



ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ “ILIE MURGULESCU”
BUCUREȘTI

Rezumatul tezei de doctorat
Materiale ceramice cu proprietăți speciale
pe bază de ZnO

Conducător științific,
Acad. Dr. Maria Magdalena ZAHARESCU

Doctorand,
Maria Cristina VLĂDUȚ

2018

CUPRINS

I. INTRODUCERE	4
II. DATE DE LITERATURĂ.....	8
II.1. ZnO GENERALITĂȚI	8
II.2. METODE DE OBȚINERE A COMPUȘILOR OXIDICI.....	11
II.2.1. Reacțiile în fază solidă	11
II.2.2. Metoda sol-gel	11
II.2.3. Metoda hidrotermală	14
II.3. METODE DE CARACTERIZARE	16
II.3.1. Microscopia electronică de baleaj (SEM).....	16
II.3.2. Spectroscopia dispersivă de raze X (EDX).....	17
II.3.3. Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	17
II.3.4. Microscopia de forță atomică (AFM).....	18
II.3.5. Difracția de raze X	19
II.3.6. Spectroscopia în infraroșu (FTIR).....	20
II.3.7. Analiza termo-gravimetrică (TGA) și termică diferențială (DTA).....	21
II.3.8. Spectroscopia Raman	22
II.3.9. Spectroscopia în UV-VIS.....	23
II.3.10. Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS).....	23
II.3.11. Măsurarea coeficienților piezoelectrice	24
II.3.12. Bibliografie Cap II	25
III. CONTRIBUȚII ORIGINALE	32
III.1. Obiectivele tezei	32
III.2. TEHNICI DE CARACTERIZARE UTILIZATE ÎN TEZĂ.....	33
III.2.1. Caracterizarea filmelor	33
III.2.2. Caracterizarea gelurilor	35
III.2.3. Caracterizarea pulberilor	35
III. 3. FILME ȘI PULBERI NANOSTRUCTURATE ÎN SISTEME PE BAZĂ DE ZnO	37
III.3.1. Filme și pulberi de ZnO și ZnO dopat cu Mn	37
III.3.1.1. Filme de ZnO și ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda sol-gel	38

III.3.1.1.1. Prepararea filmelor	38
III.3.1.1.2. Proprietățile filmelor obținute prin metoda sol-gel.....	40
III.3.1.2. Geluri și pulberi pe bază de ZnO și ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda sol-gel.....	50
III.3.1.2.1. Prepararea gelurilor	50
III.3.1.2.2. Geluri obținute din sinteză	50
III.3.1.2.3. Pulberi rezultate prin tratarea termică a gelurilor	54
III.3.1.3. Filme de ZnO și ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda hidrotermala	60
III.3.1.3.1. Prepararea filmelor	60
III.3.1.3.2. Proprietățile filmelor obținute prin metoda hidrotermală	63
III.3.1.4. Pulberi de ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda hidrotermală	67
III.3.1.5. Aplicații ale filmelor de ZnO dopate cu Mn	73
III.3.1.6. Concluzii parțiale Cap.III.3.1.....	75
III.3.1.7. Bibliografie Cap.III.3.1.....	77
III. 3.2. FILME ȘI PULBERI ÎN SISTEMUL ZnO-SnO ₂	84
III.3.2.1. Filme în sistemul ZnO-SnO ₂	84
III.3.2.1.1. Prepararea filmelor	85
III.3.2.1.2. Proprietățile filmelor obținute	87
III.3.2.1.3. Senzori de gaze pe bază de filme din sistemul ZnO-SnO ₂	91
III.3.2.2. Pulberi în sistemul ZnO-SnO ₂	95
III.3.2.2.1. Prepararea gelurilor	96
III.3.2.2.2. Geluri obținute din sinteză	96
III.3.2.2.3. Pulberi obținute prin tratarea termică a gelurilor	106
III.3.2.2.4. Teste fotocatalitice ale pulberilor de ZnO	110
III.3.2.4. Concluzii parțiale Cap.III.3.2.....	112
III.3.2.5. Bibliografie Cap III.3.2.....	114
IV. CONCLUZII	117

1. INTRODUCERE

Materialele nanostructurate definite ca având cel puțin o dimensiune în domeniul nanometric (între 1 și 100 nm), s-au bucurat de un interes crescut în comunitatea științifică datorită proprietăților lor speciale și remarcabile și a aplicațiilor diversificate pe care le oferă față de materialele bloc (bulk) [1–2].

Prin simpla miniaturizare a microstructurilor existente la o dimensiune de 1-100 nm, pot apărea numeroase potențiale aplicații.

Interesul pentru materialele nanostructurate a crescut atât din punct de vedere științific cât și comercial, deoarece acestea au un potențial semnificativ în aplicații de înaltă performanță. Industria ceramică nu face excepție, astfel pentru a îmbunătăți proprietățile chimice și fizice ale produselor, industria a crescut cererea de materiale ceramice nanostructurate. Nanoceramica este formată din nanoparticule ceramice, clasificate, în general, ca solide anorganice realizate din compuși metalici și nemetalici, rezistente la temperaturi ridicate [3].

Cel mai studiat material multifuncțional îl reprezintă oxidul de zinc. Acesta este un semiconductor de tip n, cu o energie mare a benzii interzise (3.37 eV), energie de cuplare mare (60 meV) și stabilitate termică și mecanică ridicată (la temperatura camerei). De asemenea, prezintă o toxicitate scăzută, biocompatibilitate și biodegradabilitate, aceste caracteristici făcându-l foarte atractiv pentru o varietate de aplicații în electronică, optoelectronică, senzorială și biomedicină [4-12].

Oxidul de zinc poate fi obținut ușor sub diverse forme nanostructurate, atât 1D, 2D cât și 3D. Astfel, varietatea metodelor de sinteză a ZnO, precum depunerea în fază de vapori, precipitarea, sinteza hidrotermală, procesul sol-gel, procesele mecanochemice, fac posibilă obținerea de produși cu particule de diferite mărimi, forme și structuri spațiale.

Este bine cunoscut faptul că prin introducerea unui element selectiv în rețeaua de ZnO pot fi controlate proprietățile acestui semiconductor, cum ar fi: banda interzisă (band gap) sau conductivitatea electrică; iar în cazul aplicațiilor electronice poate fi mărită concentrația purtătorilor de sarcină [13]. Prin urmare, prin dopare, oxidul de zinc poate avea funcționalități noi și poate fi un candidat promițător pentru semiconductorii magnetici diluați (DMS) în care unul dintre ionii metalului de tranziție (de exemplu

Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Fe^{2+}) substituie o fracție din atomii originali ai rețelei gazdă ZnO [14].

Ținând cont de considerentele prezentate, obiectivul principal al tezei de doctorat îl constituie studiul obținerii unor nanostructuri de tip 1D și 2D pe bază de ZnO cu posibile aplicații ca senzori, conductori oxidici transparenti, catalizatori sau sisteme pentru colectarea energiei. De asemenea, s-a urmărit corelarea compoziției și a metodei de preparare cu structura, morfologia și proprietățile nanostructurilor obținute.

Astfel, **primul obiectiv abordat** a fost reprezentat de obținerea prin metoda sol-gel și prin metoda hidrotermală a nanofilmelor și nanopulberilor de ZnO și ZnO dopat cu Mn cât și caracterizarea acestora.

Al **doilea obiectiv l-a constituit** studierea nanofilmelor și nanopulberilor din sistemul binar ZnO-SnO₂ obținute prin metoda sol-gel. În acest caz, pe lângă filmele de ZnO pur și ZnO dopat cu SnO₂, s-au preparat, de asemenea filme de SnO₂ pur și dopat cu ZnO. În mod suplimentar s-a abordat studiul obținerii unor compoziții corespunzătoare compușilor binari menționați în literatura de specialitate pentru acest sistem, mai precis ortostanatul de Zn și metastanatul de Zn.

Teza este structurată în 4 **Capitole**, după cum urmează:

- **Capitolul 1** cuprinde informații generale despre nanostructuri. Se prezintă caracteristicile nanostructurilor de tip 0D, 1D, 2D și 3D.

- **Capitolul 2** este împărțit în 3 subcapitole. În primul subcapitol sunt prezentate generalități despre oxidul de zinc. Al doilea subcapitol prezintă principalele metode de sinteză, iar în al treilea subcapitol sunt prezentate metodele de caracterizare a nanomaterialelor oxidice.

- **Capitolul 3** conține cele mai importante rezultate obținute în cadrul tezei și este împărțit în două subcapitole: filme și pulberi pe bază de ZnO dopat cu Mn și filme și pulberi în sistemul ZnO-SnO₂.

În **Capitolul 4** sunt prezentate Concluziile generale

2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

2.1. FILME ȘI PULBERI DE ZnO ȘI ZnO DOPAT CU Mn

Proprietățile oxidului de zinc pot fi îmbunătățite prin doparea acestuia cu ioni donori, utilizați în funcție de proprietățile și aplicațiile dorite. Dopantul adăugat în nanostructura ZnO influențează banda interzisă, precum și proprietățile electrice și optice ale oxidului [15-18]. Doparea cu Mn este foarte promițătoare, deoarece Mn are cel mai mare număr de electroni necuplați, deci și cel mai mare moment magnetic posibil [16], iar prima jumătate a benzii d este ocupată, fapt ce crează o stare stabilă, în întregime polarizată [19]. Ca o consecință a razelor ionice similare ale Zn^{2+} (0,074 nm) și Mn^{2+} (0,080 nm), ionul de mangan poate fi ușor încorporat în rețeaua ZnO fără a modifica structura sa inițială [20]. ZnO dopat cu Mn^{2+} poate fi preparat prin diferite metode, însă cele mai multe tehnici de sinteză necesită echipamente costisitoare și temperaturi ridicate, în timp ce metoda sol-gel reprezintă o abordare simplă, cu costuri reduse, în care compoziția și omogenitatea filmelor sunt controlate cu ușurință.

2.1.1. Filme de ZnO și ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda sol-gel [21]

Subcapitolul de față tratează sinteza prin metoda sol-gel și caracterizarea complexă a filmelor subțiri de ZnO dopate cu Mn, ce pot fi utilizate pentru mai multe aplicații. Filmele subțiri sunt dopate cu diferite concentrații de dopant și anume: 1%, 2%, și 5 % Mn. Soluțiile preparate au fost depuse pe substraturi de siliciu (Si/SiO_x/TiO₂/Pt) și sticlă. Fluxul tehnologic de obținere a filmelor este prezentat în Figura 1.

Depunerea s-a realizat prin imersie (dip coating) cu o viteză de coborâre și extragere de 50 mm/min și staționare în soluție 1 minut.

S-au depus 10 straturi cu tratament termic intermediar de 500°C timp de 5 minute și un tratament termic final la 500°C timp de o oră cu o viteză de încălzire de 5°C/min.

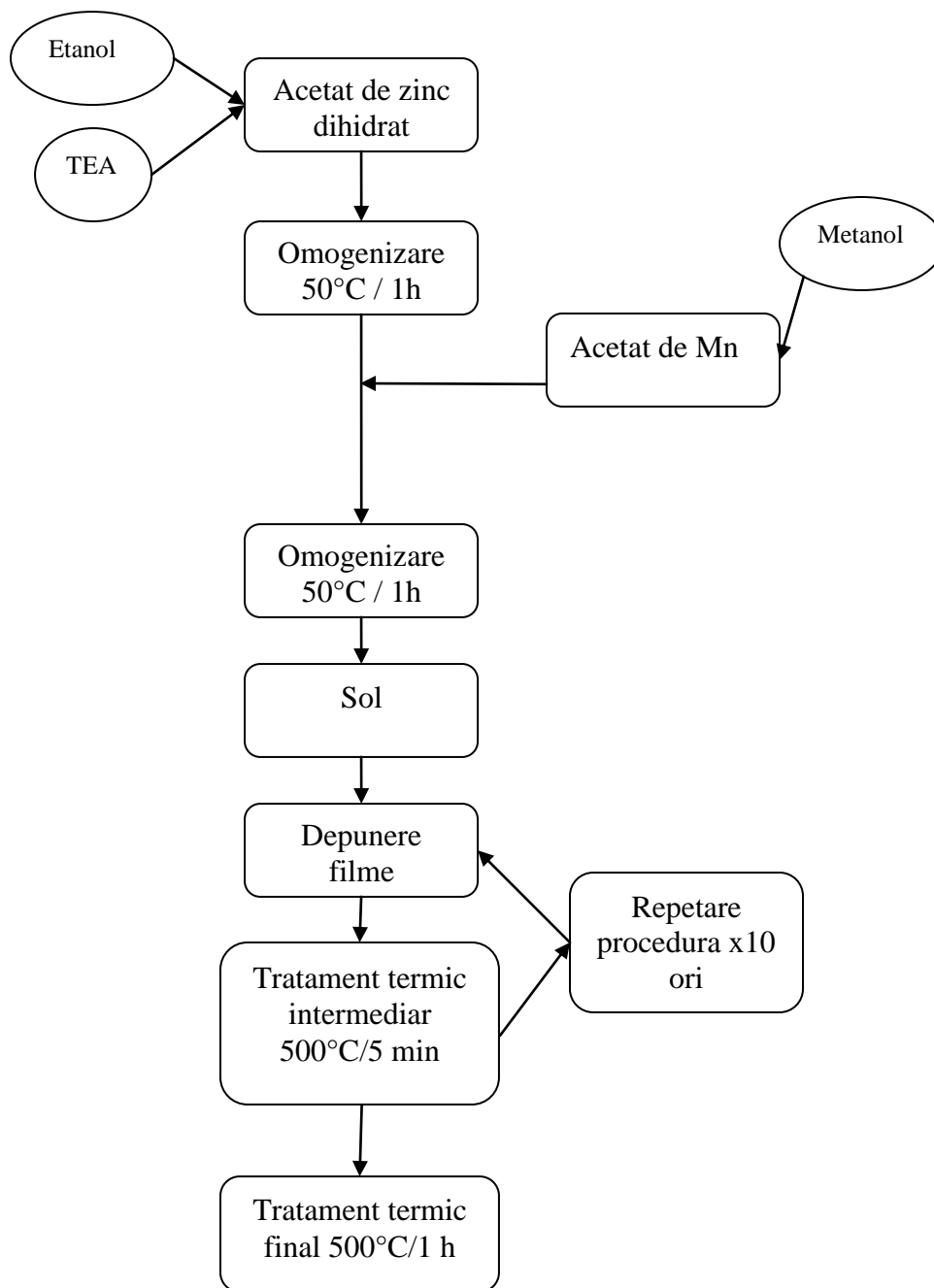


Figura 1. Fluxul tehnologic de obținere a filmelor

Filmele de ZnO dopate cu Mn obținute prin metoda sol-gel sunt continue, omogene, aderente la substrat, fără defecte (ca fisuri sau exfoliere) și au o morfologie granulară de dimensiuni nanometrice, cu rugozități mici ale suprafeței (3-4 nm). Filmele sunt

policristaline, realizate dintr-un singur strat de nanoparticule echiaxate, cu diametre de aproximativ 50 nm (Figura 2).

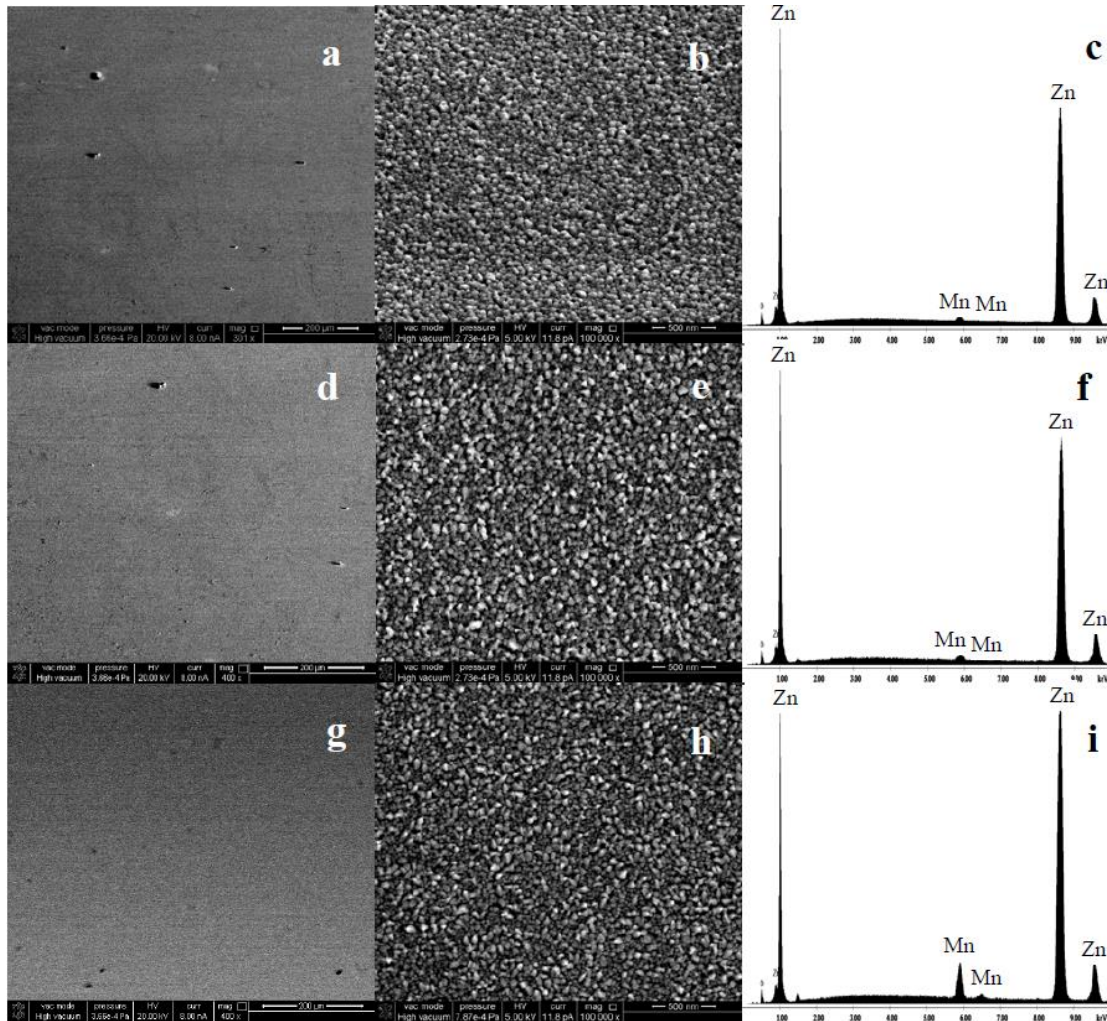


Figura 2: Imaginile SEM și spectrul EDX al filmelor de ZnO dopate cu: Mn (1%) (a-c); Mn (2%) (d-f); Mn (5%) (g-i) după 10 depuneri

Analiza EDX a detectat prezența dopantului chiar și pentru cea mai mică cantitate de Mn (1%), iar XRF confirmă faptul că, cantitatea de Mn găsită în film este în acord cu cea dorită.

Difractogramele XRD (Figura 3) evidențiază prezența fazei zincit, ZnO, ce are o structură de tip wurtzit, cu formă hexagonală, aparținând sistemului cristalin hexagonal și grupului spațial P63mc (186). Nu s-au detectat compuși pe bază de mangan, în limita de detecție a instrumentului. Această observație sugerează că filmele de ZnO sunt formate

dintr-o singură fază, având ionii de mangan încorporați în structura zincului, ca dopanți, fără a schimba structura hexagonală de wurtzit.

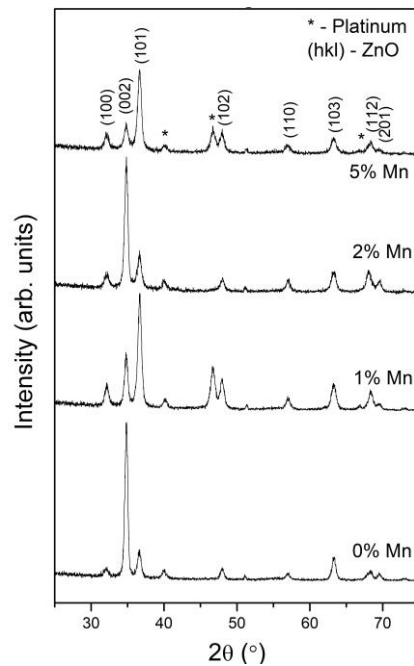


Figura 3. Difractogramele de raze X ale probelor de ZnO si ZnO dopat cu Mn

Indicele de refracție crește cu conținutul de Mn, dovedindu-se o densificare a filmului cu inserția dopantului și o scădere foarte lentă a benzii interzise (Figura 4)

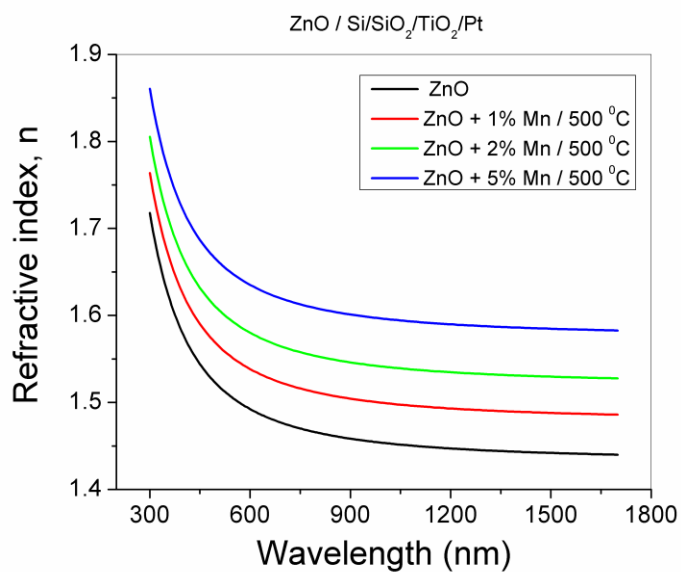


Figura 4. Efectul cantității de dopant asupra indicelui de refracție pentru filmele de ZnO

2.1.2. Geluri și pulberi pe bază de ZnO și ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda sol-gel [22]

Gelurile de ZnO și ZnO dopat cu Mn^{2+} (1, 2, 5 at %) au rezultat din gelifierea soluțiilor obținute la prepararea filmelor, iar pulberile s-au obținut prin tratarea termică a gelurilor.

Gelurile de ZnO dopate prezintă un comportament termic foarte similar prezentând două efecte principale: efectul endotermic de la aproximativ 300°C atribuit descompunerii hidroxoacetatului de mangan și efectul exotermic de la peste 420°C atribuit oxidării reziduurilor organice precum și cristalizării ZnO (Figura 5).

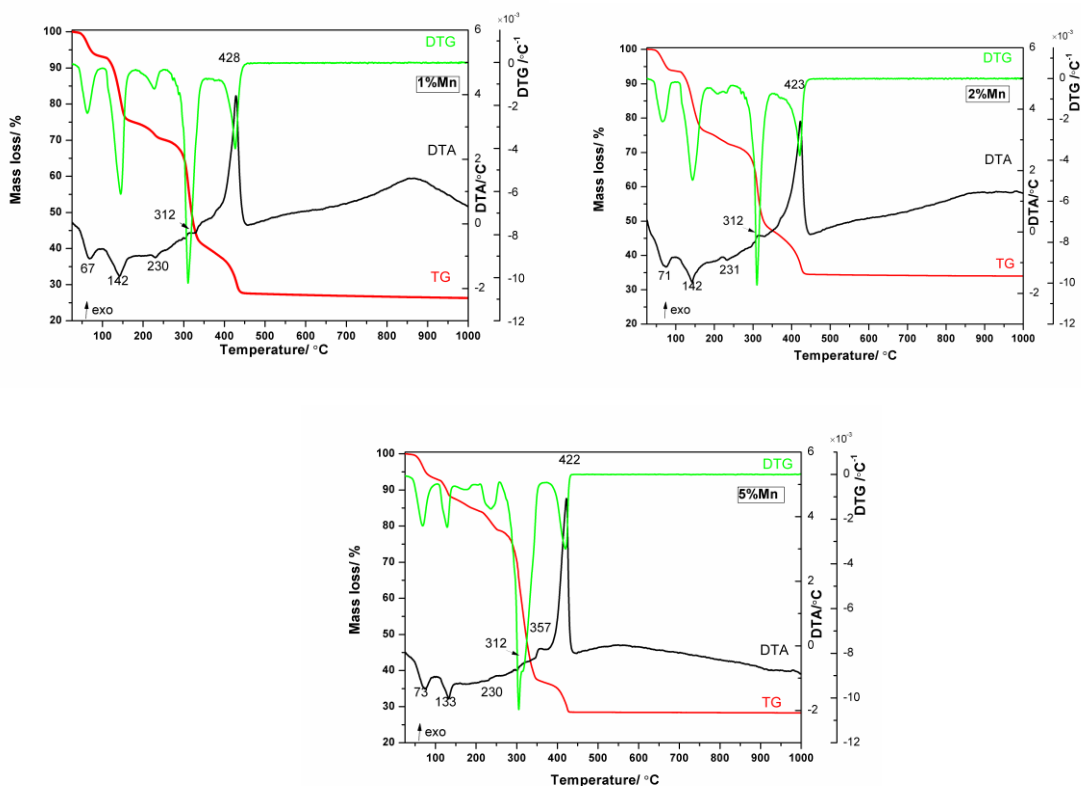


Figura 5. Curbele TG/DTA ale gelurilor de ZnO dopat cu Mn

Pe baza rezultatelor TG / DTA, gelurile au fost tratate termic la 500° C timp de o oră, cu o viteză de încălzire de 5°C/min pentru a obține nanopulveri cu structura și proprietățile dorite.

Analiza XRD (Figura 6) a arătat că toate probele au o structură hexagonală de tip wurtzit, iar creșterea parametrilor de rețea în probele cu ZnO dopat cu Mn^{2+} indică faptul că ionii de Mn^{2+} au substituit ionii de Zn^{2+} . Scăderea dimensiunii granulei cu creșterea concentrației de Mn^{2+} a fost evidențiată atât prin difracția de raze X cât și prin microscopia electronică de baleiaj. Acest lucru datorându-se scăderii ratei de difuzie în ZnO.

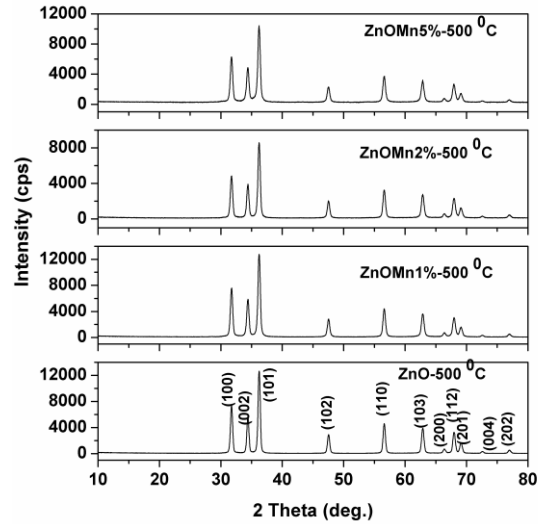


Figura 6. Difractogramele de raze X ale pulberilor nedopate și dopate cu Mn

Morfologia probelor depinde de concentrațiile de Mn^{2+} și constă în nanobețe cu secțiune transversală hexagonală și lungime între 30 și 300 nm (Figura 7)

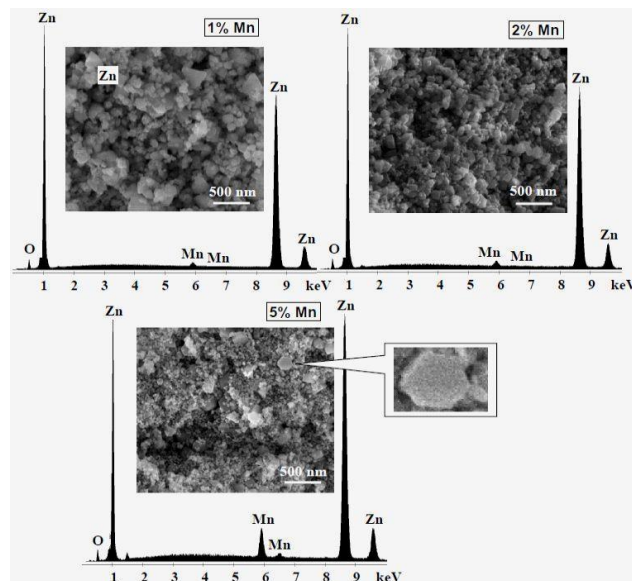


Figura 7. Imaginile SEM și EDX ale pulberilor de ZnO dopate cu Mn

Spectrele FT-IR (Figura 8) ale pulberilor au prezentat o bandă la 421 cm^{-1} ce nu este prezentă în spectrul ZnO și poate fi atribuită legăturii Mn-O-Zn. Intensitatea acesteia descrește de la ZnO+5%Mn la ZnO+2%Mn și poate fi corelată cu cristalinitatea probelor. În plus, încorporarea Mn^{2+} în rețeaua ZnO a fost confirmată și de Spectroscopia Raman și de EDX.

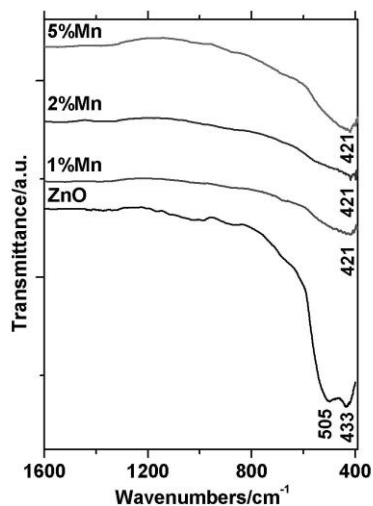


Figura 8. Spectrele FTIR ale pulberilor nedopate și dopate cu Mn

2.1.3. Filme de ZnO și ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda hidrotermală [21]

Procesul hidrotermal are mai multe avantaje față de alte procese de creștere, cum ar fi: este o metodă prietenoasă cu mediul și mai puțin periculoasă, se pot utiliza echipamente simple, se pot obține suprafețe mari uniforme, metoda nu necesită catalizatori și prezintă un cost redus. Temperatura redusă de reacție face ca această metodă să fie una atractivă pentru microelectronică [23]. Proprietățile particulelor, precum morfologia și mărimea, pot fi controlate prin procedeul hidrotermal prin ajustarea temperaturii de reacție, timpului și concentrației precursorilor.

Soluțiile apoase de zinc prezintă o aderență foarte scăzută la suportul de Pt/TiO₂/SiO₂/Si îndeosebi la stratul de Pt (de interes) în baia hidrotermală. Pentru a se putea crește nanostructuri pe bază de oxid de zinc din baia hidrotermală sunt necesare două etape. Într-o primă etapă se depune prin metoda sol-gel un strat de nucleație aderent

la suprafața de Pt a suportului. Cea de-a doua etapă a constat în transferul placuțelor de $\text{ZnO}_{\text{SG}}/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (în care ZnO_{SG} este stratul de nucleație depus prin metoda sol-gel) în celulele de teflon ale autoclavelor de oțel împreună cu soluția hidrotermală.

Filmele de ZnO dopate cu Mn obținute prin metoda hidrotermală prezintă o morfologie omogenă, și constau în nanobețe 1D uniforme, având diametrul de aproximativ 30 nm și lungimi de 200-300 nm, fiind mai groase (cu un ordin de mărime) decât cele obținute prin metoda sol-gel (Figura 9).

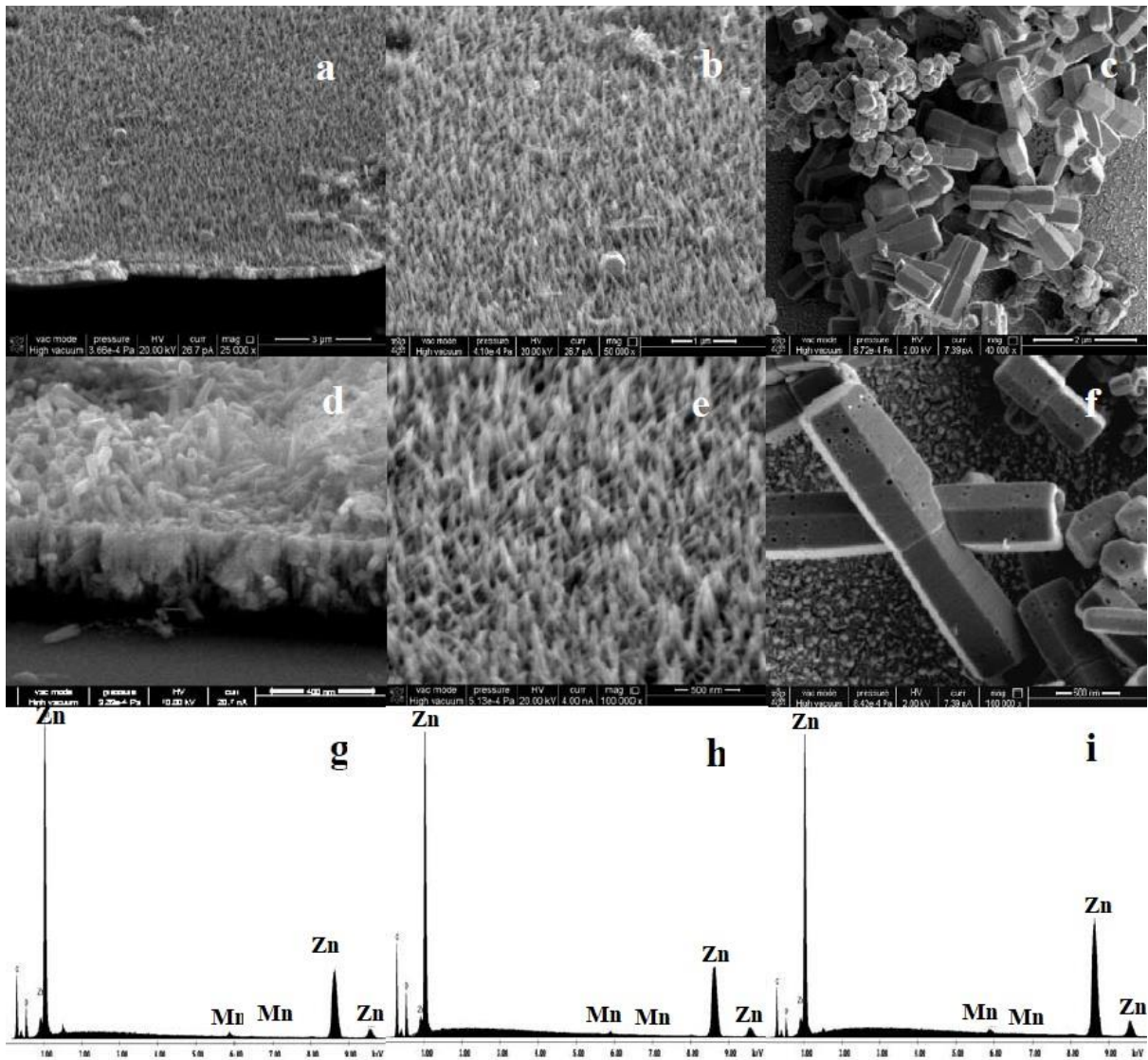


Figura 9. Imagini SEM ale filmelor de ZnO dopat cu Mn (a, b, d, e) și nanobețe (c, f) și spectrele EDX pentru: (g) Mn(1%); (h) Mn(2%); (i) Mn(5%).

Analiza EDX a detectat prezența dopantului în filme, iar XRF confirmă faptul că, cantitatea de Mn găsită în film este în acord cu cea dorită.

În comparație cu filmele subțiri preparate prin metoda sol-gel, cele obținute prin metoda hidrotermală prezintă un grad de cristalinitate avansat (Figura 10). Aceste filme au o tendință mai puternică de orientare a cristalitelor de-a lungul planului (002) (axa c) pentru probele dopate cu o cantitate mică de Mn, în schimb probele cu 5% Mn prezintă o tendință mai scăzută de orientare, fapt ce este asociat cu dezordinea în rețea și tensiunea indusă în rețeaua ZnO prin înlocuirea ionilor de Zn^{2+} cu ionii de Mn^{2+} ce au o rază ionică mai mare [24].

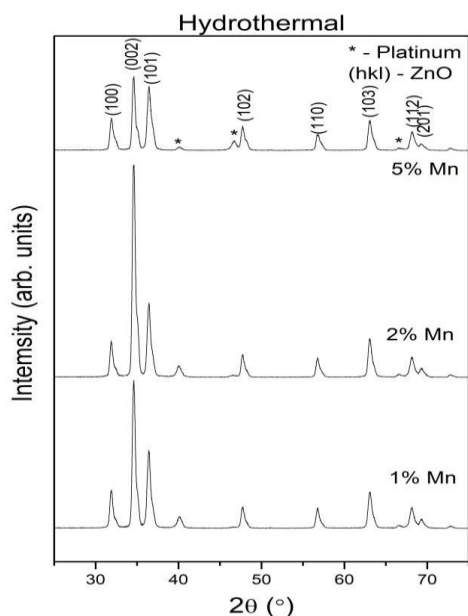


Figura 10. Difractogramele de raze X ale filmelor de ZnO dopate cu Mn

2.1.4. Pulberi de ZnO dopat cu Mn obținute prin metoda hidrotermală

Pulberile hidrotermale au fost obținute prin filtrarea soluțiilor utilizate la obținerea de filme, și uscarea precipitatului rezultat la $100\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$. Acestea au fost caracterizate cu ajutorul spectroscopiei FTIR, difracției de raze X, microscopiei electronice de baleiaj și analizei termice.

Pulberile au prezentat un grad de cristalinitate avansat, conform difracției de raze X (Figura 11), iar curbele TG/DTA (Figura 12) au pus în evidență comportamentul termic al probelor, acestea prezentând un singur efect endotermic, atribuit descompunerii hidroxizincitului, faza secundară prezenta alături de componentul majoritar zincit.

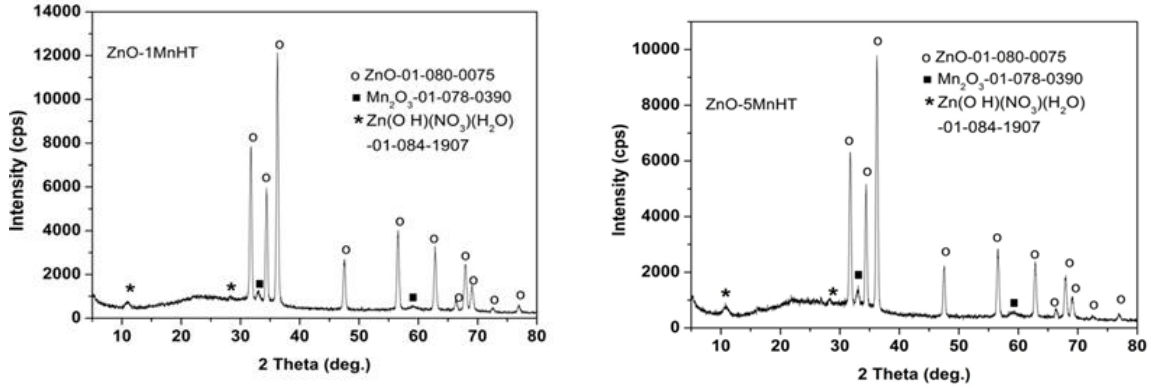


Figura 11. Difractogramele pulberilor de ZnO dopat cu: (a) 1% , (b) 5% Mn

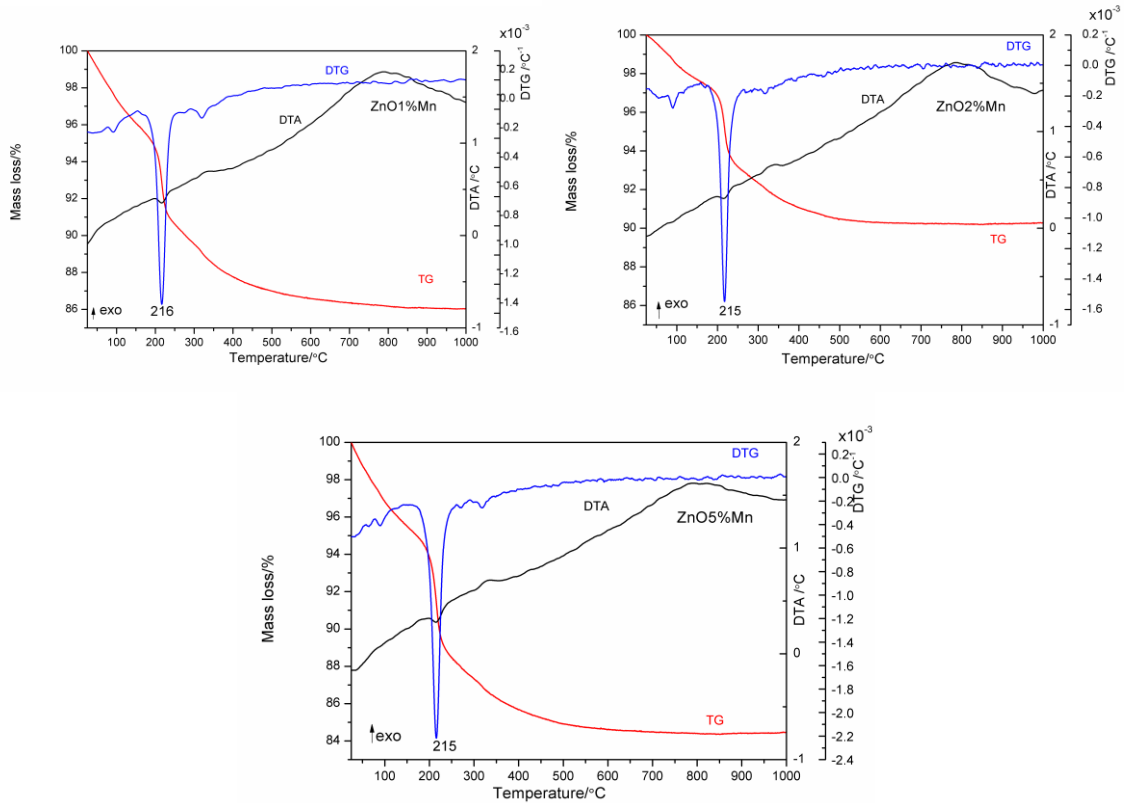


Figura 12. Analiza termică a pulberilor de ZnO dopate cu: (a) 1% , (b) 2% (c) 5% Mn

2.1.5. Aplicații ale filmelor de ZnO dopate cu Mn [21]

Proprietățile piezoelectrice ale ZnO pot fi îmbunătățite prin dopare cu ioni de Mn. Pentru filmele obținute în cadrul tezei, atât prin metoda sol-gel cât și prin metoda

hidrotermală s-au efectuat teste preliminare pentru a pune în evidență prezența acestei proprietăți.

În Figura 13 se poate observa că cei mai mari coeficienți s-au obținut în cazul filmelor hidrotermale, în special pentru proba cu 2% Mn. Cel mai probabil, valorile mari ale coeficientului d_{33} , obținut pentru filmele preparate prin metoda hidrotermală, se pot corela cu prezența $Mn^{3+/4+}$ în rețeaua ZnO, acest lucru fiind esențial în obținerea unui efect piezoelectric semnificativ[25]. Oxidarea Mn^{2+} (din reactivul utilizat) la $Mn^{3+/4+}$ din soluția apoasă utilizată în metoda de preparare HT este menționată în datele din literatură [26].

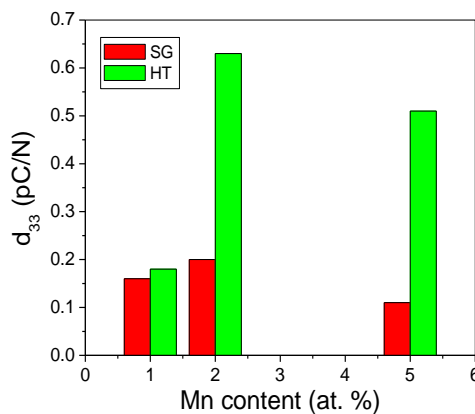


Figura 13. Rezultatele măsurătorilor piezoelectrice obținute pe filmele HT și SG de ZnO dopat cu Mn

2.2. FILME ȘI PULBERI ÎN SISTEMUL ZnO-SnO₂

Studii privind obținerea materialelor oxidice în sistemul binar SnO₂-ZnO sunt de interes întrucât SnO₂ îmbunătățește proprietățile ZnO rezultând astfel materiale cu proprietăți optice excelente și cu performanțe ridicate în detectarea de gaze [27-30].

SnO₂ este un semiconductor de tip n, cu o energie mare a benzii interzise și care este transparent în domeniul vizibil [31].

Folosit ca tranzistor prezintă o conductivitate termică mare, proprietăți mecanice excelente și o microstructură simplă [32]. Este utilizat ca senzor de gaz datorită sensibilității mari, răspunsului rapid și stabilității parametrilor [33].

2.2.1. Filme în sistemul ZnO-SnO₂ [34]

În capitolul de față se prezintă rezultatele privind obținerea de filme subțiri pe bază de oxizi metalici ce conțin ZnO și SnO₂ în diverse concentrații, ce pot fi folosite în alcătuirea unui senzor de gaze ce prezintă selectivitate pentru CO chiar și în cantități mici de ordinul 5 ppm. Pentru aceștia, stratul de detecție a fost depus prin metoda de imersie cu viteză controlată (dip-coating), folosind soluții obținute prin metoda sol-gel.

Toate probele au avut o structură amorfă (Figura 14), iar stratul sensibil al filmelor a prezentat o transparență ridicată. Proba S2 (ce conține 2% SnO₂ și 98% ZnO) a avut o porozitate foarte mare, acest lucru contribuind la facilitarea absorbției gazului pe suprafață, îmbunătățind astfel proprietățile senzorialice ale materialului studiat.

Senzorii obținuți au fost testați prin expunerea la diferite gaze: C₃H₈, CH₄, CO₂ și CO. Senzorul S2 a prezentat cel mai mare răspuns la CO, de până la 5 ori mai mare decât cel de ZnO pur, având în același timp și o selectivitate bună. În timp ce senzorul S4 (ce conține 2% ZnO și 98% SnO₂) a prezentat un răspuns ridicat la umiditate, la temperatura camerei.

Timpul de răspuns al senzorului S2 a fost de 120 de secunde, iar recuperarea completă a acestuia s-a realizat în maxim 280 de secunde. La un an după depunerea stratului sensibil (Oct 2015- Oct 2016) s-a constatat că senzorul S2 încă dă răspunsuri, chiar și la concentrații mici de CO (5 ppm) la o temperatură de lucru de 300°C. Deși temperatura de lucru a crescut de la 210 la 300°C filmul a prezentat stabilitate în timp.

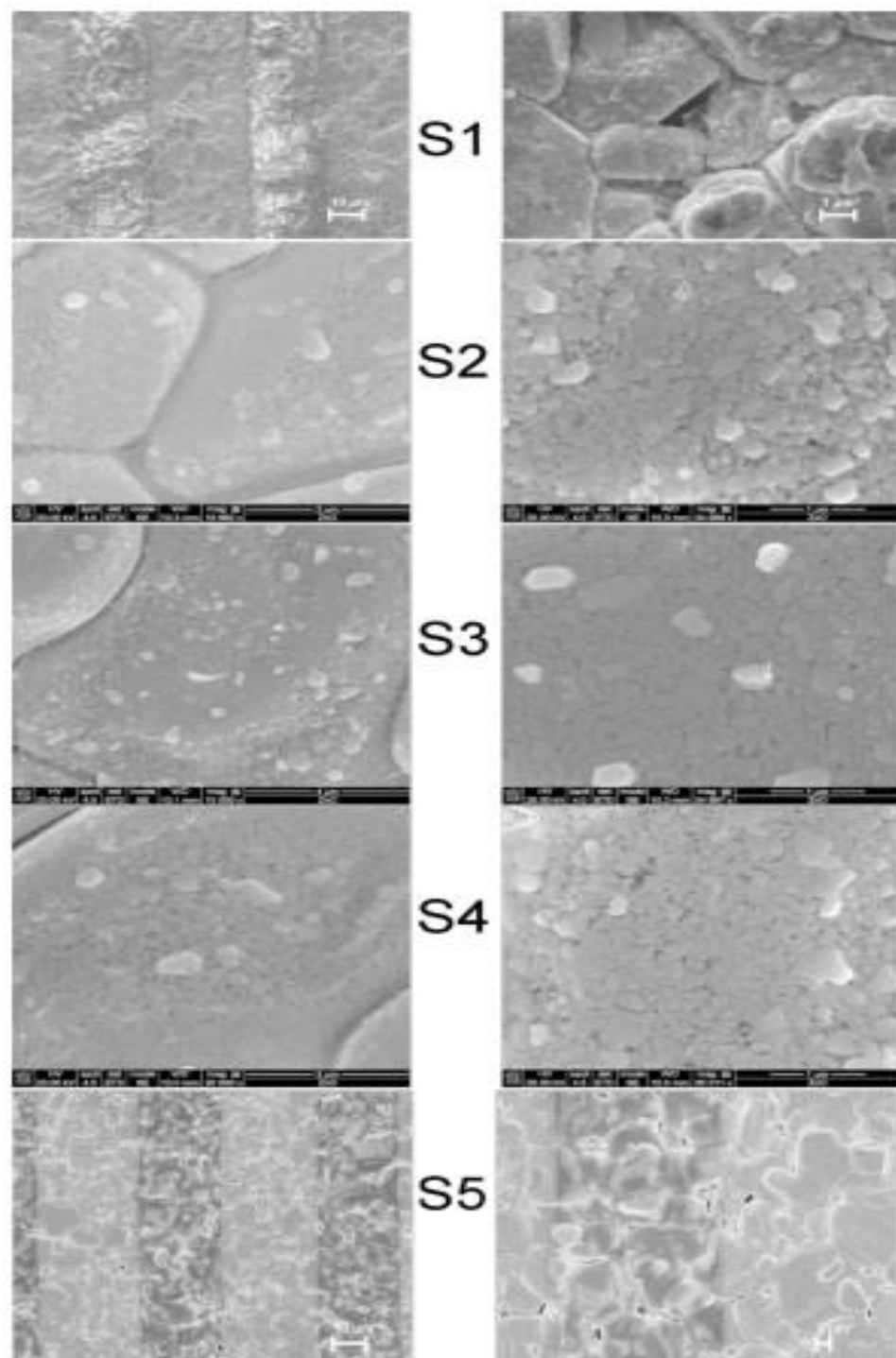


Figura 14. Imaginile SEM ale filmelor S1-S5

Deoarece rezultatele obținute sunt reproductibile, metoda de preparare poate fi propusă pentru a fi folosită la scară largă (Figura 15).

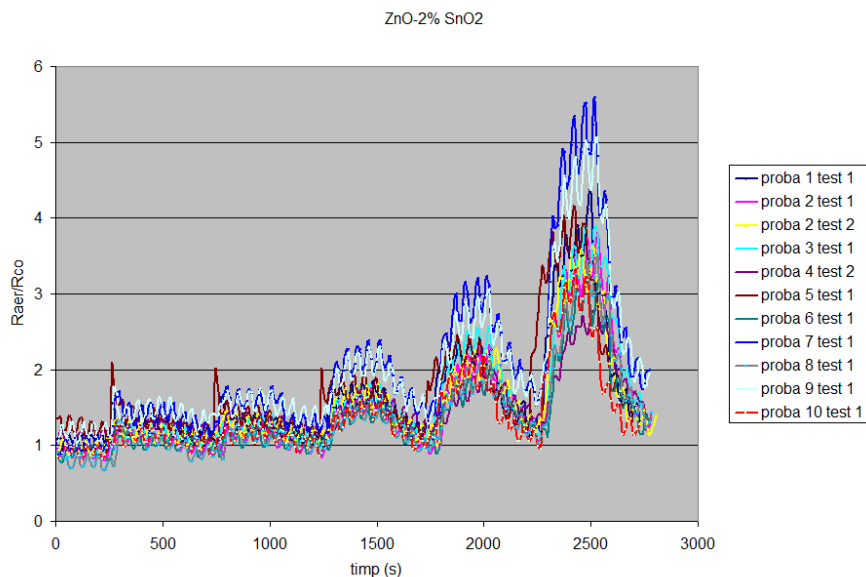


Figura 15. Reproductibilitatea probelor

2.2.2. Pulberi în sistemul ZnO-SnO₂ [35]

Soluțiile utilizate la prepararea filmelor în sistemul ZnO-SnO₂ au fost stocate la temperatura camerei, în aer și lăsate să gelificeze pentru a putea fi studiate din punct de vedere termic, morfologic și structural în vederea stabilirii condițiilor optime de tratament termic și a formării fazelor în sistemul binar. S-au obținut astfel geluri și pulberi de oxid de staniu, oxid de zinc și probe binare cu raport molar Sn:Zn = 1:1, Sn: Zn = 1:2.

Analizele XRD și FTIR (Figura 16 și Figura 17) au arătat că probele preparate sunt amorfe, iar în cazul ZnO, s-a observat prezența ZnO în afară de acetatul de zinc anhidru și hidrozincit, chiar după uscare la 100 °C. Cu ajutorul acestor investigații a fost descoperită structura de tip rutil pentru SnO₂ și de tip wurtzit pentru ZnO.

Comportamentul termic al gelurilor a fost investigat utilizând metoda TG / DTA-MS în atmosferă de aer și azot. În aer la temperaturi de până la 300 °C au loc numai efecte endoterme. În intervalul de temperatură 300-500 °C s-au observat efectele exoterme datorate oxidării părții organice și cristalizării compușilor oxidici. În cazul atmosferei de azot au loc numai efecte endoterme (Figura 18).

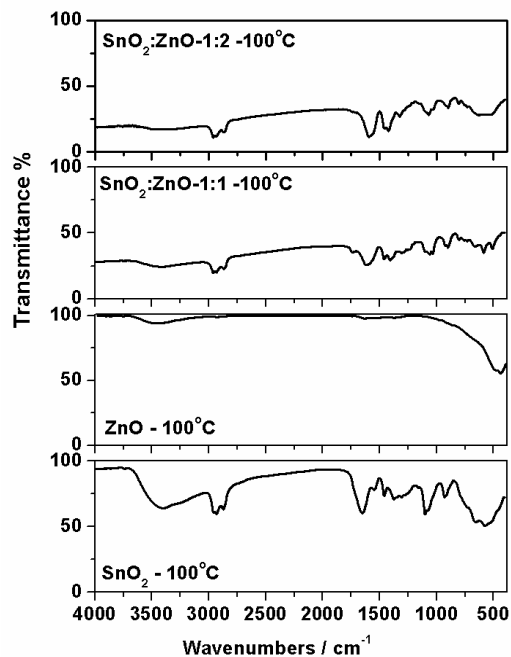


Figura 16. Spectrele FTIR ale gelurilor uscate la 100°C

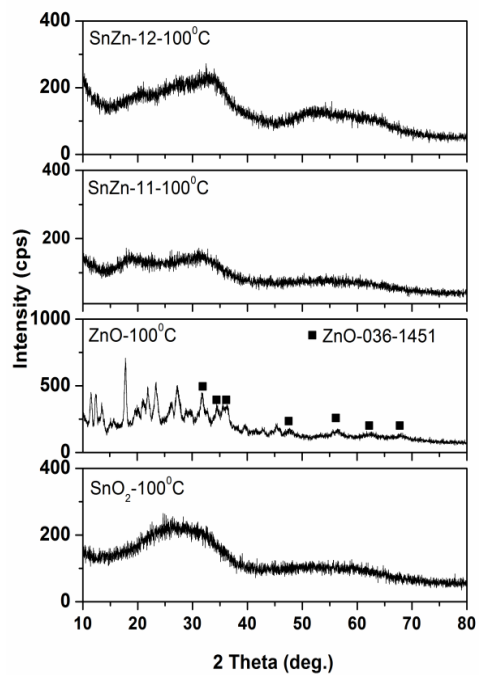


Figura 17. Difractogramele de raze X ale gelurilor uscate la 100 °C

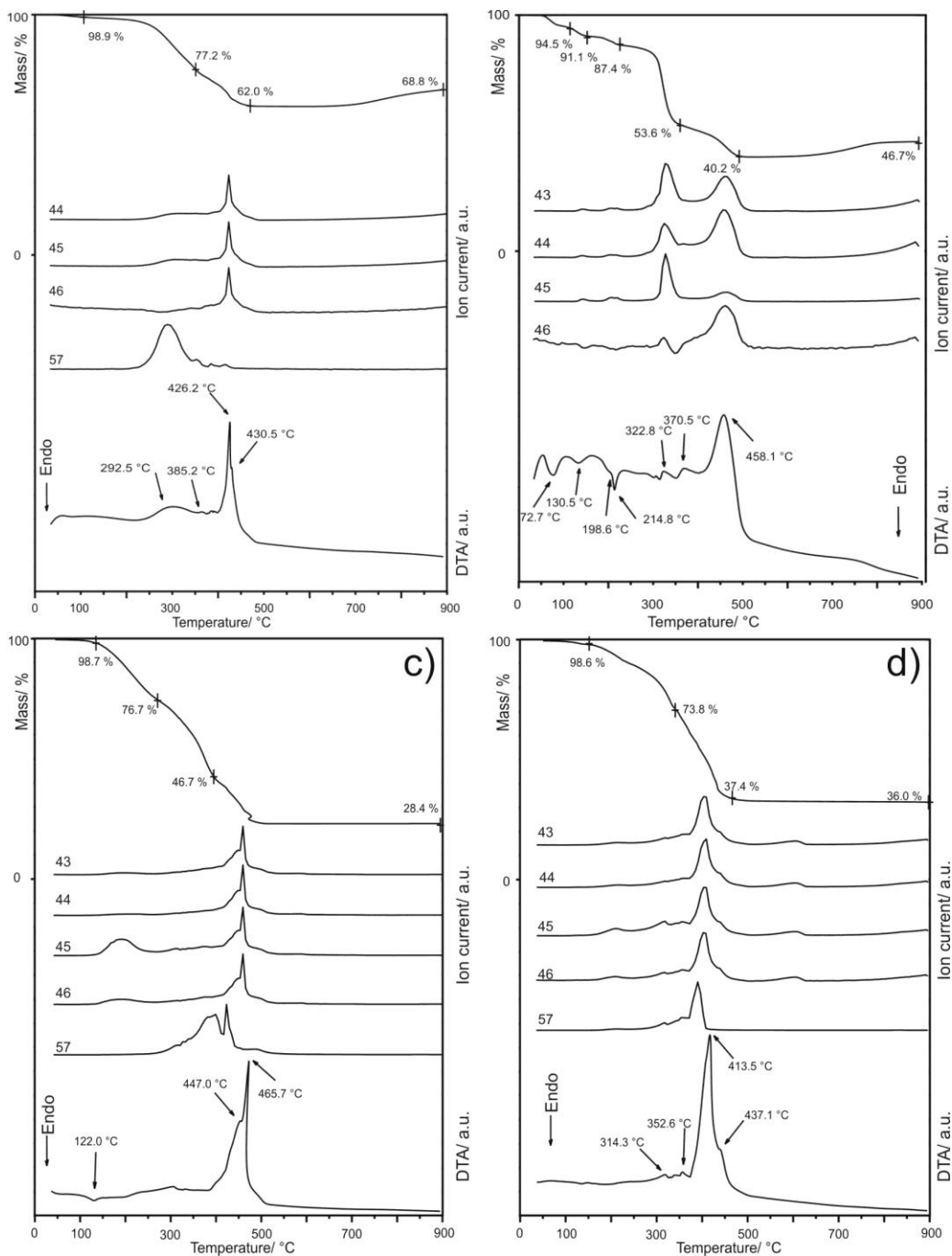


Figura 18. Curbele TG/DTA-MS ale gelurilor analizate în aer: a) SnO_2 , b) ZnO , c) $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 1:1, d) $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 1:2

În Figura 19 este prezentată caracterizarea morfologică a probelor tratate izotermic la 500°C efectuată cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM). Fiecare probă posedă o morfologie diferită datorită compoziției lor diferite. În timp ce granulele de SnO_2 sunt relativ mari, proba de ZnO prezintă granule mici, iar morfologia

pare mult mai compactă, cu mai puține goluri între particule. Proba cu raportul molar Sn:Zn = 1:1 prezintă o combinație de granule mici (ZnO) și granule mai mari (SnO₂), iar în cazul celei cu raportul molar Sn:Zn = 1:2, imaginile au arătat că, coalescența granulelor a dus la obținerea unei forme de granulație asemănătoare cu cea a migdalelor.

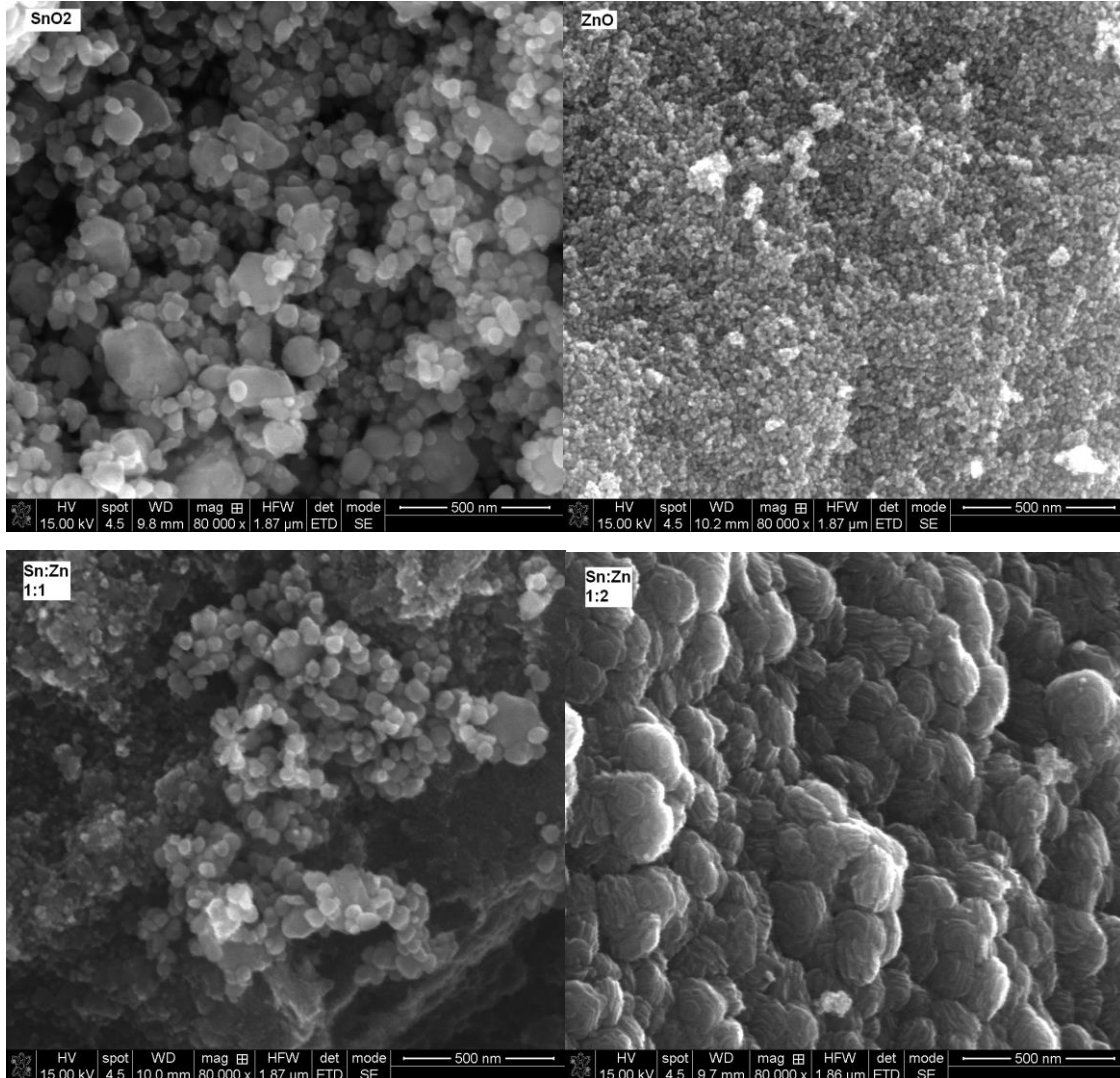


Figura 19. Imaginile SEM ale probelor tratate iso-termic la 500°C, în aer

În probele binare a fost identificată formarea ortostanatului de zinc Zn₂SnO₄ în timp ce prezența ZnSnO₃ nu a fost observată, probabil, deoarece metoda de sinteză nu îndeplinește condițiile pentru prepararea acestuia.

2.2.3. Teste fotocatalitice ale pulberilor de ZnO [36]

Testele fotocatalitice ale ZnO în degradarea Rhodaminei B au avut valori similare cu cele ale TiO₂, fiind promițătoare pentru utilizare acestuia ca și fotocatalizator (Figura 20).

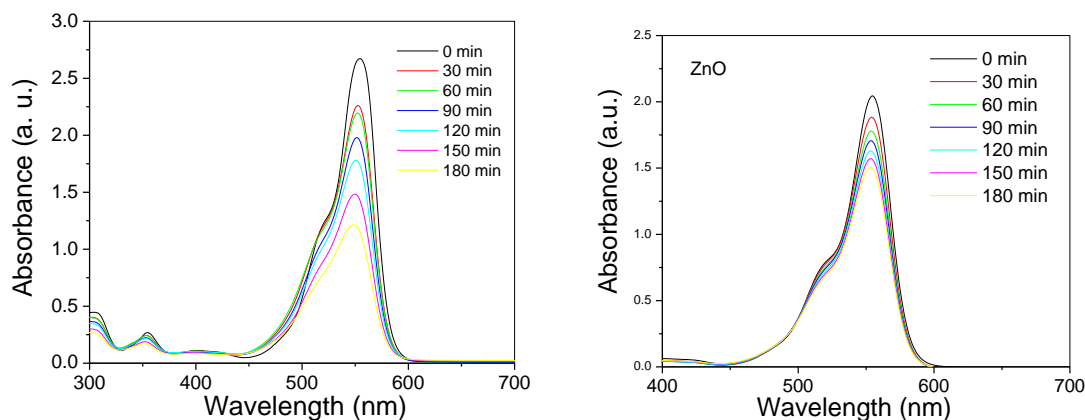


Figura 20. Activitatea fotocatalitică a pulberilor: (a) TiO₂ și (b) ZnO

3. CONCLUZII

În cadrul tezei s-au efectuat cercetări privind obținerea unor nanostructuri (filme și pulberi) în sisteme oxidice pe bază de ZnO, utilizând metoda sol-gel și metoda hidrotermală.

Primul obiectiv abordat a fost reprezentat de obținerea filmelor și nanopulberilor de ZnO și ZnO dopat cu Mn și caracterizarea morfologică și structurală a acestora.

Filmele de ZnO pur și dopat cu Mn, obținute prin metoda sol-gel prezintă o morfologie omogenă, continuă și fără defecte, iar analiza EDX a detectat prezența dopantului chiar și pentru cea mai mică cantitate de Mn (1%).

Gelurile de ZnO și ZnO dopat cu Mn²⁺ au rezultat din gelifierea soluțiilor obținute la prepararea filmelor, iar pentru a obține nanopulberi cu structura și proprietățile dorite gelurile au fost tratate termic la 500 °C timp de o oră, conform rezultatelor TG/DTA.

În cazul pulberilor, incorporarea Mn²⁺ în rețeaua ZnO pe poziția Zn²⁺ a fost confirmată de spectroscopia Raman, difracția de raze X și de EDX; iar microscopia

electronică de baleiaj și difracția de raze X au evidențiat scăderea dimensiunii granulei cu creșterea concentrației de Mn^{2+} datorită scăderii ratei de difuzie în ZnO.

Filmele de ZnO dopate cu Mn obținute prin metoda hidrotermală prezintă, de asemenea, o morfologie omogenă, acestea fiind mai groase cu un ordin de mărime decât cele obținute prin metoda sol-gel. Pe ambele tipuri de filme s-au efectuat teste preliminare de determinare a proprietăților piezoelectrice. Datorită grosimii mai mari și datorită faptului că Mn^{2+} se poate oxida la $Mn^{3+/4+}$ în soluție apoasă, filmele realizate cu ajutorul rutei hidrotermale prezintă un răspuns piezoelectric mai mare decât cele sintetizate prin sol-gel.

Al doilea obiectiv l-a constituit studierea filmelor și nanopulberilor din sistemul binar ZnO-SnO₂ obținute prin metoda sol-gel. În acest caz, pe lângă filmele de ZnO pur și ZnO dopat cu SnO₂(2%), s-au preparat, de asemenea filme de SnO₂ pur și dopat cu ZnO (2%). În mod suplimentar s-a abordat studiul obținerii unor compoziții corespunzătoare compușilor binari menționați în literatura de specialitate pentru acest sistem, mai precis ortostanatul de Zn și metastanatul de Zn.

Gelurile și pulberile de oxid de staniu, oxid de zinc și probele binare cu raport molar Sn:Zn = 1:1, Sn: Zn = 1:2 posedă o morfologie diferită datorită compoziției lor diferite. Comportamentul termic al gelurilor a fost investigat utilizând metoda TG / DTA-MS în atmosferă de aer și azot.

Din analiza XRD s-a observat că acestea sunt amorfe la 100° C, cu excepția pulberii precursorare de ZnO. În probele binare a fost identificată formarea ortostanatului de zinc Zn₂SnO₄ în timp ce prezența ZnSnO₃ nu a fost observată, probabil, deoarece condițiile pentru prepararea acestuia nu au fost îndeplinite

Filmele bicomponente de ZnO-SnO₂ au avut o structură amorfă, cu o morfologie granulară de dimensiuni nanometrice (31,3 nm).

Toate compozițiile sintetizate au fost testate ca senzori de gaze și umiditate. Proba S2 (2% SnO₂ și 98% ZnO) a prezentat cel mai mare răspuns la CO, de până la 5 ori mai mare decât cel de ZnO pur, acest senzor prezentând și cel mai mare grad de porozitate. Pentru senzorul S4 (ce conține 2% ZnO și 98% SnO₂) s-a obținut un răspuns ridicat la umiditate, la temperatura camerei.

Rezultatele obținute în cadrul tezei au făcut obiectul a 6 lucrări publicate

Bibliografie selectivă

1. H.S. Nalwa, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Acad. Press, New York, 2000
2. J.R. Heath, A special issue on nanoscale materials, Acc. Chem. Res., 1999; 32(5): 387
3. A. Khalil, Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials, Ceram. Mater-Progress in Modern Ceramics, 2012.
4. . Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, ZnO – nanostructures, defects, and devices, Mater. Today, 2007; 10(5): 40-48
5. J. Pan, H. Shen, S. Mathur, One-Dimensional SnO₂ Nanostructures: Synthesis and Applications, J. of Nanotechnol., 2012; 1-12
6. E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Özcelik, M. Karakiz, M. Altunbas, The effect of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, J. Alloy. Compd., 2008; 466: 447-450
7. J. Wang, J. Cao, B. Fang, P. Lu, S. Deng, H. Wang, Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids, Mater. Lett., 2005 ; 59: 1405-1408
8. Z.L. Wang, Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology, ACS Nano, 2008; 2: 1987–1992
9. M. Chaari, A. Matoussi, Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets, Phys. B Condens. Matter, 2012; 407: 3441-3447
10. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys., 2005; 98, doi:10.1063/1.1992666
11. S. Bhattacharyya, A. Gedanken, A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks, Microporous Mesoporous Mater., 2007; 110: 553-559
12. B. Ludi, M. Niederberger, Zinc oxide nanoparticles: Chemical mechanism and classical and non-classical crystallization, Dalton Trans., 2013; 42: 12554-12568

13. R.K. Sharma, S. Patel, K.C. Pargaian, Synthesis, characterization and properties of Mn-doped ZnO nanocrystals, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2012; 3: 035005
14. S.A.Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, M.L.von Molnar, S. Roukes, A.Y.Chtchelkanova, D.M. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science*, 2001; 294: 1488-1495
15. T. Rezkallah, I. Djabri, M.M. Koç, M. Erkovan, Y. Chumakov, F. Chemam, Investigation of the electronic and magnetic properties of Mn doped ZnO using the FP-LAPW method. *Chinese J. of Phys.* 2017; 55: 1432-1440
16. X. Chen, X. Jing, J. Wang, J. Liu, D. Song, L. Liu, Fabrication of spindle-like ZnO architectures for highly sensitive gas sensors. *Superlatt. Microstruct.* 2013; 63: 204-214
17. F. Achouri, S. Corbel, L. Balan, K. Mozet, E. Giro, G. Medjahdi, M. Ben Said, A. Ghrabi, R. Schneider, Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. *Mat. and Design.* 2016; 101: 309–316
18. L.C.K. Liao, J.S. Huang, Energy-level variations of Cu-doped ZnO fabricated through sol-gel processing. *J. Alloys Compd.* 2017; 702: 153–160
19. B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, A.A. Myatiev, P.B. Straumal, G. Schutz, E. Goering, B. Baretzky, Ferromagnetic properties of the Mn-doped nanograined ZnO films. *J Appl Phys.* 2010; 108: 073923
20. X.X. Dhruvashi, M. Tanemura, P.K. Shishodia, Ferromagnetism in sol-gel derived ZnO: Mn nanocrystalline thin films. *Adv. Mater. Lett.* 2016; 7(2): 116-122
21. **C.M. Vladut**, S. Mihaiu, E. Tenea, S. Preda, J.M. Calderon-Moreno, M. Anastasescu, H. Stroescu, I. Atkinson, M. Gartner, C. Moldovan, M. Zaharescu, Multifunctional Mn doped ZnO films deposited by Sol-Gel and Hydrothermal Methods, *J. Nanomater.* in process of publication
22. **C.M. Vladut**, S. Mihaiu, O.C. Mocioiu, I. Atkinson, J. Pandele-Cusu, E.M. Anghel, J. M. Calderon-Moreno, M. Zaharescu, Thermal studies of Mn²⁺-doped ZnO powders formation by sol–gel method, *J.Therm. Anal. Calorim*, 2018, 1-9

23. A.R. Reddy, A.N. Mallika, K.S. Babu, K.V. Reddy, Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanocrystals. *International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering*, 2015; 3: 52-55
24. R. Karmakar, S.K. Neogi, A. Banerjee, S. Bandyopadhyay, Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film, *Appl. Surf. Sci.*, 2012; 263: 671–677
25. F. Pan, J.T. Luo, Y.C. Yang, X.B. Wang, F. Zeng, Giant piezoresponse and promising application of environmental friendly small-ion-doped ZnO, *Sci. China Tech. Sci.*, 2012; 55(2): 421–436
26. P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie Minerale IX*, Ed. Masson et Cie, Paris, 1958
27. Z.L. Wang, Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology, *ACS Nano*. 2008; 2: 1987–1992
28. M. Chaari, A. Matoussi, Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets, *Phys. B Condens. Matter*. 2012; 407: 3441-3447
29. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 2005; 98- 041301
30. B. Firtat, C. Moldovan, C. Brasoveanu, G. Muscalu, M. Gartner, M. Zaharescu, P. Chesler, C. Hornoïu, S. Mihaiu, **C. Vlăduț**, I. Dascalu, V. Georgescu, I. Stan, Miniaturised MOX based sensors for pollutant and explosive gases detection, *Sensors Actuat. B*. 2017; 249: 647–655
31. J. Pan, H. Shen, S. Mathur, One-Dimensional SnO₂ Nanostructures: Synthesis and Applications, *J. of Nanotech.* 2012; 2012: 1-12
32. E.N. Dattoli, Q. Wan, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, W. Lu, Fully Transparent Thin-Film Transistor Devices Based on SnO₂Nanowires. *Nano Lett.* 2007; 7(8): 2463–2469
33. S.H. Mohamed, SnO₂ dendrites–nanowires for optoelectronic and gas sensing applications, *J Alloys Compd.* 2012; 510: 119–124
34. P. Chesler, C. Hornoïu, S. Mihaiu, **C. Vlăduț**, J. M. Calderon Moreno, M. Anastasescu, C. Moldovan, B. Firtat, C. Brasoveanu, G. Muscalu, I. Stan and M.

- Gartner, "Nanostructured SnO₂-ZnO composite gas sensors for selective detection of carbon monoxide", *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016, 7, 2045–2056
35. **C.M. Vladut**, S. Mihaiu, I.M. Szilágyi, T.N. Kovács, I. Atkinson, O.C. Mocioiu, S. Petrescu, M. Zaharescu, Thermal Investigations Of The Sn-Zn-O Gels Obtained By Sol-Gel Method, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2018, 1-10
36. S. Mihaiu, O.C. Mocioiu, L. Predoana, I. Atkinson, S. Preda, **C. Vladut**, E. Tenea, M. Stoica, J. Pandele-Cusu, C. Anastasescu, J.M. Calderon-Moreno, M. Anastasescu, M. Gartner, I. Balint, Pristine and Au-modified ZnO vs. TiO₂ nanopowders prepared by sol-gel: synthesis, structural properties and photocatalytic degradation of rhodamine B, *Rev. Roum. Chim.*, 2018; 63(5-6): 407-417

Cuvinte cheie: ZnO, sol-gel, hidrotermal, nanostructuri