim la aplicațiile în fotocataliză, ar fi acela că fotoexcitarea se poate realiza doar cu radiații din domeniul UV (din cauza lărgimii mari a benzii interzise, în care predomină tranzițiile directe permise *[Altalhi 2021, Din 2023]*). Pentru a putea utiliza cât mai eficient lumina solară, se fac cercetări de extindere a spectrului de absorbție în domeniul vizibil.

Am ales să studiem ZrO<sub>2</sub> sub formă de straturi subțiri, pornind de la faptul că, în literatură predomină investigațiile asupra proprietăților fotocatalitice ale nanopulberilor de ZrO<sub>2</sub>. Am ținut cont și de faptul că utilizarea nanopulberilor necesită extra etape, ceea ce constituie un dezavantaj, deoarece crește consumul de energie necesar agitării continue a soluției, în scopul îndepărtării lor din soluție, după realizarea procesului de curățare (în caz contrar fiind nocivi pentru mediu). Un avantaj al folosirii materialului sub formă de strat subțire este și acela că permite studiul hidrofilicității/hidrofobicității suprafeței acestuia, ce oferă o estimare mai rapidă a performanței sale fotocatalitice.

Proprietățile straturile subțiri de  $ZrO_2$  pot fi controlate prin dopare cu diferite impurități. Am studiat straturi subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu diferite concentrații de azot, ytriu și, respectiv, magneziu.

Doparea cu azot a avut ca principal scop deplasarea marginii absorbției fundamentale a ZrO<sub>2</sub> spre domeniul vizibil, pentru o fotocataliză cât mai eficientă *[Shimosako 2021]*. În același timp, înlocuirea unei părți a oxigenului din rețea cu azot, conduce și la apariția vacanțelor de oxigen, dorite atât pentru o fotocataliză eficientă, cât și pentru o hidrofilicitate mai bună a suprafeței straturilor, fapt explicat prin electronegativitățile diferite ale oxigenului și azotului (O<sup>2-</sup>/N<sup>3-</sup>) *[Pinzon 2014]*.

Doparea cu ytriu și magneziu (cationi cu stări de oxidare +3, respectiv +2, inferioare valorii +4 a Zr) a avut de asemenea scopul de a obține vacanțe de oxigen, datorită compensării sarcinii, dar și de a realiza o stabilizare a structurii la fazele tetragonală sau cubică, în funcție de dopaj, în cazul dopării cu ytriu [*Yoon 2013*].

În această lucrare, investigarea activității fotocatalitice a straturilor subțiri de  $ZrO_2$ nedopate și dopate cu N și respectiv cu Y, a fost realizată prin studierea descompunerii a două tipuri de compuși organici poluanți: rodamina B (RhB) și albastrul de metilen (MB). Structurile moleculelor de RhB ([ $C_{28}H_{31}N_2O_3$ ]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) și respectiv MB ([ $C_{16}H_{18}N_3O$ ]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) sunt prezentate în Figura 1.

RhB este un compus organic toxic pentru corpul uman și animal. Studii recente arată că, fiind folosit ca aditiv alimentar în unele țări, RhB poate duce la stres oxidativ asupra celulelor și țesuturilor, provocând cancer. RhB este utilizat pe scară largă în industria textilă drept colorant și se acumulează în apele uzate [Liang 2020]. MB poate duce la afecțiuni ale rinichilor, ficatului, creierului, sistemului de reproducere și sistemului nervos central [Citronnelle 2015].



Figura 1. Structura unei molecule de RhB (a) și respectiv MB (b).

Mecanismul detaliat și factorii care influențează fotodescompunerea coloranților amintiți de către ZrO<sub>2</sub> sub formă de straturi subțiri nu sunt încă pe deplin înțelese, în ciuda eforturilor considerabile depuse de către cercetători. Prin urmare, scopul principal al acestei lucrări este acela de a ne aduce contribuția în acest domeniu de cercetare, prin obținerea unor straturi subțiri cu hidrofilicitate îmbunătățită și activitate fotocatalitică superioară.

O altă direcție de cercetare, aflată la început în această lucrare, este și investigarea conductivității electrice a unor straturi subțiri de ZrO<sub>2</sub> nedopate și dopate cu concentrații diferite de magneziu, în vederea utilizării lor ca senzori de umiditate, deoarece monitorizarea umidității ambientale este extrem de necesară atât pentru confortul uman, cât și pentru procesele industriale.

Teza de doctorat cuprinde trei capitole.

Primul capitol este dedicat explicării mecanismelor care guvernează proprietățile fotocatalice, hidrofile și de senzor de gaz ale materialelor, și trecerii în revistă a stadiului actual al cercetărilor, cu referire la dioxidul de zirconiu.

În al doilea capitol, au fost descrise metodele utilizate pentru depunerea straturilor subțiri, precum și tehnicile de caracterizare a straturilor studiate.

În ultimul capitol sunt prezentate rezultatele experimentale și interpretarea acestora, referitoare la activitatea fotocatalitică și hidrofilicitatea straturilor subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu diferite concentrații de azot, respectiv ytriu, și cele referitoare la conductivitatea electrică și proprietățile de senzor de umiditate pentru straturile subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu diferite concentrații de magneziu.

#### CAPITOLUL I DIOXIDUL DE ZIRCONIU. PROPRIETĂȚI FOTOCATALITICE, HIDROFILE ȘI DE SENZOR DE UMIDITATE. CERCETĂRI ACTUALE ÎN DOMENIU

În condițiile impactului negativ asupra mediului ambiant, pe care îl are creșterea nivelului de trai al omenirii bazată pe dezvoltarea industrială datorată inovațiilor din știință și tehnologie, procesul de fotocataliză este recunoscut ca un tratament "verde" atractiv, fiind unul dintre cele mai eficiente procese de oxidare avansată utilizate în depoluare *[Nasar 2019]*.

# I.1 Proprietăți fotocatalitice ale ZrO2

Mecanismul care stă la baza procesului fotocatalitic implică excitarea electronilor din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC) sub acțiunea radiației electromagnetice având o energie corespunzătoare, sau excitarea lor între diverse niveluri existente în banda interzisă și benzile permise ale semiconductorului respectiv.

Dacă energia radiației incidente pe semiconductor este mai mare sau cel puțin egală cu lărgimea optică a benzii interzise, are loc apariția perechilor electron–gol, datorată excitării electronilor care au absorbit fotonii incidenți. Fenomenele de excitare vor fi urmate de fenomene de dezexcitare în care electronii și golurile se deplasează în volumul semiconductorului, spre suprafață (Figura 1.1), unde pot suferi atât recombinări la suprafață (drumul A), sau în volum (drumul B), cât și reacții redox cu speciile donoare și acceptoare preadsorbite la suprafața semiconductorului (drumurile C și D). Eficiența procesului fotocatalitic depinde de: poziția marginilor benzilor permise ( $E_C$ ) și ( $E_V$ ) și a nivelurilor de potențial redox pentru substanțele adsorbite, menținerea separării electronilor și golurilor, mobilitatea și timpul de viață a electronilor și golurilor fotogenerate. Din punct de vedere termodinamic, este necesar ca: nivelul potențialului acceptorului să fie sub potențialul marginii inferioare a benzii de conducție pentru a putea primi un electron, iar nivelul potențialului donorului (potențialul de oxidare), să fie deasupra benzii de valență pentru a dona un electron.



Figura 1.1 Fotoexcitarea și evenimentele ulterioare care pot să apară într-un fotocatalizator

Majoritatea studiilor din literatură sunt concentrate asupra performanței fotocatalitice a  $ZrO_2$  sub formă de nanopulberi un număr mult mai mic de studii referinduse la acest compus sub formă de straturi subțiri.

Am precizat deja că ZrO<sub>2</sub> poate fi un bun fotocatalizator, doar că fotoexcitarea se poate realiza doar cu radiații din domeniul UV, datorită valorii mari a lărgimii optice a benzii interzise, care pentru tranziții directe, în cazul nanopulberilor, este de 5.66 eV *[Altalhi 2021]*, respectiv de 4.8 eV *[Reddy 2018]*, în timp ce pentru straturi subțiri au fost raportate valori mai mici, de 3.2–3.8 eV *[Diaz-Parralejo 2010]*. O metodă de a obține o deplasare a marginii absorbției fundamentale în domeniul vizibil, este doparea straturilor subțiri de oxid de zirconiu cu azot, reglând raportul oxid-nitrură. Prin introducerea azotului în ZrO<sub>2</sub>, se obține un material complet nou, în care, o parte din oxigenul din ZrO<sub>2</sub> este înlocuit cu azot, care având o altă electronegativitate, duce la apariția vacanțelor anionice și la scăderea conductivității ionice, totul la temperaturi sub 1123K. Stratul subțire astfel obținut, poate fi utilizat ca fotocatalizator în domeniul radiației vizibile *[Pinzon 2014]*.

#### I.1.1 Structura ZrO2 și influența sa asupra activității fotocatalitice

În literatură se menționează faptul că este necesară o bună manipulare a morfologiei și un control riguros al porozității și cristalinității, pentru a crește capacitatea  $ZrO_2$  de absorbție a luminii, pentru a prelungi durata de viață a purtătorilor fotogenerați și a facilita accesul moleculelor organice la pozițiile active de pe suprafața fotocatalizatorului [*Basahel 2015*].

În natură,  $ZrO_2$  se poate găsi ca o combinație cu oxizi de silicat, sau ca oxid liber. Oxidul de zirconiu este un material polimorf, ce poate cristaliza în trei faze diferite prin densitate și deci, prin volum: faza monoclincă (m-ZrO<sub>2</sub>), tetragonală (t-ZrO<sub>2</sub>) și cubică (c-ZrO<sub>2</sub>).

Doparea cu azot a ZrO<sub>2</sub>, în concentrații atent alese, poate conduce la o îmbunătățire a proprietăților mecanice, electrice și optice. Astfel, duritatea oxinitrurei este mai mare decât a ZrO<sub>2</sub> pur, deoarece este cunoscut faptul că duritatea crește cu micșorarea conținutului de oxigen. Prin introducerea azotului în matricea ZrO<sub>2</sub>, o parte din oxigenul din rețea este înlocuit cu azot, ceea ce, datorită electronegativității diferite a oxigenului și azotului, conduce la apariția vacanțelor anionice *[Pinzon 2014]*. Vacanțe de oxigen apar și în cazul introducerii cationilor Y, Ca, Sc, ceea ce determină în aceste tipuri de dopări o stabilizare a structurii la fazele tetragonală sau cubică având o distribuție dezordonată a vacanțelor de oxigen.

#### I.2. Proprietăți hidrofile ale ZrO2

Comparativ cu nanopulberile, utilizarea straturilor subțiri permite studiul proprietăților hidrofile/hidrofobe, ceea ce reprezintă o estimare mai rapidă a activității fotocatalitice a acestor materiale. Deși au mecanisme diferite de producere, cele două procese au caracteristici strâns corelate, de aceea, uneori, putem obține informații despre unul dintre ele, plecând de la datele despre celălalt.

Hidrofilicitatea este explicată prin prezența grupărilor hidroxil, OH, la suprafața oxidului, datorită moleculelor de apă și de oxigen adsorbite din atmosferă. Apariția grupărilor OH este favorizată de existența vacanțelor de oxigen la suprafața oxidului (puse în evidență prin spectroscopia cu fotoelectroni de radiații X). Aceste vacanțe pot fi înlocuite de molecule de apă disociate (H<sup>+</sup> și OH), ceea ce conduce la o hidrofilicitate mai bună a materialului [*Rudakova 2018*].

Iradierea oxidului ar putea să conducă la apariția de vacanțe suplimentare (vacanțe fotoinduse), în situația în care golurile fotoinduse sunt capabile să oxideze anionii de oxigen  $O_2^{2^-}$  din rețea cu formarea  $O_2$ , atomii de oxigen fiind astfel îndepărtați.

În materialele semiconductoare, iradierea cu radiație UV, determină descompunerea substanțelor organice adsorbite la suprafață și creșterea numărului de grupări hidroxil. Suprafețele fotoinduse pot deveni superhidrofile (unghiuri de contact mai mici de 10 grade [Fujishima 1999]), proprietate ce poate fi menținută perioade limitate de timp (minute, ore) prin plasarea lor la întuneric (în absența UV), în funcție de proprietățile acestor suprafețe. Prin iradiere cu radiație solară, se dorește menținerea un timp cât mai îndelungat a caracteristicii acestor suprafețe (cel puțin 12 ore).

Straturile subțiri de  $ZrO_2$  au atras interesul comunității științifice datorită proprietăților lor cu aplicații nu doar în fotocataliză, ci și în obținerea de suprafețe antiaburire și autocurățare *[Duan 2017]*. Investigarea proprietăților de autocurățare a acoperirilor sub formă de straturi subțiri, prezintă un mare interes datorită aplicațiilor lor în diferite domenii ale științei și tehnologiei.

# I.3. Senzori de umiditate pe bază de ZrO2

Straturile subțiri de  $ZrO_2$  pot fi utilizate în realizarea senzorilor de gaz, dezvoltarea acestora fiind o necesitate atât în industrie, cât și pentru monitorizarea și controlul calității aerului, în vederea creșterii confortului uman. Datorită stabilității, durității și rezistenței ridicate,  $ZrO_2$  este un material ce poate fi utilizat pe scară largă atât în detecția gazelor, cum ar fi  $O_2$ ,  $NO_x$ , CO,  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $SO_2$ , etc, dar și ca senzor de umiditate.

#### CAPITOLUL II TEHNICI EXPERIMENTALE UTILIZATE

#### II.1 Tehnici de obținere a straturilor subțiri studiate

În vederea studierii proprietăților fotocatalitice, proprietăților hidrofile și a celor electrice (în scopul verificării caracteristicilor de senzor de umiditate), am obținut straturi subțiri de  $ZrO_2$  prin două metode: o metodă fizică (pulverizarea catodică reactivă în regim magnetron) și o metodă chimică (metoda sol-gel, varianta dip coating-metoda imersiei), prima oferind obținerea de straturi subțiri cu o planeitate ridicată, iar a doua permițând obținerea unor straturi mai rugoase, calitate importantă pentru obținerea unor senzori de umiditate cu performanțe ridicate.

# II.1.1 Pulverizarea catodică reactivă în regim magnetron

Această metodă permite obținerea unor straturi subțiri uniforme pe suprafețe mari. Tehnica constă în depunerea pe un substrat (plasat pe un anod) a unor atomi dislocați din materialul țintei (plasată pe un catod), prin intermediul unor ioni pozitivi de gaz inert (de obicei argon), accelerați prin polarizarea țintei la un potențial negativ. Pentru obținerea straturilor subțiri de oxizi, odată cu gazul inert, în incinta de lucru se introduce și oxigen (gazul de reacție).

Varianta mai nouă a pulverizării catodice reactive în regim magnetron și anume **metoda de pulverizare magnetron în regim pulsat de putere mare** (HiPIMS) este mai eficientă, deoarece se pot obține curenți mari, menținând în același timp o încălzire redusă a țintei datorită utilizării impulsurilor de scurtă durată, de câteva zeci de microsecunde la o frecvență mai mică de 1 kHz, rezultând în final o plasmă cu densitate mare. Obținerea straturilor subțiri folosind aceste metode, s-a realizat la *Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Inst. de Cercetări Interdisciplinare.* 

# II.1.2. Metoda sol-gel

În această lucrare ne referim la straturi de ZrO<sub>2</sub> nedopate și dopate cu Mg obținute prin dip coating (*Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Fac. de Fizică*). Metoda permite obținerea de straturi subțiri cu un control bun al stoichiometriei, omogeneității și grosimii, aderente la substrat, procesarea fiind permisă la temperatura camerei, cu costuri reduse.

# II.2. Tehnici de caracterizare a straturilor subțiri studiate

# II.2.1 Difracția de radiații X

Analiza structurii cristaline a straturilor subțiri studiate în această lucrare, a fost efectuată prin difracție de radiații X, folosind un difractometru de tip SHIMADZU 6000 de înaltă rezoluție, cu anod de cupru ( $\lambda_{CuK\alpha}$ : 1.54056 Å), având configurația modului de scanare de tip  $\theta - 2\theta$ , operat la o tensiune de 40 kV și o intensitate a curentului de 30 mA (Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași).

# II.2.2 Spectroscopia cu fotoelectroni de radiații X

Studiul compoziției elementale și a stărilor chimice ale speciilor atomice prezente la suprafața straturilor subțiri investigate în această lucrare a fost realizat cu un dispozitiv PHI 5000 VersaProbe, de la Physical Electronics-Ulvac, echipat cu o sursă monocromatică de radiații X, Al K<sub> $\alpha$ </sub> (1486.6 eV, 25 W, unghi de incidență al radiației – 45 grade) (*Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Inst. de Cercetări Interdisciplinare*).

#### II.2.3 Microscopia de fortă atomică

În această lucrare am analizat morfologia straturilor de ZrO<sub>2</sub> investigate (nedopate si dopate cu diferite impurități, netratate si/sau tratate termic) utilizând un microscop Solver Pro-M, de tip NT-MDT, Moscova, Rusia, în modul non-contact (Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Inst. de Cercetări Interdisciplinare). Pentru a putea compara rugozitățile diferitelor straturi subțiri, imaginile au fost obținute utilizând același ansamblu cantilever - tip (NSC21 de la MikroMasch, raza de curbură a tip-ului de 10 nm, constanta de elasticitate de 19.1 N/m si frecvența de rezonanță de 227.9 kHz) si aceeasi poziție a laserului. Pentru controlul microscopului, achiziția de date și analiza imaginilor a fost utilizat un soft Nova, NT-MDT.

#### II.2.4 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier

Spectrele FT-IR efectuate prin transmisie pe straturile subțiri neiradiate, tratate termic, de ZrO<sub>2</sub> si ZrO<sub>2</sub>:N, au fost obtinute cu ajutorul unui spectrofotometru de tip JASCO 660 Plus FT-IR, domeniul de analiză fiind cuprins în intervalul 2000 cm<sup>-1</sup>  $\div$  4000 cm<sup>-1</sup> (Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Fac. de Chimie). Spectrele au fost înregistrate pentru a studia evoluția calitativă a grupărilor OH și diferențele între capacitatea de adsorbtie a probelor studiate.

#### II.2.5 Spectroscopia de reflexie difuză

Spectrele de reflexie difuză au fost obținute în domeniul de lungimi de undă 190 nm-1100 nm, cu un spectrofotometru Camspec 501 M prevăzut cu o sferă de reflectantă difuză, acoperită cu BaSO<sub>4</sub> (Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Fac. de Chimie). Din măsurătorile de reflexie difuză se pot obține spectrele de absorbție, folosind funcția Kubelka-Munk. Pentru a obține lărgimea optică a benzii interzise,  $E_g$ , în relația (2.1) am considerat valoarea  $n = \frac{1}{2}$ , o valoare caracteristică tranzițiilor directe premise ce predomină în absorbția optică, conform datelor din literatură [Altalhi 2021]. În acest sens, se reprezintă grafic dependenta  $(Fh\vartheta)^2 = f(h\vartheta)$ , si se extrapolează portiunea liniară a dependenței la valoarea  $(Fh\vartheta)^2 = 0$ , unde  $E = E_g$ .

$$(Fh\vartheta)^{\frac{1}{n}} = A^{\dagger}(h\vartheta - E_g) \tag{2.1}$$

#### II.2.6 Tehnica utilizată în studiul hidrofilicității straturilor subțiri

Studiul hidrofilicității straturilor subțiri obținute s-a făcut prin măsurarea unghiului de contact dintre o picătură de apă deionizată și suprafata de analizat.

Măsurătorile unghiurilor de contact s-au realizat cu un goniometru Data Physics OCA 15EC (Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Fac. de Fizică), cu sistem de achiziție video, unghiul de contact putând fi măsurat în intervalul  $0 \div 180$  grade.

#### II.2.7 Tehnica utilizată în studiul proprietăților fotocatalitice ale straturilor subțiri studiate

Fotodescompunerea celor două tipuri de compusi organici poluanti (rodamina B si albastrul de metilen), a fost studiată prin metoda spectrofotometrică, care prin măsurarea absorbanței la un moment dat, permite determinarea concentrației speciei absorbante la acel moment, știind valorile inițiale ale acestora. Reprezentând grafic dependența  $ln \frac{c}{c_{s}} = f(timp)$ , se poate obține mecanismul fotocatalitic specific pentru fiecare probă analizată, și pentru fiecare soluție, prin fitarea acestor dependențe, utilizând diferite modele pseudocinetice [Luo 2018, Mîță 2023]:

- cinetica de ordin zero:  $C = C_0 - k_0 \cdot t_0$ (2.2) - cinetica de ordin 1/2:

$$C^{1/2} = C_0^{1/2} - \frac{k_{0.5}}{2} \cdot t, \qquad (2.3)$$
  
$$lnC = lnC_0 - k \cdot t, \qquad (2.4)$$

- cinetica de ordin unu: 
$$lnC = lr$$

unde *t* este timpul de reacție, iar  $k_0$ ,  $k_{0.5}$  și *k* reprezintă constantele cinetice aparente pentru fiecare model. Valorile mai ridicate ale acestor constante caracterizează eficiența sporită a activității fotocatalitice a stratului subțire studiat.

În cazul probelor studiate, toate reacțiile urmăresc cinetica de ordinul întâi (coeficienții de corelație ai dependențelor liniare fiind preponderent mai mari decât 0.99):

$$ln\frac{c}{c_0} = -k \cdot t. \tag{2.5}$$

Eficiența degradării catalitice, DE (%) a fost calculată cu relația:

$$DE(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$
 (2.6)

unde  $C_0$  și C sunt concentrațiile soluțiilor inițială și respectiv la momentul t.

În experimentul denumit "iradiere directă", ambele probe (dopată și nedopată) au fost mai întâi iradiate timp de 15 min cu o lampă cu radiație în domeniul vizibil (100 W), situată la distanța 10 cm de suprafața stratului, după care fiecare probă iradiată a fost scufundată timp de 20 min într-o cuvă de cuarț cu soluție de RhB, unde au avut loc reacțiile de fotodescompunere ale RhB. Din cunoștințele noastre, nu a existat încă nicio încercare de a folosi experimentul de "iradiere directă" pentru a studia eficiența fotocatalitică a unui strat subțire.

În experimentul denumit "iradiere indirectă", probele au fost scufundate (cu fața în sus) în 10 mL soluție RhB, la baza cuvelor de cuarț. Pentru fotoactivare, s-a folosit aceeași lampă, situată la aceeași distanța față de suprafața stratului, timp de 20 min.

În ambele experimente, scăderea concentrației de colorant a fost determinată prin măsurarea spectrelor de absorbție cu un spectrofotometru Camspec 501M, la 553 nm (lungimea de undă corespunzătoare absorbției maxime specifice din domeniul vizibil, pentru RhB) (Univ. Alexandru Ioan Cuza din Iași, Fac. de Chimie). În primul caz spectrele de absorbție au fost măsurate la fiecare 5 min, în al doilea caz la fiecare 20 min, până când, în fiecare caz, diferența dintre absorbanțe a devenit mai mică de 1 %.

II.2.8 Tehnica utilizată pentru investigarea conductivității electrice în aer și în prezența vaporilor de apă, pentru straturile subțiri studiate.

Studiul conductivității electrice în aer și în prezența vaporilor de apă a fost efectuat pentru straturile de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu Mg, obținute prin dip coating.

În acest scop, am măsurat rezistențele electrice ale acestor straturi, în funcție de temperatură, pe un interval de aproximativ 130 °C. Am utilizat, pentru măsurarea rezistenței electrice, metoda celor două sonde [*Rusu 1998*]. În scopul măsurării rezistenței electrice în aer și în atmosferă de vapori, am conceput și realizat un dispozitiv nou.

#### CAPITOLUL III REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

#### III.1. Hidrofilicitatea și activitatea fotocatalitică

În această secțiune a tezei, prezentăm studiile asupra activității fotocatalitice și de hidrofilicitate pentru dioxidul de zirconiu sub formă de straturi subțiri, nedopat și dopat cu diferite impurități (ytriu, azot), depus prin pulverizare catodică reactivă în regim magnetron, pe diferite tipuri de substraturi (cuarț, sticlă, siliciu și ITO/sticlă), știut fiind că natura substratului poate influența proprietățile structurale și de suprafață, cu consecințe în performanțele fotocatalitice și de hidrofilicitate. Studiul a fost făcut pe straturile subțiri imediat după depunere, dar și după efectuarea unui tratament termic, realizat în vederea creșterii stabilității acestora. Am studiat fotodescompunerea a două tipuri de compuși organici poluanți: rodamina B (RhB) și albastrul de metilen (MB).

Testele efectuate pentru fotodescompunerea RhB, pe straturile de  $ZrO_2$  depuse pe diferitele tipuri de substraturi (subcap. III.1.3), au arătat că straturile depuse pe ITO/sticlă sunt cele mai performante din punct de vedere fotocatalitic.

# III.1.1 Straturi subțiri de ZrO<sub>2</sub> nedopate si dopate cu azot, netratate termic III.1.1.1 Straturi de ZrO<sub>2</sub> depuse pe siliciu

În acest subcapitol ne referim la hidrofilicitatea și la activitatea de fotodescompunere a RhB, corespunzătoare straturilor subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu azot (frecvența de repetiție 1250 Hz), netratate termic, depuse pe substrat de Si (100). Straturile au fost denumite:  $ZrO_2/Si$  și  $ZrO_2:N/Si$ .

Deoarece  $ZrO_2$  pur este absorbant în UV, am investigat posibilitatea extinderii marginii absorbției fundamentale în domeniul vizibil și am reușit să facem acest lucru prin dopare cu azot. Astfel, după cum se poate observa din Figura 3.1, lărgimea optică a benzii interzise ( $E_g$ ), scade de la 3.80 eV pentru stratul subțire nedopat, la 2.40 eV pentru cel dopat cu azot. Valorile lui  $E_g$  au fost obținute considerând că tranzițiile directe permise predomină în absorbția optică [*Altalhi 2021*]. Partea corespunzătoare absorbției fundamentale din dependențele (Fhv)<sup>2</sup> = f(hv) este bine fitată liniar (coeficienți de corelație: 0.9983 pentru stratul nedopat și 0.9834 pentru cel dopat cu azot). Remarcăm concordanța cu literatura pentru valorile lui  $E_g$ , corespunzătoare stratului de  $ZrO_2$  nedopat (3.2–4.8 eV [*Diaz-Parralejo 2010*]).



**Figura 3.1** Dependențele  $(Fhv)^2 = f(hv)$  pentru  $ZrO_2/Si$  și  $ZrO_2:N/Si$  [Frenți 2023].

Referindu-ne la proprietățile hidrofile, din Figura 3.2 a, se poate observa scăderea cvasimonotonă a unghiului de contact format de picăturile de apă deionizate cu suprafața straturilor investigate. Valorile inițiale mari ale unghiului de contact pentru ambele straturi, sugerează că acestea au suprafețe relativ plane, cu rugozități mici.



**Figura 3.2** Dependența de timp a unghiului de contact dintre apa deionizată și suprafața straturilor ZrO<sub>2</sub>/Si și ZrO<sub>2</sub>:N/Si, a) în timpul iradierii și b)în timpul dezactivării [Frenți 2023].

Se remarcă faptul că straturile subțiri de ZrO<sub>2</sub>:N/Si prezintă proprietăți hidrofile mai bune decât cele nedopate, atingând unghiuri de contact de 14 grade în 200 min de iradiere. Astfel, acestea se apropie de superhidrofilicitate (unghiuri de contact mai mici de 10 grade), în timp ce stratul nedopat atinge valori de saturație ale unghiului de contact de doar 27 grade în aceleași 200 min. Revenirea unghiurilor de contact a fost investigată pentru un interval de 16 zile, prin menținerea straturilor subțiri la întuneric. Din Figura 3.2 b, se poate observa o creștere lentă a unghiurilor, fără ca, în acest interval lung de timp, să fie atinse valorile avute înainte de iradiere. Acest comportament, indică faptul că probele rămân activate pentru perioade lungi de timp, ceea ce este foarte important în aplicațiile de autocurățare.

Studiind fotodegradarea rodaminei B în prezența straturilor depuse pe siliciu în funcție de timpul de iradiere, cu și fără apă oxigenată și calculând constantele cinetice k (care dau eficiența degradării), din pantele dependențelor liniare  $ln(C/C_0) = f(t)$ , unde t este de timpul de iradiere, conform relației:

$$\ln\left(\mathcal{C}/\mathcal{C}_0\right) = -k \cdot t,\tag{3.1}$$

am constatat că valorile constantelor cinetice sunt de  $3.851 \cdot 10^{-6}$  min<sup>-1</sup> pentru dioxidul de zirconiu nedopat, în absența H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, și de aproximativ 100 ori mai mari pentru celelalte sisteme de fotoreacție studiate. Aceste rezultate sugerează că toate sistemele dopate prezintă o activitate fotocatalitică mai intensă pentru degradarea RhB în domeniul vizibil (Figura 3.3).



**Figura 3.3** Dependențele  $ln(C/C_0)$  de timpul de iradiere corespunzătoare straturilor ZrO<sub>2</sub>/Si și ZrO<sub>2</sub>:N/Si în prezența și în absența  $H_2O_2$  [Frenți 2023].

#### III.1.1.2 Straturi de ZrO2 depuse pe ITO/sticlă

În acest subcapitol, ne referim la hidrofilicitatea și la activitatea de fotodescompunere a RhB, corespunzătoare straturilor subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu azot (frecvența de repetiție 1250 Hz), netratate termic, depuse pe substrat de ITO/sticlă. Straturile au fost denumite:  $ZrO_2$  și  $ZrO_2$ :N.

Performanțele fotocatalitice crescute ale straturilor depuse pe ITO/sticlă, comparativ cu cele depuse pe alte tipuri de substraturi, au condus la studiul aprofundat al acestora. Explicația ar putea fi legată nu numai de faptul cunoscut în literatură, că ITO favorizează obținerea de straturi mai rugoase [*Mardare 2000*], dar și de faptul că transferul de sarcini electrice între doi semiconductori cuplați având poziții favorabile ale marginilor benzilor permise, poate conduce la o îmbunătățire a performanței fotocatalitice. În cazul cuplajului ZrO<sub>2</sub> /ITO, electronii pot migra de la ZrO<sub>2</sub> spre substratul de ITO (Figura 3.4) [*Ma 2001, Fujishima 1999*]. Astfel, recombinările electrongol sunt inhibate și golurile pot ajunge la suprafața semiconductorului pentru o eficiență sporită a reacțiilor de oxidare.



Figura 3.4 Posibila separare a electronilor de goluri în sistemul ZrO<sub>2</sub>/ITO, având drept consecință inhibarea recombinărilor.

Din analiza difractogramelor (Figura 3.5), se observă cristalinitatea scăzută a acestor straturi subțiri, dar, pentru stratul nedopat, se poate observa un pic de difracție principal situat la  $2\theta = 28.10$  grade, corespunzător structurii monoclinice, m-ZrO<sub>2</sub>(11-1) (grup spațial P121/c1-fișier JCPDS nr. 98-008-2212). În cazul stratului dopat cu azot, se

observă prezența unui pic de difracție larg, situat în jurul lui  $2\theta = 32.25$  grade, acesta reprezentând picul principal corespunzător structurii cristaline ortorombice, o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(320) (grup spațial Pna21-fișier JCPDS nr. 98-003-5747).



**Figura 3.5** Difractogramele straturilor corespunzătoare straturilor ZrO<sub>2</sub> și ZrO<sub>2</sub>:N [*Mîță 2023*].

Investigațiile AFM (Figura 3.6) au arătat că ambele straturi investigate au rugozități foarte mici. Această constatare, confirmă faptul cunoscut că pulverizarea reactivă duce la obținerea de straturi netede și uniforme [*Mardare 2011*]. Rugozitatea medie scade prin dopare de la 4.3 nm la 0.1 nm (Tabelul 3.1) [*Mîță 2023*].



**Figura 3.6** Imagini AFM tridimensionale ale straturilor ZrO<sub>2</sub> (a) și ZrO<sub>2</sub>:N (b) **Tabel 3.1** Dimensiunea medie a cristalitelor (D) și valorile rugozității medii (R) pentru straturile ZrO<sub>2</sub> și ZrO<sub>2</sub>:N.

Strat subțire	D (nm)	R (nm)
ZrO <sub>2</sub>	7.8	4.3
ZrO <sub>2</sub> :N	3.0	0.1

Performanța fotocatalitică a acestor straturi netratate termic, nedopate și dopate cu azot, a fost testată pentru degradarea RhB în soluție apoasă în absența și în prezența H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pentru cele două situații: "iradiere directă" și "iradiere indirectă".

În cele ce urmează, a fost studiată cinetica reacției în toate cazurile. Din fitările liniare se observă că reacțiile catalitice urmăresc cinetica de ordin întâi. Dependențele cinetice sunt prezentate în Figura 3.7, iar valorile constantelor cinetice și ai coeficienților de corelație liniară  $R^2$  sunt date în Tabelul 3.2.



**Figura 3.7** Dependențele  $ln(C/C_0)$  de timpul de iradiere pentru straturile  $ZrO_2$ și  $ZrO_2:N$ , în prezența și în absența  $H_2O_2$ , prin metoda de iradiere (a) indirectă și (b) directă.

**Tabel 3.2** Parametrii cinetici pentru cinetica de ordinul I pentru degradarea RhB, pe straturile subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu azot, fără (-) și cu (+) adăugare de  $H_2O_2$ , iradiate cu radiație din domeniul vizibil.

Strat subțire	Parametrii cinetici	Metoda de iradiere					
		Indirectă		Directă			
		I	+	_	+	+	
ZrO <sub>2</sub>	k (min <sup>-1</sup> )	1.06·10 <sup>-2</sup>	1.24·10 <sup>-3</sup>	5.52·10 <sup>-3</sup>	1.82·10 <sup>-2</sup>	3.52·10 <sup>-3</sup>	
	<b>R</b> <sup>2</sup>	0.9657	0.9745	0.9944	0.9592	0.9772	
ZrO <sub>2</sub> :N	k (min <sup>-1</sup> )	5.97·10 <sup>-3</sup>	1.96 10-3	1.66 10-2	1.96 10-2	3.70.10-3	
	R <sup>2</sup>	0.9845	0.9703	0.9899	0.9485	0.9405	

Se observă că cele mai mari valori ale constantelor cinetice au fost obținute pentru stratul dopat cu azot. Cu toate acestea, trebuie să remarcăm diferențele dintre valorile constantelor cinetice pentru sistemele ce conțin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pentru metoda "iradierii indirecte", reacțiile fotocatalitice au aproximativ aceeași viteză, cu valori ale lui *k* de  $1.96 \cdot 10^{-3}$  min<sup>-1</sup> (proba nedopată) și  $1.24 \cdot 10^{-3}$  min<sup>-1</sup> (proba dopată cu azot), până la atingerea unei stări de pseudoechilibru. În cazul metodei numite "iradiere directă", au fost identificate două etape cu aceeași cinetică, dar cu valori diferite ale constantelor cinetice pentru degradarea RhB (Figura 3.7 b). Valorile ințiale ale lui *k* (în intervalul de 0–30 min) s-au dovedit a fi de 3 ori mai mari pentru proba nedopată și de 1.2 ori mai mari pentru proba dopată cu azot decât pentru sistemele de reacție corespunzătoare, fără H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Apoi, după o perioadă de tranziție de 5-10 min, rata de degradare a devenit mult mai lentă, cu valori ale constantelor cinetice de  $3.52 \cdot 10^{-3}$  min<sup>-1</sup> (proba nedopată) și  $3.70 \cdot 10^{-3}$  min<sup>-1</sup> (proba dopată cu azot). În concluzie, adăugarea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a acționat ca un inhibitor pentru toate sistemele și nu ca un accelerator al reacțiilor fotocatalitice, așa cum e așa cum era de așteptat.

Este cunoscut faptul că în reacțiile fotocatalitice, speciile reactive de oxigen  $HO^{\cdot}$ ,  $O_2^{-}$  joacă un rol esențial, radicalii hidroxil fiind considerați speciile reactive dominante în reacția de oxidare a substanțelor organice. Astfel, în cazul de față, mecanismul posibil de producere al acestor specii reactive, se bazează pe fotoactivarea catalizatorilor  $ZrO_2$  și  $ZrO_{2-x}N_y$ , pentru a genera perechi electron-gol prin transferul de electroni din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC) [*Houas 2001*]:

$$ZrO_{2} + h\vartheta \to ZrO_{2}^{*} + h^{+} + e^{-}, \qquad (3.2)$$
  
$$ZrO_{2-x}N_{y} + h\vartheta \to ZrO_{2-x}N_{y}^{*} + h^{+} + e^{-}. \qquad (3.3)$$

Apoi, radicalii liberi corespunzători sunt generați prin următoarele reacții:

$$\begin{array}{ll} O_{2(ads)} + e^{-} \to O_{2}^{-}, & (3.4) \\ O_{2}^{-} + H_{2}O \to HO_{2}^{\bullet} + HO^{-}, & (3.5) \\ H_{2}O + h^{+} \to H_{2}O^{+} \to H^{+} + HO^{\bullet}. & (3.6) \end{array}$$

Activitatea fotocatalitică depinde în principal, de capacitatea fotocatalizatorului de a menține separarea perechilor electron-gol fotogenerate. Electronii ajunși la suprafața catalizatorului reacționează cu moleculele de oxigen adsorbite și formează specii oxidante precum  $O_2^-$  și  $HO_2^{\bullet}$  (ecuațiile (3.4) și (3.5)). Defectele rețelei, dar și prezența azotului joacă rol de capcane în care pot fi prinși electronii, micșorând viteza de recombinare între electroni și goluri. Astfel, generarea de radicali hidroxil de către goluri este intensificată (ecuatia (3.6)). În următoarea etapă, speciile reactive vor reactiona cu RhB:

 $RhB + H0^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O + alti produsi.$ (3.7)

În plus, golurile care ajung la suprafață, ar putea oxida direct moleculele de RhB adsorbite:

 $RhB + h^+ \rightarrow RhB^{\bullet+} \rightarrow produși intermediari.$  (3.8)

Fotoactivarea catalizatorilor în aer (metoda "iradierii directe") și nu în soluție apoasă, crește numărul de molecule de oxigen adsorbite și activate (ecuația (3.4)) pe suprafața stratului. Acest proces ar putea fi îmbunătățit în prezența unei umidități mai ridicate (ecuația (3.6)). Toate speciile active de oxigen, dar și golurile, reacționează foarte rapid cu RhB și cu moleculele de apă, la contactul cu soluția poluantă. Numărul mai mare de specii active generate într-un timp mai scurt și posibilitatea de reacție suplimentară a RhB cu excesul de goluri (ecuația (3.8)), ar putea explica viteza de reacție mai mare și randamentele superioare obținute în cazul iradierii directe.

În continuare, am investigat capacitatea de reutilizare a catalizatorilor pentru degradarea fotocatalitică a rodaminei B, în absența  $H_2O_2$ , prin metoda de "iradiere directă". Din Figura 3.8, se observă scăderea ușoară a performanței fotocatalitice optime după fiecare ciclu pentru ambele straturi, nedopat și dopat cu azot. Eficiența maximă de degradare s-a obținut pentru proba dopată cu azot, după 80 min de iradiere, în timp ce pentru proba nedopată, după 160 min. Pentru o comparație mai bună a performanței celor două tipuri de probe, în Figura 3.8 sunt prezentate valorile *DE* înregistrate după 80 min de iradiere. După al patrulea ciclu, eficiența maximă a degradării pentru proba dopată a scăzut sub 80 %, iar pentru cea nedopată a ajuns la aproximativ 22 % [Mttita 2023].



**Figura 3.8** Eficiența fotodegradării rodaminei B în prezența straturilor ZrO<sub>2</sub> și ZrO<sub>2</sub>:N, după 80 min de "iradiere directă" [Mîță 2023].

III.1.2 Straturi de ZrO<sub>2</sub> nedopate și dopate cu diferite concentrații de azot, depuse pe ITO/sticlă, tratate termic.

III.1.2.1 Straturi de ZrO<sub>2</sub> dopate cu azot, depuse la o frecvență de repetiție ridicată.

În acest subcapitol, ne referim la hidrofilicitatea și la activitatea de fotodescompunere a 3 concentrații de RhB și MB, corespunzătoare straturilor subțiri de ZrO<sub>2</sub> nedopate și dopate cu azot (frecvența de repetiție ridicată: 1250 Hz), tratate termic, depuse pe substrat de ITO/sticlă. Straturile subțiri studiate în subcapitolul III.1.1 au fost supuse unui tratament termic, în vederea stabilizării structurii și au fost numite ZrO<sub>2</sub>t și ZrO<sub>2</sub>:Nt. În studiul nostru anterior legat de morfologia acelorași straturi, dar înainte de tratamentul termic, am observat că acestea sunt foarte plane (specific metodei de depunere), iar rugozitatea medie scade prin dopare cu azot, de la 4.3 nm la 0.1 nm [*Mîță 2023*]. Prin tratament termic, rugozitatea medie se dublează în cazul straturilor nedopate (8.3 nm) și crește de nouă ori pentru cele dopate cu azot (0.9 nm) (Figura 3.9) [*Mîță 2024*].





În urma tratamentului termic, substratul ITO/sticlă a suferit o transformare a structurii din amorfă în policristalină; s-a făcut o analiză a dimensiunii critalitelor substratului în funcție de stratul depus pe acesta, după tratamentul termic. Asemănarea structurilor cristaline ale  $Zr_2ON_2$  și ITO conduce la o interacțiune interfacială puternică între cele două straturi.

**Tabel 3.3** Dimensiunea medie a cristalitelor (D) pentru straturile subțiri tratate termic și netratate, precum și pentru substratul ITO tratat termic, înainte și după procesul fotocatalitic[Mîță 2024].

Tipul stratului subțire		Tratat termic/ netratat	Înainte/ după fotocataliză	D (nm)	Referințe	
Substrat	ITO	netratat		amorf	[Mîţă 2023]	
ITO/sticlă	no	tratat termic	-	35.2	[Mîţă 2024]	
	Strat subțire ZrO <sub>2</sub>	netratat	înainte	7.8	[Mîță 2023]	
ZrO <sub>2</sub> t/ITO	Strat subțire		înainte	8.9	[Mîţă 2024]	
	(ZrO <sub>2</sub> t)	tratat tampia	după	8.1		
	ITO	tratat termic	înainte	35.6		
	110		după	35.1		
ZrO2:Nt/ITO	Strat subțire ZrO2:N	netratat	înainte	3.0	[Mîță 2023]	
	Strat subțire		înainte	3.9		
	(ZrO <sub>2</sub> :Nt)	tratat tarmia	după	3.2	[Max 2024]	
	ITO	tratat termic	înainte	34.3	[Miļa 2024]	
	110		după	34.0		

Referitor la spectrele de absorbție optică, se remarcă și pentru aceste probe tratate termic o scădere a lărgimii optice a benzii interzise de la 4.42 eV la 2.15 eV (Figura 3.10), chiar mai importantă decât în cazul straturilor netratate, unde scăderea era de la 4.61 eV pentru stratul nedopat, la 2.54 eV pentru stratul dopat, de dorit pentru o utilizare cât mai eficientă a luminii solare [Miță 2024]. Valoarea mai mică a lui  $E_g$ , obținută prin dopare cu azot este atribuită concentrației mai mari de vacanțe anionice și introducerii de stări electronice în banda interzisă [Din 2023].





Aceste straturi tratate termic, prezintă proprietăți hidrofile mai bune decât înainte de tratamentul termic, cu unghiuri de contact finale de 8 grade pentru stratul ZrO<sub>2</sub>:Nt și 13 grade pentru ZrO<sub>2</sub>t, față de 9 grade si respectiv, 20 grade pentru straturile netratate (Figura 3.11). Viteza de scădere a unghiului de contact este de 0.45 grad/min pentru stratul nedopat și de 0.90 grad/min pentru cel dopat, în primele 40 min de iradiere. Deci, putem afirma din nou, că stratul dopat cu azot are proprietăți hidrofile mai bune decât ZrO<sub>2</sub> nedopat, ajungând la superhidrofilicitate [*Mîţă 2024*].



**Figura 3.11** Dependența de timp a unghiului de contact dintre apa deionizată și suprafața straturilor ZrO<sub>2</sub>t și ZrO<sub>2</sub>:Nt, în timpul iradierii cu UV [Mîță 2024].

În continuare, am studiat fotodegradarea a trei soluții de RhB cu concentrații de:  $1mg/L(S_1)$ ,  $3mg/L(S_3)$  și  $5mg/L(S_5)$  (Figura 3.12).



**Figura 3.12** (a) Eficiența fotodegradării și (b) diagramele cinetice la degradarea RhB, pentru straturile ZrO<sub>2</sub>t și ZrO<sub>2</sub>:Nt, iradiate cu UV [Mîță 2024].

După cum era de așteptat, timpul de degradare crește proporțional cu concentrația soluției (Figura 3.12 a): aproximativ 140 min pentru S<sub>1</sub>, 200 min pentru S<sub>3</sub> și 320 min pentru S<sub>5</sub>, în timp ce valorile eficienței de degradare scad în aceeași ordine pentru pentru ambele straturi (Tabelul 3.4). Această evoluție, este o consecință directă a numărului de specii reactive de oxigen generate, precum și a numărului de molecule de colorant activate pe suprafața fotocatalizatorului. Creșterea concentrației RhB și a timpului de reacție va determina o intensificare a ratei de consum a speciilor de oxigen generate de activarea dioxigenului adsorbit, astfel încât, mecanismul de fotodegradare va depinde predominant de  $HO^{\bullet}$  generat din H<sub>2</sub>O și HO<sup>-</sup> [*Mîță 2024*].

Se poate observa că toate sistemele de reacție urmează cinetica de ordinul întâi. Constantele cinetice ale fotodegradării RhB au fost determinate din fitările liniare (Figura 3.12 b). Valorile obținute și coeficienții de corelație ai dependențelor liniare sunt date în Tabelul 3.4.

**Tabel 3.4** *Parametrii cinetici ai cineticii de ordinul întâi și eficiența degradării, calculate la 160 min, pentru toate soluțiile RhB [Mîță 2024].* 

Sn,	ZrO <sub>2</sub> t			ZrO <sub>2</sub> :Nt		
RhB (mg/L)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	DE (%)	k (min <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	DE (%)
1.0	2.094 10-2	0.9833	99.99	2.242·10 <sup>-2</sup>	0.9810	99.99
3.0	1.574.10-2	0.9956	92.96	1.606 10-2	0.9972	93.81
5.0	0.684 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.9972	65.56	0.823 10-2	0.9955	71.01

În scopul explicării mecanismului fotocatalitic al straturilor subțiri studiate, am utilizat valorile obținute pentru lărgimea optică a benzii interzise, pentru a calcula marginile benzii de valență  $(E_{BV})$  și ale benzii de conducție  $(E_{BC})$ , pentru cei doi semiconductori. Aceste valori sunt necesare pentru a determina pozitiile relative ale acestor niveluri, în raport cu nivelurile potentialului redox pentru moleculele adsorbite si pentru a determina probabilitatea si ratele de transfer ale purtătorilor de sarcină din straturile studiate. În acest scop, a fost aplicată definiția electronegativității Mulliken a atomului [Zhang 2014], iar valorile calculate pentru  $E_{BC}$  și  $E_{BV}$ , sunt:  $E_{BV}$ (ZrO<sub>2</sub>t) = 3.62  $eV, E_{BC}(ZrO_2t) = -0.80 eV, E_{BV}(ZrO_2:Nt) = 2.39 eV, si E_{BC}(ZrO_2:Nt) = 0.24 eV / Mîtă$ 2024]. Potențialul redox al  $O_2/O_2^-$  (- 0.33 eV, NHE) este mai pozitiv decât  $E_{BC}$  pentru  $ZrO_2t$ , dar mai negativ decât  $E_{BC}$  pentru  $ZrO_2$ :Nt, în timp ce potențialul redox al HO<sup>-</sup>/HO<sup>•</sup> (1.89 eV, NHE) și H<sub>2</sub>O/ HO• (+2.27 eV) [He 2019] este mai negativ decât  $E_{BV}$  pentru ambele straturi (Figura 3.13). Este clar că radicalii HO<sup>•</sup> generati în soluție prin oxidarea H<sub>2</sub>O sau HO<sup>-</sup> vor domina procesul de degradare. Marginea superioară a benzii de valentă a ITO (2.42 eV) si marginea inferioară a benzii de conductie (- 0.78 eV) sunt prezentate în Figura 3.13.



**Figura 3.13** Posibilul transfer de sarcină între straturile investigate și moleculele donoare/acceptoare (stânga) și între straturile investigate și substratul ITO (dreapta) pentru a) ZrO<sub>2</sub>:Nt și b) ZrO<sub>2</sub>t [Mîță 2024].

Referitor la pozițiile marginilor benzilor de energie pentru ITO în comparație cu cele ale celor două straturi depuse pe acesta, putem presupune că, în timpul iradierii, la interfața strat/ITO, sunt favorizate tranzițiile electronilor din BC a ZrO<sub>2</sub>t în BC a ITO, și tranzițiile golurilor din BV a ZrO<sub>2</sub>:Nt spre BV a ITO. Separarea electronilor de goluri reduce viteza de recombinare a acestora, favorizând viteza procesului fotocatalitic. În cazul stratului nedopat, o parte a electronilor excitați nu ajung în banda de conducție, fiind prinși în vacanțele de oxigen. Dintre electronii care reușesc să ajungă în banda de conducție, o parte pot fi transferați de-a lungul benzii către banda de conducție a substratului ITO (Figura 3.13). Astfel, golurile rămân libere să participe la reacțiile de oxidare a rodaminei B, sau să reacționeze cu moleculele de apă adsorbite, având un rol important în performanțele fotocatalitice ale stratului subțire [*Mîță 2024*]. Electronii rămași în stratul nedopat de ZrO<sub>2</sub> pot\_participa la reducerea oxigenului adsorbit, generând în final, specii oxidante care ar putea descompune și moleculele organice [*Liang 2020*].

Pentru a studia stabilitatea, capacitatea de reutilizare și performanța straturilor, am investigat performanța fotodegradării ambilor fotocatalizatori pe parcursul a cinci cicluri consecutive pentru soluția RhB de 3 mg/L (Figura 3.14). Remarcăm că eficiența degradării și stabilitatea cresc prin dopare. Eficiența degradării stratului tratat termic dopat cu azot, este mai mare de 90 % și rămâne astfel, chiar și în al cincilea ciclu, diferența fiind în limita erorilor experimentale.



**Figura 3.14** Eficiența degradării soluției RhB 3 mg/L pe straturile ZrO<sub>2</sub>t și ZrO<sub>2</sub>:Nt, după 160 min de iradiere [Mîță 2024].

În continuare prezentăm activitatea de fotodescompunere a MB de către straturile  $ZrO_2t$  și  $ZrO_2$ :Nt. Se poate observa că toate sistemele de reacție urmează cinetica de ordinul întâi, constantele cinetice fiind determinate din fitările liniare (Figura 3.15) cu coeficienții de corelație  $R^2$  (Tabelul 3.5).



**Figura 3.15** *Diagramele cinetice la degradarea MB, pentru straturile ZrO<sub>2</sub>t și ZrO<sub>2</sub>:Nt, sub acțiunea radiației UV.* 

**Tabel 3.5** *Parametrii cinetici ai cineticii de ordinul întâi și eficiența degradării MB, calculată la 50 min, pentru toate soluțiile MB.* 

S <sub>n</sub> ,		ZrO <sub>2</sub> t		ZrO <sub>2</sub> :Nt		
MB (mg/L)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	DE (%)	k (min <sup>-1</sup> )	<b>R</b> <sup>2</sup>	DE (%)
1.0	1.685 <sup>.</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.9977	60.53	16.658 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.9949	99.98
3.0	1.452 10-2	0.9972	51.54	7.943 · 10 <sup>-2</sup>	0.9953	98.68
5.0	0.886 <sup>-10-2</sup>	0.9990	33.96	5.866 <sup>-10-2</sup>	0.9988	94.66

# III.1.2.2. Straturi de ZrO<sub>2</sub> dopate cu azot depuse la o frecvență de repetiție scăzută

În acest subcapitol, ne referim la hidrofilicitatea și la activitatea de fotodescompunere a RhB și MB corespunzătoare stratului de  $ZrO_2$  dopat cu azot (frecvența de repetiție scăzută: 900Hz), tratat termic, depus pe substrat de ITO/sticlă. Stratul a fost denumit ZrO<sub>2</sub>:N't.

Prin introducerea unui procentaj mic de azot și tratatea termică a stratului în atmosferă de azot, a fost posibilă stabilizarea structurii la fazele tetragonală și ortorombică ale ZrO<sub>2</sub>. Prezența oxinitrurii de zirconiu este posibilă, fiind pusă în evidență prin XPS (Figura 3.16). Pentru concentrația azotului la suprafața stratului, analiza XPS oferă în acest caz o valoare cu 2 % mai scăzută decât pentru straturile depuse la o frecvență de repetiție mai mare. Spectrul de înaltă rezoluție N 1s al ZrO<sub>2</sub>:N't poate fi descompus în trei componente centrate la 396.06 eV, 396.64 eV, 532.56 eV (Figura 3.16 c).





**Figura 3.16** Spectre XPS de înaltă rezoluție pentru Zr 3d (a), O 1s (b) și N 1s (c) ale straturilor subțiri dopate cu azot.

Aceste energii de legătură au fost atribuite legăturilor Zr-N cu o contribuție de 67.75 %, N-Zr-O cu o contribuție de 20.14 % și respectiv grupelor N-Zr-OH, cu un grad de participare de 12.11 %. Comparând aceste valori cu cele ale probei ZrO<sub>2</sub>:Nt, observăm că toate valorile sunt mai mici, ceea ce denotă o conservare a stării de oxidare minime a atomilor de azot (-3) (aproximativ 62 % față de aproximativ 30 % la ZrO<sub>2</sub>:Nt). Contribuția procentuală a grupărilor N-Zr-OH, confirmă indirect concentrația mai mare a vacanțelor de oxigen față de a probei mai puternic dopate ZrO<sub>2</sub>:Nt.

Diferențele mici dintre eficiențele de degradare pentru straturile cu conținut diferit de azot, sunt reflectate în valorile constantelor cinetice ale fotodegradării RhB determinate din fitările liniare (Figura 3.17 și Tabelul 3.6).



**Figura 3.17** *Diagramele cinetice la degradarea RhB, pentru straturile ZrO*<sub>2</sub>:*Nt și ZrO*<sub>2</sub>:*N't, sub acțiunea radiației UV.* 

**Tabel 3.6** Parametrii cinetici ai cineticii de ordinul întâi și eficiența degradării, calculate la 160 min pentru toate soluțiile RhB, pentru straturile ZrO<sub>2</sub>:Nt și ZrO<sub>2</sub>:N't iradiate cu UV.

Sn,		ZrO <sub>2</sub> :Nt		ZrO <sub>2</sub> :N't		
RhB (mg/L)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	DE (%)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	DE (%)
1.0	2.242 10-2	0.9810	99.99	2.549 10-2	0.9816	99.99
3.0	1.606.10-2	0.9972	93.81	1.581 10 <sup>-2</sup>	0.9948	94.56
5.0	0.823 · 10 <sup>-2</sup>	0.9955	71.01	0.852 10-2	0.9972	70.22

Pentru a studia stabilitatea și performanța fotocatalitică a stratului subțire  $ZrO_2:N't$ , am investigat comportamentul fotocatalizatorului pe parcursul a patru cicluri consecutive, pentru soluția RhB (3 mg/L) (Figura 3.18).



**Figura 3.18** Eficiența degradării soluției RhB (3 mg/L) pe straturile ZrO<sub>2</sub>:Nt și ZrO<sub>2</sub>:N't, după 160 min de iradiere.

Valorile foarte apropiate ale randamentelor din primul ciclu fotocatalitic, pentru ambele probe dopate și pentru toate concentrațiile de RhB, pot fi explicate prin contrabalansarea efectelor induse de vacanțele de oxigen (în concentrație mai mare pentru  $ZrO_2:N't$ ) și de cuplajul semiconductorilor  $ZrO_2$  și ITO (prezent în  $ZrO_2:Nt$ ).

Spre deosebire de sistemele fotocatalitice cu RhB, cele cu MB prezintă randamente și viteze de reacție mai mari (Tabel 3.7, Figura 3.19), datorită sinergiei dintre caracterul reducător al sulfului din heterociclul MB și proprietăților individuale ale fotocatalizatorilor precizate mai sus. Aceste proprietăți explică de ce stratul subțire cu un conținut mai mic de azot (ZrO<sub>2</sub>:N't), prezintă o eficiență de degradare mai mare pentru toate concentrațiile de MB studiate.



**Figura 3.19** *Diagramele cinetice la degradarea MB, pentru straturile ZrO*<sub>2</sub>:*Nt şi ZrO*<sub>2</sub>:*N't, iradiate cu UV.* 

**Tabel 3.7** *Parametrii cinetici ai cineticii de ordinul întâi și eficiența degradării MB, calculate la 50 min, pentru toate soluțiile MB, pe ZrO*<sub>2</sub>:*Nt și ZrO*<sub>2</sub>:*N't.* 

Sn		ZrO2:Nt			ZrO <sub>2</sub> :N't		
(MB) (mg/L)	k (min <sup>-1</sup> )	<b>R</b> <sup>2</sup>	DE (%)	k (min <sup>-1</sup> )	<b>R</b> <sup>2</sup>	DE (%)	
1.0	16.658·10 <sup>-2</sup>	0.9949	99.98	19.928 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.9988	99.99	
3.0	7.943·10 <sup>-2</sup>	0.9953	98.68	10.031 10-2	0.9838	99.56	
5.0	5.866 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.9988	94.66	6.276 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.9958	95.11	

În Figura 3.20 se poate urmări performanța fotocatalitică a straturilor subțiri  $ZrO_2:Nt$  și  $ZrO_2:N't$ , pentru degradarea MB, pe parcursul celor patru cicluri consecutive. Din Figura 3.20, se observă că eficiența degradării este aproximativ aceeași, pentru ambele probe  $ZrO_2:Nt$  și  $ZrO_2:N't$ , ușor mai crescută în cazul probei  $ZrO_2:N't$  în ciclurile 1 și 2, apoi ea scade ușor.



**Figura 3.20** *Eficiența degradării soluției de MB (3 mg/L), pe straturile ZrO*<sub>2</sub>:*Nt și ZrO*<sub>2</sub>:*N't, după 40 min de iradiere cu radiație UV.* 

Scăderea stabilității stratului ZrO<sub>2</sub>:N't, mai evidentă pentru cazul descompunerii RhB, a fost dictată în principal de scăderea cu 4.75 % a conținutului nitrurii (o fază mai stabilă).

# III.1.3 Straturi subțiri de ZrO<sub>2</sub> nedopate și dopate cu azot, depuse pe diferite substraturi, netratate termic

După cum am menționat în partea introductivă a acestui capitol, am obținut prin HiPIMS straturi subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu azot, pe substraturi de cuarț, sticlă, siliciu și ITO/sticlă, pentru a le studia performanțele fotocatalitice în funcție de natura substratului. Testele pentru degradarea rodaminei B, efectuate inițial pe aceste substraturi, au condus la randamente fotocatalitice sporite pentru straturile dopate cu azot indiferent de substrat (Figura 3.21). Se observă randamentele mult mai mari ale straturilor dopate cu azot, depuse pe ITO, motiv care ne-a determinat să ne concentrăm direcția de cercetare asupra acestora, așa cum am arătat în subcapitolele anterioare.



Figura 3.21 Eficiența degradării soluției RhB pentru straturi subțiri netratate termic, nedopate și dopate cu azot (frecvența de repetiție 1250 Hz), depuse pe diferite substraturi.

III.1.4. Straturi subțiri de ZrO<sub>2</sub> nedopate si dopate cu ytriu, tratate termic În acest subcapitol, ne referim la hidrofilicitatea și activitatea de fotodescompunere a RhB și MB, corespunzătoare straturilor subțiri de ZrO<sub>2</sub> nedopate și dopate cu ytriu, tratate termic, depuse pe substraturi de ITO/sticlă. Straturile au fost denumite Y0/ITO, Y3/ITO, Y5/ITO, în funcție de numărul de discuri plasate pe ținta de Zr.

Din Figura 3.22, se observă că prin doparea cu Y, se stabilizează faza tetragonală, fază care are aceleași maxime de difracție ca și ITO (maximele principale:  $2\theta = 30.69$ ; 35.53; 51.12; 60.65 grade), cu o ușoară deplasare a maximelor spre unghiuri mai mici, corespunzătoare fazei tetragonale a ZrO<sub>2</sub> dopat cu Y (t-ZrO<sub>2</sub> dopat cu Y – fișier JCPDS nr. 98-005-9166). În cazul probei cu un conținut mai mic de Y (Y3/ITO), se observă două maxime suplimentare, corespunzătoare unghiurilor  $2\theta$ =31.88 grade și respectiv 34.38 grade, care pot să corespundă unei faze ortorombice, o-ZrO<sub>2</sub> (Grup spațial Pnma, fișier JCPDS nr. 98-003-8847). Dimensiunea medie a cristalitelor, calculată din primul pic al fazei ortorombice, o-ZrO<sub>2</sub>, este de 36.25 nm, de aproximativ 6 ori mai mare decât cea corespunzătoare fazei monoclinice.



**Figura 3.22** *Difractogramele probelor nedopată și dopate cu Y (*Y0/ITO, Y3/ITO, Y5/ITO).

Măsurătorile de hidrofilicitate, efectuate pentru straturile analizate. demonstrează proprietăți de umectabilitate îmbunătățite prin doparea cu vtriu (Figura 3.23 a). Desi dependentele unghiului de contact de timpul de iradiere sunt asemănătoare, putem afirma că straturile dopate cu vtriu posedă proprietăti hidrofile superioare. Astfel, în primele 60 min de iradiere, viteza de scădere a unghiului de contact pentru probele dopate este de 0.97 grade/min pentru Y3/ITO, respectiv 1.10 grade/min pentru Y5/ITO, față de 0.84 grade/min pentru proba nedopată. Urmează o scădere lentă a unghiurilor de contact, astfel încât, după 200 min, probele dopate devin superhidrofile, atingând valori pentru unghiul de contact de 9 grade [Fujishima 2001], în timp ce unghiul de contact corespunzător stratului nedopat atinge valori de saturatie de doar 20 grade. În etapa următoare, am investigat durata revenirii la valorile unghiului de contact avute înainte de iradiere, prin menținerea straturilor subțiri la întuneric. Evaluarea a fost făcută timp de 20 zile, timp în care unghiurile de contact au reușit să atingă valorile avute înainte de iradiere. Din Figura 3.23 b, se observă că, dacă la început (primele 7-8 zile), viteza de dezactivare este mai mare (5.1 grade/min pentru Y5/ITO, respectiv 5.32 grade/min pentru Y3/ITO si 6.44 grade/min pentru proba nedopată), în următoarele zile, are loc o revenire lentă a unghiurilor de contact spre valorile avute initial (1.00 grade/min pe prima portiune, respectiv 6.60 grade/min pe a doua portiune pentru Y5/ITO, respectiv 0.57 grade/min pentru Y3/ITO și 1.07 grade/min pentru proba nedopată).



**Figura 3.23** Dependența de timp a unghiului de contact dintre apa deionizată și suprafața straturilor Y0/ITO, Y3/ITO, Y5/ITO, tratate termic, a) în timpul iradierii cu UV, respectiv b) în timpul dezactivării

Comparativ cu straturile dopate cu azot, tratate termic, pentru care timpul de recuperare a unghiurilor inițiale de contact este mai mic de 10 zile, în cazul  $ZrO_2$  dopat cu ytriu timpul de revenire se dublează, ceea ce le recomandă în aplicații de autocurățare.

Am studiat fotodegradarea a trei soluții RhB și trei de MB, cu concentrații de: 1mg/L (S<sub>1</sub>), 3mg/L (S<sub>3</sub>) și 5mg/L (S<sub>5</sub>), făcând o comparație între fotocatalizatorii Y0/ITO, Y3/ITO și Y5/ITO (Figura 3.24). La concentrații mai mici ale soluției (S<sub>1</sub>), stratul subțire Y5/ITO atinge o eficiență a degradării MB, de 92.57 %, în aproximativ 20 min, față de proba nedopată Y0/ITO, care atinge echilibrul cu 30 min mai târziu (sistemul este mai lent). Proba Y3/ITO atinge în aceste 20 min o eficiență a degradării chiar mai mare, de 94.81 %, dovedind și în acest caz superioritatea fotocatalitică.

Comparația constantelor cinetice calculate pentru soluții de RhB și MB cu aceleași concentrații, pentru toate probele tratate termic (nedopate și dopate cu azot și nedopate și dopate cu ytriu) realizată în Tabelul 3.8, scoate în evidență viteze de reacție mai mari pentru pentru tot setul de probe nedopată și dopate cu Y și pentru toate soluțiile, ceea ce arată ca aceste straturi sunt mai stabile chimic și structural. În cazul degradării MB, vitezele de reacție pentru probele dopate sunt net superioare, pentru aceeași probă și pentru aceeași soluție față de degradarea RhB.



**Figura 3.24** *Eficiența degradării soluțiilor de RhB și de MB (3 mg/L) pe straturile investigate, după 20 min de iradiere cu radiație UV.* 

Stratul	k (min <sup>-1</sup> ) / RhB				k (min <sup>-1</sup> ) / MB	
subțire		$S_n (mg/L)$ $S_n (mg/L)$				
	1	3	5	1	3	5
ZrO <sub>2</sub> t	2.094 · 10 <sup>-2</sup>	1.574 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.684 · 10 <sup>-2</sup>	1.685 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	1.452 · 10 <sup>-2</sup>	0.886 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>
$ZrO_2 : N t$	2.242·10 <sup>-2</sup>	1.606 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	0.823·10 <sup>-2</sup>	16.658 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	7.943·10 <sup>-2</sup>	5.866 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>
$ZrO_2: N't$	2.549·10 <sup>-2</sup>	1.581 · 10 <sup>-2</sup>	0.852·10 <sup>-2</sup>	19.928 <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>	10.031 <sup>-10<sup>-2</sup></sup>	6.276 <sup>-10<sup>-2</sup></sup>
Y0/ITO	8.488·10 <sup>-2</sup>	3.369·10 <sup>-2</sup>	2.162·10 <sup>-2</sup>	6.586·10 <sup>-2</sup>	5.065·10 <sup>-2</sup>	3.084·10 <sup>-2</sup>
Y3/ITO	10.354.10-2	5.009·10 <sup>-2</sup>	3.571.10-2	15.304·10 <sup>-2</sup>	10.278·10 <sup>-2</sup>	5.075·10 <sup>-2</sup>
Y5/ITO	9.387·10 <sup>-2</sup>	4.123·10 <sup>-2</sup>	2.919·10 <sup>-2</sup>	13.389·10 <sup>-2</sup>	8.873·10 <sup>-2</sup>	2.915·10 <sup>-2</sup>

**Tabel 3.8** *Valorile constantelor cinetice calculate pentru toate soluțiile de RhB și MB, pentru probele nedopate și dopate cu azot, respectiv ytriu.* 

#### III.2. Senzori de umiditate pe bază de ZrO2

În acest subcapitol, prezentăm rezultatele obținute prin studiul conductivității electrice în aer și în prezența vaporilor de apă, pentru straturile de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu Mg, obținute prin dip coating, și notate M0, M1, M2, M3, corespunzător conținutului de magneziu în procente molare de 0 %, 1 %, 2 %, 3%.

Pentru a investiga mecanismul de conducție electrică în straturile subțiri de  $ZrO_2$ dopate cu Mg, am măsurat rezistența electrică a acestora în funcție de temperatură [*Mardare 2024*] și am reprezentat grafic dependența conductivității electrice ( $\sigma$ ) de temperatură (Figura 3.25). Se poate observa comportamentul tipic semiconductor ( $d\sigma/dT>0$ ) al straturilor studiate, precum și scăderea conductivității  $ZrO_2$  cu creșterea concentrației de Mg.



**Figura 3.25** Dependența de temperatură a conductivității electrice pentru probele investigate, reprezentată grafic ca  $ln(\sigma)$  funcție de 1000/T. Dependența dintre factorul preexponențial ( $\sigma_0$ ) și energia de activare ( $E_a$ ) este prezentată în interior [Mardare 2024].

În continuare, prezentăm comportamentul straturilor subțiri investigate în prezența vaporilor de apă, metoda fiind descrisă în Cap. II. Dependența rezistenței electrice în funcție de valorile descrescătoare ale umidității este dată în Figura 3.26. Au fost obținute următoarele valori ale sensibilităților la umiditate: 0.27, 0.93, 0.87 și respectiv 0.37 pentru M0, M1, M2 și respectiv M3 (Figura 3.27).



**Figura 3.26** Variația rezistenței electrice a probelor studiate în funcție de umiditate.

Se observă o creștere a sensibilității la umiditate de 3.44 ori, prin dopare cu 1% Mg, după care sensibilitatea începe să scadă cu creșterea cantității dopantului, atingând valori de 0.87 și 0.37, pentru straturile M2, și respectiv M3, în acest ultim caz, sensibilitatea apropiindu-se de cea a probei M0 (0.27), adică redevine practic insensibilă la umiditate. Acest comportament ar putea fi atribuit unor factori multipli, cum ar fi: mărimea cristalitelor, mărimea ariei suprafeței active, aria granițelor intergranulare, prezența nanoporilor cu diferite dimensiuni *[Benchirouf 2016]* și necesită investigații suplimentare.



Figura 3.27 Variația sensibilității la umiditate a probelor studiate, în funcție de procentele molare de magneziu.

#### CONCLUZII GENERALE

> Am investigat proprietățile fotocatalitice și de hidrofilicitate ale  $ZrO_2$  sub formă de straturi subțiri, cu nete avantaje față de studiul nanopulberilor-predominant în literatură.

Am studiat fotodescompunerea a două tipuri de coloranți RhB și de MB (pentru 3 concentrații), pe straturi subțiri de ZrO<sub>2</sub> nedopate și dopate cu N și Y în diferite procentaje.
 Testele fotocatalitice inițiale, efectuate pe straturi depuse pe diferite substraturi (cuarț, sticlă, Si și ITO/sticlă), au evidențiat performanța fotocatalitică superioară a celor depuse pe ITO/sticlă, ceea ce a determinat concentrarea direcției de cercetare asupra acestora, o analiză fiind făcută și pentru straturile mai puțin performanțe, depuse pe Si.

➢ Pornind de la explicația generală, legată de posibilitatea transferului de sarcini electrice (electroni/goluri) între doi semiconductori cuplați având poziții favorabile ale marginilor benzilor permise, ceea ce ar putea reduce recombinarea aestora îmbunătățind performanța fotocatalitică, am investigat rolul substratului de ITO în separarea purtătorilor de sarcină fotogenerați, pe baza valorilor calculate pentru marginea superioară a benzii de valență și marginea inferioară a benzii de conducție, atât pentru substratul de ITO, cât și pentru straturile depuse pe acesta, în timp ce, în majoritatea lucrărilor, discuțiile se bazează pe date generale (pentru ITO), din literatură.

Straturile de  $ZrO_2$  nedopate prezintă o structură monoclinică, atât în cazul probelor netratate, cât și al celor tratate termic, iar prin dopare cu azot (frecvența de repetiție 1250 Hz), se obține structura ortorombică a  $Zr_3N_4$ , cu posibila prezență a oxinitrurii de zirconiu pentru straturile tratate termic.

> Am obținut stabilizarea dorită a structurii  $ZrO_2$  la faza tetragonală pentru stratul  $ZrO_2$ :N't, dar și pentru straturile dopate cu ytriu, ceea ce ar putea explica performanțele fotocatalitice mai bune ale acestor probe, datorită concentrației mai mari a vacanțelor de oxigen și defectelor de rețea induse de acestă fază structurală. A fost pusă în evidență și faza ortorombică a  $ZrO_2$ , atât în stratul  $ZrO_2$ :N't și în cel cu procentaj mai mic de ytriu.

Dimensiunea medie a cristalitelor a scăzut prin doparea atât cu azot, cât și cu ytriu, diferențele observate fiind avantajoase în performanțele fotocatalitice investigate.

> Scopul dopării cu azot a fost atins, și anume deplasarea marginii absorbției fundamentale a  $ZrO_2$  spre domeniul vizibil, straturile devenind absorbante în acest domeniu, condiție esențială pentru o fotocataliză eficientă.

Prin dopare cu ytriu, lărgimea optică a benzii interzise a ZrO<sub>2</sub> suferă o ușoară creștere, confirmând astfel datele din literatură.

Din perspectiva proprietăților de hidrofilicitate, spre deosebire de straturile nedopate, straturile subțiri dopate, atât cu azot, cât și cu ytriu, devin superhidrofile, cu o remarcă specială pentru stratul ZrO<sub>2</sub>:Nt, pentru care timpul de atingere a saturației fotocativării este practic înjumătățit.

Comparativ cu straturile dopate cu azot, tratate termic, pentru care timpul de recuperare a unghiurilor inițiale de contact este mai mic de 10 zile, în cazul ZrO<sub>2</sub> dopat cu ytriu timpul de revenire se dublează, ceea ce le recomandă în aplicații de autocurățare.
 Rezultatele legate de dezactivarea extrem de lentă a probelor netratate termic, în condiții de întuneric, a dat naștere ideii de a investiga activitatea lor fotocatalitică printr-o altă metodă decât cea uzuală. Am propus astfel o metodă nouă, numită "iradiere directă", deoarece ea constă în iradierea directă a straturilor, care abia apoi sunt

scufundate în soluție pentru a realiza fotodescompunerea RhB. Activitatea fotocatalitică de descompunere a RhB, este mai intensă pentru ZrO<sub>2</sub>:N, în ambele tipuri de experimente ("iradiere directă" și "iradiere indirectă"), performanța fotocatalitică fiind mai mare în cazul "iradierii directe".

> Am observat că prezența apei oxigenate reduce activitatea fotocatalitică a tuturor sistemelor ce conțin straturile netratate termic, în contradicție cu faptul bine cunoscut că ea este utilizată pentru a accelera reacțiile fotocatalitice, însă acest comportament este benefic pentru mediu, dacă fotocataliza este utilizată pentru descompunerea coloranților din apele uzate.

Investigarea rolului substratului ITO/sticlă în separarea purtătorilor de sarcină fotogenerați, a scos în evidență rolul pozitiv al acestuia în cazul stratului ZrO<sub>2</sub>:Nt, față de cazul stratului ZrO<sub>2</sub>:N't.

> Prin tratament termic, toate straturile de  $ZrO_2$  studiate devin deosebit de stabile, cu o activitate fotocatalitică ridicată. Stabilitatea este mai ridicată pentru stratul  $ZrO_2$ :Nt, fiind dictată în principal de conținutul de nitrură mai ridicat cu 4.75 %.

> Valorile apropiate ale eficienței de degradare din primul ciclu fotocatalitic, pentru ambele probe dopate cu azot, pentru toate concentrațiile de RhB, ar putea fi explicate de contrabalansarea efectelor determinate pe de-o parte de vacanțele de oxigen (în concentrație mai mare pentru  $ZrO_2:N't$ , fiind induse de faza tetragonală) și, pe de altă parte, de cuplajul semiconductorilor  $ZrO_2$  și ITO (prezent în  $ZrO_2:Nt$ ).

Sunt confirmate proprietățile fotocatalitice îmbunătățite ale straturilor dopate cu azot față de cele nedopate, pentru fotodescompunerea ambelor tipuri de coloranți.

Am demonstrat că stratul dopat cu o concentrație mai mică de azot are o performanță fotocatalitică mai bună, în ciuda stabilității sale mai mici. Este posibil ca eliminarea contribuției ITO, prin utilizarea altor substraturi, să conducă la o activitate și mai bună.

Activitatea de fotodescompunere a MB este superioară celei de fotodescompunere a RhB, pentru toate probele studiate.

Activitatea fotocatalitică a straturilor subțiri dopate cu ytriu este superioară atât stratului nedopat, cât și straturilor dopate cu azot, probabil datorită prezenței fazei tetragonale, atingându-se eficiențe de degradare de 100 %, după 40 min de iradiere (pentru 1mg/L RhB) pentru ambele probe dopate, în timp ce în cazul degradării 1 mg/L MB sunt atinse valori de peste 93 % în doar 20 min de iradiere. Proba cu conținut mai mic de ytriu prezintă o eficiență de degradare îmbunătățită, atât pentru RhB cât și pentru MB, fiind și cea mai stabilă.

> Investigarea conductivității electrice a unor straturi subțiri de  $ZrO_2$  nedopate și dopate cu concentrații diferite de magneziu, în vederea utilizării lor ca senzori de umiditate, reprezintă o direcție de cercetare aflată la început în această lucrare. În acest scop, am conceput și realizat un dispozitiv experimental pentru investigarea rezistenței electrice a straturilor subțiri în aer și în atmosferă de vapori.

➢ Am elucidat mecanismul de conducție electrică pentru probele investigate demonstrând, pentru prima dată în literatură (după cunoștințele noastre) că, conductivitatea electrică a straturilor subțiri de dioxid de zirconiu dopate cu Mg, se supune regulii Meyer-Neldel, explicată pentru probele studiate, pe baza modelului saltului micilor polaroni, în regim nonadiabatic. > Am arătat că, în timp ce stratul de  $ZrO_2$  nedopat este practic insensibil la umiditate, există o concentrație optimă de Mg (1 % procent molar), pentru care sensibilitatea este maximă.

#### ELEMENTE DE ORIGINALITATE

 $\succ$  Scopul dopării cu azot a fost atins, și anume deplasarea marginii absorbției fundamentale a ZrO<sub>2</sub> spre domeniul vizibil, straturile devenind absorbante în acest domeniu, condiție esențială pentru o fotocataliză eficientă.

Prin doparea cu azot în concentrație mai mică, dar și prin doparea cu ytriu în ambele concentrații studiate, s-a reușit atingerea unui alt obiectiv, și anume stabilizarea fazei tetragonale, benefică pentru o fotocataliză performantă.

> Studiul proprietăților fotocatalitice ale dioxidului de zirconiu a fost efectuat pe materialul sub formă de strat subțire, mai puțin cercetat în literatură, unde predomină investigațiile asupra nanopulberilor ce prezintă dezavantaje pentru mediu. În plus, studiul hidrofilicității suprafeței stratului oferă o estimare mai rapidă a performanței sale fotocatalitice.

> Am propus o metodă nouă, numită "iradiere directă", pentru studiul eficienței fotocatalitice a unui strat subțire, bazându-ne pe dezactivarea extrem de lentă a probelor în condiții de întuneric, observată din studiul hidrofilicității suprafeței stratului.

> Am constatat că, prezența apei oxigenate, recunoscută în literatură ca fiind un accelerator al reacțiilor fotocatalitice, conduce (pentru probele studiate) la inhibarea acestora, ceea ce este de fapt benefic pentru mediul ambiant, dacă fotocataliza este utilizată pentru descompunerea coloranților din apele uzate.

> Am explicat rolul substratului ITO/sticlă în prevenirea recombinării electronilor și golurilor, prin separarea purtătorilor de sarcină care ar putea avea loc la cuplarea a doi semiconductori cu margini adecvate ale benzilor de valență și de conducție, justificând astfel randamentele fotocatalitice mult mai mari ale straturilor depuse pe acest substrat. Justificarea s-a bazat pe calcularea valorilor energiilor marginilor benzilor permise pentru straturile investigate și pentru substratul ITO tratate termic, atenționând asupra faptului că marginile benzilor energetice ale ITO depind de diverși factori, fiind specifice substratului utilizat în investigație. Am evitat astfel, valorile date în literatură, așa cum se procedează în marea majoritate a cercetărilor.

Am conceput un dispozitiv pentru investigarea rezistenței electrice a straturilor subțiri în aer și în atmosferă de vapori.

> Am elucidat mecanismul de conducție electrică pentru probele investigate demonstrând, pentru prima dată în literatură (după cunoștințele noastre) că, conductivitatea electrică a straturilor subțiri de dioxid de zirconiu dopate cu Mg se supune regulii Meyer-Neldel, explicată pentru probele studiate, pe baza modelului saltului micilor polaroni, în regim nonadiabatic.

# LISTA PUBLICAȚIILOR ȘI A PARTICIPĂRILOR LA CONFERINȚE

#### Articole științifice publicate în reviste cotate Web of Science:

**1.** Frenți M., Mîță C., Cornei N., Tiron V., Bulai G., Dobromir M., Doroshkevich Al., Mardare D., *ZrO<sub>2</sub> for photocatalytic applications*, Scientific Bulletin-Series A-Applied Mathematics and Physics 85 (2023) 165. (AIS: 0.142 / Q3)

**Citată în** Application of spectroscopic and diffraction methods for photocatalytic investigation of synthetic clays, Bentaleb K., Alameri A., Bouberka Z., Taibi Z., Barrera A., Benmammar R.K., Maschke U., University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin-Series A-Applied Mathematics and Physics 86 (1) (2024) 163.

**2.** Mîță C., Cornei N., **Frenți M.**, Bulai G., Dobromir M., Tiron V., Doroshkevich A.S., Mardare D., *Photocatalytic Activity of N-Doped ZrO*<sub>2</sub> *Thin Films Determined by Direct and Indirect Irradiation*, Materials 16 (2023) 5901. (AIS: 0.509 / Q1)

**3.** Mîţă C., **Frenți M.**, Cornei N., Bulai G., Dobromir M., Doroshkevich A.S., Mezentseva Z.V., Mardare D., *High stability and photocatalytic activity of N-doped ZrO*<sub>2</sub> *thin films*, Journal of Alloys and Compounds 1002 (2024) 1. (**AIS: 0.787 / Q1**)

**Citată în** Preparation and physicochemical characterization of highly efficient  $ZrO_2/g$ - $C_3N_4$  composite catalysts for visible-light-driven removal of tetracycline antibiotics, Aldrdery M., Alresheedi F., El-Aassar M.R., Ahmed A., Aadil M., Alazmi A., El Jery A., Alrahili M.R., Amjad A., Diamond and Related Materials, ResearchGate 151 (2024) 111801.

**4.** Mardare D., **Frenți M.**, Mîță C., Cornei N., Bulai G., Dobromir M., Doroshkevich A., Yildiz A., *Electrical Conduction Mechanism of Mg-Doped ZrO*<sub>2</sub> *Thin Films*, Materials 17 (2024) 3652. (**AIS: 0.509 / Q1**)

**Citată în** *Chromium zirconium oxynitride: A unique cyclically stable high energy bimetallic pseudocapacitive electrode material,* Joseph A., Thomas T., Journal of Alloys and Compounds 1010 (2025) 177984.

**5.** Mîță C., **Frenți M**., Cornei N., Bulai G., Dobromir M., Mardare D., *N-doped ZrO*<sub>2</sub> thin films for photocatalytic decomposition of some dangerous dyes for aquatic environment, TRIMISĂ SPRE PUBLICARE LA CERAMICS INTERNATIONAL.

AIS total:1.947 (fără Ceramics)

#### Participări la conferințe internaționale:

#### Organizate în străinătate:

**1.** Frenți M., Cornei N., Mîță C., Bulai G., Dobromir M., Tiron V., Mardare D., *Photocatalytic properties of N-Doped ZrO<sub>2</sub> Thin Films*, 26th International Conference on Materials, Methods & Technologies, Burgas, Bulgaria, 15-18 August 2023 (Prezentare poster).

#### Organizate în țară:

**1.** Frenți M., Mîță C., Cornei N., Tiron V., Bulai G., Dobromir M., Doroshkevich A.S., Mardare D., *ZrO<sub>2</sub> for photocatalytic applications*, International Colloquium Physics of Materials - PM-7, Universitatea Politehnică București, 10-11 noiembrie, 2022 (Prezentare orală).

# Participări la conferințe naționale:

1. Frenți M., Mîță C., Cornei N., Tiron V., Bulai G., Dobromir M., Mardare D., *Studiul proprietăților fotocatalitice și de hidrofilicitate ale straturilor subțiri de ZrO<sub>2</sub> dopate cu azot depuse pe ITO/sticlă*, Fundamental and Applied Research in Physics, Farphys 2023, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iasi, Facultatea de Fizică, 28 octombrie 2023 (Prezentare orală).

**2.** Frenți M, Tănase A., Mîță C., Cornei N., Tiron V., Bulai G., Dobromir M., Mardare D., *Activitatea fotocatalitică a unor straturi subțiri de ZrO<sub>2</sub> dopate cu azot*, Fundamental and Applied Research in Physics, Farphys 2022, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iasi, Facultatea de Fizică, 4 noiembrie 2022 (Prezentare poster).

**3.** Mîţă C., Cornei N., **Frenți M**, Tiron V., Bulai G., Dobromir M., Mardare D., *Nitrogen doped ZrO<sub>2</sub> thin films for photodegradation of Rhodamine B from synthetic water under visible light*, IasiCHEM 5-MIT 2023 Faculty of Chemistry Conference, 26-27 octombrie 2023 (Prez. orală).

**4.** Cornei N., Mîţă C., **Frenți M**, Bulai G., Dobromir M., Mardare D., *Photocatalytic activity of N-doped ZrO*<sub>2</sub> *thin films under UV light on the Rhodamine B and Methylene blue*, IasiCHEM 6-MIT 2024 Faculty of Chemistry Conference, 31 octombrie- 1 noiembrie 2024 (Prezentare orală).

**5.** Mîţă C., Cornei N., **Frenți M**, Mardare D., Bulai G., Dobromir M., *Photodegradation efficiency and kinetics of Rhodamine B and Methylene blue using*  $ZrO_{2-x}N_y$  *thin film photocatalyst*, IasiCHEM 6-MIT 2024 Faculty of Chemistry Conference, 31 octombrie-1 noiembrie 2024 (Prezentare poster).

**1.** Altalhi T., Gobouri A.A., Al-Harbi L.M., Refat M.S., El-Nahass M.M., Hassanien A.M., Atta A.A., Ahmed E.M.A., *Structural, diffuse reflectance spectroscopy and dielectric relaxation properties of zirconium (IV) dioxide*, Journal of Materials Research and Technology 12 (2021) 1194.

**2.** Areeb A., Yousaf T., Murtaza M., Zahra M., Zafar M. I., Waseem A., *Green photocatalyst Cu/NiO doped zirconia for the removal of environmental pollutants*, Materials Today Communications 28 (2021) 102678.

**3.** Basahel S.N., Ali T.T., Mokhtar M., Narasimharao K., *Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl orange*, Nanoscale Research Letters 10(73) (2015).

**4.** Benchirouf A., Palaniyappan S., Ramalingame R., Raghunandan P., Jagemann T., Muller C., Hietschold M., Kanoun O., *Electrical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes/PEDOT: PSS Nanocomposites Thin Films under Temperature and Humidity Effects*, Sensors and Actuators B: Chemical 224 (2016) 344.

**5.** Citronnelle C.C., Toufaily J., Hamieh T., *Biosorption Of Methylene Blue From Waste Water Using Lebanese Akram Hijazi*, European Scientific Journal 11 (2015) 293.

**6.** Diaz-Parralejo A., Ortiz A.L., Caruso R. *Effect of sintering temperature on* the microstructure and mechanical properties of  $ZrO_2$ -3 mol %  $Y_2O_3$  sol-gel films, Ceramics International 36 (2010) 2281.

7. Din L.M.U., Kumar V., Oxygen-deficient low band gap black zirconia nanoparticle synthesis and tailoring its band gap/photoluminescence via silver doping, Physica B 652 (2023) 414626.

**8.** Duan Z., Luo D., Liu Z., Zhao Z., Zhao M., Zhang J., Zhao G., *Patterning ZrO*<sub>2</sub> *films surface: Superhydrophilic and superhydrophobic properties*, Ceramics Inernational 43 (2017) 5089.

**9.** Fujishima A., Hashimoto K., and Watanabe T., *TiO*<sub>2</sub> *Photocatalysis:Fundamentals and Applications*, BKC Incorporated Press, Tokyo (1999) 128.

**10.** Fujishima A., Rao T., Tryk D., *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews 1 (2001) 1.

**11.** Hasija V., Raizada P., Sudhaik A., Sharma K., Kumar A., Singh P., Jonnalagadda S.B., Thakur V.K., *Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: A review*, Applied Materials Today 15 (2019) 494.

**12.** Hassan N.S., Jalil A.A., Khusnun N.F., Ali M.W., Haron S., *Role of reduced graphene oxide in improving interfacial charge transfer of hybridized rGO/silica/zirconia for enhanced Bisphenol A photodegradation*, Journal of Alloys and Compounds 789 (2019) 221.

**13.** Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M., *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, Applied Catalysis B: Environment and Energy 31 (2001) 145.

**14.** Jangwan J., Kumar S.S., Kumar V., Kuma, A., Kumar, D., A review on the capability of zinc oxide and iron oxides nanomaterials, as a water decontaminating agent: Adsorption and photocatalysis, Applied Water Science 12 (2022) 1.

**15.** Liang L., Cheng L., Zhang Y., Wang Q., Wu Q., Xue Y., Meng X., *Efficiency and mechanisms of rhodamine B degradation in Fenton-like systems based on zerovalent iron*, Physical Review Journals Advances 10 (2020) 28509.

**16.** Ma Z-Y., Yang C., Wei W., Li W-H., Sun Y-H., *Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 227(1) (2005) 119.

**17.** Mardare D., Taşcă M., Delibaş M., Rusu G. I., *On the structural properties and optical transmittance of TiO*<sub>2</sub> *R.F. sputtered thin films*, Applied Surface Science 156(1) (2000) 200.

**18.** Mardare M., Manole A., Yıldız A., Luca D., *Photoinduced wettability of titanium oxide thin films*, Chemical Engineering Communications 198 (2011) 530.

**19.** Nasar A., Mashkoor F., *Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review*, Environmental Science and Pollution Research 26(6) (2019) 5333.

**20.** Pelosato R., Bolognino I., Fontana F., Sora I.N., *Applications of Heterogeneous Photocatalysis to the Degradation of Oxytetracycline in Water: A Review*, Molecules 27 (2022) 2743.

**21.** Pinzon M.J., Alfonso J.E., Olaya J.J., Cubillos G.I., Romero E., *Influence* of the electrical power applied to the target on the optical and structural properties of ZrON films produced via RF magnetron sputtering in a reactive atmosphere, Thin Solid Films 572 (2014) 184.

**22.** Reddy C.V., Babu B., Reddy N.I., Shim J., Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, Ceramics International 44(6) (2018) 6940.

**23.** Rudakova A.V., Emeline A.V., Bulanin K.M., Chistyakova L.V., Maevskaya M.V., Bahnemann D.W., *Self-cleaning properties of zirconium dioxide thin films,* Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 367 (2018) 397.

**24.** Rusu G.G., Baban C., Rusu M., *Materiale și dispozitive semiconductoare*, Editura Universității "Al. I. Cuza"din Iași, (1998).

**25.** Shimosako N., Sakama H., *Basic photocatalytic activity of ZrO<sub>2</sub> thin films fabricated by a sol-gel method under UV-C irradiation*, Thin Solid Films 732 (2021) 138786.

**26.** Skjolding L.M., Jørgensen L.vG., Dyhr K.S., Köppl C.J., McKnight U.S., Bauer-Gottwein P., Mayer P., Bjerg P.L., Baun A., *Assessing the aquatic toxicity and environmental safety of tracer compounds Rhodamine B and Rhodamine WT*, Water Research 197 (2021) 117109.

**27.** Ullah H., Nafees M., Iqbal F., Awan S., Shah A., Waseem A., Adsorption kinetics of malachite green and methylene blue from aqueous solutions using surfactant-modified organoclays, Acta Chimica Slovenica 64 (2017) 449.

**28.** Zaharia C., Șuteu D., *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview,* IntechOpen (2012) 55.

**29.** Zhang H.J., Yang Y.X., Zhou Z., Zhao Y.P., Liu L., *Enhanced photocatalytic properties in BiOBr nanosheets with dominantly exposed (102) facets*, Journals of Physical Chemistry C 118 (2014) 14662.

**30.** Yoon S., Noh T., Kim W., Choi J., *Structural parameters and oxygen ion conductivity of* Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> *and* MgO–ZrO<sub>2</sub> *at high temperature*, Ceramics International 39 (2013) 9247.