

**UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE APLICATE**

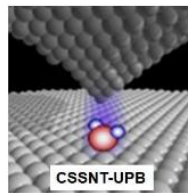
TEZĂ DE DOCTORAT - REZUMAT

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR
SEMICONDUCTOARE ȘI A FILMELOR SUBȚIRI**

Autor: Fiz. Călin Constantin Moise

Conducător De Doctorat: Prof. Dr.rer.nat. Marius Enăchescu

București, Iulie 2022



**UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE APLICATE**

TEZĂ DE DOCTORAT-REZUMAT

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR
SEMICONDUCTOARE ȘI A FILMELOR SUBȚIRI**

**Autor: Fiz. Călin Constantin Moise
Conducător De Doctorat: Prof. Dr.rer.nat. Marius Enăchescu**

București, Iulie 2022

CUPRINS

MULȚUMIRI	4
LISTA DE ABREVIERI	5
MOTIVAȚIA TEMATICII ȘI PREZENTAREA GENERALĂ A TEZEI	7
1 NANOMATERIALE CARBONICE DE ÎNALTĂ CALITATE SINTETIZATE ÎN CSSNT PRIN ABLAȚIE CU LASER EXCIMER KrF	10
1.1 Scurt istoric al nanotehnologiei	10
1.2 Nanomateriale Carbonice.....	12
1.2.1 Proprietățile fizice ale nanotuburilor din carbon	12
1.2.2 Posibile aplicații ale nanomaterialelor din carbon	12
1.3 Descărcarea în arc și CVD	13
1.4 Ablația laser	14
1.4.1 Diferite reactoare folosite pentru ablația laser	14
1.4.2 Designul camerei de reacție (patentată) de CSSNT	15
1.5 Rețete pentru sinteza nanomaterialelor din carbon	17
1.6 Modul de operare al reactorului CSSNT.....	18
1.6.1 Prepararea țintei - Metoda originală patentată.....	18
1.6.2 Ablația - sinteza nanomaterialelor carbonice	19
1.7 Caracterizarea nanomaterialelor carbonice.....	21
1.7.1 SEM - EDX	21
1.7.2 STEM-EDX.....	23
1.7.3 Raman.....	26
1.7.4 TGA	28
2 DEPURARI DE STRATURI SUBȚIRI PRIN ABLAȚIE LASER. DESCRIEREA INSTALAȚIEI DE DEPURARE SVTA AFLATĂ ÎN DOTAREA CSSNT	30
2.1 Scurtă teorie a ablației laser.....	30
2.2 Descrierea instalației de depunere aflată în dotarea CSSNT	31
2.2.1 Camerele de vid	31
2.2.2 Camera Load Lock	33

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR SEMICONDUCTOARE
ȘI A FILMELOR SUBȚIRI**

2.2.3	Pomparea și procesul de bakeout	34
2.3	Descrierea și modul de funcționare a RHEED	37
2.3.1	Difracția electronilor.....	38
2.3.2	Reflexia - Numărarea straturilor atomice	39
2.4	Modul de realizare al depunerilor	39
2.5	Utilizarea elipsometriei pentru măsurarea grosimii straturilor subțiri	41
REFERINȚE		44
CONTRIBUȚII PERSONALE:		48
3 DEPNEREA PRIN ABLAȚIE LASER PULSATĂ A SWCNTs PE FIBRE DE CARBON. EFECTUL TEMPERATURII DE DEPNERE		48
3.1	INTRODUCERE	48
3.2	MATERIALE ȘI METODE	50
3.3	CARACTERIZĂRI	51
3.4	REZULTATE	53
3.4.1	Caracterizarea SWCNTs-urilor.....	53
3.4.2	Fibre de carbon acoperite cu SWCNTs	55
3.5	CONCLUZII	63
3.6	REFERINȚE.....	64
4 CREȘTEREA NANOFIRELOR DE OXID DE CUPRU PRIN OXIDARE TERMICĂ, LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ, APROAPE DE TEMPERATURA DE PRAG		67
4.1	INTRODUCERE	67
4.2	DETALII EXPERIMENTALE.....	68
4.3	Excesul de cupru în faza non-stoichiometrică de Cu ₂ O	70
4.4	Pragul de temperatură necesar formării rețelei de CuO NWs	76
4.5	Cinetica creșterii nanofirelor de CuO.....	78
4.6	Transferul Mecanic al CuO NWs pe substart de SiO ₂ /Si în vederea măsurării caracteristicii I-V.....	84
4.7	COMENTARIII ȘI DISCUȚII	86
4.8	CONCLUZII	87
4.9	REFERINȚE.....	89

5	TOPOGRAFIA SUPRAFEȚELOR STRATURILOR SUPRAPUSE DE Si/TiO₂ DEPUSE PE SUBSTRAT DE SILICIU PRIN ABLAȚIE CU LASER EXCIMER KrF	95
5.1	INTRODUCERE	95
5.2	PARTEA EXPERIMENTALĂ	97
5.2.1	Ablația laser pulsată și materiale utilizate	97
5.2.2	Tehnici de caracterizare și metode	98
5.3	REZULTATE ȘI DISCUȚII	99
5.3.1	Depunerea filmelor subțiri suprapuse Si/TiO ₂ pe wafer Si (100)	99
5.3.2	Caracterizarea AFM a filmelor subțiri de TiO ₂ și Si depuse consecutiv pe wafer de Si (100)	100
5.3.3	Rugozitatea versus lungimea de scală în funcție de distanța țintă - substrat	102
5.4	Analiza structurală și optică a filmelor subțiri de TiO ₂	108
5.4.1	Difracția și reflectivitatea de raze X	109
5.4.2	Elipsometrie	110
5.5	CONCLUZII	112
5.6	REFERINȚE	113
6	SINTEZA ELECTROCHIMICĂ A NANOSTRUCTURILOR POROASE UNIFORME PE SUBSTRATURI DE GaN, CRESCUTE PRIN TEHNICA HVPE	117
6.1	INTRODUCERE	117
6.2	PARTEA EXPERIMENTALĂ	120
6.3	REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII	120
6.4	CONCLUZII	133
6.5	REFERINȚE	134
7	ACTIVITĂȚI ȘTIINȚIFICE ÎN INVESTIGARE	141
7.1	Sinteza de CNOs goale în interior	141
7.2	Realizare de pori controlați în InP prin anodizare în soluție apoasă de NaCl	142
7.3	Depunerea de nanoparticule de Nichel în structuri poroase de InP	144
	TEHNICI EXPERIMENTALE ÎNSUȘITE ȘI UTILIZATE DE DOCTORAND ÎN PERIOADA STAGIULUI	147
	LISTA DE LUCRĂRI PUBLICATE DE AUTOR	148

TABEL CENTRALIZATOR IF, AIS SI SRI LUCRARI PUBLICATE.....	153
SELECȚIE PREZENTĂRI ORALE	154

Cuvinte Cheie: Nanotuburi de Carbon cu un singur perete (SWCNTs), Nanofire din CuO, Straturi subtiri suprapuse, GaN nanostructurat, Raman, XRD, AFM-PSD, Elipsometrie, SEM-EDX, TEM-EDX.

Prezentul rezumat redă pe scurt conținutul capitolelor 3-6 care reprezintă contribuția originală. Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, figurilor, tabelelor, ecuațiilor și referințelor corespunde celei din teză.

MOTIVAȚIA TEMATICII ȘI PREZENTAREA GENERALĂ A TEZEI

Importanța nanomaterialelor semiconductoare, pașii enormi făcuți în ultimii ani pentru reducerea dimensiunii dispozitivelor electronice, proiecte de anvergură, la nivel european, pentru obținerea nodurilor de 3 și 2 nm, tehnologia implementată deja pentru 7 nm și tehnologia de 4 nm, utilizată foarte recent de Samsung în domeniul telefoanelor mobile din generația 2022, sunt dovada clară a interesului, la nivel mondial, pentru acest domeniu al științei.

Nanomaterialele semiconductoare presupun reducerea volumului fizic, a consumului de energie și a disipării termice, ceea ce înseamnă o creștere a eficienței. Prin nanostructurarea unui material, atomii de pe suprafața sa devin majoritari față de cei din volum, deci aceștia dictează toate procesele fizico-chimice. Cu alte cuvinte, un element semiconductor nanostructurat poate fi proiectat pentru un anumit tip de aplicație. Un exemplu concludent este cel al unui senzor de gaze foarte sensibil care va deveni în același timp și selectiv.

Teza este structurată în șapte capitole, astfel:

Capitolele 1 și 2 cuprind informații teoretice și tehnice. În aceste capitole introductive sunt descrise, în detaliu, performanțele și modul de lucru al echipamentelor utilizate, aflate în dotarea CSSNT (Centrul pentru Știința Suprafeței și Nanotehnologie): reactorul pentru sinteza nanomaterialelor carbonice și instalația de depunere PLD-MBE în vid ultra înalt (UHV) produsă de SVTA - USA.

În capitolele 3, 4, 5, 6 și 7 sunt descrise contribuțiile personale. Având în vedere complexitatea și diversitatea subiectelor abordate, în fiecare dintre aceste cinci capitole a fost inclus un subcapitol de introducere, precum și un subcapitol ce descrie tehnicile experimentale utilizate pentru investigarea nanomaterialelor.

Capitolul 3 tratează realizarea acoperirii fibrelor de carbon cu nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWCNTs), în vederea îmbunătățirii performanțelor compozitelor, prin modificarea proprietăților fizice la interfața fibră - rășină. Fibrele au fost acoperite cu SWCNTs în reactorul inovativ al CSSNT la diferite temperaturi. O creștere cu 20% a rezistenței la forfecare a fost demonstrată pentru depunerea obținută la temperatura de 290 °C.

În capitolul 4 a fost studiat procesul de creștere al nanofirelor semiconductoare de CuO prin oxidarea termică a Cu, la temperaturi apropiate de temperatura de prag. Prin mai multe tehnici

experimentale a fost demonstrată prezența nanoagregatelor de cupru în interiorul fazei Cu_2O și a fost propus un model teoretic al cineticii de creștere a grupărilor de nanofire. Modelul fitează bine datele experimentale și probează saturarea lungimii nanofirelor la timpi relativi mici de oxidare (până în 40 de minute). De asemenea a fost analizată caracteristica curent - tensiune (I-V) pentru un nanofir individual de CuO având diametrul de 20 nm.

Capitolul 5 prezintă sinteza de straturi SOI (siliciu pe izolator) realizate prin ablație laser. În acest scop a fost depus pe substratul de Si (100) un strat subțire de TiO_2 , la trei distanțe țintă - substrat. Peste acest strat a fost depus un al doilea strat subțire de Si în aceleași condiții. Ambele straturi depuse au fost investigate cu ajutorul AFM (Microscop cu Forțe Atomice) pentru a găsi distanța optimă de depunere. Datele AFM au fost prelucrate și analizate prin PSD (Desitate de Putere Spectrală). Toate rezultatele experimentelor au indicat că stratul depus la 5 cm între țintă și substrat prezintă cea mai mică rugozitate spectrală. Probele au fost analizate și prin XRD (Difracție de raze X) fiind evidențiată prezența fazei brookite pentru depunerea de TiO_2 . Pentru a măsura grosimea stratului de TiO_2 , 26 nm, a fost utilizată elipsometria.

În Capitolul 6 este prezentată nanostructurarea waferelor de GaN. Etchingul electrochimic a fost aplicat cu succes pentru realizarea de structuri poroase în waferi cristalini de GaN. S-au realizat pori utilizând acid azotic și sulfuric. A fost demonstrată posibilitatea de a realiza pori uniformi într-o soluție mult mai prietenoasă cu mediul și anume soluția salină. S-au evidențiat diferențe de structurare în funcție de locul unde începe atacul electrochimic, respectiv atac pe fața Ga sau atac pe fața N.

În Capitolul 7 au fost prezentate câteva teme și investigații ce sunt în curs de derulare și urmează a fi continuate și publicate. Prima tematică este sinteza prin ablație laser (PLA) și caracterizarea nanocepelor de carbon (CNOs), goale în interior, cu un număr mare de pereți. A fost utilizată cu succes o metodă nouă de dispersare a CNOs în BSA. A doua tematică este formarea de pori uniformi în waferi de InP fiind investigate două tipuri de waferi cu concentrații diferite de purtători liberi. S-a observat că la concentrație mai mare de purtători porii au fost de 5 ori mai fini decât la concentrație mică. În porii mai largi s-a realizat cu succes depunerea electrochimică de nanoparticule de Ni.

*SINTEZA ȘI CHARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR SEMICONDUCTOARE
ȘI A FILMELOR SUBȚIRI*

Lucrarea se încheie cu o listă de tehnici experimentale însușite de doctorand, lista celor 17 lucrări ISI publicate de autor în perioada studiilor doctorale, din care 4 ca prim autor, un capitol de carte tot ca prim autor precum și tabelul centralizator cu indicatorii IF (total = 65), AIS (total 11,4) respectiv SRI (total 26) ai acestor lucrări. Este inclusă și o selecție de conferințe internaționale la care autorul a avut prezentări orale.

CAPITOLE CONTRIBUTII PERSONALE:

3 DEPUNEREA PRIN ABLAȚIE LASER PULSATĂ A SWCNTs PE FIBRE DE CARBON. EFECTUL TEMPERATURII DE DEPUNERE

3.4 REZULTATE

3.4.1 Cracterizarea SWCNTs-urilor

Pentru caracterizarea SWCNTs-urilor a fost utilizată spectroscopia confocală micro-Raman. Materialul brut a fost colectat de la marginea CF, unde temperatura de depunere a fost de 25 °C. În Figura 47 a) este prezentat un spectru tipic Raman pentru SWCNTs-uri, măsurat la temperatura camerei. Este bine cunoscut faptul că SWCNTs-urile prezintă o semnătură specială în spectrele Raman și anume banda de vibrație radială (RBM) la frecvențe joase, o bandă caracteristică defectelor D și o bandă grafitică G la frecvențe mai mari [20].

Din banda RBM, valoarea diametrelor SWCNTs poate fi determinată printr-o ecuația empirică (1) [21]. După cum se poate vedea în Figura 47 b), există două maxime în RBM corespunzând diametrelor SWCNTs: 1,28 și 1,46 nm. Banda G se împarte în două benzi numite G₋ și G₊ (Figura 47 c); raportul I_D/I_G = 0,07 indică o calitate ridicată a SWCNTs-urile sintetizate.

$$d = c_1/(\omega - c_2) \quad (1)$$

unde:

ω - frecvența de vibrație în direcția radială [cm^{-1}]

c_1, c_2 - constante [cm^{-1}];

$c_1 = 215$ [cm^{-1}]

$c_2 = 18$ [cm^{-1}]

d - diametrul nanotuburilor [nm]

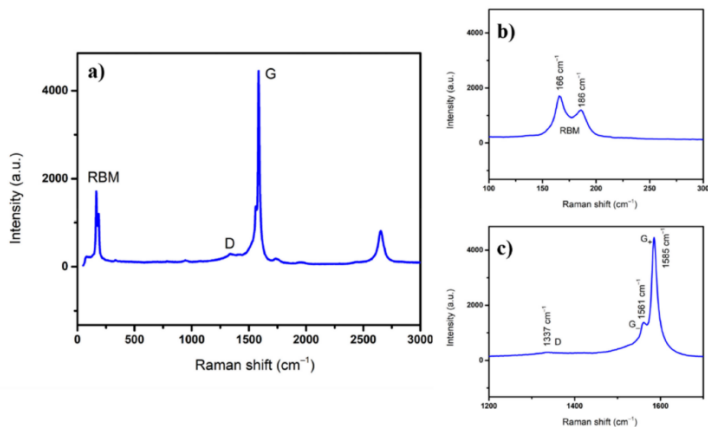


Figura 47. (a) Spectre Raman tipice de nanotuburi de carbon cu pereți unici (SWCNTs); (b) vibrație radială modul (RBM); (c) benzile D și G.

Imaginile STEM de înaltă rezoluție arată SWCNTs-uri cu diametre în jur de 1,3 nm (Figura 48). Acest lucru este în deplin acord cu valorile calculate prin micro-Raman și cu cele obținute într-un studiu anterior, unde diametrul mediu găsit a fost de 1,35 nm [22]. În concluzie, SWCNTs-uri de înaltă calitate sunt produse prin PLD.

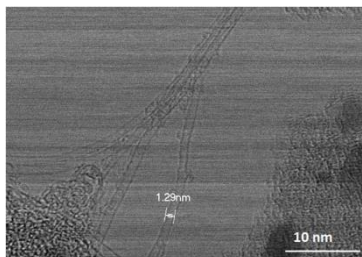


Figura 48. Masurarea diametrului unui singur SWCNT cu HR-STEM

Aceste SWCNTs-uri au fost depuse direct pe fibrele de carbon la diferite temperaturi așa cum este descris în subcapitolul 4.2 “Prepararea probelor”.

3.4.2 Fibre de carbon acoperite cu SWCNTs

Într-un studiu preliminar, fibrele acoperite (FA) au fost plasate direct pe CF în diferite poziții. În timpul depunerii pe CF se dezvoltă un gradient de temperatură, astfel încât temperatura este mai mare la vârful său și mai mică la bază sa, așa cum a fost descrierea regăsiindu-se în subcapitolul 4.2, "Prepararea probelor". Pozițiile fibrelor pe CF sunt arătate în Figura 49.

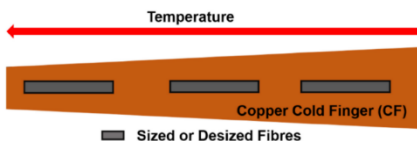


Figura 49. Schematica poziționării probelor în lungul CF unde apar variații moderate de temperatură

Temperatura afectează modul în care SWCNTs-urile sunt distribuite de-a lungul fibrelor, precum și rata de creștere a lor. La temperaturi scăzute până la medii, în funcție de poziția fibrei, s-a obținut o acoperire fină, destul de uniformă, a suprafeței fibrelor. În Figura 50 se observă că SWCNTs-urile par să se aranjeze într-o rețea bidimensională conectată prin noduli. Mecanismele de nucleație și creșterea depunerii este posibil să înceapă la noduli și să se extindă între ei datorită ratei scăzute de creștere la aceste temperaturi destul de mici. Probele au fost în contact termic direct cu CF.

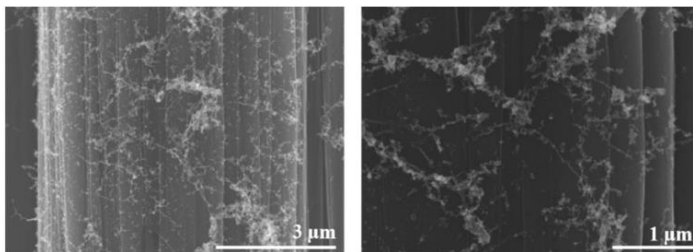


Figura 50. Rețea SWCNTs pe fibre de carbon acoperite FA la o rată de creștere nodulară scăzută

Pe măsură ce temperatura depunerii crește, nodulii devin mai mari și se transformă în clusteri. Micrografiile din Figura 51 arată efectul temperaturii de depunere. Temperatura scăzută a dus la depunerea inegală, cu puține fibre acoperite, nodulii fini având 100 nm sau mai puțin. Temperaturile mai ridicate au dus la formarea CNT fixate de noduli și clusteri mai mari, de ordinul a 0,5 μm.

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ȘI A FILMELOR SUBȚIRI

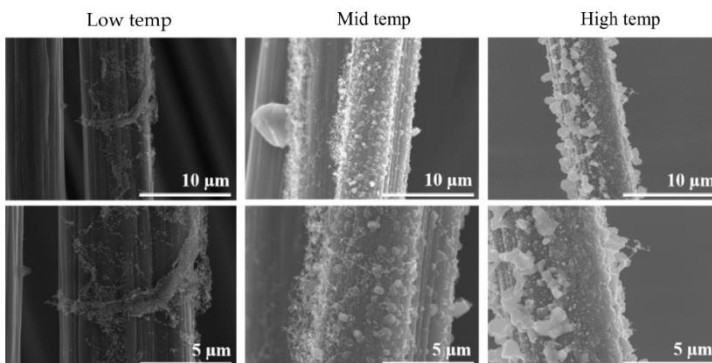


Figura 51. Formarea nodurilor și a clusterilor pe fibrele de carbon curățate FC în funcție de creșterea temperaturii.

Clusterelor de carbon au fost confirmate de EDX, iar rezultatele tipice se pot vedea în Figura 52 și Tabelul 4.

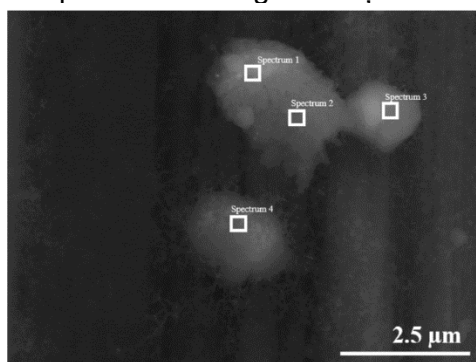


Figura 52. Determinarea compoziției clusterilor de carbon prin EDX

Tabelul 4. Compoziția chimică analizată de EDX

Scheme 1.	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4
C	96.23	95.70	96.05	97.67
O	3.77	4.30	3.95	2.33
Total	100	100	100	100
Statistics		C		O
Max		97.67		4.30
Min		95.70		2.33
Average		96.41		3.59
Standard Deviation		0.87		0.87

După expunerea la temperaturi medii a fost făcută o comparație între fibrele FC și cele FA. În Figura 53 A se observă că fibrele FC au un model grosier și neuniform de SWCNTs depuse în clustere, în timp ce Figura 53 B arată că fibrele FA sunt acoperite uniform cu clustere mai fine.

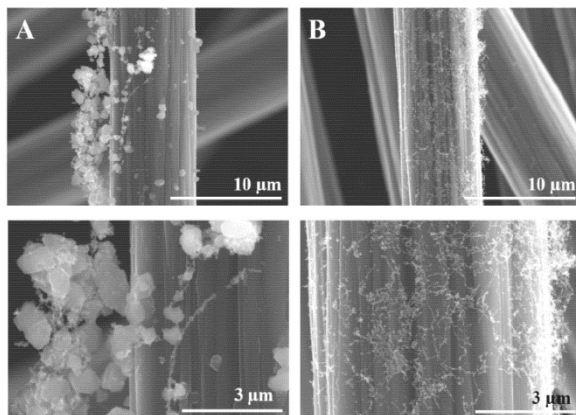


Figura 53. Fibre de carbon acoperite cu SWCNTs-urilor: (A) fibre curățate FC; (B) fibre comerciale acoperite FA

Pentru un mecanism de nucleație și creștere, fibrele acoperite FA par să favorizeze nucleația, în timp ce fibrele curățate FC favorizează mai degrabă, creșterea clusterilor de carbon. În cele din urmă, fibrele FC au fost expuse la mai multe temperaturi ridicate prin controlul poziției lor, în timp ce temperatura a fost monitorizată, așa cum se poate vedea în Figura 54.

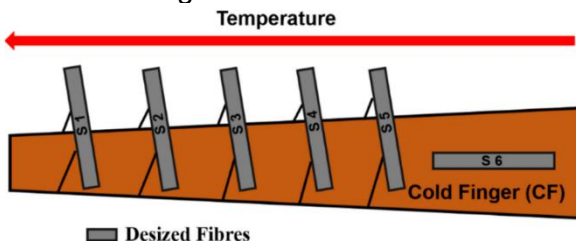


Figura 54. Schematica poziției probelor suspendate pe racitorul din cupru atingând temperaturi diferite conform cu Tabelul 5

În acest caz, depunerea a avut loc la o gamă largă de temperaturi, de la 25 °C la 565 °C. Ne așteptăm ca fibrele FC să reziste la temperaturi de expunere relativ ridicate, în timp ce fibrele

comerciale acoperite FA se pot degrada pierzând din masă. Probele sintetizate pentru acest studiu sunt indexate în Tabelul 5.

Tabelul 5. Evidența temperaturilor de depunere pentru fiecare probă

Sample Name	Temperature (°C)
Sample #1	565
Sample #2	390
Sample #3	290
Sample #4	200
Sample #5	100
Sample #6	25

Micrografiile SEM din Figura 55 arată că cea mai bună depunere a avut loc la 290 °C, pe proba 3, cu o acoperire destul de uniformă a fibrelor, iar toate celelalte probe, obținute la temperaturi mai ridicate sau mai scăzute, prezintă o cantitate de SWCNTs-uri pe fibre, dar acoperirea este neuniformă. La temperatura de 25 °C depunerea este mult mai fină și cu toate că este mai neuniformă, apare o acoperire subtilă de SWCNTs-uri pe zone extinse ale fibrelor de carbon.

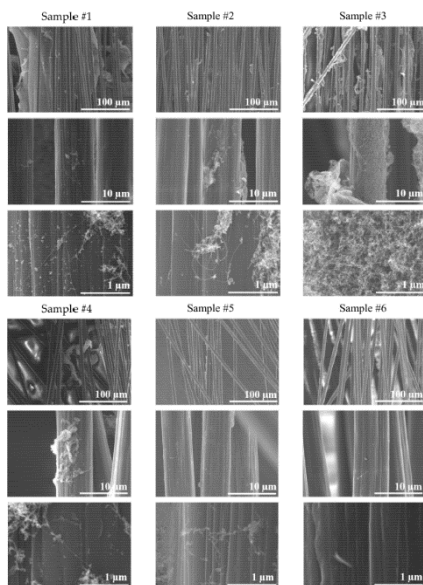


Figura 55. Micrografiile SEM a fibrelor curățate FC depuse cu SWCNTs prin PLD la diferite temperaturi și magnificări

Unghiurile de contact și energiile libere de suprafață ale fibrelor sunt prezentate în Figura 56. Calculul SFE se bazează pe ecuația Owens – Wendt [23], care la rândul său se bazează pe ecuația Young [24] și presupune că suprafețele sunt netede. Detalii despre validitatea acestei ecuații pentru fibrele curățate FC și acoperite cu SWCNTs-uri sunt descrise în cele ce urmează. Macroscopic, unghiul măsurabil de contact depinde nu numai de termodinamica unei suprafețe netede, ci și de efectul creat de rugozitate. S-a arătat că fibrele de carbon FC prezintă o suprafață reală specifică mai mare cu 10% decât fibrele comerciale. De asemenea, curățarea pare să înlăture grupurile funcționale de pe suprafața fibrei [25]. Cu toate acestea, o rețea de SWCNTs s-a depus pe fibra de carbon și se poate ca rugozitatea suprafeței la scară micro și nano să inducă creșterea porozității.

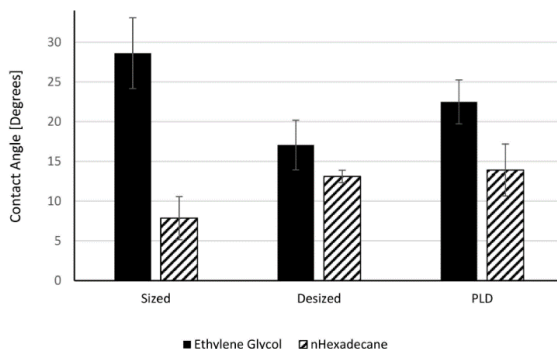


Figura 56. Unghiul de contact al fibrelor acoperite FA (sized), curățate FC (desized) și FC cu SWCNTs depuse (PLD)

Modele precum ecuația Wenzel [26] și ecuația Cassie – Baxter [27] au fost propuse pentru a lua în considerare efectele rugozității și eterogenităților. Modelul Wenzel este de obicei aplicat pentru unghiuri de contact reduse ($\alpha_W < 90$) și prezice o reducere de unghi de contact pentru lichidele umectante (care udă) datorită rugozității suprafeței, în timp ce modelul Cassie – Baxter este considerat valid pentru unghiuri mari de contact ($\alpha_{CB} > 90$) și prezice o creștere a unghiului de contact pentru lichide neumectante. Pentru un lichid polar, probele de FC și cele depuse prin PLD prezintă unghiuri de contact mai mici decât fibrele FA (comerciale). Probele FC

acoperite cu SWCNTs prin PLD prezintă valori mai mari decât cele ale fibrelor FA. Acest lucru se traduce printr-o componentă polară mai puternică a SFE a fibrelor FC vizibilă în Figura 57, în timp ce componenta dispersivă rămâne neafectată. Rezultatele pentru fibrele FC pot fi explicate prin suprafață și polaritate crescute. Astfel, fibrele FC par să urmeze modelul Wenzel. Cu toate acestea, polaritatea crescută a fibrelor FC acoperite cu SWCNTs prin PLD nu poate fi explicată prin compoziția acoperirii (Tabelul 4) din cauza conținutului scăzut de oxigen. Structura fină a acoperirii SWCNTs pare să crească rugozitatea suprafeței și suprafața totală a fibrei și poate explica reducerea unghiului de contact al unui lichid polar, comparativ cu fibra comercială. Comportamentul opus a rezultat utilizând un lichid nepolar. Creșterea unghiului de contact în cazul n-hexadecanului indică natura oleofobă a SWCNTs-urilor. Acestea sunt în mare parte carbon hidrofob și oleofob, iar interacțiunea lor cu un lichid nepolar conduce la unghiuri de contact mai mari, așa cum se arată pentru n-hexadecan. În acest caz, fibrele de carbon acoperite cu SWCNTs-uri par să urmeze modelul Cassie – Baxter, care prezice o creștere a unghiului de contact. În concluzie, comportamentul de umectare a fibrelor de carbon acoperite cu SWCNTs-uri este complex, și poate rezulta fie umectarea, fie dezumectarea, în funcție de morfologia acoperirii și de polaritatea agentului de umectare.

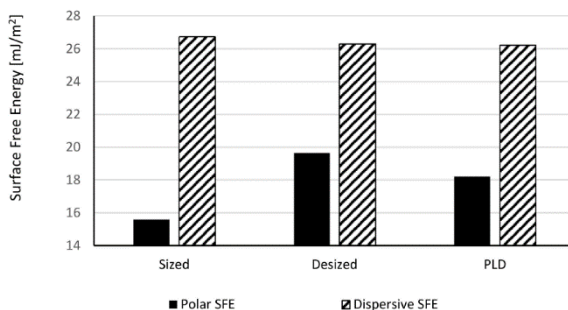


Figura 57. Energia liberă a suprafeței fibrelor FA (sized), FC (desized) cât și FC acoperite cu SWCNTs (PLD)

Testele de desprindere a micropicăturilor de pe fibre FC acoperite cu SWCNTs-uri prezintă o dependență în formă de clopot versus temperatură cu un maxim la 290 °C, (Figura 58). Un astfel de comportament poate fi explicat prin modelul de nucleație și creștere.

Nucleația SWCNTs-urilor este mai eficientă la nivelul inferior al temperaturilor, dar grupurile SWCNTs sunt foarte mici și acoperirea este inegală, lăsând suprafețe extinse descoperite. Temperaturile intermediare permit o nucleație semnificativă și o creștere mai mare a densității de SWCNTs-uri obținându-se o acoperire destul de uniformă. Temperaturile de expunere mai mari împiedică creșterea, posibil datorită scindării legăturilor carbon-carbon. Cea mai mare temperatură de expunere, testată a fost de 565 °C. La valori mai mari nu a fost testată nicio depunere. Micrografiile SEM din Figura 55 par să susțină această explicație.

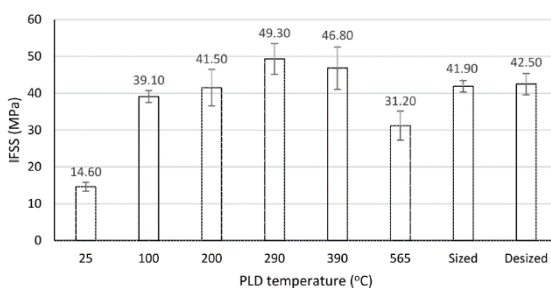


Figura 58. Rezistența la forfecare interfacială (IFSS) pentru fibrele acoperite cu SWCNTs-uri la diferite temperaturi. Valorile pentru fibrele de carbon comerciale FA(sized) și a celor curățate FC (desized) sunt redade pentru comparare

Creșterea de aproape 20% a rezistenței la forfecare interfacială (IFSS) este obținută pentru depunerea de la 290 °C, comparativ cu FA (comerciale). Deși optimizarea nu a fost realizată, aceste rezultate arată potențialul de a spori proprietățile interfeței și de a crește IFSS din compozitele carbon/rășini epoxidice. Interesant este că procesul de curățare nu a afectat IFSS. Un studiu anterior indică faptul că procesul de curățare nu este complet și anumite grupuri funcționale, inclusiv fracțiunile de uretan, rămân și contribuie la legarea matricei [25].

Fibrele de carbon după expunerea la diferite temperaturi și depunerea SWCNTs-urilor își păstrează rezistențele la tracțiune native/inițiale așa cum se observă în Figura 59. Acest lucru se datorează temperaturilor relativ scăzute de expunere permise de acest proces inovator de acoperire cu SWCNTs-uri în reactorul dedicat PLD. Aceste concluzii sunt valabile chiar dacă abaterile

standard sunt relativ mari pentru fibrele tratate acoperite cu SWCNTs-uri prin PLD.

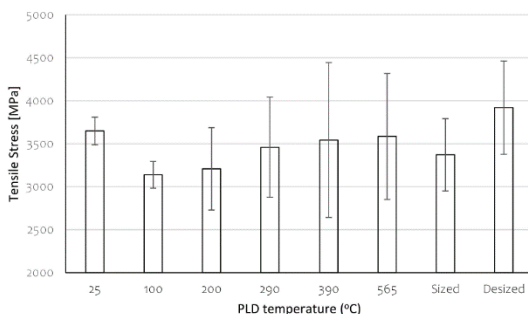


Figura 59. Rezistența la tracțiune pentru fibrele acoperite cu SWCNTs-uri la diferite temperaturi. Valorile pentru fibrele de carbon comerciale FA (sized) și a celor curățate FC (desized) sunt redată pentru comparare

3.5 CONCLUZII

- SWCNTs-uri au fost depuse pe fibrele de carbon prin PLD într-un reactor construit și brevetat de CSSNT.
- Calitatea SWCNTs-urilor a fost dovedită prin spectroscopie micro-Raman și HR-STEM.
- Imaginile SEM demonstrează depunerea cu succes a SWCNTs-urilor pe fibrele de carbon la mai multe temperaturi. EDX a fost implicat pentru compoziția chimică.
- Depunerea SWCNTs-urilor pe fibrele de carbon în anumite condiții pare să întărească interfața carbon/rășină epoxidică. În acest studiu, o creștere cu 20% a rezistenței la forfecare interfacială (IFSS) a fost observată prin depunere la 290 °C, comparativ cu fibrele de carbon comerciale FA, fără niciun efect asupra proprietăților de rezistență la întindere a fibrelor de carbon.
- Depunerea SWCNTs-urilor afectează energia liberă a suprafeței și unghiurile de contact ale lichidelor și poate favoriza umectarea sau dezumectarea în funcție de polaritatea lichidului.

3.6 REFERINȚE SELECȚIE

[20] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Phys. Rep. **2005**, 409, 47–99.

- [21] Maultzsch, J.; Telg, H.; Reich, S.; Thomsen, C. Radial breathing mode of singlewalled carbon nano tubes: Optical transition energies and chiralindex assignment. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 205438.
- [22] AL-Zanganawee, J.; Mubarak, T.; Katona, A.; Moise, C.; Balan, D.; Dorobantu, D.; Bojin, D.; Enachescu, M. Raman spectroscopy and morphology characterizations of SWCNTs synthesized by KrF excimer laser ablation under neon gas atmosphere. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* **2016**, 11, 525–536.
- [23] Owens, D.K.;Wendt, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, 13, 1741–1747.
- [24] Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London* 1805, 95, 65.
- [25] Naveh, N.; Caron, A.; Rahmani, L.; Kaully, T. Method and Experimental Characterization of the Surface Free Energy of Carbon Fibres used in Composite Systems. *Polym. Compos.* 2021. (under review).
- [26] Wenzel, R.N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.* 1936, 38, 988.
- [27] Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 1944, 40, 546.

4 CREȘTEREA NANOFIRELOR DE OXID DE CUPRU PRIN OXIDARE TERMICĂ LA PRESIUNEA ATMOSFERICĂ APROAPE DE TEMPERATURA DE PRAG

4.3 Excesul de cupru în faza non-stoichiometrică de Cu₂O

Cercetările științifice privind oxidarea metalelor și aliajelor au o tradiție îndelungată [16]. Cea mai bună înțelegere a rezultatelor este asociată cu procesele manifestate la temperaturi ridicate, între 700 și 1000 °C. La temperaturi scăzute și intermediare, rămân îndoieli și întrebări deschise, în ciuda numeroaselor date raportate. Nu s-a ajuns la o înțelegere completă a mecanismelor de formare a CuO NWS-uri prin oxidarea cuprului [26]. Controlul creșterii CuO NWS-urilor este asociat cu caracteristicile critice ale stratului de oxid și în special al configurațiilor locale din jurul NWS-urilor. Ionii de Cu emiși de substratul metalic, datorită efectului Kirkendall [27], migrează prin difuzia inter-grăunți către suprafața unde reacționează cu oxigenul.

Astfel, trecând prin stratul de Cu_2O , în partea superioară a structurii stivuite $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, este de așteptat ca atomii de cupru să fie în exces, în special la temperaturi scăzute de oxidare. În consecință, structura locală a fazei de oxid cupros este populată cu domenii nestoichiometrice de cupru.

Determinarea exactă a conținutului de cupru din straturile de oxid folosind SEM-EDX este puternic afectată de proximitatea substratului metalic, de aceea au fost utilizate membrane de $\text{NWs}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ auto-exfoliate, produse prin răcirea rapidă a probelor oxidate.

Această caracteristică interesantă a oxidării cuprului între 300 și 450 °C este asociată cu nepotrivirea ca rețea a regiunii $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$. Astfel, în condiții specifice, stratul de oxid se ridică de pe substratul metalic [26]. Stresul indus termic între Cu (rețea cubică, $a = 3,61 \text{ \AA}$) și Cu_2O (rețea cubică $a = 4,22 \text{ \AA}$) este redat de diferența dintre coeficienții de expansiune termică, $2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ și respectiv, $0,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [28].

Pentru măsurători XRD au fost pregătite foi groase de oxid de cupru exfoliat. Rezultatele au fost coroborate cu cele obținute folosind SEM-EDX. Micrografiile SEM sunt prezentate în Figura 60 a) și reprezintă secțiunea transversală a unei foi exfoliate de oxid care indică fazele $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. Grosimea stratului superior de CuO este de 2,1 μm , în timp ce grosimea celui de Cu_2O este de 6,1 μm .

Micrografia din Figura 60 b) a fost preluată de deasupra stratului de oxid de CuO arătând câteva CuO -NWs-uri. Figura 60 c) prezintă micrografia SEM de pe partea opusă a foii de oxid, aparținând inițial interfeței cu substratul metalic. Topografia este asociată cu profilul inițial al suprafeței poli-cristaline de cupru, transformat în oxid cupros, acesta fiind foarte diferit ca porozitate în raport cu suprafața CuO de pe fața opusă. Existența oxigenului pe stratul superior de CuO și excesul de cupru existent la interfața cu metalul (substratul poli-cristalin) face diferența între cele două fețe ale foii de oxid.

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ȘI A FILMELOR SUBȚIRI

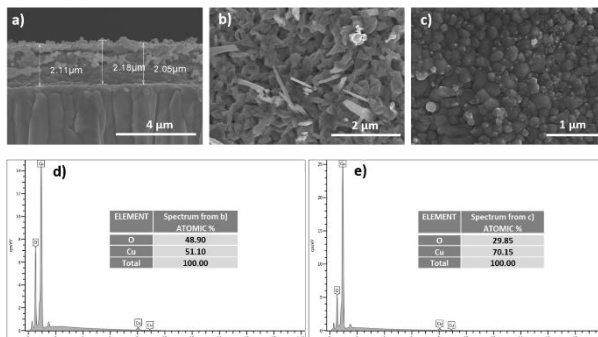


Figura 60. a) Secțiunea transversală SEM a membranei groase de oxid exfoliat din substratul foliei de cupru, oxidată în aer, dezvăluind formarea straturilor stivuite $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$; b) Vedere de sus a Fazei CuO , cu CuO NWs-uri c) Partea inferioară a foii de oxid exfoliat care arată stratul de Cu_2O inițial în contact cu substratul de cupru, d) Spectrele SEM-EDX ale părții superioare a membranei de oxid care demonstrează conținutul chimic al stratului de CuO , e) Spectrele SEM-EDX ale părții inferioare a stratului de oxid indică faza Cu_2O care conține și un exces de atomi de Cu de 10,45%.

În Figura 60 d) și e) pot fi vizualizate spectre SEM-EDX colectate din patru regiuni de $1500 \times 1500 \text{ nm}^2$, de pe ambele părți ale eșantionului. Într-adevăr, spectrele înregistrate în Figura 60 b) prezintă un conținut chimic mediu de aproximativ 50,79 % Cu și 49,21 % O indicând o stoichiometrie în acord cu faza CuO . Suprafața opusă, scanată și redată în Figura 60 c) are 70,13 % Cu și 29,85 % O care corespund fazei Cu_2O . Excesul mediu de atomi de Cu în raport cu stoichiometria, determinat pe diferite regiuni este între 9,7% și 19,1%.

Foia de oxid detașată din foia de cupru a facilitat caracterizarea structurii prin XRD. Figura 61 prezintă difractograma cu raze X din același eșantion prezentat în Figura 60. Faza Cu_2O aparține simetriei cubice Pn-3 m-224 , $a = b = c = 4.2685 \text{ \AA}$. Liniiile principale de difracție ale oxidului cupros la 2θ ca: $36,4^\circ$, $42,3^\circ$, $61,3^\circ$ și $73,5^\circ$ corespunzător planelor atomice (111), (200), (220) și (311) sunt aceleași raportate și în [25]. Modelul CuO a fost indexat la o structură monoclinică C2 / c-15 , $a = 4.6883 \text{ \AA}$, $b = 3.4229 \text{ \AA}$ și $c = 5.1319 \text{ \AA}$, cu maximele de difracție la 2θ : $35,5^\circ$, $38,7^\circ$, $48,9^\circ$ și $98,4^\circ$, asociate cu planele (002), (111), (20-2) și (223).

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ȘI A FILMELOR SUBȚIRI

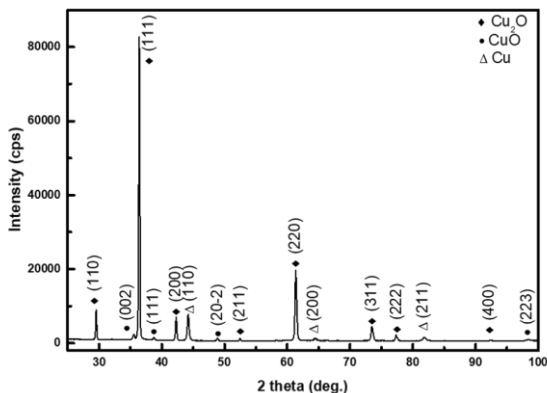


Figura 61. Difractograma XRD a foi de oxid de $\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}$ detașată din substratul foi de cupru. Nanocristalele de cupru prezintă linii de difracție pentru planele (110), (220) și (211), găsite în interiorul gazdei de oxid de cupru.

Conform ecuației lui Scherrer pentru difracția la unghiurile 2θ : $44,2^\circ$, $64,4^\circ$ și $81,8^\circ$ asociate orientărilor (110), (200) și respectiv, (211) au fost identificate nanocristalite de cupru cu dimensiunea între 20 și 40 nm. Datele SEM-EDX ale aceleași probe exfoliate din Figura 60e), indică faptul că agregatele de cupru aparțin fazei Cu_2O , fiind încorporate în oxidul metalic bogat în metal, aproape de interfața cupru-oxid.

Al doilea tip de foițe de oxid, prezentate în Figura 62, este reprezentativ pentru probele utilizate în investigarea cineticii NWS-urilor crescute prin oxidarea cuprului între 30 min și 90 min, la 340°C .

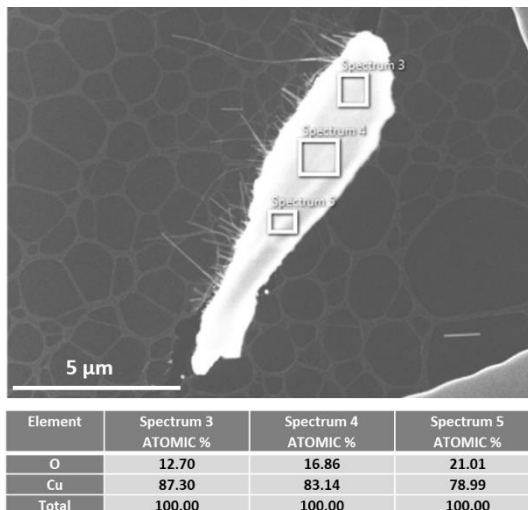


Figura 62. Foiță de oxid $\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}$ cu rețea CuO NWs deasupra, exfoliată natural după oxidarea foliei de cupru 60 min. la 340°C . Datele EDX achiziționate cu STEM utilizat la 200 kV pentru probele colectate pe grid TEM din Au. Spectrele EDX au fost înregistrate pe cele trei regiuni selectate ale laturii foii fiind inițial parte a interfeței oxid-cupru

Detașarea aleatorie a foitelor de oxid apare mai ales în cazul probelor oxidate la intervale de timp mai mari de 30 min. Astfel de probe mici de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ cu CuO NWs la partea superioară sunt importante pentru a măsura cu precizie excesul de conținut de Cu odată cu creșterea oxidului sub forma de fire (NWs). Aceste probe au fost colectate pe grile TEM din Au acoperite cu film polimeric Lacey Carbon. Spectrele EDX au fost înregistrate pe cele trei regiuni selectate ale feței care aparținut interfeței oxid-cupru.

Oxidul bogat în metal (Cu) Cu_xO are următoarele valori pentru x : 6,87; 4,43 și 3,76. Acestea sunt corespunzătoare celor trei domenii marcate prin dreptunghiuri în Figura 62. Gradientul concentrației de cupru între regiunile scanate prezintă atomi puternic injectați, din folia de cupru către oxid, aceasta conducând la o interfață neomogenă. Foilele subțiri de oxid au un conținut de cupru mai mare decât mostrele groase de mai sus, oxidate pentru o perioadă mai lungă timp. Distribuția atomilor metalici este rezultatul transferului de la substrat la volumul de oxid, urmat de difuzia intergranulară către stratul superior de CuO . Reacția de oxidare a fazei de suboxid local

duce la creșterea stratului global de oxid și determină apariția NWS de CuO de-a lungul porilor din CuO.

Spectroscopia Micro-Raman a fost utilizată pentru caracterizarea stratul subțire de oxid obținut după oxidarea scurtă în aer a foliei de cupru, la 320 - 340 °C. Maximele de împrăștiere inelastice ale fotonilor asociați cu monocristale de Cu₂O și CuO, corespund regulilor de selecție legate de simetrie. Defectele de rețea schimbă local simetria cu consecințe asupra activării unor tranziții interzise. Pornind de la aceste considerente generale, am folosit tehnica micro-Raman pentru a găsi mai multe detalii despre defectele asociate cu extra conținutul de cupru în oxidul bogat în metal.

Figura 63 prezintă spectrele Raman ale foilor de cupru oxidate izocronal la 340 °C, timp de 5, 20 și 30 min. Liniile atribuite fazei de CuO sunt: 298 cm⁻¹ (Ag), 340 cm⁻¹ (Bg) și 632 cm⁻¹ (Bg) [29,30] fiind indicate prin simbolul "#". Frecvențele asociate cu Cu₂O au fost marcate cu cercuri. Cea mai intensă linie este cea de la 214,9 cm⁻¹, iar următoarea cea de la 106,9 cm⁻¹, găsită tot în Cu₂O mono-cristal fiind al doilea ton al liniei de la 106,9 cm⁻¹ [23,31]. Vibrația de la 145,6 cm⁻¹, interzisă în Cu₂O monocristalin, prezintă o intensitate remarcabilă datorită asimetriei încălcate de defectele încorporate în rețeaua de oxid [32]. Atribuirea defectelor structurale din Cu₂O acestei linii a fost demonstrată prin utilizarea implantării ionice [31]. Intensitatea liniei arată o creștere sistematică în funcție de concentrația defectelor până la formarea insulelor amorfe în Cu₂O cristalin.

Caracteristicile spectrale cuprinse între 400 și 550 cm⁻¹ au fost atribuite fazei amorfe Cu_xO cu x > 2 [33]. Liniile de la 298 cm⁻¹ și 346 cm⁻¹ cresc în amplitudine ca urmare a creșterii stratului de CuO pe suprafața probelor. Această concluzie este în acord cu referința [25] care raportează spectrele Raman ale cuprului oxidat timp de o oră în aer la 100 - 400 °C. Rezonanțele asociate cu defectele din Cu₂O de la 214, 145, 106, 400 și 550 cm⁻¹ scad în intensitate odata cu timpul de oxidare.

Având în vedere că majoritatea defectelor au fost asociate cu atomii de cupru din interiorul Cu_xO, x > 2, constatarea de mai sus pare că se corelează bine cu diferența cantității de cupru în foi relativ groase sau în foi subțiri de oxid, determinate prin SEM-EDX (Figura 60 și Figura 62). Din păcate, determinări exacte ale populației de defecte din Cu₂O nu pot fi pur și simplu extrase din spectrele micro-Raman. Dificultatea este asociată cu modificarea fluxului de fotoni

transmis până la stratul inferior de Cu_2O , datorită grosimii crescute a oxidului cupric superior. Comportamentul similar al aceluiași rezonanțe au fost raportate și în [25], fiind asociate tot cu grosimea diferită a stratului superior CuO .

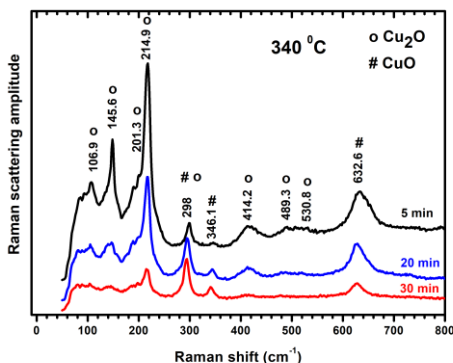


Figura 63. Spectrele Raman ale foliei de Cu oxidate în aer la 340 °C, timp de 5, 20 și 30 min

4.4 Pragul de temperatură necesar formării rețelei de CuO NWs

Unul din obiectivele acestui studiu este acela de a elucidă cinetica NWs-urilor de CuO aproape de temperatura pragului de formare. Debutul formării rețelei de nanofire pentru oxidarea cuprului izocronă, 60 de minute, este dezvăluit de micrografiile SEM din Figura 64. La temperatură scăzută, proba oxidată la 200 °C (Figura 64 a) prezintă numai graunțe de oxid cu diametrul de 40 - 67 nm. Graunțele capătă dimensiuni mari prin fuzionarea în grupuri cu diametre cuprinse între 67 și 200 nm, când oxidarea cuprului ajunge la 250 °C (Figura 64b).

Chiar dacă este folosită o plită fierbinte în locul cuptorului, conform studiului raportat de Hilman [25], apariția acelor mici ace ca precursor al CuO -NWs a fost observată la aceeași temperatură de 250 °C. Aceste rezultate similare demonstrează că activarea creșterii NWs depinde în principal numai de temperatură. Dinamica creșterii ulterioare a nanofirelor devine mai dependentă de condițiile experimentale.

Unele NWs izolate au atins deja aproximativ un micron în lungime fiind provenite de la cele mai reactive centre. Creșterea în continuare a temperaturii de oxidare la 300 °C (Figura 64 c) determină fuzionarea celor mai apropiate grăunțe, vecine în cristalite, cu dimensiuni de 300 - 700 nm.

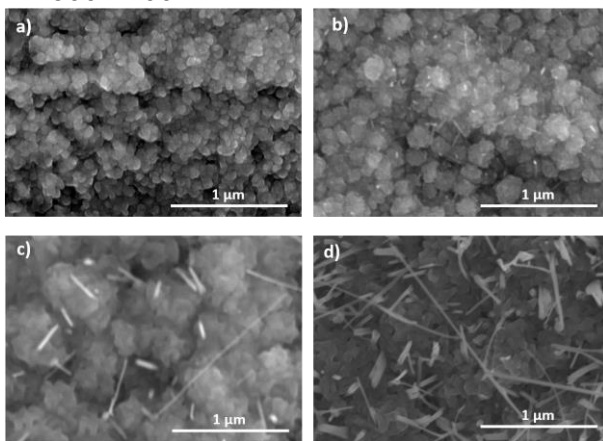


Figura 64. Micrografiile SEM pe folii de cupru după 60 de minute de oxidare izocronală la diferite temperaturi, căutând debutul formării rețelei CuO NWs la a) 200 °C; b) 250 °C; c) 300 °C; d) 350 °C. Temperatura adecvată aparține intervalului 310 °C - 350 °C.

Rețeaua de NWs încă lipsește, dar se observă grupuri izolate de NWs [34]. O populație medie de CuO NWs iese din oxidul de suprafață după o oră de oxidare la peste 320 °C, așa cum au constatat și alți autori [25, 35]. Micrografia SEM arată morfologia suprafeței probei oxidate la 350 °C (Figura 64 d). Formarea rețelei CuO NWs apare împreună cu o schimbare vizibilă a topografiei suprafeței CuO, de la structura granuloasă la una poroasă, arătând ca o acoperire de frunze suprapuse. Prin urmare, stratul de suprafață poros de CuO care apare la temperaturi cuprinse în intervalul 300 - 350 °C ar trebui considerat ca fiind de ajutor la tranziția de la NWs-urile izolate în intervalul de micrometrii la o rețea de densitate medie, pentru un timp de oxidare de 60 minute. Dovada clară se bazează pe investigațiile SEM efectuate sistematic pe mai multe probe oxidate în aer, la peste 320 °C. În ceea ce privește temperatura pragului, aceasta poate fi definită ca cea necesară pentru a iniția formarea precursorului CuO NWs la 250 °C, așa cum se poate vedea în Figura 64 b), fiind confirmată de Hilman [25]. Pe de altă parte, la 310 °C, un

model specific al suprafeței de CuO ajută la formarea rețelei de NWS-uri. Astfel, s-a considerat că temperatura de 310 °C este reprezentativă pentru debutul rețelei de NWS-uri, declanșat de morfologia specifică a suprafeței CuO. În concluzie, a fost ales intervalul 320 - 340 °C ca temperatură adecvată pentru studiul asupra cineticii creșterii NWS-urilor la rate scăzute, într-o rețea de densitate mică sau medie, în raport cu timpul de oxidare al cuprului, de până la 60 minute.

4.5 Cinetica creșterii NWS-urilor de CuO

Înțelegerea nesatisfăcătoare a mecanismelor de creștere la temperatură scăzută, diminuată de neomogenitatea mare de pe suprafața de oxid de cupru, reduce foarte mult avantajele celui mai simplu mod de a obține NWS din CuO, prin oxidare termică, în beneficiul nanotehnologiei. Lipsa unei abordări in situ pentru investigarea creșterii NWS-urilor la presiunea atmosferică impune analize statistice. Monitorizarea rețelei de CuO NWS a fost făcută utilizând câte o probă pentru fiecare interval de timp de oxidare, care corespunde unei temperaturi fixate inițial.

Micrografiile din Figura 65, reprezintă comportamentul populației de NWS-uri în raport cu timpul de oxidarea a foliei de Cu (3, 20, 40 și 60 minute), la 340 °C. În Figura 65 se poate vedea că după aproximativ 20 de minute de oxidare, stratul superior de CuO arată ca o acoperire de frunze stivuite.

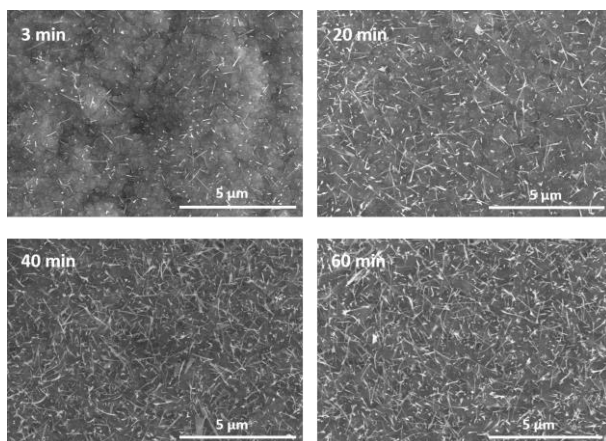


Figura 65. Probele oxidate la 340 ° C, timp de 3, 20, 40 și 60 minute

Figura 66 a) arată lungimea medie a CuO NWS-urilor comparativ cu timpul de oxidare, acesta variind de la 3 la 90 de minute, la 320 și 340 °C. Datele au fost colectate prin analiza microgرافیilor SEM luate pentru probe oxidate izoterme la intervale de timp reprezentate pe abscisă. Curbele sunt prezentate pentru a ghida privirea. Saturația apărută devreme, în intervalul de timp 10 - 40 minute este neașteptată în comparație cu rezultatele anterioare privind evoluția NWS-urilor și a rețelei acestora [25,35-37].

Mecanismul de creștere stabilit, guvernat de difuzia ionilor de Cu pe pereții NWS-urilor, de jos în sus, implică o scădere parabolică în timp a lungimii lor. [37]. Scăderea pantei în acest caz are loc după o durată de timp mai mare decât în rezultatele prezentate în Figura 66 a). În referința [25], Hilman raportează comportamentul pentru timpi mari de oxidare, în același interval de temperatură. Saturația apare la peste două ore de oxidare la 300 °C. Astfel, saturația timpurie pe care am observat-o în apropierea temperaturii pragului formării rețelei CuO-NWS prin oxidarea cuprului, necesită o explicație diferită. Este interesant de menționat că aceeași limitare timpurie a creșterii NWS-urilor în timp a fost observată în cazul oxidării nanopulberilor de cupru [38]. Platoul dispare în cazul oxidării la temperaturi mai mari de 360 °C sau pentru un timp de oxidare mai mare de 40 minute. Fiind un proces de oxidare în aer pe plită fierbinte, abordarea statistică rămâne singura modalitate de a avea o perspectivă asupra acestui fenomen de saturare. Dezavantajele pot fi diminuate luând în considerare variația concentrației NWS-urilor $\Delta C(t)$, corespunzătoare unui interval de timp Δt , împărțită la concentrația de NWS-uri ($\Delta C(t)/C(t)$), raportul fiind utilizat pentru a reprezenta comportamentul populației de NWS-uri versus timpul de oxidare.

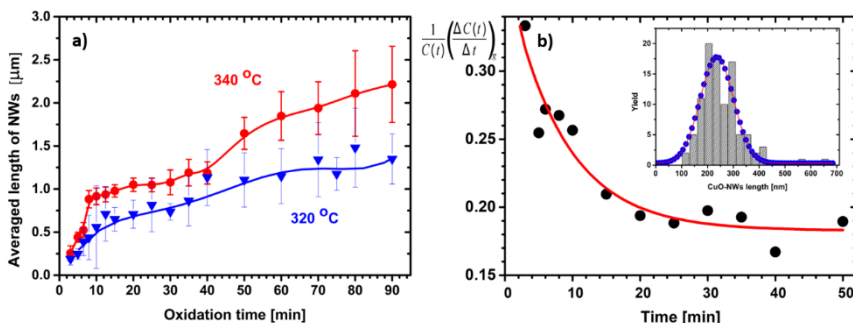


Figura 66. a) Lungimea medie a CuO NWs versus timpul de oxidare a cuprului variind de la 4 la 90 de minute la 320 °C și 340 °C. Datele au fost colectate prin analiza micrografiilor SEM luate pentru probe izoterme oxidate la intervale de timp reprezentate pe abscisă. Curbele sunt prezentate pentru a ghida privirea. b) Date extrase ca $C(t)$ și $\Delta C(t) / \Delta t$ din micrografiile SEM ale rețelelor CuO NWs construite prin oxidarea foliei de Cu la 340 °C. Axa verticală reprezintă valorile date de $1 / C(t) * \Delta C(t) / \Delta t$. Timpul de oxidare este dat pe abscisă. Insetul din b) Statistica lungimii CuO NWs după 3 minute de oxidare (considerat în text ca fereastră de timp Δt) a oxidării foliei de cupru poli-cristaline la 340 °C în aer.

Micrografiile SEM precum cele din Figura 65 sunt utilizate pentru a determina $\Delta C(t)/C(t)$ pentru fiecare timp de oxidare „t” corespunzător probelor preparate într-un interval de timp de 3 - 50 minute. $\Delta C(t)$ poate fi estimat prin numărarea CuO NWs-urilor per unitate de suprafață, în intervalul de timp Δt , la sfârșitul fiecărei perioade de oxidare, ceea ce înseamnă între $t-\Delta t$ și t . Această categorie de NWs-uri poate fi identificată considerându-se lungimea lor ca fiind mai mică decât 233,5 nm. Această categorie de NWs-uri poate fi prin lungimea lor ce trebuie să fie corespunzătoare distribuției statistice reprezentate în insetul din Figura 66 b), rezultată după oxidarea foliei de cupru pentru 3 minute, interval definit ca fereastra de timp Δt . Eroarea intervalului de timp este estimată la 7,3% și este datorată perioadei necesare pentru echilibrul termic al probei pe plita fierbinte și timpului necesar pentru manipularea acesteia.

Numărul de NWs-uri apărute în ultimele 3 minute de oxidare poate fi determinat de pe orice probă oxidată în aceleași condiții cu numărul celor care au lungimea de până la două ori valoarea medie de 233,5 nm, fiind asociat cu distribuția simetrică Gauss, inserată în Figura 66 b). Aceasta prezintă graficul raportului dintre rata emergentă măsurată, $R=\Delta C(t)/\Delta t$, și concentrația nanofirelor de oxid

$(1/C(t) * \Delta C(t)/\Delta t)$ în funcție de timpul de oxidare, la temperatura de 340 °C. Valorile obținute sunt bine descrise printr-o dependență exponențială în timp (formula 1):

$$\frac{1}{C(t)} \left(\frac{\Delta C(t)}{\Delta t} \right) = ae^{-t/\tau} + b \quad (1)$$

Optimizarea conduce la: $a=0.193 \pm 0.031 \text{ s}^{-1}$
 $b=0.183 \pm 0.009 \text{ s}^{-1}$
 $\tau = 8.217 \pm 2.34 \text{ min}$

Semnificația fizică a acestei descoperiri este încorporată în relația (1) care exprimă o corelație specifică între rata emergentă și concentrația de CuO NWs în funcție de timp. De fapt, aceste date asociate cu R(t) oferă o valoare aparentă a ratei în creștere a CuO-NWs. Evoluția populației de CuO NWs este marcată de o continuă apariție de NWs-uri și simultan, de încorporarea lor în interiorul oxidului de cupru în creștere. Ultimul proces este legat de tendința multor CuO NWs de a se orienta la unghi mic față de suprafață, aceasta fiind o consecință a condițiilor experimentale [39]. De asemenea ar putea fi și o consecință a interacțiunilor slabe dintre cei mai apropiați vecini din rețeaua de densitate joasă până la medie. Procesarea pe o plită fierbinte are loc sub o distribuție specifică a fluxului de aer și în prezența unui gradient termic vertical, acestea fiind diferențele față de alte abordări asociate oxidării termice. Studiul de față nu investighează această temă. Rata de încorporare „R_i” a NWs-urilor le implică, în principal, pe cele înclinate.

Prezența NWs-urilor aproape verticale, mult mai lungi decât apariția lor în imaginile SEM preluate, cu proiecții foarte mici pe suprafață, adaugă o valoare „R_ε” la R. În concluzie, valorile R aparente nu sunt reprezentative pentru variația C(t). Rata efectivă care modifică populația de NWs-uri se obține prin scăderea atât a contribuției CuO NW îngropate, cât și a celei dată de numărarea CuO NWs verticale cu proiecție mică pe suprafață: $R_{\text{eff}} = R - R_i - R_\epsilon = R [1 - (R_i + R_\epsilon) / R] = R (1 - \gamma)$, unde: $\gamma = (R_i + R_\epsilon) / R$.

Prin urmare, exprimând R în funcție de R_{eff}, în ecuația (1), rezultând $R = R_{\text{eff}} / (1 - \gamma)$ sau $\Delta C(t)/\Delta t = (\Delta C(t)/\Delta t)_{\text{eff}} / (1 - \gamma)$, vom obține ecuația (2) de mai jos. Concentrația C(t) a NWs observată pe suprafața oxidului este determinată de rata efectivă de generare a acestora.

$$\frac{1}{C(t)} \left(\frac{\Delta C(t)}{\Delta t} \right)_{eff} = (1 - \gamma)(ae^{-t/\tau} + b) \quad (2)$$

Unicul parametru semi-empiric al modelului, γ , este corelat cu fracțiunea acelor NWS-uri aproape verticale și cu cele încorporate în stratul de oxid care corespund lui „R_ε” și respectiv „R_i”, și care nu pot fi determinate prin intermediul acestei abordări ce gestionează un volum mare de date colectate din imaginile SEM a 47 de eșantioane. Noii parametri $\alpha = (1-\gamma)a$ și $\beta = (1-\gamma)b$ sunt introduși pentru simplificarea matematică. Ecuația (2) sugerează ecuația diferențială (3):

$$\frac{dC}{C} = \left(\alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + \beta \right) dt \quad (3)$$

Concentrația NWS-urilor față de timp obținută prin integrarea ecuației (3) este:

$$C(t) = C_0 \exp \left(\alpha \tau \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) + \beta t \right) \quad (4)$$

Parametrul semiempiric γ a fost estimat la 0,67 pentru a fi în același interval cu datele experimentale privind concentrația de CuO-NWs (4) pentru probele oxidate timp de 20 - 40 minute, la 320 și 340 °C. O estimare aproximativă a procentului de NWS-uri verticale este de 45%, aceasta rezultând din imaginile SEM colectate la diferite unghiuri, de pe probele oxidate 40 minute la 340 °C. Din expresia $\gamma = (R_i + R_\epsilon)/R$ reiese că NWS-urile de CuO îngropate reprezintă 22% din total și aproximativ 40% din acele NWS-uri orientate la unghi mic cu suprafața probei. Aceste estimări trebuie considerate cu precauție, fiind legate de condițiile experimentale restrictive și de limitările modelului asumat.

Lungimea medie a NWS-urilor de CuO în raport cu timpul este dată de ecuația (5), unde $\Omega(t) = dl(t)/dt$ reprezintă rata de creștere în lungime a grupului statistic de NWS-uri, fiind în fapt derivata expresiei (6). Astfel, implicăm în mod pragmatic valoarea medie a $\Omega(t)$ în locul distribuției sale, care este mult prea dificilă. Variabila de timp a integralei (5) reprezintă acele NWS-uri care au apărut cu o întârziere de ξ secunde față de începutul oxidării foliei metalice. Integrala oferă o valoare aproximativă a lungimii totale obținute luând în considerare toate NWS-urile pe unitate de suprafață care au apărut și crescut în

timpul de oxidare „t”. C(ξ) și C(t) reprezintă concentrația instantanee și respectiv cea finală a NWs-urilor.

$$l_{av}(t) = \frac{1}{C(t)} \int_0^t \Omega(t - \xi) C(\xi) d\xi \quad (5)$$

Mecanismul de oxidare al cuprului este controlat prin difuzia ionilor de Cu. Astfel se presupune o dependență parabolică pentru evoluția în timp a lungimii CuO-NWs redată în formula (6) [40,41].

$$l(t) = p \left(\sqrt{1 + \frac{q}{p} t} - 1 \right) \quad (6)$$

Dependența de timp a lungimii medii a CuO NWs rezultată pentru intervalul de timp de oxidare „t” (7) se obține utilizând ecuația (4) și introducând derivata ecuației (6) în (5):

$$l(t) = \frac{1}{C(t)} \int_0^t \frac{p/2}{\sqrt{1 + \frac{q}{p}(t - \xi)}} \exp \left(\alpha \tau \left(1 - \exp \left(-\frac{\xi}{\tau} \right) + \beta \xi \right) \right) d\xi \quad (7)$$

Această expresie a fost utilizată pentru fitarea datelor experimentale corespunzătoare lungimii medii a CuO-NWs, extrase din micrografiile SEM (Figura 67). Optimizarea a fost făcută în raport cu parametrii p și q. Parametrul semi-empiric $\gamma = 0,67$, utilizat în model este confirmat de fitarea datelor experimentale, acest rezultat fiind prezentat în Figura 67.

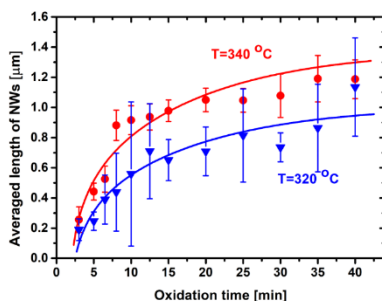


Figura 67. Modelul cineticii de creștere NWs exprimat prin relația (7) și datele experimentale din Fig. 59a) corespunzătoare lungimii medii a CuO NWs față de timpul de oxidare a cuprului de până la 40 de minute

Astfel, valorile rezultate ale lui p și q , în raport cu temperaturile, sunt: (0,143 μm ; 1,21 $\mu\text{m}/\text{min}$) la 340 °C și respectiv (0,22 μm ; 0,51 $\mu\text{m}/\text{min}$) la 320 °C.

Fitarea satisfăcătoare a lungimii medii experimentale de CuO NWs în funcție de timpul de oxidare (Figura 67), facilitează o înțelegere mai exactă a procesului de saturare timpurie a cineticii creșterii, constatată a fi specifică temperaturilor apropiate de pragul de formare a rețelei de NWs-uri. Aceasta se explică prin efectele cumulative ale întârzierilor NWs emergente care împiedică inițial creșterea liniară a lungimii medii a CuO NWs. În plus, CuO NWs-urile cu orientare unghiulară mică față de suprafață sunt ușor de încorporat în interiorul oxidului, duc la scăderea lungimii medii a NWs-urilor sub valoarea așteptată (Figura 68 a). CuO NWs-urilor aproape orizontale sunt rupte mult mai probabil aproape de rădăcina lor prin creșterea frontului de oxidare, care le împinge în sus de-a lungul lungimilor lor. Datorită interacțiunilor Wan-der Waals, cele mai apropiate NWs-uri sunt stivuite împreună, înainte de a fi încorporate în oxidul de cupru, așa cum este prezentat în micrografia SEM din Figura 68 a).

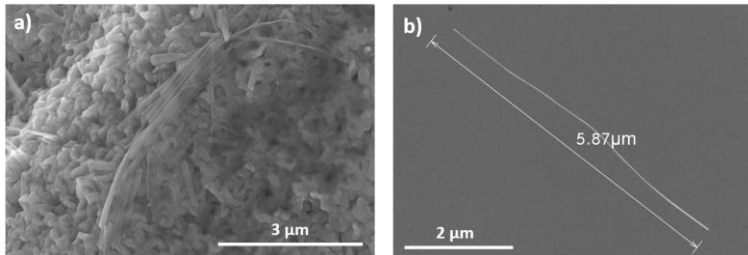


Figura 68. a) CuO NW de diferite diametre stivuite împreună înainte de încorporarea lor în interiorul oxidului de cupru în creștere. b) CuO-NW de aproximativ 6 micrometri transferat din folie de cupru oxidată pe wafer SiO_2 / Si prin contact mecanic simplu.

Una din concluziile acestui studiu sugerează că fenomenul de creștere a populației de CuO NWs cu proiecții mari pe suprafață, ar trebui să faciliteze transferul nanofirelor lungi (de ordinul micronilor), de la foaia de cupru oxidată la un alt substrat de exemplu wafer de Si. Simplul contact mecanic prin modificarea presiunii produce fracturarea nanofirelor aproape orizontale, la capetele inferioare, evitând ruperea lor multiplă [42]. Figura 68 b) prezintă un exemplu al unui singur CuO NW lung (6 μm) transferat din proba sa nativă de

CuO-Cu₂O-Cu pe substratul SiO₂/Si ca urmare a unui contact mecanic simplu între ele.

4.6 COMENTARII SI DISCUȚII

Comportamentul NWs de CuO este puternic influențat de modificările structurale produse în timpul oxidării cuprului. Astfel, porii stratului de oxid de la suprafață facilitează întâlnirea ionilor de Cu ce pătrund în stratul de CuO cu oxigenul absorbit în punctele de oxidare rapidă, acest proces generând o creștere rapidă a NWs-urilor. Transferul ionilor de Cu prin stratul de oxid la suprafață, în timpul procesului de oxidare, face posibilă acumularea unei cantități suplimentare de cupru, rezultând Cu_xO cu x > 2. Concurența dintre injecția de cupru la interfața Cu_xO-Cu și încorporarea sa în stratul de oxid în creștere situat lângă suprafață, determină o cantitate de cupru în exces, în raport cu stoichiometria Cu₂O. Măsurătorile exacte, bazate pe spectroscopie STEM-EDX, XRD și micro-Raman pe probe oxidate, folosind foite de oxid detașate au dezvăluit cantități mari de cupru, depășindu-se destul de mult stoichiometria fazei Cu₂O.

Agregarea cuprului este posibilă datorită acumulării locale de defecte structurale și chimice în faza de oxid bogat în metale. Ionii de Cu de pe frontul de oxidare ar putea furniza rezervoare locale de cupru care conduc la formarea de NWs-uri simple sau multiple.

Precipitatul de cupru în mono-cristale Cu₂O a fost obținut în urma tratamentului termic la peste 1000 °C [43-46] prin activarea difuziei inter-grațuțe. De altfel și proprietățile electrice cvasi-reversibile din Cu₂O au fost explicate prin formarea agregatelor de cupru în Cu₂O monocristalin [47-51]. Studiile publicate anterior prezintă condiții experimentale diferite de cele utilizate în acest studiu. Cu toate acestea, gruparea cuprului în Cu₂O a fost obținută prin oxidarea pulberii de cupru în aer, la 350 °C [52]. Cele două posibilități ale alimentării NWs-urilor din substratul metalic și din grupurile locale de cupru se suprapun cu o cinetica diferită. Dependența de timp a creșterii NWs-urilor, are în vedere că lungimea medie este influențată de multe procese fizico-chimice cum ar fi: acumularea stresului local [53], câmpul electric dezvoltat de sarcini de oxid static [54], tranziții locale amorfe - cristaline, agregarea grăunțelor, toate acestea influențând difuzia ionilor de Cu.

Saturația rapidă a lungimii medii a CuO NWS, la numai 40 de minute de la începutul oxidării cuprului, a fost obținută la o temperatură apropiată de cea a pragului de constituire a rețelei, respectiv 310-340 °C. Platoul dispăre pentru o perioadă mai lungă de oxidare sau pentru o temperatură de peste 360 °C. Această caracteristică a creșterii NWS-urilor la temperatura de debut este legată de structura specifică a stratului de oxid considerat în această lucrare ca fiind legat de conținutul suplimentar de cupru și de distribuția acestuia.

4.7 CONCLUZII

- Scopul acestui studiu a fost procesul de creștere a NWS-urilor din CuO, aproape de temperatura de debut a rețelei, 310 °C, ca parte a unui proces complex de oxidare a foliei de cupru poli-cristalină, pe plită fierbinte, în atmosfera din cameră. Au fost făcute măsurători exacte STEM-EDX și XRD privind conținutul suplimentar de cupru în faza Cu₂O pe foaie de oxid auto-detașată de pe substratul metalic. Rezultatele obținute demonstrează că fazele suprapuse CuO-Cu₂O prezintă un conținut suplimentar de cupru, cu 15,2-19,1%, peste stoichiometria oxidului cupros în probe cu grosimea de 8 μm, obținute prin creșterea temperaturii până la 440 °C. O parte din acești atomi aparțin nanocristalitelor de Cu găsite în apropierea interfeței cu substratul metalic. Concentrația stoichiometrică a fost și mai mult depășită în probele oxidate timp de până la 60 de minute, la temperaturi cuprinse între 320 - 340 °C. Acestea sunt straturi de oxid bogate în metal, reprezentate prin Cu_xO cu 4 < x < 7, analizate pe suprafața posterioară a foilelor exfoliate. Agregatele de cupru incorporate, generate sub faza CuO, joacă rolul de furnizori de ioni de Cu situați mai aproape de NWS-urile din CuO. Acestea facilitează interacțiunea cu substratul metalic prin migrarea ionilor la suprafața oxidului. Astfel, mecanismul de creștere a NWS-urilor la temperaturi scăzute este legat de concentrația puternică de cupru în stratul oxidic, caracteristic clusterelor încorporate de cupru.
- Saturația timpurie a lungimii medii a CuO NWS comparativ cu timpul de oxidare, între 10 și 40 minute, a fost observată la 320 - 340 °C. S-a constatat că două procese contribuie la saturație: întârzierea emergenței NWS-urilor individuale față de începutul

procesului de oxidare și încorporarea în stratul de oxid a NWs-urilor din CuO foarte înclinate.

- Analiza cantitativă a rezultatelor experimentale de mai sus a fost făcută printr-un model semi-empiric. Modelul descrie creșterea cinetică a lungimii nanofirelor, utilizând dependența de timp de oxidare atât a statisticilor asupra populației CuO NWs, cât și a ratei lor emergente. Datele corespunzătoare au fost extrase din micrografii. Modelul se potrivește experimentului și estimează cantitativ influența întârzierii emergente a NWs-urilor individuale, în funcție de dependența de timp a lungimii medii a NWs de CuO.
- Acest studiu contribuie la dezvoltarea unor noi metode de creștere controlată a NWs-urilor semiconductoare din CuO prin oxidare termică, la presiunea atmosferică, în rețele cu densitate mică. Transferul mecanic al NWs-urilor de la oxidul de cupru nativ la plachete de siliciu, poate fi considerat un pas important către conexiunile electrice auto-asamblate ale nanotehnologiei electronice planare.
- Aplicațiile bazate pe NWs-uri de CuO au avantajul metodelor de preparare facile și ecologice.

4.8 REFERINȚE-SELECȚIE

[¹⁶] K. Hauffe, Oxidation of metals, Plenum Press, New York, 1965.
doi:10.1007/978-1-4684-8920-0.

[²⁵] J. Hilman, A. J. Yost, J. Tang, B. Leonard, T. Chien, Low temperature growth of CuO nanowires through direct oxidation, Nano-Structures & Nano-Objects 11 (2017) 124-128.
doi:10.1016/j.nanoso.2017.08.004.

[²⁶] L. Xiang, J. Guo, C. Wu, M. Cai, X. Zhou, N. Zhang, A brief review on the growth mechanism of CuO nanowires via thermal oxidation, J. Mater. Res. 33 (2018) 2264-2280. doi: 10.1557/jmr.2018.215.

[²⁷] Y.Y. Hu, X.T. Huang, K. Wang, J.P. Liu, J. Jiang, R.M. Ding, X.X. Ji, X. Li, Kirkendall-effect- based growth of dendrite-shaped CuO hollow micro/nanostructures for lithium-ion battery anodes, J. Solid State Chem. 183 (2010) 662-667.
doi:10.1016/j.jssc.2010.01.013.

- [²⁸] T. Fujimura, S. Tanaka, In-situ high temperature X-ray diffraction study of Cu/Al₂O₃ interface reactions, *Acta Mater.* 46 (9) (1998) 3057–3061. doi:10.1016/S1359-6454(98)00002-0.
- [²⁹] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, P. J. Kruger, Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10232–10237. doi: 10.1021/jp303096m
- [³⁰] T. T. Ha, B. T. Huyen, N. V. Tuyen, Preparation of Well-aligned CuO Nanorods by Thermal Oxidation Method, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, 32 (2016) 40-44.
- [³¹] D. Powell, A. Compaan, J. R. Macdonald, Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu₂O, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 21-25. doi:10.1103/PhysRevB.12.20.
- [³²] P. F. Williams, S. P. S. Porto, Symmetry-Forbidden Resonant Raman Scattering in Cu₂O, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 1782-1785.
- [33] V. S. Levitskii, V. I. Shapovalov, A. E. Komlev, A. V. Zav'yalov, V. V. Vit'ko, A. A. Komlev, E. S. Shutova, Raman spectroscopy of copper oxide films deposited by reactive magnetron sputtering, *Tech. Phys. Lett.* 41 (2015) 1094–1096.
- [³⁴] J. Liang, N. Kishi, T. Soga, T. Jimbo, The Synthesis of Highly Aligned Cupric Oxide Nanowires by Heating Copper Foil, *J. Nanomater.* 2011 (2011) 268508. doi:10.1155/2011/268508.
- [³⁵] A. Kumar, A. K. Srivastava, P. Tiwari, R. V. Nandedkar, The effect of growth parameters on the aspect ratio and number density of CuO nanorods, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 8531–8543. doi:10.1088/0953-8984/16/47/007.
- [³⁶] SL. Cheng, MF. Chen, Fabrication, characterization, and kinetic study of vertical single-crystalline CuO nanowires on Si substrates, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 119. doi:10.1186/1556-276X-7-119
- [³⁷] A. M. B. Gonçalves, L. C. Campos, A. S. Ferlauto, and R. G. Lacerda, On the Growth and Electrical Characterization of CuO Nanowires by Thermal Oxidation, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 034303. doi:10.1063/1.3187833.

- [38] F. Laia, S. Lina, Z. Chena, H. Hub, L. Lina, Wrinkling and Growth Mechanism of CuO Nanowires in Thermal Oxidation of Copper Foil, *Chin. J. Chem. Phys.* 26 (2013) 585-589. doi:10.1063/1674-0068/26/05/585-589.
- [39] U. Salahuddin, H. Ejaz, N. Iqbal, Synthesis of copper oxide nanowires with an emphasis on analyzing the effect of oxidation time on the growth of nanowires, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 035016. doi:10.1088/2053-1591/aaf33f.
- [40] N. Chopra, B. Hu, B.J. Hinds, Selective growth and kinetic study of copper oxide nanowires from patterned thin-film multilayer structures, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2691–2699 doi:10.1557/JMR.2007.0377
- [41] A. S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices," Wiley, New York, 1967.
- [42] Z. Wang, Y. Wang, Y. Wen, X. Xia, Y. Bao, Y. Gao, Well-aligned CuO nanowires detached from Cu foil by a simple contact printing method, *Opt. Quant. Electron.* 47 (2015) 2095–2102. doi: 10.1007/s11082-014-0083-0.
- [43] D. G. Hughes, S. Mohanty, L. Pandey, F. L. Weichman, Detection of copper precipitates in Cu₂O by NMR, *Can. J. Phys.* 63 (1985) 397-401. doi: 10.1139/p85-062.
- [44] L. Tertian, D. Hokim, J.P. Rivière, Transformations in thin foils of cuprous oxide as observed in an electron microscope, *J. Phys.* 39 (1978) 1135-1139. doi: 10.1051/jphys:0197800390100113500.
- [45] C. K. The, F. L. Weichman, Photoluminescence and optical absorption studies of the effects of heat treatment on cuprous oxide, *Can. J. Phys.* 61 (1983) 1423-1427. doi:10.1139/p83-182.
- [46] F. L. Weichman, J. M. Reye, Optical absorption of Cu₂O in the near infrared and the role of metallic inclusions, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 325-333. doi:10.1139/p80-047.
- [47] R. Kuzel, C. D. Cann, S. S. Sheinin, F. L. Weichm, Hole mobility in Cu₂O. II. Scattering by defects, *Can. J. Phys.* 48 (1970) 2657-2660. doi:10.1139/p70-329.
- [48] S. Siol, J. C. Hellmann, S. D. Tilley, M. Graetzel, J. Morasch, J. Deuermeier, W. Jaegermann, A. Klein, Band Alignment

Engineering at Cu₂O/ZnO Heterointerfaces, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 21824–2183. doi:10.1021/acsami.6b07325.

[⁴⁹] G. J. Wang, F. L. Weichman, The temperature dependence of the electrical conductivity and switching phenomena in Cu₂O single crystals, Can. J. Phys. 60 (1982) 1648-1655. doi:10.1139/p82- 221

[⁵⁰] Z. Rosenstock, I. Feldman, I. Riess, Solid state devices based on thin films of Cu₂O show a new type of I–V relations, Solid State Ion. 175 (2004) 375–378. doi:10.1016/j.ssi.2004.03.049.

[⁵¹] S. Rehman, J.-H. Hur, D. Kim, Resistive Switching in Solution-Processed Copper Oxide (Cu_xO) by Stoichiometry Tuning, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 11076-11085.

doi:10.1021/acs.jpcc.8b00432. [⁵²] D. Nunes, L. Santos, P. Duarte, A. Pimentel, J. V. Pinto, P. Barquinha, P. A. Carvalho, E. Fortunato, R. Martins, Room Temperature Synthesis of Cu₂O Nanospheres: Optical Properties and Thermal Behavior, Microsc. Microanal. 21 (2014) 108-119. doi:10.1017/S1431927614013348.

[⁵³] Y. Yue, M. Chen, Y. Ju, L. Zhang, Stress-induced growth of well-aligned Cu₂O nanowire arrays and their photovoltaic effect, Scr. Mater. 66 (2012) 1–84. Doi:10.1016/j.scriptamat.2011.09.041.

[⁵⁴] M. Farbodn, N. M. Ghaffari, I. Kazeminezhad, Fabrication of single phase CuO nanowires and effect of electric field on their growth and investigation of their photocatalytic properties, Ceram. 40 (2014) 517–521. doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.032.

5 TOPOGRAFIA SUPRAFEȚELOR STRATURILOR SUPRAPUSE DE Si/TiO₂ DEPUSE PE SUBSTRAT DE SILICIU PRIN ABLAȚIE CU LASER EXCIMER KrF

5.3 REZULTATE SI DISCUȚII

Contribuția originală a acestei părți experimentale a constat în folosirea a două concepte: depunerea PLD a unui strat de TiO₂ îngropat ca parte a structurii Si/TiO₂/c-Si și abordarea adecvată a datelor AFM pentru a releva influența parametrului de depunere d_{TS} asupra topografiei filmului. Profilul rugozității suprafeței a fost determinat după fiecare depunere consecutivă a filmului de TiO₂ și Si. În final, probele obținute la d_{TS} care au avut cel mai neted strat de oxid, au fost analizate prin intermediul XRD, XRR și elipsometrie.

5.3.1 Depunerea filmelor subțiri suprapuse Si/TiO₂ pe wafer Si (100)

Pentru a studia caracteristicile structurilor de sandwich Si/TiO₂/*n*-Si (100), probele au fost extrase după depunerea TiO₂ și s-a aplicat o mască din folie de Ti pentru a acoperi parțial suprafața de TiO₂ înainte de depunerea stratului superior de Si [9]. Astfel, accesul la ambele straturi depuse a fost garantat pentru investigațiile ulterioare.

Au fost utilizați următorii parametri de depunere: temperatura substratului - 500 °C, energia impulsului laser - 500 mJ și rata de repetare a impulsului laser - 30 Hz. Topografia de suprafață a peliculelor subțiri de TiO₂ și Si depuse a fost investigată pentru mai multe distanțe între țintă și substrat d_{TS} , respectiv 4, 5 și 6 cm.

Înainte de depunerea de Si a fost setată temperatura substratului, apoi a existat o pauză de 3 ore astfel încât presiunea să atingă cea mai mică valoare ($P_i \sim 10^{-9}$ Torr). Acest proces a reprezentat de fapt retratarea termică a stratului de TiO₂ preexistent în UHV.

Pentru toate depunerile efectuate, spotul laser a fost de 3 mm², rotația substraturilor a fost de 3 RPM, iar timpul de depunere pentru fiecare strat a fost 600 s.

5.3.2 Caracterizarea AFM a filmelor subțiri de TiO₂ și Si depuse consecutiv pe wafer de Si (100)

În lucrarea de față s-a acordat o atenție specială optimizării straturilor subțiri, depuse în funcție de rugozitatea suprafeței, ce influențează proprietățile lor optice și electronice.

Rugozitatea pătratică medie, σ_{RMS} [23], este definită ca:

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2}{N}} \quad (1)$$

unde: N = numărul total de puncte din profilul analizat

h_i = valoarea înălțimii pentru fiecare punct;

\bar{h} = valoarea medie a înălțimii pe suprafața scanată;

Rugozitatea medie σ_a reprezintă media aritmetică a abaterilor de la înălțime față de valoarea medie a acestora:

$$\sigma_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |h_i - \bar{h}| \quad (2)$$

Cei doi parametri, rugozitate pătratică medie (σ_{RMS}) și rugozitatea medie (σ_a), au fost calculați din imaginile topografice obținute printr-un software de procesare a imaginilor, folosind ecuațiile (1) și (2). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 6.

Imaginile de topografie AFM înregistrate pe placheta pretrată termic (anneled) S0 și pe straturile subțiri de TiO₂ și Si, de la trei structuri sandwich diferite (S1, S2 și S3), corespunzătoare d_{TS} de 4, 5 și 6 cm sunt prezentate în Figura 70 și, respectiv, în Figura 71, toate prezentând o uniformitate remarcabilă.

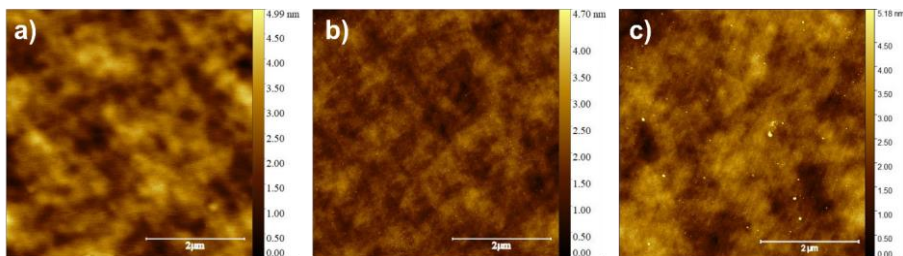


Figura 70. Imagini de topografie AFM 2D pe $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ pentru filmul de TiO_2 pe probele: a) S1; b) S2; c) S3.

Cea mai netedă suprafață de TiO_2 este cea depusă la d_{TS} de 5 cm cu un $\sigma_{\text{RMS}} = 0,37 \text{ nm}$ și $\sigma_a = 0,29 \text{ nm}$. Straturile depuse la d_{TS} de 4 cm și 6 cm, au arătat o rugozitate mai mare a suprafeței (Tabelul 6). După cum se poate observa, tot în Tabelul 6 filmele de Si au prezentat un comportament similar cu depunerile de filme de oxid. Cea mai netedă suprafață de Si a fost obținută tot pentru $d_{\text{TS}} = 5 \text{ cm}$ cu $\sigma_{\text{RMS}} = 0,36 \text{ nm}$ și $\sigma_a = 0,29 \text{ nm}$.

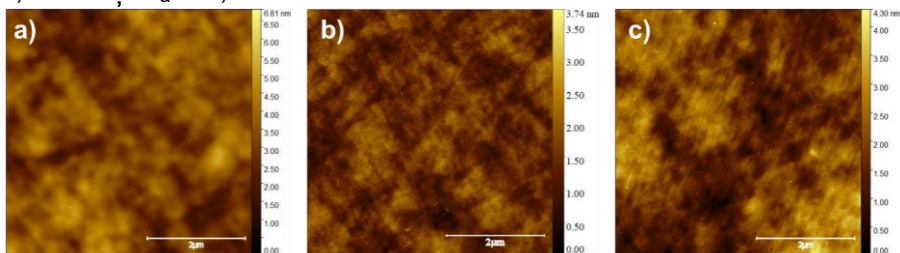


Figura 71. Imagini de topografie AFM 2D pe $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ pentru filmul de Si pe probele: a) S1; b) S2; c) S3.

În Tabelul 6 sunt prezentate valorile parametrilor asociați cu pregătirea probelor, evidențiind condițiile optime. Pentru fiecare probă, prima linie corespunde fabricării stratului de TiO_2 și a doua corespunde stratului superior de Si. Valorile din tabel corespund următorilor parametrii: indicele probei, d_{TS} , temperatura substratului (T), energia impulsului laser (E), rata de repetare a impulsurilor laser (RR), presiunea înainte de ablație (P_i), presiunea în timpul ablației (P_a), rugozitatea pătrtică medie (σ_{RMS}) și rugozitatea medie (σ_a) ambele calculate din analiza AFM. După cum se poate observa, în toate cazurile, chiar și în timpul ablației, presiunea a fost în intervalul UHV. fiind mai mică de $5 * 10^{-7} \text{ Torr}$.

Tabelul 6. Parametrii de depunere ca: temperatura substratului, energia laserului și frecvența pulsurilor laser, presiunea înainte și în timpul depunerii filmelor și rugozitatea corespunzătoare σ_{RMS} și σ_a calculate pentru imaginile de topografie 2D înregistrate pentru filmele subțiri TiO_2 și Si ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$)

Sample	DEPOSITION PARAMETERS							AFM ANALYSIS	
	Deposited thin film	d _{rs} (cm)	T (°C)	E (mJ)	RR (Hz)	P _i (Torr)	P _a (Torr)	σ _{RMS} (nm)	σ _a (nm)
S0	Si wafer	x	x	x	x	x	x	0.21 ± 0.026	0.19 ± 0.023
S1	TiO ₂	4	500	500	30	6.7*10 ⁻⁹	4.2*10 ⁻⁷	0.58 ± 0.098	0.46 ± 0.083
	Si	4	500	500	30	7.6*10 ⁻⁹	0.9*10 ⁻⁷	0.58 ± 0.077	0.44 ± 0.040
S2	TiO ₂	5	500	500	30	5.8*10 ⁻⁹	4.8*10 ⁻⁷	0.37 ± 0.063	0.29 ± 0.048
	Si	5	500	500	30	3.9*10 ⁻⁹	1.0*10 ⁻⁷	0.36 ± 0.024	0.29 ± 0.018
S3	TiO ₂	6	500	500	30	6.0*10 ⁻⁹	4.2*10 ⁻⁷	0.46 ± 0.024	0.35 ± 0.023
	Si	6	500	500	30	2.2*10 ⁻⁹	5.0*10 ⁻⁸	0.48 ± 0.090	0.32 ± 0.058

5.3.3 Rugozitatea versus lungimea de scală în funcție de distanța țintă substrat

Analiza PSD a imaginilor AFM reprezintă cea mai adecvată procedură pentru a releva modificările morfologice de pe suprafața filmelor subțiri în funcție de condițiile de depunere. Descrierea rugozității probei utilizând parametrii σ_a și σ_{RMS} nu poate arăta modificările distribuției caracteristicilor suprafeței, asociate dimensiunilor și geometriei acestora. Probele caracterizate de valori apropiate ale σ_a și σ_{RMS} pot prezenta profiluri de suprafață foarte diferite, purtând semnăturile mecanismelor specifice de creștere a filmelor subțiri. Funcția PSD este definită pentru datele de topografie continuă h(x, y), pe baza transformatei Fourier [24] (3):

$$C_{2D}^{PSD}(q_x, q_y) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \left| \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} h(x, y) e^{-i2\pi(xq_x + yq_y)} dy \right|^2 \quad (3)$$

Unde: q_x și q_y sunt proiecțiile pe axele rectangulare ale frecvenței spațiale; L este valoarea maximă a lui x și y.

Rugozitatea RMS poate fi calculată utilizând funcția 2D-PSD (4):

$$\sigma_{RMS}^2 = \iint_{-\infty}^{+\infty} C_{2D}^{PSD}(q_x, q_y) dq_x dq_y \quad (4)$$

În cazul suprafețelor izotrope, rugozitatea RMS poate fi exprimată prin următoarea relație:

$$\sigma_{RMS}^2 = 2\pi \int_0^{+\infty} C_{ISO}^{PSD}(q) q dq \quad (5)$$

Unde: $q = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2}$ este frecvența spațială radială [24].

Funcția 1D-PSD este adesea utilizată fiind obținută din una izotropă 2D, prin impunerea ca C_{1D} să dea același rezultat în (6) ca și în (5):

$$\sigma_{RMS}^2 = \int_0^{+\infty} C_{1D}^{PSD}(q) dq; \quad C_{ISO}^{PSD} = \frac{1}{2\pi q} C_{1D}^{PSD}(q) \quad (6)$$

Imaginea AFM a suprafeței este reprezentată de valori discrete ale înălțimii $h(x_i, y_j)$, asociate coordonatelor plane rectangulare date de N_x și N_y (numerele de pași pe Ox și, respectiv, pe Oy). Calculul funcției 1D-PSD (6) în cazul seriilor de date discrete se bazează pe schimbarea de la integrare la sumare în cadrul algoritmului de transformată Fourier rapidă FFT [25].

Investigațiile de față au ca scop determinarea morfologiei suprafeței filmelor subțiri date de contribuția atât a rugozității substratului cât și a parametrului de depunere d_{TS} . Prin urmare, au fost căutate modalități adecvate de utilizare a PSD pentru determinarea cantitativă în termeni de rugozitate care să fie asociată cu distribuția spectrală a frecvențelor [26].

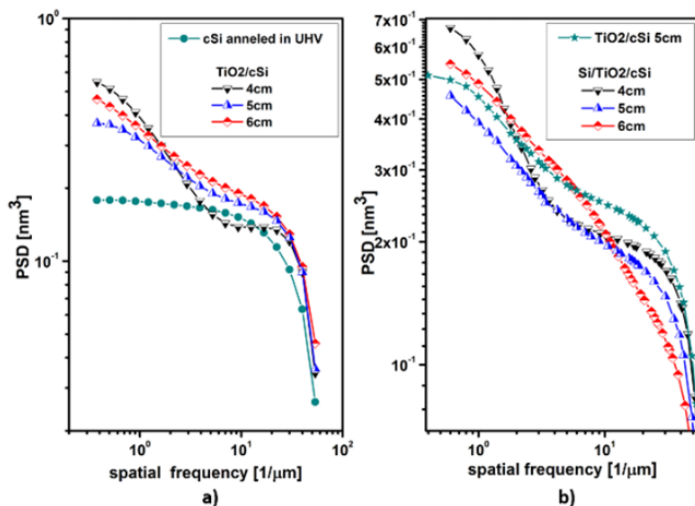


Figura 72. a) Funcția PSD a substratului de siliciu cristalin (c-Si) (verde) și a filmelor subțiri de TiO_2 depuse pe c-Si (100) la diferite d_{TS} de: 4, 5 și 6 cm. b) PSD-ul filmului de Si depus pe stratul anterior de TiO_2 la aceleași valori d_{TS} . PSD a structurii $\text{TiO}_2 / \text{c-Si}$ considerată ca substrat pentru depunerea stratului de Si la $d_{TS} = 5$ cm (verde) este dată pentru a dezvălui modificările topografiei suprafeței probelor preparate.

Figura 72 prezintă 1D-PSD-urile medii ale imaginilor AFM colectate de pe suprafața filmelor de TiO_2 și Si, depuse consecutiv pe waferi de Si (100). Graficele corespund diferitelor d_{TS} (4, 5 și 6 cm) din interiorul echipamentului de ablație laser. Diagramele PSD reprezintă evoluția topografiei suprafeței după fiecare depunere de la siliciu cristalin gol până la probele finale cu straturi duble suprapuse. Datele PSD asociate suprafeței TiO_2 sunt expuse în Figura 72 a) împreună cu cea a substratului de Si (100), tratat termic în UHV (annealed) curba verde, aceasta fiind considerată ca referință [27].

Figura 72 b) oferă datele PSD ale aceluiași probe, după depunerea filmului de Si pe stratul anterior de TiO_2 . PSD al structurilor $\text{TiO}_2 / \text{c-Si}$ în verde a fost inclus pentru a indica modificările morfologiei suprafeței după depunerea filmului subțire de Si, în raport cu depunerea de la $d_{TS} = 5$ cm. Astfel, o analiză adecvată a datelor trebuie să amplifice aceste diferențe căutând determinări cantitative.

Topografia suprafeței este dată mai atât de speciile depuse, implicate în mecanismele de netezire cât și de rugozitatea asociată

condițiilor de procesare precum: temperatura, presiunea, lungimea de undă a laserului, timpul impulsului și d_{TS} [20]. Mai mult, contribuția rugozității substratului la topografia filmului depus, în special la grosimi foarte mici, este demonstrată prin asemănările dintre suprafața acoperită și cea neacoperită. Prin urmare, estimarea influențelor directe ale d_{TS} asupra profilului de suprafață al rugozității necesită extragerea caracteristicilor imprimate de substrat în filmul subțire depus care s-ar putea propaga de la interfață până la partea superioară a filmului. Aceasta înseamnă, să determinăm modificările rugozității asociate domeniului de frecvență spațială, cauzat de acoperirea produsă de particulele care vin spre suprafață în raport cu topografia inițială. PSD asociate filmelor TiO_2 și Si din Figura 72 au fost utilizate în cadrul expresiei matematice care leagă rugozitatea de frecvența spațială sau lungimea de undă. A fost luată în considerare funcția *scala de lungime a rugozității* (RLS), $\sigma(\lambda; \lambda_{min})$, definită în (7) [24,28].

$$\sigma^2(\lambda; \lambda_{min}) = \int_{1/\lambda}^{1/\lambda_{min}} C_{1D}^{PSD}(q) dq \quad (7)$$

unde $\lambda_{min} = 1/q_{max}$ este parametrul asociat scalei de lungime $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{min}$, cu λ reprezentând lungimea de undă spațială. λ_{min} are o valoare impusă de 10 nm, fiind necesară să elimine artefactele asociate razei vârfului AFM utilizat în acest studiu. $\sigma(\lambda; \lambda_{min})$ are semnificație spectrală și poate fi definită ca funcție dependentă de lungimea de undă spațială sau frecvența spațială. Pentru reprezentările grafice ale datelor calculate prin relația (7) a fost folosit λ pe abscisă în locul scalei de lungime $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{min}$ ceea ce implică o deplasare fixă de 10nm. Mai mult, funcția RLS de mai sus a fost utilizată pentru a exprima în procente variația rugozității produsă de depunerea stratului de TiO_2 față de cea a substratului c-Si [29].

$$\varepsilon_{TiO_2}(\lambda) = \frac{\sigma_{TiO_2}(\lambda) - \sigma_{c-Si}(\lambda)}{\sigma_{c-Si}(\lambda)} * 100\% \quad (8)$$

Figura 73 a) prezintă valorile funcției RLS pe filmul subțire de TiO_2 , calculate pentru mai multe valori ale d_{TS} . Modificările de rugozitate a suprafeței prin depunerea stratului de oxid, în raport cu topografia inițială a substratului Si (100) sunt prezentate în Figura 73 b) conform relației (8). Rugozitatea dioxidului de titan este mai mare decât cea a waferului de Si pentru toate valorile parametrului d_{TS} : 4, 5 și 6 cm. Aceste determinări cantitative indică faptul că pentru scala de lungime asociată cu $20 < \lambda < 550$ nm, cea mai mică rugozitate se obține la $d_{\text{TS}} = 4$ cm fiind aproape la fel ca aceea a substratului de Si între 70 și 200 nm. Lungimea de undă spațială λ a caracteristicilor suprafeței sub 550 nm indică faptul că rugozitatea locală crește în mod sistematic, pe măsură ce substratul este plasat mai departe de sursa de ablație, deoarece d_{TS} este modificat de la 4 la 6 cm. Acest efect corespunde diminuării numărului de particule incidente cu orientări la unghiuri mari față de direcția normală la substrat. În aceste condiții, procesul de umbră este de așteptat să contribuie la creșterea rugozității [30]. Distribuția cu unghiuri largi a particulelor care vin spre substrat, la cea mai mică distanță d_{TS} , conduce la păstrarea rugozității substratului de Si (100) și în profilul suprafeței stratului de TiO_2 deasupra, între 70 – 250nm.

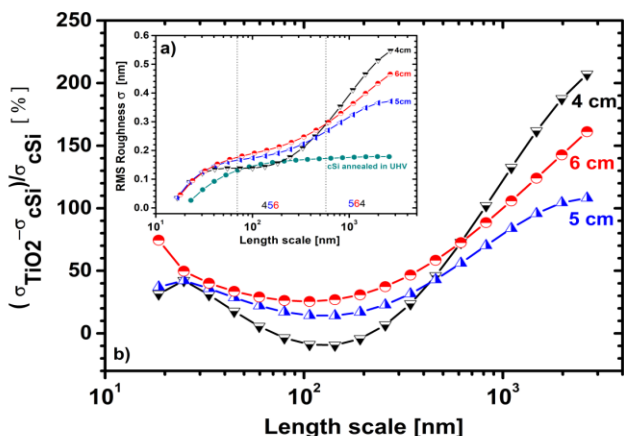


Figura 73. a) Rugozitatea filmului subțire de TiO_2 calculată folosind PSD radial față de scala de lungime corespunzătoare d_{TS} de 4, 5 și 6 cm. Rugozitatea substratului c-Si este reprezentată în verde închis. b) Variația rugozității filmului subțire de TiO_2 în raport cu substratul Si (100) pentru aceleași valori d_{TS} , față de scala de lungime

Este de remarcat faptul că cele mai mici valori ale RLS, obținute la 70 – 550 nm pentru probele depuse la $d_{TS} = 4\text{cm}$, devin mai mari peste 600 nm. Contribuția formelor depuse cu dimensiuni mai mari la rugozitatea generală modifică poziția netezimimea la peste 600 nm (Figura 73 a) și b)). Astfel, cea mai bună probă TiO_2 a fost obținută la $d_{TS} = 5\text{cm}$, luând în considerare întreaga scală de lungime a rugozității (RLS) (7).

$$\varepsilon_{Si}(\lambda) = \frac{\sigma_{Si}(\lambda) - \sigma_{\text{TiO}_2}(\lambda)}{\sigma_{\text{TiO}_2}(\lambda)} * 100 \% \quad (9)$$

Figura 74 prezintă același tip de date ca cele din Figura 73, dar pentru filmul subțire de Si, depus deasupra stratului anterior de TiO_2 . În acest caz, variația profilului rugozității suprafeței de la cea a TiO_2 la stratul superior de Si este considerată relativă la cea a filmului de dioxid de titan ($\varepsilon_{Si}(\lambda)$), fiind de data aceasta ca un nou substrat (9).

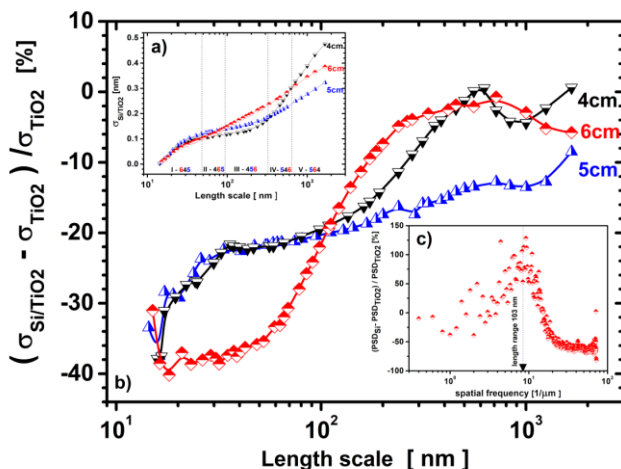


Figura 74. a) Rugozitatea RMS straturilor subțiri de Si față de scala lungimii la diferite valori ale d_{TS} . b) Variația relativă a rugozității între suprafețele de film subțire de Si și TiO_2 . Panta cea mai mare găsită în cazul probei preparate la $d_{TS} = 6\text{ cm}$, aproape de punctul de intersecție, corespunde vârfului de distribuție a caracteristicilor suprafeței la $8,5\ \mu\text{m}^{-1}$ prezentat în insetul c) care oferă variația relativă a amplitudinii PSD a stratului de siliciu în raport cu filmul subțire de TiO_2 care acționează ca acoperire a substratului.

Valorile negative de pe axa verticală ale tuturor probelor (Figura 74 b)) indică faptul că depunerea de siliciu pe TiO_2 produce aplatizarea suprafeței de-a lungul întregii scări a lungimii de undă spațială.

Procesele așteptate care duc la netezire sunt migrația atomilor de siliciu pe suprafață prin reemisie și difuzie, influențate de acoperirea oxidului. Cele mai fine probe, corespunzătoare $20 \text{ nm} < \lambda < 117 \text{ nm}$, au fost obținute la d_{TS} de 6 cm. Dar după punctul de trecere de la $\lambda = 117 \text{ nm}$, aceeași probă prezintă cea mai mare rugozitate dintre toate. În jurul acestei valori, panta atinge cea mai mare valoare. Fenomenul este asociat cu caracteristicile suprafeței aparținând distribuției dimensiunilor centrate aproape de $8,5 \mu\text{m}^{-1}$, așa cum se poate vedea în insetul din Figura 74 c). Diferența dintre PSD Si și PSD TiO_2 (Figura 72) împărțită la PSD TiO_2 este reprezentată grafic în funcție de frecvența spațială [26]. Vârful corespunde scalei de lungime de 103 nm fiind aproape de punctul de intersecție din Figura 74 b).

Filmele de siliciu depuse la d_{TS} de 4 și 5 cm au o dependență similară față de scala de lungime până la punctul de intersecție. Cel mai neted film de siliciu a fost obținut la $d_{\text{TS}} = 5 \text{ cm}$ în funcție de rugozitatea corespunzătoare întregii scale a lungimii de undă spațială. Datele de mai sus privind profilul rugozității suprafeței filmelor TiO_2 și Si rămân inexplicabile la scara de lungime mai mare de 500 și respectiv 100 nm. Rezolvarea acestei probleme constă în găsirea procesului dominant al formării rugozității frontale în timpul depunerii PLD în ceea ce privește: umbrirea, reemisii și difuzia pe suprafață [30], prin investigații similare.

5.4 Analiza Structurală și optică a filmelor subțiri de TiO_2

Unul din obiectivele al acestui studiu este de a construi un strat de TiO_2 îngropat în siliciu prin depuneri consecutive PLD ale filmelor de oxid și Si pe waferi Si (100) cu grosime în intervalul zecilor de nanometri. Îmbunătățirea rugozității este esențială pentru ambele interfețe ale stratului de TiO_2 îngropat în raport cu proprietățile electrice și elastice solicitate pentru aplicații în domeniul senzorilor sau dispozitivelor electronice. Au fost utilizate tehnici complementare precum XRD, XRR și elipsometrie spectrometrică au fost utilizate pentru caracterizarea celui mai neted strat de TiO_2 , obținut în urma

depunerii prin ablație laser, în conformitate cu optimizarea parametrului d_{TS} .

5.4.1 Difracția și reflectivitatea de raze X

Fazele naturale ale TiO_2 sunt anatase, rutil și brookite [31-34]. Ultimul este de mare importanță în special ca fotocatalizator, datorită atât manifestării oxidative, cât și reductive a suprafeței expuse asociate cu planele (201), respectiv (210). Filmele subțiri de brookite de bună calitate sunt mult mai dificil de obținut fiind de regulă într-un amestec cu anatase și rutil [31,35, 36]. Spectrul de difracție XRD al filmului TiO_2 din Figura 75 este dominat de substratul de Si (100) la 2θ $69,15^\circ$ [37,38] (Figura 75 c)). Următoarele picuri au fost asociate fazei brookite în difractograma prezentată în Figura 75 a): $31,37^\circ$ (121), $44,93^\circ$ (122), $63,31^\circ$ (321), $82,02^\circ$ (063) cu zoom in pentru ultimele două reflexii prezentate în Figura 75 b) [31,36,39]. Picurile intense observate la $31,37^\circ$ și cele la $44,93^\circ$ au fost raportate în referința [31] fiind asociate fazei brookite a filmelor PLD depuse pe Si (111) la $750^\circ C$. Mai mult, în [40] au fost obținute rezultate similare pentru ALD (depunerea de straturi atomice layer cu layer) pe același substrat. Filmele subțiri cu Brookite de 95% au fost obținute prin PLD după annealing la $290^\circ C$ [41]. Lucrările menționate mai sus împreună cu semnătura parțială XRD prezentată în Figura 75 a) și b) sugerează formarea fazei brookite în stratul de TiO_2 depus. Picurile corespunzătoare fazelor anatase sau rutil nu au fost identificate în cazul filmelor subțiri de TiO_2 depuse, așa cum s-a întâmplat în alte studii raportate [16, 34]. Din păcate, concluzia rezultată privind formarea unui oxid de tip brookite [39] trebuie tratată cu precauție din cauza stratului foarte subțire de oxid de TiO_2 combinat cu lipsa unor maxime expectate în spectrul XRD.

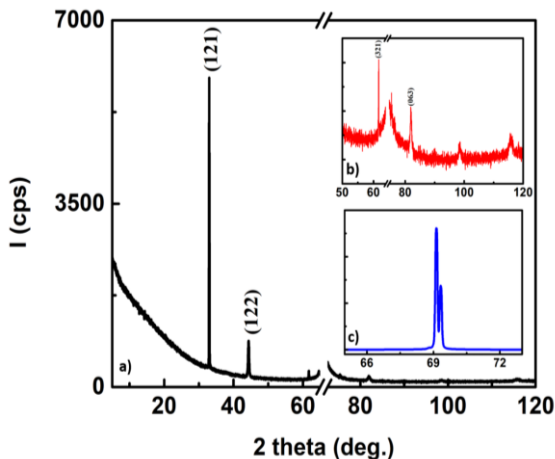


Figura 75. a) Difractograma XRD a stratului de TiO_2 (proba S2), în intervalul 5 – 120 de grade care arată picurile specifice ale brookitului, b) zoom in pentru unghiuri mari, c) picul substratului Si (100).

Reflectivitatea de raze X (XRR) a fost utilizată pentru a examina rugozitatea și grosimea stratului de TiO_2 . Rugozitatea determinată în măsurarea XRR, prezentată în Figura 76 a) pentru stratul TiO_2 obținut în condiții optime (proba S2) este de 0,37 nm, fiind în acord cu datele AFM pentru același strat (Tabelul 6) [42].

Variația reflectivității razelor X prezentată în Figura 76 a) este legată de grosimea filmului de TiO_2 [43]. Profilul de oscilație este descris de următoarea expresie:

$$\cos\left(\frac{4\pi d}{\lambda x \sqrt{\sin^2 \theta - 2\delta}}\right) \quad (10)$$

Unde: d = grosimea;

λx = lungimea de undă a razelor X;

θ = unghiul incident;

δ = indicele de refracție al razelor X.

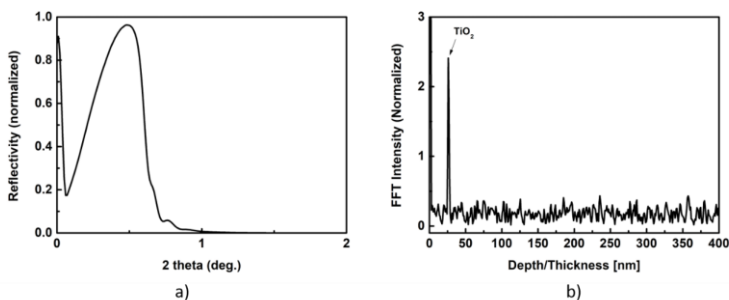


Figura 76. a) Curba de reflectivitate a razelor X a TiO₂ pe n-Si (100) proba S2, b) Profilul transformatei Fourier a curbei de reflectivitate

Grosimea stratului este dată de poziția vârfului în profilul transformării Fourier cu axa orizontală setată ca $\sqrt{\sin^2 \theta - 2\delta}$. Grosimea stratului de TiO₂ s-a dovedit a fi de 27 nm, după cum se poate observa în Figura 76 b).

5.4.2 Elipsometrie

Parametrii optici și grosimea stratului subțire de oxid au fost determinate cu ajutorul elipsometriei spectroscopice, pentru a se corobora cu rezultatele XRR. Fitarea optimă, în interiorul modelului Cauchy a parametrilor Ψ și Δ , (Figura 77 a), a indicat o grosime a stratului de TiO₂ de 26,5 nm, ceea ce este în acord cu măsurarea XRR menționată mai sus. Indicele de refracție și anume părțile sale reale și imaginare: n și k care rezultă din procedura de fitare sunt redată în Figura 77 b) în funcție de lungimea de undă a luminii. Valoarea ridicată a lui n și dependența acestuia cu lungimea de undă din Figura 77 b) sunt comparabile cu cele raportate despre filme cu conținut de TiO₂ brookite [40].

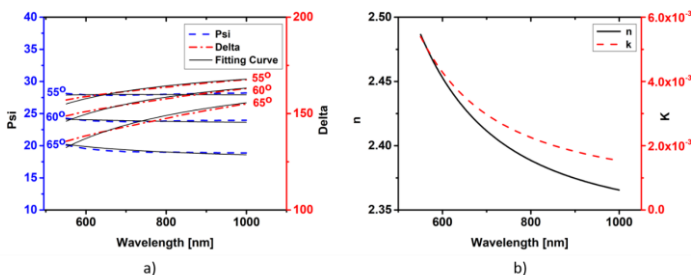


Figura 77. a) Fitarea rezultatelor elipsometriei Ψ și Δ pentru 3 unghiuri de măsurare, b) constantele optice pentru stratul de TiO_2 utilizat în modelul de fitare

5.5 CONCLUZII

- În acest capitol a fost investigat profilul rugozității suprafețelor atât pentru filmele subțiri de TiO_2 , cât și pentru cele de Si, depuse cu PLD pe plachete de siliciu. Pentru aceasta au fost pregătite filme de siliciu depus peste stratul de oxid îngropat, cu structura $Si/TiO_2/c-Si$, pentru mai multe distanțe țintă substrat d_{TS} , din intervalul 4 - 6 cm. O atenție deosebită s-a dat analizei topografiei suprafeței în raport cu parametrul de depunere d_{TS} și cu morfologia inițială a substratului, considerând că la grosime mică a straturilor depuse, proprietățile lor fizice sunt mai mult influențate de rugozitate. Modificarea valorii d_{TS} este asociată cu modificarea distribuției unghiulare a particulelor emergente spre substrat. Prin urmare, funcția RLS asociată analizei PSD-AFM a fost propusă pentru sensibilitatea sa, aceasta oferind răspunsuri la evoluția topografiei de suprafață de la placheta de Si (100) curată până la stratul depus în partea superioară a structurii suprapuse $Si/TiO_2/cSi$. Astfel, caracteristica spectrală a funcției RLS are avantajul de a arăta modificările rugozității față de scala de lungime după fiecare depunere, evidențiind influențele parametrului d_{TS} . Mai mult, topografia stratului depus rezultă ca o combinație a rugozității inițiale a substratului și a parametrului de depunere d_{TS} . Funcția relativă RLS ia în considerare ambele influențe. Astfel, s-a demonstrat că depunerea TiO_2 pe Si (100) a produs o creștere a rugozității în intervalul acelor caracteristici cu lungime de undă spațială mai mare de 100 nm (Figura 73 b). Contrar, depunerile de Si pe TiO_2 au determinat netezirea

suprafeței inițiale de oxid (Figura 74). Astfel, mecanismele de creștere a filmelor subțiri pot fi studiate printr-o analiză adecvată a datelor AFM, deschizând calea către modele fizice utile ce corelează parametrii de depunere cu formele construite la depunere prin asamblarea particulelor pe suprafață.

- Investigația a arătat că filmul TiO_2 îngropat, fabricat la $d_{\text{TS}} = 5, \text{cm}$, are cea mai mică rugozitate, $0,37 \pm 0,01 \text{ nm}$, la o grosime de $26,75 \pm 0,01 \text{ nm}$.
- În concluzie, a fost demonstrat că RLS relativ bazat pe funcția PSD, utilizat pentru analiza datelor AFM, dezvăluie cantitativ evoluția profilului de suprafață pe stratul superior al filmelor stivuite de $\text{Si/TiO}_2/(100) \text{ Si}$, după depuneri consecutive ale acestora, în relație cu ambele substraturi și cu distanța d_{TS} .

5.6 REFERINȚE SELECȚIE

[23] Ulmeanu, M.; Serghei, A.; Mihailescu, I.N.; Budau, P.; Enachescu, M. C–Ni amorphous multilayers studied by atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.* 2000, 165, 109–115.

[24] Stover, J.C. *Optical Scattering: Measurement and Analysis*, 3rd ed.; PM224; SPIE The International Society for Optical Engineering: Bellingham, WA, USA, 2012.

[25] Nečas, D.; Klapetek, P. One-dimensional autocorrelation and power spectrum density functions of irregular regions. *Ultramicroscopy* 2013, 124, 13–19.

[26] Pedreira de Freitas, A.C.; Cardoso Espejo, L.; Brossi Botta, S.; de Sa Teixeira, F.; Aparecida, M.; Cerqueira Luz, A.; Ga-rone-Netto, N.; Bona Matos, A.; Barbosa da Silveira Salvadoril, M.C. AFM analysis of bleaching effect on dental enamel microtopography. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 2915–2919.

[27] Acosta-Alba, P.; Gourdel, C.; Kononchuk, O. Smoothing by Self-Diffusion of Silicon during Annealing in a Rapid Processing Chamber. *Solid State Phenom.* 2014, 205-206, 364-369.

[28] Singh, R.K.; Holland, O.W.; Narayan, J. Theoretical model for deposition of superconducting thin films using pulsed laser evaporation technique. *J. Appl. Phys.* 1990, 68, 233.

- [29] Berni, M.; Bontempi, M.; Marchiori, G.; Gambardella, A. Roughness conformality during thin films deposition onto rough substrate: A quantitative study. *Thin Solid Film*. 2020, 709, 138258.
- [30] Pelliccione, M.; Lu, T.M. *Evolution of Thin Film Morphology–Modeling and Simulations*, 1st ed.; Springer-Verlag: New York, NY, USA, 2008.
- [31] Moret, M.P.; Zallen, R.; Vijay, D.P.; Desu, S.B. Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition. *Thin Solid Film*. 2000, 366, 8–10.
- [32] Dam, T.; Jena, S.S.; Pradhan, D.K. Equilibrium state of anatase to rutile transformation for nano-structured Titanium Dioxide powder using polymer template method. In *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 5th National Conference on Processing and Characterization of Materials*, Rourkela, India, Dec. 2015; IOP Publishing; 115, 012038.
- [33] Coronado, D.R.; Gattorno, G.R.; Pesqueira, M.E.E.; Cab, C.; de Coss, R.; Oskam, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* 2008, 19, 145605.
- [34] Zhao, B.; Chen, F.; Huang, Q.; Zhanga, J. Brookite TiO₂ nanoflowers. *Chem. Commun.* 2009, 34, 5115–5117.
- [35] Nechache, R.; Nicklaus, M.; Diffalah, N.; Ruediger, A.; Rosei, F. Pulsed laser deposition growth of rutile TiO₂ nanowires on Silicon substrates. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 313, 4852.
- [36] Bokhimi, X.; Pedraza, F. Characterization of brookite and a new corundum-like titania phase synthesized under hydrothermal conditions. *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 2456–2463.
- [37] Zhao, Q.; Xu, J.; Xu, X.Y.; Wang, Z.; Yua, D.P. Field emission from AlN nanoneedle arrays. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 5331.
- [38] Hullavarad, S.; Hullavarad, N.; Look, D.; Claffin, B. Persistent Photoconductivity Studies in Nanostructured ZnO UV Sensors. *Nanoscale Res. Lett.* 2009, 4, 1421.
- [39] ICDD (2018). PDF-4 Database, International Centre for Diffraction Data; ICDD: Newtown Square, PA, USA.
- [40] Qaid, S.M.H.; Hussain, M.; Hezam, M.; Khan, M.A.M.; Albrithen, H.; Ghaithan, H.M.; Aldwayyan, A.S. Structural and optical investigation of brookite TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on Si (111) substrates. *Mater. Chem. Phys.* 2019, 225, 55–59.

[41] Haggerty, J.E.S.; Schelhas, L.T.; Kitchaev, D.A.; Mangum, J.S.; Garten, L.M.; Sun, W.; Stone, K.H.; Perkins, J.D.; Toney, M.F.; Ceder, G.; et al. High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Nat. Sci. Rep.* 2017, 7, 15232.

[42] Su, H.-C.; Lee, C.-H.; Lin, M.-Z.; Huang, T.-W. A Comparison Between X-ray Reflectivity and Atomic Force Microscopy on the Characterization of a Surface Roughness. *Chin. J. Phys.* 2012, 50, 291–300.

[43] McDaniel, M.D.; Posadas, A.; Wang, T.; Demkov, A.A.; Ekerdt, J.G. Growth and characterization of epitaxial anatase TiO₂(001) on SrTiO₃-buffered Si (001) using atomic layer deposition. *Thin Solid Film.* 2012, 520, 6525–6530.

6 SINTEZA ELECTROCHIMICĂ A NANOSTRUCTURILOR POROASE UNIFORME PE SUBSTRATURI DE GaN CRESCUTE PRIN TEHNICA HVPE

6.3 REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

În cazul anodizării poroase a fațetei N, a plachetei de GaN, utilizând electrolitul pe bază de 0.3 M HNO₃, procesul începe prin formarea unui strat poros cu grosimea de circa 2 μm cu majoritatea porilor propagându-se perpendicular pe suprafața waferului, așa cum este ilustrat în Figura 78 a). Sub acest strat, se poate distinge o structură complexă formată din piramide poroase cu dimensiuni în intervalul zecilor de microni (vezi Figura 78 b și c). Aceste structuri evidențiază neomogenitatea conductivității electrice a waferului în vecinătatea fațetei N.

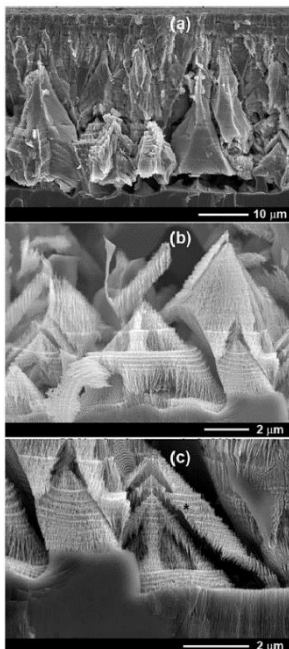


Figura 78. Micrografii SEM ale morfologiilor poroase GaN produse în profunzime dinspre fața N, prin etching EC în electrolit HNO₃ 0,3M, aplicând o tensiune de anodizare de 15 V: vedere generală a stratului poros produs (a) și vedere mărită a piramidelor (b, c)

A fost propus anterior [50] un model pentru a explica formarea acestor arhitecturi auto-organizate, tridimensionale în timpul creșterii stratului peste defectele de tip V care apar în condiții de creștere în diferite direcții. Conform acestui mecanism, creșterea HVPE favorizează formarea piramidelor din straturi alternante cu conductivitate înaltă și scăzută. Structura complexă a fiecărei piramide este ilustrată în secțiunile transversale (b) și (c) din Figura 78. Se poate vedea că modularea spațială a porozității în piramide este cauzată de modulația spațială de conductivitate electrică. Secțiunea transversală a piramidei marcată cu asterix în Figura 78 c evidențiază un strat foarte poros separat total de straturile corodate în direcția paralelă cu suprafața piramidei. Straturile poroase au fost de mare conductivitate și au fost corodate electrochimic total datorită ratei mai mari de atac în materialul cu conductivitate ridicată.

Neomogenitatea parametrilor electrici (respectiv ai conductivității electrice) în GaN obținut prin HVPE în vecinătatea fațetei N, determină formarea unor formațiuni poroase, diferite ca rezultat, al anodizării poroase, așa cum se poate observa și din Figura 79. Astfel, se evidențiază regiuni neatacate, asociate zonelor cu conductivitate scăzută, alături de structuri stratificate (imaginea din dreapta), rețele de nanofire formate în regiuni cu conductivitate ridicată (imaginea din stânga) și regiuni poroase mai omogene cu pori care se propagă perpendicular pe suprafața waferului (imaginea de jos). Diametrul porilor și grosimea peretelui porilor este cuprinsă între 15-25 nm. Aceasta demonstrează faptul că waferul devine mai omogen odată ce crește distanța față de fațeta N.

În general, în compușii semiconductori pot fi generate două tipuri de pori, respectiv: orientați pe liniile curentului electric (CLO) și orientați cristalografic (CO) [51]. Caracteristicile porilor (formă, viteză de creștere etc.) depind de condițiile specifice de anodizare. Este cunoscut faptul că porii de tip CO cresc la densități de curent mai mici decât o anumită valoare de prag, în timp ce porii de tip CLO cresc la densități de curent mai mari decât valoarea pragului. Valorile pragului depind puternic de densitatea purtătorilor de sarcină liberi din cristalul semiconductor, concentrația electrolitului și temperatură. Principala caracteristică a porilor de tip CO este că aceștia se formează de-a lungul unor direcții cristalografice bine definite.

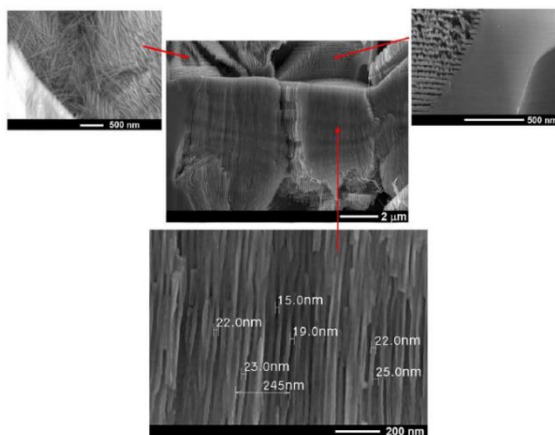


Figura 79. Diverse morfologii nanoporoase obținute la o adâncime de 40 μm față de fațeta N după anodizarea poroasă, utilizând electrolitul pe bază de 0.3 M HNO₃

Variația morfologiei obținute în vecinătatea fațetei N a GaN, în funcție de tensiunea de anodizare aplicată, pentru un electrolit pe bază de 0.3 M HNO₃, este ilustrată în Figura 80, astfel, aplicarea unei tensiuni de anodizare de 18 V conduce la formarea unor structuri piramidale lamelare, așa cum sunt prezentate în Figura 80 a și b). Diminuarea acesteia la o valoare de 10 V determină apariția unor structuri cu un nivel mult mai mic de porozitate, care se dovedesc a fi mai robuste și nu sunt distruse la secționare (vezi Figura 80 c). Tensiuni de anodizare și mai scăzute, de 5 V, produc structuri poroase atât de tip CLO cât și de tip CO, așa cum este exemplificat în Figura 80 d). Formarea porilor orientați cristalografic este indicată de forma lor triunghiulară în partea de mijloc (vezi Figura 80 d și imaginea inserată). Recent, influența tensiunii de anodizare aplicată asupra formei porilor obținuți prin anodizarea poroasă laterală a GaN crescut prin tehnologia MOCVD a fost investigată în cazul electrolizilor pe bază de HNO₃ și NaCl [52,53]. Aceste studii au arătat că forma secțiunii transversale a porilor poate fi modificată de la pori triangolari la pori cvasicirculari prin creșterea tensiunii, ceea ce sugerează posibilitatea adaptării formei porilor, în funcție de condițiile de operare.

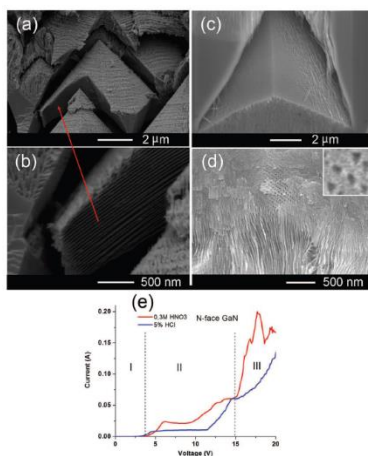


Figura 80. Micrografiile SEM ale morfologiilor poroase GaN produse în profunzime de la suprafața N prin etching EC în electrolit HNO₃ 0,3M la diverse tensiuni de anodizare: 18 V (a, b), 10 V (c) și 5 V (d). Curbele de polarizare măsurate la începutul procesului de anodizare a GaN pe fața N sunt prezentate în (e)

Trebuie menționat faptul că pori de tip CO au fost observați și în cazul altor trei semiconductori III-V, respectiv: n-InP, n-GaP și n-GaAs [51,54]. Principalele direcții de creștere pentru porii de tip CO din compușii de mai sus sunt $\langle 111 \rangle$ B. O altă caracteristică importantă a porilor de tip CO este tendința lor de ramificare auto-organizată de-a lungul celor patru direcții $\langle 111 \rangle$ B. Este important de reținut că ramurile se pot intersecta reciproc [55].

Curbele curent-potențial (I-V) înregistrate la dizolvarea electrochimică a fațetei N din cristalul de GaN în soluțiile electrolitice pe bază de HNO_3 și HCl sunt prezentate în Figura 80 e). Se pot distinge trei regiuni cu pante diferite în curbele de polarizare. Astfel, un nivel de curent foarte scăzut a fost înregistrat în regiunea I, când potențialul aplicat a fost mai mic decât potențialul de străpungere (*breakdown*) sau potențialul de formare a porilor (PFP), egal cu 3,5 V. Odată cu deplasarea acestuia către valori mai ridicate, se evidențiază o mărire relativ lentă a curentului până la circa 10 V, urmată de o creștere abruptă în trepte pentru tensiuni de anodizare mai mari, până la o valoare de maxim 20 V. Alura curbei I-V în regiunea II indică formarea porilor cu grad scăzut de porozitate. Creșterea suplimentară a tensiunii aplicate (peste 15 V) duce la formarea structurilor piramidale cu porozitate mai mare care pot fi ușor distruse, cu formarea simultană de nanofire și nanopereți (regiunea III). La potențiale aplicate mai mari (de circa 20 V) are loc fenomenul de dizolvare electrochimică izotropă.

Observația că waferul devine mai omogen cu creșterea distanței în adâncime de la fațeta N se poate asocia cu analiza de morfologie a structurilor poroase care s-au format în apropierea fațetei de Ga a waferului. Anodizarea poroasă EC în electrolitul HNO_3 pe fața Ga a waferului începe în unele puncte de nucleație determinate de defecte și imperfecțiuni de suprafață și se desfășoară în direcții radiale față de cele inițiale (vezi Figura 81), similar cu procesul de dezvoltare a porilor demonstrat anterior pentru GaP [56]. De obicei, densitatea punctelor de nucleație (pituri de corodare) depinde de concentrația de dopare a probei și de tensiunea de anodizare aplicată. Cu cât nivelul de dopare este mai scăzut, cu atât tensiunea de anodizare aplicată trebuie să fie mai ridicată pentru a facilita formarea punctelor de nucleație a porilor.

Pe de altă parte, cu cât este mai mare tensiunea aplicată pentru un anumit nivel de dopare al waferului, cu atât este mai mare densitatea de puncte de nucleație generate. Trebuie menționat faptul că, pentru o tensiune de anodizare aplicată, suficient de ridicată, densitatea punctelor de nucleație trebuie corelată cu densitatea dizlocațiilor care apar la suprafața waferului.

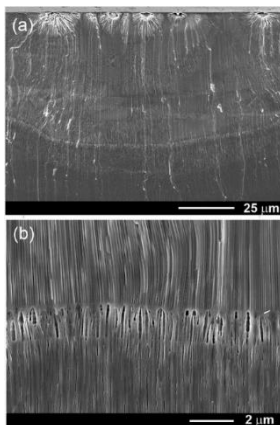


Figura 81. (a) Micrografii SEM în secțiune transversală ale unei structuri poroase GaN, produse în profunzime de la fațeta Ga prin etching EC în electrolit HNO_3 0,3M, la aplicarea unei tensiuni de anodizare de 100 V; (b) Structură poroasă multistrat obținută la o tensiune de anodizare de 140 V, pentru o perioadă scurtă de timp (25 sec)

Ulterior, creșterea porilor este dominată de un proces auto-organizat ceea ce are ca rezultat formarea porilor în direcția perpendiculară pe suprafața waferului. Morfologia porilor este mult mai omogenă în comparație cu cea formată în apropierea feței N, care denotă o conductivitate electrică mai omogenă. Matrici poroase cu porii perpendiculari pe suprafața waferului se pot produce la adâncimi mai mari de 50 μm, așa cum este ilustrat în Figura 81 a). Mai mult, structuri poroase cu grad de porozitate modulată spațial pot fi obținute prin modificarea tensiunii de anodizare în timpul procesului electrochimic, vezi Figura 81 b). Trebuie menționat faptul că tensiunea de anodizare trebuie să atingă valori relativ ridicate, de circa 100 V pentru a forma morfologia poroasă în apropierea suprafeței Ga a waferului, ceea ce sugerează o conductivitate a waferului mult mai mică în apropierea suprafeței Ga, în comparație cu

cea a feței N. Luând în considerare diagrama fazelor de procesare pentru *etchingul* EC prezentată în Ref. [25,34,57], se poate estima o concentrație de dopare de ordinul 10^{19} cm^{-3} lângă fațeta N și aproximativ cu un ordin de mărime mai mică lângă fața de Ga. Trebuie precizat, în acest context, că informații exacte referitoare la concentrația de dopare cu purtători liberi versus grosimea waferului pot fi furnizate prin măsurători de efect Hall.

Figura 82 a) demonstrează o distribuție destul de uniformă a porilor pe suprafață după îndepărtarea stratului de nucleație, în timp ce Figura 82 b) arată imaginea porilor în secțiune transversală. Deoarece adâncimea de penetrare a porilor este suficient de mare, stratul de nucleație a fost îndepărtat printr-o clivare mecanică. Eliminarea mecanică a fost utilizată pentru a evita impactul electroliților în timpul *etchingului* umed izotrop asupra estimării diametrului porilor și a grosimii pereților.

Diametrul porilor și lățimea pereților este de aproximativ 60-70 nm. Trebuie menționat, că, în conformitate cu investigațiile noastre SEM sistematice efectuate, raportul dintre diametrul porilor și grosimea peretelui crește odată cu creșterea tensiunii de anodizare. Diametrul porilor atinge 130 nm când tensiunea de anodizare este egală 150 V.

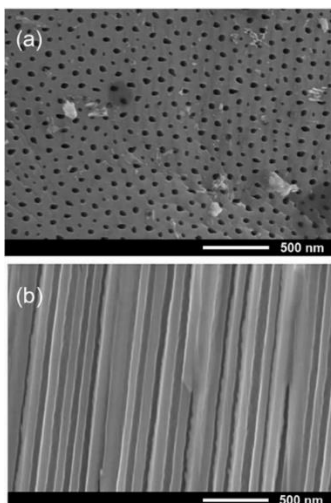


Figura 82. (a) Micrografie SEM, vedere de sus a porilor produși la fața Ga de către etchingul EC în electrolit HNO_3 0,3M, la aplicarea tensiunii de anodizare de 100 V, după îndepărtarea stratul de nucleație. (b) Micrografie SEM transversală

Tradițional, anodizarea poroasă a materialelor semiconductoare, inclusiv GaN (cu o mare stabilitate chimică), se realizează utilizând electroliti pe bază de acizi sau baze tari, cum sunt: HF, HNO_3 , H_2SO_4 și KOH. Totuși aceste soluții convenționale prezintă dezavantajul toxicității pentru mediu și sănătatea umană. În acest context, multe eforturi s-au concentrat către identificarea unor proceduri cu impact minim asupra mediului. Astfel, Schwab și colab. au propus recent electroliti neutri precum NaNO_3 și NaCl pentru etchingul GaN [58]. De asemenea au fost raportate rute de anodizare fotoelectrochimică a GaN utilizând electroliti pe bază de lichide ionice [59-61].

Investigații experimentale proprii au demonstrat că anodizarea poroasă a GaN obținut prin tehnologia HVPE se poate realiza într-un mod eficient, utilizând electroliti pe bază de soluții de NaCl. Astfel, Figura 83 a) prezintă un exemplu de micrografie SEM a suprafeței N a waferului GaN după *etching* într-un electrolit constând într-o soluție apoasă de 3.5 M NaCl, aplicând o tensiune constantă de 15 V. Se poate observa formarea clară a unor inele circulare/hexagonale poroase, la suprafață. Astfel de morfologii cu alternanță de regiuni cu grad ridicat și scăzut de porozitate sunt tipice pentru suprafețele N supuse *etch*-ului EC sau fotoelectrochimic [50] și au fost de obicei atribuite modulației spațiale a conductivității electrice în probele de GaN crescute prin HVPE. Aceste structuri poroase se dezvoltă pornind de la suprafața către masa semiconductorului, așa cum este ilustrat în imaginea secțiunii transversale din Figura 83 b). Porii se dezvoltă destul de adânc în wafer, în mod similar cu cazul utilizării electrolitului HNO_3 , rezultând generarea de pori orientați perpendicular pe suprafața waferului, în regiunile mai adânci prezentând o conductivitate mai uniformă (Figura 83 c).

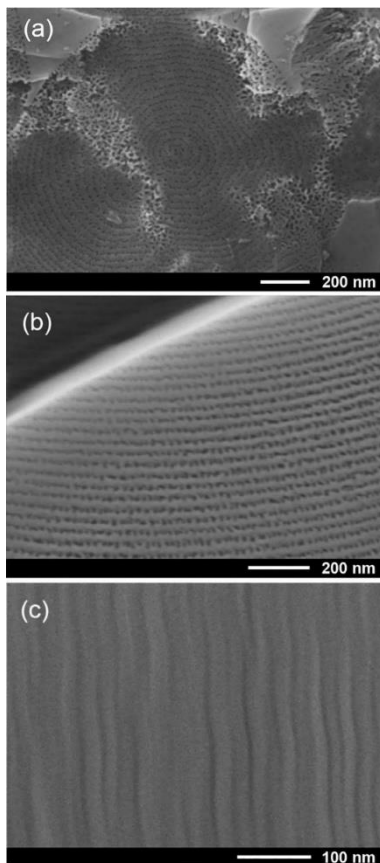


Figura 83. (a) Micrografie SEM vedere de sus a porilor produși la fața N de către etchingul EC în electrolit de NaCl 3,5M sub polarizare anodică de 15 V. (b) Secțiune transversală vedere lângă fața N. (c) Microfotografie SEM a porilor în profunzime de la fața N

Rezultate similare se obțin pentru *etchingul* EC al waferelor GaN într-un electrolit pe bază de HCl, așa cum este ilustrat de imaginile SEM achiziționate în secțiune transversală, în regiuni situate suficient de departe de fața N, de exemplu în regiuni cu o distribuție spațială relativ uniformă a conductivității (Figura 84). Analizând Figura 84 b se poate observa formarea porilor transversali cu dimensiuni de 5-10 nm, similari cu cei produși prin *etchingul* EC în electrolitul pe bază de NaCl (Figura 83 c). Asemănările între procesul anodic al GaN în electroliți pe bază de HCl și pe bază de NaCl susțin concluziile

raportate de Zhang și colab.[59] care sugerează desfășurarea unui mecanism alternativ de atac electrochimic al GaN, suplimentar celui unanim acceptat care ia în considerare procesul de oxidare anodică al materialului semiconductor cu dizolvare anodică ulterioară a oxidului și formarea porilor. În cazul procesului fotoelectrochimic aplicat GaN, produsul intermediar predominant este considerat a fi Ga_2O_3 , datorită creșterii legăturilor Ga-O pe suprafața atacată a GaN [62]. Cu toate acestea, Ga_2O_3 nu este solubil în electroliți cu pH neutru, ceea ce indică existența unei alte reacții. Asemănările între electroliții HCl și NaCl, sugerează că ionii de Cl^- joacă un rol major în procesul de *etching*.

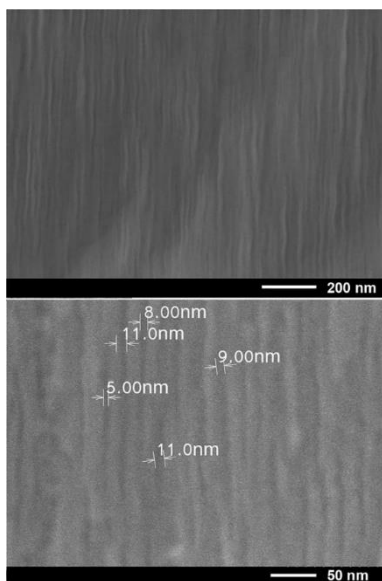


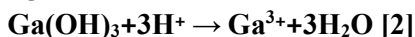
Figura 84. Micrografii SEM în secțiune transversală, la diferite magnificări, care evidențiază prezența porilor produși în adâncime de la fațeta N prin anodizarea poroasă în 5% HCl, la o tensiune constantă de 15 V

Posibilele reacții care au loc în cazul procesului anodic în electrolitul pe bază de HNO_3 sunt prezentate în ecuațiile (1) și (2), fiind atât de natură electrochimică cât și chimică [63]. Astfel, după ce cristalul *n*-GaN este imersat în electrolit, se stabilește un echilibru al nivelurilor Fermi ale ambelor materiale care conduce la curbarea marginilor benzilor energetice la joncțiune. Curbarea benzii implică

mișcarea purtătorilor de sarcină dintr-o parte a joncțiunii Schottky către cealaltă și invers. Când potențialul este aplicat, iar tensiunea de *etching* este mai mare decât potențialul de bandă plană, electronii se vor epuiza rapid la interfață și apare o zonă de sarcină spațială (SCR). Golurile generate la interfața GaN/electrolit vor participa la oxidarea cristalului GaN:



Datorită faptului că produsul oxidat al GaN nu este termodinamic stabil în mediul acid, se va transforma în Ga^{3+} pentru etchingul ulterior al GaN:



În continuare se vor analiza investigațiile STEM ale nanostructurilor rezultate din *etchingul* EC al GaN crescut prin HVPE.

Figura 85 prezintă imaginile STEM înregistrate în regiuni similare cu cele prezentate în Figura 79 stânga, care prezintă matrici de nanofire și fragmente de nanopereți. Imaginile au fost achiziționate folosind diferiți detectori, și anume, electroni secundari (SE) - stânga, contrastul masei atomice (ZC) - mijloc și electroni de transmisie (TE) - dreapta, în aceeași locație pe probă la mărimi diferite: x100K - primul rând, x300K - al doilea rând și x700K - al treilea rând.

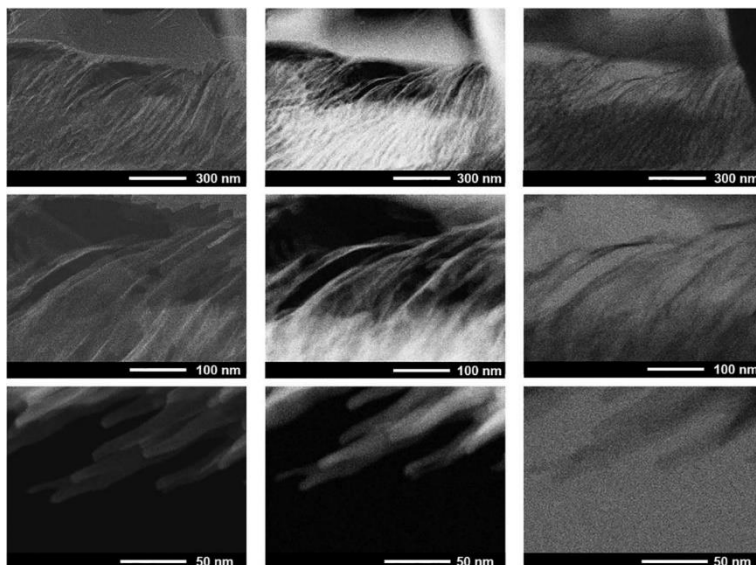


Figura 85. Micrografiile STEM ale nanostructurilor GaN rezultate din etching EC. Au fost folosiți diferiți detectori: electroni secundari (SE) - stânga, contrast de masă atomică (ZC) - mijloc și electroni de transmisie (TE) - dreapta, în aceeași locație pe proba la mărimi diferite: x100K - primul rând, x300K - al doilea rând și x700K - al treilea rând

Imaginea HR-STEM înregistrată în zona ultimului rând din Figura 85 este prezentată în Figura 86. Au fost măsurate două distanțe inter planare, de-a lungul direcțiilor perpendiculare reciproce, 0,28 nm și 0,26 nm. Aceste valori corespund spațierii dintre planele adiacente (1-100) și (0001) ale rețelei GaN wurtzite. [64,65] Valoarea de 0,28 nm este mai mare decât distanța interplanară netensionată a GaN de-a lungul direcției [1-100] (0,276 nm). Rezultă că rețeaua de nanofire GaN este alungită în această direcție și valoarea estimată a alungirii este de aproximativ 2%. Este de menționat faptul că o valoare similară a fost raportată pentru structuri poroase de GaN produse prin *etching* EC într-o soluție de NaNO_3 [66].

Un aspect important care se evidențiază analizând Figura 86 d, este că unghiul între direcțiile [1000] și [1-100] diferă cu 2° de la 90° .

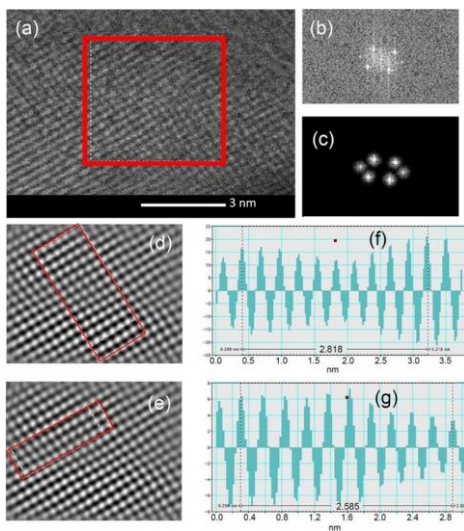


Figura 86. Analiza HR-STEM a unui nanofir GaN produs cu etching EC. (a) Zona aleasă pentru efectuarea măsurătorilor de distanță întreplanară d; (b) Imagine filtrată FFT din zona selectată; (c) Mască aplicată pe imaginea filtrată FFT din zona

selectată; (d, e) Imagini FFT inverse extrase din imaginea filtrată FFT din zona selectată; (f, g) Profiluri obținute din zona marcată în imaginea FFT inversă

Cu toate acestea, investigațiile demonstrează că waferul crescut HVPE de GaN este cristalin în ansamblu său. Prin urmare, neomogenitățile evidențiate de procesul EC sunt legate de modularea spațială a conductivității electrice a materialului mai degrabă decât de neomogenitățile structurii cristaline. Această concluzie oferă premise favorabile referitoare la perspectiva de a produce structuri poroase omogene pe întregul wafer crescut prin HVPE, cu condiția ca reducerea modulării spațiale datorat dopării în timpul creșterii cristalului să fie corect abordată, în special prin evitarea formării de pituri de tip V în procesul de creștere. Posibilitatea de a forma nanostructuri poroase uniforme în masa de GaN a fost demonstrată prin obținerea în profunzime a porilor, suficient de omogeni în vecinătatea fațetei Ga a waferului crescut prin tehnologia HVPE.

6.4 CONCLUZII

Ca rezultat al experimentelor efectuate, se poate aprecia că:

- Procesul de atac electrochimic anodic (etching – EC) aplicat în adâncimea materialului semiconductor GaN crescut prin tehnologia HVPE facilitează obținerea unor diferite tipuri de morfologii poroase relative la fațeta N sau Ga a acestuia. S-au evidențiat structuri complexe de tip piramidal poroase, formate la o adâncime de câteva zeci de micrometri de la fațeta N, în timp ce matrici poroase omogene cu pori orientați perpendicular pe suprafața waferului sunt generate la o adâncime de până la 50 μm de la fațeta Ga. Aceste caracteristici sunt explicate luând în considerare variațiile de conductivitate electrică a waferelor rezultate din mecanismele creșterii HVPE.
- A fost demonstrată posibilitatea de a produce structuri poroase utilizând electroliți prietenoși cu mediul, pe bază de soluții neutre ale NaCl. Analiza comparativă a morfologiilor poroase obținute în funcție de electrolitul de anodizare utilizat, având anion comun (NaCl comparativ cu HCl) au sugerat existența unui mecanism alternativ de atac anodic al GaN pe

lângă cel general acceptat, care ia în considerare formarea unui oxid de Ga_2O_3 ca produs intermediar al etching-ului.

- Analiza HR-STEM a structurii poroase de GaN produse demonstrează conservarea corespunzătoare a fazei cristaline de tip wurtzit a materialului.
- Rezultatele obținute furnizează oportunități atractive pentru producerea/fabricarea GaN nanoporos la scară de wafer, adecvat pentru dezvoltarea diverselor aplicații optice, optoelectronice și fotonice.

6.5 REFERINȚE-SELECȚIE

[50] I. M. Tiginyanu, M. A. Stevens-Kalceff, A. Sarua, T. Braniste, E. Monaico, V. Popa, H. D. Andrade, J. O. Thomas, S. Raevschi, K. Schulte, and R. Adelung, *Self-Organized Three-Dimensional Nanostructured Architectures in Bulk GaN Generated by Spatial Modulation of Doping*, ECS J. Solid State Sci. Technol., **5** (5), P218 (2016).

[51] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, and I. M. Tiginyanu, *Pores in III–V Semiconductors*, Adv. Mater. **15** (3), 183 - 198 (2003).

[52] C. Yang, L. Liu, S. Zhu, Z. Yu, X. Xi, S. Wu, H. Cao, J. Li, and L. Zhao, *GaN with Laterally Aligned Nanopores to Enhance the Water Splitting*, J. Phys. Chem. C, **121** (13), 7331 – 7336 (2017).

[53] M. J. Schwab, J. Han, and L. D. Pfefferle, *Neutral anodic etching of GaN for vertical or crystallographic alignment*, Appl. Phys. Lett., **106**, 241603 (2015).

[54] S. Langa, I. M. Tiginyanu, E. Monaico, and H. Föll, *Porous II-VI vs. porous III-V semiconductors*, Physica status solidi (c), **8** (6), 1792 - 1796 (2011).

[55] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll, and I. Tiginyanu, *Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs*, Appl. Phys. Lett., **78**, 1074 (2001).

[56] I. M. Tiginyanu, C. Schwab, J. J. Grob, B. Prevot, H. L. Hartnagel, A. Vogt, G. Irmer, and J. Monecke, *Ion implantation as a tool for controlling the morphology of porous gallium phosphide*, Appl. Phys. Lett., **71**, 3829 (1997).

[57] Y. Zhang, S. W. Ryu, C. Yerino, B. Leung, Q. Sun, Q. Song, H. Cao, and J. Han, *A conductivity-based selective etching for next*

- generation GaN devices, *Phys. Status Solidi (b)*, **247**, 1713 - 1716 (2010).
- [58] M. J. Schwab, J. Han, and L. D. Pfefferle, *Neutral anodic etching of GaN for vertical or crystallographic alignment*, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 241603 (2015).
- [59] M. R. Zhang, F. Hou, Z. G. Wang, S. H. Zhang, and G. B. Pan, *Photoelectrochemical etching of gallium nitride surface by complexation dissolution mechanism*, *Appl. Surf. Sci.*, **410**, 332 – 335 (2017).
- [60] M. R. Zhang, S. J. Qin, H. D. Peng, and G. B. Pan, *Porous GaN photoelectrode fabricated by photo-assisted electrochemical etching using ionic liquid as etchant*, *Materials Letters*, **182**, 363 - 366 (2016).
- [61] F. Hou, M. R. Zhang, Q. M. Jiang, Z. G. Wang, J. H. Yan, and G. B. Pan, *Fabrication and photoluminescence performance of porous gallium nitride luminescent materials using different 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids*, *Materials Letters*, **223**, 194 – 197 (2018).
- [62] Y. Jung, J. Ahn, K. H. Baik, D. Kim, S. J. Pearton, F. Ren, and J. Kim, *Chemical Etch Characteristics of N-Face and Ga-Face GaN by Phosphoric Acid and Potassium Hydroxide Solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, H117 (2011).
- [63] W. J. Tseng, D. H. van Dorp, R. R. Lieten, P. M. Vereecken, and G. Borghs, *Anodic Etching of n-GaN Epilayer into Porous GaN and Its Photoelectrochemical Properties*, *J. Phys.Chem. C*, **118**, 51, 29492 – 29498 (2014).
- [64] Y. J. Hong, J. M. Jeon, M. Kim, S. R. Jeon, K. H. Park, and G. C. Yi, *Structural and optical characteristics of GaN/ZnO coaxial nanotube heterostructure arrays for light-emitting device applications*, *New J. Phys.*, **11**, 125021 (2009).
- [65] S. Wu, L. Wang, X. Yi, Z. Liu, J. Yan, G. Yuan, T. Wei, J. Wang, and J. Li, *Crystallographic orientation control and optical properties of GaN nanowires*, *RSC Adv.*, **8**, 2181-2187 (2018).
- [66] Q. Gao, H. Xiao, D. Cao, X. Yang, J. Liu, H. Mao, and J. Ma, *Fabrication and properties of self-standing GaN-based film with a strong phase-separated InGaN/GaN layer in neutral electrolyte*, *J. Alloys and Compounds*, **722**, 767 - 771 (2017).
- [67] JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2019, Vol 166 (5), p. H3159-H3166 “Towards Uniform Electrochemical Porosification of Bulk HVPE-Grown GaN” Monaco, Ed; Moise, C.;

Mihai, G.; Ursaki, V. V.; Leistner, K; Tiginyanu, I. M.; Enachescu, M.; Nielsch, K. DOI: 10.1149/2.0251905jes

TEHNICI EXPERIMENTALE ÎNSUȘITE ȘI UTILIZATE DE DOCTORAND ÎN PERIOADA STAGIULUI

Doctorandul a dobândit experiența necesară în a utiliza singur, a prelucra și interpreta datele pentru următoarele tehnici experimentale:

1. SEM+EDX+EBL+ sistem de nanomanipulatoare;
2. TEM+SEM+ZC+EDX;
3. SEM+FIB+EDX;
4. PLD - depuneri și mentenanță tehnică a instalației;
5. CNT - sinteză nanomateriale carbonice și mentenanță tehnică a reactorului;
6. CRYO - măsurători electrice, optice și magnetice, de la 1.6 K la 700 K;
7. UV-VIS;
8. MS - spectrometrie de masă;
9. Elipsometrie;
10. Depuneri de straturi subțiri MANTIS (evaporare termică, evaporare cu fascicul de electroni, sputtering DC și RF);
11. TGA;
12. Laser cu Excimer KrF - operare și mentenanță;
13. Spin coater;
14. Prelucrări mecanice la strung și freză.

LISTA DE LUCRĂRI PUBLICATE DE AUTOR

LISTĂ DE LUCRĂRI ISI:

În timpul doctoratului:

- 1) C. C. Moise, A. Pantazi, G.V. Mihai, A. Jderu, M. Bercu, A.A. Messina, M. Enăchescu, Surface Topography of Si/TiO₂ Stacked Layers on Silicon Substrate Deposited by KrF Excimer Laser Ablation, Coatings 11, (2021), 1350. <https://doi.org/10.3390/coatings11111350>
- 2) C. C. Moise, L.B. Enache, V. Anăstăsoaie, O. A. Lazăr, G. V. Mihai, M. Bercu, M. Enăchescu, On the growth of copper oxide nanowires by thermal oxidation near the threshold temperature at atmospheric pressure, Journal of Alloys and Compounds, 886, (2021), 161130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161130>.
- 3) C. Moise, L. Rachmani, G. Mihai, O. Lazar, M. Enăchescu, N. Naveh, Pulsed Laser Deposition of SWCNTs on Carbon Fibres: Effect of Deposition Temperature, Polymers, 13, (2021), 7, 1138. <https://doi.org/10.3390/polym13071138>
- 4) Ed. Monaico, C. Moise, G. Mihai, V. V. Ursaki, K. Leistner, I. M. Tiginyanu, M. Enachescu, K. Nielsch, Towards Uniform Electrochemical Porosification of Bulk HVPE-Grown GaN, Journal of the Electrochemical Society, 166, (2019), 5, p. H3159-H3166. DOI: 10.1149/2.0251905jes
- 5) O.A. Lazar, C. C. Moise, A.S. Nikolov, L-B Enache, G.V. Mihai, M. Enachescu, The Water-Based Synthesis of Platinum Nanoparticles Using KrF Excimer Laser Ablation, Nanomaterials, 12, (2022), 3, 348 <https://doi.org/10.3390/nano12030348>
- 6) J. Sun A., Klechikov, C. Moise, M. Prodana, M. Enachescu, A. V. Talyzin "A Molecular Pillar Approach To Grow Vertical Covalent Organic Framework Nanosheets on Graphene: Hybrid Materials for Energy Storage." ANGEWANDTE CHEMIE-International Edition, 57, (2017), 4, p:1034-1038. DOI: 10.1002/anie.201710502
- 7) A. Marinoiu, I. Gatto, M. Raceanu, M. Varlam , C. Moise, A. Pantazi, C. Jianu, I. Stefanescu, M. Enachescu, Low cost iodine doped graphene for fuel cellelectrodes, International

- Journal of Hydrogen Energy, 42, (2017), 43, p. 26877-26888. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.07.036
- 8) J. Al-Zanganawee, M. AL-Timimi, A. Pantazi, O. Brîncoveanu, C. Moise, R. Mesterca, D. Balan, S. Iftimie, M. Enachescu, Morphological and optical properties of functionalized SWCNTs:P3OT nanocomposite thin films, prepared by spincoating, Journal of Ovonic Research, 12, (2016), 4, p. 201- 207.
 - 9) J. Al-Zanganawee, T. Mubarak, A. Katona, C. Moise, D. Balan, D. Dorobantu, D. Bojin, M. Enachescu, Raman spectroscopy and morphology characterizations of SWCNTs synthesized by KrF excimer laser ablation under neon gas atmosphere, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 11, (2016), 2, p. 525-536.
 - 10) J. Al-Zanganawee, A. Katona, C. Moise, D. Bojin, M. Enachescu, Krypton gas for high quality single wall carbon nanotubes synthesis by KrF excimer laser ablation, Journal of Nanomaterials (2015), Art Number 909072. DOI: 10.1155/2015/909072.
 - 11) J. Al-Zanganawee, C. Moise, A. Katona, D. Bojin, M. Enachescu, Characterization of single wall carbon nanotubes synthesized by KrF excimer laser ablation in nitrogen atmosphere, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 10, (2015), 4, p. 1119-1127.
 - 12) O. V. Iaseniuc, M. S. Iovu, A. pantazi, O. A. Iazar, C. C. Moise, M. enachescu, Assessing the structural properties of GexAsxSe1-2x chalcogenide systems through cross-correlated STEM, XRD and micro-Raman studies, Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 15, (2021), 9-10, pp.498-503.
 - 13) S. P. Rosoiu, S. Costovici, C. Moise, A. Petica, L. Anicai, T. Visan, Marius Enachescu, Electrodeposition of ternary Sn-Cu-Ni alloys as lead-free solders using deep eutectic solvents, Electrochimica Acta, 398, (2021), 139339. doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139339
 - 14) L. Anicai, A. Petica, S. Costovici, C. Moise, O. Brincoveanu, T. Visan, Electrodeposition of Sn-In Alloys Involving Deep Eutectic Solvents, Coatings, 9, (2019),12, 800. <https://doi.org/10.3390/coatings9120800>

- 15) S. Inaba, R. Arai, G. Mihai, O. Lazar, C. Moise, M. Enachescu, Y. Takeoka, V. Vohra, Eco-Friendly Push-Coated Polymer Solar Cells with No Active Material Wastes Yield Power Conversion Efficiencies over 5.5%, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol 11, (2019), 11, p. 10785-10793. DOI: 10.1021/acsami.8b22337
- 16) O.Brincoveanu, A. Ioanid, R. Mesterca, A.Pantazi, C. Moise, M. Enachescu, S.Iftimie, S. Antohe, "Glucose detection using BSA: PEDOT-PSS as bioactive solute and solid bioactive layer deposited by spin coating" Romanian Reports in Physics, 71, (2019), 2, art. No. 603.
- 17) A. Carac, R. Boscencu, R.M. Dinica, J. F. Guerreiro, F. Silva, F. Marques, M. P. Cabral Campello, C. Moise, O. Brincoveanu, M. Enachescu, G. Carac, A. Tabacaru, Synthesis, characterization and antitumor activity of two new dipyrindinium ylide based lanthanide(III) complexes, Inorganica Chimica Acta, Vol 480, (2018), p. 83-90. DOI: 10.1016/j.ica.2018.05.003

BOOK CHAPTER ISI

- 18) C. Moise, and M. Enachescu, "High-Quality Carbon Nanomaterials Synthesized by Excimer Laser Ablation", in Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification. London, United Kingdom: IntechOpen, 2016 [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/chapters/52517> doi: 10.5772/65309

NON ISI - În timpul Stagiului

- 19) C. Moise, M. Enăchescu, Nanomateriale din carbon de calitate superioară sintetizate prin ablație cu excimer laser, Buletinul Societatii de Chimie Nr. XXIV 2/2016 p 15-39.
- 20) C. Moise, A. Pantazi, M. Enăchescu, CSSNT, un jucător cheie în rezolvarea "puzzle-urilor" din nanotehnologie, Buletinul Societății de Chimie din România Nr. XXVII, 1/2020 p 38-43.

OLD ISI PAPER OVERVIEW:

- 21) R. Ionescu, A. Vancu, C. Moise, A. Tomescu, Role of water vapours in the interaction of SnO₂ gas sensors with CO and CH₄, Sensors and Actuators B, 61, 1999, 39-42. DOI: 10.1016/S09254005(99)00277-4
 - 22) R. Ionescu, C. Moise, A. Vancu, Are modulations of the Schottky surface barrier the only explanation for the gas sensing effects in sintered SnO₂?, Appl. Surf. Sci., 84, (1995), p. 291 – 297. DOI: 10.1016/0169-4332(94)00544-3
 - 23) T. Yamanaka, Y. Ohno, A. Lesar, T. Matsushima, C. Moise, Studies on reaction site of carbon monoxide oxidation on platinum (113) by angle resolved thermal desorption, Surface Science, 357/358, (1996), 759-763. DOI: 10.1016/0039-6028(96)00259-2
 - 24) T. Yamanaka, C. Moise and T. Matsushima, Reaction site switching in carbon monoxide oxidation on platinum (113); A spatial distribution study of desorbing products, Journal of Chemical Physics, 107, (1997), 8138-8146. DOI: 10.1063/1.475077
 - 25) T. Yamanaka, Y. Inoue, M. Sano, C. Moise, T. Matsushima, Reaction sites of photo-induced carbon monoxide oxidation on stepped platinum (113) surface, Appl. Surf. Sci., 121/122, (1997), 601 – 604. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00376-0
 - 26) H. Akiyama, C. Moise, T. Yamanaka, K. Jacobi, and T. Matsushima, Selective desactivation of reaction site for carbon monoxide oxidation on stepped platinum (113) surface, Chem. Phys. Lett., 272, (1997), 219-224. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)88012-8.
-
-

OLD NON-ISI PUBLICATIONS:

- 27) T. Matsushima, C. Moise, T. Yamanaka “Identification of reaction sites for carbon monoxide oxidation on platinum metals”, Trends in Chemical Physics (India) 4 (1996) 1-11 – **review paper**

- 28) T. Yamanaka, C. Moise, and T. Matsushima, Switching of reaction sites in catalytic oxidation of carbon monoxide on Pt(113), Catalysis (Japanese), 37 (1995) 438-441
- 29) C. Moise, R. Ionescu, A. Vancu, A. Tomescu, Influence of oxygen partial pressure on the kinetics of some physical parameters at transitions between dried and wet atmospheres in SnO₂ gas sensors, Electron Technology, 33, (1999) ½, pp. (Poland)

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA NANOMATERIALELOR SEMICONDUCTOARE
ȘI A FILMELOR SUBȚIRI**

TABEL CENTRALIZATOR IF, AIS SI SRI LUCRARI PUBLICATE

Nr Lista	IMPACT FACTOR (IF)	1-st AUTHOR	ARTICLE INFLUENCE SCORE (AIS)	RELATIVE INFLUNCE SCORE (SRI)
1	2.881	X	0.376	0.999
2	5.316	X	0.719	1.471
3	4.329	X	0.599	0.925
4	3.721	X	0.715	1.899
5	5.076		0.759	1.687
6	12.257		3.241	8.736
7	4.43		0.57	1.206
8	0.698		0.109	0.259
9	0.836		0.15	0.34
10	1.758		0.411	0.917
11	0.756		0.139	0.309
12	0.441		0.062	0.148
13	6.901		0.944	1.616
14	2.436		0.376	0.999
15	8.758		1.686	3.641
16	2.147		0.269	0.614
17	2.3		0.272	0.84
18	UN CAPITOL DE CARTE	X		
TOTAL	65.041	5	11.397	26.606
	IMPACT FACTOR (IF)	1-st AUTHOR	ARTICLE INFLUENCE SCORE (AIS)	RELATIVE INFLUNCE SCORE (SRI)

CONFERINȚE INTERNAȚIONALE SELECȚIE PREZENTĂRI ORALE

1. C. Moise, O. Brincoveanu, A. Katona, D. Dorobantu, D. Bojin, M. Enachescu "The study of p -Si/Al₂O₃/ n -Si (100) sandwiches structures deposited by KrF excimer laser ablation" 40th ARA Congress 2016, Montreal, Canada.
2. C. Moise, D. Dorobantu, A. Pruna, M. Enachescu "Carbon nanomaterials for law enforcement clothing" Greener and Safer Energetic and Ballistic Systems - GSEBS 2016, București, România.
3. C. Moise, A. Jderu, A. Pantazi, R. Mesterca, D. Dorobantu, M. Enachescu „Innovative reactor for laser ablation synthesis of carbon nanomaterials” European Advanced Materials Congress, EAMC-2018, Stockholm, Sweden.
4. C. Moise, A. Jderu, A. Pantazi, R. Mesterca, D. Dorobantu, M. Enachescu "Three Carbon Nanomaterials Synthesized by KrF Laser Ablation in an Innovative Reactor" International conference CHIMIA 2018, NOMARES, Constanța, România.
5. G. Mihai, C. Moise, A. Pantazi, A. Jderu, O. Tutunaru, R. Meșterca, O. Lazăr, A. Pumnea, D. Dorobanțu, M. Enăchescu "Optimization of PMMA processing as a prerequisite for nanodevice building using Electron Beam Lithography" International conference CHIMIA 2018, NOMARES, Constanța, România
6. L. Anicai, S. Costovici, S. Rosoiu, C. Moise, T. Visan " Electrodeposition of Sn Based Ternary Alloys Using Deep Eutectic Solvents" 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE 2019, Mamaia, România.
7. S. Rosoiu, S. Costovici, C. Moise, L. Anicai, T. Visan, M. Enachescu "Electrodeposition of ternary Sn-Cu-Ni alloys as lead-free solders using Deep Eutectic Solvents", Eurocorr 2020, Brussels, Belgia.
8. G. Mihai, C. Moise, O. Lazar, V. Anastasoiaie, L. B. Enache, S. Rosoiu, M. Vardaki, A. Pantazi, M. Enachescu "GaN Nanostructuring" NOMARES 2020.
9. L. Anicai, A. Petica, A-C. Manea, C. Moise, T. Visan, "Environmentally-Friendly Cerium-Based Conversion

Coatings Obtained by Cathodic Electrodeposition in Deep Eutectic Solvents Formulations for Corrosion Protection of AA7075 Aluminium Alloys” 72nd Annual ISE Meeting Jeju, Korea 29 August – 3 Septembrie 2021.

10. L. Anicai, A. Petica, S. Costovici, A. Cojocaru, C. Moise, S. Rosoiu, T. Visan, “*Cathodic electrodeposition of cerium-based conversion coatings using deep eutectic solvents formulations for corrosion protection of AA7075 aluminium alloys*, **keynote** la The 8thRegional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, RSE-SEE 8 Graz, Austria ,11-15 Iulie 2022.



INVERTED PLANAR PEROVSKITE SOLAR CELLS USING COORDINATION FULLERENE POLYMERS AS ACCEPTOR LAYER



K. Winkler, E. Gładzka, and M. Wysocka-Zolopa

Institute of Chemistry, University of Białystok, Poland



M. Enachescu, C. Moise, and A. Punnea

*Center for Surface Science and Nanotechnology
Polytechnic University of Bucharest, Romania*

