

# RAPORT ȘTIINȚIFIC

- 15.05.2022-31.12.2022 -

## NANOSTRUCTURI DE TIP PEROVSKIT DUBLU PENTRU DISPOZITIVE DE CONVERSIE A ENERGIEI SOLARE

Programul 1 - Dezvoltarea sistemului național de cercetare-dezvoltare - Subprogramul  
Resurse umane

Cod proiect: PN-III-P1-1.1-TE-2021-0265

Număr contract: 11/2022

Etapa 1 - Obținerea unui strat activ cu proprietăți structurale de înaltă calitate,  
stabilitate chimică și polarizabilitate ridicată care să folosească aproape tot spectrul  
solar pentru generarea de sarcină (partea I)

Act 1.1 - Depunerea de nanostructuri și straturi subțiri de oxizi cu structură de perovskit  
dublu prin ablație laser

Act 1.2 - Obținerea de straturi subțiri oxidice cu structura de tip perovskit dublu prin  
tehnica HiPIMS

Rezultate estimate:

- 1 participare la conferință internațională
- raport științific
- raport financiar

### Descrierea științifică și tehnică a etapei 1

*Act 1.1 - Depunerea de nanostructuri și straturi subțiri de oxizi cu structură de perovskit  
dublu prin ablație laser*

Straturi subțiri de ferită de bismut non-stoichiometrică au fost obținute prin ablație laser în varii condiții experimentale pe substraturi diferite. În primă etapă au fost sintetizate pulberile de Bi-Fe-O (BFO) și Bi-Fe-Cr-O (BFCO) prin tehnica sol-gel în care s-au folosit cantități adecvate de nitrați ai elementelor principale ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) și acid tartric. Pulberile astfel obținute au fost presate și tratate termic la  $800^\circ\text{C}$  pentru 2 ore, cu o rată de încălzire de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Eșantioanele rezultate sub forma de disc cu diametrul de 2.24 cm au fost folosite ca material sursă în depunerea de straturi subțiri prin ablație laser.

Rezultatele analizelor de difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj și spectroscopie de radiații X dispersivă în energie (SEM–EDX) obținute pentru probele masive sunt prezentate în Figurile 1 și 2.

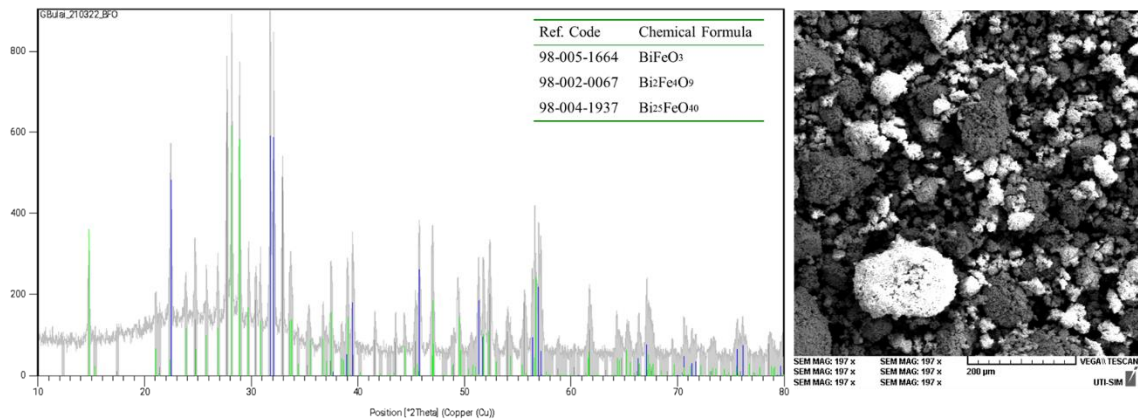


Figura 1. Difractograma XRD și imagini SEM ale probei masive de Bi-Fe-O obținută prin tehnica sol-gel.

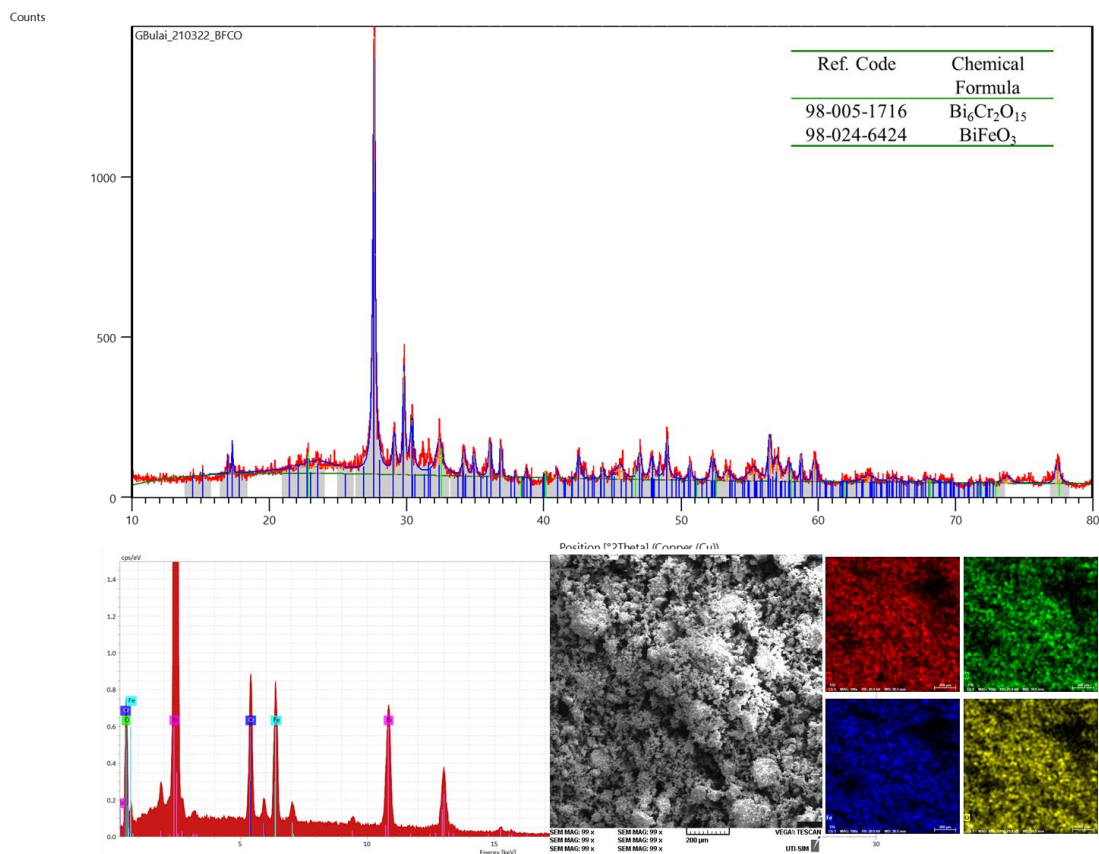


Figura 2. Difractograma XRD și imagini SEM ale probei masive de Bi-Fe-Cr-O obținută prin tehnica sol-gel.

Pentru materialul de BFO au fost observate trei structuri cristaline. Liniile de difracție au fost asociate cu fazele de BiFeO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> și Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>. În cazul materialului cu adaos de Cr, difractograma XRD a indicat formarea structurilor de BiFeO<sub>3</sub> și Bi<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub>.

Prezența elementelor principale a fost confirmată prin tehnica EDX, observându-se o distribuție uniformă pe suprafața analizată. Măsurătorile de compoziție chimică au arătat un raport Bi:Fe de 1.04 și Bi:(Fe,Cr) de 0.9.

Straturile subțiri au fost depuse prin ablație laser. Țintele au fost depuse pe un sistem mobil situat într-o incintă de vid înalt. Presiunea de oxigen folosită în timpul depunerilor a fost de 0.5 și 1 Pa. Pentru iradiere s-a folosit un laser KrF (10 Hz rată de repetiție, 10 ns durata pulsului, 248 nm lungime de undă). Fluența folosită a fost de 2 J/cm<sup>2</sup> (50 mJ energia laser/puls). Substraturile de Si monocristalin (100) și cuarț au fost poziționate la o distanță de 5 cm în fața ținte și au fost încălzite la temperaturi de 600 și 700°C în timpul depunerii. Timpul de depunere a fost menținut la 60 min pentru toate probele. Rezultatele XRD și SEM/EDX sunt prezentate în figurile următoare.

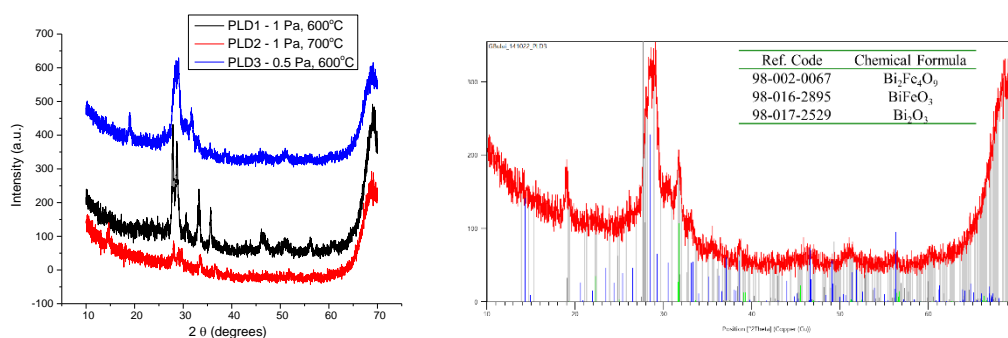


Figura 3. Difractogramele XRD ale probelor de BFO depuse prin PLD la temperaturi ale substratului și presiuni diferite

Pentru proba depusă la 1 Pa (O<sub>2</sub>) și temperatură *in-situ* de 600°C s-au observat linii de difracție multiple ce au fost asociate cu structura ortorombică Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (ICSD 98-002-0067), rezultatele fiind asemănătoare cu cele ale stratului depus prin pulverizare magnetron în condiții experimentale similare (ce sunt prezentate în următoarea secțiune). Când s-a folosit o presiune mai mică, de 0.5 Pa, difractograma XRD a stratului depus a prezentat picuri adiționale ce au fost asociate structurilor de BiFeO<sub>3</sub> și Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rezultate similare au fost obținute și pentru probele de BFCO.

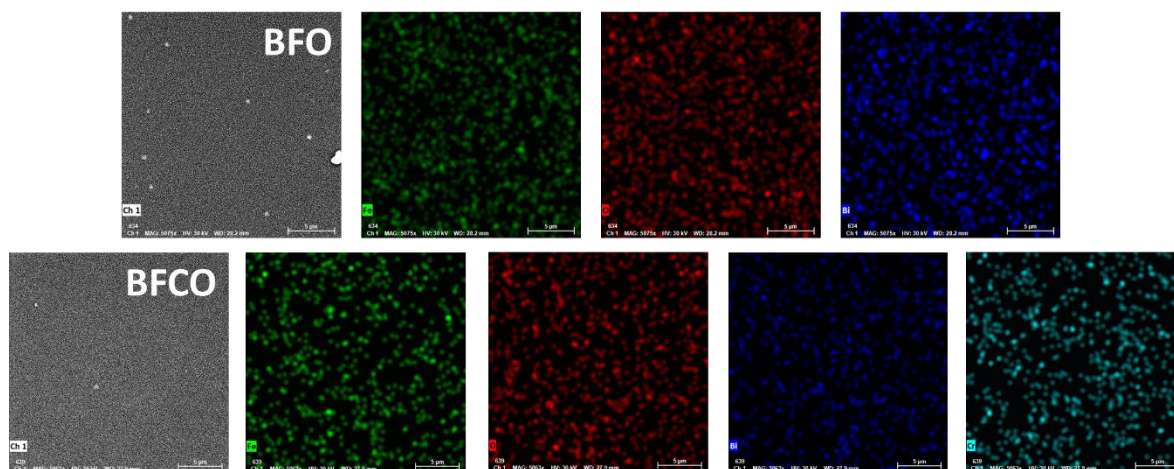


Figura 4. Maparea EDX a principalelor elemente obținute în urma analizei probelor de BFO și BFCO depuse la 600°C, 1 Pa atmosferă de O<sub>2</sub>

Rezultatele de compoziție chimică obținute folosind tehnica EDX au arătat o distribuție uniformă a principalelor elemente pe suprafața probei analizate, raportul de Bi:Fe fiind de 1:1. Din rezultatele de spectroscopie UV-VIS efectuate asupra straturilor subțiri depuse pe cuarț au fost estimate lărgimi ale benzilor interzise de aproximativ 3.5 eV.

#### *Act 1.2 - Obținerea de straturi subțiri oxidice cu structura de tip perovskit dublu prin tehnica HiPIMS*

Straturi subțiri de BFO și BFCO au fost obținute prin pulverizare magnetron folosind o putere de RF de 20 W. Parametrii experimentali variați au fost temperatura substratului, presiunea în timpul depunerii și raportul de Ar:O<sub>2</sub> introdus în incintă. Substraturile de siliciu monocristalin cu orientare cristalografică preferențială (100), cuarț și MgO au fost poziționate la o distanță de 5 cm de țintă. Pentru majoritatea probelor, timpul de depunere a fost menținut la 60 de min. Pentru probele depuse la 2 și 3 Pa s-a folosit un timp de depunere de 80 și respectiv 120 min pentru a obține în final straturi cu grosimi comparabile celor depuse în alte condiții experimentale. Un sumar al probelor depuse și analizate ulterior este prezentat în tabelul 1.

Tabelul 1. Sumar al condițiilor experimentale folosite pentru depunerea de straturi subțiri de BFO și BFCO

Nr. Crt.	Proba	Raport Ar:O <sub>2</sub>	Presiune (Pa)	Temperatura substratului (°C)	Timp depunere (min)	E <sub>g</sub> (eV) (αhν) <sup>2</sup>	E <sub>g</sub> (eV) (αhν) <sup>1/2</sup>
1	G 5	3:1	1	400	60	3.07	2.47
2	G 6	3:1	1	500	60	3.04	2.43
3	G 7	3:1	1	600	60	3.01	2.37
4	G 8	3:1	1	700	60	3.04	2.34
5	G 10	3:1	3	600	120	2.83	2.42
6	G 11	3:1	2	600	80	3.13	2.32
7	G 12	3:1	0.5	600	60	3.45	2.54
8	G13	3:1	0.75	600	60	3.36	2.42
9	G14	3:1	0.5	700	60	3.4	2.51
10	G15	5:1	1	600	60	3.11	2.29
11	G16	10:1	1	600	60	3.09	2.32
12	G17	50:1	1	600	60	3.31	2.42
13	G19	0	1	600	60	2.9	2.45

Grosimile straturilor subțiri obținute din măsurători de profilometrie (Dektak XT stylus profilometer) au fost de aproximativ 120 nm, rezultând o rată medie de depunere de 2 nm/min. În timp ce temperatura substratului și raportul Ar:O<sub>2</sub> nu au influențat semnificativ grosimea eșantioanelor, presiunile mari de gaz mixt introdus în incintă au determinat o rată mai mică de depunere. Pentru proba depusă la 3 Pa în 120 min s-a înregistrat o grosime de 115 nm iar pentru cea depusă la 2 Pa în 80 de min o grosime de 70 nm.

Difractogramele XRD obținute în intervalul 2θ 10-70° cu o viteză de scanare de 1 grad/min sunt prezentate în Figura 5. Pentru temperaturi ale substratului de până la 500°C, straturile au prezentat o depunere amorfă. Difractograma probei depuse la 600°C a prezentat mai multe picuri ce au fost asociate structurii ortorombice Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (ICSD 98-

002-0067). Intensitatea pronunțată a liniile de difracție (001) și (002) înregistrate pentru proba depusă la 700°C a indicat prezența unei creșteri cu orientare cristalografică preferențială. Pe de altă parte, au fost înregistrate și două picuri suplimentare la 18.9 și 38.2 grade 2θ ce indică formarea unei structuri reziduale de  $\text{FeSi}_4\text{O}_{9.5}$  și deci o posibilă contaminare a stratului și existența unei regiuni de interdifuzie largi la nivelul contactului strat subțire – substrat. Aceste picuri sunt mai evidente pentru proba depusă la aceeași temperatura a substratului dar la o presiune mai mică de 0.5 Pa. În acest context, pentru a evita formarea structurii secundare, pentru straturile depuse ulterior la diferite presiuni și rapoarte Ar:O<sub>2</sub> s-a folosit o temperatura a substratului de 600°C. O dată cu creșterea presiunii de la 0.5 la 1 Pa s-a observat o creștere a cristalinității, dar, pentru presiuni de 2 și 3 Pa rezultatele XRD au indicat o depunere amorfă. Dimensiunea medie de cristalit estimată folosind ecuația Scherrer nu a prezentat o variație semnificativă, având valori de aprox 18-21 nm. Considerând că stratul cu cel mai înalt grad de cristalinitate și fără structuri reziduale a fost obținut la 600°C și 1 Pa, studiul asupra influenței raportului de Ar:O<sub>2</sub> a fost realizat menținând acești parametri constanți. Până la un raport de 10:1, nu au fost observate faze secundare iar cristinitatea probelor a prezentat o ușoară creștere. Straturile depuse într-un conținut redus de oxigen sau în lipsa acestuia au prezentat o transformare de fază. Alte trei picuri (la 28°, 32.84° și 50.8°) au fost înregistrate și asociate cu structura tetragonală de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ICSD 98-004-1764).

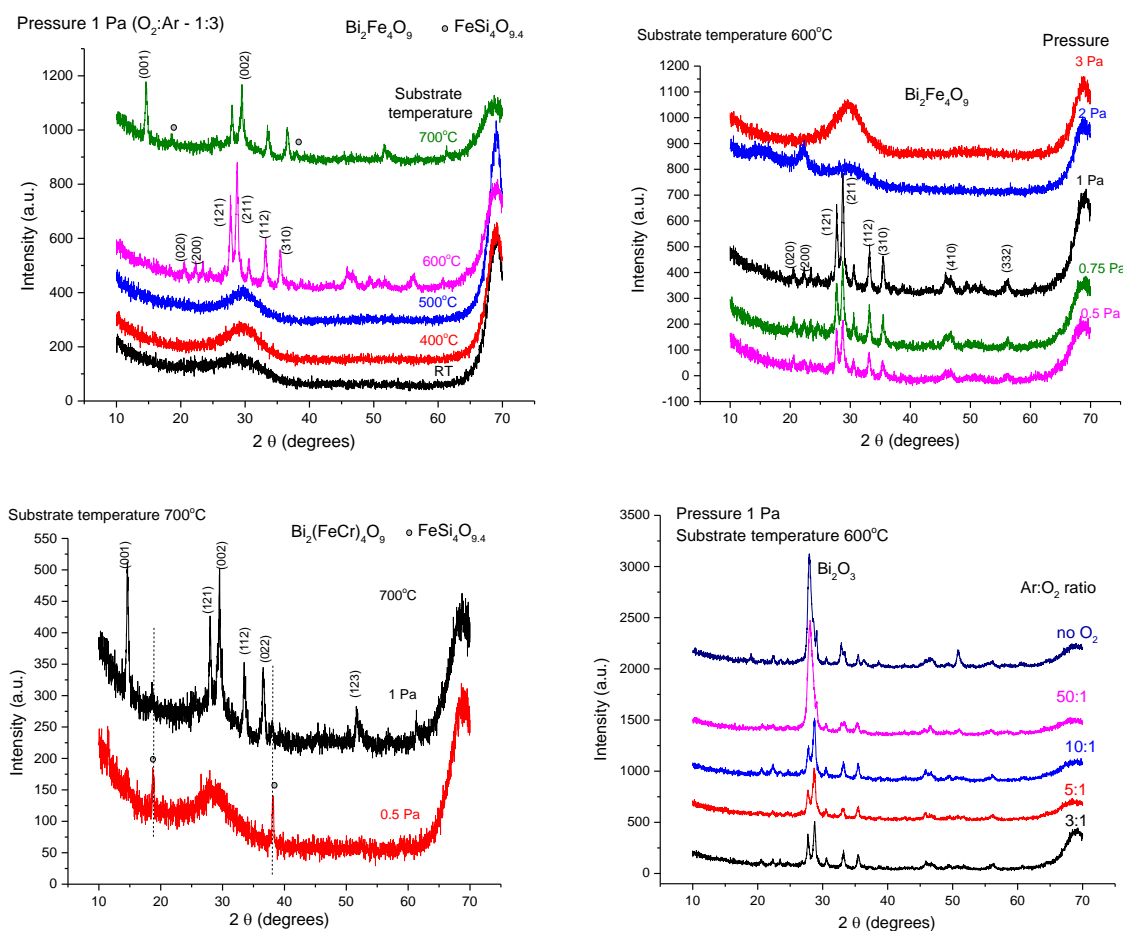


Figura 5. Difractogramele XRD ale straturilor subțiri depuse în diferite condiții experimentale

Măsurătorile de spectroscopie UV-VIS au fost realizate prin analiza straturilor depuse pe cuarț. Figura 6 (a) prezintă, ca exemplu, spectrele de transmisie ale straturilor depuse la diferite temperaturi precum și reprezentarea Tauc folosită pentru estimarea benzii interzise. Straturile amorfe depuse la 400 și 500°C au prezentat un spectru diferit față de cele cristaline depuse la 600 și 700°C. Cu toate acestea nu s-au înregistrat modificări majore ale benzii interzise ( $E_g$ ), aceasta având valori apropiate de 3 eV. Valorile cele mai mari ale  $E_g$  (3.4 eV) au fost observate pentru straturile depuse la presiuni scăzute de 0.5 Pa iar cele mai mici (de 2.8 eV) pentru cele depuse la 1 Pa în lipsa oxigenului.

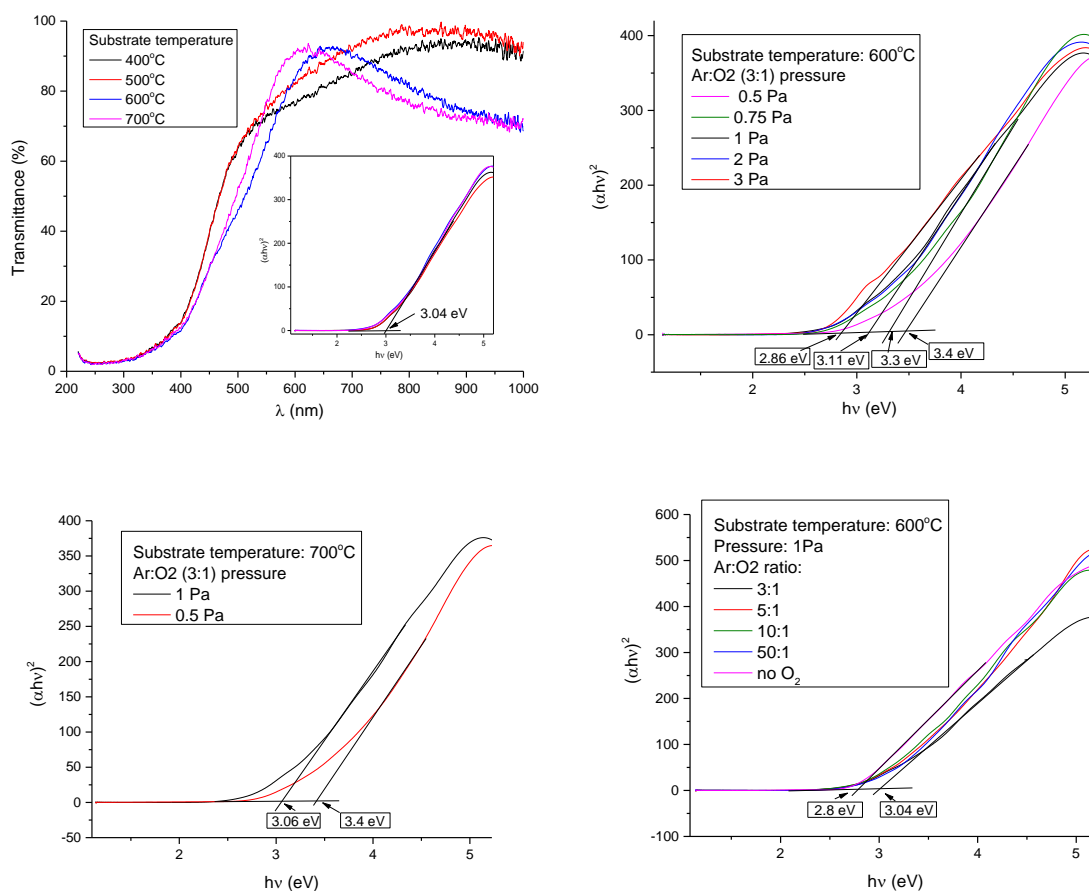


Figura 6. Rezultatele spectroscopiei UV-VIS: Spectrele de transmisie pentru probele depuse la diferite temperaturi ale substratului și reprezentările Tauc pentru toate probele analizate.



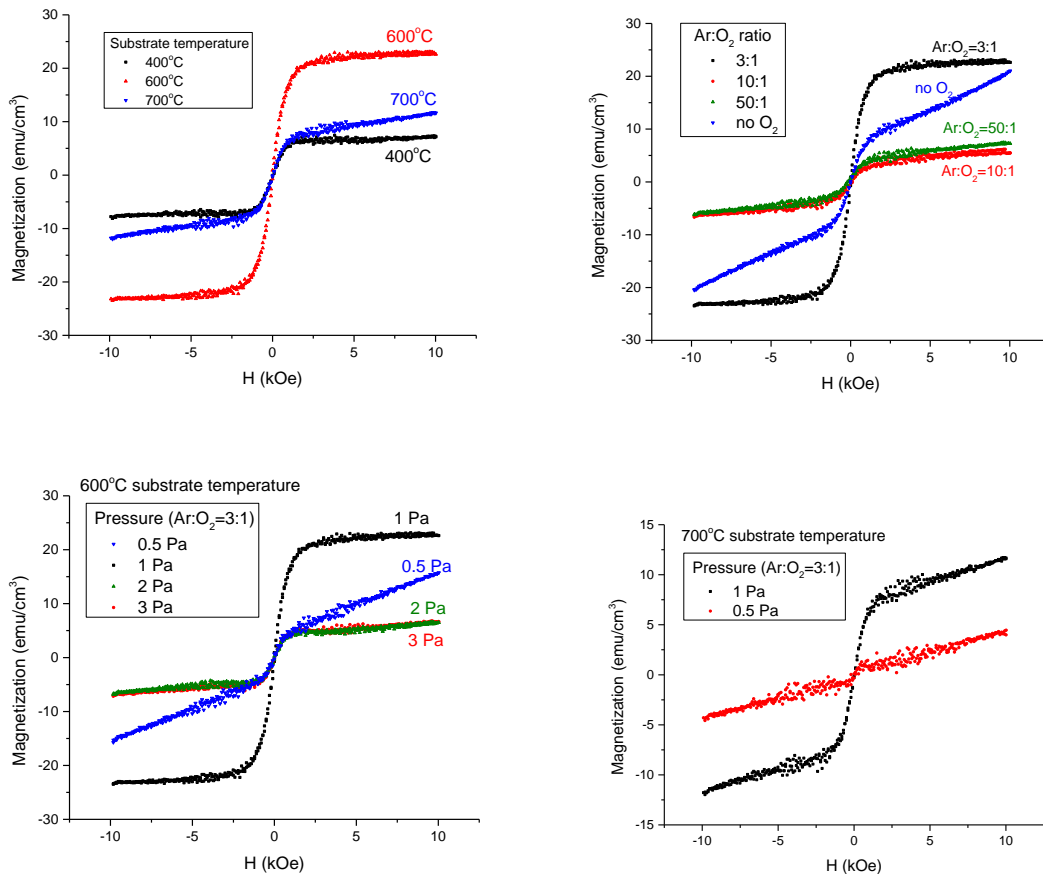


Figura 7. Curbele de histerezis obținute cu ajutorul magnetometrului cu proba vibrantă

Proprietățile magnetice ale eșantioanelor obținute prin pulverizare magnetron au fost studiate folosind magnetometrul cu probă vibrantă. Ciclurile de histerezis astfel obținute sunt prezentate în figura 7. Răspunsul magnetic cel mai pronunțat a fost înregistrat pentru proba depusă la 600°C, 1 Pa și raport Ar:O<sub>2</sub> de 3:1. Pentru probele amorfe sau care au prezentat structuri cristaline secundare s-au înregistrat valori ale magnetizației maxime mai scăzute, astfel observându-se corelația dintre proprietățile structurale și cele magnetice.

Compoziția chimică a probelor a fost analizată folosind spectroscopia de retro-împrăștiere Rutherford (RBS) și spectroscopie de radiații X dispersivă în energie. Spectrele înregistrate sunt prezentate în figurile următoare:

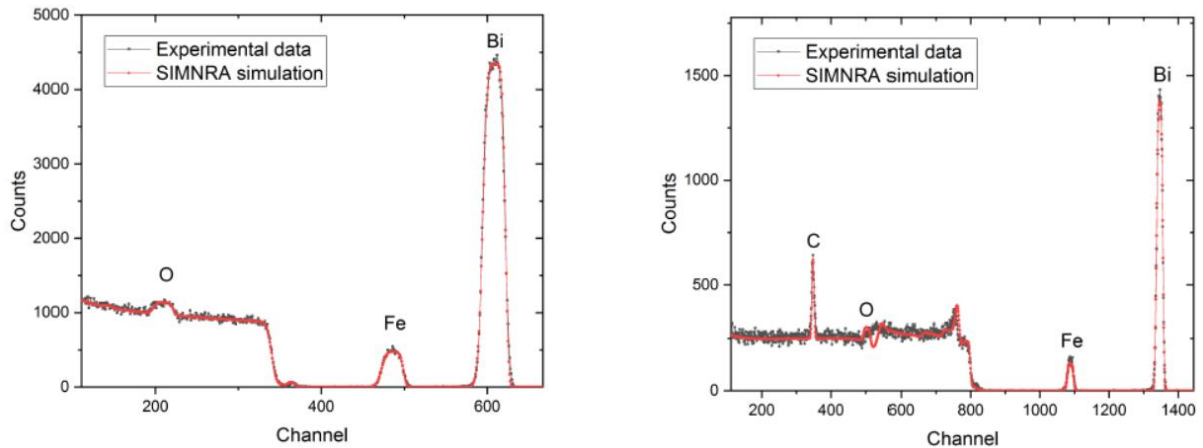


Figura 8. Spectrele RBS pentru pentru proba depusă la 600°C, 1 Pa și Ar:O<sub>2</sub>=3:1, obținute la 2 MeV(stânga) și 4.28 MeV(dreapta)

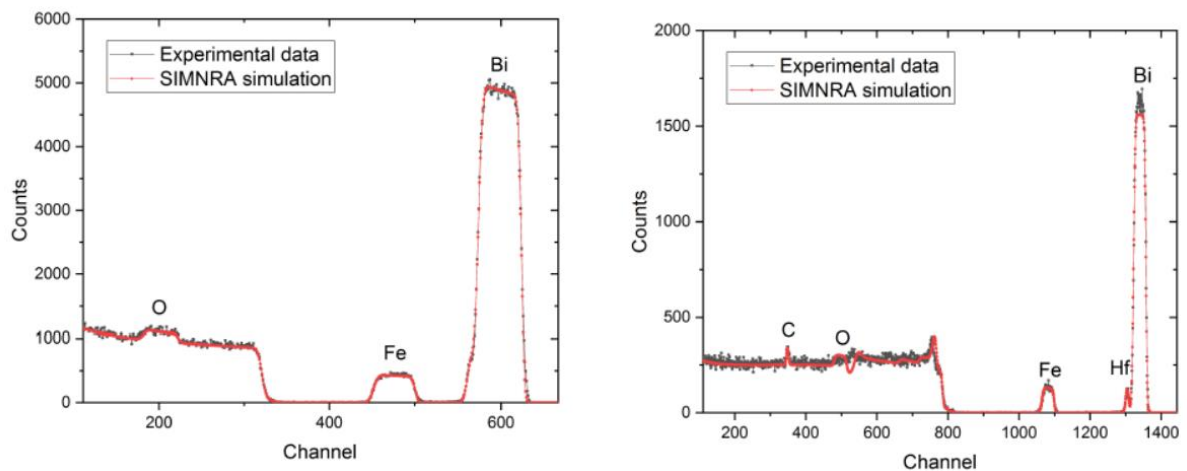


Figura 9. Spectrele RBS pentru pentru proba depusă la 600°C, 3 Pa și Ar:O<sub>2</sub>=3:1, obținute la 2 MeV(stânga) și 4.28 MeV(dreapta)

Pentru proba depusă la 1 Pa compoziția chimică detectată a fost asemănătoare cu cea nominală, obținându-se o stoichiometrie de Bi<sub>0.175</sub>Fe<sub>0.185</sub>O<sub>0.64</sub>. Proba depusă la 3 Pa a prezentat o concentrație a Bi ușor mai mare decât cea nominală, stoichiometria înregistrată fiind de Bi<sub>0.215</sub>Fe<sub>0.18</sub>O<sub>0.605</sub>. Presiunea mai mare folosită în timpul depunerii celui de al doilea strat a determinat o creștere a numărului de ciocniri în plasmă și o deviere a particulelor mai ușoare (Fe) de la traiectoria principală.

Măsurătorile preliminare legate de proprietățile fotocatalitice au arătat o rată de degradare de 60% după 6 ore de iradiere. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 10.



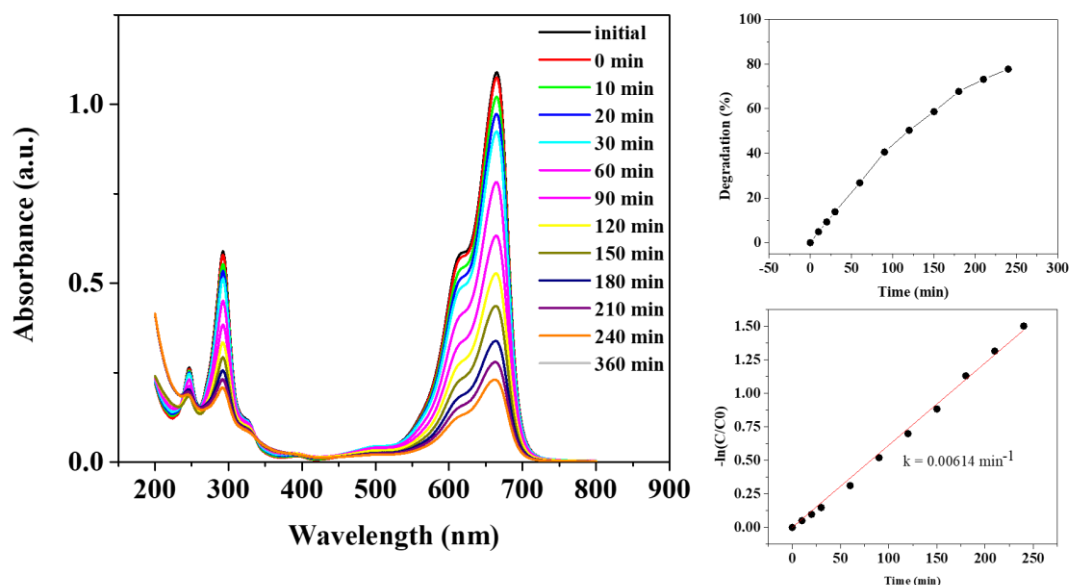


Figura 10. Rezultatele de degradare fotocatalitică a colorantului de albastru de metil

În primă etapă au fost analizate proprietăți fotocatalitice ale stratului depus la o temperatură a substratului de 600°C, presiune 1 Pa și raport Ar:O<sub>2</sub> de 3:1 pentru care s-a înregistrat cristalinitatea cea mai ridicată și răspuns magnetic îmbunătățit.

Rezultatele acestei etape au arătat influența parametrilor experimentali precum temperatura substratului, presiunea și amestecul de gaz asupra proprietăților structurale, chimice, optice, magnetice și fotocatalitice ale straturilor subțiri de BFO și BFCO depuse prin ablație laser și pulverizare magnetron. Pe baza acestor rezultate, studiul va fi continuat prin depunerea de noi eșantioane folosind diferite ținte ca material sursă pentru a obține structura de perovskit dublu precum și diferite condiții experimentale și substraturi.

#### Diseminarea rezultatelor

##### Participare la conferință:

Oxide nanostructures for solar energy conversion devices, Vasile TIRON, Mihai CIOLAN, Ioana RADU, Adrian BORHAN, Felicia GHEORGHIU, Georgiana BULAI, 3NANO-22, 20-23 septembrie, Roma, Italia.

##### Articol publicat în revistă cotate Web of Science:

Rare earth effect on laser produced plasma dynamics during pulsed laser deposition of doped cobalt ferrite, Stefan Andrei Irimiciuc, Georgiana Bulai, Silviu Gurlui, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volum 198, 2022, 106565.

## Rezumat executiv al activităților realizate:

În perioada de implementare a etapei I au fost depuse straturi subțiri de ferita de Bi (BFO) și ferită de Bi dopată cu Cr (BFCO) prin pulberizare magnetron și ablație laser. Eșantioanele au fost obținute în diferite condiții experimentale folosind același material sursă. Parametrii de depunere variați au fost temperatura substratului, presiunea de oxigen sau de gaz mixt introdus în incintă în timpul depunerii și raportul Ar:O<sub>2</sub> al gazului folosit. Au fost folosite substraturi de siliciu monocristalin cu orientare cristalografică (100), cuarț și MgO.

Topografia și proprietățile structurale ale straturilor depuse au fost analizate prin profilometrie, microscopie de forță atomică și difracție de raze X. Spectrele de transmisie au fost studiate prin spectroscopie UV-VIS iar lărgimile benzilor interzise au fost estimate din reprezentările Tauc. Rezultatele de spectroscopie de retro-împrăștiere Rutherford și spectroscopie de radiații X dispersivă în energie au oferit informații cu privire la compoziția chimică a eșantioanelor și au arătat o distribuție uniformă a principalelor elemente pe suprafață. Proprietățile magnetice au fost analizate folosind magnetometrul cu probă vibrantă. Ciclurile de histerezis au fost înregistrate la temperatura camerei iar contribuția substratului a fost eliminată. Au fost obținute rezultate preliminare legate proprietățile fotocatalitice de deteriorare a colorantului de albastru de metil.

Director proiect,  
Andreea Georgiana BULAI

