

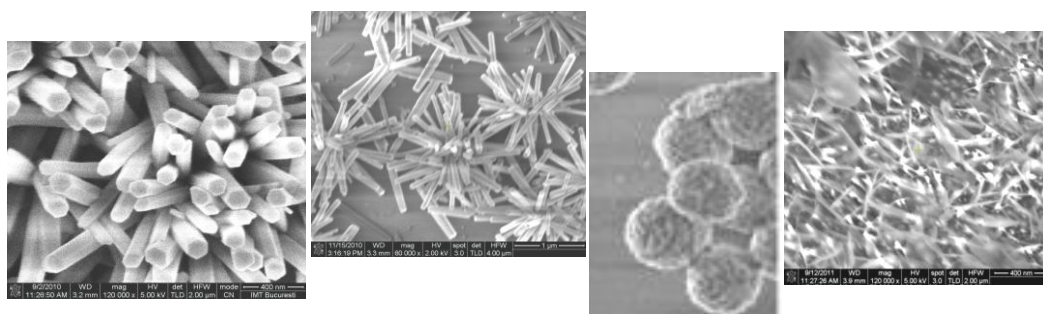
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” din GALAȚI
Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu
Domeniul de doctorat: Ingineria Materialelor

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Filme oxidice nanostructurate 1D obținute prin metode chimice din soluție

Ing. chim. Monica MAZILU



Conducător științific
Prof. univ. dr. chim. Viorica MUȘAT

Galați
2012



ROMÂNIA
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”
DIN GALAȚI



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

07220/19.07.2012

C ă t r e

Universitatea “ Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de 24.10.2012 , ora 11:00, în Sala Senatului UDJG, Str Domneasca 47 , va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **”FILME OXIDICE NANOSTRUCTURATE ID OBTINUTE PRIN METODE CHIMICE DIN SOLUTIE”**, elaborată de domnul/doamna **ing. MAZILU MONICA**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - **”Ingineria materialelor”**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte:** **Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI**
*Decan – Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu
Universitatea ”Dunărea de Jos” din Galați*
- 2. Conducător
de doctorat:** **Prof.univ.dr.chim. Viorica-Domnica MUȘAT**
Universitatea ”Dunărea de Jos” din Galați
- 3. Conducător
de doctorat în cotutelă:**
- 4. Referent oficial:** **Academician prof.dr. Eugen SEGAL**
Universitatea București
- 5. Referent oficial:** **Cercet.st.gr.I dr. Oana CARP**
Institutul de Chimie fizică ”I.G. Murgulescu” al Academiei Române
- 6. Referent oficial:** **Conf.univ.dr.fiz. Nicolae TIGĂU**
Universitatea ”Dunărea de Jos” din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domneasca nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.



Prof.univ.dr.ing. Iulian Gabriel BÎRSAN

Mulțumiri

Doresc să adresez cele mai calde mulțumiri și profundă recunoștință Doamnei Prof. Dr. Chim. Viorica Mușat, conducătorul științific al tezei de doctorat, pentru îndrumarea permanentă de cea mai înaltă calitate științifică de-a lungul întregii perioade de desfășurare a studiilor doctorale, pentru ideile și sfaturile cu privire la desfășurarea activității mele de cercetare, la întocmirea și redactarea referatelor științifice și a tezei.

Mulțumesc Domnului Academician Profesor Dr. Eugen Segal, Doamnei Cercet. Șt. Gr.I Dr. Oana Carp, Domnului Conferențiar Dr. Fiz. Nicolae Țigău care mi-au făcut marea onoare de a fi referenții acestei lucruri.

Mulțumesc Domnului Conferențiar Dr. Fiz. Nicolae Țigău pentru îndrumarea și ajutorul acordat în investigarea proprietăților optice și electrice ale filmelor oxidice nanostructurate 1D studiate.

Mulțumesc Domnului Profesor. Dr. Plinio Innocenzi (Universita` di Sassari, Laboratorio di Scienza dei Materiali e Nanotecnologie (LMNT), Doamnei Prof. Dr. Elvira Fortunato, Domnului Dr. Tito Busani și întregului colectiv de la CENIMAT (New University of Lisbon, Portugal) pentru sprijinul constant de care am beneficiat în cele două perioade de stagiu.

Mulțumesc Doamnei Dr. fiz. Munizer Purica, Domnului Dr. Adrian Dinescu, Domnului Drd. Asist. Florin Comanescu de la Institutul Național de Cercetare- Dezvoltare pentru Microtehnologie (IMT- București) pentru colaborarea privind caracterizarea unor materiale sintetizate prin difracție cu raze X, microscopie electronică de baleaj și micro Raman.

De asemenea, doresc să mulțumesc Domnului Prof. Dr. Fiz. Constantin Gheorgieș, Doamnei Prof. Dr. Fiz. Livia Gheorgieș, Domnișoarei Dr. fiz. Alina Cantaragiu, Doamnei Prof. Dr. Ing. Florentina Potecașu, Domnului Prof. Dr. Ing. Laurențiu Frangu, Domnului Asist. Drd. Silviu Epure și Doamnei Dr. Asist. Ing. Mihaela Marin pentru ajutorul oferit în timpul activității de cercetare.

Mulțumesc colegilor mei drd.Viorel Panaite, drd. Anca Danciu, drd. Violeta Nechita, drd. Mariana Ibănescu Bușilă, drd. Elena Vâlcu Herbei, dr. Bogdan Diaconu, drd. Mihai Dobre și Alexandru Alexa pentru sprijinul și prietenia de care au dat dovadă pe întreaga perioadă de desfășurare a studiilor doctorale.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei pentru înțelegerea și susținerea acordată pe toată perioada pregătirii tezei de doctorat.

C U P R I N S

| | Pag. teza | Pag. rezumat |
|--|--------------|-----------------|
| Simboluri și abrevieri..... | 3 | – |
| Introducere..... | 7 | 3 |
| Capitolul 1. Aspecte generale și Stadiul actual..... | 9 | 3 |
| 1.1 Clasificarea și definirea materialelor nanostructurate..... | 9 | 3 |
| 1.2 Metode de obținere a nanostructurilor 1D din soluție..... | 11 | 5 |
| 1.2.1. Sinteza nanostructurilor 1D prin metode cu șablon..... | 12 | 5 |
| 1.2.2. Sinteza nanostructurilor 1D prin metode fără șablon (<i>Template-free</i>)..... | 14 | 5 |
| 1.3. Structura chimică și cristalină a oxidului de zinc..... | 22 | 6 |
| 1.4. Aspecte teoretice privind proprietățile optice și electrice ale materialelor oxidice semiconductoare..... | 24 | – |
| 1.4.1. Proprietăți optice..... | 24 | – |
| 1.4.2. Proprietăți electrice..... | 27 | – |
| 1.5. Stadiul actual privind nanostructurile 1D obținute din soluție..... | 31 | – |
| 1.5.1 Nanostructuri de ZnO..... | 31 | – |
| 1.5.2 Nanostructuri Al: ZnO..... | 38 | – |
| 1.6. Aspecte cinetice privind creșterea din soluție a nanostructurilor 1D pe bază de ZnO..... | 42 | – |
| Capitolul 2. Obiectivele și metodologia cercetării..... | 48 | 7 |
| 2.1. Obiectivele cercetării..... | 48 | 7 |
| 2.2. Obținerea materialelor nanostructurate 1D..... | 48 | 8 |
| 2.3. Metode și echipamente de caracterizare a materialelor nanostructurate..... | 50 | 8 |
| 2.4. Studiu cinetic izoterm privind precipitarea nanostructurilor 1D de ZnO..... | 55 | 9 |
| Capitolul 3. Contribuții privind obținerea nanostructurilor 1D pe bază de ZnO prin metoda din baie chimică..... | 58 | 10 |
| 3.1. Pregătirea substratului..... | 58 | 10 |
| 3.1.1. Morfologia și structura straturilor de nanoparticule ZnO..... | 59 | 10 |
| 3.1.2. Morfologia și structura nanostructurilor 1D..... | 65 | – |
| 3.2. Efectul regimului de creștere..... | 74 | 13 |
| 3.2.1. Influența regimului de omogenizare..... | 74 | – |
| 3.2.2. Influența concentrației soluției de creștere..... | 79 | 13 |
| 3.2.3. Influența temperaturii..... | 84 | 13 |
| 3.2.4. Influența duratei de creștere..... | 88 | 14 |
| 3.3. Efectul tratamentului termic post-creștere..... | 91 | – |

| | | |
|---|------------|-----------|
| Capitolul 4. Contribuții privind obținerea nanostructurilor 1D de ZnO prin metoda hidrotermală..... | 94 | 15 |
| 4.1. Efectul pregătirii substratului..... | 94 | – |
| 4.2. Efectul parametrilor de creștere..... | 96 | 15 |
| 4.2.1. Influența concentrației soluției de creștere..... | 96 | 15 |
| 4.2.2. Influența temperaturii..... | 98 | 16 |
| 4.2.3. Influența duratei de creștere..... | 102 | – |
| 4.3. Efectul tratamentului termic post-creștere..... | 105 | 16 |
| | | – |
| Capitolul 5. Contribuții privind obținerea de nanostructuri Al:ZnO prin metoda hidrotermală..... | 107 | 17 |
| 5.1. Efectul dopării..... | 107 | 17 |
| 5.2. Efectul temperaturii..... | 114 | – |
| Capitolul 6. Studiu cinetic izoterm privind precipitarea nanostructurilor 1D ZnO din soluție apoasă..... | 116 | 20 |
| Capitolul 7. Proprietățile optice ale nanostructurilor 1D pe bază de ZnO..... | 127 | 25 |
| 7.1. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda de creștere din baie chimică (CBD)..... | 127 | 25 |
| 7.1.1. Influența concentrației soluției de creștere..... | 128 | 25 |
| 7.1.2. Influența duratei de creștere..... | 133 | – |
| 7.2. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda hidrotermală..... | 137 | 29 |
| 7.2.1. Influența concentrației soluției de creștere..... | 137 | 30 |
| 7.2.2. Influența duratei de creștere..... | 141 | – |
| 7.3. Nanostructuri Al:ZnO obținute prin metoda hidrotermală..... | 147 | 30 |
| 7.3.1. Influența concentrației dopantului..... | 147 | 30 |
| 7.3.2. Influența temperaturii..... | 159 | – |
| Capitolul 8. Proprietățile electrice ale nanostructurilor 1D bază de ZnO..... | 161 | 33 |
| 8.1. Structuri de tip <i>Metal/Semiconductor/Metal</i> (M/S/M)..... | 161 | 33 |
| 8.1.1. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda de creștere din baie chimică (CBD)..... | 161 | 33 |
| 8.1.2. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda hidrotermală..... | 170 | 35 |
| 8.1.3. Comparatie între comportarea electrică a nanostructurilor 1D ZnO obținute prin metoda CBD și prin metoda hidrotermală..... | 174 | – |
| 8.1.4. Nanostructuri Al:ZnO obținute prin metoda hidrotermală..... | 176 | 36 |
| 8.2. Structuri de tip <i>Metal/Semiconductor</i> (M/S)..... | 182 | 39 |
| 8.2.1. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda de creștere din baie chimică (CBD)..... | 182 | – |
| 8.2.2. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda hidrotermală..... | 190 | – |
| 8.2.3. Nanostructuri Al:ZnO obținute prin metoda hidrotermală..... | 193 | 39 |
| Capitolul 9. Concluzii generale. Contribuții personale..... | 201 | 45 |
| Bibliografie..... | 210 | 48 |

INTRODUCERE

Studiile prezentate în această lucrare au fost inițiate și efectuate în Centrul de Nanostructuri și Materiale Multifuncționale (Laboratorul de Nanotehnologii Chimice) din cadrul Facultății de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, în colaborare cu Centrul de cercetare CENIMAT/I3N (Center of Materials Investigation-Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication) - Facultatea de Științe și Tehnologii, Universitatea NOVA din Lisabona (FCT-UNL) și cu Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie (IMT- București). O parte dintre experimentele legate de obținerea sol-gel și caracterizarea dispersiilor de nanoparticule de oxid de zinc au fost realizate în Laboratorul de Știința Materialelor și Nanotehnologii (LMNT) de la Universitatea din Sassari.

Tematica generală a lucrării face parte din domeniul nanomaterialelor și nanotehnologiilor și studiile au fost efectuate în cadrul Proiectului FP7-MNT-ERA.NET, cu titlul „*Multifunctional zinc oxide based nanostructures: From materials to a next generation of devices (MULTINANOWIRES)*” Obiectivul principal al acestei lucrări în cadrul proiectului menționat a constat în **optimizarea unor metode chimice de obținere din soluție la temperaturi sub 100°C a materialelor nanostructurate 1D pe bază de oxid de zinc, nedopat și dopat cu aluminiu**, care să permită un grad ridicat de control al morfologiei, structurii cristaline și a proprietăților opto-electrice. Metodele studiate fac parte din categoria metodelor de tip “*bottom-up*”.

Motivația alegerii temei de cercetare. *Nanostructurile oxidice 1-D* (nanofire, nanobaghetă, nanotuburi, nanocurele) au beneficiat de o atenție deosebită în domeniul nanoștiințelor datorită proprietățile lor unice, precum: confinare cuantică, raport mare suprafață/volum, proprietăți optice excelente și orientare cristalină specifică. *Filmele subțiri nanostructurate 1D pe bază de ZnO* fac parte din categoria materialelor semiconductoare cu bandă largă de energie E_g , transparență optică ridicată în domeniul vizibil, cu stabilitate chimică și termică mare și conductivitatea electrică într-un interval larg de valori. Aceste filme folosite ca electrozi transparenți, materiale fotoluminescente, materiale piezoelectrice sau magnetice, constituie componente de bază în dispozitive optoelectronice și în domeniul denumit în prezent „*electronică transparentă și flexibilă*” [1-16].

Capitolul 1

ASPECTE GENERALE ȘI STADIUL ACTUAL

1.1 Clasificarea și definirea materialelor nanostructurate

Nanotehnologia, considerată „tehnologia secolului 21”, utilizează ultimele rezultate ale cunoașterii științifice pentru a produce în mod riguros controlat materiale funcționale cu

dimensiuni la scară nanometrică, adică **sub 100 nm**, scară la care au fost puse în evidență proprietăți și fenomene deosebite de cele ale materialelor la nivel macroscopic (Comitetului tehnic ISO/TC 229, *Nanotehnologii*, rezoluția 28/2008) [17, 18].

Termenii de *nanomaterial* sau *nanobiect* pot fi aplicați obiectelor care au o formă bine definită la dimensiuni nanometrice, cum ar fi: *nanotuburile cu un perete (SWNTs) sau cu pereți multipli (MWNTs)*, *nanoparticulele cu trei dimensiuni externe pe scară nano („quantum dots”-QDs)*, *nanofire și nanofibre* (nanostructuri 1D) sau *nanoplăci* (nanostructuri 2D). Unul dintre cele mai importante aspecte este creșterea semnificativă a *raportului arie/volum*, de obicei exprimată ca *aria suprafeței specifice*, cu efecte directe și foarte importante asupra tuturor proprietăților: reactivitate chimică, punct de topire, culoare, conductibilitate electrică, etc.[17].

În domeniul nanotehnologiei există diferite **criterii de clasificare** ale materialelor nanostructurate:

- În funcție de *forma geometrică*, se cunosc următoarele tipuri de nanostructuri: nanocurele, nanofibre, nanoșesături, nanofulgi, nanoflori, nanospume, nanoparticule, nanopereți, nanobaghete, nanofire, nanotuburi, nanoclusteri, puncte cuantice, filme subțiri.
- În funcție de *dimensiune*, criteriul de clasificarea cel mai frecvent utilizat (Figura 1.1), nanostructurile pot fi: zero-dimensionale (0D), uni-dimensionale (1D), bi-dimensionale (2D) și tri-dimensionale (3D) [21].

Nanomaterialele zero-dimensionale, numite și *”puncte cuantice” (0D)* au toate dimensiunile (x, y, z) în domeniul nanometric. Exemple: nanoparticule, fulerene, nanocapsule, dendrimeri.

Nanomaterialele uni-dimensionale (1D) au două dintre dimensiuni (x, y) la scară nanometrică, în timp ce a treia dimensiune (L) este în afara domeniului nanometric. Exemple: nanobaghete, nanofire, nanotuburi, nanofibre [21].

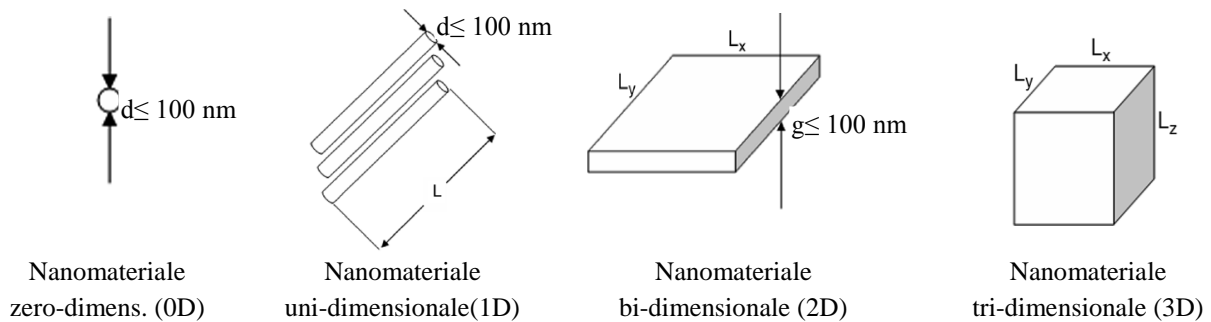


Fig. 1.1. Clasificarea nanostructurilor în funcție de dimensiuni [21].

Nanofirele sunt structuri 1D cu diametrul sub 100 nm și lungimea de ordinul micrometrilor. Din punct de vedere dimensional, nanofirele sunt caracterizate prin mărimea numită „raport de aspect” (A. R). Se cunosc deja nanofire metalice (Ni, Pt, Au), semiconductoare (Si, ZnO, InP, GaN, etc) sau izolatoare (SiO₂, TiO₂). Comparativ cu nanotuburile de carbon ale căror proprietăți electronice sunt în mare parte determinate de chiralitatea stratului de graphene, nanofirele semiconductoare prezintă câteva caracteristici unice: pot fi sintetizate într-o gamă largă de compoziții chimice (spre deosebire de nanotuburile de carbon), proprietățile de suprafață și proprietățile electronice pot fi controlate precis prin parametrii de sinteză și pot fi asamblate într-

un mod rațional și predictibil în diferite dispozitive funcționale. În literatură se cunosc metode fiabile pentru asamblarea paralelă a nanofirelor, care permit integrarea acestora în mod rațional pentru obținerea unei game largi de dispozitive [22].

Nanomateriale bi-dimensionale (2D) au o singură dimensiune la scară nanometrică (grosimea, $g \leq 100$ nm), iar celelalte două dimensiuni (L_x , L_y) depășesc domeniul nanometric. Exemple: filme subțiri, nanoacoperiri și nanostraturi. [23].

Nanomateriale tri-dimensionale (3D) au toate dimensiunile (L_x , L_y , L_z) în afara scării nanometrice. Materialele macroscopice (bulk) nanostructurate 3D se compun din unități nanocristaline și proprietățile lor sunt influențate de *efectul dimensiunii nanometrice* a acestor unități. Astfel, un material nanostructurat 3D poate include distribuții diferite de nanoparticule sau nanocristalite, grupuri de nanofire, nanotuburi sau alte nanostraturi. În această grupă intră materiale nanocristaline și nanocompozitele [24].

- În funcție de *structură*, materialele nanostructurate (0D, 1D, 2D și 3D) pot fi împărțite în două categorii: amorfe și nanocristaline.

1.2 Metode de obținere ale nanostructurilor 1D din soluție

În cadrul nanotehnologiilor, există două abordări [25]:

- Abordarea *Top-down* („de sus în jos”), specifică metodelor fizice, în care formele materialelor de interes sunt în mod progresiv reduse la scară nano, prin tehnici de divizare;

- Abordarea *Bottom-up* („de jos în sus”), specifică metodelor chimice, pornește de la constituenții materiali în formă atomică sau moleculară și realizează îmbinarea moleculară pentru asamblarea produsului dorit. Aceasta este o nouă abordare în obținerea materialelor, dar în același timp acoperă și un mare număr de procese convenționale, cum ar fi procesarea chimică și fizică din fază de vapori, procesele sol-gel, etc.

Clasificarea metodelor chimice se face în funcție de natura reacției chimice, de natura procesului care inițiază transformarea chimică, de modalitatea de aducere a precursorilor în fază fluidă, etc. În continuare, este prezentată clasificarea metodelor chimice de obținere a nanomaterialelor 1D în funcție de modalitatea de aducere a precursorilor în fază fluidă.

1.2.1. Sinteza nanostructurilor 1D prin metode cu șablon

Sinteza controlată de nanostructuri 1D se poate realiza aplicând metode cu șablon. În literatura de specialitate s-au folosit șabloane (*template*) formate din membrane nanoporoase, site moleculare, folii polimerice. Cel mai utilizat șablon este *membrana poroasă de alumina anodică* (AAO) [26-28].

Cele mai cunoscute metode de creștere cu șablon a straturilor de nanostructuri 1D sunt *metoda electrochimică* și *metoda sol-gel*.

1.2.2. Sinteza nanostructurilor 1D prin metode fără șablon (*Template-free*)

În cazul metodelor fără șablon (*Template-free*), obținerea materialelor nanostructurate 1D se realizează direct din soluție. Din această categorie fac parte: *metoda microemulsiilor inverse*, *metoda sonochimică*, *metoda hidrotermală* și *metoda de creștere din baie chimică* (CBD).

Metoda hidrotermală. Sintezele hidrotermale se realizează în instalații (autoclave) care

permit asigurarea unor temperaturi de ordinul sutelor de grade Celsius și presiune mai mare de 1 atm. Prin această metodă au fost obținute numeroase nanostructuri oxidice 1D: ZnO, CuO, Ga₂O₃, MnO₂, etc [39].

Metoda de creștere din baie chimică (CBD). Spre deosebire de metoda hidrotermală care se realizează în condiții de presiune și temperatură ridicată, metoda de creștere din baie chimică (CBD) se efectuează la temperatură joasă (sub 100°C) și la presiune atmosferică. Metoda de creștere din baie chimică (CBD) este utilizată în special pentru obținerea filmelor nanostructurate de calcogenuri (M₂X_m, X = O, S, Se, Te) pe un substrat solid. Metoda constă în imersarea substratului o singură dată în soluțiile ce conțin precursorii dizolvați în general în soluție apoasă, la temperatură joasă (300÷370 K). În vederea preparării soluției pentru depunere a filmului, se folosesc următorii precursori [52]:

- sursă de metal: săruri metalice (azotați, sulfați, clorurați, acetati)
- sursă de anion: H₂O (O²⁻ pentru oxizi), tiouree, tiosulfat, tioacetamidă (S²⁻ pentru sulfuri), selenouree, selenotiosulfat (Se²⁻ pentru selenuri).
- ligand (agent de complexare): amoniac (NH₃), trietanol amină (N(C₂H₅OH)₃).

În metoda CBD, obținerea filmelor subțiri de calcogenuri metalice se realizează prin menținerea substratului în contact cu soluția din baia chimică. Cu toate acestea, se produce precipitarea soluției în tot volumul său, precipitat care nu poate fi îndepărtat.

Etapele de obținere a filmelor nanostructurate sunt:

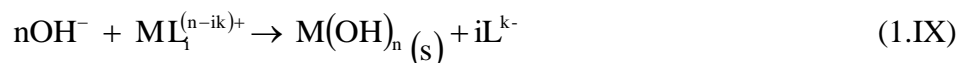
(1) Echilibrul între agentul de complexare și apă:



(2) Formarea/disocierea complexului [M(L)_i]^{n-ik} format între sursa de metal și ligand:

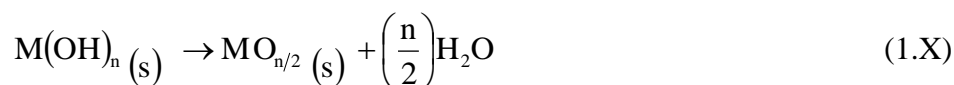


(3) Hidroliza sursei de anion:



unde: Mⁿ⁺ este cationul complexat cu i liganzi iL^{k-}.

(4) Obținerea filmului solid ca urmare a formării oxidului prin reacția de descompunere a hidroxidului:



1.3. Structura chimică și cristalină a oxidului de zinc

Legătura chimică din oxidul de zinc are un grad considerabil de **polaritate** datorat diferenței mari de electronegativitate dintre ionii componenți. Potrivit scării Pauling, razele ionice pentru Zn²⁺ și O²⁻, sunt de 0,074 și respectiv de 0,140 nm. Polaritatea legăturii se caracterizează printr-o sarcină efectivă Z* = 1,15 ± 0,15. Aceste materiale prezintă de asemenea și un caracter ionic substanțial. ZnO este un semiconductor II-VI compus, al cărui ionicitate se află la granița dintre semiconductorul covalent și cel ionic. Legătura devine parțial ionică datorită transferului de sarcină electronică de la atomul din grupa II B la cel din grupa VI A. Are loc o creștere a

interacțiunii coulumbiene dintre ioni și a lărgimii benzii interzise a materialului [1].

ZnO cristalizează într-o rețea hexagonală de tip wurtzit din grupul spațial C_{6v}^4 sau $P6_3mc$.

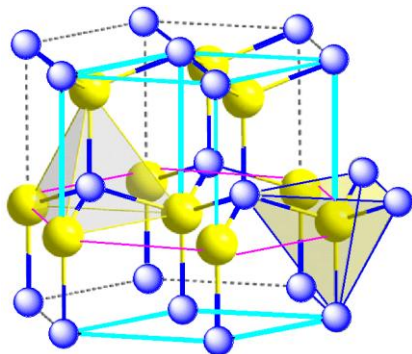


Fig. 1.10. Modelul structurii de wurtzit a ZnO. Atomii de O sunt reprezentați prin sfere mai mari de culoare galbenă, în timp ce atomii de Zn sunt reprezentați prin sfere mai mici de culoare albastră [1, 6].

planului bazei (001). Fiecare suprafață se termină doar cu un singur tip de ioni, care diferă funcție de ordinea legăturii dintre cationul Zn^{2+} și anionul O^{2-} pe direcția axei- c :

- atunci când legăturile sunt de la cation la anion, polaritatea suprafeței este dată de polaritatea Zn^{2+} și suprafața este încărcată pozitiv;
- atunci când legăturile sunt de la anion la cation, polaritatea suprafeței este dată de O^{2-} și suprafața este încărcată negativ.

Cele două suprafețe polare ale cristalului se comportă diferit, atât în ce privește energiile lor de suprafață, cât și vitezele de creștere. Fața $(000\bar{1})$ are energie de suprafață joasă și viteză mică de creștere, comparativ cu fața (0001) [6-12]. Prezența suprafețelor polare în cristalele de ZnO determină o serie de proprietăți specifice, cum sunt *polarizarea spontană* și *piezoelectricitatea*, care conduc la numeroase **aplicații**: dispozitive ultrasonice, dispozitive cu unde acustice de suprafață (dispozitiv SAW), sisteme microelectromecanice (MEMS), traductori piezoelectrice, ghiduri de undă optice, electrozi transparenți și senzori de gaz conductori. [4, 13, 14, 175].

Capitolul 2

OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

2.1. Obiectivele cercetării

Principalele obiective ale acestei lucrări au fost:

1. Optimizarea condițiilor de obținere a straturilor nanostructurate 1D pe bază de oxid de zinc cu morfologie controlată, pe substrat de sticlă, prin metoda de creștere din baie chimică (CBD) și prin metoda hidrotermală.
2. Evidențierea caracteristicilor morfo-structurale și corelarea lor cu proprietățile optice și electrice în scopul evidențierii aplicațiilor potențiale ale materialelor nanostructurate obținute.

3. Obținerea de informații privind mecanismul de creștere din soluție a nanostructurilor oxidice 1D.

2.2. Obținerea materialelor nanostructurate 1D

Au fost obținute structuri 1D de ZnO și Al:ZnO crescute pe substrat de sticlă SodaLima prin două metode chimice din soluție: metoda de creștere din baie chimică (CBD) și metoda hidrotermală. Reactivii utilizați au fost azotatul de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%) și hexametilentetramina (HMT), ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\geq 99\%$), iar pentru dopare s-a folosit clorura de aluminiu hexahidrată anhidră ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$) [185]. În vederea studierii efectului condițiilor de sinteză asupra morfologiei, structurii și proprietăților optice și electrice ale nanostructurilor 1D au fost sintetizate serii de probe pentru care au fost variați următorii parametri experimentali: regimul de omogenizare a soluției de creștere, concentrația soluției, temperatura și durata de creștere, concentrația dopantului, tratamentul termic post-creștere [176, 181-185].

2.3. Metode și echipamente de caracterizare a materialelor nanostructurate

Morfologia probelor a fost investigată cu următoarele tehnici și echipamente:

- Microscopie de forță atomică (A.F.M), pentru straturile de germeni: Microscopul AFM ND-MDT NTEGRA Therna SUA, în modul contact, cu vârf din Si_3N_4 (LMNT-Sassari) și Microscopul AFM Veeco Nanoscope IIIa Multimode-SUA cu vârful din Si (CENIMAT/I3N-Lisabona);

- Microscopie electronică de baleaj (S.E.M), pentru nanostructurile 1D: Microscopul SEM FEI Nova NanoSEM 630 – SUA (IMT-București), Microscopul SEM Hitachi S-1400 -Japonia– (CENIMAT/I3N-Lisabona și Microscopul SEM FEI Quanta 200- Cehia (CNMF- UDJG).

Structura cristalină a probelor a fost studiată prin metoda difracției cu raze X, folosind: Difractometru Bruker D8 Advance-Germania ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) (LMNT–Sardinia), Difractometru Rigaku SmartLab -Japonia ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) (IMT-București), Difractometru Dron 3M- Rusia ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54051 \text{ \AA}$) (CNMF- UDJG). Din date de difracție de raze X, am calculat următorii parametri: *distanța interplanară* ($d_{(hkl)}$) din legea lui Bragg (Ec. 2.1), *dimensiunea cristalitelor* (D) cu ajutorul relației Debye-Scherrer (Ec. 2.2), *constantele de rețea* (a, c) [186] (Ec. 2.3), *tensiunea rețelei* (ξ) [187] (Ec. 2.4).

Mărimea și distribuția după dimensiuni (histograma) a nanoparticulelor dispersate în alcool au fost investigate utilizând sistemul de analiză prin difuzie dinamică a luminii, Horiba LB-550-Japonia, în domeniul de măsurare $1 \text{ nm} \div 6 \mu\text{m}$.

Grosimea filmelor (d) a fost măsurată cu microscopul interferențial MII-4 de tip Linnik (CNMF- UDJG), folosind metoda franjelor Fizeau multi-fascicul [188].

Concentrația ionilor de zinc din soluțiile de creștere a nanostructurilor prelevate la diferite durate de sinteză a fost măsurată cu ajutorul spectrometrului de absorbție atomică GBC Avanta Ver 1.33 SUA în flacără aer-acetilenă (UDJG), la lungimea de undă 213,9 nm.

Spectrele de transmisie optică și de reflexie optică ale filmelor și straturilor nanostructurate 1D au fost achiziționate cu un Spectrometru Perkin Elmer Lambda 35 - SUA (CNMF- UDJG) la temperatura camerei în aer, la incidență normală, în domeniul spectral 200÷1100 nm. Utilizând spectrele optice de transmisie și reflexie și cunoscând grosimea straturilor nanostructurate, am calculat valorile următoarelor constante optice: *coeficientului de absorbție* (α) (Ec. 2.6), *energia benzii interzise* (E_g) (Ec. 2.7), *indicele de refracție*, ($n(\lambda)$) (Ec. 2.8), *coeficientul de extincție* (k) (Ec. 2.9), *partea reală* (ε_1) (Ec. 2.10) și *partea imaginară* (ε_2) (Ec. 2.11) a *constantei dielectrice* și *conductivitatea optică* (σ_{opt}) (Ec. 2.12) [185, 189, 190].

Spectrele micro-Raman au fost înregistrate cu ajutorul Spectrometrului Raman LabRAM HR 800 HORRIBA Jobin Yvon-Japonia, utilizând o sursă de excitare laser He-Ne cu lungimea de undă de 633 nm (IMT-București).

Caracteristicile curent-tensiune ($I-U$) ale structurilor de tip *Metal/Semiconductor/Metal* (M/S/M) și ale celor de tip *Metal/Semiconductor* (M/S), au fost măsurate în montaj amonte aplicând metoda celor două sonde (Figurile 2.3 și 2.4) - CNMF- UDJG.

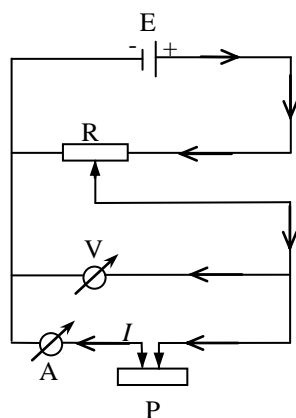


Fig. 2.3. Montaj amonte pentru trasarea caracteristicii $I-U$: E- sursă de curent continuu, V- Voltmetru, A - ampermetru, R- reostat, P-probă cu electrozi de contact de argint



Fig. 2.4. Probă cu electrozi – structuri de tip Metal/Semiconductor (M/S)

2.4. Studiu cinetic izoterm privind precipitarea nanostructurilor 1D de ZnO

În scopul efectuării acestui studiu au fost crescute prin metoda CBD trei serii de probe la trei valori diferite ale temperaturii de creștere: 70°C, 80°C și 95°C. Identificarea mecanismului de precipitare al oxidului de zinc din soluția precursoră sub formă de nanostructuri 1D, s-a realizat prin verificarea ecuațiilor cinetice pentru diferite intervalele de reacție, utilizând seturi de date experimentale (α , t) măsurate la cele trei temperaturi. S-au utilizat ecuațiile cinetice pentru reacții în sisteme omogene (*Modelul ordinului de reacție* Ec. 2.20) și în sisteme eterogene (Ec. 2.22÷ Ec. 2.33) [192-194].

Capitolul 3

CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA NANOSTRUCTURILOR 1D DE ZnO PRIN METODA DIN BAIE CHIMICĂ

În acest capitol sunt prezentate rezultatele studiului privind efectul pregătirii substratului și a parametrilor de creștere din soluție asupra morfologiei și structurii straturilor de ZnO nanostructurate 1D crescute pe aceste substraturi, în vederea stabilirii limitelor dimensionale și a tipurilor de morfologii pe care le pot atinge aceste nanostructuri în cazul sintezei din baia chimică (CBD) la presiune atmosferică.

3.1. Efectul pregătirii substratului

Deoarece creșterea straturilor de nanobaghetă și nanofire pe un substrat solid este controlată în etapa inițială de procesul de nucleație eterogenă, fiind favorizată de creșterea epitaxială, starea suprafeței substratului joacă un rol foarte important în morfologia și structura nanomaterialelor obținute. Studiul prezentat în acest subcapitol se referă la pregătirea substraturilor pentru creșterea de nanostructuri 1D prin acoperirea cu diferite straturi, depuse pe substratul de sticlă anterior creșterii de nanofire, cu rol de germeni. S-au investigat efectul naturii chimice (Au, ZnO) și morfologiei stratului de germeni asupra morfologiei, aspectului de raport (A.R.) și a structurii cristaline a nanostructurilor 1D crescute epitaxial [85, 106].

În acest studiu, pentru creșterea nanostructurilor 1D, s-au folosit următoarele tipuri de straturi de germeni: straturi de nanoparticule de Au, straturi de nanoparticule de ZnO și filme subțiri ZnO depuse prin metoda sol-gel [182-184]. În vederea optimizării condițiilor de obținere a stratului de germeni, am urmărit:

- a. Influența solventului (etanol sau *n*-butanol) și a surfactantului (polietilenglicol-PEG200) asupra dimensiunii medii și a distribuției după dimensiune a nanoparticulelor ZnO.
- b. Influența metodei/tehnicii și a parametrilor experimentali de depunere a straturilor de nanoparticule de Au, nanoparticule de ZnO și filme subțiri de ZnO obținute (tehnica de depunere și viteza) asupra morfologiei și microstructurii stratului de germeni.

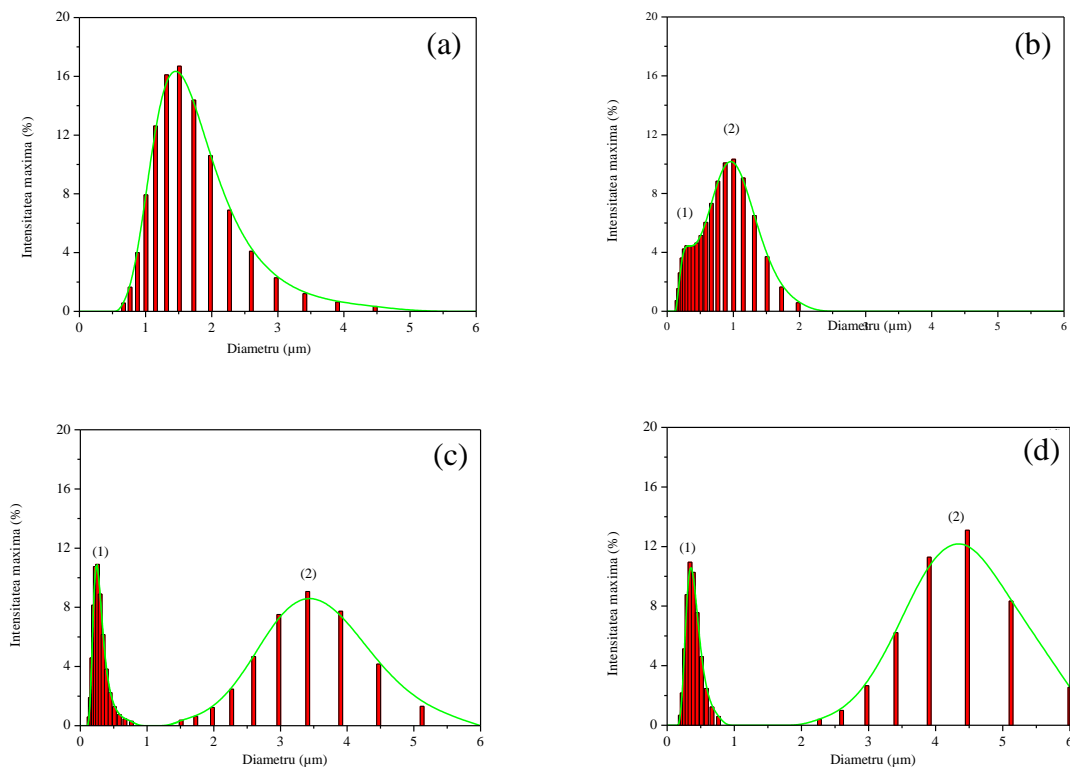
3.1.1. Morfologia și structura straturilor de nanoparticule ZnO

În general, prepararea nanoparticulelor de ZnO din fază lichidă se realizează prin reacția dintre sarea unui metal și ionii de hidroxid. Dimensiunea particulelor de oxid depinde de cinetica de nucleație și de creștere dintr-o soluție suprasaturată, precum și de procesele de maturare de tip Ostwald, aglomerare, coagulare. Viteza de nucleație și de creștere a nanoparticulelor este dependentă de natura chimică a sistemului folosit, adică precursorul de ioni de zinc, agentul de precipitare, lungimea catenei hidrocarbonate a solventul (alcoolului) și surfactantului [177].

Pentru prepararea nanoparticulelor de ZnO din fază lichidă au fost utilizați ca solvenți 1-butanol absolut și etanol absolut, iar ca surfactant PEG200. Mărimea și distribuția după dimensiune a particulelor dispersate în alcool au fost investigate utilizând sistemul de analiză de

distribuție dimensională prin difuzie dinamică a luminii. Măsurătorile au fost realizate imediat după terminarea operației de sonicare și la intervale de timp diferite după acel moment.

În Figura 3.1 este prezentată distribuția după dimensiune a nanoparticulelor de ZnO dispersate în etanol, în absența surfactantului (polietilenglicol-PEG200). Din Figura 3.1 a se constată o distribuție unimodală în intervalul $0,7 \div 4,5 \mu\text{m}$, cu un maxim la aproximativ $1,5 \mu\text{m}$. În absența surfactantului, distribuția după dimensiune a particulelor este foarte dinamică, nefiind stabilă și în primele 5 minute de la oprirea sonicării se produce o modificare a distribuției după dimensiune, cu trecerea de la o distribuție unimodală la o distribuție bimodală (Figura 3.1 b). Luând în considerare dimensiunea medie corespunzătoare intensității maxime a ambelor vârfuri (Tabelul 3.1) și comparând cu maximul vârfului inițial, se poate afirma că distribuția bimodală a apărut, cel mai probabil, ca urmare a unui proces de divizare a particulelor. În următoarele cinci minute (Figura 3.1 c), se observă două vârfuri distincte care corespund dimensiunilor de $0,3 \mu\text{m}$ și respectiv $1 \mu\text{m}$; dimensiunea medie corespunzătoare primului vârf rămâne constantă, dar intensitatea maximă crește, în timp ce dimensiunea corespunzătoare celui de-al doilea vârf crește de patru ori și intensitatea maximă scade ușor. În următoarele perioade, se observă apariția unor particule cu dimensiuni intermediare ca urmare a „fuzionării” celor două vârfuri, intensitatea celui de-al doilea vârf scade, în timp ce intensitatea primului vârf se menține aproape constantă (Figura 3.1 e-g). Pentru fiecare moment după sonicare, distribuția după dimensiune a nanoparticulelor de ZnO urmează aproximativ un profil Gaussian asimetric, așa cum se observă din curbele fitate prezentate în Figura 3.1 a-g [181].



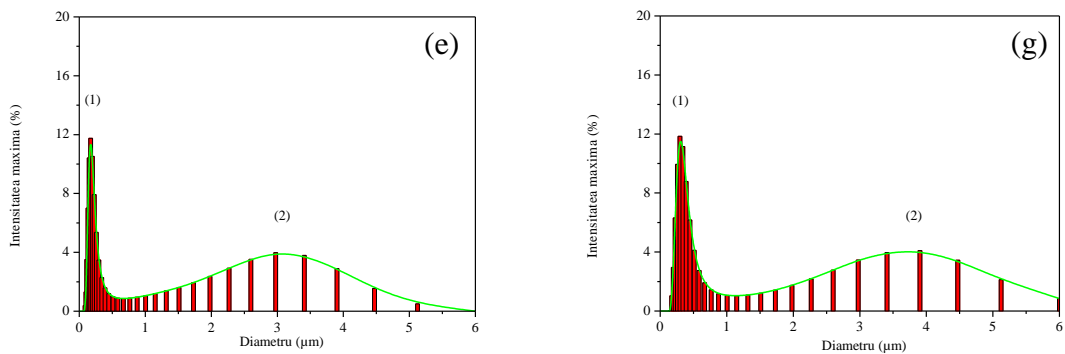


Fig. 3.1. Histograme și curbe Gaussiene fitate asociate pentru nanoparticule de ZnO dispersate în etanol în absență de PEG200: imediat după sonicare (a) și la șase intervale consecutive (de 5 minute fiecare) după acest moment (b-g) [181].

În prezență surfactantului (PEG200), dispersiile de nanoparticule de ZnO (Figurile 3.2 și 3.3, Tabelul 3.2) sunt mult mai stabile, iar distribuția după dimensiune a particulelor este unimodală. Din curbele fitate prezentate în Figurile 3.2 și 3.3 se vede că distribuția după dimensiune a nanoparticulelor de ZnO urmează un profil Gaussian ușor asimetric.

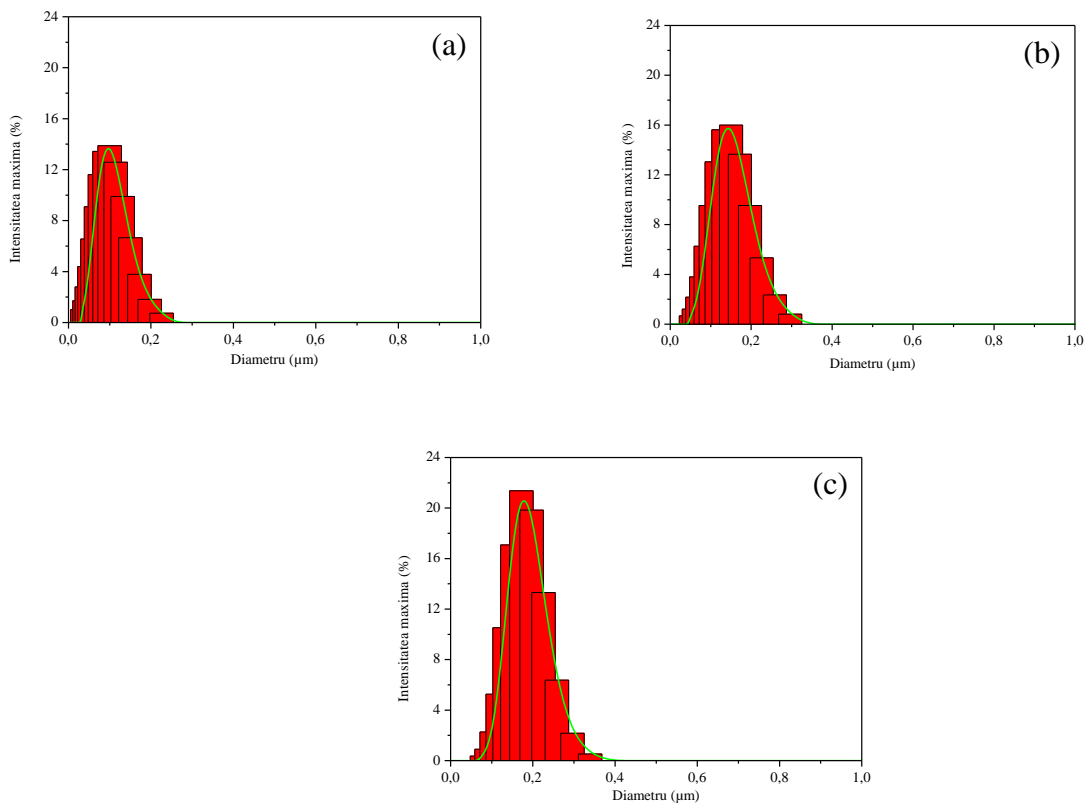


Fig. 3.3. Histograme și curbe Gaussiene fitate asociate pentru nanoparticulele de ZnO dispersate în *n*-butanol și PEG200: imediat după sonicare (a) și la două intervale consecutive (de 5 minute fiecare) după acest moment (b-c) [181].

Variația în timp a dimensiunii medii la înălțimea maximă și a parametrilor statistici corespunzătoare curbelor de distribuție Gaussiană pentru nanoparticulele ZnO dispersate în etanol sau *n*-butanol folosind PEG200 ca surfactant sunt prezentate în Tabelul 3.2.

Tabelul 3.2 Variația în timp a dimensiunii medii la înălțimea maximă și parametrii statistici ale curbelor de distribuție Gaussiană pentru nanoparticulele de ZnO dispersate în solvent (etanol sau butanol) și PEG200 [181].

| Durata (min) | Dimensiunea medie (μm) | Mediul de dispersie | Înălțimea maximă (a. u.) | Factorul de asimetrie |
|--------------|-------------------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0 | 0,24 | Etanol | 16,36 | 0,881 |
| | 0,10 | Butanol | 13,92 | 0,137 |
| 5 | 0,29 | Etanol | 16,16 | 0,674 |
| | 0,14 | Butanol | 16,04 | 0,177 |
| 10 | 0,29 | Etanol | 14,05 | 0,479 |
| | 0,18 | Butanol | 21,39 | 0,193 |

3.2. Efectul regimului de creștere

3.2.2. Influența concentrației soluției de creștere

Influența concentrației asupra morfologiei și microstructurii filmelor nanostructurate 1D de ZnO a fost studiată pe probe crescute pe straturi de germeni de nanoparticule de ZnO și respectiv pe filme subțiri sol-gel. Morfologiile nanostructurilor 1D crescute la concentrațiile de 0,01 M și 0,025 M sunt prezentate în imaginile SEM din Figurile 3.19 și 3.20.

În cazul probelor crescute pe filme subțiri sol-gel de ZnO (Figura 3.20), creșterea concentrației soluției de precursori, de la 0,01 M la 0,025M, a condus în special la creșterea diametrului de la 110÷120 nm la 160÷175nm și în mai mică măsură la creșterea lungimii. Densitatea nanostructurilor 1D de ZnO pe substrat, definită ca numărul de nanobaghetete sau nanofire pe suprafața $100 \mu\text{m}^2$, este strâns legată de concentrația precursorilor. Odată cu creșterea concentrației, nanostructurile devin mai compacte, sunt mai bine aliniate și prezintă o distribuție îngustă după dimensiune [69, 113, 121, 214].

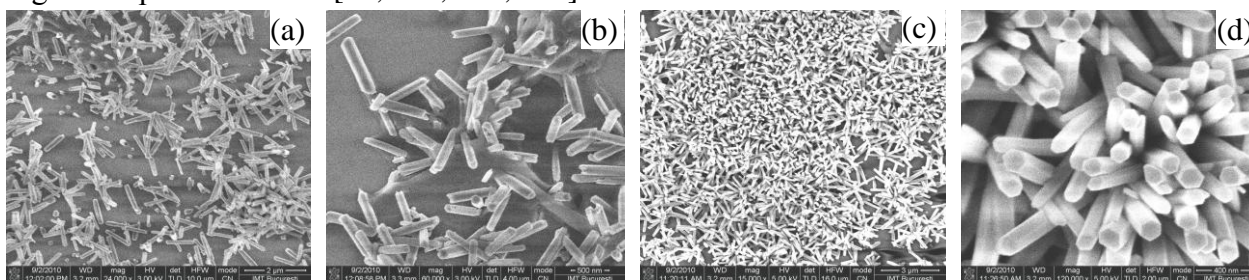


Fig. 3.20. Imagini SEM ale nanostructurilor 1D de ZnO crescute pe filme subțiri sol-gel de ZnO la concentrații diferite ale soluției de creștere 0,01 M (a, b) și 0,025M (c,d).

3.2.3. Influența temperaturii

Difractogramele de raze X ale nanostructurilor 1D de ZnO crescute la temperaturi diferite sunt reprezentate în Figura 3.25.

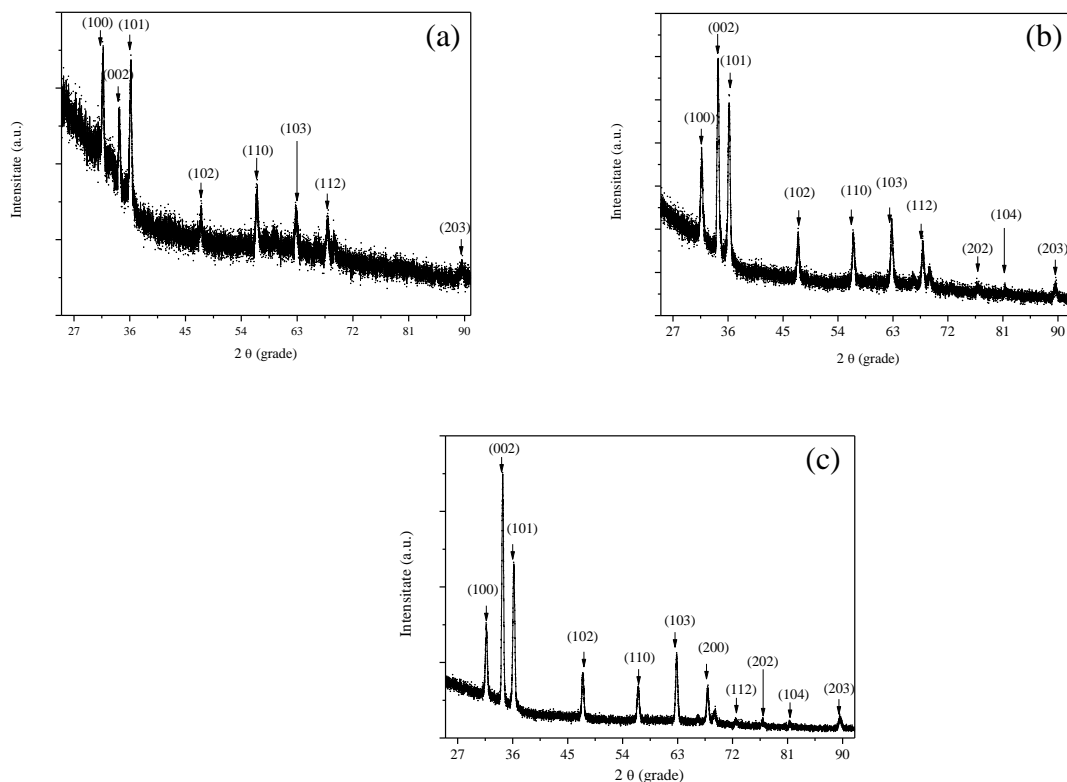


Fig. 3.25. Difractograme de raze X ale nanostructurilor 1D de ZnO crescute pe filme sol-gel de ZnO, la temperaturi diferite: 70°C (a), 80°C (b) și 95°C (c).

Vârfurile de difracție corespund structurii hexagonale de tip wurtzit a ZnO. Neuniformitatea filmelor crescute la 70°C (Figura 3.23) confirmă orientarea întâmplătoare a nanobaghetelor pe substrat, cele mai intense vâfuri fiind corespunzătoare planurilor (100) și (101). Se observă că la creșterea temperaturii de sinteză, intensitatea vârfului corespunzător planului (002) crește, acest lucru arătând că filmele nanostructurate 1D de ZnO sunt mai bine cristalizate și orientate preferențial după axa c . Rezultatele obținute din studiul microstructurii nanofirelor și nanobaghetelor de ZnO sunt în bună concordanță cu morfologia lor, așa cum reiese din imaginile SEM din Figura 3.23.

3.2.4. Influența duratei de creștere

Efectul duratei de creștere a fost studiat pe nanostructuri 1D crescute pe straturi de nanoparticule de aur și pe filme subțiri sol-gel ZnO. Figura 3.27 prezintă imaginile SEM ale probelor crescute timp de una, două și trei ore pe filme subțiri sol-gel de ZnO. Probele crescute timp de 1h sunt formate din nanospume și nanobaghete cu diametre 300÷350 nm, lungimi de 0,48÷0,55μm și A.R mic (1,8÷2), auto-asamblate sub formă de structuri cu aspect de floare.

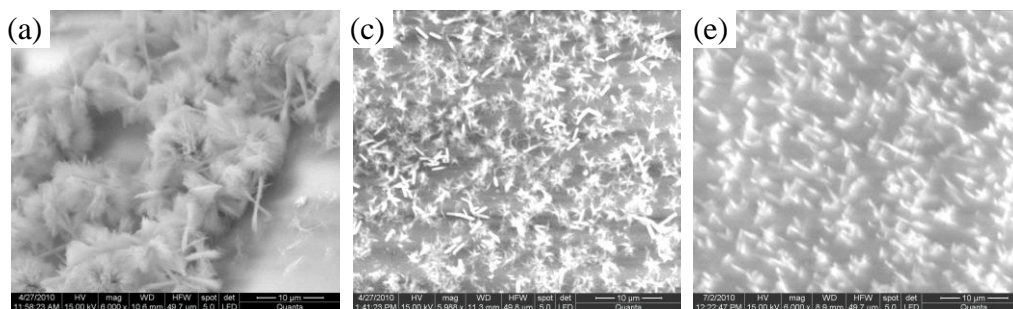


Fig. 3.27. Imagini SEM ale nanostructurilor 1D de ZnO crescute pe filme sol-gel de ZnO, fără agitare a soluției în condiții de refluxare a solventului (I-1), la diferite durate: 1 h (a), 2 h (b) și 3h (c). [176].

O dată cu creșterea timpului de reacție la 2 h (Figura 3.27 b), se formează nanobaghete individuale, și într-o mai mică proporție nanobaghete autoasamblate sub formă de floare. Probele crescute la durate mai mari sunt formate în principal din nanostructuri individuale (nanobaghete și în mică proporție din nanofire) dispuse perpendicular pe substrat.

Capitolul 4

CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA NANOSTRUCTURILOR 1D DE ZnO PRIN METODA HIDROTERMALĂ

În acest capitol se prezintă rezultatele studiului privind influența morfologiei stratului de germeni, a concentrației, temperaturii și duratei de creștere, precum și a tratamentului termic post-creștere asupra morfologiei și microstructurii filmelor nanostructurate 1D de ZnO. S-a urmărit stabilirea condițiilor optime pentru obținerea prin metoda hidrotermală a unor materiale cu morfologie controlată și în special cu diametre sub 50 nm.

4.2. Efectul parametrilor de creștere

4.2.1. Influența concentrației soluției de creștere

Efectul concentrației soluției de creștere asupra morfologiei și microstructurii filmelor nanostructurate 1D a fost studiat pe probe crescute pe filme subțiri sol-gel de ZnO. În Figura 4.4 sunt prezentate imaginile SEM ale probelor preparate din soluții de precursori având concentrațiile de 0,01M și 0,025 M. Se observă că la concentrație scăzută (0,01M) proba este formată din nanofire individuale, înclinate pe substrat, având distribuție îngustă după diametru (15÷25 nm). Odată cu creșterea concentrației la 0,025 M, (Figura 4.4 c-d), se remarcă o creștere a diametrului nanofirelor de aproximativ 2,5 ori și o tendință accentuată de aliniere a nanofirelor. În același timp, gradul de acoperire cu nanofire a suprafeței substratului crește ușor, datorită creșterii laterale (în diametru) a nanostructurilor 1D [122].

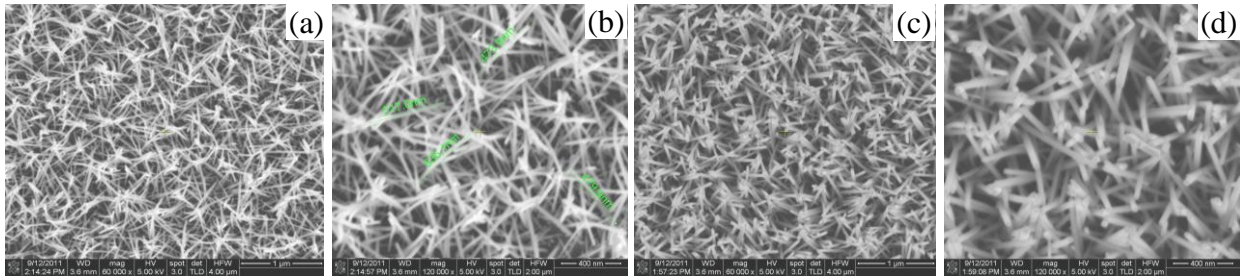


Fig.4.4. Imagini SEM ale nanostructurilor 1D ZnO obținute la diferite concentrații ale soluției de creștere: 0,01 M (a), 0,025 M (c). Imaginile (b) și (d) reprezintă detalii din imaginile (a) și (c).

4.2.2. Influența temperaturii

În Figura 4.7 sunt reprezentate difractogramele de raze X a nanostructurilor 1D de ZnO crescute la temperaturile de 70°C, 80°C și 95°C.

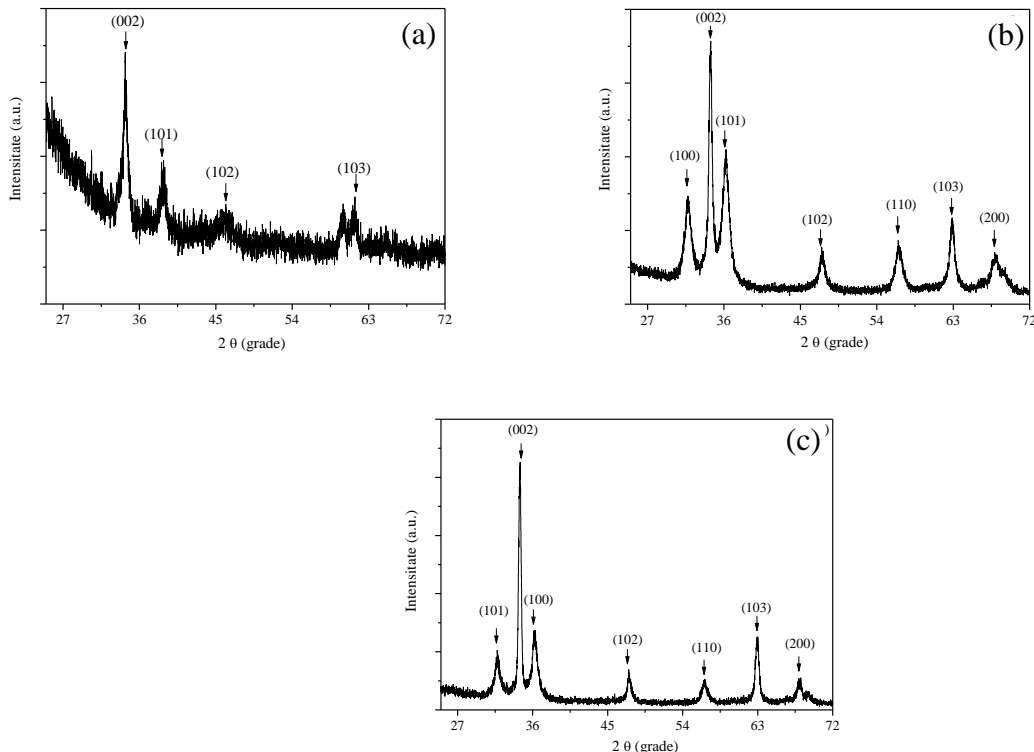


Fig. 4.7. Difractograme de raze X ale nanostructurilor 1D ZnO crescute la temperaturi diferite: 70°C (a), 80°C (b) și 95°C (c).

Se observă că aceste nanostructuri 1D au o structură cristalină foarte bine formată, orientată preferențial după direcția [0001]. Intensitatea vârfului de difracție corespunzător planului (002) crește odată cu creșterea temperaturii de sinteză.

4.3. Efectul tratamentului termic post-creștere

În Figura 4.10 sunt prezentate imaginile SEM ale filmelor de nanofire înainte și după aplicarea tratamentului termic post-creștere. Probele sunt formate în cea mai mare proporție din

nanofire și în proporție mai mică din nanobaghetete cu A.R. mare. Din aceste imagini, se observă că deși aplicarea tratamentului termic nu influențează semnificativ morfologia lor, se produce totuși o ușoară creștere în diametrul nanostructurilor, fără o modificare evidentă a lungimii acestora. În consecință, are loc o scădere a valorii A. R. Valorile calculate ale diametrelor și A.R. sunt cuprinse în intervalul 33÷35 nm și respectiv 9,3÷16 înainte de aplicarea tratamentului termic. După aplicarea tratamentului termic la 250°C, aceste valori sunt cuprinse în intervalul 31÷39 nm și respectiv 8÷14 [218].

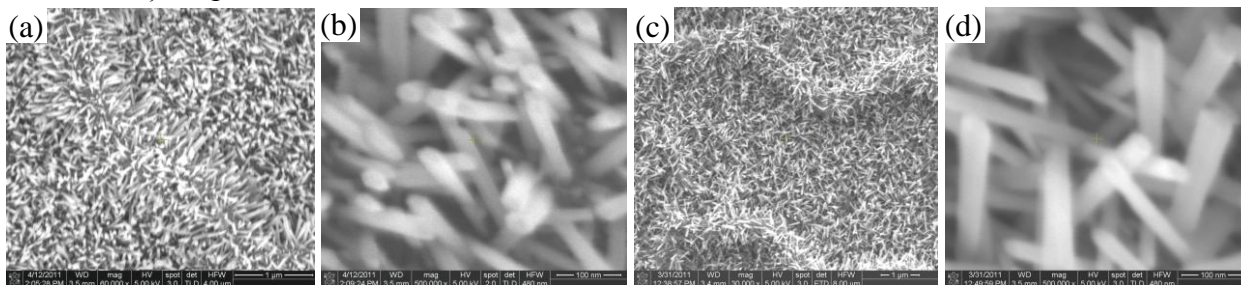


Fig. 4.10. Imagini SEM ale nanostructurilor 1D ZnO înainte (a-b) și după aplicarea tratamentului termic post-creștere (c-d).

Capitolul 5

CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA DE NANOSTRUCTURI Al:ZnO PRIN METODA HIDROTERMALĂ

Oxidul de zinc (ZnO) este un semiconductor de tip n , cu tranziții directe între maximul benzii de valență și minimul benzii de conducție, valoarea lărgimii benzii interzise (E_g) fiind de 3,37 eV, iar cea a energiei de legătură a excitonului fiind relativ ridicată (60 meV) la temperatura camerei. ZnO se caracterizează prin excelente proprietăți optice și electrice și prin stabilitate ridicată [219]. Doparea controlată este o metodă eficientă și accesibilă de modificare a proprietăților fizice, în special optice și electrice, a materialelor de bază conducând astfel la extinderea domeniului de aplicare ale acestora [185].

În acest capitol se studiază efectul concentrației dopantului și al temperaturii asupra morfologiei și structurii cristaline a nanostructurilor 1D pe bază de ZnO dopate cu Al, preparate prin metoda hidrotermală.

5.1. Efectul dopării

Studiul influenței concentrației dopantului asupra morfologiei și structurii cristaline a nanostructurilor 1D pe bază de ZnO intrinseci și dopate cu Al a fost realizat pe probe crescute prin metoda hidrotermală. În Figura 5.1 sunt prezentate imaginile SEM ale straturilor de nanofire nedopate și ale nanostructurilor de ZnO dopate cu 2% Al, 4% Al și 6% Al (% masă). Morfologia acestor straturi nanostructurate depinde de condițiile de sinteză, și depinde semnificativ de gradul de doparea Al. Astfel, probele intrinseci sunt formate doar din nanofire de ZnO, în timp ce pentru probele dopate cu aluminiu s-au obținut diferite tipuri de nanostructuri, funcție de gradul de dopare. Din Figura 5.1 a se vede că șirurile de nanofire ZnO sunt perpendiculare pe substrat

având diametrul în domeniul 30÷42 nm. Pentru probele dopate cu 2% Al (Figura 5.1 c, d) se constată coexistența a două tipuri de morfologii, nanofire și nanofoi transparente. Se observă că nanofirele sunt în proporție mai mare și sunt însoțite de nanofoi [185]. La creșterea concentrației de dopare de la 2% la 4% Al, numărul de nanofoi transparente crește. Prin comparație cu probele nedopate, pentru cele dopate s-a remarcat o scădere în diametrul nanofirelor de la 25÷33 la 17÷25 nm pentru probele dopate cu 2% și respectiv cu 4% Al. În cazul probei dopate cu 6% Al (Figura 5.1 d), morfologia se modifică total, rezultând nanopereți.

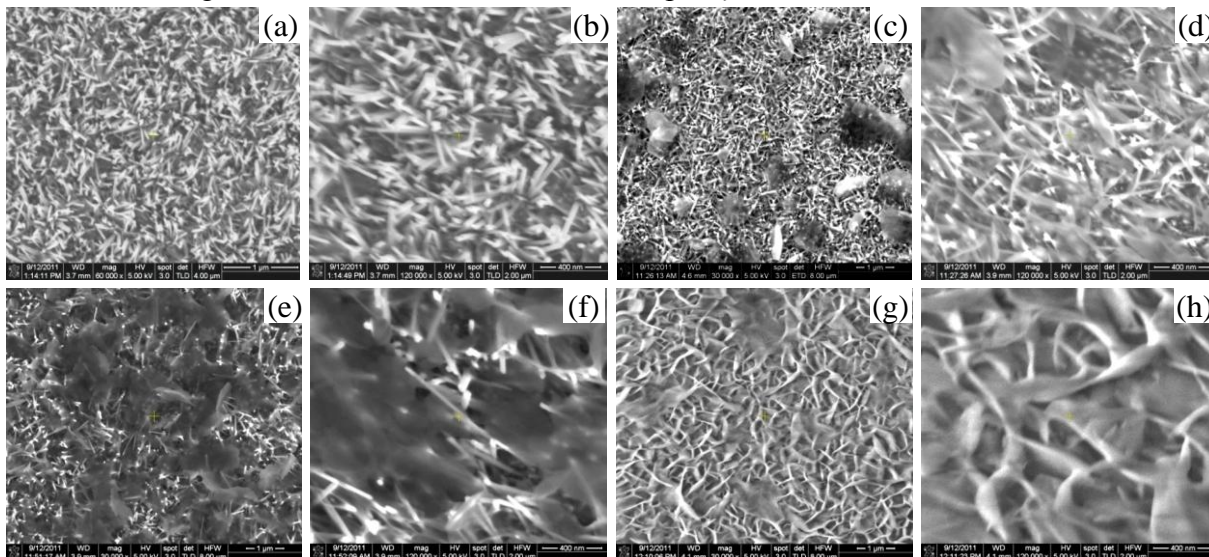
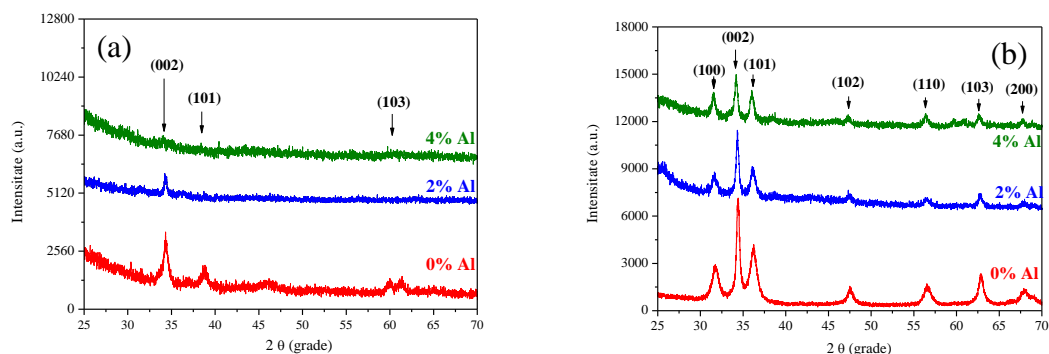


Fig. 5.1. Imagini SEM ale nanostructurilor ZnO (a,b) și Al:ZnO dopate cu diferite concentrații de Al (%masă): 2% (c,d), 4% (e, f) și 6% (g, h).

Difractogramele de raze X ale nanofirelor nedopate și ale nanostructurilor Al:ZnO dopate cu 2%, 4% și 6% Al crescute la temperaturile de 70°C, 80°C și 95°C sunt reprezentate în Figura 5.3



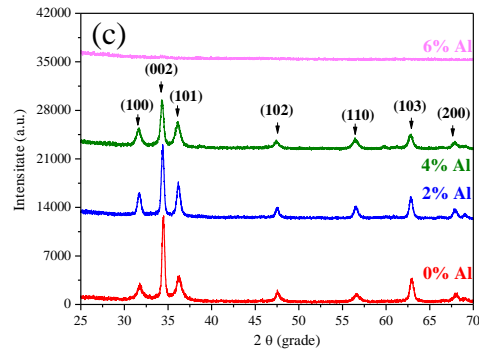
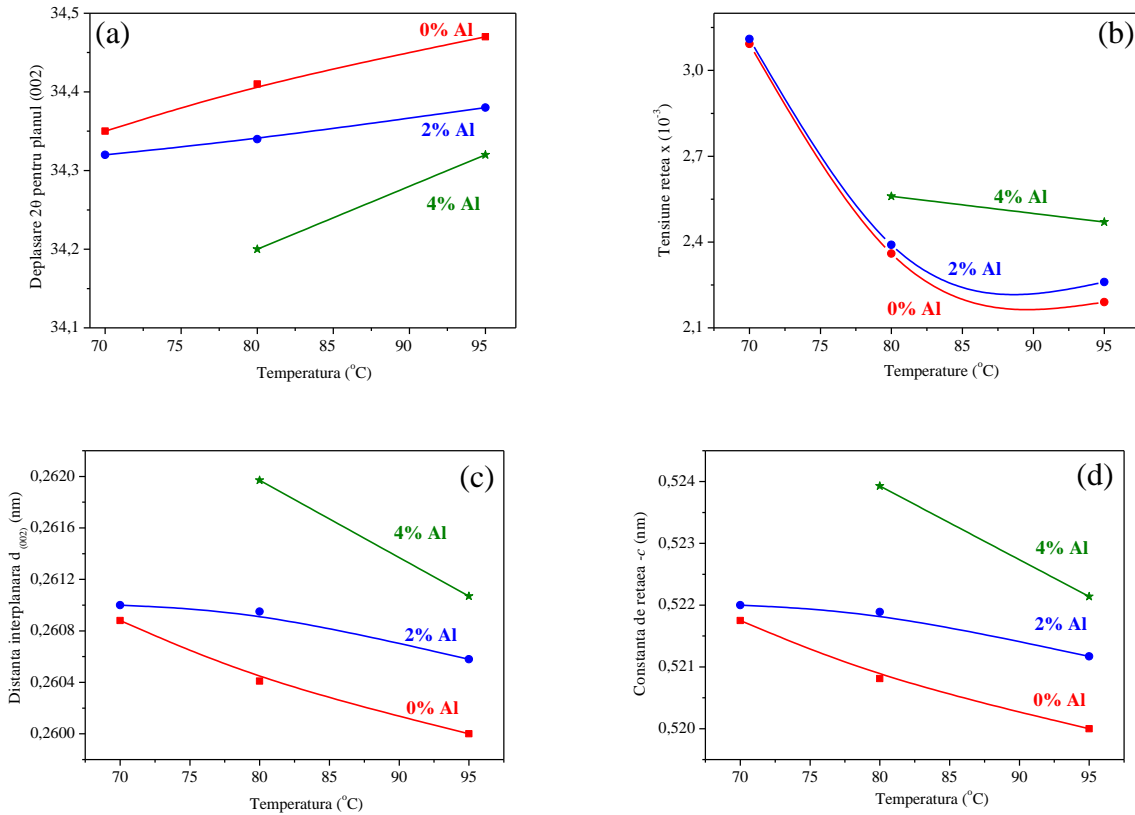


Fig. 5.3. Difractograme de raze X ale nanostructurilor ZnO (a) și Al:ZnO crescute la diferite temperaturi de sinteză 70°C (a) , 80°C (b) și 95°C (c)

Din difractograme de raze X, se remarcă faptul că probele sunt policristaline și nanostructurile au crescut preferențial de-a lungul axei $-c$. Nu au fost identificate vârfuri de difracție caracteristice Zn metalic sau Al_2O_3 . Pe de altă parte, nanofirele nedopate au intensitatea vârfului corespunzător planului (002) cel mai pronunțat. Intensitățile vârfurilor nanostructurilor ZnO dopate cu Al scad cu creșterea concentrației de dopare. Acest lucru indică faptul că la creșterea concentrației de dopare, cristalinitatea filmului se deteriorează.



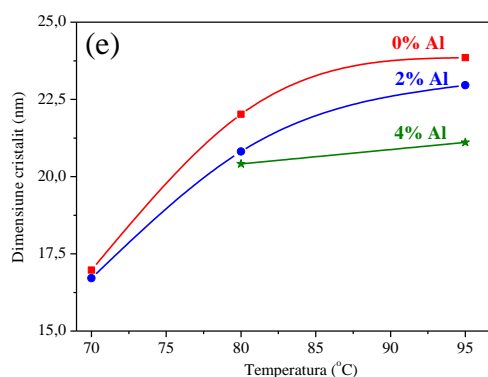


Fig. 5.4. Variația parametrilor microstructurali ale nanostructurilor ZnO și Al:ZnO la diferite temperaturi de sinteză: deplasarea poziției unghiului de difracție 2θ corespunzătoare planului (002) (a), tensiunea rețelei (b), distanța interplanară $d(002)$, (c), constanta de rețea – c (d), dimensiune cristalit (e).

Capitolul 6.

STUDIUL CINETIC IZOTERM PRIVIND PRECIPITAREA NANOSTRUCTURILOR 1D ZnO DIN SOLUȚIE APOASĂ

În acest capitol se prezintă rezultatele unui studiu cinetic izoterm de precipitare din soluție a oxidului de zinc, în procesul de creștere al nanostructurilor 1D ZnO pe substraturi de sticlă acoperite cu film de oxid de zinc. Studiul a fost efectuat prin măsurarea concentrației ionilor de zinc în soluția de creștere, la diferite durate de sinteză a nanostructurilor oxidice.

Formarea oxidului de zinc în sistemul utilizat, compus din azotatul de zinc ca sursă de Zn^{2+} și hexametilentetramină (HMT) ca sursă de ioni OH^- , este rezultatul următoarelor reacții chimice [106]:



În cazul nanostructurilor 1D are loc o creștere anizotropică după direcția [0001]. Pentru a înțelege mecanismul acestei creșteri, este necesar să se ia în considerare structura cristalină a ZnO de tip wurtzit. Ca rezultat al existenței planului polar (0001) al ZnO, ionii complecși hidrozoцинat $[Zn(OH)_4]^{2-}$ încărcăți negativ sunt adsorbiți preferențial pe fața încărcată pozitiv (0001) bogată în Zn^{2+} (Figura 6.1 a). Anionii complecși $[Zn(OH)_4]^{2-}$ adsorbiți suferă reacția de deshidratare (Ec. 6.V I) și intră în rețeaua cristalină a nanocristalitelor de ZnO preexistentă (Figura 6.1 b). Adsorbția ionilor $[Zn(OH)_4]^{2-}$ este posibilă deoarece structura tetraedrică a speciei $[Zn(OH)_4]^{2-}$ se potrivește cu suprafața poliedrică a planului (001). Adsorbția preferențială pe fața polară (0001) a anionilor $[Zn(OH)_4]^{2-}$ conduce la o viteză de creștere mai mare în direcția [0001] și prin

urmare la o orientare a creșterii nanobaghetelor de ZnO după axa-*c* [70].

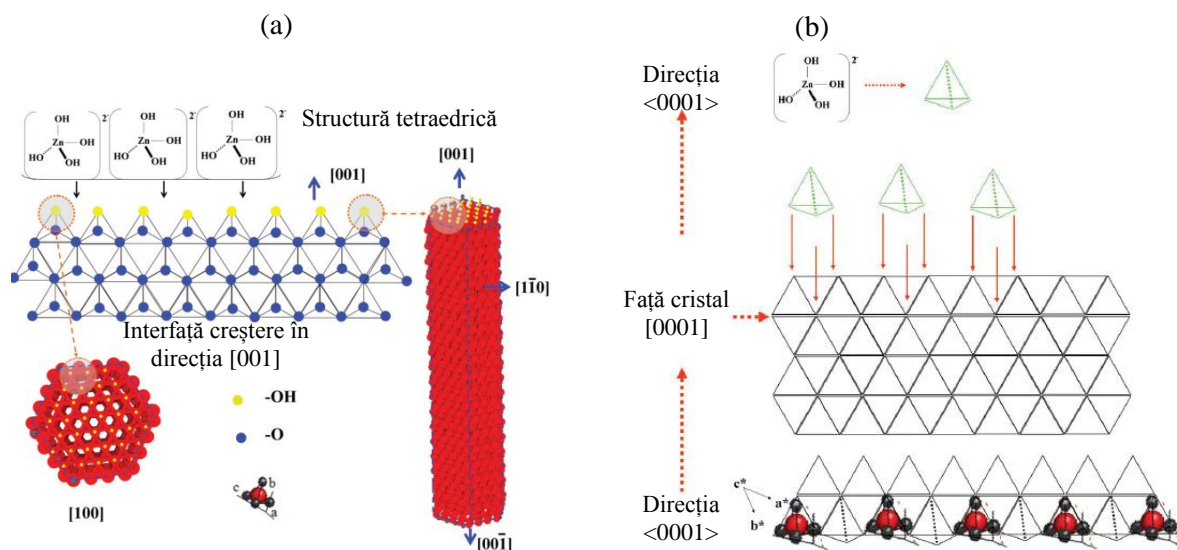


Fig. 6.1. Mecanism de creștere al nanostructurilor 1D de ZnO în direcția [001]: adsorbția preferențială anionilor $[Zn(OH)_4]^{2-}$ pe fața încărcată pozitiv a planului (0001) (a) și încorporarea anionilor $[Zn(OH)_4]^{2-}$ în rețeaua cristalină a ZnO (b) [70].

Creșterea temperaturii favorizează creșterea preferențială a nanostructurilor 1D de-a lungul direcției [0001] deoarece la temperaturi mai mari de sinteză, viteza de hidroliză a ionilor complecși $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ crește, favorizând formarea în soluție a anionului hidroxozincat $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Acest lucru a fost confirmat de studiile efectuate de Sheng et al. [227] și Li et al. [121].

Curbele de variație în timp a concentrației (*c*) ionilor de zinc din soluțiile de creștere și a gradului de conversie (α) calculat conform Ec. 2.21 pentru probele sintetizate la 70°C, 80°C și 95°C sunt prezentate în Figura 6.2 și respectiv Figura 6.3.

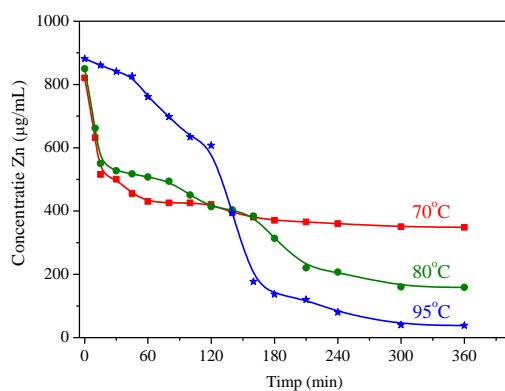


Fig. 6.2. Variația în timp a concentrației ionilor de zinc din soluțiile de creștere la diferite temperaturi

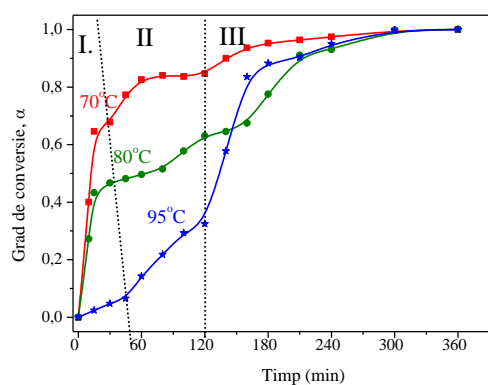


Fig. 6.3. Variația în timp a gradului de conversie la diferite temperaturi

Curbele de conversie (Figura 6.3) evidențiază trei etape de reacție, a căror durată diferă în funcție de temperatura de lucru, astfel:

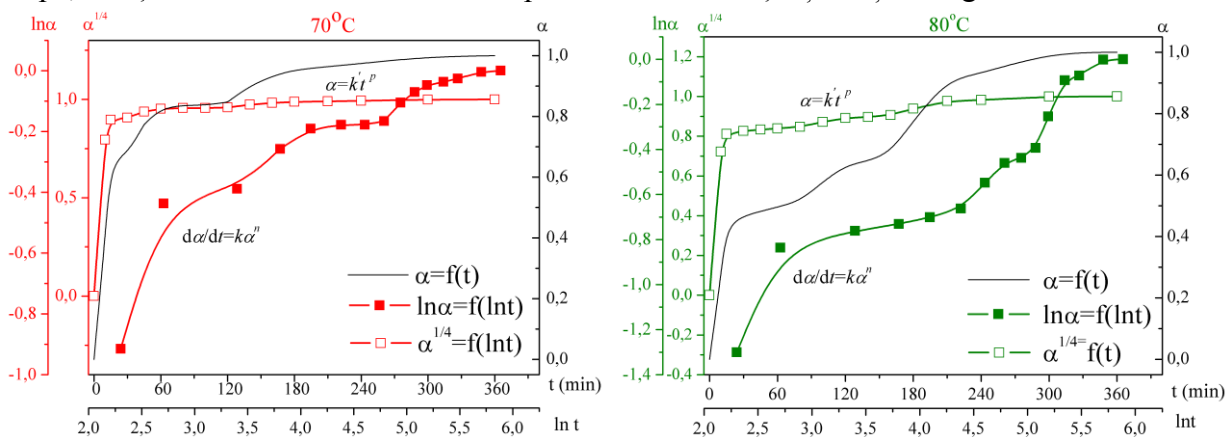
- Etapa I: cuprinsă între $0 < t \leq 30$ min (70°C , 80°C) și $0 < t \leq 45$ min (95°C)

- Etapa II: cuprinsă între $30 < t \leq 120$ min (70°C , 80°C) și $45 < t \leq 120$ min (pentru 95°C)
- Etapa III: $120 < t \leq 360$ min (70°C , 80°C și 95°C).

Din punct de vedere termodinamic, reacția de precipitare a ZnO este un proces de echilibru în sistem eterogen, format din două faze: faza solidă a precipitatului (ZnO) și faza lichidă reprezentată de soluția saturată conținând ionii complecși ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) și nuclee de ZnO. Dacă produsul ionic al $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ este mai mare decât produsul de solubilitate al ZnO, soluția devine suprasaturată și se formează precipitatul. Având în vedere faptul că solubilitatea unei substanțe reprezintă cantitatea maximă din acea substanță care se poate dizolva într-o anumită cantitate de solvent la o anumită temperatură și că solubilitatea acesteia crește odată cu temperatura, pentru păstrarea unui grad de suprasaturare al soluției, în cazul precipitării la 95°C , în etapa inițială are loc cel mai mic consum al ionilor $[\text{Zn}^{2+}]$ din soluție datorită formării nucleelor de ZnO, așa cum se poate vedea în Figura 6.2.

Identificarea mecanismului de precipitare a oxidului de zinc din soluția precursoră sub formă de nanostructuri 1D, s-a realizat prin verificarea ecuațiilor cinetice pentru intervalele de reacție menționate mai sus, utilizând seturi de date experimentale (α , t) măsurate la cele trei temperaturi. Având în vedere că parametrul experimental măsurat a fost scăderea concentrației ionului $[\text{Zn}^{2+}]$ în soluția de creștere, s-au utilizat inițial ecuațiile cinetice pentru reacții în sisteme omogene (*Modelul ordinului de reacție Ec. 2.20*) și ulterior cele în sisteme eterogene (Ec.2.22 ÷ Ec.2.33). Cele mai bune valori ale coeficienților de corelație s-au obținut în cazul Ec.2.23 (pentru Etapa I) și Ec.2.26 (pentru Etapele II și III) (Tabel 6.1 și Figura 6.5).

Pentru prima etapă de sinteză, valorile ordinului de reacție calculate conform Ec. 2.23 conduc la concluzia că procesul este controlat cinetic de etapa de nucleație eterogenă. În următoarele două etape (II și III), perechile de valori (α , t) verifică Ec. 2.26. În aceste două etape, reacțiile sunt controlate cinetic de procesul de nucleație și creștere a germinilor în volum.



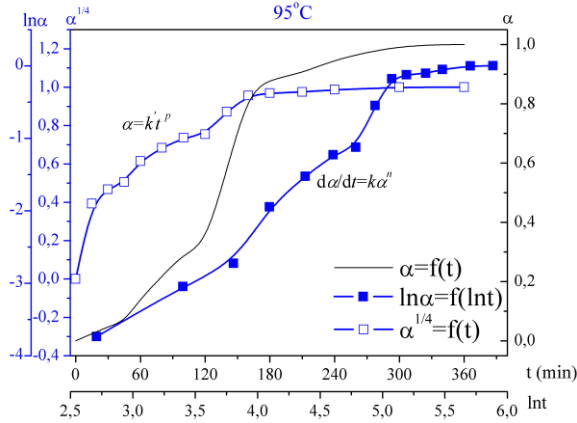


Fig. 6.5. Reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice verificate de date experimentale (α , t), concomitant cu variația gradului de conversie în timp la diferite temperaturi de sinteză

Din reprezentarea grafică a ecuațiilor cinetice verificate de datele experimentale (Figura 6.5) s-au calculat valorile constantei de viteză (k) și ale ordinului de reacție (n) pentru cele trei etape de reacție la cele trei temperaturi menționate (Tabelul 6.1).

Tabelul 6.1 Valorile parametrilor cinetici k și n

| Etape de reacție | Temperatura de creștere (°C) | Domeniu prelucrării cinetice | k (min ⁻ⁿ) | n | r_{xy} |
|------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|------|----------|
| I | 70 | $0 < \alpha \leq 0,64$ | $2,6 \times 10^{-2}$ | 1,18 | 0,9992 |
| | 80 | $0 < \alpha \leq 0,47$ | $1,95 \times 10^{-2}$ | 1,44 | 0,9989 |
| | 95 | $0 < \alpha \leq 0,14$ | $1,95 \times 10^{-3}$ | 0,93 | 0,9982 |
| II | 70 | $0,64 < \alpha \leq 0,84$ | $9,81 \times 10^{-4}$ | 3/4 | 0,9921 |
| | 80 | $0,47 < \alpha \leq 0,63$ | $2,73 \times 10^{-3}$ | 3/4 | 0,9894 |
| | 95 | $0,14 < \alpha \leq 0,32$ | $1,21 \times 10^{-2}$ | 3/4 | 0,9721 |
| III | 70 | $0,84 < \alpha \leq 1$ | $4,22 \times 10^{-4}$ | 3/4 | 0,9631 |
| | 80 | $0,63 < \alpha \leq 1$ | $6,67 \times 10^{-4}$ | 3/4 | 0,9598 |
| | 95 | $0,32 < \alpha \leq 1$ | $8,68 \times 10^{-4}$ | 3/4 | 0,9502 |

În cazul probelor crescute la temperatura de 70°C (Figura 6.2) se observă că în prima perioadă de sinteză ($0 < t \leq 30$ min), concentrația ionilor $[Zn^{2+}]$ în soluție scade foarte mult (~60%) în primele 15 minute. Parametrii cinetici confirmă faptul că la temperatură scăzută viteza de nucleație are valoarea cea mai mare ($k_{I(70^\circ C)} = 2,6 \cdot 10^{-2}$ min⁻ⁿ, Tabel 6.1), dimensiunea critică a germenilor având o valoare mai mare decât la celelalte temperaturi. Pentru etapele II și III, constantele de viteză au valori mult mai mici, de $k_{II(70^\circ C)} = 9,81 \cdot 10^{-4}$ min⁻ⁿ și respectiv $k_{III(70^\circ C)} = 4,22 \cdot 10^{-4}$ min⁻ⁿ. În consecință, în cazul sintezei la 70°C, formarea germenilor cu dimensiuni mari va conduce în etapele de creștere (II) și (III) la nanostructuri 1D cu diametre mari și lungimi mici. Din Figura 6.2 se constată că după cinci ore de sinteză, concentrația $[Zn^{2+}]$ rămâne aproximativ constantă: $c_{III(70^\circ C)5h} \cong c_{III(70^\circ C)6h}$.

În cazul probelor crescute la 95°C, concentrația ionilor $[Zn^{2+}]$ scade mult mai lent, cu viteză aproximativ constantă în primele 45 min, constanta de viteză corespunzătoare acestei etape având cea mai mică valoare dintre toate etapele inițiale la cele trei temperaturi (Tabelul 6.1). După 60 min de sinteză constanta de viteză prezintă cea mai mare valoare dintre toate etapele la toate temperaturile ($k_{II(95^{\circ}C)} = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), fapt care defavorizează formarea de noi germeni. În etapa a III-a, $120 < t \leq 300 \text{ min}$, constanta de viteză are o valoare mai mică decât în etapa anterioară ($k_{III(95^{\circ}C)} = 8,68 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). După 5 ore de sinteză, valoarea concentrației ionilor de zinc din soluție scade la 40,04885 $\mu\text{g/mL}$ și după 6 ore rămâne aproximativ constantă la 38,16584 $\mu\text{g/mL}$. La durata de creștere de 140 min se observă o intersecție a curbelor de concentrație (Figura 6.2).

Din variațiile constantelor de viteză cu temperatura (ecuația Arrhenius) reprezentate în Figura 6.6, au fost calculate valorile energiei de activare (E_a) și ale factorului preexponențial (A) pentru cele trei etape menționate mai sus (Tabelul 6.2).

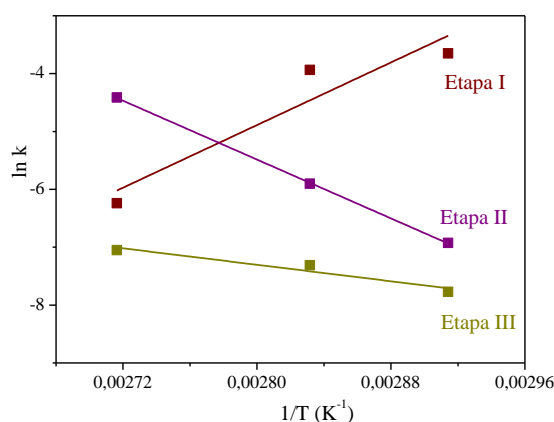


Fig.6.6 Rețentarea ecuației Arrhenius în formă exponențială semilogaritmică.

Tabelul 6.2 Valorile parametrilor de activare a creșterii nanostructurilor 1D de Zn, calculate în funcție de gradul de conversie

| Etape de reacție | Temperatura de creștere (K) | A (min^{-1}) | E_a (KJ/mol) | r_{xy} |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|----------|
| I | 343,15 | $2,66 \times 10^{-19}$ | 112,42 | 0,9560 |
| | 353,15 | | | |
| | 368,15 | | | |
| II | 343,15 | $1,07 \times 10^{13}$ | 105,63 | 0,9998 |
| | 353,15 | | | |
| | 368,15 | | | |
| III | 343,15 | 14,25 | 29,56 | 0,9700 |
| | 353,15 | | | |
| | 368,15 | | | |

Din Figura 6.6 se observă un comportament anti-Arrhenius în cazul Etapei I, viteza de

reacție scade cu creșterea temperaturii, ceea ce confirmă faptul ca este vorba despre un mecanism de nucleație din soluție. Valorile obținute sunt apropiate de cele raportate în literatura de specialitate [241, 242], cu excepția etapei III, pentru care sunt mai mici. Deoarece valorile coeficientul de corelație (r_{xy}) sunt cuprinse în intervalul $0,95 \leq r_{xy} < 1$, se poate considera că între parametri s-a stabilit o legătură relativ deterministă funcțională [243], care conferă un grad de încredere semnificativ valorilor calculate ale parametrilor fizico-chimici.

Capitolul 7

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE NANOSTRUCTURILOR 1D PE BAZĂ DE ZnO

Studiul proprietăților optice oferă informații importante asupra structurii, compoziției și proprietăților fizico-chimice ale materialelor [58-60]. Cunoașterea constantelor optice este necesară în vederea utilizării materialului adecvat în dispozitivele optoelectronice sau electronică transparentă. În acest caz este esențial să se cunoască valorile următorilor parametri optici: transmitanța (T (%)), reflectanța (R (%)), coeficientul de absorbție (α), energia benzii interzise (E_g), indicele de refracție, ($n(\lambda)$), coeficientul de extincție (k), partea reală (ε_1) și partea imaginară (ε_2) a constantei dielectrice și conductivitatea optică (σ_{opt}) [189, 244]. În literatura de specialitate, efectul Burstein-Moss este folosit pentru interpretarea creșterii benzii interzise. [154].

În acest capitol se prezintă rezultatele studiului nostru privind efectul metodei și condițiilor de sinteză (pregătirea substratului pentru creștere epitaxială, concentrația, temperatura și durata de creștere), precum și al concentrației dopantului asupra parametrilor optici menționați mai sus, caracteristice straturilor nanostructurate 1D de ZnO și Al:ZnO obținute.

7.1. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda de creștere din baie chimică (CBD)

Spectrele de transmisie și reflexie optică ale filmelor nanostructurate 1D ZnO au fost înregistrate la temperatura camerei în aer, la incidență normală în domeniul spectral 200÷1100 nm. Din aceste spectre au fost calculate valorile coeficientului de absorbție, indicelui de refracție, coeficientului de extincție și valorile *energiei benzii interzise*. Utilizând valorile indicelui de refracție și ale coeficientului de extincție, am determinat partea reală și partea imaginară a constantei dielectrice. De asemenea, au fost calculate valorile conductivității optice.

7.1.1. Influența concentrației soluției de creștere

În acest Subcapitol se prezintă rezultatele privind efectul concentrației soluției de precursori asupra proprietăților optice ale nanostructurilor 1D crescute pe substraturi de sticlă acoperite cu filme sol-gel de ZnO depuse atât prin imersie (a) cât și prin centrifugare (b).

În Figura 7.1 sunt reprezentate spectrele de transmisie optică în domeniul 308÷1100 nm

pentru probele crescute la concentrații diferite ale soluției de precursori. Probele investigate au transmitanța optică mai mare de 65% în domeniul VIS. S-a observat că la creșterea concentrației, filmele nanostructurate 1D prezintă o scădere ușoară în transmitanță. În plus, odată cu creșterea molarității soluției din baia chimică, s-a constatat că marginea fundamentală de absorbție din spectrele de transmisie optică se deplasează spre domeniul IR [223].

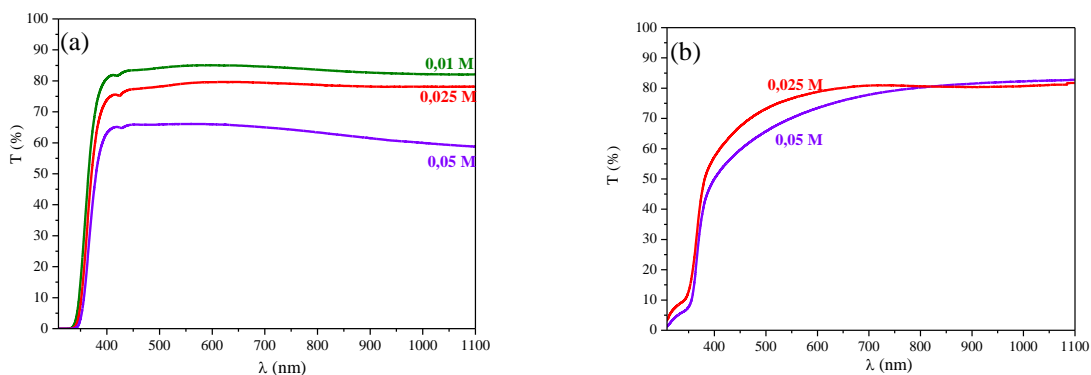


Fig. 7.1. Spectrele de transmisie optică ale nanostructurilor 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

Spectrele de reflexie optică (Figura 7.2) ale nanostructurilor 1D ZnO, preparate pe straturi de germeni ZnO depuse prin imersie sau prin centrifugare, au fost măsurate la incidență normală în domeniul 308÷1100 nm. Se observă că indiferent de tehnica utilizată pentru depunerea stratului de germeni, odată cu creșterea concentrației soluției de precursori, reflectanța nanostructurilor 1D ZnO crește. Nanostructurilor 1D sintetizate pe straturi de germeni depuse prin centrifugare prezintă valori mai mari ale reflectanței. Valorile mai mari ale reflectanței (Figura 7.2 b) sunt atribuite rugozității mai mici a suprafețelor straturilor nanostructurate, în cazul probelor crescute la concentrații mai mici.

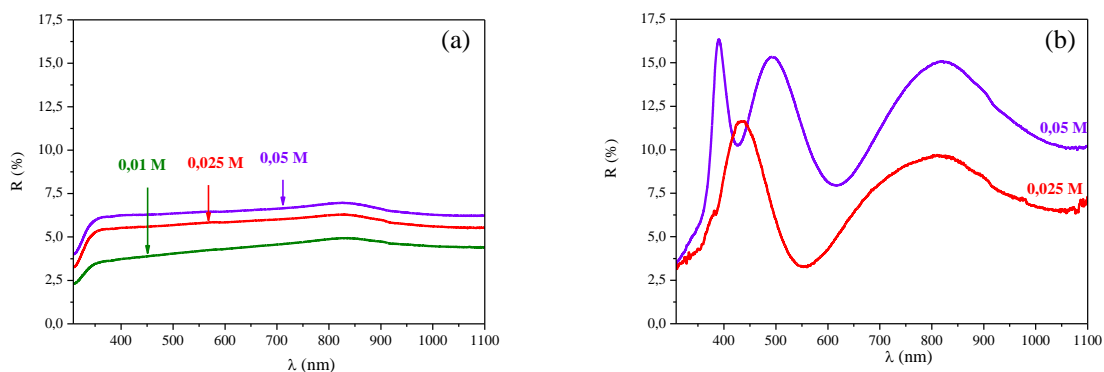


Fig. 7.2. Spectrele de reflexie optică ale nanostructurilor 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

Din Figura 7.3 se vede o creștere a valorilor coeficientului de absorbție ale filmelor 1D la creșterea concentrației soluției. Această creștere este mai pronunțată în domeniul de valori mari ale

energii fotonului ce corespund regiunii cu absorbție ($\lambda < 540$ nm) [223].

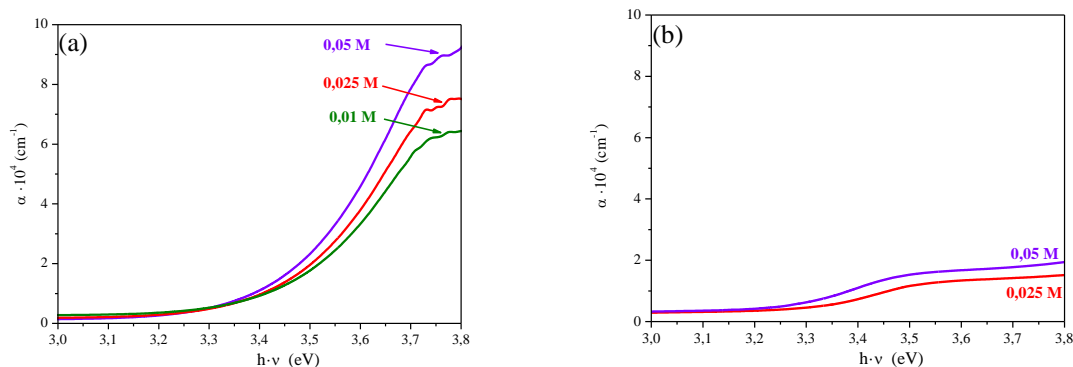


Fig. 7.3. Variația coeficientului de absorbție în funcție de energia fotonului pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

Din Figura 7.4 se observă că pentru probele investigate, între maximul benzii de valență și minimul benzii de conducție are loc o tranziție directă. Prin fitarea curbei $(\alpha h\nu)^2$ funcție de $(h\nu)$ și extrapolarea regiunii liniare a curbei rezultate, am determinat valoarea energiei benzii interzise. Creșterea concentrației soluției a condus la scăderea energiei benzii interzise a nanostructurilor 1D. Astfel, pentru nanostructurile crescute pe filme de germeni depuse prin imersie, energia benzii interzise scade de la 3,57 eV pentru nanobaghetetele crescute la concentrația de 0,01 M, la 3,51 eV pentru cele crescute la 0,05 M. În cazul depunerii stratului de germeni prin centrifugare, valorile (E_g) scad de la 3,36 eV la 3,30 eV atunci când nanobaghetetele au fost crescute la concentrații ale soluției de 0,025 M și respectiv de 0,05 M. Rezultatele obținute arată că valorile energiei benzii interzise ale filmelor depind de condițiile de sinteză.

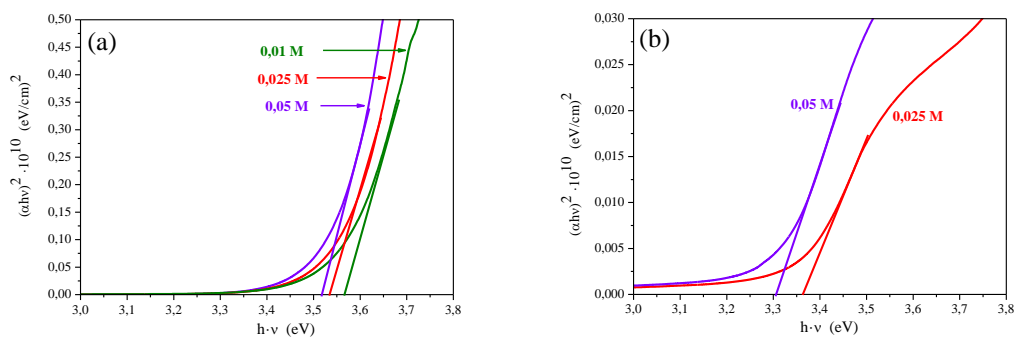


Fig. 7.4. Fitarea curbei $(\alpha h\nu)^2$ funcție de energia fotonilor ($h\nu$) pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

Dependența coeficientului de extincție de lungimea de undă în domeniul 308÷1100 nm este redată în Figura 7.5. Valorile scăzute ale coeficientului de extincție (de ordinul 10^{-2}) în domeniul vizibil și infraroșu sunt o indicație cu privire la gradul scăzut al rugozității suprafeței straturilor de nanostructuri 1D de ZnO [245].

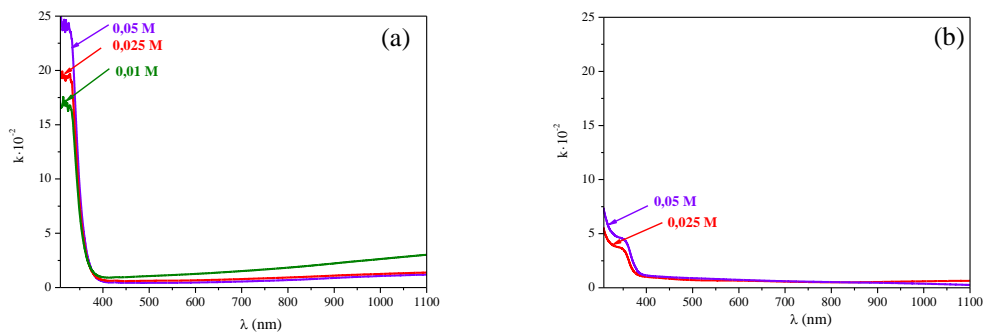


Fig. 7.5. Variația coeficientului de extincție în funcție de lungimea de undă pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

În Figura 7.6 este ilustrată dependența indicelui de refracție de lungimea de undă. Valorile indicelui de refracție cresc odată cu creșterea concentrației soluției. Pentru nanobaghetele crescute la concentrația 0,05 M pe straturi de germeni depuse prin centrifugare, a fost obținută cea mai mare valoare a indicelui de refracție, valoare superioară celei corespunzătoare oxidului de zinc macroscopic din domeniul VIS ($n = 2$) [246].

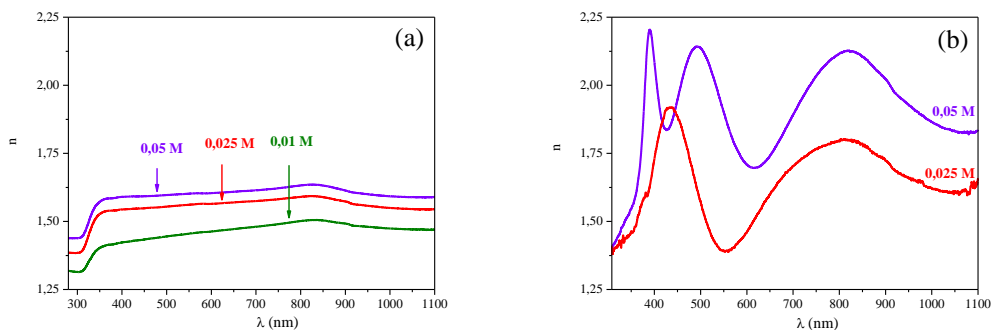


Fig. 7.6. Dependența indicelui de refracție de lungimea de undă pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

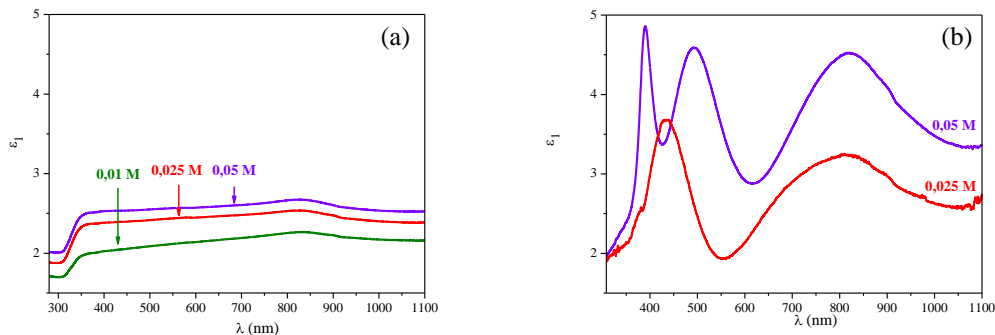


Fig. 7.7. Variația părții reale a constantei dielectrice de lungimea de undă pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substrat acoperit cu film subțire ZnO depus prin tehnica: imersie (a) și centrifugare (b).

Dependența părții reale a constantei dielectrice funcție de lungimea de undă este redată în

Figura 7.7. La creșterea molarității soluției în baia chimică rezultă o creștere cu lungimea de undă a valorii părții reale a constantei dielectrice a filmelor nanostructurate 1D [251].

Variația părții imaginare a constantei dielectrice cu lungimea de undă este reprezentată în Figura 7.8. Indiferent de valoarea concentrației soluției de creștere, în domeniul UV valorile (ϵ_2) cresc cu creșterea concentrației soluției de precursori, iar în domeniul VIS-IR scad la creșterea concentrației.

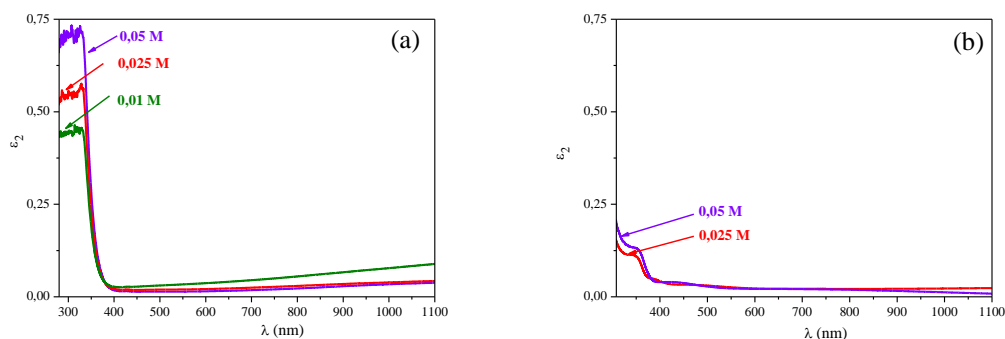


Fig. 7.8. Variația părții imaginare a constantei dielectrice de lungimea de undă pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

În Figura 7.9 este prezentată dependența conductivității optice în funcție de energia fotonului. Prin creșterea concentrației soluției de precursori, s-au obținut valori mai mari ale conductivității optice ale nanostructurate 1D ZnO, ceea ce arată că filmele obținute la concentrația soluției de 0,05 M conduc mai bine optic.

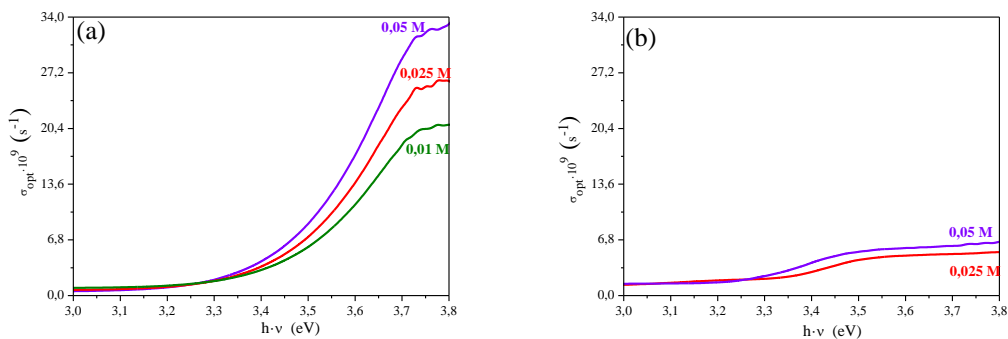


Fig. 7.9. Variația conductivității optice în funcție de energia fotonilor pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații ale soluției de precursori pe substraturi acoperite cu filme subțiri ZnO depuse prin: imersie (a) și centrifugare (b).

7.2. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda hidrotermală

Utilizând spectrele de transmisie și reflexie optică, înregistrate la incidența normală a radiației electromagnetice și măsurând grosimea filmelor nanostructurate 1D, au fost calculate valorile constantelor optice menționate la începutul capitolului, conform Ec. 2.6 – Ec. 2.12.

7.2.1. Influența concentrației soluției de creștere

În Figura 7.31 sunt prezentate spectrele Raman ale nanostructurilor 1D crescute la diferite concentrații, iar în Figura 7.32 sunt redată spectrele Raman ale nanostructurilor 1D sintetizate la diferite durate de timp corespunzător concentrației de creștere de 0,01 M (Figura 7.32 a) și respectiv 0,025 M (Figura 7.32 b).

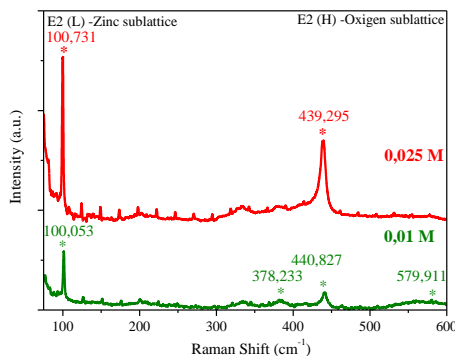


Fig. 7.31. Spectrele Raman pentru nanostructurile 1D ZnO crescute la diferite concentrații.

Se observă că la creșterea concentrației și a duratei de sinteză, intensitățile vârfurilor corespunzătoare modului nepolar al fononilor optici cu frecvențe joase de oscilație $E_2(\text{low})$ și cu frecvențe înalte de oscilație $E_2(\text{high})$ cresc. Modul $E_2(\text{low})$ cu frecvențe joase de oscilație este atribuit vibrațiilor atomilor mai grei de Zn din rețea, în timp ce modul $E_2(\text{high})$ cu frecvențe înalte de oscilație este asociat cu atomii mai ușori de oxigen din rețea de wurtzit. În plus, la creșterea dimensiunii cristalitelor, ca urmare a creșterii concentrației și a duratei de sinteză, se produce o deplasare a poziției vârfului modului $E_2(\text{high})$ spre frecvențe mai mici.

7.3. Nanonstructuri Al:ZnO obținute prin metoda hidrotermală

Filmele nanostructurate de ZnO dopate cu elemente din grupa a III-a se caracterizează prin valori ridicate ale transmitanței optice în domeniul vizibil și ale conductivității electrice. [164].

7.3.1 Influența concentrației dopantului

În Figura 7.33 sunt prezentate spectrele de transmisie optică ale nanofirelor ZnO și ale nanostructurilor Al:ZnO dopate cu diferite concentrații de Al, obținute la diferite temperaturi: 70°C, 80°C și 95°C. În domeniul VIS, transmitanța optică a probelor variază în intervalul 77–85%. În comparație cu nanofirele ZnO, s-a observat o creștere a transmitanței optice a nanostructurilor Al:ZnO la creșterea concentrației dopantului. De asemenea, la creșterea concentrației de dopare, marginea fundamentală de absorbție se deplasează spre UV, „*blueshift*”, adică spre regiunea cu energie mai mare a fotonilor. În general, deplasarea spre UV, „*blueshift*” a marginii fundamentale de absorbție a nanostructurilor Al: ZnO este asociată efectul *Burstein-Moss* [154, 185].

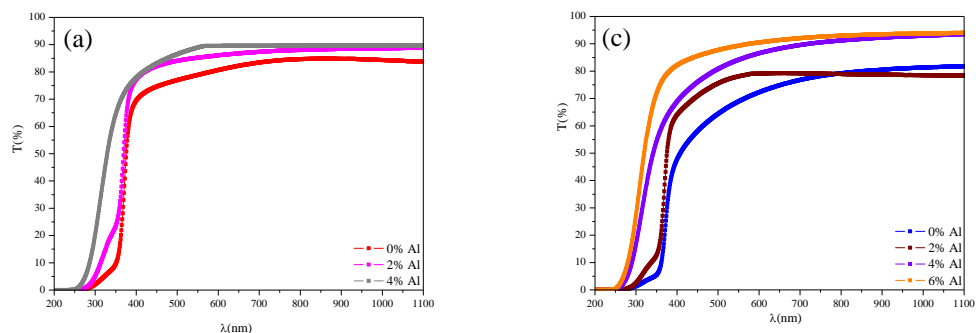


Fig. 7.33. Spectrele de transmisie optică ale nanostructurilor pe bază de ZnO preparate la diferite concentrații de dopare și la temperaturile: 70°C (a), 80°C (b), 95°C (c) [185].

În Figura 7.34. sunt reprezentate spectrele de reflexie optică ale nanostructurilor pe bază de ZnO, intrinseci și dopate cu 2% și 4 % Al sintetizate la temperaturile de 70°C, 80°C și 95°C. În domeniul vizibil, reflectanța filmelor este cuprinsă între 4,4% și 8%. Odată cu creșterea concentrației de dopare, din măsurători interferometrice a rezultat o scădere a grosimii medii a filmelor și din imaginile SEM (Figura 5.1) s-au observat modificări morfologice care duc la creșterea rugozității filmelor. În același timp, creșterea concentrației de Al conduce la scăderea reflectanței. Reflectanța redusă la incidență normală se datorează interferenței distructive a luminii reflectate la interfețele film/substrat și aer/film. De asemenea, s-a remarcat o scădere a valorilor indicelui de refracție cu creșterea concentrației de Al. Astfel, în cazul nanostructurilor pe bază de ZnO crescute la 70°C, scăderea valorilor indicelui de refracție odată cu creșterea concentrației de Al este aproape liniară (Figura 7.42). Acest comportament se explică pe baza efectului „Moth Eye (*Ochi de molie*)” [185, 266].

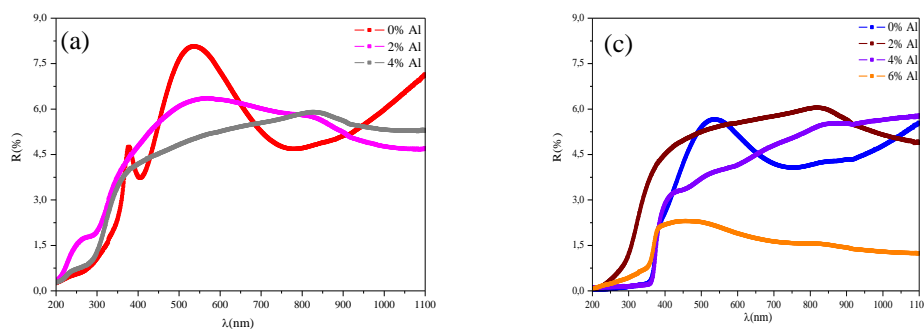


Fig. 7.34. Spectrele de reflexie optică ale nanostructurilor pe bază de ZnO preparate la diferite concentrații de dopare și la diferite temperaturi: 70°C (a), 80°C (b), 95°C (c) [185].

Din măsurători optice, s-a calculat energia benzii interzise presupunând o tranziție directă între maximul benzii de valență și minimul benzii de conducție. Prin fitarea $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de $(h\nu)$ și extrapolarea regiunii liniare a curbei rezultate se determină (E_g).

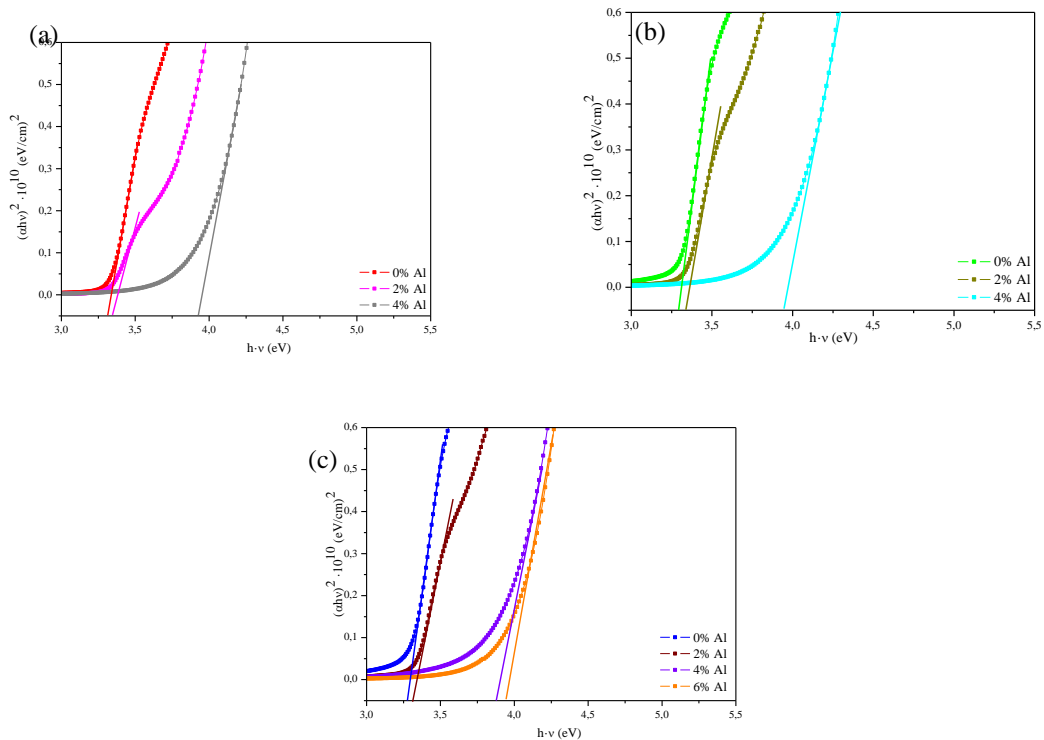


Fig. 7.36. Fitarea curbei $(\alpha h\nu)^2$ în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) - domeniul de energie joasă pentru nanostructurile pe bază de ZnO preparate la diferite concentrații de dopare și la diferite temperaturi: 70°C (a), 80°C (b), 95°C (c) [185].

Comparativ cu nanofirele ZnO, pentru nanostructurile Al:ZnO s-a observat o creștere a energiei benzii interzise la creșterea concentrației de dopare (Figurile 7.36 și 7.37). Creșterea benzii interzise este cunoscută sub denumire de *deplasare Moss-Burstein*.

În Figura 7.41 este reprezentată variația indicelui de refracție cu lungimea de undă pentru nanofirelor ZnO și pentru nanostructurile Al:ZnO crescute la temperaturile de 70°C, 80°C și 95°C.

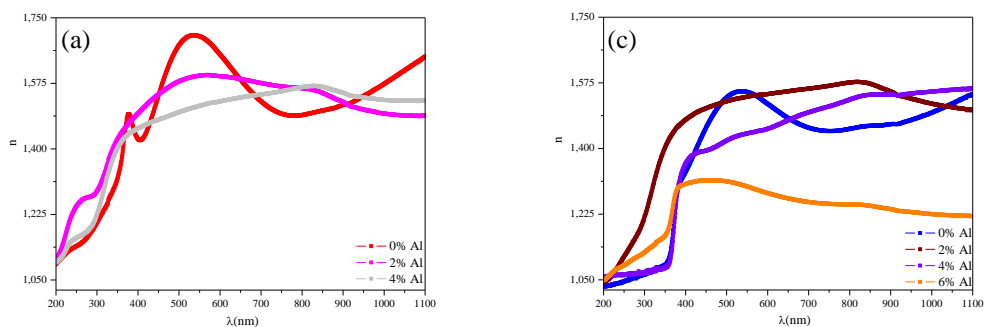


Fig. 7.41. Dependența indicelui de refracție de lungimea de undă pentru nanostructurile pe bază de ZnO preparate la diferite concentrații de dopare și la diferite temperaturi: 70°C (a), 80°C (b), 95°C (c) [185].

Scăderea valorilor indicelui refracție este atribuită scăderii dimensiunii cristalitelor cu creșterea concentrației de dopare. Comparativ cu indicele de refracție a ZnO masiv din domeniul

VIS ($n = 2$), pentru aceste nanostructuri pe bază de ZnO s-au obținut valori mult mai mici ale indicelui de refracție (1,3÷1,7). Această diferență este atribuită compactității mai scăzute a acestor filme. [185, 186, 290].

Capitolul 8

PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE NANOSTRUCTURILOR 1D PE BAZĂ DE ZnO

În acest capitol se prezintă rezultatele studiului privind efectul metodei și a condițiilor de sinteză (morfologia stratului de germeni, regimul de omogenizare al soluției, concentrația soluției precursorare, temperatura și durata de creștere) asupra parametrilor electrici de conducție ai straturilor de nanostructuri 1D de ZnO și Al:ZnO: conductivitate electrică (σ), mobilitate electrică (μ), densitate de purtători liberi intrinseci (n_o), densitatea efectivă de stări din banda de conducție (N_c), concentrația totală de capcane (N_t).

Explicarea fenomenelor de generare a purtătorilor de sarcină și a transportului acestora în materialele semiconductoare studiate are la bază studierea proceselor fizice care au loc la contactul metal/semiconductor/metal și contact metal/semiconductor și stabilirea condițiilor în care contactul este ohmic sau redresor. Ca urmare, s-au studiat proprietățile electrice ale nanostructurilor 1D sintetizate pe baza măsurătorilor curent-tensiune pentru cele două tipuri de contact:

- contact *Metal/Semiconductor/Metal* (M/S/M);
- contact *Metal/Semiconductor* (M/S).

Măsurătorile curent-tensiune au fost efectuate în domeniile 0÷15 V (în polarizare directă) și -15÷0 V (în polarizare inversă).

8.1. Structuri de tip *Metal/Semiconductor/Metal* (M/S/M)

Măsurătorile M/S/M au condus la trasarea *caracteristicilor* $I-U$ și $J-U$ și au fost efectuate în principal în scopul determinării *conductivității electrice* a materialelor sintetizate.

8.1.1 Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda de creștere din baie chimică (CBD)

Caracteristicile $I-U$ au fost trasate pe baza datelor măsurate experimental în varianta contact M/S/M în polarizare directă și inversă. În vederea trasării caracteristicilor $J-U$, densitatea de curent s-a calculat conform Ec. 2.13. Algoritmul de calcul al conductivității electrice s-a prezentat în Capitolul 2.

• **Influența concentrației soluției de creștere**

Caracteristicile $I-U$ și $J-U$ pentru nanobaghetele ZnO crescute la concentrații 0,01 M și 0,025 M, în structură Ag/nanobaghetă ZnO/Ag, s-au măsurat la temperatura de 289K pentru probele crescute pe straturi de germeni depuse prin imersie (Figura 8.3) și la 292,5K pentru probele crescute pe straturi depuse prin centrifugare (Figura 8.4). Rezultatele arată că aceste

caracteristici sunt simetrice în raport cu polaritatea tensiunii aplicate și contactul Ag/nanobaghetete ZnO/Ag este Ohmic. În Tabelul 8.3 sunt prezentate valorile conductivității electrice pentru probele analizate.

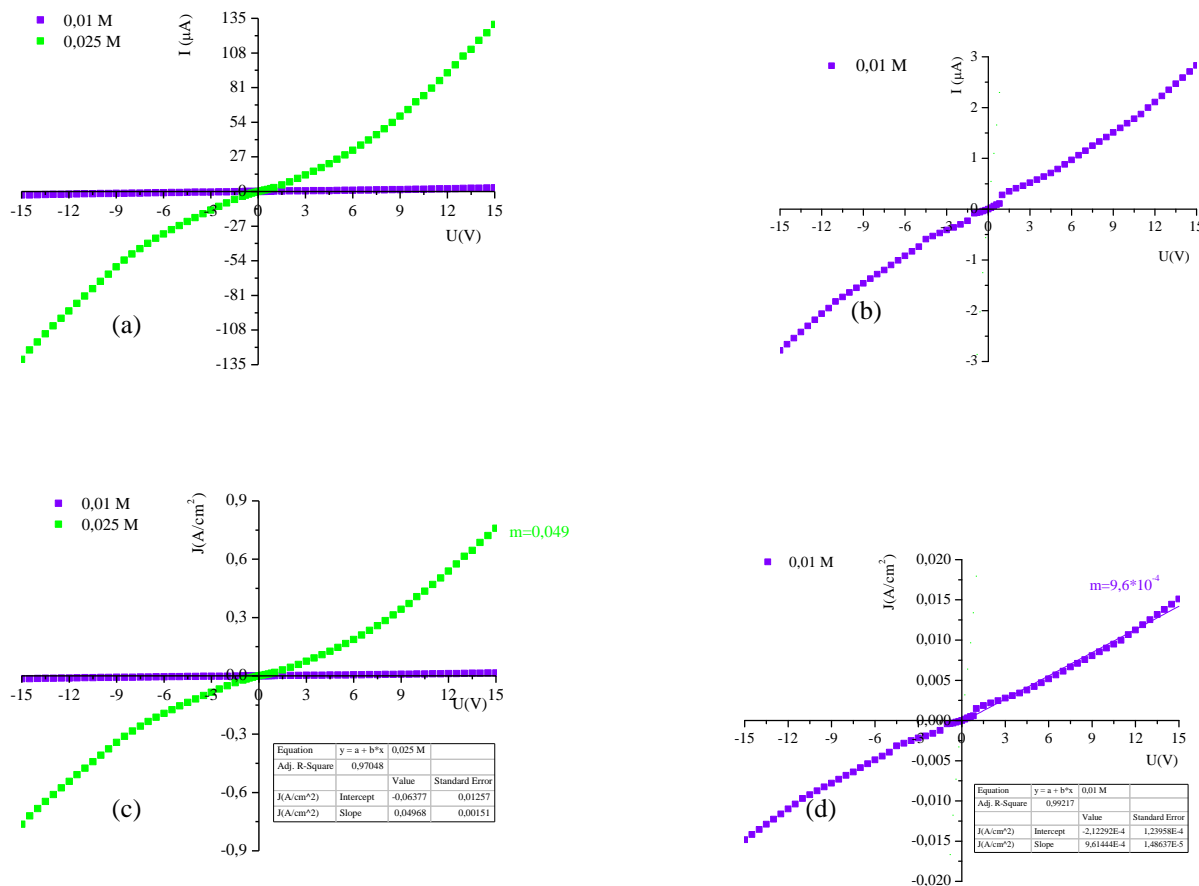


Fig. 8.3. Caracteristici $I-U$ (a) și $J-U$ (c) pentru structura Ag/nanobaghetete ZnO/Ag cu nanostructuri 1D sintetizate la concentrații diferite pe substraturi acoperite cu straturi de germeni depuse prin imersare. Detalii ale curbelor $I-U$ (b) și $J-U$ (d) pentru structura Ag/nanobaghetete ZnO/Ag obținută la concentrația de 0,01M.

Tabelul 8.3. Conductivitatea electrică a nanostructurilor 1D ZnO sintetizate pe substraturi substraturi acoperite cu straturi de germeni prin tehnici diferite

| Tehnica de depunere a stratului de germeni | Concentrația soluției de creștere (mol/L) | (d) (μm) | σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|--|---|---------------------------|---|
| Imersare | 0,01 | 0,75 | 1,0 |
| | 0,025 | 0,78 | 49,7 |
| Centrifugare | 0,01 | 0,52 | 4,6 |
| | 0,025 | 0,53 | 98,6 |

Creșterea curentului prin probele analizate, odată cu creșterea concentrației, depinde și de morfologia stratului de germeni. Astfel, curentul măsurat a crescut de aproximativ de 45 de ori

pentru probele crescute pe straturi de germeni depuse prin imersie (Figura 8.3) și de numai 13 ori pentru cele crescute pe straturi de germeni depuse prin centrifugare (Figura 8.4). Valorile calculate ale conductivității arată o creștere a conductivității cu creșterea concentrației de precursori (Tabel 8.3). În general, prin creșterea concentrației, diametrul nanobaghetelor crește, ceea ce conduce la o suprafață de contact mai mică cu electrodul din argint (Figura 8.5) și în consecință la scăderea densității de curent și a conductivității stratului de nanobaghete (Tabelul 8.3).

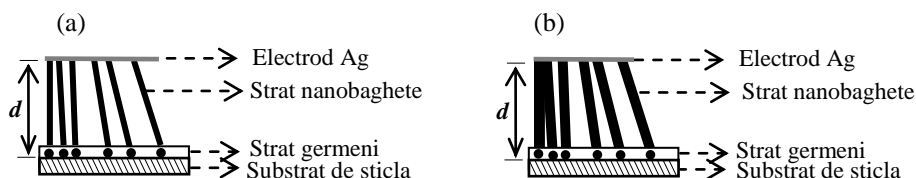


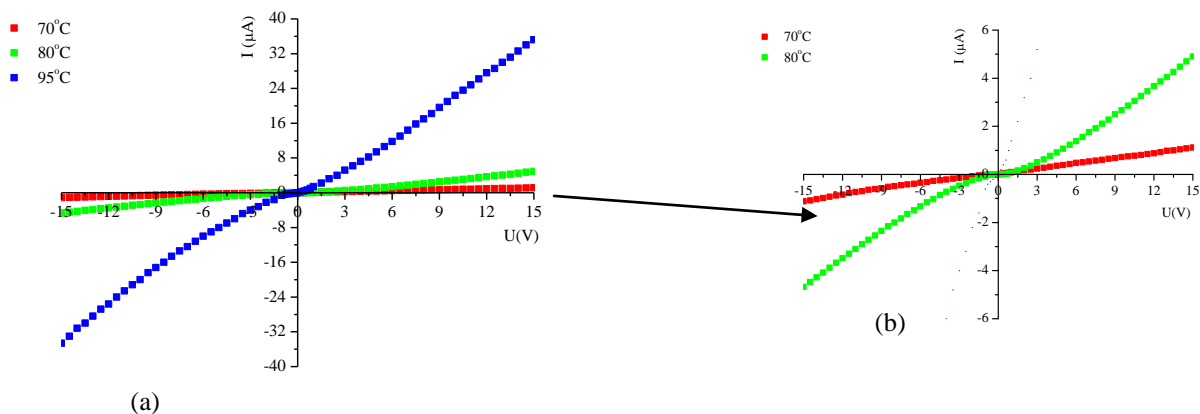
Fig. 8.5. Reprezentare grafică a contactului Ag/nanobaghete ZnO/Ag: 0,01M (a) și 0,025 M (b)

8.1.2. Nanostructuri 1D ZnO obținute prin metoda hidrotermală

Pe baza datelor experimentale obținute pentru structura M/S/M au fost trasate caracteristicile $I-U$ în polarizare directă și inversă, iar pentru trasarea caracteristicilor $J-U$, densitatea de curent (J) s-a calculat folosind Ec. 2.13. Cunoscând valorile densității de curent și reprezentând graficele $J = f(U)$, din pantele acestor grafice au fost determinate valorile conductivității electrice a stratului (σ) (Ec. 2.14).

- **Influența temperaturii de creștere.**

Caracteristicile $I-U$ și $J-U$ pentru nanostructurile 1D crescute la temperaturile de 70°C, 80°C și 95°C care intră în structură Ag/nanofire ZnO/Ag, au fost măsurate la temperatura de 289K. Din Figura 8.9 se observă simetria caracteristicilor $I-U$ și $J-U$ a structurilor Ag/ZnO/Ag în raport cu polaritatea tensiunii aplicate și contactul de tip Ohmic format de electrodul de Ag cu stratul nanostructurat de ZnO. În Tabelul 8.7 sunt prezentate valorile conductivității electrice ale nanostructurilor 1D ZnO sintetizate la diferite temperaturi.



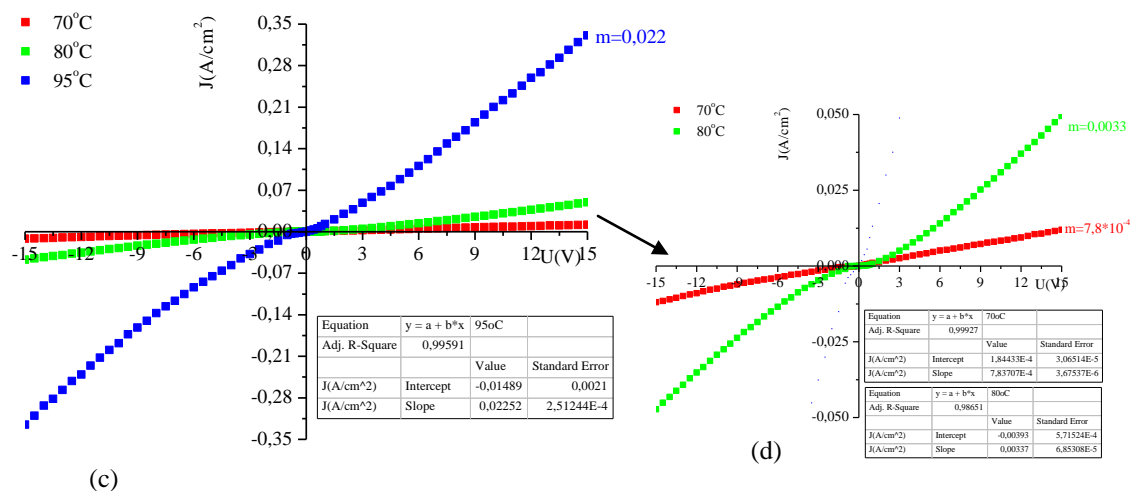


Fig. 8.9. Caracteristici $I-U$ (a) și $J-U$ (c) pentru structura Ag/nanofire ZnO/Ag, cu nanofire ZnO sintetizate la diferite temperaturi. Detalii ale curbelor $I-U$ (b) și $J-U$ (d) pentru structura Ag/nanofire ZnO/Ag cu nanofire obținute la temperaturile de 70°C și 80°C.

Creșterea temperaturii de sinteza conduce la creșterea gradului de cristalinitate a nanostructurilor, așa cum se observă și din rezultate XRD și spectrometrie Raman. Probele sintetizate la 95°C prezintă cele mai mari valori pentru densitatea de curent (+0,34 A/cm² în polarizare directă și de -0,33 A/cm² în polarizare inversă) și pentru conductivitatea electrică $\sigma=22,5$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

8.1.4. Nanostructuri Al:ZnO obținute prin metoda hidrotermală

Conductivitatea electrică a cristalelor de ZnO, se datorează unei abateri de la stoechiometrie datorate existenței vacanțelor de oxigen sau a atomilor de zinc interstițiali. Datorită existenței defectelor intrinseci, ZnO este considerat un semiconductor de tip- n . Aceste defecte introduc nivele donoare în banda interzisă, imediat sub banda de conducție, reduc lățimea benzii interzise (3,2 eV) și explică mecanismul de conducție pentru ZnO nedopat. Astfel, în cazul cristalelor de ZnO, ionii de zinc interstițiali sunt considerați donori [301, 302].

În structura ZnO, conductibilitatea electrică intrinsecă se bazează pe ionizarea atomului de zinc interstițial:



Astfel, electronii liberi trec în banda de conducție a ZnO și cresc conductivitatea ZnO. De asemenea, conductivitatea ZnO poate să crească și ca urmare a existenței defectelor extrinseci. În Figura 8.11 se prezintă rețeaua ZnO pentru cele trei cazuri: ZnO intrinsec (a), ZnO dopat cu 2% Al (b) și ZnO dopat cu 4% Al (c) [152].

- **Influența concentrației dopantului**

În Figurile 8.12–8.14 sunt reprezentate caracteristicile $I-U$ și $J-U$ măsurate la temperatura de 289K pentru structurile Ag/ZnO/Ag și Ag/Al:ZnO/Ag cu nanostructuri Al:ZnO dopate cu 2 și 4% Al sintetizate la temperaturile de 70°C, 80°C și 95°C. Caracteristicile $I-U$ și

$J-U$ sunt simetrice în raport cu tensiunea aplicată, iar contactul format de electrodul de Ag cu nanostructurile oxidice este un contact Ohmic.

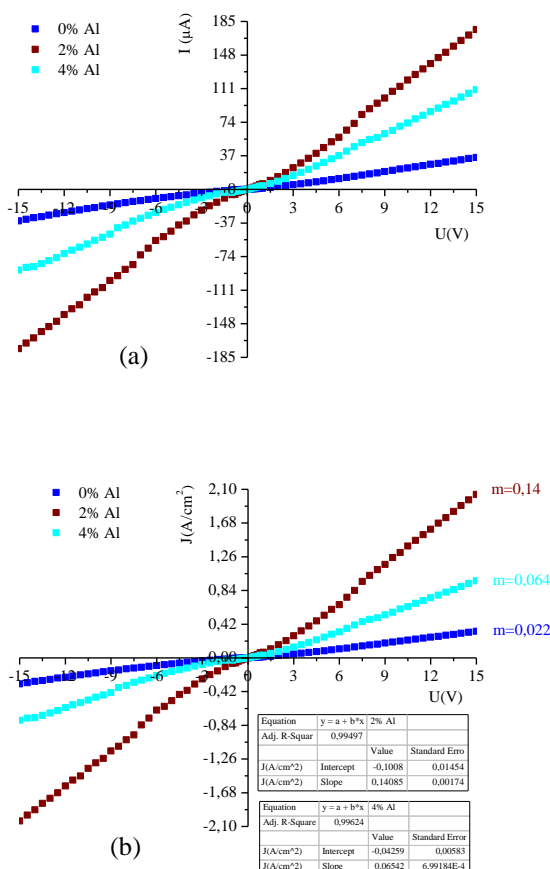


Fig. 8.14. Caracteristici $I-U$ (a) și $J-U$ (c) pentru structurile Ag/ZnO/Ag și Ag/Al:ZnO/Ag cu nanostructuri ZnO și Al:ZnO obținute la 95°C cu diferite concentrații de Al.

Tabelul 8.7. Conductivitatea electrică a nanostructurilor 1D pe bază de ZnO și ale nanostructurilor Al:ZnO sintetizate la diferite temperaturi și diferite concentrații de dopare

| % Al | Temperatură (°C) | (d) (μm) | σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|------|------------------|----------|---|
| 0 | 70 | 0,39 | 0,8 |
| | 80 | 0,45 | 3,4 |
| | 95 | 0,56 | 22,5 |
| 2 | 70 | 0,35 | 7,1 |
| | 80 | 0,40 | 73,6 |
| | 95 | 0,54 | 140,9 |
| 4 | 70 | 0,30 | 4,4 |
| | 80 | 0,36 | 29,0 |
| | 95 | 0,52 | 65,4 |

Din rezultatele prezentate în Tabelul 8.7 se observă că conductivitatea filmelor nanostructurate depinde atât de concentrația dopantului cât și de temperatura de sinteză. Valorile

conductivității cresc în cazul dopării cu 2% Al și scad în cazul dopării cu 4%.

Pentru a explica efectul concentrației de dopare asupra conductivității electrice este necesar să se discute mecanismul de reacție care are loc în aceste sisteme dopate.

- **Cazul dopării ZnO cu 2% Al.** Atunci când ZnO este dopat cu aluminiu, atomii de Al intră în structura ZnO și înlocuiesc atomii de Zn din pozițiile normale pe care aceștia le ocupă în rețeaua cristalină (Figura 8.11 b). Mecanismul de interacțiune dintre Al și Zn va fi:



unde Al^{2+} reprezintă atomul de aluminiu ionizat înlocuind poziția Zn.

Prin substituția Zn^{2+} cu Al^{3+} , vor fi puși în libertate electroni liberi care vor crește conductivitatea ca urmare a creșterii concentrației de electroni n . Electronul eliberat în urma reacției (8.II) se va adăuga la numărul de electroni liberi proveniți din reacția (8.I). Purtătorii de sarcină negativi sunt considerați a fi purtătorii majoritari, iar Al acționează în acest caz ca un donor [152, 160, 186, 225, 301, 302, 310].

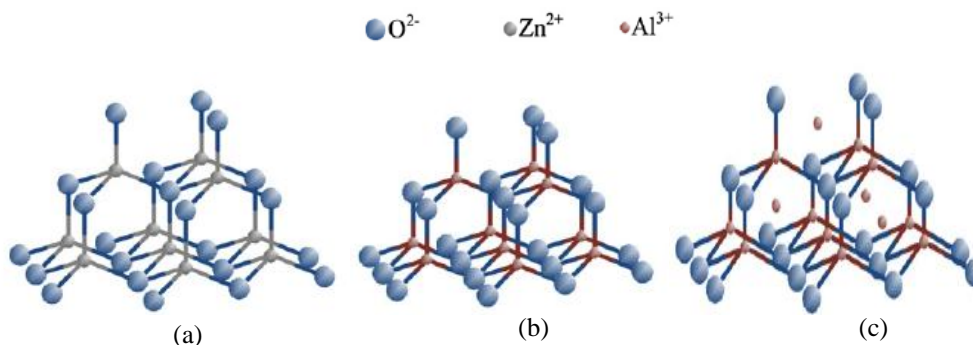


Fig. 8.11. Modele de distorsiune a rețelei ce pot apărea prin doparea ZnO cu Al: (a) rețeaua ZnO intrinsec, (b) rețeaua ZnO dopată cu 2% Al, (c) rețeaua ZnO dopată cu 4% Al [152].

- **Cazul dopării ZnO 4%Al.** La creșterea concentrației de dopare (4% Al), se observă o scădere a conductivității filmului; aceasta valoare este mai mică decât în cazul dopării cu 2% Al, dar mai mare decât în cazul filmului intrinsec (Tabelul 8.7).

La creșterea concentrației de dopare, atomul de Al poate intra în structura ZnO atât prin substituție directă cât și indirectă și preferă pozițiile interstițiale. Astfel, atomul de Al substituie mai întâi Zn din poziția sa normală din rețea și apoi se deplasează spre poziția interstițială (Figura 8.11 c). În poziția interstițială, Al absoarbe un electron conform reacției [301-302]:



unde Al^* reprezintă atomul de Al ionizat în pozițiile interstițiale și p^+ este golul încărcat pozitiv.

În cazul dopării cu 4% Al, aluminiu se comportă atât ca donor, cât și ca un acceptor, ceea ce conduce la scăderea conductivității. La creșterea concentrației de dopare, în rețeaua oxidului de zinc va fi încorporată o cantitate tot mai mare de Al, iar Al va fi „găzduit” atât substituțional cât și interstițial, și în curând se atinge o condiție termodinamică (de saturare a poziției zincului) în cazul când Al ocupă preferințial pozițiile interstițiale, ocupate de altfel de zinc. Este de remarcat faptul că structura cristalină de wurtzit a ZnO dispune de interstiții relativ mari, care pot

găzdui ușor excesul de de zinc interstițial (rază ionică a Zn^{2+} : $74 \cdot 10^{-12}$ m) sau (rază ionică a Al^{3+} : $51 \cdot 10^{-12}$ m) [225, 301-302].

8.2. Structuri de tip *Metal/Semiconductor* (M/S)

Conducția electrică în câmp electric intens reprezintă un fenomen complex datorită diferitelor mecanisme care pot să apară precum și datorită dificultății în discriminarea acestora. Mecanismul de conducție electrică depinde de o serie de factori, cum sunt intensitatea câmpului electric aplicat, defecte structurale și impurități din structura rețelei cristaline. Aceste defecte constituie capcane de captură pentru purtătorii de sarcină injectați prin electrodul metalic [191].

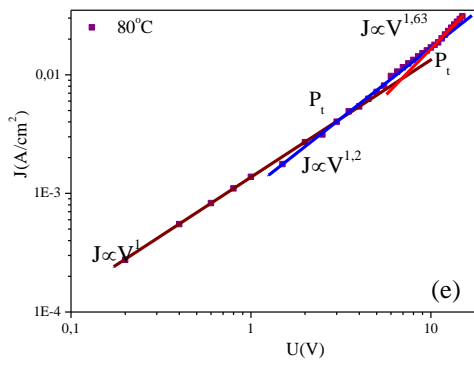
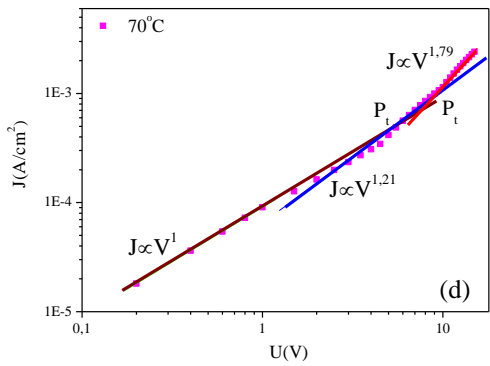
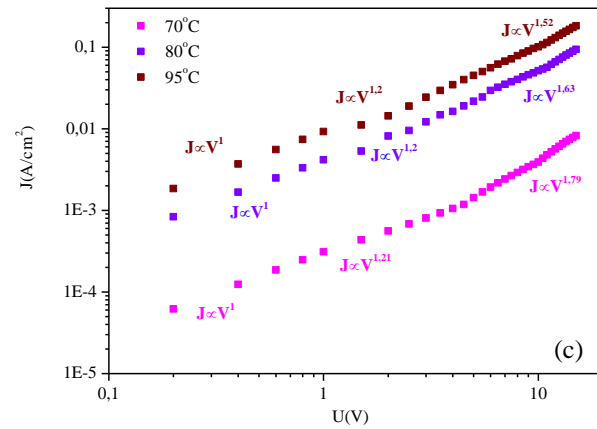
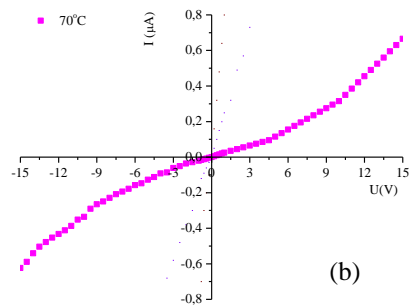
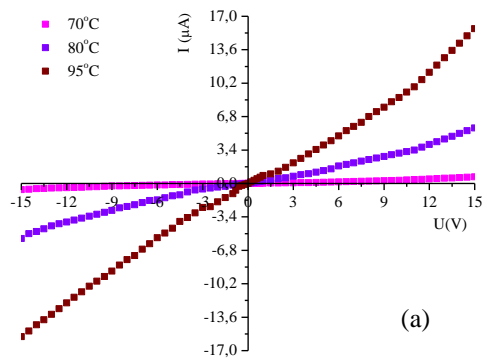
Măsurătorile electrice de tip contact *Metal/Semiconductor* (M/S) permit discriminarea între diferitele mecanisme de conducție (conducție ohmică sau conducție prin curenți limitați de sarcină spațială) din semiconductori. În cazul contactelor Au/ZnO și Au/Al:ZnO, s-au studiat caracteristicile $I-U$ și $J-U$, din care s-au calculat următorii parametrii electrici de conducție: concentrația intrinsecă a purtătorilor de sarcină (n_o) (Ec. 2.18), densitatea efectivă de stări din banda de conducție (N_c) (Ec. 2.19), concentrația totală de capcane (N_t) (Ec. 2.17) [63-66, 191]. În vederea determinării acestor parametrii de conducție electrică, s-au utilizat valorile conductivității electrice în cazul contactelor de tip M/S/M deduse în Capitolul 8.1 și valorile mobilității purtătorilor de sarcină (μ) din date din literatură pentru filme ZnO și Al:ZnO (2% și 4% Al) [186].

8.2.3. Nanostructuri Al:ZnO obținute prin metoda hidrotermală

Caracteristicile $I-U$ în polarizare directă și inversă au fost trasate din datele măsurate experimental în varianta contact M/S, iar pentru trasarea caracteristicilor $J-U$, densitatea de curent s-a calculat folosind Ec. 2.15.

- **Influența concentrației dopantului**

Figurile 8.19–8.21 prezintă caracteristicile $I-U$ în scară liniară și $J-U$ în scară logaritmică pentru structura Au/nanofire ZnO și pentru structura Au/Al:ZnO cu nanostructurile oxidice obținute la temperaturile 70°C, 80°C și 95°C și la concentrații de dopare 2% și 4% Al. Se remarcă faptul că, în domeniul de tensiune investigat, aceste curbe sunt formate din două regiuni liniare pentru structura Au/nanofire ZnO (Figura 8.19) și din trei regiuni liniare pentru structura Au/Al:ZnO (Figurile 8.20, 8.21), regiunile liniare având pante diferite ($m = \ell + 1$). Tangentele se intersectează într-un punct comun P_t de coordonate (J_t, U_t). În Tabelul 8.15 sunt redate valorile calculate ale parametrilor electrici de conducție în cazul contactelor de tipul Au/nanofire ZnO și Au/nanofire Al:ZnO.



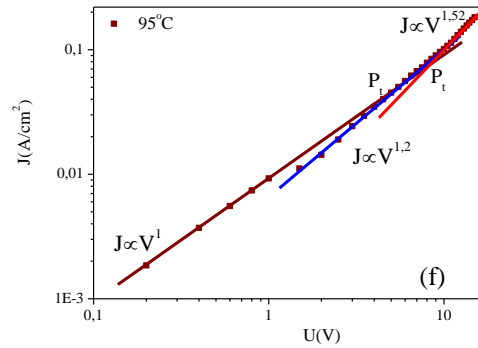


Fig. 8.20. Caracteristici $I-U$ în scară liniară (a) și $J-U$ în scară logaritmică (c) pentru structura Au/Al:ZnO dopat cu 2% Al obținute la diferite temperaturi. Detaliu al curbei $I-U$ în scară liniară (b) pentru structura Au/Al:ZnO obținută la 70°C. Detalii ale curbelor $J-U$ (d)-(f) pentru structura Au/Al:ZnO

Atât în cazul contactului Au/ZnO, cât și în cazul contactului Au/Al:ZnO, pentru tensiuni de polarizare mici ($U \leq 1V$) se remarcă o comportare Ohmică caracterizată printr-o pantă unitară (Ec. 2.13). În cazul structurilor Au/Al:ZnO dopate cu 2% Al (Figura 8.20) și cu 4%Al (Figura 8.21), la aplicarea unei tensiuni de polarizare $U > 1V$, se disting două regiuni liniare. La creșterea temperaturii de sinteză, pantele scad, în timp ce la creșterea concentrației de dopare pantele cresc.

Tabelul 8.15 Valorile parametrilor de conducție electrică ale nanostructurilor 1D ZnO și Al:ZnO sintetizate la temperaturi și concentrații de dopare diferite

| Temperatură (°C) | Al (%masă) | U_t (V) | J_t (A/cm ²) | m | N_c (cm ⁻³) | n_o (cm ⁻³) | N_t (cm ⁻³) | T_c (K) | $k_B \cdot T_c$ (eV) |
|------------------|------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
| 70 | 2 | 5,0 | $1,4 \times 10^{-3}$ | 1,21 | $2,78 \times 10^{18}$ | 3×10^{18} | $1,4 \times 10^{16}$ | 60,6 | $5,2 \times 10^{-3}$ |
| | | 9,0 | $3,4 \times 10^{-3}$ | 1,79 | $2,78 \times 10^{18}$ | 3×10^{18} | $3,31 \times 10^{16}$ | 227,9 | $1,9 \times 10^{-2}$ |
| 80 | 0 | 9,5 | $2,5 \times 10^{-4}$ | 1,18 | $2,78 \times 10^{18}$ | $6,3 \times 10^{18}$ | $2,5 \times 10^{14}$ | 51,9 | $4,5 \times 10^{-3}$ |
| | | 3,0 | $1,2 \times 10^{-2}$ | 1,20 | $2,78 \times 10^{18}$ | $3,1 \times 10^{19}$ | $5,2 \times 10^{10}$ | 57,7 | $4,9 \times 10^{-3}$ |
| | 2 | 10,5 | $5,4 \times 10^{-2}$ | 1,63 | $2,78 \times 10^{18}$ | $3,1 \times 10^{19}$ | $6,8 \times 10^{14}$ | 181,7 | $1,6 \times 10^{-2}$ |
| | | 2,5 | 0,005 | 1,24 | $2,78 \times 10^{18}$ | $2,3 \times 10^{19}$ | $1,3 \times 10^{12}$ | 69,2 | $5,9 \times 10^{-3}$ |
| 95 | 4 | 8,0 | 0,220 | 1,82 | $2,78 \times 10^{18}$ | $2,3 \times 10^{19}$ | $2,2 \times 10^{15}$ | 236,5 | $2,1 \times 10^{-2}$ |
| | | 0 | 14,0 | $4,6 \times 10^{-2}$ | 1,07 | $2,84 \times 10^{18}$ | $5,8 \times 10^{18}$ | $7,9 \times 10^{11}$ | 20,5 |
| | 2 | 5,0 | $4,5 \times 10^{-2}$ | 1,20 | $2,78 \times 10^{18}$ | $6,0 \times 10^{19}$ | $1,9 \times 10^9$ | 57,7 | $4,9 \times 10^{-3}$ |
| | | 9,5 | $9,2 \times 10^{-2}$ | 1,52 | $2,78 \times 10^{18}$ | $6,0 \times 10^{19}$ | $4,3 \times 10^{13}$ | 150 | $1,3 \times 10^{-2}$ |
| 4 | 7,0 | $3,6 \times 10^{-2}$ | 1,21 | $2,78 \times 10^{18}$ | $5,3 \times 10^{19}$ | $1,4 \times 10^{11}$ | 60,6 | $5,2 \times 10^{-3}$ | |
| | 8,0 | $4,4 \times 10^{-2}$ | 1,64 | $2,78 \times 10^{18}$ | $5,3 \times 10^{19}$ | $7,3 \times 10^{12}$ | 184,7 | $1,6 \times 10^{-2}$ | |

Modificările bruște din pantele caracteristicilor $J-U$ fitate (Figurile 8.19–8.21) reprezintă modificări în modurile de conducție din filme, de la ohmic la conducția limitată de

sarcină spațială (CLSS) [191, 311]. Așa cum se observă din Figura 8.20 și Figura 8.21, în regiunile neliniare ale caracteristicilor $I-U$, curentul electric depinde de tensiunea de polarizare conform relației $I \sim U^m$. Valoarea exponentului tensiunii, în a doua regiune, și mai ales în a treia regiune, arată că la contactul Au/Al:ZnO apare o distribuție exponențială a nivelelor de captură în banda interzisă a semiconductorului. Densitate de curent în regiunea CLSS este dată de Ec. 2.15.

Prin dopare, concentrația de purtători liberi (Tabelul 8.15) crește până la un conținut de 2% Al în filme și apoi scade cu creșterea în continuare a concentrației de dopare (4% Al), însă este mai mare decât în cazul filmelor intrinseci [186]. Concentrația totală de capcane prezentă valori mai mici în cazul probelor dopate cu 2% Al decât în cazul probelor dopate cu 4% Al și mult mai mari pentru probele nedopate.

Capitolul 9

CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII PERSONALE

1. Cu privire la prepararea nanoparticulelor de ZnO folosite ca germeni pentru creșterea de nanostructuri 1D:

- În absența surfactantului, distribuția după dimensiune a nanoparticulelor de ZnO se modifică în timp și are loc o trecere de la o distribuție unimodală la o distribuție bimodală, în domeniul 100-6000 nm, cu maxime la 1,5 μ m (imediat după sonicare), 0,35 μ m și 1 μ m (după 5 min), 0,25 μ m și 3,4 μ m (după 10 min), 0,34 μ m și 4,3 μ m (după 15 min), 0,18 μ m și 2,9 μ m (după 20 min), 0,21 μ m și 3,2 μ m (după 25 min) și 0,29 μ m și 3,7 μ m (după 30 min).

- În prezența surfactantului PEG, nanoparticulele de ZnO cu suprafață modificată sunt mult mai de stabile în timp;

- Dimensiunea medie și distribuția după dimensiune a nanoparticulelor ZnO depind de lungimea catenei hidrocarbonate a alcoolului; cu cât este mai lungă catena, cu atât dimensiunile sunt mai mici și distribuția după dimensiune este mai îngustă și mai stabilă, cu un factor de asimetrie mai mic.

2. Cu privire la efectul stratului de germeni asupra morfologiei și structurii cristaline a nanostructurilor 1D:

- Pentru creșterea nanostructurilor 1D pe suprafața substraturilor de sticlă au fost depuse diferite straturi cu rol de germeni: nanoparticule de Au, nanoparticule de ZnO și filme subțiri sol-gel de ZnO, depuse prin tehnicile de imersie (*Dip-coating*) sau centrifugare (*Spin-coating*).

- Creșterea ZnO pe straturile de nanoparticule de Au a condus la obținerea de nanostructuri 1D de ZnO cu valori mai mici ale aspectului de raport și rar distribuite pe suprafața substratului. Straturile discontinui de nanoparticule de ZnO au condus la obținerea de nanofire de ZnO crescute în diferite direcții și intersectate, înclinate în raport cu substratul și cu o dispunere relativ rară pe substrat. În cazul utilizării filmelor sol-gel de ZnO, nanostructurile 1D cresc individual, cu densitate mare și orientare perpendiculară pe substrat.

3. Cu privire la obținerea de nanostructuri 1D ZnO prin metoda de creștere din baie chimică și prin metoda hidrotermală:

- Creștere cu refluxare a condus la obținerea de nanofire și nanobaghetă individuale

orientate după axa $-c$, perpendiculare pe substrat, cu densitate mare.

- Regimul de creștere fără agitare și fără refluxare a solventului, a condus la nanobaghetete auto-asamblate sub formă de floare („*flower-like*”), și diametre mai mari.

- Regimul cu agitare magnetică și refluxare a soluției (II) nu favorizează creșterea nanostructurilor 1D de ZnO, fiind obținute structuri de tip minge („*ball-like*”).

- Creșterea *concentrației soluției* conduce la creșterea diametrului nanofirelor și nu influențează semnificativ lungimea nanofirelor.

- La creșterea concentrației soluției s-a observat deplasarea poziției vârfului (002) spre valori 2θ mai mari, în comparație cu ZnO macroscopic ca urmare a scăderii tensiunii reziduale cu componenta de tracțiune paralelă de-a lungul axei $-c$ din structura de wurtzit.

- Nanostructurile crescute din soluții cu concentrație mare sunt caracterizate de scăderea distanței interplanare $d_{(002)}$ și a constantei de rețea c și de o creștere a dimensiunii cristalitelor.

- La temperaturi scăzute, viteza de creștere relativă a suprafeței polare față de suprafața nepolară este mai mică decât la temperaturi ridicate. Astfel, la temperatură scăzută se produce o creștere a nanobaghetelor de-a lungul direcției $[2\bar{1}10]$ adică o creștere în diametru, în timp ce la temperaturi ridicate creșterea nanobaghetelor se realizează preferențial de-a lungul direcției $[0001]$, adică în lungime.

- Creșterea temperaturii de sinteză conduce de asemenea la o mai bună cristalizare și orientare a nanofirelor după direcția $[002]$ și o scădere a tensiunii reziduale cu componenta de tracțiune paralelă cu axa $-c$ din structura cristalină tip wurtzit.

- Morfologia nanostructurilor 1D este dependentă și de durata de creștere; în prima oră are loc preferențial creșterea pe direcție radială.

4. Cu privire la obținerea de nanostructuri Al:ZnO prin metoda hidrotermală:

- Prin doparea controlată cu diferite concentrații de aluminiu, morfologia filmelor nanostructurate 1D pe bază de ZnO se modifică, obținându-se diferite tipuri de nanostructuri.

- Probele nedopate sunt formate din nanofire crescute perpendicular pe substrat. În cazul probelor dopate cu 2% Al și 4% Al au fost obținute nanofire și nanofoi transparente, iar cazul probelor dopate cu 6% Al s-au format nanopereți rezultați prin coalescența nanofoilor.

- Datele de difracție de raze X corespunzătoare planului (002) indică o deteriorare a cristalinității filmelor nanostructurate în urma dopării cu aluminiu, astfel încât proba dopată cu 6 % masă Al este amorfă.

- Odată cu creșterea concentrației de aluminiu, tensiunea rețelei, distanța interplanară $d_{(002)}$ și constanta de rețea $-c$ cresc și dimensiunea medie a cristalitelor scade.

- Morfologia probelor dopate depinde de asemenea de temperatura de sinteză. Probele obținute la 70°C sunt formate doar din nanopereți și nanofoi. Odată cu creșterea temperaturii de sinteză la 80°C se observă formarea de nanofire, care coexistă cu nanofoi.

- Creșterea temperaturii de sinteză conduce la o mai bună cristalizare și orientare a nanofirelor după direcția $[002]$, o scădere a tensiunii reziduale cu componenta de tracțiune paralelă cu axa $-c$ din structura de wurtzit, o scădere a distanței interplanare și a constantei de rețea și o creștere a dimensiunii cristalitelor.

5. Cu privire la cinetica izotermă a precipitării nanostructurilor 1D ZnO din soluție apoasă

- În procesul de precipitare a ionilor de Zn din soluție apoasă în prezență de HMTA, sub formă de nanostructuri 1D de ZnO, au fost identificate trei etape: nucleție controlate de formarea germenilor noii faze (I) și creștere a germenilor în volum (II și III).

○ Creșterea în lungime a nanostructurilor 1D este favorizată de creșterea temperaturii deoarece formarea în soluție a anionilor complecși hidroxozincat $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, care determină creșterea după direcția [0001], este să favorizată de creșterea temperaturii.

○ Valorile energiei de activare corespunzătoare celor trei etape sunt 112,42 KJ/mol, (Etapa I-formarea spontană a nucleelor din soluție), 105,63 KJ/mol și 29,56 KJ/mol pentru creșterea nanostructurilor în soluție (Etapele II și respectiv III). Valorile obținute sunt apropiate celor din literatura de specialitate.

○ În cazul Etapei I s-a observat un comportament anti-Arrhenius, viteza de reacție scade cu creșterea temperaturii, ceea ce confirmă faptul ca este vorba despre un mecanism de nucleație din soluție.

6. Cu privire la proprietățile optice ale nanostructurilor pe bază de ZnO nedopate

○ Odată cu creșterea concentrației precursorului și a duratei de sinteză, dimensiunea cristalitelor crește, cristalinitatea materialului nanostructurat se îmbunătățește și în consecință, transmitanța optică scade, marginea fundamentală se deplasează spre domeniul IR și valorile energiei benzii interzise scad. Energia benzii interzise depinde de condițiile sinteză și valorile (E_g) se modifică în straturile nanostructurate ca urmare a efectului de dimensiune.

○ La creșterea concentrației și a duratei de sinteză, coeficientul de absorbție crește ca urmare a scăderii pierderilor de energie.

○ Odată cu creșterea concentrației soluției și a duratei de sinteză a nanostructurilor 1D, valorile coeficientului de extincție, a părții imaginare a constantei dielectrice și a conductivității optice cresc în domeniul UV și scad în domeniile VIS-IR, în timp ce valorile indicelui de refracție și a părții reale a constantei dielectrice cresc pe tot domeniul investigat.

○ Creșterea concentrației soluției și a duratei de sinteză a condus la creșterea intensitățile vârfurilor Raman corespunzătoare modului nepolar al fononilor optici cu frecvențe joase de oscilație $E_2(\text{low})$ atribuit vibrațiilor atomilor mai grei de Zn din rețea, cât și a frecvențelor înalte de oscilație $E_2(\text{high})$, asociat cu atomii mai ușori de oxigen din rețea de wurtzit. În plus, ca urmare a creșterii dimensiunii cristalitelor ale filmelor sintetizate din soluții de creștere mai concentrate și la durate mai mari de sinteză, se produce o deplasare a poziției vârfului modului $E_2(\text{high})$ spre frecvențe mai mici.

7. Cu privire la proprietățile optice ale nanostructurilor pe bază de ZnO dopate cu Al

○ În domeniul vizibil, la creșterea concentrației de dopare, transmitanța optică și energia benzii interzise cresc, în timp ce reflectanța scade. Nanostructurile ZnO și Al:ZnO prezintă o transmitanță optică între 77 și 85%, iar energia benzii interzise variază în domeniul 3,02 - 3,717 eV și 3,249 – 3,614 eV pentru probele crescute la 70 și respectiv 95°C.

○ La creșterea concentrației de dopare, marginea fundamentală de absorbție se deplasează spre UV, „*blueshift*”, adică spre regiunea cu energie mai mare a fotonilor. Când temperatura crește, energia benzii interzise scade datorită unei mai slabe deplasări Burstein-Moss.

○ Constantele optice (indicele de refracție, coeficientul de extincție, constantele dielectrice și conductivitatea optică) au fost determinate cu ajutorul spectrelor de transmisie și reflexie optică la incidență normală a radiației electromagnetice. Indicele de refracție a nanostructurilor intrinseci și dopate cu Al în domeniul VIS variază între 1,3 și 1,7 și prezintă o dispersie normală.

○ Constanta dielectrică și conductivitatea optică scad odată cu creșterea concentrației de dopare, în timp ce conductivitatea optică crește cu temperatura de sinteză. Creșterea bruscă a

conductivității optice, peste ~ 3.5 eV, este atribuită creșterii coeficientului de absorbție în același domeniu.

- Modul E_2 (high) prezent în toate spectrele Raman reprezintă o caracteristică intrinsecă a ZnO hexagonal de tip wurtzit. La creșterea concentrației dopantului, intensitatea corespunzătoare modului E_2 (high) scade ca urmare a contribuției ionilor de Al în rețeaua ZnO, în timp ce la creșterea temperaturii de sinteză intensitatea modului E_2 (high) crește ca urmare a creșterii calității monocristalelor nanostructurate 1D.

- Dintre proprietățile investigate, cele mai importante din punct de vedere al aplicațiilor potențiale sunt: indicele de refracție, reflectanța optică, conductivitate electrică. Valoarea indicelui de refracție al ZnO masiv este 1,8. Studiile noastre au pus în evidență faptul că, condiții diferite de sinteză au condus la nanostructuri pe bază de ZnO cu morfologii diferite care prezintă valori diferite ale indicelui de refracție. Astfel, filmele nanostructurate 1D de ZnO și Al:ZnO caracterizate prin valori mai mici ale indicelui de refracție ($n= 1,2\div 1,6$) comparativ cu valoarea indicelui de refracție al ZnO masiv pot fi utilizate în următoarele aplicații: acoperiri antireflectante cu bandă spectrală largă, reflectori omnidimensionali și unde laser cu spot redus pentru scrierea de CD-uri și DVD-uri. Șirurile de nanobaghetete de ZnO care au valori mai mari ale indicelui de refracție ($n \geq 1,8$) comparativ cu ZnO masiv, pot avea următoarele aplicații: matrici de microlentile pentru senzori de imagine, holografie, ghiduri de unde.

8. Cu privire la proprietățile electrice ale nanostructurilor pe bază de ZnO nedopate și dopate cu Al

- Nanomaterialele obținute sunt semiconductori cu valoare a conductivității electrice cuprinsă în domeniu 10^{-8} - $10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

- Întrucât măsurătorile efectuate pe structurile de tip M/S/M și de tip M/S au fost realizate pe straturi de nanofire și nu pe un singur fir, valoarea conductivității electrice este influențată de gradul de compactitate și de grosimea acestor straturi.

- Valoarea conductivității electrice a nanostructurilor 1D pe bază de ZnO și Al:ZnO depinde de condițiile de obținere. Metoda de sinteză, pregătirea substratului, regimul de omogenizare și concentrația soluției de creștere, temperatura, durata și concentrația dopantului influențează direct sau indirect structura cristalină și implicit valoarea conductivității electrice.

- În cazul măsurătorilor efectuate pe structurile de tip contact M/S/M, caracteristicile sunt simetrice, iar mecanismul de conducție electrică este ohmic.

- În cazul măsurătorilor efectuate pe structurile de tip contact M/S se obțin de asemenea caracteristici simetrice cu două regiuni liniare pentru sistemul Au/ZnO și din trei regiuni liniare pentru sistemul Au/Al:ZnO.

- Atât în cazul contactului Au/ZnO, cât și în cazul contactului Au/Al:ZnO, pentru tensiuni de polarizare mici ($U \leq 1\text{V}$) se remarcă o comportare Ohmică. În regiunile neliniare ale caracteristicilor $I-U$, curentul electric depinde de tensiunea de polarizare, U , conform relației $I \sim U^m$. Caracteristicile $I-U$ de forma $I \sim U^m$, cu $m > 1$, sunt explicate pe baza mecanismului injecției de purtători de sarcină din electrozi prin suprafețele de contact și arată o distribuție exponențială a nivelelor de captură în banda interzisă a semiconductorului.

CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI LISTA DE LUCRĂRI PUBLICATE

Contribuții personale

1. Evidențierea limitelor dimensionale și a tipurilor de morfologii pentru nanostructurile

1D pe bază de ZnO obținute din soluție la presiune atmosferică (metoda CBD).

2. Optimizarea condițiilor de obținere prin metoda hidrotermală a nanofirelor de ZnO cu diametre sub 50nm și lungime de până la 1μm.

3. Punerea în evidență a unor morfologii de tip „nanofoi” și „nanopereți”, în cazul nanostructurilor dopate cu aluminiu.

4. Calculul complet al parametrilor optici (coeficient de absorbție, energia benzii interzise, indice de refracție, coeficient de extincție, constanta dielectrică și conductivitate optică) pentru straturi de nanostructuri 1D pe bază de ZnO intinsec și dopat cu aluminiu, crescute pe substrat de sticlă; date similare nu au mai fost raportate până acum în literatura de specialitate, în special pentru nanostructurile dopate cu aluminiu.

5. Evidențierea efectului Burstein-Moss privind deplasarea marginii fundamentale de absorbție din spectrul de transmisie optică a nanostructurilor spre lungimi de undă mai mici (*blueshift*), în cazul dopării cu aluminiu.

6. Realizarea de măsurători electrice pe structuri de tip *Metal/Semiconductor/Metal* (M/S/M) și de tip *Metal/Semiconductor* (M/S) și identificarea mecanismelor de conducție electrică, conducție ohmică /onducție prin curenți limitați de sarcină spațială), și calculării parametrilor electrice de conducție pe straturile de nanofire/nanobaghetă și nanoplăci; în literatura de specialitate există în general studii de proprietăți electrice măsurate pe joncțiuni tip dispozitiv optoelectronic.

7. Realizarea unui studiu cinetic izoterm privind precipitarea din soluție a nanostructurilor 1D de ZnO.

Lista lucrărilor publicate și prezentate

A. Articole publicate în reviste de specialitate cotate ISI

1. **M. Mazilu**, N. Țigău, V. Mușat, *Optical properties of undoped and Al-doped ZnO nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate*, *Optical Materials*, 34 (2012) 1833-1838, DOI: 10.1016/j.optmat.2012.05.010 (**F.I. = 2,023**)

2. **M. Mazilu**, V. Mușat, P. Innocenzi, T. Kidchob, D. Marongiu, *Liquid-phase preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles*, **Particulate Science and Technology**, 30/1 (2012) 32-42, DOI: 10.1080/02726351.2010.544016, (**F.I.= 0,545**)

3. V. Mușat , E. Fortunato, M. Purica , **M. Mazilu** , A. M. Botelho do Rego, B. Diaconu, T. Busani, *Multifunctional zinc oxide nanostructures for a new generation of devices*, **Materials Chemistry and Physics**, 132 (2012) 339–346, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.026 , (**F.I.= 2,234**)

4. V. Mușat, E. Fortunato, **M. Mazilu**, T. Busani, B. Diaconu and M. Dobre, 2010, *Solution-based preparation of semiconductive oxide 1-D nanostructures*, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 12 (2010) 1909-1914, ISS.9- 2010, (**F.I = 0,412**)

B. Articole publicate în reviste indexate BDI

1. **M. Mazilu**, V. Mușat, N. Țigău, P. Munizer, F. Comanescu, *Growth of ZnO 1-D nanostructures by chemical bath deposition method using textured ZnO seeds*, *The Annals of*

“Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science, No. 4 (2011), 33-35, ISSN 1453 – 083X

2. V. Muşat, **M. Mazilu**, *ZnO-based nanostructured materials by chemical methods*, The Annals of “Dunărea De Jos” University of Galaţi, Fascicle V, Technologies in machine building, (2009), 331-334, ISSN 1221- 4566, Year XXVII (XXXII)

3. V. Muşat, **M. Mazilu**, B. Diaconu, Şt. Baltă, *Sol-gel preparation of semiconductive oxides 1-D nanostructures on glass substrate*, Ovidius University Annals of Chemistry, Vol. 20, No. 1, (2009) 119-121.

C. Lucrări prezentate la manifestări științifice internaționale

C.1. Prezentări Orale

1. V. Muşat, **M. Mazilu**, N. Țigău, A. Cantaragiu, A. Danciu, C. Gheorghieş, P. Munizer, A. Dinescu, F. Comănescu, **2011**, *Optical properties of ZnO-based 1-D nanostructures grown from aqueous solution, on glass substrate at low-temperature*, **E-MRS 2011 Fall Meeting**, September 19 - 23, 2011, Warsaw University of Technology, Poland

2. V. Muşat, **M. Mazilu**, **2009**, *ZnO-Based Nanostructured materials by chemical methods*, International Conference – **New Technologies in Manufacturing**, 23-25 September 2009, Galaţi, Romania

C.2 Postere

1. V. Muşat, E. Fortunato, **M. Mazilu**, T. Busani, B. Diaconu and M. Dobre, **2010**, *Solution-based preparation of semiconductive oxide 1-D nanostructures*, **11th International Balkan Workshop on Applied Physics**, July 7-9, 2010, Constanta, Romania.

2. V. Muşat, **M. Mazilu**, E. Fortunato, **2010**, *Aqueous solution synthesis of semiconductive oxides 1-D nanostructures using sol-gel derived thin films template*, **Romphyschem-15** Section 7, 2-4 June 2010, Bucharest, Romania

3. V. Muşat, **M. Mazilu**, B. Diaconu, Şt. Baltă, *Sol-gel preparation of semiconductive oxides 1-D nanostructures on glass substrate*, **International Conference CHIMIA 2009**, New Trends in Applied Chemistry, May 13-16 **2009**, Constanta, Romania

4. V. Muşat, C. Iticescu, **M. Mazilu**, C. Gheorghies, N. Tigau, **2008**, *Hybrid nanocomposite thin films using metal oxide nanodispersion*, **Romphyschem-13** Section 8, 6-8 Sept.2008, Bucharest, Romania

D. Lucrări prezentate la manifestări științifice naționale

Postere

1. **M. Mazilu**, N. Țigău, V. Muşat, P. Munizer, A. Dinescu, F. Comănescu, **2011**, *Growth of ZnO 1-D nanostructures by chemical bath deposition method using textured ZnO seeds*, **UGAL nano-2 Symposium** „Nanotechnologies and nanomaterials impact on industrial development and quality of life” 19 May 2011, Galati, Romania

2. **M. Mazilu**, V. Muşat, G. Istrate, E. Fortunato, **2010**, *One-dimensional (1D) metal-*

oxide nanostructured materials (Nanowires) and their applications, **UGAL nano-1 Symposium** „Nanotechnologies and nanomaterials impact on industrial development and quality of life” 9 June 2010, Galati, Romania

Bibliografie selectivă

- [1]. C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. M. M. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG (2010) 313 pages, ISBN-13 978-3-642-10576-0
- [2]. Y. B. Hahn, *Zinc oxide nanostructures and their applications*, Korean J. Chem. Eng. 28 (2011) 1797-1813
- [3]. Z. L. Wang, *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*, J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) R829–R858
- [4]. A. Janotti, C. G Van de Walle, *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501-1 – 126501-29
- [5]. R. M. Balabai, P. V. Merzlikin, *Electronic properties of doped ZnO films: ab initio calculations*, Ukr. J. Phys. 55 (2010) 1128-1134
- [6]. S. Baruah, J. Dutta, *Hydrothermal growth of ZnO nanostructures*, Sci. Technol. Adv. Mater. 10 (2009) 013001-1 – 013001-18
- [7]. T. Steiner, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House (2004) 412 pages, ISBN-13: 978-1580537513
- [8]. A. K. Mishra, H. Kobayashi, A. P. F. Turner, A. Tiwari, *Intelligent nanomaterials: processes, properties, and applications*, Wiley-Scrivener (2012) 864 pages, ISBN 978-0-470-93879-9
- [9]. Xi. Y. Kong, Z. L. Wang, *Polar-surface dominated ZnO nanobelts and the electrostatic energy induced nanohelices, nanosprings, and nanospirals*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 975-977
- [10]. K. Lott, S. Shinkarenko, T. Kirsanova, L. Törn, E. Gorohova, A. Grebennik, A. Vishnjakov, *Zinc nonstoichiometry in ZnO*, Sol. St. Ionics, 173 (2004) 29–33
- [11]. S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, *One dimensional nanostructured materials*, Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 699–913
- [12]. X. Yu, X. Xu, D. Jin, S. Miao, N. Wang, K. Yao, *Synthesis of ZnO Rods by a Simple Chemical Solution Deposition Method*, Inorg. Mat. 47 (2011) 41-44
- [13]. Z. H. Chen, C. P. Liu, H. E. Wang, Y. B. Tang, Z. T. Liu, W. J. Zhang, S. T. Lee, J. A. Zapien, I. Bello, *Electronic structure at the interfaces of vertically aligned zinc oxide nanowires and sensitizing layers in photochemical solar cells*, J. Phys. D. Appl. Phys. 44 (2011) 325108-1 – 325108-6
- [14]. K. Laurent, T. Brouri, M. Capo-Chichi, D. P. Yu, Y. Leprince-Wang, *Study on the structural and physical properties of ZnO nanowire arrays grown via electrochemical and hydrothermal depositions*, J. Appl. Phys. 110 (2011) 094310-1 – 094310-6
- [15]. F. Alvi, R. K. Joshi, Q. Huang, A. Kuma, *Coarse-grained kinetic scheme-based simulation framework for solution growth of ZnO nanowires*, J Nanopart Res 13 (2011) 2451–2459
- [16]. P. G. Li, S.L. Wang, W.H. Tang, *Low-temperature synthesis and photoluminescence of ZnO nanostructures by a facile hydrothermal process*, J. Alloy. Compd. 489 (2010) 566–569
- [17]. P. Hatto, *Nanomaterialele, elemente de bază ale viitorului*, Revista Organizației Internaționale de Standardizare, ASRO 1 (ISO Focus+) No. 8 (2010) 8-11, ISSN 1220-2061
- [18]. I. Stamatina, *Nanomateriale: aplicații în bioenzori, surse de energie, medicina, biologie. Elemente de nanotehnologie*, Editura Universității din București (2008) 187 pagini, ISBN 978-973-737-497-4
- [21]. M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, *Fabrication of Nanostructures by Plasma Electrolysis*, John Wiley & Sons (2011) 280 pages ISBN 9783527632466
- [22]. T. Xu, Teză de doctorat - *Localized growth and characterization of silicon nanowires*, <http://orinuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/e180b91b-157b-44e1-844b-11919f408cd4>
- [23]. J. Schummer, D. Baird, *Nanotechnology Challenges: Implications for Philosophy, Ethics and Society*, World Scientific Publishing Singapore (2006) 468 pages, ISBN 981-256-729-1

- [24]. V. Pokropivny, *Introduction in nanomaterials and nanotechnology*, Tartu University Press (2007) 191 pages ISBN 978-9949-11-741-3
- [25]. V. Muşat, *Filme subțiri multifuncționale*, Editura CERMI Iași (2007) 163 pagini ISBN:978-973-667-284-2
- [26]. D. Ramírez, H. Gómez, D. Lincot, *Polystyrene sphere monolayer assisted electrochemical deposition of ZnO nanorods with controllable surface density*, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2191–2195
- [27]. S. Dougherty, *Lucrare de disertație - Template-assisted fabrication of nano-biomaterials*, <http://www.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-081809-122228/unrestricted/Dougherty.pdf>
- [28]. P. M. Rørvik, *Teză de doctorat - Synthesis of ferroelectric Nanostructures*, <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?searchId=1&pid=diva2:158574>
- [39]. B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, Y. Deng, *Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications*, *Nanoscale Vol 2* (2010) 1573–1587
- [52]. S. M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, *Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films*, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 117–161
- [58]. I. Spînulescu, *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, Editura Științifică București (1975), 459 pagini
- [59]. M. Drăgănescu, *Electronica corpului solid*, Editura Tehnică, București (1972) 658 pagini
- [60]. I. Spînulescu, *Celule solare*, Editura Științifică și Enciclopedică București (1983) 481 pagini
- [63]. C. Gheorghe, *Introducere în fizica semiconductorilor*, Editura Presa Universitară Clujeană Cluj-Napoca (2001)
- [64]. I. Munteanu, *Fizica solidului*, Editura Universității din București (2003), 722 pagini, ISBN 973-575-812-1
- [65]. N. Tigău, *Elemente de fizică generală și fizica semiconductorilor*, Editura Ars Docendi (2006), 307 pagini, ISBN 978-973-558-267-8
- [66]. Șt. Antohe, *Materiale și dispozitive electronice organice*, Editura Universității din București (1996)
- [69]. S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, Z. L. Wang, *Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces*, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 2072-2077
- [70]. F. S. Pomar, E. Martínez, M. F. Meléndrez, E. P. Tijerina, *Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films*, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 524-1 – 524-11
- [106]. S. Xu, Z. L. Wang, *One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties*, *Nano Res.* 4 (2011) 1013-1098
- [113]. G. Jia, Y. Wang, J. Yao, *Growth mechanism of ZnO nano-structure using chemical bath deposition*, *Journal of Ovonic Research* 6 (2010) 303-307
- [121]. Q. Li, J. Bian, J. Sun, J. Wang, Y. Luo, K.g Sun, D. Yu, *Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method*, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1698–1702
- [122]. J. Joo, B. Y. Chow, M. Prakash, E. S. Boyden, J. M. Jacobson, *Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis*, *Nature Materials Letter* 10 (2011) 596 – 601
- [152]. J. Zhang, W. Que, *Preparation and characterization of sol-gel Al-doped ZnO thin films and ZnO nanowire arrays grown on Al-doped ZnO seed layer by hydrothermal method*, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 94 (2010) 2181–2186
- [154]. J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, *The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process*, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3959–396
- [160]. N. D. M. Sin, M. F. Kamel, R. I. Alip, Z. Mohamad, M. Rusop, *The Electrical Characteristics of Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Film for Humidity Sensor Applications*, *Advances in Materials Science and Engineering 2011* (2011) 1-5
- [164]. J. Wang, L. Meng, Y. Qi, M. Li, G. Shi, M. Liu, *The Al-doping contents dependence of the crystal growth and energy band*, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 2305–2308
- [175]. J. G. Strom, H. Won Jun, *Kinetics of hydrolysis of methenamine*, *J. Pharm. Sci.* 69 (1980) 1261-1263
- [176]. V. Muşat, E. Fortunato, **M. Mazilu**, T. Busani, B. Diaconu and M. Dobre, 2010, *Solution-based*

- preparation of semiconductive oxide 1-D nanostructures*, J. Optoelectron. Adv. M. 12 (2010) 1909-1914 (ISS.9- 2010 Printing date September 15, 2010)
- [177]. Z. Hu, D. J. E. Ramirez, B. E. H. Cervera, G. Oskam, P. C. Searson, *Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-Propanol by reaction with water*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 11209-11214
- [181]. **M. Mazilu**, V. Muşat, P. Innocenzi, T. Kidchob, D. Marongiu, *Liquid-phase preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles*, Particul. Sci. Technol. 30 (2012) 32-42
- [182]. V. Muşat, **M. Mazilu**, *ZnO-based nanostructured materials by chemical methods*, The Annals of "Dunărea De Jos" University of Galaţi, Fascicle V, Technologies in machine building (2009) 331-334 ISSN 1221- 4566, Year XXVII (XXXII)
- [183]. V. Muşat , E. Fortunato, M. Purica , **M. Mazilu** , A. M. Botelho do Rego, B. Diaconu, T. Busani, *Multifunctional zinc oxide nanostructures for a new generation of devices*, Mater. Chem. Phys. 132 (2012) 339– 346
- [184].V. Muşat, **M. Mazilu**, B. Diaconu, Şt. Baltă, *Sol-gel preparation of semiconductive oxides 1-D nanostructures on glass substrate*, Ovidius University Annals of Chemistry 20 (2009) 119-121.
- [185]. **M. Mazilu**, N. Țigău, V. Muşat, *Optical properties of undoped and Al-doped ZnO nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate*, Opt. Mater. 34 (2012) 1833-1838
- [186]. C. Periasamy, P. Chakrabarti, *Tailoring the Structural and Optoelectronic Properties of Al-Doped Nanocrystalline ZnO Thin Films*, J. Electron. Mater. 40 (2011) 259-266
- [187]. M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film*, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4491–4496
- [188]. K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill (1969) 844 pages, ISBN 0882757466, 9780882757469
- [189]. S. Ilican, M. Zor, Y. Caglar, M. Caglar, *Optical characterization of the CdZn(S_{1-x}Se_x)₂ thin films deposited by spray pyrolysis method*, Opt. Acta., XXXVI (2006), 29-37
- [190]. M. A. M. Khan, M. Wasi Khan, Mansour Alhoshan, M.S. AlSalhi, A.S. Aldwayyan, *Influences of Co doping on the structural and optical properties of ZnO nanostructured*, Appl Phys A 100 (2010) 45–51
- [191]. N. Țigau, *Structure and electrical conduction of Sb₂O₃ thin films*, Cryst. Res. Technol. 41 (2006) 1106 – 1111
- [192]. E. Segal, D. Fătu, *Introducerea în Cinetica neizotermă*, Editura Academiei Republicii Socialiste România Bucureşti (1983) 300 pagini
- [193]. V. D. Muşat, *Teză doctorat - Cinetica eterogenă în sisteme generatoare de oxizi micşti cu proprietăţi magnetice*, Universitatea din Bucureşti, Facultatea de Chimie (1996)
- [194]. I. G. Murgulescu, T. Oncescu, E. Segal, *Introducere în Chimia Fizică, II, 2 Cinetică chimică și cataliză*, Editura Academiei Republicii Socialiste România Bucureşti (1981) 1024 pagini
- [196]. S. Liufu, H. Xiao, Y. Li, *Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles*, Powder. Technol. 145 (2004) 20-24
- [202]. A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, J. Dutta, *Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine*, J. Sol-Gel Sci. Techn. 39 (2006) 49–56
- [214]. S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method*, Mater. Character. 61 (2010) 1239-1244
- [218]. P. P. Palni, S. Kumari, N. G. Baruah, D. K Singh, P K Giri, *Effect of annealing on high quality Zinc Oxide Nanowires synthesized by catalytic vapor-deposition*, Nano Trends: A Journal of Nanotechnology and its Applications 3 (2007) 1–6
- [219]. H. C. Cheng, P. Y. Yang, J. L. W. Agarwal, S. W. Ch. Tsai, S. J. W. Lee, *Zinc oxide thin-film transistors with location-controlled crystal grains fabricated by low-temperature hydrothermal method*, Electron. Devic. Lett. IEEE 32 (2011) 497 – 499
- [223]. A. Sakthivelu, V. Saravanan, M. Anusuya, J.J. Prince, *Structural, morphological and optical studies of molarity based ZnO thin films*, Journal of Ovonic Research 7 (2011) 1-7
- [224]. Z. Zhang, C. Bao, W. Yao, S. Ma, L. Zhang, *Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method*, Superlattice. Microst. 49 (2011) 644–653
- [225]. R. K. Shukla, A. Srivastava, A. Srivastava, K.C. Dubey, *Growth of transparent conducting*

- nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition*, J. Cryst. Growth 294 (2006) 427–431
- [227]. Y. Sheng, Y. Jiang, X. Lan, C. Wang, S. Li, X. Liu, H. Zhong, *Mechanism and growth of flexible ZnO nanostructure arrays in a facile controlled way*, J. Nanomater. 2011 (2011) 1-12
- [241]. S. Rackauskas, A. G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, G. Statkute, S. D. Shandakov, H. Lipsanen, E. I. Kauppinen, *Mechanistic investigation of ZnO nanowire growth*, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 183114-1 – 183114-3
- [242]. D. S. Kim, U. Gösele, M. Zacharias, *Surface-diffusion induced growth of ZnO nanowires*, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3216–3219
- [243]. E. Țițan, S. Ghiță, C. Trandaș, *Statistică aplicată*, Editura Meteor Press, București (2005) 464 pagini, ISBN: 973-8355-17-6
- [244]. S. Ilcan, M. Caglar, Y. Caglar, *The effect of deposition parameters on the physical properties of $Cd_xZn_{1-x}S$ films deposited by spray pyrolysis method*, J. Optoelectron. Adv. M. 9 (2007) 1414-1417
- [245]. N. Țițău, V. Ciupina, G. I. Rusu, G. Prodan, E. Vasile, *Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of Sb_2S_3 thin films*, Rom. Journ. Phys. 50 (2005) 859–868
- [246]. H. S. Choi, M. Vaseem, S. G. Kim, Y. H. Im, Y. B. Hahn, , *Growth of high aspect ratio ZnO nanorods by solution process: Effect of polyethyleneimine*, J. Solid. State. Chem. 189 (2012) 25-31.
- [266]. Y. H. Ko, J. W. Leem, J. S. Yu, *Controllable synthesis of periodic flower-like ZnO nanostructures on Si subwavelength grating structures*, Nanotechnology 22 (2011) 205604-1 – 205604-6
- [290]. M. Ghrib, M. Gaidi, N. Khedher, M. Ben Salem, H. Ezzaouia, *Correlation between microstructural and optical properties of nanocrystalline silicon (nc-Si) deposited on porous aluminum*, International Renewable Energy Congress, Sousse Tunisia No. 5-7 (2010) 350-359
- [291]. W. J. Lee, J. Kang, K. J. Chang, *p-Type Doping and Compensation in ZnO*, J. Korean. Phys. Soc. 53 (2008) 196-201
- [301]. M. Houabes, S. Bernik, Ch. Talhi, A. Bui, *The effect of aluminium oxide on the residual voltage of ZnO varistors*, Ceram. Int. 31 (2005) 783–789
- [302]. A. Sedky, Al Sawalha, A. M. Yassin, *Enhancement of electrical conductivity of ZnO ceramic varistor by Al doping*, Egypt. J. Solids. 31 (2008) 205-215.
- [310]. Sudjatmoko, Wirjoadi, B. Siswanto, *Influence of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of ZnO:Al thin films*, Atom Indonesia 35 (2009) 115 – 125
- [311]. C. W. Chen, C. I. Wu, *Analytical solution to space charge limited currents with exponentially distributed traps*, J. Appl. Phys. 104 (2008) 123706-1 – 123706-6