

RAPORT ȘTIINȚIFIC

- 01.01.2023-31.12.2023 -

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 2 - Obținerea unui strat activ cu proprietăți structurale de înalta calitate,
stabilitate chimică și polarizabilitate ridicată care să folosească aproape tot spectrul
solar pentru generarea de sarcină (partea II) Sinteza unor module fotovoltaice cu o
eficiență de conversie înaltă bazate pe mediul activ obținut anterior

Act 2.1 - Analiza straturilor subțiri obținute prin metode de analiză structurală, chimică,
optică, electrică și magnetică

Act 2.2 - Depunerea unor straturi adiționale și electrozi pentru a obține configurația de
celulă solară

Act 2.3 - Testarea celulelor solare obținute prin analiza caracteristicii I-V și a eficienței
de conversie

Rezultate estimate:

- 2 participări la conferințe internaționale
- 2 lucrări publicate în reviste cotate Web of Science (Q1/Q2)
- submiterea unei propuneri de brevet
- raport științific
- raport financiar

Descrierea științifică și tehnică a etapei 2

*Act 1.1 - Analiza straturilor subțiri obținute prin metode de analiză structurală, chimică,
optică, electrică și magnetică*

În această etapă au fost analizate structural, optic, electric și magnetic straturile
subțiri obținute anterior prin tehnica de ablație laser (Pulsed Laser Deposition-PLD) și
pulverizare magnetron. Pe de altă parte, având în vedere studiul realizat în prima etapă,

au fost obținute alte eșantioane de ferită de bismut prin aceste două metode de depunere în diverse condiții experimentale. O parte din rezultatele obținute sunt detaliate în continuare.

Activitatea de cercetare realizată în această perioadă reprezintă o continuare a studiului sistemelor nanostructurate bazate pe materiale feroelectrice oxidice pentru dispozitive de conversie a energiei solare. După obținerea informațiilor legate de proprietățile structurale, optice și de compoziție chimică, eșantioanele obținute prin ablație laser și pulverizare magnetron au fost analizate folosind microscopia de forță piezoelectrică (PFM).

Prin variația sistematică a parametrilor experimentali, au fost identificate condițiile optime de creștere prin pulverizare magnetron a straturilor subțiri cu structuri cristaline pe bază de ferită de bismut, fără faze secundare: presiune totală a gazului 1 Pa, raport Ar:O₂ de 3:1 și temperatură a substratului de 600°C. Deoarece liniile de difracție suplimentare corespunzătoare fazei secundare de oxid de fier au fost observate în stratul deșus la 700°C, microscopia cu forță piezoelectrică (PFM) a fost folosită pentru a investiga proprietățile feroelectrice și piezoelectrice ale straturilor subțiri depuse la 600 și 700°C. Pentru simplitate, acestea sunt etichetate în continuare ca BFO-600 și, respectiv, BFO-700. Pentru a verifica dacă aceste condiții de depunere permit producerea unor straturi subțiri funcționale, proprietățile feroelectrice ale acestor probe au fost comparate cu cele ale stratului subțire deșus la temperatura camerei. Proprietățile feroelectrice ale straturilor subțiri depuse pe substraturi de Si (100) au fost investigate prin măsurători de PFM înafara planului. Imaginile de topografie au fost înregistrate simultan cu imaginile de amplitudine și fază PFM. În plus, utilizând un amplificator de blocare și variind tensiunea de polarizare a vârfului între -10 și +10 V, au fost înregistrate schimbările în amplitudine a răspunsului piezoelectric și ciclurile de histerezis de fază. Suprafața stratului subțire de BFO deșus la temperatura camerei (Figura 1a) este uniformă (rugozitatea este mai mică de 0,25 nm) și lipsită de caracteristici distincte, în timp ce straturile subțiri BFO-600 și BFO-700 (Figura 1e,i) arată o morfologie texturată (structuri alungite cu dimensiunea laterală de 50 nm × 200 nm și 15 nm înălțime) cu rugozitate de 1,5 nm. Atât imaginile de amplitudine (Figura 1b) cât și faza (Figura 1c) a răspunsului piezoelectric ale stratului deșus la temperatura camerei arată în mod clar lipsa de contrast și prezintă un semnal slab, indicând un răspuns piezoelectric foarte scăzut. Semnalul scăzut este datorat naturii amorfe a probei (după cum s-a observat din măsurătorile de difracție de raza X). Dimpotrivă, diferențele notabile de amplitudine în diverse regiuni ale probei BFO-600 (Figura 1f) dezvăluie prezența unor domenii piezoelectrice distincte. Mai mult, imaginea de fază în afara planului (Figura 1g) a dezvăluit în mod clar existența unor regiuni luminoase și întunecate, arătând astfel diferitele direcții de polarizare. În mod obișnuit, zonele luminoase din imaginile de fază înafara planului indică domenii piezoelectrice cu componenta z a polarizării spontane orientată în sus, în timp ce zonele întunecate denotă o orientare în jos.

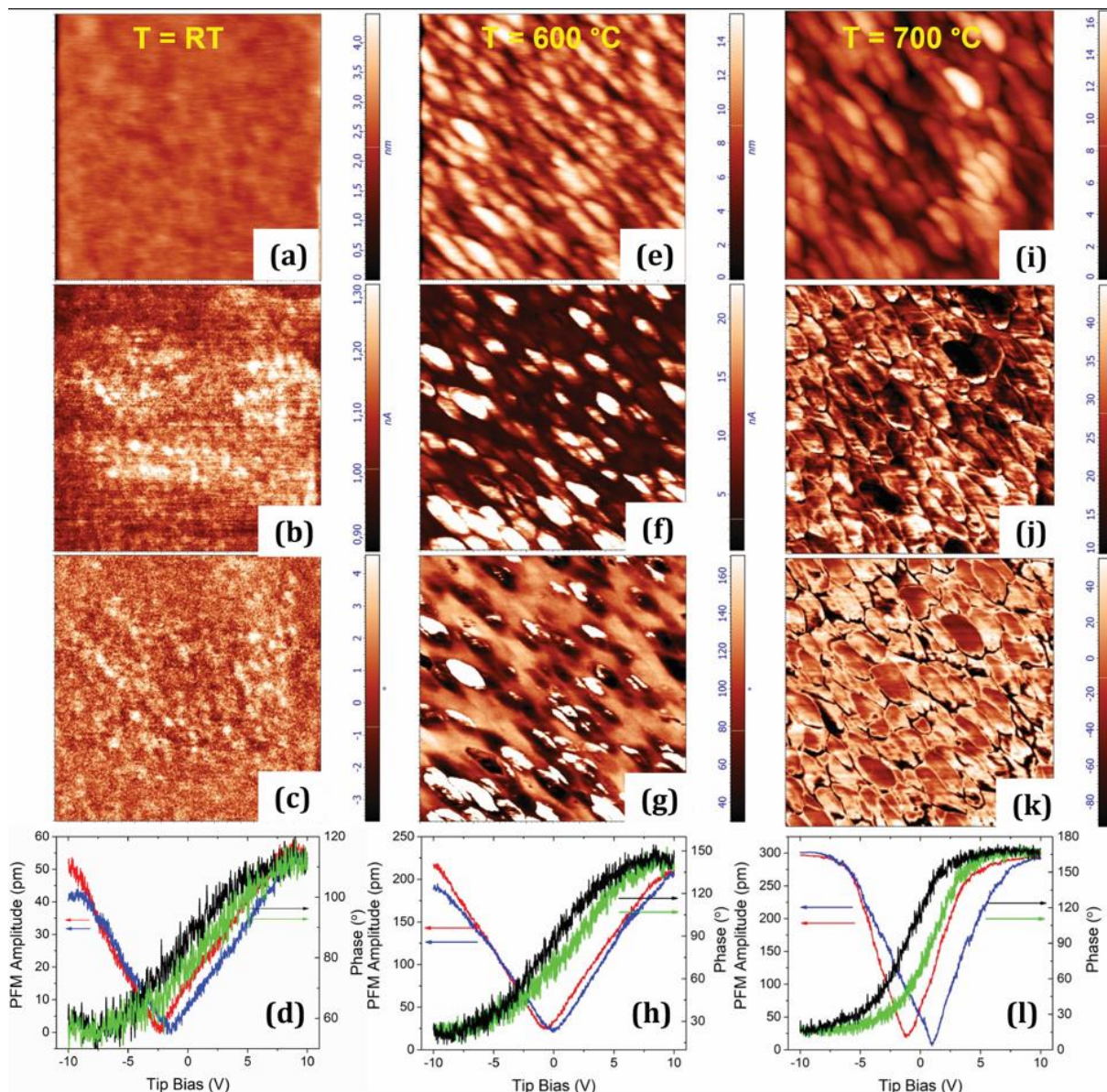


Figura 1. Rezultatele PFM pentru probele depuse la temperatura camerei (a-d), la 600°C (e-h) și 700°C (i-l)

Caracterul ferroelectric reiese din bucla de amplitudine a răspunsului piezoelectric și modificările unghiului de fază înregistrate prin microscopia forței piezoelectrice. Variațiile în amplitudine și histerezis de fază au fost înregistrate local prin baleierea tensiunii de polarizare a vârfului între -10 și +10 V. Măsurătorile piezoelectrice efectuate pe stratul subțire depus la temperatura camerei arată că bucla de histerezis de fază este nesaturată și foarte îngustă, indicând un comportament ferroelectric slab. Bucla de histerezis de fază complet saturată și modificările notabile ale unghiului de fază prezentate pentru BFO-700 sugerează faptul că această probă nu are defecte structurale și indică prezența unei polarizări ferroelectrice comutabile, confirmând comportamentul ferroelectric al stratului obținut.

Graficul amplitudinii PFM față de tensiunea de polarizare a vârfului arată comportamentul tipic al materialelor ferroelectrice. În comparație cu stratul subțire depus la temperatura camerei, amplitudinea răspunsului piezoelectric local înregistrată pentru

stratul subțire BFO-700 este cu un ordin de mărime mai mare. Măsurătorile PFM efectuate pe stratul subțire BFO-700 oferă dovezi clare asupra funcționalității acestuia.

Existența proprietăților feroelectrice comutabile în stratul subțire de BFO deus la 700°C a fost evidențiată și de imaginile topografice înregistrate printr-un proces de polarizare succesivă (Figura 2). Figura 2 arată clar că morfologia domeniilor spontane se modifică după polarizare, indicând existența unor proprietăți feroelectrice comutabile. După aplicări repetate ale unei tensiunii de polarizare pozitive, modificarea morfologiei suprafeței este mai evidentă (a treia imagine din Figura 2). Mai mult, prin schimbarea semnului tensiunii de polarizare a vârfului PFM de la +10 la -10 V, morfologia probei se schimbă, fiind asemănătoare cu cea înregistrată înainte de polarizare. Polarizarea ulterioară duce din nou la o schimbare a morfologiei ca urmare a comutării polarizării (imaginea a cincea din Figura 2). După ce tensiunea de polarizare a vârfului de curent continuu a fost eliminată, imaginea topografică (ultima imagine din Figura 2) este asemănătoare cu cea anterioară, indicând prezența unei polarizări remanente. Toate aceste observații dovedesc existența unor proprietăți feroelectrice comutabile. În cazul probelor BFO-600 sau a stratului de BFO deus la temperatura camerei nu a fost detectat un comportament asemănător. Pentru aplicații practice (răspuns fotovoltaic îmbunătățit sau eficiență de fotodegradare), câmpul electric intrinsec care rezultă din polarizarea materialului feroelectric este benefic pentru o separare eficientă a perechilor electron-gol foto-generate.

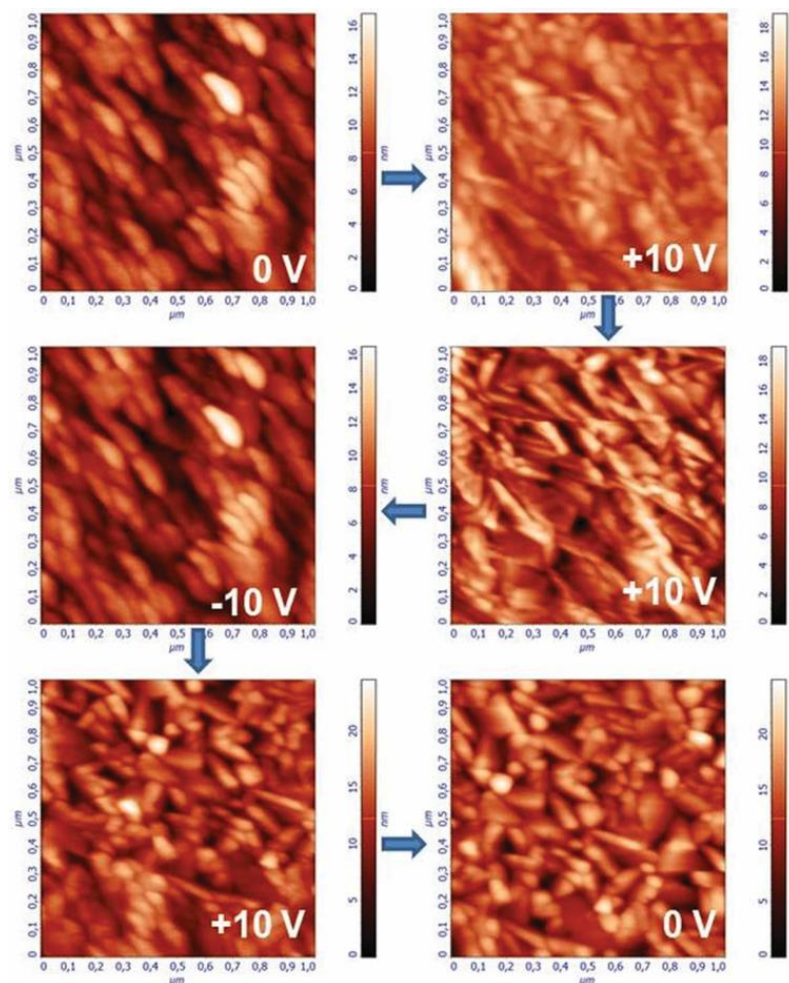


Figura 2. Imaginile de topografie înregistrate printr-un proces de polarizare succesiv (polarizare a vârfului ± 10 V)

Deoarece acest studiu ne-a permis până acum să determinăm condițiile optime pentru a obține un strat cristalin, am realizat investigații suplimentare privind influența proprietăților structurale, magnetice, feroelectrice și optice ale filmelor pe bază de ferită de bismut asupra eficienței fotocatalitice și piezocatalitice.

Activitatea fotocatalitică a straturilor subțiri BFO-600 și BFO-700 a fost studiată urmărind degradarea colorantului albastru de metilen (MB) sub iradiere vizibilă. O analiză inițială arată că MB este destul de stabil, cu o ușoară reducere a concentrației (cca. 5,1%) sub lumină vizibilă timp de 300 min fără catalizator (proces numit fotoliză). După cum se poate observa în Figura 3a, BFO-700 a prezentat o eficiență superioară de degradare fotocatalitică (42,7%) de îndepărtarea colorantului după 300 de minute de iradiere cu lumină vizibilă, în timp ce doar 30,8% din colorantul MB a fost îndepărtat de BFO-600 în aceeași condiții experimentale. Activitatea fotocatalitică este totuși scăzută datorită suprafeței specifice limitate a stratului subțire, care reduce numărul de situri active disponibile în reacțiile fotocatalitice. În plus, dependența liniară dintre $-\ln(C_t/C_0)$ și timpul de iradiere indică faptul că fotodegradarea MB de către ambii catalizatori se supune unei reacții cinetice de ordinul întâi (Figura 3b). Valoarea calculată a constantei (k) a vitezei de degradare a MB peste BFO-700 în prezența luminii vizibile a fost de $1,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, care este de 1,5 ori mai mare decât a filmului subțire BFO-600.

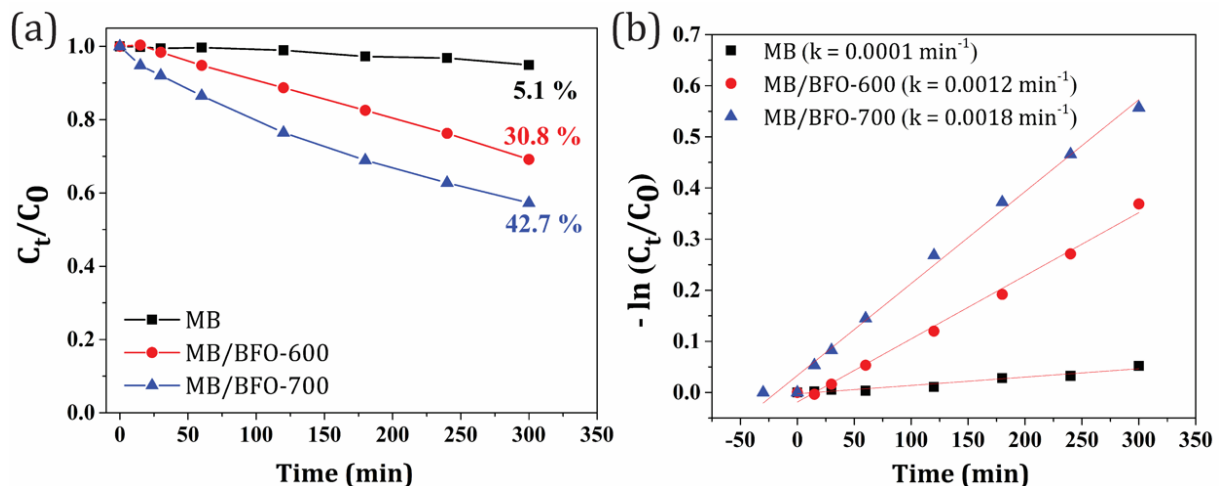


Figura 3. Activitatea fotocatalitică a straturilor subțiri de BFO-600 și BFO-700: degradarea MB (a) și rata de reacție (b)

Activitatea fotocatalitică îmbunătățită a stratului BFO-700 ar putea fi atribuită prezenței fazei $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, care împreună cu faza $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ formează o hetero-joncțiune. Este bine cunoscut faptul că formarea hetero-joncțiunii ar putea îmbunătăți activitatea fotocatalitică a semiconductorilor duali datorită separării mai eficiente a perechilor electron-gol foto-generate. Separarea electronilor și a golurilor apare din faptul că fotoexcitarea unui electron din banda de valență (VB) a unui semiconductor are ca rezultat un transfer de electroni în banda de conducție (CB) a celui de-al doilea semiconductor. Deplasarea electronilor și a golurilor în benzile semiconductorilor determină apariția unui câmp electric la interfața $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, care acționează ca o forță antrenată și facilitează migrarea golurilor și a electronilor la suprafața catalizatorului, îmbunătățind activitatea fotocatalitică. Prin urmare, activitatea fotocatalitică în lumină vizibilă a BFO-700 ar putea fi atribuită separării mai eficiente a electronilor și a golurilor determinată de câmpul electric intrinsec datorat polarizării mai ridicate a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ și a câmpului electric indus la nivelul hetero-joncțiunii $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Probele BFO-600 și BFO-700 au fost selectate pentru a evalua performanța piezocatalitică prin testul de degradare a MB sub influența ultrasunetelor (US). După cum se poate observa în Figura 4a, reacția de piezocataliză a BFO-700 sub tratament US a dus la îndepărtarea a 19,1% MB în 180 de minute, răspuns îmbunătățit față de cel al BFO-600 (6,84%).

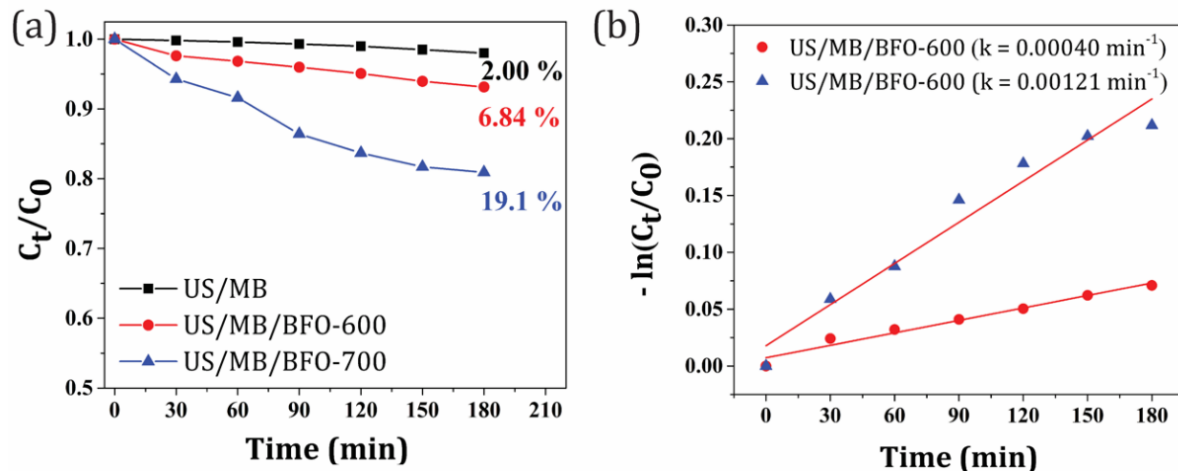


Figura 4. Activitatea piezocatalitică a probelor BFO-600 și BFO-700: degradarea MB (a) și rata de reacție (b)

Rata de degradare a MB BFO-700 este de $0,00121 \text{ min}^{-1}$, de aproximativ 3 ori mai mare decât cea a BFO-600. Cu toate acestea, eficiența de degradare este scăzută datorită suprafeței specifice reduse a straturilor subțiri, care reduce semnificativ cantitatea de situsuri active disponibile pentru reacțiile de piezodegradare. În plus, catalizatorul sub formă de strat subțire este fixat pe un substrat rigid, ceea ce îi limitează gradele de libertate. Nanostructurile flexibile pot crește foarte mult suprafața specifică a piezocatalizatorului și pot scurta foarte mult calea purtătorilor piezogenerați și implicit reduce rata de recombinare a purtătorilor. Forța aplicată prin undele americane poate induce o deformare a straturilor de BFO și, în consecință, o separare piezoelectrică a purtătorilor foto-generați.

Act 2.2 - Depunerea unor straturi aditionale si electrozi pentru a obtine configuratia de celula solara

Un alt studiu realizat în această etapă a avut în vedere influența tipului de substrat și a adaosului de crom asupra proprietăților structurale, optice și feroelectrice ale straturilor subțiri de ferită de bismut. În acest scop, folosind tehnica de pulverizare magnetron cu pulsuri de mare putere au fost depuse eșantioane de ferită de bismut nedopată (BFO) și cu adaos de crom (BFCO) pe trei tipuri de substrat. Primul tip de substrat a fost cel de titanat de stronțiu SrTiO_3 cu orientare cristalografică preferențială (100) ales pentru structura cristalină similară celei a feritei de bismut și în care nepotrivirea dintre parametrii de rețea este minimă. Al doilea și al treilea tip de substrat au fost de sticlă acoperită cu un strat subțire de oxid de staniu dopat cu fluor (FTO) și indiu (ITO). Acestea sunt folosite în mod uzual în realizarea sistemelor fotovoltaice ca electrod transparent. Ca materiale sursă au fost folosite două ținte de aliaj de BiFe și Bi_2FeCr . Parametrii experimentali menținuți la aceleași valori în timpul depunerii au fost: presiunea amestecului de gaz $\text{Ar}:\text{O}_2$ (0.75 Pa), distanța țintă-substrat (8 cm), temperatura

substratului (700°C), durata (5 μ s), frecvența (15 kHz) și amplitudinea (700 V) pulsului de înalta tensiune.

Rezultatele analizei de difracție de raze X au arătat faptul că în funcție de tipul de substrat folosit, structurile cristaline care se formează diferă. Pentru stratul de BFO depus pe FTO au fost înregistrate linii de difracție aparținând substratului și a structurii hexagonale a BiFeO₃ (nr card. ICSD 98-016-2264). Nu au fost observate faze reziduale. În cazul straturilor depuse pe ITO și STO au fost înregistrate picuri adiționale aparținând structurilor de Bi₂Fe₄O₉ (mullite – nr. card ICSD 98-002-0067) Bi₂₅FeO₄₀ (selenite – nr. card ICSD 98-006-2719) și Bi₂O₃ (monoclinic – nr. card ICSD 98-061-6890) după cum este indicat și în Figura 5.

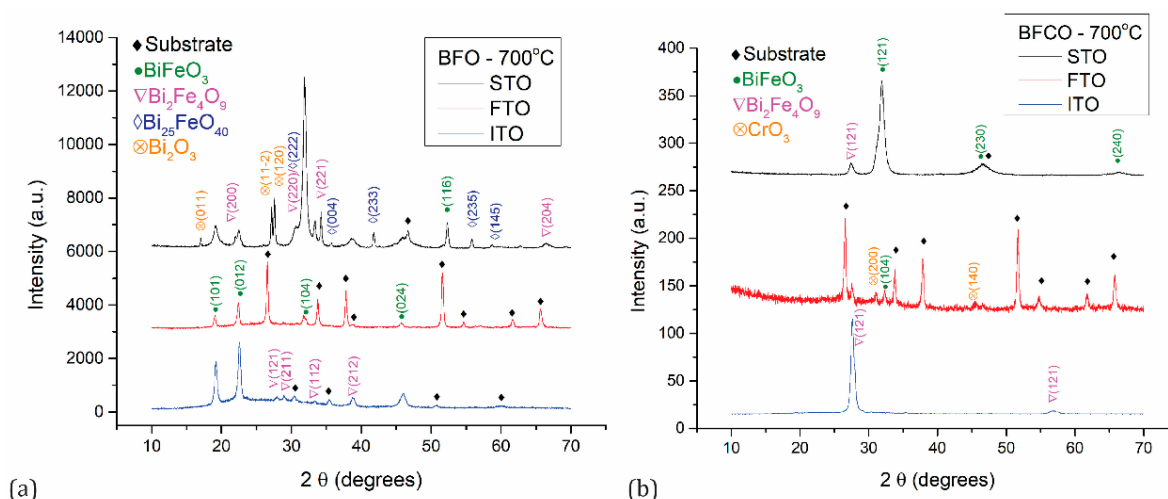


Figura 5. Difractogramele XRD ale probelor de BFO și BFCO depuse prin HiPIMS pe substraturi de STO, FTO și ITO

Un comportament diferit a fost observat pentru straturile de BFCO. Stratul depus pe ITO a prezentat două picuri principale aparținând fazei Bi₂Fe₄O₉ în timp ce majoritatea picurilor înregistrate pentru eșantionul depus pe STO au fost asociate structurii ortorombice a BiFeO₃ (Nr. card ICSD 98-016-2895). Un semnal mult mai scăzut a fost obținut pentru proba de BFCO/FTO unde liniile de difracție au fost atribuite structurilor de Bi₂Fe₄O₉ și CrO₃ (nr. card ICSD 98-003-8125).

Dimensiunea de cristalit și valoarea tensiunii interne (ϵ) au fost estimate folosind semi lărgimea principalelor picuri observate. Pentru calculul dimensiunii de cristalit s-a folosit ecuația Debye-Scherrer în timp ce pentru ϵ am folosit ecuația $\epsilon = \beta_{hkl}/4\tan\theta$, unde β_{hkl} este semi lărgimea picului iar θ unghiul Bragg. Valorile estimate sunt listate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Rezultatele de structură cristalină estimate folosind semilărgimea picurilor

Probă	Structură	Dimensiune de cristalit (nm)	Tensiunea internă (%)
BFO/STO	BiFeO ₃	14	1.3
	Bi ₂₅ FeO ₄₀	36	0.24
BFO/FTO	Bi ₂ O ₃	50	0.34
	BiFeO ₃	22	0.78
BFO/ITO	BiFeO ₃	17	0.93
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	22	0.61
BFCO/STO	BiFeO ₃	6	1.5
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	12	1.2
	BiFeO ₃	24	0.54
BFCO/FTO	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	21	0.7
	CrO ₃	31	0.43
BFCO/ITO	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	10	1.07

Proprietățile optice au fost studiate folosind spectroscopia optică UV-VIS iar valorile benzilor interzise (E_g) au fost estimate din reprezentările Tauc derivate din spectrele de transmisie (Figura 6).

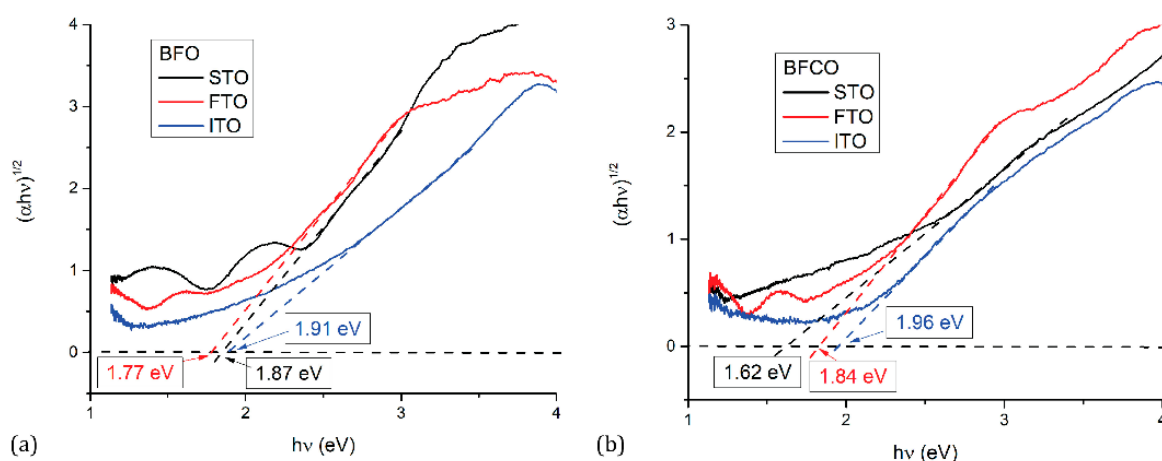


Figura 6. Reprezentările Tauc derivate din spectrele de transmisie UV-VIS pentru straturile de BFO (a) și BFCO (b)

Valorile cele mai mici de 1.77 eV și 1.62 eV au fost observate pentru straturile de BFO/FTO și BFCO/STO, pentru care rezultatele XRD au arătat prezența fazei de BiFeO₃, cu un procent mic de faze secundare. Valorile E_g estimate pentru celelalte straturi au fost mai mari de 1.8 eV, posibil ca urmare a formării fazelor secundare. Existența unui stres intern poate de asemenea afecta proprietățile structurale ale straturilor subțiri. Răspunsul piezoelectric al straturilor care prezentau cele mai mici valori ale E_g a fost studiat folosind tehnica PFM. Ciclurile de histererezis înregistrate sunt prezentate în Figura 7 și arată diferențe notabile în ceea ce privește amplitudinea răspunsului piezoelectric și a unghiului de fază la variația tensiunii aplicate. Acestea confirmă caracterul ferroelectric al ambelor straturi.

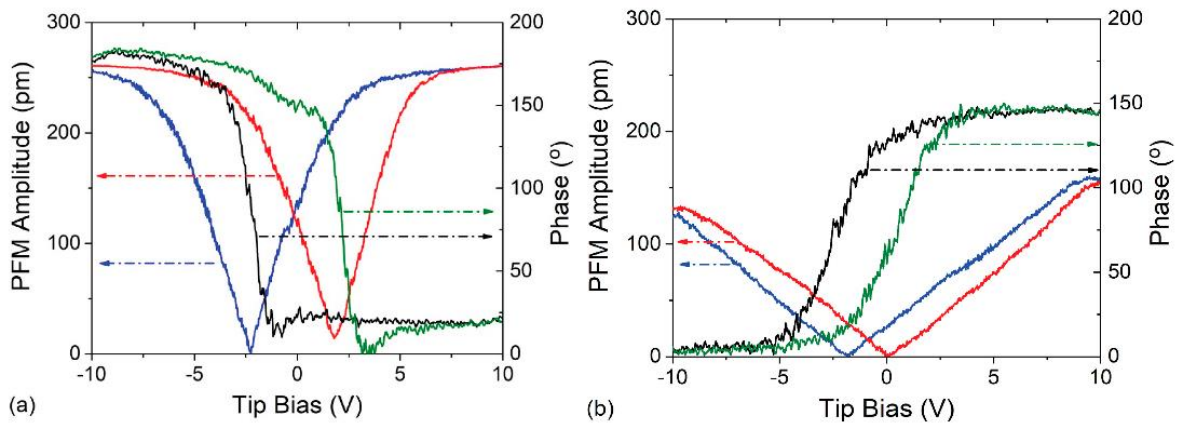


Figura 7. Variația răspunsului piezoelectric înregistrată pentru straturile de BFO/FTO (a) și BFCO/STO (b)

Stratul de BFO a prezentat o amplitudine maximă de 250 pm la o tensiune aplicată de 5 V iar stratul de BFCO la 130 pm la 10 V. La o tensiune aplicată de 5 V, deformarea mecanică indusă în stratul de BFO a fost de 5 ori mai mare decât în cel de BFCO. Mai mult decât atât, pentru stratul de BFO s-a observat o inversie clară de 180 de grade a unghiului de fază cu un ciclu de histerezis larg (5 V) în timp ce pentru stratul de BFCO s-a înregistrat o diferență de 150 de grade cu o lărgime a ciclului de histerezis de doar 2.5 V. Prezența unei polarizări spontane determină apariția unui câmp electric intern ce facilitează separarea purtătorilor de sarcină fotogenerați. Cu cât răspunsul feroelectric este mai pronunțat cu atât rata de recombinare a purtătorilor de sarcină este mai mică.

Director proiect,
Andreea Georgiana BULAI