

**Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova**

**Universitatea Tehnică a Moldovei  
Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică  
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală**

**Admis la susținere  
Șef interimar departament MIB  
Conf.univ., dr. Serghei Railean**

\_\_\_\_\_ 2023

# **STUDIUL PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE AERO- NANO-MATERIALELOR PE BAZA OXIDULUI DE TITAN**

**Teză de master**

**Masterand:** \_\_\_\_\_ **Busuioc Simon,  
grupa MN-211M**

**Conducător:** \_\_\_\_\_ **Tighineanu Ion  
Acad., prof.univ., dr.hab.**

**Consultant:** \_\_\_\_\_ **Victor Zalamai,  
conf. univ., dr.**

**Consultant:** \_\_\_\_\_ **Vlad Ciobanu,**

**Chișinău – 2023**

## REZUMAT

La teza de master cu tema “**Studiul proprietăților optice ale aero-nano-materialelor pe baza oxidului de titan**”

**Teza cuprinde:** introducerea, trei capitole, 2 tabele, 44 figuri, 56 surse bibliografice.

**Cuvinte-cheie:**  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , luminescență, aero, tratare termică, corodare.

**Domeniul de cercetare:** constituie aspectele teoretice și practice de sintetizare a materialului și analiza proprietăților optice.

**Scopul lucrării:** studiul proprietăților optice a aero- $\text{TiO}_2$  în diferite faze cristalografice și aero- $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , analizarea și interpretarea în baza rezultatelor experimentale.

**Metodologia cercetării științifice:** analize XRD, SEM, EDX, Raman. Corodare selectivă, tratare termică, ALD.

**Noutatea și originalitatea:**  $\text{ZnO}$  și  $\text{TiO}_2$  sunt materiale cu proprietăți optice excelente și se află sub studiu continuu; micro și nano structurile din tetrapozi sintetizați din astfel de materialele este o tehnologie noua cu proprietăți slab cunoscute.

**Semnificația teoretică** Rezultatele analizelor asupra  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  ar putea fi folosite în viitor pentru dezvoltare altor domenii ingineresti, precum optica și senzori.

**Valoarea aplicativă a lucrării** aero-materialele au de regulă suprafață mare din cauza structurii lor, ceea ce oferă avantaj în aplicații de fotocataliză și senzori de gaz. De asemenea prezintă oportunități de dopare cu elemente pământuri rare pentru îmbunătățirea proprietăților optice.

## ANNOTATION

to the Master thesis of the student **Busuioc Simon**

title “**Optical properties of titanium oxide based aero-nano-materials**”

**The thesis includes** introduction, 2 tables, 3 chapters, 44 figures, 56 sources

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , luminescence, aero, annealing, wet etching.

**The purpose of this work:** research of theoretical and practical aspects of synthesizing the material and analyzing the optical properties.

**General objectives:** study of the optical properties of aero- $\text{TiO}_2$  in different crystallographic phases and aero- $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , analyzing and interpreting the experimental results.

**Scientific research methodology:** XRD, SEM, EDX, Raman analysis. Selective etching, annealing, ALD.

**The scientific originality:**  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$  are materials with excellent optical properties and are under continuous study; the technology for micro and nano tetrapod structures synthesized from such materials is poorly known, as well as the optical properties.

**Theoretical significance** new data regarding the photoluminescence of aero- $\text{TiO}_2$  and aero- $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  based on its technological process.

**The applicative value** aero-materials have a large surface area due to its structure which is an advantage for photocatalysis and gas sensor applications. Doping with rare-earth elements to improve its optical properties is also possible.

# CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b> .....	8
<b>1. IMPORTANȚA INDUSTRIILĂ A <math>TiO_2</math> și <math>Zn_2TiO_4</math></b>	
1.1 Caracterizarea $TiO_2$ .....	9
1.2 Caracterizarea $ZnO-TiO_2$ .....	20
<b>2. METODEDE ȘI MATERIALE UTILIZATE PENTRU ELABORAREA TEZEI</b> .....	41
2.1 Depunere de straturi atomare (ALD) .....	41
2.2 Corodarea stratului de Zn de sacrificiu.....	42
2.3. Tratamentul termic.....	42
2.4 Spectroscopia fotoluminescenței.....	44
2.5 Microscopia cu scanare electronică cu baleiaj.....	45
2.6 Spectroscopia de dispersie a energiei cu raze X.....	46
2.7 Difracția razelor X.....	47
2.8 Spectroscopia Raman.....	49
<b>3. ELABORAREA ȘI STUDIUL AERO-MATERIALELOR AERO <math>TiO_2</math> ȘI <math>Zn_2TiO_4</math></b> .....	50
3.1 Obținerea stratului sacrificial de ZnO.....	50
3.2 Creșterea ALD a oxidului de titan.....	50
3.3 Corodarea umedă.....	50
3.4 Studierea morfologic.....	50
3.5 Fotoluminescența.....	50
3.6 Caracterizarea aero- $TiO_2$ .....	51
3.7 Caracterizarea aero- $Zn_2TiO_4$ .....	54
<b>CONCLUZII</b> .....	60
<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	61

## INTRODUCERE

$\text{TiO}_2$  și  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  sunt la moment cele mai importante materiale pentru fotocataliză și pigmentare; este de asemenea utilizat pe larg la fabricarea elementelor optice a echipamentelor de studiu optic. Această importanță se datorează benzii largi interzise de 3-3.2 eV pentru  $\text{TiO}_2$  și 3.1-3.7 eV pentru  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . La moment proprietățile optice a acestor materiale sub forma de filme subțiri, nano-fire, nano-tuburi este bine cunoscută, ceea ce nu se poate spune despre structurile aero care s-a dovedit a manifesta proprietăți unice pentru alte materiale. Lipsa de literatură raportată asupra aero- $\text{TiO}_2$  și aero- $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  a motivat crearea acestei teze.

$\text{TiO}_2$  este un compus anorganic, insolubil în apă. Are o culoare specifică albă în formă pulverizată. Culoarea structurii cristaline anatază variază de la alb spre un albastru deschis, iar pentru rutilă este roșu închis. Albețea și opacitatea pigmentilor  $\text{TiO}_2$  au motivat utilizarea lor în vopsele și coloranți pentru industria alimentară. Nu este considerat un material toxic pentru ingestie, dar poate avea efect cancerigen dacă particulele ultra-fine sunt inhalate. Mai este utilizat pe larg pentru creme de protecție solară.

$\text{TiO}_2$  poate fi depus sub formă de filme subțiri pentru îmbunătățirea proprietăților optice a oglinzilor dielectrice; este utilizat ca degradant al poluanților și producția de energie regenerabilă. Poate fi depus sub formă de nano-fire, cu lungimi de la câțiva micrometri până la centimetri, pentru fabricarea foto-anozilor a celulelor solare sensibilizate la coloranților. Depunerea nano-tuburilor este utilizată la fabricarea foto-catozilor a celulelor solare sensibilizate la coloranți.

$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  este un compus anorganic, insolubil, de culoare albă. Este utilizat în calitate de pigmenti coloranți, fotocataliză, materiale pentru radioelectronica, senzori de gaz, catalizatori și adsorbanti pentru desulfurare.

Ambele materiale  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  sunt întrebuințate pe larg la procesele de fotocataliză din cauza benzi interzise largi care variază de la 3 eV până la 3.7 eV, astfel fiind activată doar de excitarea luminii ultraviolete. Până în prezent se conduc cercetări asupra acestui material pentru optimizarea în acest scop. Este preferată o durată mai lungă de viață a recombinației electronilor. Cea mai răspândită metodă pentru sporirea activității de fotocataliză este doparea cu diferite elemente atât metalice cât și non-metalice. De exemplu, doparea cu metale precum Al, Cu, Mo sau W duce la îngustarea benzii interzise și respectiv la mărirea activitatea de fotocataliză cu iradiere din spectrul vizibil de lumină.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] WANG, Rong; HASHIMOTO, Kazuhito; FUJISHIMA, Akira; CHIKUNI, Makota; KOJIMA, Eiichi; KITAMURA, Atsushi; SHIMOHIGOSHI, Mitsuhide; WATANABE, Toshiya. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*. July 1997, 388 (6641), pp. 431–432. doi:10.1038/41233. S2CID 4417645.
- [2] Titanium Dioxide Powder (Anatase Grade). [citat 22.12.2022], Disponibil: <https://www.reade.com/products/titanium-dioxide-powder-anatase-grade>
- [3] Anataz nergu. [citat 22.12.2022]. Disponibil: <https://www.crystalclassics.co.uk/product/cc11105>
- [4] ALDERMAN, O. L. G., SKINNER, L. B., BENMORE, C. J., TAMALONIS, A., WEBER, J. K. R. . Structure of Molten Titanium Dioxide. *Physical Review B*. 90 . 2014. doi:10.1103/PhysRevB.90.094204
- [5] John HOWARD. *CURRENT INTELLIGENCE BULLETIN 63*. Occupational Exposure to Titanium Dioxide. DHHS (NIOSH) Publication No. 2011–160. DOI [2008]
- [6] Arkenstone – rutile. [citat 22.12.2022]. Disponibil: <https://www.irocks.com/>
- [7] IMRAN Ali, MOHD Suhailb, ZIED A. Alothmanc, ABDULRAHMAN Alwarthanc. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO<sub>2</sub> nanostructures. 2018, 8, 30125-30147. DOI: 10.1039/C8RA06517A
- [8] Liang CHU . Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Exposed {001} Facets for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Scientific Reports*. 5: 12143. doi:10.1038/srep12143.
- [9] M Hussein N ASSADI. The effects of copper doping on photocatalytic activity at (101) planes of anatase TiO<sub>2</sub>: A theoretical study. *Applied Surface Science*. 387: 682–689. doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.178.
- [10] HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles; C. SAND. Supported Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Water Decontamination Applications. *Advanced Engineering Materials*. 16 (2): 248–254. doi:10.1002/adem.201300259.
- [11] KURTOGLU M. E.; LONGENBACH T.; GOGOTSI Y. Preventing Sodium Poisoning of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films on Glass by Metal Doping. *International Journal of Applied Glass Science*. 2 (2): 108–116. doi:10.1111/j.2041-1294.2011.00040.x.
- [12] Discovery and applications of photocatalysis – Creating a comfortable future by making use of light energy. *Japan Nanonet Bulletin Issue 44*, 12 May 2005.
- [13] Carbon-doped titanium dioxide is an effective photocatalyst. *Advanced Ceramics Report*. 1 December 2003.

- [14] X. CHEN, L. LIU, P. Y. YU, S. S. MAO. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*, 2011; DOI: 10.1126/science.1200448
- [15] TIME's Best Inventions of 2008. [citat 22.12.2022]. Disponibil: [https://content.time.com/time/specials/packages/ 0,28757,1852747,00.html](https://content.time.com/time/specials/packages/0,28757,1852747,00.html)
- [16] WINKLER, Jochen. Titanium Dioxide. Hannover: Vincentz Network. pp. 115–116. ISBN 978-3-87870-148-4.
- [17] IMRAN Ali, MOHD Suhail, ZIED A. Alothman, ABDULRAHMAN Alwarthan. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO<sub>2</sub> nanostructures. *RSC Adv.*, 2018, 8, 30125-30147. DOI: 10.1039/C8RA06517A.
- [18] XIAOPING Wu. Applications of Titanium Dioxide Materials. April 21st, 2021. DOI: 10.5772/intechopen.99255
- [19] MRÁZEK J, SPANHEL L, GENEVIĚVE Chadeyron, MATĚJEC V. Evolution and Eu<sup>3+</sup> Doping of Sol-Gel Derived Ternary Zn<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. *Nanocrystals. Journal of Physical Chemistry* 2010. DOI:C 2010:2843-52
- [20] Shih C-F, Li W-M, Lin M-M, Hsiao C-Y, Hung K-T. Low-temperature sintered Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>:TiO<sub>2</sub> with near-zero temperature coefficient of resonant frequency at microwave frequency. *Journal of Alloys and Compounds* .2009; DOI:485:408-12.
- [21] Ye C, Pan SS, Teng XM, Fan HT, Li GH. Preparation and optical properties of nanocrystalline thin films in the ZnO–TiO<sub>2</sub> system. *Applied Physics A* 2008. Doi:90:375-8.
- [22] SLEPETYS S. Compound Formation and Crystal Structure the System ZnO–TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramics Society* .1961. DOI:44:493-8.
- [23] MILLARD RL, PETERSON RC, HUNTER BK. Study of the cubic to tetragonal transition in Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinels by 17O MAS NMR and Rietveld refinement of X-ray diffraction data. *American Mineralogist* 199. DOI:80:885-96.
- [24] ALIVOV, Ya. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.-J., & MORKOC. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. doi.org/10.1063/1.1992666.
- [25] JIA, J., YAMAMOTO, H., OKAJIMA, T., & SHIGESATO. On the crystal structural control of sputtered TiO<sub>2</sub> thin films. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 324.
- [26] LIAO, M., HSU, C., CHEN, D. Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(7), 2020.
- [27] AGRAWAL, M., GUPTA, S., PICH, A., ZAFEIROPOULOS, N. E., & STAMM, M. A facile approach to fabrication of ZnO 2 TiO<sub>2</sub> hollow spheres. *Chemistry of Materials*, 21 (21), 5343-5348.

- [28] SHAO, D., SUN, H., XIN, G., LIAN, J., & SAWYER, S. High quality ZnO-TiO<sub>2</sub> core-shell nanowires for efficient ultraviolet sensing. *Applied Surface Science*, 314, 872-876.
- [29] KATOCH, A., KIM, J., & KIM, S. S. TiO<sub>2</sub>/ZnO inner/outer double-layer hollow fibers for improved detection of reducing gases. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(23), 21494-21499.
- [30] WANG, Z., HU, T., HE, H., FU, Y., ZHANG, X., SUN, J., XING, L., LIU, B., ZHANG, Y., & XUE, X. Enhanced H<sub>2</sub> production of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanowires co-using solar and mechanical energy through piezo-photocatalytic effect. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(8), 10162-10172
- [31] FENG, H., WU, W., RAO, H., WAN, Q., LI, L., KUANG, D., & Su, C. Three-dimensional TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid array as a heterostructured anode for efficient quantum dot-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(9), 5199-5205.
- [32] ZHENG, Z., XIE, W., LIM, Z. S., YOU, L., & WANG, J. CdS sensitized 3D hierarchical TiO<sub>2</sub>/ZnO heterostructure for efficient solar energy conversion. *Scientific Reports*, 4(1), 5721
- [33] Construcția cuptorului pentru încălzirea directă. [citată 22.12.2022]. Disponibil: <https://labor-snol.ru/news/shema-ustrojstva-elektricheskikh-mufelnyh-pechej>
- [34] SOUZA SC, SANTOS IMG, SILVA MRS, CÁSSIA-SANTOS MR, SOLEDADE LEB, Souza AG. Influence of pH on iron doped Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2005;79:451-4.
- [35] DANCILA M, VOICU G, VASILE E. Influence of added graphite on ZnO sorbents for gas desulfurization. *Rev Chim* 2014;65:1521-4.
- [36] GARCÍA-RAMÍREZ E, MONDRAGÓN-CHAPARRO M, ZELAYA-ANGEL O. Band gap coupling in photocatalytic activity in ZnO-TiO<sub>2</sub> thin films. *Appl Phys A* .2012 . 108:291-297 2012;108:291- 7.
- [37] FENOLL J, GARRIDO I, HELLÍN P, FLORES P, VELA N, NAVARRO S. Photocatalytic oxidation of pirimicarb in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of zinc and titanium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 298 .2015 . 24-32 2015; 298:24-32.
- [38] JANG JS, BORSE PH, LEE JS, LIM KT, JUNG O-S, Jeong ED. Energy band structure and photocatalytic property of Fe-doped Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> material. *Bull Korean Chem Soc* 2009;30:3021-4
- [39] H.T. KIM JDB, and Y. Kim. Microstructure and microwave dielectric properties of modified zinc titanates. *Materials Research Bulletin*, 1998;33:963-73
- [40] OBRADOVIC N, LABUS N, SRECKOVIC T, STEVANOVIC S. Reaction sintering of the 2ZnO-TiO<sub>2</sub> system. *Science of* . 2007 ;39:127-32



- [41] LIU X. Molten salt synthesis of ZnTiO<sub>3</sub> powders with around 100 nm grain size crystalline morphology. *Materials Letters* .2012;80:69-71
- [42] Ku, C.-S.; Lee, H.-Y.; Huang, J.-M.; Lin, C.-M. Epitaxial growth of ZnO films at extremely low temperature by atomic layer deposition with interrupted flow. *Mater. Chem. Phys.* 2010, 120, 236–239
- [43] YANG, J.; BAHRAMI, A.; DING, X.; LEHMANN, S.; KRUSE, N.; He, S.; WANG, B.; Hantusch, M.; Nielsch, K. Characteristics of ALD-ZnO Thin Film Transistor Using H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as Oxygen Sources. *Adv. Mater. Int.* 2022, 9, 2101953.
- [44] HE, S.; BAHRAMI, A.; ZHANG, X.; MARTINEZ, I.G.; LEHMANN, S.; NIELSH, K. Effect of Powder ALD Interface Modification on the Thermoelectric Performance of Bismuth. *Adv. Mater. Technol.* 2022, 7, 2100953.
- [45] JINZHONG Zhang, XIANGUI Chen, YUDE Shen, YAWEI Li, ZHIGAO Hu\* and Junhao Chu. Synthesis, surface morphology, and photoluminescence properties of anatase iron-doped titanium dioxide nano-crystalline films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 13096–13105. DOI: 10.1039/c0cp02924f
- [46] Deborah Katia PALLOTTI, Luca Passoni, PASQUALINO Maddalena, Fabio DI FONZO, and Stefano LETTIERI. Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00321
- [47] Vladimir CIOBANU ,Veaceslav V. URSAKI,Sebastian LEHMANN ,Tudor BRANISTE ,Simion RAEVSCHI, Victor V. ZALAMAI, Eduard V. MONAICO,Pascal COLPO ,Kornelius NIELSCH, M. TIGINYANU. Aero-TiO<sub>2</sub> Prepared on the Basis of Networks of ZnO Tetrapods. doi.org/10.3390/cryst12121753
- [48] Arin, J.; THONGTEM, S.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. Characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> and zinc titanate nanoparticles synthesized by hydrothermal process. *Res. Chem. Intermed.* 2017, 43, 3183–3195
- [49] OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase TiO<sub>2</sub>. *J. Raman Spectrosc.* 1978, 7, 321–324
- [50] FRANK, O.; ZUKALOVA, M.; LASKOVA, B.; KURTI, J.; KOLTAL, J.; KAVAN, L. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 14567–14572
- [51] Li, L.; Gao, S.; Cui, T.; Li, B.; Zhou, Q.; Yuan, H.; Xu, D. Temperature-dependent optical phonon behaviour of a spinel Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> single crystal grown by the optical floating zone method in argon atmosphere. *RSC Adv.* **2017**, 7, 35477
- [52] J.C. RONFARD-HARET. Electric and luminescent properties of ZnO-based ceramics containing small amounts of Er and Mn oxide. *J. Luminesc.* 2003;104:1–12. doi:10.1016/S0022-2313(02)00574-4.

[53] TOYOZAWA, Y. Phonon Structures in the Spectra of Solids. *J. Lumin.* 1970, 1–2, 732–746.

- [54] Candy C. MERCADO, ZACHARY Seeley, Amit BANDYOPADHYAY, Susmita BOSE, Jeanne L. MCHALE *Photoluminescence of Dense Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films: Effect of Doping and Thickness in Relation to Gas Sensing*, ACS Applied Materials & Interfaces 2011, 3, 2281-2288
- [55] Fritz J. KNORR, Candy C. MERCADO and Jeanne L. MCHALE, J. *Trap State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed Phase TiO<sub>2</sub>: Influence of contacting solvent and interphasial electron transfer*,” Phys. Chem.C 2008, 112, 12786-12794
- [56] Jiang, J. et al.,” Riley E. Rex, Fritz J. Knorr and Jeanne L. McHale, J *Comment on ‘Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO<sub>2</sub>: a Positron Annihilation Study*,’ . Phys. Chem. C 2013, 117, 7949-7951