



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII,  
FAMILIEI ȘI PROTECȚIEI  
SOCIALE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU  
2007-2013



Instrumente Structurale  
2007 - 2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI

OIPOS DRU



GALATIENSIS

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de Inginerie**



***STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND  
OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA  
NANOFIRELOR DE Co ȘI Co-Cu***

-- Rezumatul tezei de doctorat--

**Doctorand**

***Fiz. Mihaela-Daniela GAVRIL (DONOSE)***

**Conducător științific,**

**Prof. dr. fiz. Constantin GHEORGHIȘ**

**Seria I4 Nr.7**

**GALAȚI**

**2013**



C7960/15.10.2013

Către \_\_\_\_\_

Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de **01.11.2013** ora **12.00**, în sala **B 26 a Universității „Dunărea de Jos” din Galați**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **„STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOFIRELOR DE Co și Co - Cu”**, elaborată de doamna/domnul **GAVRIL MIHAELA-DANIELA (DONOSE)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Inginerie industrială**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| <b>1. Președinte</b>             | <b>Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați  |
| <b>2. Conducător de doctorat</b> | <b>Prof.univ.dr. Constantin GHEORGHIȘ</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați   |
| <b>3. Referent oficial</b>       | <b>Prof.emerit dr. Dana DOROHOI</b><br>Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași  |
| <b>4. Referent oficial</b>       | <b>Cercet.șt.gr.II dr.ing. Firuța BORZA</b><br>Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru<br>Fizică Tehnică - IFT Iași |
| <b>5. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Viorel PĂUNOIU</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați   |

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

Rec

Prof. univ. dr. ing. **Iulian Gabriel BIRSYAN**



## MULȚUMIRI

Doctoranda mulțumește conducătorului de doctorat, domnului Prof. dr. fiz. Constantin Gheorghieș pentru îndrumarea înțeleaptă pe care a oferit-o de-a lungul celor trei ani, în coordonarea activității științifice desfășurate.

Autoarea mulțumește pentru sfaturile, informațiile tehnice prețioase și încrederea acordată pe tot parcursul stagiului de cercetare științifică, domnului profesor Dr. Schmidt Udo din cadrul Universității Tehnice din Ilmenau, Germania. Rezultatele colaborării au adus informații prețioase la completarea și finalizarea tezei.

Recunoștința este exprimată, deasemenea, față de domnul Prof. Dr. Andreas Bund și doamnei Adriana Ispas (Universitatea Tehnica din Ilmenau, Germania) pentru susținerea, încrederea, profesionalismul acordat, precum și punerea la dispoziție a numeroase echipamente experimentale, din dotarea laboratoarelor, necesare desfășurării activității de cercetare științifică.

Doctoranda s-a bucurat de oportunitatea colaborării cu domnul Prof. Fiz. Horia Chiriac din cadrul Institutului National de Cercetare - Dezvoltare pentru Fizică Tehnică IFT Iași, în vederea realizării măsurărilor magnetice.

Doctoranda își exprimă mulțumirea față de doamna dr. Iuliana Stoica de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, pentru ajutorul acordat la obținerea imaginilor AFM, pentru bunăvoința, optimismul, profesionalismul de care a dat dovadă.

Mulțumirile mai sunt aduse și domnului Thomas Kups și Diane Rossberg de la Universitatea Tehnică din Ilmenau, pentru imaginile TEM și FIB, fără de care această teză nu ar fi fost completă.

Autoarea mulțumește în mod deosebit, pentru tratamentul termic al probelor, doamnei Prof. dr. chim. Viorica Mușat de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

Doctoranda mulțumește domnului profesor Nicolae Țigău de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați pentru sprijinul acordat în realizarea măsurărilor optice.

Autoarea aduce sincere mulțumiri și kolegei dr. fiz. Alina-Mihaela Cantaragiu pentru sprijinul acordat în realizarea analizelor SEM ale probelor.

Doctoranda mulțumește doamnei profesor Borza Firuța din cadrul Institutului National de Cercetare - Dezvoltare pentru Fizică Tehnică IFT Iași pentru sprijinul moral și sfaturile tehnice competente în realizarea studiului proprietăților magnetice ducând la îndeplinirea obiectivelor propuse și permițând finalizarea tezei de doctorat.

Mulțumiri Universității "Dunărea de Jos" din Galați pentru sprijinul financiar acordat prin intermediul **Proiectului POSDRU/107/1.5/S/76822 Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale - TOP ACADEMIC.**

În final, autoarea mulțumește soțului - Sorin Donose pentru înțelegere, sprijin moral, necesare finalizării acestei activități.

## CUPRINS TEZĂ

Introducere .....	9
Lista simbolurilor și abrevierilor .....	15
Lista Figurilor.....	18
Lista Tabelelor.....	22
Valorificare conținut teză .....	23

### **CAPITOLUL 1 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOFIRELOR DE Co ȘI Co-Cu**

1.1 Evoluția nanotehnologiei .....	25
1.1.1 Nanotehnologia și nanoștiința.....	25
1.1.2 Definiția și clasificarea nanomaterialelor.....	26
1.2 Aspecte generale privind nanofirele.....	27
1.2.1 Definiția nanofirelor.....	27
1.2.2 Clasificarea nanofirelor.....	27
1.2.3 Aplicații ale nanofirelor de Co și Co-Cu .....	28
1.3 Metode de sinteză ale nanofirelor.....	30
1.3.1 Tipuri de membrane utilizate în obținerea nanofirelor .....	31
1.3.2 Procedeele de obținere al membranei de alumina.....	32
1.3.3 Procesul de electrodepunere al nanofirelor.....	34
1.3.4 Electrodepunerea în puls și puls invers .....	36
1.4 Metode de caracterizare a nanofirelor .....	38
1.4.1 Caracterizarea structurală și morfologică a nanofirelor .....	39
1.4.2 Caracterizarea optică a nanofirelor.....	44
1.4.3 Caracterizarea magnetică a nanofirelor .....	45
1.5 Concluzii.....	47

### **CAPITOLUL 2 REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANEI DE ALUMINĂ**

2.1 Rolul membranei de alumina în obținerea nanofirelor de Co și Co-Cu .....	49
2.2 Obținerea electrochimică a membranei de alumina.....	50
2.3 Caracterizarea morfologică și structurală a membranei de alumina.....	55
2.3.1 Caracterizarea morfologică a membranei de alumina.....	55
2.3.2 Analiza structurii fine a membranei de alumina după tratamentul termic.....	64
2.4 Caracterizarea optică a membranei de alumina.....	65
2.5 Concluzii.....	68



**CAPITOLUL 3**  
**REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI**  
**CARACTERIZAREA NANOFIRELOR DE Co**

3.1 Caracterizarea electrochimică a electroliților de depunere.....	70
3.2 Electrodepunerea nanofirelor de Co .....	73
3.3. Caracterizarea morfologică și structurală a nanofirelor de Co.....	76
3.3.1 Caracterizarea morfologică a nanofirelor de Co.....	76
3.3.2 Analiza chimică elementară a nanofirelor de Co.....	79
3.3.3 Analiza structurii fine a nanofirelor de Co după tratamentul termic .....	81
3.4 Studiul proprietăților optice ale nanofirelor de Co .....	82
3.5 Studiul proprietăților magnetice ale nanofirelor de Co.....	85
3.6 Concluzii.....	89

**CAPITOLUL 4**  
**REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA**  
**NANOFIRELOR DIN ALIAJ DE Co-Cu**

4.1 Electrodepunerea nanofirelor din aliaj de Co-Cu. ....	90
4.2 Caracterizarea morfologică și structurală a nanofirelor din aliaj de Co-Cu .....	92
4.2.1 Caracterizarea morfologică a nanofirelor din aliaj de Co-Cu .....	93
4.2.2 Analiza chimică calitativă a nanofirelor din aliaj de Co-Cu .....	97
4.2.3 Analiza structurii fine a nanofirelor din aliaj de Co-Cu după tratamentul termic.....	100
4.3 Studiul proprietăților optice ale nanofirelor din aliaj de Co-Cu.....	102
4.4 Studiul proprietăților magnetice ale nanofirelor din aliaj de Co-Cu.....	103
4.5 Concluzii.....	105

**CAPITOLUL 5**  
**REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA**  
**NANOFIRELOR MULTISTRAT DE Co-Cu**

5.1 Electrodepunerea nanofirelor multistrat de Co-Cu .....	106
5.2. Caracterizarea morfologică și structurală a nanofirelor multistrat de Co-Cu.....	108
5.2.1 Caracterizare morfologică a nanofirelor multistrat de Co-Cu.....	108
5.2.2 Analiza chimică calitativă a nanofirelor multistrat de Co-Cu.....	110
5.2.3 Analiza structurii fine a nanofirelor multistrat de Co-Cu după tratamentul termic.....	116
5.3 Studiul proprietăților optice ale nanofirelor multistrat de Co-Cu.....	117
5.4. Studiul proprietăților magnetice ale nanofirelor multistrat de Co-Cu.....	119
5.5 Concluzii.....	125

CONCLUZII FINALE .....	127
DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE .....	128
BIBLIOGRAFIE .....	129
CURRICULUM VITAE .....	136

## INTRODUCERE

Pe parcursul anilor s-a asistat la o dezvoltare rapidă a telecomunicațiilor și a electronicelor, astfel că se cer noi modalități de stocare și transmitere a informației cât și noi materiale (nanomateriale) mai performante, care fac față cu succes acestei cereri. Majoritatea dispozitivelor din ziua de azi încă mai folosesc materiale magnetice subțiri. Acest lucru tinde să se schimbe deoarece se resimte o creștere în fabricarea nanomaterialelor care preiau ușor locul acestora.

Nanomaterialul este un material cu proprietăți deosebite datorate caracterului unidimensional al structurii sale. Un asemenea tip de material se obține, în general, printr-o nanotehnologie. Nanoștiința oferă tehnici noi ce permit fabricarea materialelor magnetice la scară nanometrică prin manipularea dimensiunii, formei sau conținutului.

Materialele nanostructurate sub forma nanofirelor au beneficiat de o atenție deosebită în ultimii zece ani, datorită aplicabilității lor în electronică, optică și fonică.

Nanofirele din Co și Co-Cu au o importanță majoră în fabricarea dispozitivelor magnetice de memorare a datelor cât și în construcția celulelor solare. Numărul mare de lucrări publicate în ultimii ani evidențiază importanța acestui domeniu.

Obținerea și caracterizarea nanofirelor de Co și Co-Cu constituie un domeniu de interes major în cercetările momentului. Conform literaturii de specialitate, în ultimii ani au fost publicate o serie de lucrări privind electrodepunerea nanofirelor de Co, Co-Cu aliaj și multistrat care au evidențiat faptul că odată cu reducerea diametrului nanofirelor, modificarea compoziției chimice și a structurii interne se obțin proprietăți optice și magnetice diferite.

Cercetătorii au stabilit existența dependenței configurației magnetice în funcție de structura internă, diametrul și lungimea nanofirelor metalice. Astfel că proprietățile morfologice, optice și magnetice ale nanofirelor metalice variază în funcție de parametri de depunere: potențialul sau densitatea curentului de depunere, pH-ul soluției electrolitice, cât și dimensiunea nanofirelor.

Printre metodele de obținere, electrodepunerea este tehnica cea mai des utilizată în fabricarea acestor nanostructuri metalice liniare, datorită avantajelor tehnologice cum ar fi: costul redus, posibilitatea unei depuneri pe suprafețe cu forme și dimensiuni variate, cât și controlul precis al condițiilor de preparare.

În cadrul acestei lucrări, s-a urmărit studierea nanofirelor de Co, Co-Cu aliaj și multistrat, datorită proprietăților feromagnetice ale Co și a utilizării acestora în diferite domenii de activitate.

Principalul scop al tezei este producerea de nanofire de Co și Co-Cu în membrană de alumina printr-o metodă de depunere relativ nouă și anume electrodepunerea în puls invers.

Elementul de noutate din această cercetare este reprezentat de modul de obținere al nanofirelor de Co și Co-Cu și anume, prin metoda electrodepunerii în puls invers. Până în prezent, această metodă a fost utilizată doar în obținerea depunerilor plane de materiale magnetice. Astfel, s-a dorit ca prin aceasta metodă să se obțină nanofire de Co, Co-Cu aliaj și multistrat cu proprietăți morfologice, structurale, magnetice și optice superioare nanofirelor obținute prin metodele clasice de electrodepunere.

Un alt obiectiv al tezei este studierea proprietăților structurale și morfologice ale nanofirelor de Co și Co-Cu, electrodepușe în puls invers, în funcție de parametri de depunere și temperatura tratamentului termic.

Se urmărește studierea proprietăților magnetice și optice ale nanofirelor de Co și Co-Cu în funcție de tratamentul termic aplicat nanofirelor.

Teza de doctorat este structurată pe 5 capitole și prezintă cercetările proprii privind obținerea și caracterizarea nanofirelor de Co și Co-Cu.

În **capitolul întâi** al tezei de doctorat sunt prezentate principalele aspecte generale privind nanofirele metalice, rezultate în urma consultării literaturii actuale de specialitate. De asemenea sunt definite și clasificate nanomaterialele, în special nanofirele. Sunt prezentate metodele de

obținere și tipurile de membrane utilizate în electrodepunerea nanofirelor metalice și în special a nanofirelor de Co și Co-Cu.

În **capitolul al doilea** al tezei de doctorat se prezintă o descriere detaliată a procesului de obținere și caracterizare a membranei de alumină utilizată în electrodepunerea nanofirelor de Co și Co-Cu. Pentru procesul electrochimic de anodizare în cele două soluții acide (acid sulfuric și acid oxalic) sunt prezentați parametrii de proces și influența acestora asupra diametrului porilor și a densității acestora pe suprafața membranei.

În **cel de-al treilea capitol** sunt expuse pe larg rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea nanofirelor de Co, electrodepunse galvanostatic în puls invers în membrana de alumină obținută în acid oxalic. Tot în acest capitol au fost stabilite valorile parametrilor de proces prin intermediul unor experimente de voltametrie ciclică. De asemenea este descris programul experimental, detaliind materialele utilizate (membrana de alumină – ca șablon și soluțiile electrolitice), procedeele și echipamentele necesare obținerii acestui tip de nanofire metalice. Acest tip de nanofire, cu un diametru mediu de 40 nm, a fost analizat printr-o varietate de metode de caracterizare morfologică și structurală: electronică cu baleiaj și cu transmisie, spectroscopie de radiații X de fluorescență, difracție de radiații X. Investigațiile SEM și TEM sunt cele care evidențiază caracterul nanostructurat al depunerilor. S-au obținut diferite probe de nanofire de Co variind valorile parametrilor de proces (pH și densitate de curent). Nanofirele de Co, astfel obținute, au fost supuse unui tratament termic la trei temperaturi diferite pentru a evidenția influența temperaturii tratamentului termic asupra proprietăților optice și magnetice ale nanofirelor de Co.

Rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea nanofirelor din aliaj de Co-Cu sunt prezentate și discutate în **capitolul al patrulea**. În cadrul programului experimental sunt sintetizate etapele de lucru, expunerea succintă a instalațiilor și dispozitivelor experimentale utilizate în obținerea prin electrodepunere în puls invers a nanofirelor din aliaj de Co-Cu. Sunt prezentate condițiile de obținere (pH-ul soluției, temperatura, durata pulsurilor de depunere, densitatea de curent) a nanofirelor din aliaj de Co-Cu, precum și metodele de analiză fizico-chimice utilizate în acest caz. Caracterizarea nanofirelor din aliaj de Co-Cu s-a realizat cu ajutorul tehnicilor SEM, FIB, TEM și AFM, utile în vederea unei descrieri morfologice complexe. Caracterul cristalin al nanofirelor din aliaj de Co-Cu după tratamentul termic este demonstrat de analiza XRD.

În **capitolul al cincilea** este descrisă obținerea și caracterizarea nanofirelor multistrat de Co-Cu. Acest tip de nanofire a fost obținut tot prin metoda galvanostatică în puls invers, din soluție acidă, în membrana de alumină cu diametrul porilor de 40 nm. Urmărind și respectând cu rigurozitate etapele prezentate în programul experimental ales, nanofirele multistrat de Co-Cu au fost caracterizate morfologic prin analize SEM, FIB, TEM și structural prin analize XRD și EDX. După tratamentul termic la care au fost supuse, acestora li s-au analizat proprietățile optice și magnetice. Se concluzionează că rezultatele experimentale obținute demonstrează versatilitatea procesului electrochimic de electrodepunere în puls invers.

Rolul esențial al acestei cercetări experimentale a fost de a prepara nanofire metalice din Co și Co-Cu, ale căror proprietăți optice și magnetice pot fi adaptate în construcția senzorilor magnetici, a CD-urilor, a benzilor audio-video etc.

În elaborarea tezei au fost necesare cunoștințe multi-disciplinare: chimie, electrochimie și știința materialelor dobândite pe parcursul celor trei ani de studiu în cadrul Facultății de Științe și Mediu, de la Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați. Finalizarea cercetării nu ar fi fost posibilă fără finanțarea din partea proiectului POSDRU și fără colaborarea cu Universitatea Tehnică din Ilmenau, Germania.

Rezultatele activităților de cercetare au fost evidențiate prin publicarea în reviste naționale și internaționale, cât și prezentări poster sau orale la conferințe naționale și internaționale, după cum se observă în lista de lucrări științifice atașate tezei de doctorat.

# CAPITOLUL 1

## STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOFIRELOR DE Co ȘI Co-Cu

La nivel mondial se resimte o creștere considerabilă a cererii de produse din domeniul electronicii cât și din cel al optoelectronicii. Dezvoltarea unor noi tehnologii a dus la obținerea de produse din ce în ce mai mici cu elemente componente miniaturizate [1,2].

Nanotehnologia și nanoștiința joacă un rol important în producerea dispozitivelor electronice care se cer a fi din ce în ce mai mici și mai performante [3-5].

Un rol important în obținerea acestor noi dispozitive îl au nanomaterialele, datorită proprietăților îmbunătățite prin dimensiuni nanometrice [6].

Un nanomaterial este considerat un material cu dimensiuni sub 100 nm ce poate fi obținut prin intermediul unei nanotehnologii [7].

O aplicabilitate mare o au nanomaterialele sub formă de nanofire deoarece sunt folosite în construcția dispozitivelor electronice, în construcția celulelor solare, în construcția biosenzorilor, construcția elementelor magnetice etc [16-19].

Conform literaturii de specialitate, cea mai utilizată metodă în obținerea nanofirelor este electrodepunerea în membrană [39-42].

Printre membranele cele mai des utilizate în sinteza nanofirelor, membrana de aluminiă ocupă un loc important. Acest tip de membrană este frecvent utilizată datorită costurilor reduse de obținere ale acesteia [44-48].

În fabricarea nanofirelor trebuie să se țină cont de o serie de factori care pot influența proprietățile acestora: metoda de obținere, condițiile de obținere cât și de materialele utilizate [69-82].

Metodele de analiză utilizate în caracterizarea nanofirelor se aleg în funcție de informațiile dorite, accesibilitatea la echipamentele de analiză din dotarea laboratorului și de gradul de afectare al analizei fizico-chimice.

Pentru a studia morfologia și compoziția chimică cantitativă a nanofirelor de Co și Co-Cu se pot utiliza mai multe tipuri de microscopie. Microscopia cu electroni se împarte în două mari categorii:

- de transmisie: Microscopul Electronic cu Transmisie (TEM) și Microscopul Electronic cu Transmisie de Înaltă Rezoluție (HRTEM).

- de investigare a suprafeței: Microscopul Electronic cu Scanare (SEM), Microscopul Electronic cu Scanare în Mediu (ESEM), Microscopul Electronic cu Reflexie (REM), Microscopul cu Electroni de Energie Joasă (LEEM) și Microscopul Electronic de Energie Joasă cu Polarizare a Spinului (SPLEEM) [95-109].

În studiul de față s-au utilizat următoarele tehnici de analiză: SEM, TEM și FIB, iar pentru caracterizarea conținutului chimic: XRD, EDX și XRF.

Astfel, având în vedere importanța și aplicabilitatea nanofirelor, în capitolele ce urmează este detaliată cercetarea cu privire la obținerea de nanofire de Co și Co-Cu printr-o metodă relativ nouă. De asemenea, este descrisă metoda electrodepunerii în puls invers și studiată influența parametrilor de depunere asupra proprietăților morfologice, optice și magnetice ale nanofirelor.

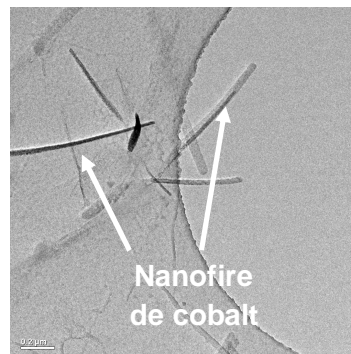


Figura 1.1 Imagine TEM a nanofirelor de cobalt

## CAPITOLUL 2 REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANEI DE ALUMINĂ

Principalul scop al acestei cercetări a fost acela de a produce nanofire de Co și Co-Cu prin electrodepunere în puls invers și de a le caracteriza din punct de vedere morfologic, structural, optic și magnetic.

Metoda abordată pentru electrodepunerea în puls invers a nanofirelor a fost metoda șablon [40] în care s-a utilizat membrana de aluminiă obținută printr-un singur proces de anodizare al substratului de aluminiu. Aceasta constă în umplerea unor membrane de aluminiă cu Co și Cu, prin diferite metode de electrodepunere.

Obținerea nanofirelor metalice implică mai mulți pași, însă doi dintre aceștia sunt esențiali: realizarea membranei și umplerea porilor.

Schema obținerii membranei de aluminiă este ilustrată în Figura 2.1, astfel, etapele anodizării aluminiului sunt mai ușor de urmărit [54].

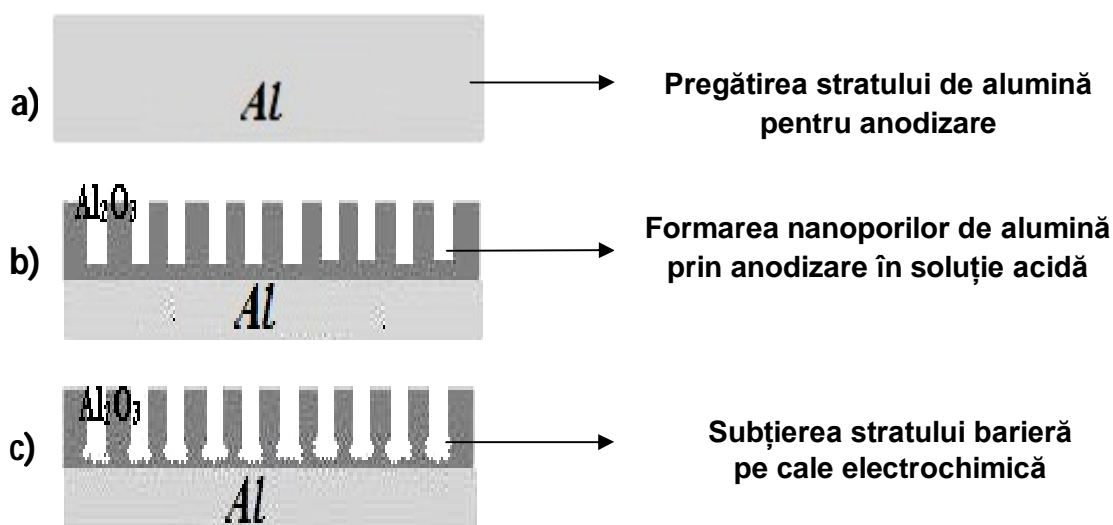


Figura. 2.1 Schema formării stratului de aluminiă obținut printr-o singură anodizare [54]

Procesul de anodizare s-a desfășurat în acid oxalic, la un potențial de anodizare de 40 V și acid sulfuric la un potențial de 15 V. A fost utilizat aluminiu de puritate 95% și 99% [114-116].

Pentru a identifica valoarea medie a diametrelor porilor membranelor de aluminiă cât și distanța dintre aceștia, s-a realizat o caracterizare morfologică utilizându-se microscopiile SEM și FIB. Au fost înregistrate imagini SEM pe suprafața membranei, cât și în secțiune transversală cu ajutorul microscopiei FIB.

În Figura 2.2 sunt expuse imaginile SEM ale membranelor de aluminiă obținute în acid sulfuric și acid oxalic.

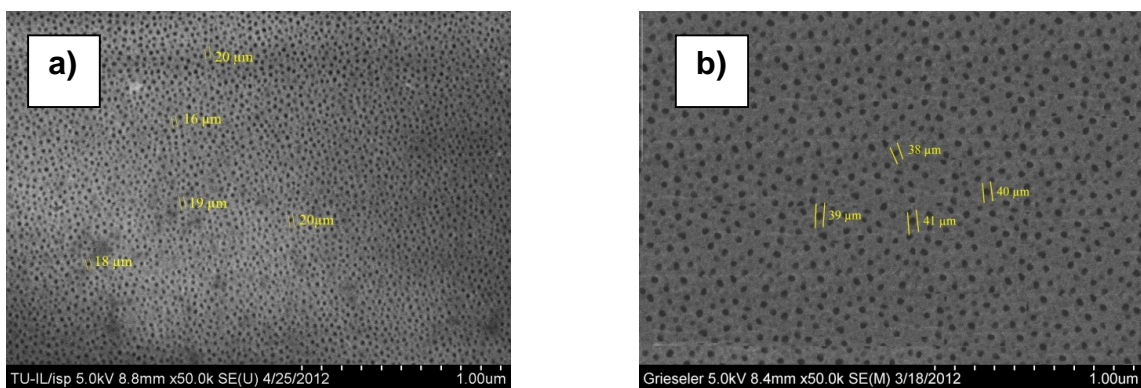


Figura 2.2 Imagini SEM ale membranelor de alumina obținute în [114]:  
a) acid sulfuric b) acid oxalic

Din micrografiile expuse în Figura 2.2 se poate observa că diametrul porilor variază datorită compozițiilor chimice ale electrolitelor, însă aspectul suprafeței se menține omogen și continuu. Astfel, diametrul mediu al porilor membranei obținută în acid oxalic a fost de 40 nm, iar pentru membrana obținută în acid sulfuric diametrul mediu a fost de 20 nm.

Micrografiile FIB au fost realizate, pentru a evidenția cât mai precis forma și distribuția rețelistică a porilor pe suprafața membranei de alumina cât și în secțiune transversală.

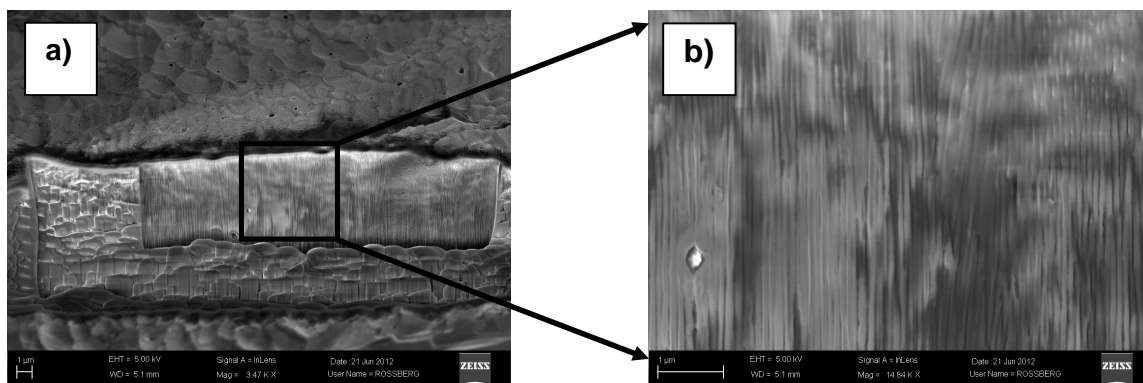


Figura 2.3 Imagini FIB ale membranei de alumina obținută în acid oxalic, în secțiune transversală [114]

Structura transversală nanoporilor membranei de alumina obținută în acid oxalic, a fost analizată cu ajutorul tehnicii FIB. În cadrul acestor analize s-a observat că liniaritatea nanoporilor este influențată de parametri de anodizare, concentrația acidului utilizat în procesul de anodizare și de gradul de șlefuire al substratului de Al utilizat.

Pentru o caracterizare cristalină completă a membranelor de alumina s-a utilizat difractometria cu radiații X.

Structura fină a membranelor de alumina obținute din acid oxalic și supuse tratamentului termic, a fost analizată la temperatura camerei.

Figura 2.4 descrie spectrele de difracție ale membranei de alumina tratate termic la 150°C, 300°C și 350°C.

Rezultatele spectrelor XRD ale membranelor de alumina tratate termic la cele trei temperaturi, evidențiază planele cristaline (113) la unghiul  $2\theta = 45^\circ$ , (024) și (304) formate la  $51,5^\circ$  și  $52,5^\circ$ .

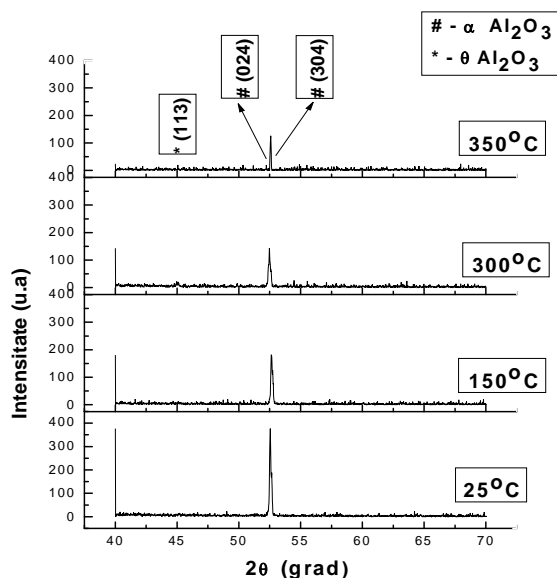


Figura 2.4 Spectrele de difracție ale membranelor de alumina tratate termic la temperaturile de 150°C, 300°C și 350°C [114]

Structura membranei de alumina a devenit mai cristalină odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic, evidențiindu-se două faze cristaline α și θ ale aluminei.

Utilizarea membranei de alumina în procesul de obținere a nanofirelor de Co și Co-Cu, a necesitat și o caracterizare a acesteia din punct de vedere al proprietăților optice [114,119].

A fost făcută o corelație între proprietățile optice ale membranei de alumina și temperaturile tratamentului termic.

Astfel că membrana de alumina obținută în acid oxalic la un potențial constant de 40 V, a fost tratată termic la trei temperaturi diferite (150°C, 300°C și 350°C). Pentru aceste eșantioane tratate termic s-au determinat curbele de reflexie (Figura 2.5).

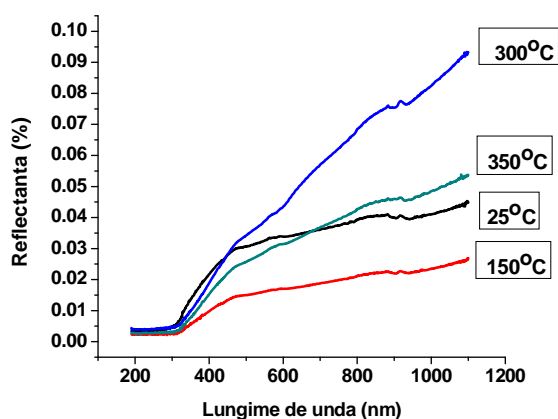


Figura 2.5 Spectrele de reflexie ale membranei de alumina obținută în acid oxalic tratată termic [114]

La 300 respectiv 350°C, coeficientul de reflexie a crescut exponențial, iar spectrele de reflexie arată o amplitudine crescută. În regiunea IR, odată cu creșterea lungimii de undă a

fasciculului incident, s-a observat o creștere exponențială a coeficientului de reflexie în funcție de variația temperaturii tratamentului termic [114].

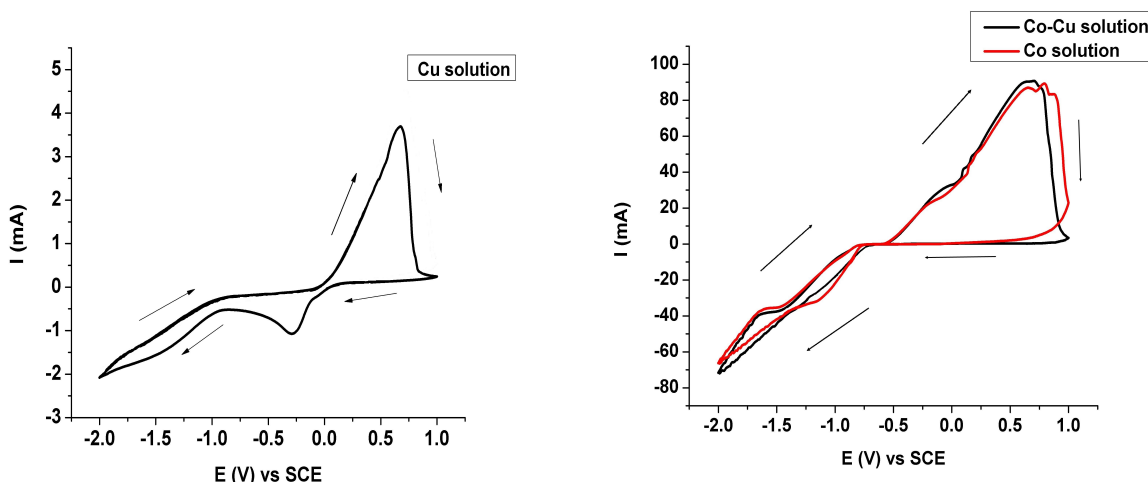
Pe baza observațiilor făcute în cadrul acestui capitol, s-a decis că membrana de alumina obținută în acid oxalic pe substrat de Al de puritate 95%, este recomandată în procesul de electrodepunere a nanofirelor de Co, Co-Cu aliaj și multistrat.

### CAPITOLUL 3 REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOFIRELOR DE Co

În acest capitol al tezei sunt prezentate rezultatele experimentale privind obținerea, caracterizarea structurală, morfologică, optică și magnetică a nanofirelor de Co.

Folosind metoda voltametriei ciclice (CV), experimental s-a evaluat comportamentul electrochimic al celor trei tipuri de electroliți ce conțin ioni de Co, Cu și amestec Co-Cu. S-au stabilit parametrii optimi de depunere: densitatea de curent și durata pulsurilor necesare procesului de electrodepunere a nanofirelor de Co și Co-Cu.

Figura 3.1 prezintă voltamogramele ciclice înregistrate pentru cele trei tipuri de electroliți cu un pH ce a variat între 3,8 și 4. Acești electroliți conțin ioni de Cu (Figura 3.1a), Co și amestec de Co-Cu (Figura 3.1b).



”

*Figura 3.1. Voltamogramele ciclice studiate în următorii electroliți [122]:  
(a) soluție cu ioni de Cu (b) soluție cu ioni de Co și soluție amestec cu ioni de Cu și Co*

Pentru toate măsurătorile, potențialul a baleiat de la valori pozitive (1,0 V) spre valori negative (-2.0 V) și apoi, în sens invers, cu o viteză de scanare constantă de 10 mV/s. În Figura 3.1 se deosebește un peak de reducere, respectiv de oxidare, pentru fiecare soluție studiată. Pe baza experimentelor voltametrice expuse au fost stabilite densitățile de curent de depunere pentru Co (50 mA/cm<sup>2</sup>) și Cu (5 mA/cm<sup>2</sup>) [122].

Depunerea nanofirelor de Co s-a realizat electrochimic în membrana de alumina, obținută în acid oxalic prin metoda galvanostatică în puls invers. În procesul de electrodepunere a nanofirelor de Co s-a utilizat o celulă electrochimică cu o capacitate de 200 ml, la care s-au conectat doi electrozi.

Ca electrod de lucru a fost utilizată membrana de alumina obținută din acid oxalic cu un diametru mediu al porilor de 40nm. Auxiliarul folosit a fost reprezentat de un electrod de Pt. sub



formă de plasă. Depunerile au fost realizate prin metoda galvanostatică, cu ajutorul unui potențostat/galvanostat HEKA EPC 9, conectat la un computer, folosind un software dedicat.

Electrodepunerea nanofirelor de Co s-a realizat din soluție de sulfat de cobalt la o densitate de curent de  $50 \text{ mA/cm}^2$ , timp de 60 min la temperatura camerei [122].

Utilizând microscopiile SEM și TEM s-a realizat o caracterizare morfologică și structurală a nanofirelor de Co.

Figura 3.2 reprezintă imaginea SEM a suprafeței unei probe de nanofire de Co, depusă la densitatea de curent de  $50 \text{ mA/cm}^2$  dintr-o soluție acidă de  $\text{CuSO}_4$  cu pH-ul egal cu 3.

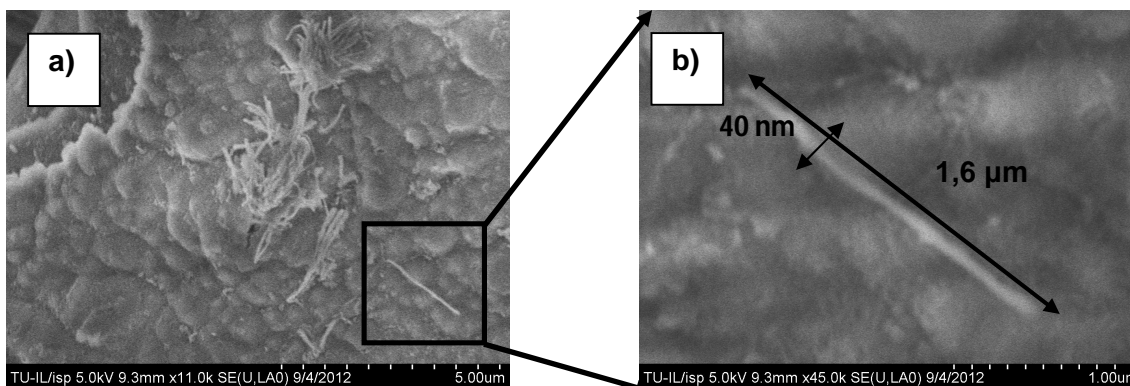


Figura 3.2 Imagini SEM ale nanofirelor de Co electrodepuse în puls invers la o densitate de curent de  $50 \text{ mA/cm}^2$

Figura 3.2b prezintă imaginea mărită ( $1 \mu\text{m}$ ) a unui nanofir de Co, cu un diametru de  $40 \text{ nm}$  și o lungime de  $1,6 \mu\text{m}$ . Se observă că se pot obține nanofire de Co cu structură compactă folosind metoda de depunere galvanostatică în puls invers.

Analiza EDX a fost realizată pe o porțiune a unui nanofir de Co (Figura 3.3a) pentru a pune în evidență conținutul de Co metallic a unui nanofir.

În Figura 3.3b sunt identificate elementele chimice constitutive, exprimate în procente masice, obținute prin analiza elementală cu ajutorul tehnicii EDX..

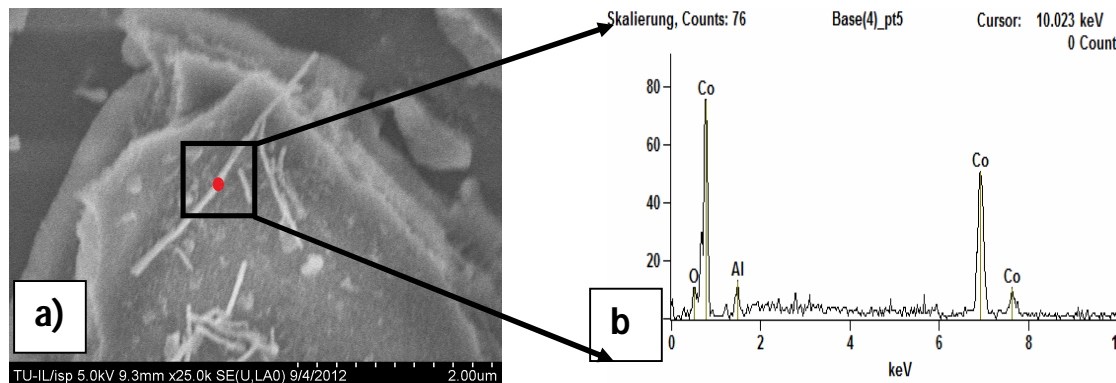


Figura 3.3 Analiza morfologică și chimică a unui nanofir de Co electrodepus la  $50 \text{ mA/cm}^2$   
 a) Imagine SEM  
 b) analiza EDX

Deoarece analiza EDX a fost realizată chiar pe nanofir, putem observa că cel mai mare procent masic înregistrat este cel al Co ( $93,32 \text{ wt } \%$ ). Diferența de procente până la  $100 \%$  este reprezentată de Al și O rezultate din dizolvarea membranei de alumină ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

A fost studiată și influența tratamentului termic asupra structurii fine a nanofirelor de Co obținute prin metoda galvanostatică în puls invers, la o densitate de curent de  $50 \text{ mA/cm}^2$ .

Spectrele XRD ale nanofirelor de Co tratate termic la: 150, 300 și 350 °C sunt evidențiate în Figura 3.4.

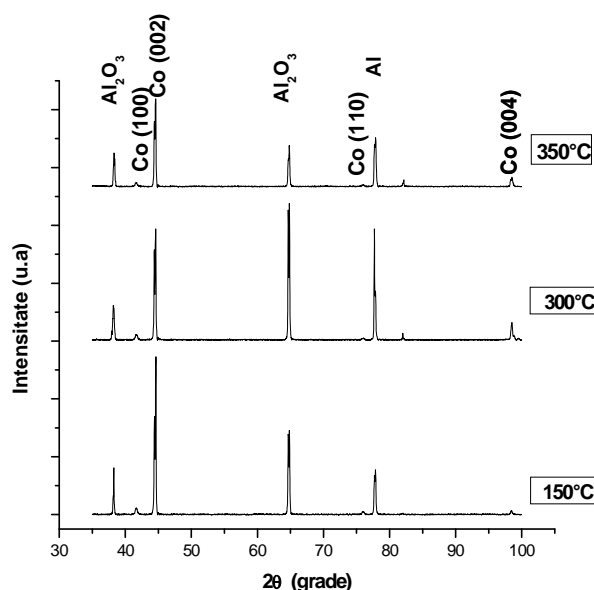


Figura 3.4 Spectrele de difracție ale nanofirelor de Co tratate termic [122]

Linile de difracție specifice Co apar la 41,5°, 44,6°, 75,3° și 98,0°, caracteristice planurilor de difracție (100), (002), (110), respectiv (004), cu sistem de cristalizare centrat hexagonal (hcp). Pe grafic mai apar și peak-urile de difracție specifice aluminei și aluminiului.

În urma tratamentului termic, structura fină a nanofirelor de Co s-a modificat prin recristalizare, influențând prin urmare și valoarea coeficientului de reflexie ale nanofirelor [123].

În Figurile 3.5 și 3.6 este descrisă variația coeficientului de reflexie cu temperatura tratamentului termic, respectiv pH-ul soluției.

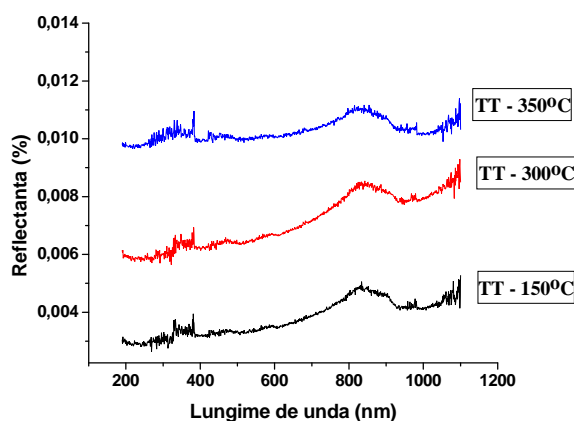


Figura 3.5 Spectrele de reflexie ale nanofirelor de Co tratate termic [122]

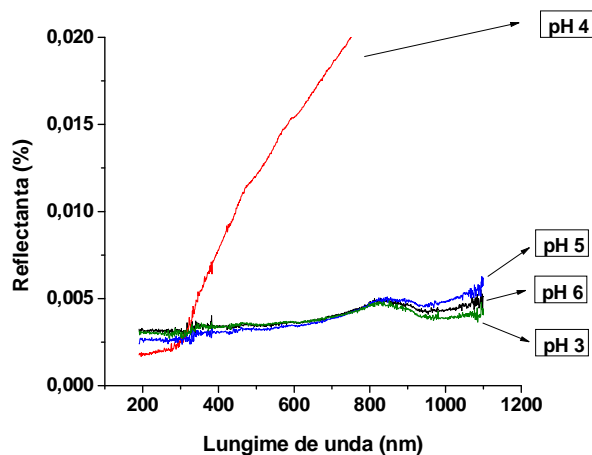


Figura 3.6 Spectrele de reflexie ale nanofirelor de Co depuse din soluții cu pH diferit [122]

În urma tratamentului termic, structura internă a nanofirelor metalice s-a modificat prin recristalizare, influențând prin urmare și valoarea coeficientului de reflexie a materialului. La

temperatura de 150°C, datorită oxidării și proceselor de difuzie în urma tratamentului termic, se remarcă o valoare mai mică a coeficientului de reflexie.

Variația pH-ului soluției din procesul de electrodepunere, poate duce la o schimbare a fazei cristaline a Co din *fcc* (centrat cubică) în *hcp* (centrat hexagonală) [124]. Proba depusă la o densitate de curent de 50 mA/cm<sup>2</sup> din soluție cu pH = 3 indică o reflexie scăzută a radiației incidente.

S-a studiat dependența comportării magnetice a probelor în funcție de modificările structurale apărute în urma tratamentului termic. Determinările s-au realizat într-un câmp magnetic maxim de 2.5 T, apropiat de saturația magnetică a probelor. Pentru ambele probe de Co, supuse sau nu tratamentului termic, au fost trasate curbele de histeresis atât în cazul așezării perpendiculare a probei (rețeaua de nanofire) cu câmpul magnetic cât și paralel cu acesta.

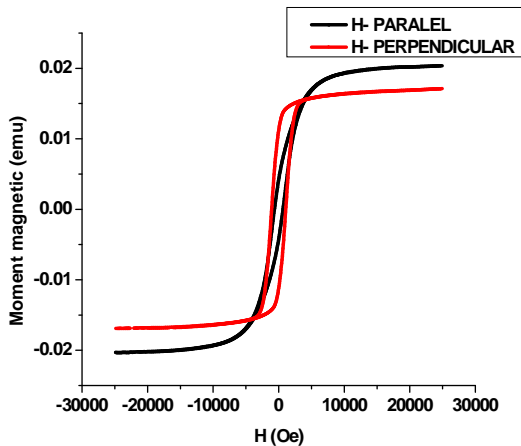


Figura 3.7 Curbele de histeresis pentru nanofirele de Co înainte de tratament termic

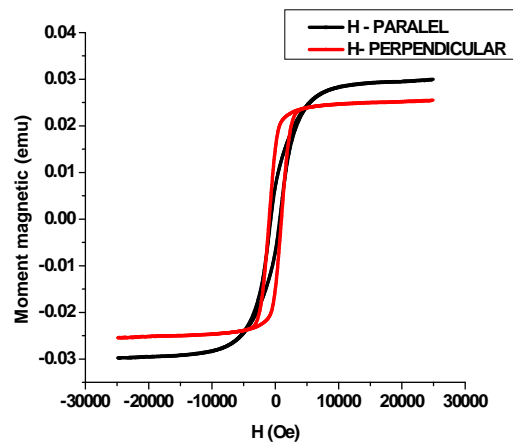


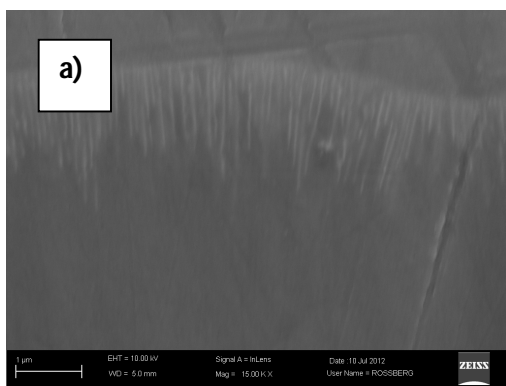
Figura 3.8 Curbele de histeresis pentru nanofirele de Co după tratament termic

Tratamentul termic aplicat nanofirelor de cobalt încorporate în membrana de alumina, induce modificări în răspunsul magnetic al probelor (Figura 3.7 și 3.8). Pentru nanofirele de Co tratate termic la temperatura de 350°C, magnetizarea de saturație crește atât în cazul probelor măsurate în câmp magnetic aplicat perpendicular cât și paralel cu planul probei. Acest fapt se datorează în principal relaxării tensiunilor interne induse în timpul tratamentului termic și creșterii valorii anizotropiei cristaline datorată creșterii grăunților de Co [126-133].

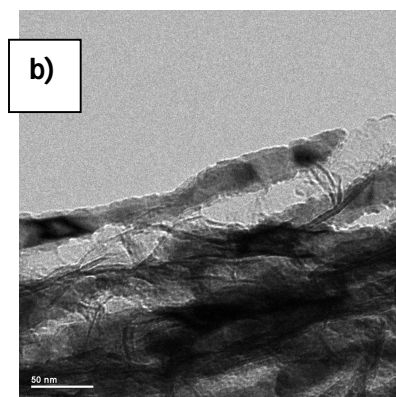
#### CAPITOLUL 4 REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOFIRELOR DIN ALIAJ DE Co-Cu

Prepararea nanofirelor din aliaj de Co-Cu în membrana de alumina s-a realizat galvanostatic prin metoda electrodepunerii în puls invers. Depunerea acestor nanofire s-a desfășurat la temperatura camerei dintr-un electrolit ce conține ambele tipuri de ioni [73-77] de Co și Cu, putându-se depune sistemul Co-Cu la densități de curent ce au variat între 20 și 40 mA/cm<sup>2</sup>.

După obținerea nanofirelor din aliaj de Co-Cu în membrana de alumina, acestea au fost caracterizate atât din punct de vedere morfologic cât și structural. Micrografiile FIB și TEM au fost efectuate pentru a evidenția cât mai precis dimensiunea și distribuția nanofirelor din aliaj de Co-Cu în membrana de alumina.



*Figura 4.1 Imagine FIB a nanofirelor din aliaj de Co-Cu*

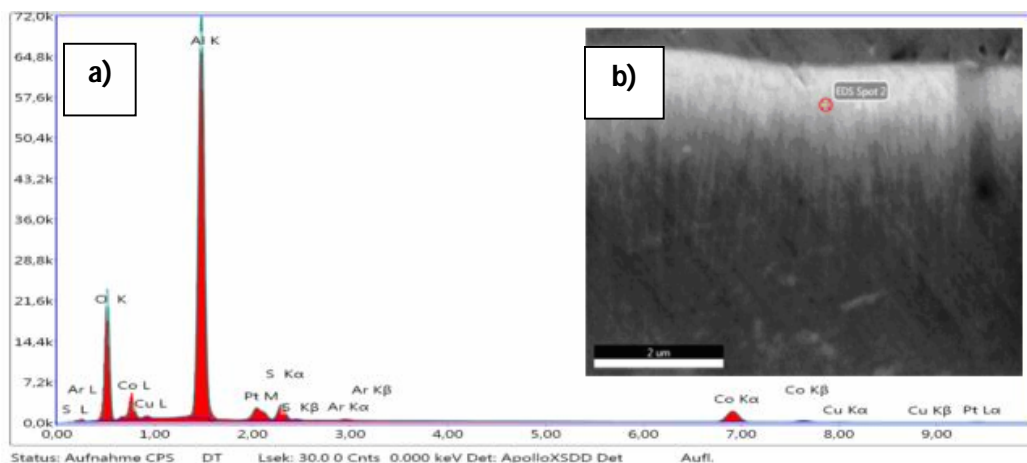


*Figura 4.2 Imagine TEM a nanofirelor din aliaj de Co-Cu*

Din imaginile FIB și TEM (Figura 4.1) se poate observa că gradul de șlefuire al suprafeței, cât și puritatea substratului de aluminiu utilizat la anodizare, determină o distribuție inegală a nanofirelor din aliaj de Co-Cu în membrana de aluminiă.

Prin intermediul imaginii 4.4 au fost evidențiate cele două tipuri de metale utilizate în obținerea aliajului, cât și structura nanofirului din aliaj de Co-Cu . Acest lucru a fost posibil prin intermediul diferenței de luminozitate dată de microscop prin intermediul imaginilor.

Concentrația metalelor din nanofirele din aliaj de Co-Cu, obținute la densitatea maximă de curent de 50 mA/cm<sup>2</sup> din soluție cu un pH-ul de 3,8 a fost determinată prin analiza EDX (Figura 4.3).



*Figura 4.3 Spectrul EDX a nanofirelor din aliaj de Co-Cu în secțiunea transversală [135]*

Spectrul EDX (Figura 4.3a) realizat în secțiune transversală pe nanofirele din aliaj de Co-Cu evidențiază elementele chimice constitutive Co 16,13 Wt.%, Cu 1,39 Wt.%, iar restul Al, Pt și O.

În cele ce urmează, este prezentată și interpretată variația structurii fine a nanofirelor din aliaj de Co-Cu cu temperatura tratamentului termic .

Figura 4.4 redă spectrele XRD ale probelor de nanofire din aliaj de Co-Cu tratate termic, analizate la temperatura camerei.

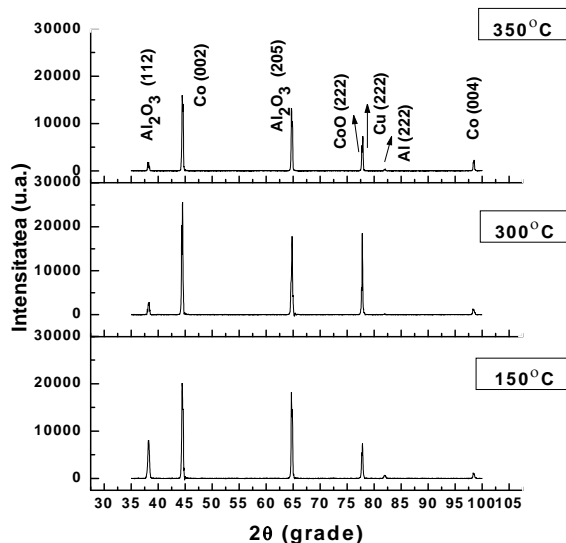


Figura 4.4 Spectrele de difracție ale nanofirelor din aliaj de Co-Cu tratate termic [135]

Fiecare probă de nanofire din aliaj de Co-Cu, tratată termic la cele trei temperaturi diferite, conține Co în faza  $\epsilon$  specifică tipului de cristalizare centrat hexagonală (hcp), iar Cu ce a cristalizat în rețea cu fețe centrate cubic (fcc).

Și în cazul nanofirelor din aliaj de Co-Cu s-a studiat dependența temperaturii tratamentului termic în funcție de proprietățile optice ale probelor ce conțin nanofire din aliaj de Co-Cu (Figura 4.5).

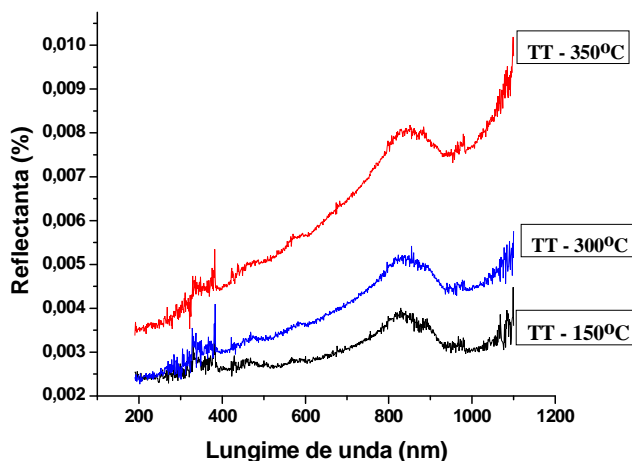


Figura 4.5 Spectrele de reflexie ale nanofirelor din aliaj de Co-Cu supuse tratamentului termic [135]

Din Figura 4.5 se poate observa faptul că în domeniul de lungimi de undă mai mici de 400 nm, coeficienții de reflexie au valori mici, ceea ce ne indică o puternică absorbție în acest interval de lungimi de undă. Începând cu lungimea de undă de 500 nm s-a observat o creștere a coeficientului de reflexie, iar pe palierul 800-1100 nm se observă o scădere pentru toate cele trei probe studiate. Acestea au loc datorită oxidării apărute în urma tratamentului termic a nanofirelor din aliaj de Co-Cu.

Caracteristicile magnetice ale nanofirelor din aliaj de Co-Cu au fost determinate prin trasarea curbelor de histeresis, în funcție de tratamentul termic aplicat probelor [34].

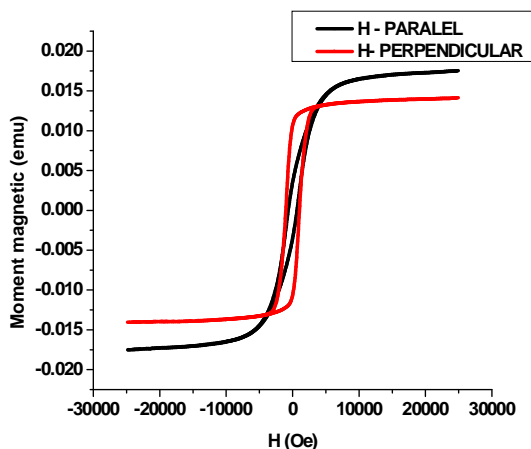


Figura 4.6 Curbele de histeresis pentru nanofirele din aliaj de Co-Cu înainte de tratamentul termic

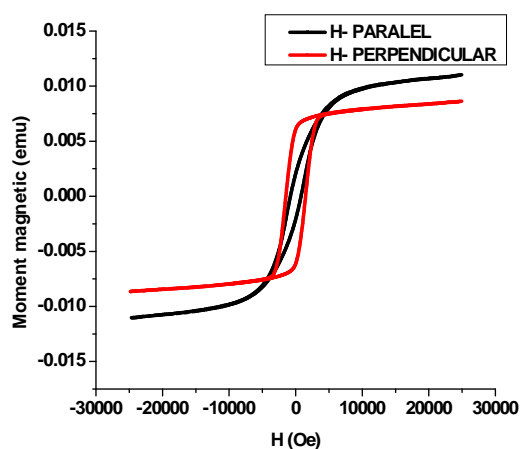


Figura 4.7 Curbele de histeresis pentru nanofirele din aliaj de Co-Cu după tratamentul termic

Analizând Figurile 4.6 și 4.7 s-a observat o ușoară scădere a magnetizării de saturație a probelor, comparativ cu valorile obținute pentru nanofirele de Co. Această scădere a magnetizării este datorată adăugării de Cu, element nemagnetic. Câmpul coercitiv,  $H_c$ , și raportul  $M_r/M_s$  a probelor din aliaj Co-Cu este mai mare în cazul probelor măsurate în câmp magnetic aplicat perpendicular pe planul probei, ceea ce indică un caracter magnetic mai dur. S-a observat o creștere a remanenței magnetice pentru probele tratate termic, datorată durificării magnetice a probei măsurate atât în câmp paralel cât și în câmp longitudinal, cu valori mai mari în cazul probelor măsurate în câmp perpendicular. Acest fapt este datorat formării unor faze cristaline de Co-Cu ca efect a difuziei atomilor de Cu în matricea de Co.

## CAPITOLUL 5 REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA NANOFIRELOR MULTISTRAT DE Co-Cu

Electrodepunerea nanofirelor multistrat de Co-Cu în membrana de alumina s-a realizat dintr-un singur electrolit ce a conținut cele două tipuri de ioni, Co și Cu [36-38].

Un element de noutate a fost electrodepunerea nanofirelor multistrat prin metoda galvanostatică în puls invers. Densitatea medie de curent folosită în aceste experimente a fost de  $50 \text{ mA/cm}^2$  pentru depunerea stratului de Co, iar  $5 \text{ mA/cm}^2$  pentru depunerea stratului de Cu [137]. S-a fixat un timp de depunere mai mare pentru Co deoarece s-a dorit obținerea de straturi de Co de 2-3 ori mai mari decât stratul de Cu.

Utilizând tehnicile FIB și TEM s-au caracterizat morfologic nanofirele multistrat de Co-Cu, atât în secțiune transversală (Figura 5.1) cât și individual pe suprafața acestora (Figura 5.2).



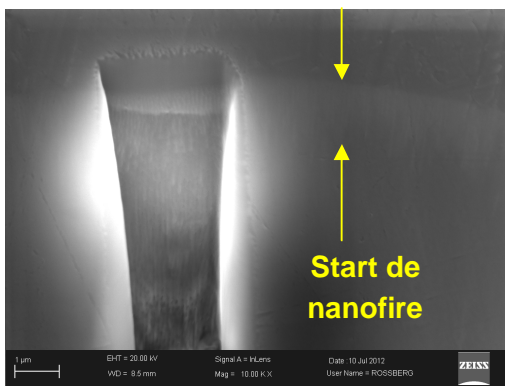


Figura 5.1 Imagine FIB a nanofirelor multistrat de Co-Cu

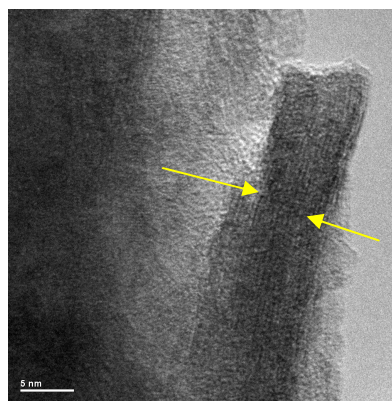


Figura 5.2. Imagine TEM a unui nanofir multistrat de Co-Cu

După cum se poate observa (Figura 5.1), lungimea nanofirelor obținute în urma unei electrodepunerii de 60 minute variază între 1,4 și 1,6  $\mu\text{m}$ , iar valoarea medie a diametrelor porilor a fost de 40 nm, preluat după cel al porilor membranei de alumină.

Microscopia electronică cu transmisie (TEM) a fost utilizată pentru a pune în evidență structura multistrat a unui nanofir de Co-Cu (Figura 5.2). Nanostraturile de Co și Cu au direcții paralele cu axa nanofirului.

Micrografiile TEM și FIB au fost completate de spectrele EDX. Compoziția chimică a fost determinată la nivel local pe suprafața unui nanofir multistrat de Co-Cu. Spectrele EDX au fost înregistrate la o mărire de 10000 de ori, iar durata de măsurare a fost de 3 minute.

În Figura 5.3 sunt identificate concentrațiile de Co și Cu în procente masice, obținute prin analiza elementală. Peak-urile înregistrate din spectrele EDX, confirmă prezența elementelor caracteristice Co, Cu și Al pe suprafața probei studiate.

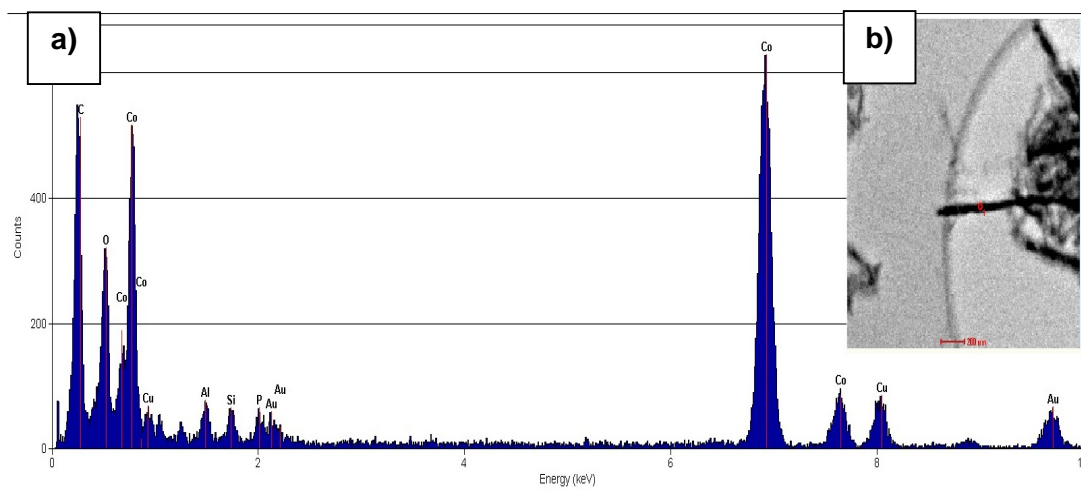


Figura 5.3 Spectrul EDX realizat punctual pe suprafața unui nanofir multistrat de Co-Cu

Din Figura 5.3 se poate observa că nanofirele multistrat de Co-Cu, obținute prin metoda galvanostatică în puls invers, la o densitate de curent de  $50 \text{ mA/cm}^2$ , conțin 60 wt.%-Co și 40 wt.%-Cu. În Figura 5.5a se poate observa și existența altor elemente chimice cum ar fi Au și C. Acestea au provenit din gridul de Au/C.

Structura internă a probelor de nanofire multistrat de Co-Cu tratate termic în cuptor la 150, 300 și 350°C a fost analizată cu ajutorul unui difractometru DRON-3 (Figura 5.4).

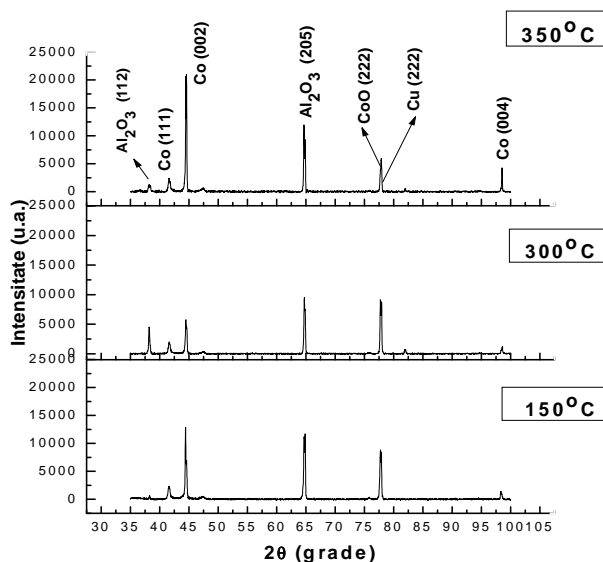


Figura 5.4 Spectrele de difracție ale nanofirelor multistrat de Co-Cu tratate termic

Curbele de difracție sugerează caracterul cristalin al nanofirelor multistrat de Co-Cu, iar în comparație cu nanofirele din aliaj de Co-Cu, se poate observa din Figura 5.4 un al patrulea peak de difracție pentru Co la  $41,5^\circ$ , corespunzător planului de difracție (100).

În acest studiu al proprietăților optice au fost utilizate nanofire multistrat de Co-Cu depuse în puls invers, în membrana de alumina obținută în acid oxalic. Densitățile de curent utilizate în electrodepunerea nanofirelor au fost:  $50 \text{ mA/cm}^2$  pentru Co, și  $5 \text{ mA/cm}^2$  pentru Cu.

Spectrele de reflexie specifice nanofirelor multistrat de Co-Cu, tratate termic în aer la trei temperaturi diferite ( $150^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  și  $350^\circ\text{C}$ ) timp de 3 h, sunt indicate în graficele din Figura 5.5.

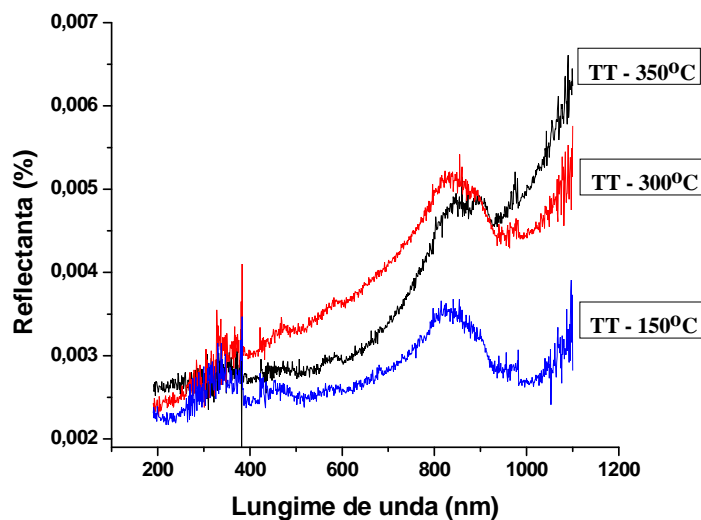


Figura 5.5 Spectrele de reflexie ale nanofirelor multistrat de Co-Cu tratate termic



Pe baza graficului din Figura 5.5 se observă faptul că nanofirele multistrat de Co-Cu au o comportare similară cu cea a nanofirelor de Co și aliaj de Co-Cu.

Ceea ce se poate observa din spectrele de reflexie înregistrate pe domeniul de lungimi de undă cuprins între 190 și 1100 nm este că nanofirele multistrat de Co-Cu, tratate termic la 150°C au identificat o valoare a coeficientului de reflexie mult mai scăzută față de nanofirele tratate la 300 și 350°C.

Comportarea magnetică a nanofirelor în configurație multistrat este similară cu cea a nanofirelor de Co și aliaj de Co-Cu, observându-se valori mult mai mici a marimilor caracteristice ciclului de histerzis atât pentru probele netratate cât și pentru probele tratate termic.

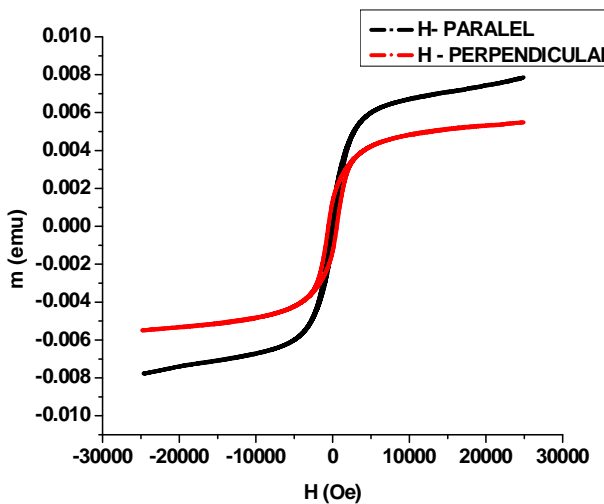


Figura 5.6 Curbele de histerzis pentru nanofirele multistrat de Co-Cu înainte de tratamentul termic

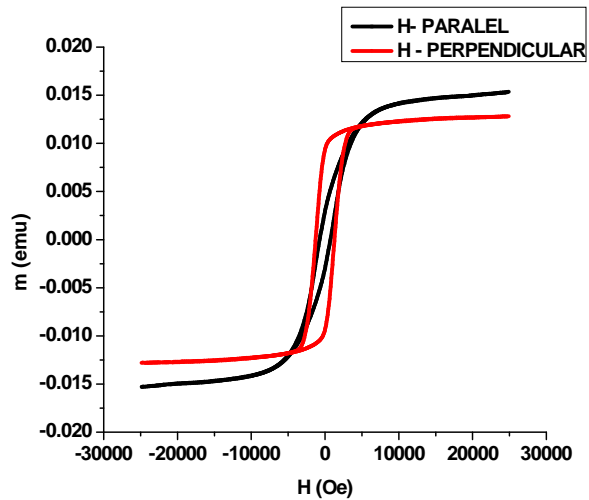


Figura 5.7 Curbele de histerzis pentru nanofirele multistrat de Co-Cu după tratamentul termic

Acest fapt se datorează conținutului mai mare de Cu în nanofirele multistrat (Co70/Cu30), cât și existenței unor cantități mici de Cu în stratul de Co, după odată cu Co în timpul procesului de depunere.

## CONCLUZII FINALE

În cadrul tezei de doctorat au fost studiate modalitățile de preparare și de investigare a nanofirelor de Co și Co-Cu având în vedere potențiala lor utilizare în diferite domenii de activitate precum telecomunicațiile, IT (miniaturizare memorii magnetice), medicină (nanosenzori de semnale: optice, magnetice) sau construirea de convertori ecologici de energie (celule solare). Pe parcursul capitolelor 2,3,4 și 5 au fost prezentate rezultatele experimentale privind obținerea și caracterizarea structurală, morfologică, chimică, optică și magnetică a celor trei tipuri de nanofire de Co și Co-Cu aliaj și multistrat.

- Primul pas în depunerea celor trei tipuri de nanofire a fost realizarea membranei de aluminiă. S-a ales acest tip de membrană datorită costurilor reduse de obținere și caracterizare a acesteia. Membrana de aluminiă a fost realizată într-un singur proces de anodizare a substratului de aluminiu de diferite purități (95%, 99%) atât în soluție de acid sulfuric cât și acid oxalic, obținându-se o distribuție uniformă a nanoporilor.

- Nanofirele de Co și Co-Cu au fost obținute printr-o metodă relativ nouă, și anume, electrodepunerea în puls invers, deoarece până în prezent această metodă a fost utilizată doar

în depunerea plană a metalelor magnetice. Pe baza informațiilor obținute prin metoda voltametriei ciclice au fost stabilite densitățile de curent optime ( $50 \text{ mA/cm}^2$  pentru Co și  $5 \text{ mA/cm}^2$  pentru Cu) utilizate în electrodepunerea celor trei tipuri de nanofire (Co, Co-Cu aliaj și multistrat).

- Utilizând tehnicile SEM, FIB și TEM au fost puse în evidență morfologia membranei și modul de creștere al nanofirelor în membrană. Pe baza imaginilor SEM s-a realizat caracterizarea morfologică a membranei de alumina, evidențiindu-se dispunerea hexagonală a nanoporilor și diametrul acestora, caracteristici ce au influențat ulterior și forma nanofirelor de Co și Co-Cu. Tot prin intermediul microscopului electronic cu baleiaj au fost determinate diametrele medii ale porilor,  $40 \text{ nm}$  pentru membrana obținută în acid oxalic, respectiv  $20 \text{ nm}$  pentru membrana anodizată în acid sulfuric. Liniaritatea porilor membranei de alumina a fost evidențiată cu ajutorul tehnicii FIB, tehnică utilizată pe parcursul cercetării și în stabilirea morfologiei nanofirelor de Co și Co-Cu aliaj și multistrat. Prin intermediul analizelor TEM și FIB s-a determinat morfologia celor trei tipuri de nanofire, concluzionându-se că factorii ce au influențat liniaritatea și structura nanofirelor au fost: caracteristicile membranei de alumina utilizate, densitatea de curent și pH-ul electrolitului utilizate în procesul de electrodepunere.

- Compoziția chimică cantitativă și calitativă a nanofirelor de Co și Co-Cu, electrodepușe în puls invers, a fost realizată cu ajutorul tehnicilor EDX și XRF. Corelate cele două tipuri de analize au evidențiat concentrațiile de metale obținute pentru fiecare tip de nanofire în parte. S-a determinat faptul că în cazul nanofirelor de Co-Cu aliaj și multistrat concentrația de metal depinde direct de densitatea de curent utilizată în procesul de electrodepunere. Astfel, la o densitate de curent mai mare de  $30 \text{ mA/cm}^2$  s-au obținut nanofire de Co-Cu bogate în cobalt, iar la densitate de curent mai mică de  $30 \text{ mA/cm}^2$  s-au obținut concentrații mai mari de cupru.

- Utilizând metoda difracției de radiații X, a fost determinat caracterul cristalin al membranei de alumina cât și al celor trei tipuri de nanofire obținute. În cazul membranei de alumina supusă tratamentului termic, s-a evidențiat formarea fazelor cristaline specifice aluminei  $\alpha$  și  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pentru nanofirele de Co și Co-Cu, electrodepușe prin metoda galvanostatică în puls invers și tratate termic, au fost identificate fazele prezente în nanofire. Analiza structurii fine a nanofirelor de Co și Co-Cu a evidențiat existența planelor cristalografice specifice cobaltului (100), (002), (110), (004) – cristalizare centrat hexagonală, respectiv (220) pentru Cu – cristalizare centrat cubică.

- Prin intermediul spectrometriei UV-VIS s-a realizat un studiu al proprietăților optice în funcție de temperatura tratamentului termic aplicat, atât în cazul nanofirelor de Co, Co-Cu aliaj și multistrat, cât și al membranei de alumina. Pentru membrana de alumina, cea mai mică temperatură a tratamentului termic ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a indicat un coeficient de reflexie scăzut pe domeniul spectral VIS, iar la temperaturile de  $300$ , respectiv  $350^\circ\text{C}$ , s-a înregistrat o creștere exponențială a acestuia. Nanofirele de Co și Co-Cu aliaj și multistrat, electrodepușe în puls invers, au dovedit proprietăți optice diferite în funcție de densitatea de curent la care au fost depuse cât și de temperatura tratamentului termic la care au fost supuse probele. Densitatea de curent utilizată în procesul de electrodepunere a nanofirelor de cobalt și pH-ul soluției au influențat proprietățile optice ale nanofirelor. Astfel, depunerile din soluțiile cu  $\text{pH} = 3$  și cele electrodepușe la o densitate de curent de  $30 \text{ mA/cm}^2$  au evidențiat un coeficient de reflexie scăzut.

- În ceea ce privesc proprietățile magnetice, acestea au fost studiate prin intermediul curbelor de histeresis trasate pentru toate cele trei tipuri de nanofire, înainte și după tratamentul termic. Astfel, nanofirele de Co și Co-Cu electrodepușe prin metoda galvanostatică în puls invers, au avut o comportare magnetică similară. Atât pentru probele netratate cât și pentru probele tratate termic s-au obținut valori mult mai mici ale marimilor caracteristice ciclului de histeresis. În cazul nanofirelor de Co-Cu, acest fapt s-a datorat conținutului mare de Cu în nanofirele multistrat (Co70/Cu30), cât și existenței unor cantități mai mici de Cu în stratul de Co, deus odată cu cobaltul în timpul procesului de depunere.

- Rezultatele experimentale obținute au demonstrat versatilitatea procesului electrochimic de depunere în puls invers a nanofirelor de Co și Co-Cu aliaj și multistrat, ale căror

morfologie, proprietăți optice și magnetice pot fi adaptate utilizării în construcția unor dispozitive electronice.

- Rezultatele experimentale au confirmat îndeplinirea obiectivelor propuse, deschizând noi direcții de cercetare pentru diverse domenii precum biotehnologie, senzori chimici, energie, suporturi magnetice și nanoelectronice.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] J. Behari, *Principles of nanoscience: An overview*, Indian Journal of Experimental Biology, Vol. 48, 2010;
- [2] M. Ratner, D. Ratner, *Nanotechnologies - La révolution de demain*, (2003), ISBN 2-7440-1604-7;
- [3] K. Eric Drexler, *Nanotechnology: From Feynman to Funding*, Bulletin of Science, Technology & Society, Vol. 24, No. 1, February 2004, 21-27;
- [4] M. cor. Ion Tighineanu, *Ascensiunea nanotehnologiilor în Moldova*, Akademos, Revistă de știință, inovare, cultură și artă, nr. 1(24), martie 2012, ISSN 1857-0461;
- [5] H. Gleiter, *Nanocrystalline materials*, Prog. Mater. Sci. 1989, 33, 223;
- [6] C. Gheorghieș, L. Gheorghieș, *Nanomateriale și nanotehnologii*, Editura CERMI, Iași, 2008, ISBN 978-973-667-300-9;
- [7] W. Luther, *Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products*, Future Technologies Division of VDI (Verein Deutscher Ingenieure) Report: 'Industrial Application of Nanomaterials - Chances and Risks: Technology Analysis', <http://www.zt-consulting.de>;
- [8] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, 2004, ISBN 1-86094-415-9;
- [9] M. D. Gavril (Donose), C. Gheorghieș, A. M. Cantaragiu, D. C. Vladu (Radu), S. Donose, *Effect of acidic environment on Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> codeposition*, The Annals Of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX, Metallurgy and materials science, NO. 4 – 2011, p.16-20, ISSN 1453 – 083X;
- [10] A.M. Cantaragiu, M.D. Gavril (Donose), D.C. Vladu (Radu), C.Gheorghieș, N. Țigau, C.M. Cantaragiu, *Copper Plating Corrosion Study In Certain Environments*, The Annals Of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX. Metallurgy and materials science NO. 1 – 2012, ISSN 1453 – 083X, 2012, pp. 18-24, Galati University Press;
- [11] M.D.Gavril (Donose), C. Gheorghieș, S. Donose, *Effect of acidic environment on ZnO electrodeposited films*, Analele Universitatii "Dunarea de Jos" din Galati, Fascicola II, Matematica, Fizica, Mecanica teoretica, Anul III (XXXIV)2011, Nr.2, ISSN 2067-2071;
- [12] A. Hashim, *Nanowires implementations and application*, (2011), ISBN 978-953-307-318-7;
- [13] [encyclopedia2.thefreedictionary.com/Nanowires](http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Nanowires);
- [14] J. Sarkar, G. G. Khan and A. Basumallick, *Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template*, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 3, June 2007, pp. 271–290;
- [15] <http://www.reade.com/resources/reference-charts-particle-property-briefings/613>;
- [16] Y. H. Lee, L. Fu, Z. Li, S. Breuer, H. Tan, C. Jagadish and P. Parkinson, *Nanowire components with the superior photovoltaic properties of III-V semiconductors can boost solar cell efficiency*, SPIE Newsroom, 2013;
- [17] F. Li, R. M. Metzger, and W. D. Doyle, *Influence of Particle Size on the Magnetic Viscosity and Activation Volume of a-Fe Nanowires in Aluminate Films*, IEEE Trans. Magn. 33 (5, Part 2) (1997), 3715-3717;
- [18] T. Ohgai, *Fabrication of Functional Metallic Nanowires Using Electrodeposition Technique, Electrodeposited Nanowires and their Applications*, Nicoleta Lupu (Ed.) (2010), ISBN: 978-953-7619-88-6;
- [19] J. Duffie, W.A. Beckman, *Solar engineering of thermal processes*, Second edition, John Wiley & Sons, Singapore, 1980;
- [20] C.A. Gueymard, D. Myers, K. Emery, *Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing*, Solar Energy 73(6), pp. 443–467, 2002;
- [21] [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar\\_Spectrum.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png);
- [22] K. Xu, J. Huang, Z. Ye, Y. Ying, and Y. Li, *Recent Development of Nano-Materials Used in DNA Biosensors*, Sensors (Basel). 2009; 9(7): 5534–5557;
- [23] W.R. Glomm, *Preparation and characterization of Nanosized Structures with Applications in Bioscience and Materials*, Doctoral Thesis, 2004;

- [24] Ramanujan, R. V. Sadhana, *Nanostructured Electronic and Magnetic Materials*, Sadhana Vol. 28, Parts 1 & 2, (2003);
- [25] P. Grunberg, *Magnetic Field Sensor with Ferromagnetic Thin Layers Having Magnetically Antiparallel Polarized Components*, patent 4,949,039 (1990);
- [26] H. Chiriac, A. E. Moga, M. Gaburici, C. Gherasim, *Preparation and magnetic properties of Co and Ni nanowire arrays*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials vol. 9, no. 5, may 2007, p. 1465 – 1467;
- [27] S. S. P. Parkin, *Giant Magnetoresistance in Magnetic Nanostructures*, Annual Review of Materials Science, Vol. 25: 357-388 (1995);
- [28] K. Liu, K. Nagodawithana, P.C. Searson, C. L. Chien, *Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires*, Physical Review, Vol. 51, No. 11, 1995;
- [29] D. Pullini, D. Busquets Mataix and A. Tommasi, *Co/Cu Nanowire Systems for GMR Sensing Applications*, Nanotechnology and Nanomaterials, Nanowires - Implementations and Applications, book edited by Abbass Hashim, ISBN 978-953-307-318-7;
- [30] T. Allen, M.S. Morton, *Information Technology and the Corporation of the 1990s*, New York: Oxford University Press (1994);
- [31] C. Bins, *Introduction to nanoscience and nanotechnology*, Wiley Survival Guides in Engineering and Science, Emanuel Desurvire, Series Editor, 2010;
- [32] D.X. Ye, S. Pimanpang, C. Jezewski, F. Tang , J.J. Senkevich, G.C. Wang, T.M. Lu, *Low temperature chemical vapor deposition of Co thin films from Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>*, Thin Solid Films 485 (2005) 95 – 100;
- [33] L. T. Hung, N. T. Minh, L. T. K. Nga, N. T. Q. Hoa, N. H. Quang, *Microstructure and Optical Properties of Transition Metal (Co, Ni)-doped TiO<sub>2</sub> Nanowires Synthesized by Solvothermal Method*, Communications in Physics, Vol. 22, No. 3 (2012), pp. 247-253;
- [34] A. Cortés, R. Lavín, J.C. Denardin, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, P. Valdivia, H. Gómez, *Template assisted electrochemical growth of cobalt nanowires: influence of deposition conditions on structural, optical and magnetic properties*, J Nanosci Nanotechnol (2011);11(5):3899-910;
- [35] A. M. Morales, C. M. Lieber, (1998), *A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires*, Science, Vol. 279, No 9, 208-211, 1095-9203;
- [36] J. Benson, S. Boukhalfa, A. Magasinski, A. Kvit, and G. Yushin, *Chemical Vapor Deposition of Aluminum Nanowires on Metal Substrates for Electrical Energy Storage Applications*, ACS Nano, 2012, 6 (1), pp 118–125;
- [37] A. K. Sinha, D. W. Hwang, L. P. Hwang, *A novel approach to bulk synthesis of carbon nanotubes filled with metal by a catalytic chemical vapor deposition method*, Volume 332, Issues 5–6, 29 December 2000, Pages 455–460;
- [38] R. M. Penner, *Nanowires by Electrochemical Step Edge Decoration (ESED)*, Electrocrystallization in Nanotechnology, Georgi Staikov, Ed., WILEY-VCH Verlag GMBH & KHaA, Weinheim, Germany (2007) ISBN: 978-3-527-31515-4;
- [39] D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel, and T. Jung, *Width distribution of nanowires grown by step decoration*, Surf. Sci. 407 (1998), 189–199;
- [40] O. Jessensky, F. Müller, U.Göselle, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, Applied Physics Letters **72**, 1173(1998);
- [41] I. Enculescu, *Nanowires And Nanotubes Prepared Using Ion Track Membranes As Templates*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 1, No. 1, March 2006, p. 15-20;
- [42] C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Stauer, *Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology*, J. Phys. Chem. B, 1997, 101 (28), pp 5497–5505;
- [43] S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, A. Vlad, V. Antohe, L. Piraux, *Nanowires and nanostructures fabrication using template methods: a step forward to real devices combining*

- electrochemical synthesis with lithographic techniques*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics January 2009, Volume 20, Issue 1 Supplement, pp 249-254;
- [44] C. Charcosset, S. Bernard, K. Fiaty, M. Bechelany, D. Cornu, *Membrane Techniques for the Preparation of Nanomaterials: Nanotubes, Nanowires and Nanoparticles – A Review*, Dynamic Biochemistry, Process Biotechnology and Molecular Biology, 2007;
- [45] A. P. Samantilleke, J.O. Carneiro, P. Alpuim, V. Teixeira, T. Thuy, *Nanoporous alumina templates: Anodisation and mechanical characterisation*, Nanotechnology vol. 4: Nanomaterials and Nanostructures;
- [46] V. Sudha Rani, S. Anandakumar, Hojun Lee, Wonbae Bang, Kimin Hong, S. S. Yoon, J.-R. Jeong, Cheolgi Kim, *Structural and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires in polycarbonate membrane*, Physica status solidi(a), 2009;
- [47] Carstensen J, Chazalviel J N, Christophersen M, Föll H, French P J, Govor L V, Greulich-Weber S, Hertel R, Langa S, Lehmann V, Marsmann H, Masuda H, Nielsch K, Ohji H, Ozanam F, Schilling J, Tiginyanu I. M., Wehrspohn R B, *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, New York:Springer, ed. Wehrspohn ; 2005;
- [48] S. Gayen, M. K. Sanyal, B. Satpati, A. Rahman, *Diameter-dependent coercivity of cobalt nanowires*, Appl Phys A, 2013;
- [49] Dr. M. Enculesc, *Sinteză controlată de nanostructuri prin metoda șablon*, Revista Market Watch, Nr. 117, Iulie 2009;
- [50] P. Yang, *Nanostructured Materials*, World Scientific Publishing, 2003, ISBN 981-238-405-7;
- [51] P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, N.I. Mukhurov, A.M. Rzhetskii, R. Paterson, *New and modified anodic alumina templates*, Part I. Thermotreatment of anodic alumina templates, J. Membr. Sci., 98 (1995), 131;
- [52] R. Ozao, M. Ochiai, H. Yoshida, Y. Ichimura, T. Inada, *Preparation of  $\gamma$ -alumina templates from sulphuric electrolyte anodic alumina and its transition to  $\alpha$ -alumina*, J. Thermal Anal. Calorim., 64 (2001), 923;
- [53] H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *Self-ordering of cell configuration of anodic pores in phosphoric acid solution*, Jpn. J. Appl. Phys.37, L1340–L1342 (1998);
- [54] C Zoski, *Handbook Of Electrochemistry*, Elsevier, 2007;
- [55] J.P. O’Sullivan, G.C.Wood, *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Proc. R. Soc., London, A 317 (1970), 511;
- [56] H. Masuda, K. Fukuda, *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*, Science, 268 (1995), 1466;
- [57] R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer, 2013, ISBN 978-3-642-20595-8;
- [58] P. Thomas, P. Benaben, *Preparation of highly ordered nanoporous alumina by two step anodising: process and industrial applications*, Transactions of the IMF Transactions of the IMF, Volume 85 Issue 4 (01 July 2007), pp. 212-216;
- [59] R. Lewis, W. Evans, *Chemistry*, Palgrave Macmillan, 2006, ISBN-13: 978–0–230–00011–7;
- [60] R. S. Alwitt, *Anodizing*, www.electrochem.cwru.edu/encycl;
- [61] J. W. Diggle, Thomas C. Downie, C. W. Goulding, *Anodic oxide films on aluminum*, Chem. Rev., 1969, 69 (3), 365-405;
- [62] A Eftekhari, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, chapter1, (2008);
- [63] A. P. Li, F. Müller, A. Bimer, K. Nielsch, and U. Gösele, *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*, Journal of Applied Physics, vol. 84, no. 11, pp. 6023–6026;
- [64] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum*, J. Electrochem. Soc., 100 (1953), 9, 411-419;
- [65] I. Kelpsaite, J. Baltrusaitis, E. Valatka, *Electrochemical Deposition of Porous Cobalt Oxide Films on AISI 304 Type Steel*, MATERIALS SCIENCE, Vol. 17, No. 3, 2011, ISSN 1392–1320;
- [66] Shaban M., Hamdy H., Shahin F., Park J., Ryu S.W., *Uniform and reproducible barrier layer removal of porous anodic alumina membrane*, J. Nanosci Nanotechnol. 2010 May, 10(5):3380-4;

- [67] L. Malferrari, A. Jagminienė, G. P. Veronese, F. Odorici, M. Cuffiani, and A. Jagminas, *Alumina Template-Dependant Growth of Cobalt Nanowire Arrays*, Journal of Nanotechnology Volume 2009 (2009);
- [68] I. Jäntschi, *Chimie Fizică. Analize Chimice și Instrumentale*, Editura AcademicDirect, Cluj-Napoca, ISBN 973-86211-7-8, 2004;
- [69] *Gazeta matematică și fizică*, Volumul 13, Editura Tehnică, 1961;
- [70] G. Cârâc, C. Iticescu, A. Stoian, *Electrochimie. Lucrări practice de laborator*, Ed. Academica, Galați, 2004;
- [71] Herbert H. Uhlig, *Volta Potentials of the Copper Nickel Alloys and Several Metals in Air*, J. Appl. Phys. 22, 1399 (1951);
- [72] Brenner A., *Electrodeposition of Alloys*, Chapter 1, Academic Press, New York, NY, USA; (1963);
- [73] Yahalom J, Zadok O, *Formation of composition modulated alloys by electrodeposition*, J. Mater. Sci. 22: 499-503,1987;
- [74] R. Ferre, K. Ounadjela, J.M. George, L. Piraux, S. Dubois, *Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires*, Physical Review B – Condensed Matter, 56, 14066 - 14075(1997);
- [75] Zhang, X. W.,Wong, S. P., Cheung, W. Y. & Zhang, F., *Formation and electrical transport properties of nickel silicide synthesized by metal vapor vacuum arc ion implantation*, Material Research Society Symposium, Vol. 611, C6.5.1, (2000);
- [76] A. Blondel, J. Meier, B. Doudin & J.-Ph. Ansermet: *Giant magnetoresistance of multilayers in nanowires*, App. Phys. Lett. 65 3019-3021;
- [77] L. Piraux, S. Dubois, A. Fert, *Perpendicular giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 159, Issue 3, 2 July 1996, Pages L287–L292;
- [78] Bharat Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 2nd edition, Springer, ISBN-10:3-540-29855-X, 2007;
- [79] L. Piraux, S. Dubois, A. Fert, *Perpendicular giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 159, Issue 3, 2 July 1996, Pages L287–L292;
- [80] D.C. Vladu (Radu), M.D. Gavril (Donose), C. Gheorghieș, *Risk Factors In The Electro-Deposition Of Metallic Materials*, Tehnologii și materiale avansate pp. 264-266, ISSN 1843-5807;
- [81] M. Eugenia T. Molares, *Characterization and properties of micro- and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology*, Beilstein J Nanotechnol. 2012; 3: 860–883;
- [82] R. S. Liu, S. C. Chang, I. Baginskiy, S. F. Hu, C. Y. Huang, *Synthesis and magnetic properties of multilayer Ni/Cu and NiFe/Cu nanowires*, PRAMANA journal of physics, Vol. 67, No. 1, July 2006;
- [83] C.Wenlu, D.Wanchun and L.B.Huan, *Studies of additives in acid sulfate copper pulse reversal current electrodeposition*, Circuitree, vol.14 (2000),no.11 48-50;
- [84] N.Vatistas, S Cristofaro, *Lead dioxide coating obtained by pulsed current technique*, Electrochemistry Communications 2 (2000), pp. 334-337;
- [85] D. W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, 2008, Elsevier, ISBN 978-0-444-52792-9;
- [86] A. Kater, *Optimum Conditions For Reverse Pulse Plating*, OnBoard Technology (2005), pp. 15;
- [87] D. Flynn, Marc P. Y. Desmulliez, *Influence of Pulse Reverse Plating on the Properties of Ni-Fe Thin Films*, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 46, NO. 4, 2010, pp.979-985 ;
- [88] P.T.Tang, P.Leisner, P.Moller, *Improvement of Nickel Deposit Characteristics by Pulse Plating*, ASEF surfin'93 pp 249-256;
- [89] R.Retallick, R.Blake, D.Desalvo, *Pulse plating*, Printed circuit fabrication, Vol 23, No.1, pp 32-38;

- [90] S. Jayapoorani, D. Kumar Ghosh, *Effect of Pulse Reverse Plating Using Silver On Printed Circuit Boards*, International Conference & Workshop on Recent Trends in Technology (TCET), 2012, pp. 25-27;
- [91] D. Gupta, A. C. Nayak, J. Mazher, R. Sengar, K. P. Joshi, R. K. Pandey, *In-situ atomic force microscopic study of reverse pulse plated Cu/Co-Ni-Cu films*, Journal of materials science 39 (2004), pp. 1615 – 1620;
- [92] W. Kim, R. Weil, *Pulse plating effects in nickel electrodeposition*, Surface Coating Technology, 1989, 38, 289;
- [93] A. Chaparro, W. Arnulfo, Lopez, E. Vera, *Electrodeposition of nickel plates on copper substrates using PC y PRC*, Revista Matéria, v. 12, no. 4, 2007, pp. 583 – 588;
- [94] Ian M. Watt, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Press Syndicate of University of Cambridge, 1997, ISBN 0 521 43456 4;
- [95] [http://www.mdeo.eu/mdeo/AD/docs/SEM\\_seminar\\_2012.pdf](http://www.mdeo.eu/mdeo/AD/docs/SEM_seminar_2012.pdf);
- [96] [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_Electron\\_Microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_Electron_Microscope);
- [97] V. Pop, I. Chichinas și N. Jumate, *Fizica Materialelor. Metode Experimentale*: Presa Universitara Clujeana, 2001;
- [98] [http://en.wikipedia.org/wiki/Focused\\_ion\\_beam](http://en.wikipedia.org/wiki/Focused_ion_beam);
- [99] V. Castaldo, C. W. Hagen, B. Rieger and P. Kruit, *Sputtering limits versus signal-to-noise limits in the observation of Sn balls in a Ga+ microscope*, J. Vac. Sci. Technol. B 26, 2107 (2008);
- [100] A. Adriaens, M. G. Dowsett, *Electron microscopy and its role in cultural heritage studies*, în K. Janssens, R. Van Grieken, (eds.), *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, Comprehensive Analytical Chemistry, vol. XLII, Elsevier, Amsterdam, 2004, p. 73-128.
- [101] C. Gheoghies, *Analiza structurii fine a materialelor*, Editura Tehnica, Stiintifica, si Didactica, Cermi Iasi, 2007, ISBN 978-973-667-285-9;
- [102] [http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/mineral\\_chemistry.htm](http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/mineral_chemistry.htm);
- [103] K. Janssens, R. Van Grieken, *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 2004, pp. 129-226, ISBN 0-444-50738-8;
- [104] [http://www.mdeo.eu/mdeo/AD/docs/AFM\\_seminar\\_2011.pdf](http://www.mdeo.eu/mdeo/AD/docs/AFM_seminar_2011.pdf);
- [105] V. A. Antohe, *Quantum Rings Produced by Nanolithography with an Atomic Force Microscope*, Dissertation Thesis, Bucharest, February 2001;
- [106] <http://www.labexchange.com/en/buy-devices/d/?sn=16940>;
- [107] [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com);
- [108] C. Oriță, M. Derevlean, *Materiale Electronice*, Editura VIE, Iași 2001;
- [109] G. Lai, H.K. Wong, *Special experimental projects*, Physics Department, CUHK, Equipment operation notes, VSM (vibrating sample magnetometer), 2004;
- [110] [http://www.lakeshore.com/Documents/VSMCatalog\\_I.pdf](http://www.lakeshore.com/Documents/VSMCatalog_I.pdf);
- [111] I. Lee, Y. Jo, Y-T Kim, Y Tak, J. Choi, *Electrochemical Thinning for Anodic Aluminum Oxide and Anodic Titanium Oxide*, Bull. Korean Chem. Soc. 2012, Vol. 33, No. 5, 1465;
- [112] A. Belwalkar, E. Grasing, W. Van Geertruyden, Z. Huang, W.Z. Misiolek, *Effect of Processing Parameters on Pore Structure and Thickness of Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membranes*, J Memb Sci. 2008 July, 319(1-2): 192–198;
- [113] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, *Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al*, J. Electrochem. Soc., 148 (2001), B152;
- [114] M.D. Gavril (Donose), A.M. Cantaragiu, C. Gheorghies, N. Țigău, S. Donose, *Preparation and Characterisation of Alumina Template Obtained by One-Step Anodization Method*, The Annals Of “Dunarea De Jos” University Of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and materials science, NO. 2 – 2013, p.5-9, ISSN 1453 – 083x;
- [115] V. da Rocha Caffarena, J. L. Capitaneo, R. A. Simão, Al. P. Guimarães, *Preparation of Electrodeposited Cobalt Nanowires*, Materials Research, Vol. 9, No. 2, 205-208, 2006;
- [116] K. Nielsch, F. Muller, A. P. Li, and U. Gosele, *Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition*, Adv. Mater. , 12, pp. 582-586 (2000);



- [117] F. Mairinger, *UV-, IR- and X-ray imaging*, în Janssens, K., Van Grieken, R. (eds.), *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, în *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. XLII, Elsevier, Amsterdam, pp. 15-71, 2004;
- [118] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *Self ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulphuric acid solution*, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997), L127;
- [119] C. Tsao, T. Søndergaard, E. Skovsen, L. Gurevich, K. Pedersen, T. G. Pedersen, *Pore size dependence of diffuse light scattering from anodized aluminum solar cell backside reflectors*, Vol. 21, No. S1 / *Optics Express* A84;
- [120] H. Pan, W. Chen, Y. P. Feng, W. J. J. Linb, *Optical limiting properties of metal nanowires*, *Applied Physics Letters*, 88, 2006, 223106;
- [121] M. Nusheh, H. Yoozbashizadeh, *Study On Electrowinning Of Cobalt By Cyclic Voltammetrytechnique*, *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* Vol. 7, Number 2, Spring 2010;
- [122] Gavril (Donose) M. D., Schmidt U., Gheorghieș C., Kups T., Ispas. A., Bund A., *Electrodeposition Of Co And Co-Cu Nanowires In Porous Alumina Substrates By Pulse And Pulse Reverse Plating*, *Symposium Anodisieren -Vom Korrosionsschutz bis zur Nanotechnologie*, pp. 57-63, ISBN 978-3-8396-0481-6;
- [123] Wuxia Li, Y. Peng, J. Zhang, G. A. Jones, T. H. Shen, *Magnetic and magneto optical characteristics of nanowire arrays embedded in anodic aluminium oxide*, *Journal of Physics: Conference Series* 17 (2005) 20–32;
- [124] A. Encinas , M. Demand, J.-M. George. & L. Piraux, *Effect of the pH on the microstructure and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires*, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol.38, No.2574, ISSN 0018-9464, 2002;
- [125] Darques, M.; Piraux, L.; Encinas, A.; Bayle G., P; Popa, A.; Ebels, U., *Electrochemical control and selection of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires*, *Appl. Phys. Lett.* 86, 072508 (2005);
- [126] *Analele științifice ale Universității "Al. I. Cuza" din Iași: Fizică. Serie nouă. Secțiunea 1 b, Volumele 24-29;*
- [127] K. R. Pirota, E. L. Silva, D. Zanchet, D. Navas, M. Vazquez, M. Hernandez-Velez, M. Knobel, *Size effect and surface tension measurements in Ni and Co nanowires*, *Phys. Rev. B*, 76, 2007;
- [128] E.L. Silva, W.C. Nunes; M. Knobel, J.C. Denardin, D. Zanchet, K. Pirota, D. Navas, M. Vázquez, *Transverse magnetic anisotropy of magnetoelastic origin induced in Co nanowires*, *Physica B, Condensed Matter*, 384(1-2):22-24, 2006;
- [129] Han G.C., Zong B.Y., Luo P., Wu Y.H., *Angular dependence of the coercivity and remanence of electrodeposited nano-wire*, *J. Appl. Phys.* 93, 9202-9207 (2003);
- [130] R. Lavin, J. C. Denardin, A. Cortes, H. Gomez, M. Cornejo, G. Gonzalez, *Magnetic Properties of Cobalt Nanowire Arrays*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 521: pp. 293–300, 2010;
- [131] Nielsch, K. , R. B. Wehrspohn , J. Barthel , J. Kirschner , U. Gösele , U. Gösele , S. F. Fischer, H. Kronmüller, *Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays*, *Applied Physics Letters* 79 (9) , p 1360-1362, American Institute of Physics, (2001);
- [132] J. Escrig, D. Altbir, M. Jaafar, D. Navas, A. Asenjo, M. Vázquez, *Remanence of Ni nanowire arrays: Influence of size and labyrinth magnetic structure*, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*75(18), 2007;
- [133] P. Landeros, J. Escrig, D. Altbir, D. Laroze, J. d'Albuquerque e Castro, P. Vargas, *Scaling relations for magnetized nanoparticles*, *Phys. Rev. B* 71,094435 (2005);
- [134] Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. W. Meng, X. S. Peng, Y. X. Jin, J. Zhang, *Fabrication of Ordered Ferromagnetic-Nonmagnetic Alloy Nanowire Arrays and their Magnetic Property Dependence on Annealing Temperature*, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 2502-2507;
- [135] M. D. Gavril (Donose), U. Schmidt, C. Gheorghieș, A. M. Cantaragiu, A. Ispas, A. Bund, *Electrochemical Preparation Of Co-Cu Alloy Nanowires And Their Characterisation*, *Chemia STUDIA UBB CHEMIA*, LVIII, 3, 2013 (p. 81-92);

**[136]** David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th Edition”, CRC Press, ISBN-10: 0849304857;

**[137]** M. D. Gavril (Donose), U. Schmidt, C. Gheorghies, A. Ispas, T. Kups, A. Bund, *Electrodeposition Of Co-Cu Nanowires In Alumina Templates*, Workshop Oberflächentechnik - Elektrochemie und Galvanotechnik Plasma- und Oberflächentechnik, pp. 20-24, ISBN 978-3-938843-72-7;

