

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

- 15.05.2022-14.05.2024 -

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

Adresa web a proiectului: <https://cernesim.uaic.ro/index.php/language/ro/l3-ro/l3/l3c/l3c-contracte-de-cercetare/contract-nanosec/>

Obiectivele prevăzute și realizate:

Obiectivul 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

Activitățile prevăzute pentru realizarea acestui obiectiv au fost:

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 structură de tip perovskit dublu prin tehnica HiPIMS

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

Straturi subțiri de ferită de bismut non-stoichiometrică au fost obținute prin ablație laser în diferite condiții experimentale pe substraturi de siliciu, cuarț și sticlă acoperită cu oxid de Sn dopat cu fluor (FTO). 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°C pentru 2 ore, cu o rată de încălzire de 10°C/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.

O parte din 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 Figura 1.

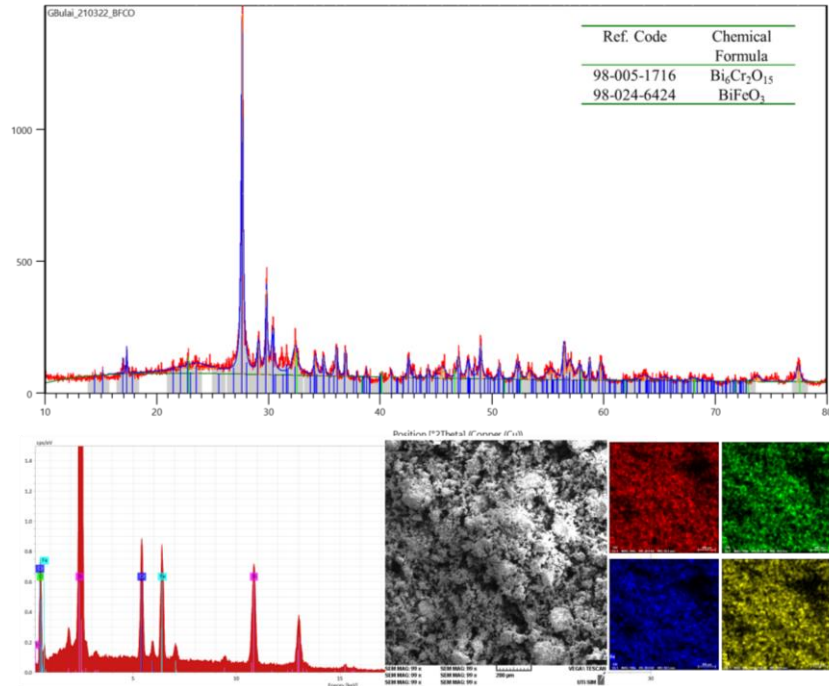


Figura 1. Difractograma XRD si imagini SEM ale probei masive de Bi-Fe-Cr-O obținută prin tehnica sol-gel.

Pentru materialul de BFO au fost observate trei structuri cristaline. Linile de difracție au fost asociate cu fazele de BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ și $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. În cazul materialului cu adaos de Cr, difractograma XRD a indicat formarea structurilor de BiFeO_3 și $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$. 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^2 (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.

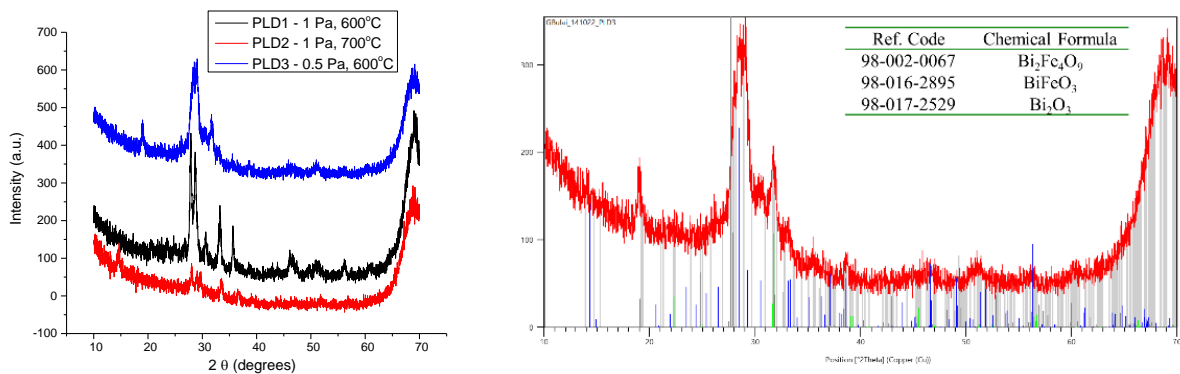


Figura 2. Difractogramele XRD ale probelor de BFO depuse prin PLD la temperaturi ale substratului și presiuni diferite

Pentru proba depusă la 1 Pa (O_2) și temperatură *in-situ* de 600°C s-au observat linii de difracție multiple ce au fost asociate cu structura ortorombică $Bi_2Fe_4O_9$ (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 $BiFeO_3$ și Bi_2O_3 . Rezultate similare au fost obținute și pentru probele de BFCO.

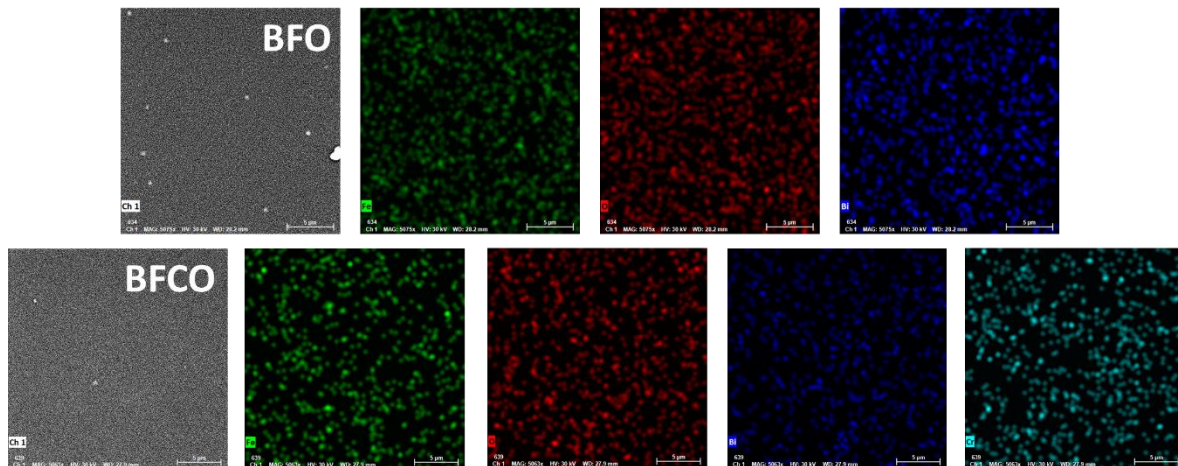


Figura 3. Maparea EDX a principalelor elemente obținute în urma analizei probelor de BFO și BFCO depuse la 600°C, 1 Pa atmosferă de O_2

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.

Am urmărit de asemenea și influența adaosului de staniu și a oxidului de zinc asupra proprietăților structurale și optice ale straturilor subțiri de ferita de bismut depuse prin ablație laser. Un prim pas a fost sintetizarea pulberilor de oxid de bismut cu un adaos de Sn de 3% și 5%. Acestea au fost ulterior presate și sinterizate la o temperatură de 800°C. Discurile obținute au fost folosite ca material sursă în procesul de depunere în care radiația laser cu $\lambda=532$ nm provenită de la un laser Nd-YAG a fost focalizată pe suprafața țintei. Straturile de oxid de bismut cu adaos de Sn au fost obținute în aceleași condiții experimentale pe substraturi de sticlă acoperite cu oxid de staniu dopat cu Fluor (FTO). S-a folosit o fluență laser de 2 J/cm^2 , distanță țintă-substrat de 4 cm și presiune a gazului rezidual în timpul depunerii de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Grosimea straturilor subțiri a fost estimată folosind profilometru mecanic. Deși acestea au fost obținute folosind aceiași parametri experimentali, rata de depunere a prezentat o ușoară scădere. Au fost înregistrate grosimi de 350 nm, 300 nm și 280 nm pentru eșantioanele de ferită de bismut nedopată (BFO), cu adaos de Sn de 3% (BFSO3) și, respectiv, 5% (BFSO5).

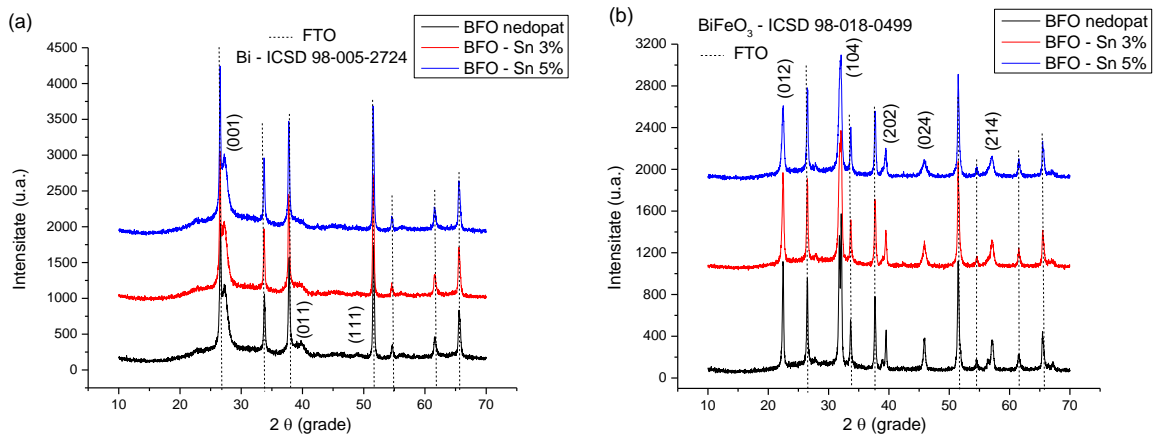


Figura 4. Difractogramele straturilor subțiri de ferită de bismut nedopată și cu adaus de Sn de 3% și 5 % înainte (a) și după (b) tratamentul termic.

Rezultatele de difracție de raze X (XRD) au arătat formarea structurii cristaline cubice a Bi pentru toate probele depuse (Figura 4(a)), motiv pentru care acestea au fost supuse unui tratament termic la o temperatură de 550°C timp de 2 ore. Difractogramele obținute după acest proces au prezentat picuri corespunzătoare substratului de FTO (marcate cu linie punctată în Figura 5) și a structurii hexagonale a BiFeO₃ (Figura 4(b)). Nu au fost observată prezența altor faze reziduale.

Spectrele de transmisie în domeniul spectral 200 - 1100 nm ale straturilor subțiri de ferită de bismut nedopată și cu adaus de Sn de 3% și 5 % după tratamentul termic au fost obținute folosind spectroscopia UV-VIS. Lărgimile benzilor interzise (E_g) au fost estimate folosind reprezentarea Tauc. Nu au fost observate modificări semnificative ale E_g o dată cu adausul de Sn în structura feritei de bismut. În continuare, straturile subțiri vor fi analizate structural, chimic și electric prin metode precum spectroscopia Raman și FT-IR, spectroscopia de raze X dispersivă în energie și prin înregistrarea caracteristicii curent-tensiune sub iradiere cu lumină în domeniul vizibil.

Un alt studiu a avut în vedere obținerea și analiza de straturi subțiri pe baza de ferită de bismut prin pulverizare magnetron. Straturi subțiri de BFO și BFCO au fost obținute folosind o putere de RF de 20 W. Parametrii experimentali variați au fost temperatura substratului, presiunea în timpul depunerii și raportul de Ar:O₂ 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.

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:O₂ 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 Bi₂Fe₄O₉ (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 FeSi₄O_{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:O₂ 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.

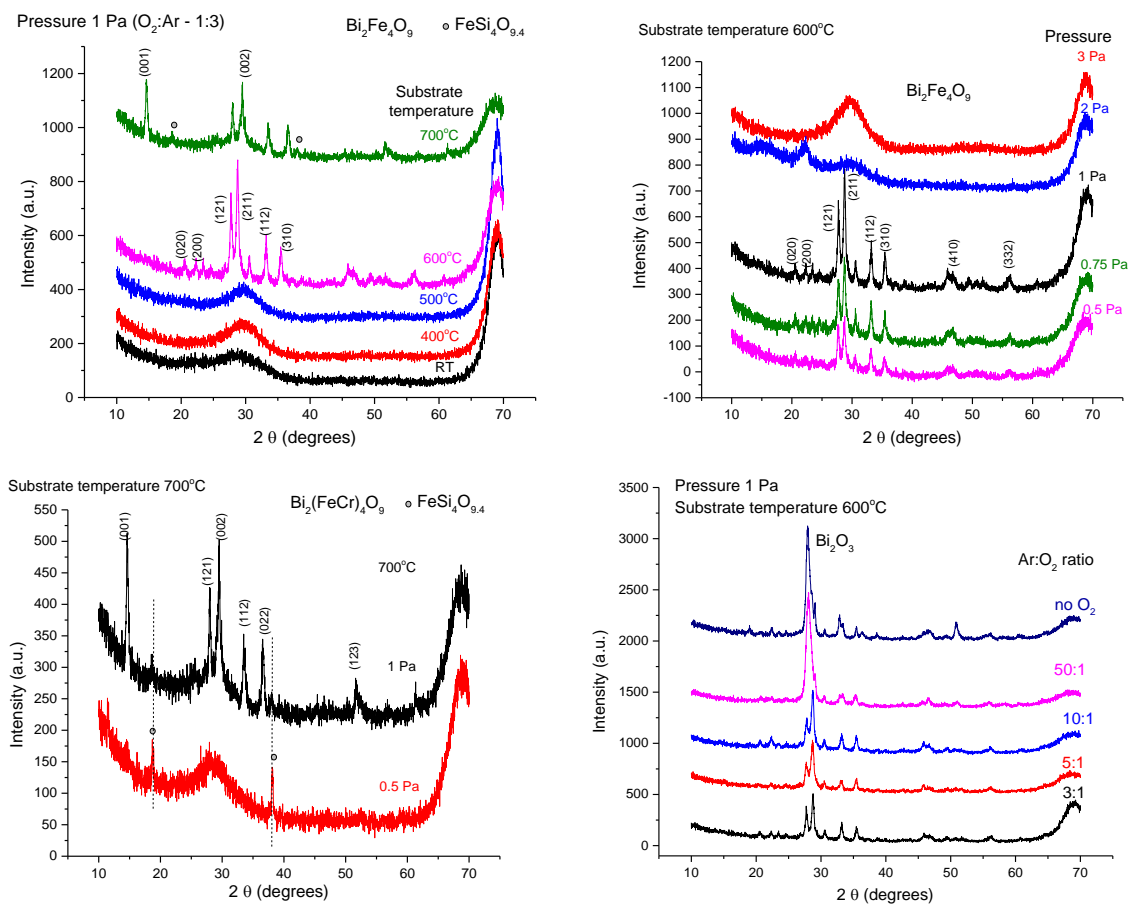


Figura 5. Difractogramele XRD ale straturilor subțiri depuse în diferite condiții experimentale

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:O₂ a fost realizat menținând acești parametri constanți. Până la un raport de 10:1, nu au fost observate faze secundare iar cristalinitatea 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 a Bi₂O₃ (ICSD 98-004-1764).

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.

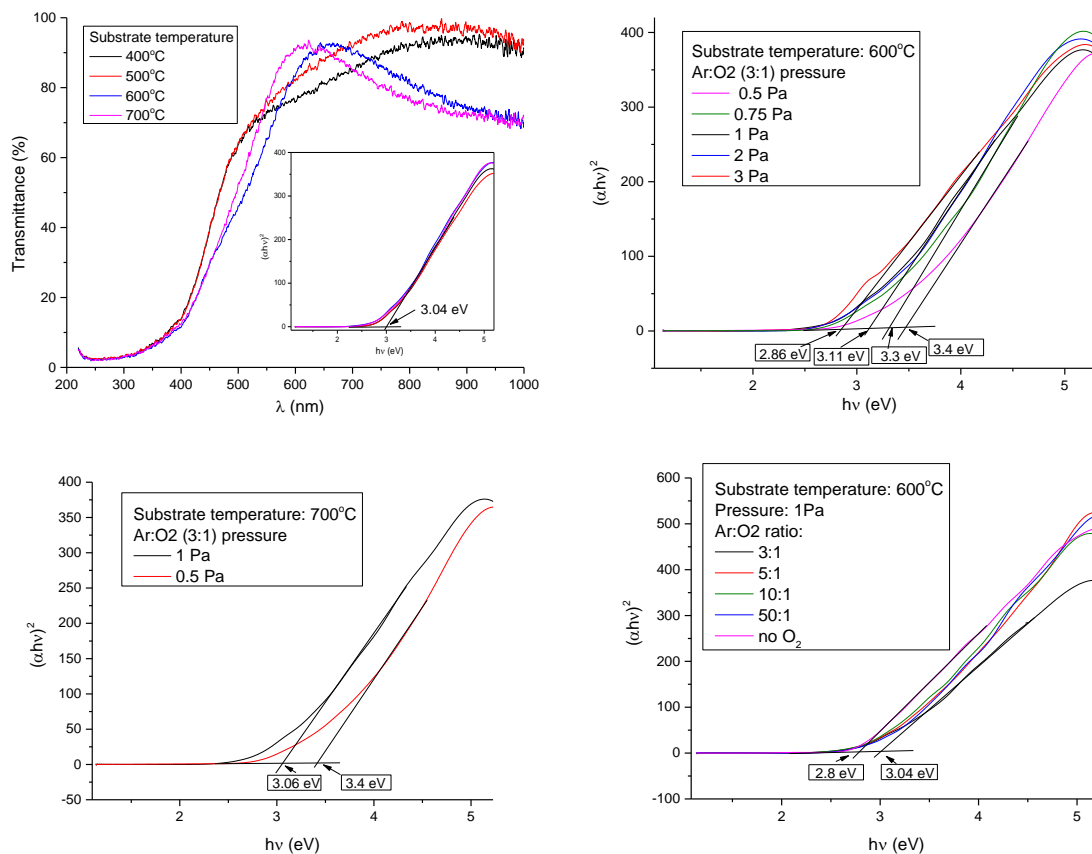


Figura 6. Rezultatele spectroscopiei UV-VIS: Spectrele de transmisie pentru probele depuse la diferite temperaturi ale substratului și reprezentările Tauc pentru toate probele analizate.

Proprietățile magnetice ale eșantioanelor obținute prin pulverizare magnetron au fost studiate folosind magnetometrul cu probă vibrantă. Ciclurile de histererez 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:O₂ 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.

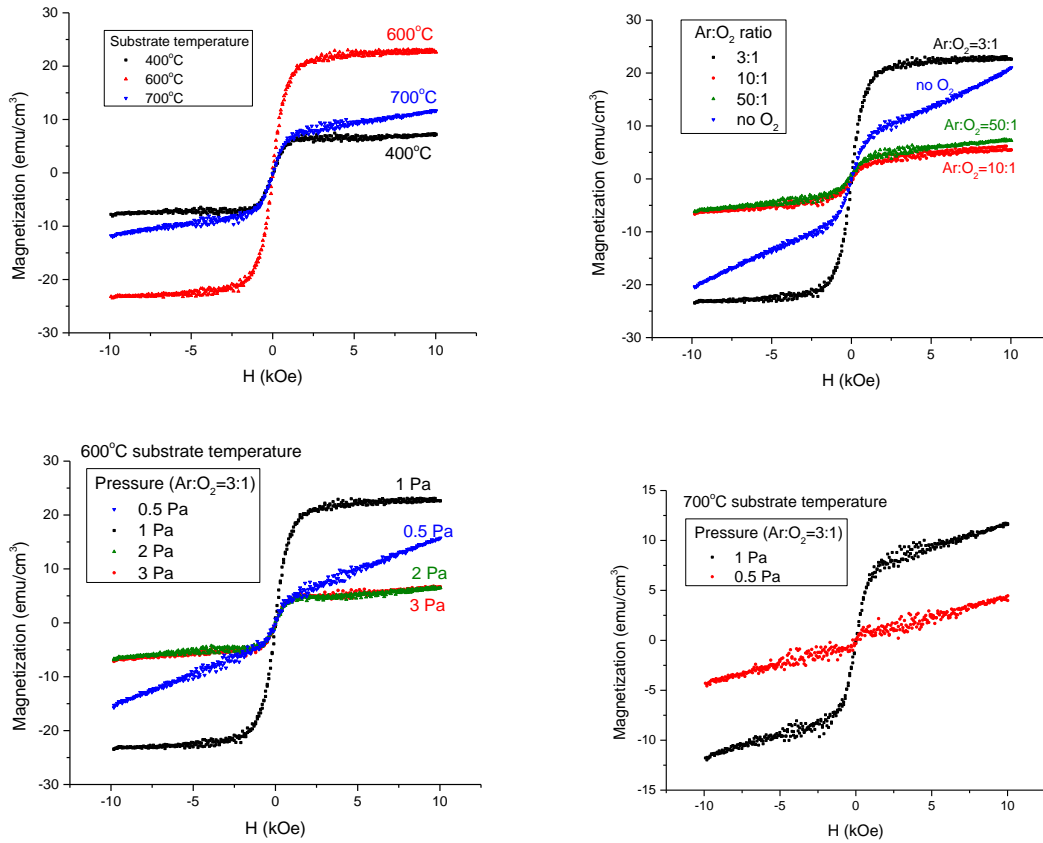


Figura 7. Curbele de histerezis obținute cu ajutorul magnetometrului cu proba vibrantă

Compoziția chimică a probelor a fost analizată folosind spectroscopia de retro-împrăștiere Rutherford (RBS) și spectroscopie de radiații X dispersivă în energie. Figura 8 prezintă, ca exemplu, spectrele înregistrate pentru proba depusă la 600°C, 1 Pa și Ar:O₂=3:1:

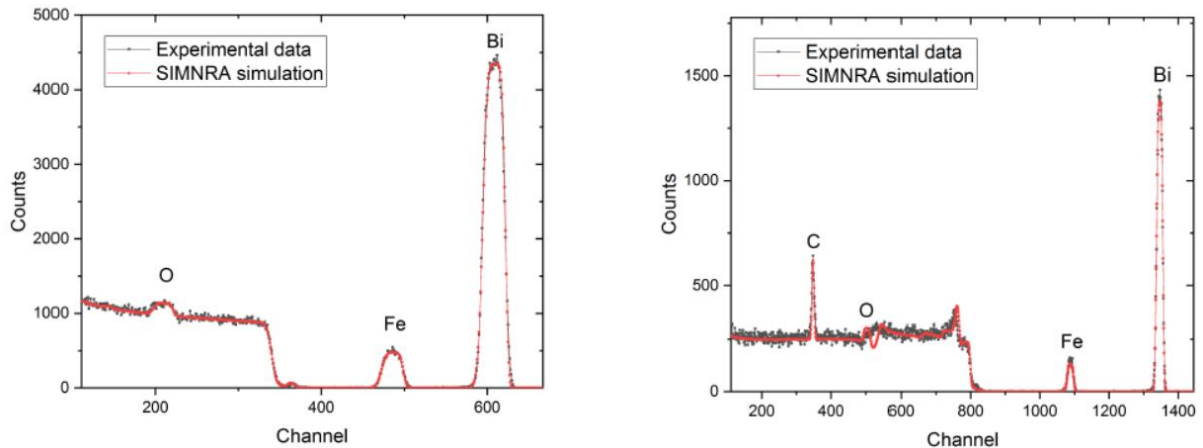


Figura 8. Spectrele RBS pentru pentru proba depusă la 600°C, 1 Pa și Ar:O₂=3:1, obținute la 2 MeV(stânga) și 4.28 MeV(dreapta)

Pentru proba depusă la 1 Pa compoziția chimică detectată a fost asemănătoare cu cea nominală, obținându-se o stoichiometrie de Bi_{0.175}Fe_{0.185}O_{0.64}. Proba depusă la 3 Pa a prezentat o concentrație a Bi ușor mai mare decât cea nominală, stoichiometria înregistrată fiind de Bi_{0.215}Fe_{0.18}O_{0.605}. 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. 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:O₂ de 3:1 pentru care s-a înregistrat cristalinitatea cea mai ridicată și răspuns magnetic îmbunătățit.

Straturile subțiri obținute 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 depus 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 depus 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 depus la temperatura camerei (Figura 9a) 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 11e,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 9b) cât și faza (Figura 9c) a răspunsului piezoelectric ale stratului depus 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 rază X). Dimpotrivă, diferențele notabile de amplitudine în diverse regiuni ale probei BFO-600 (Figura 9f) dezvăluie prezența unor domenii piezoelectrice distincte. Mai mult, imaginea de fază în afara planului (Figura 9g) 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.

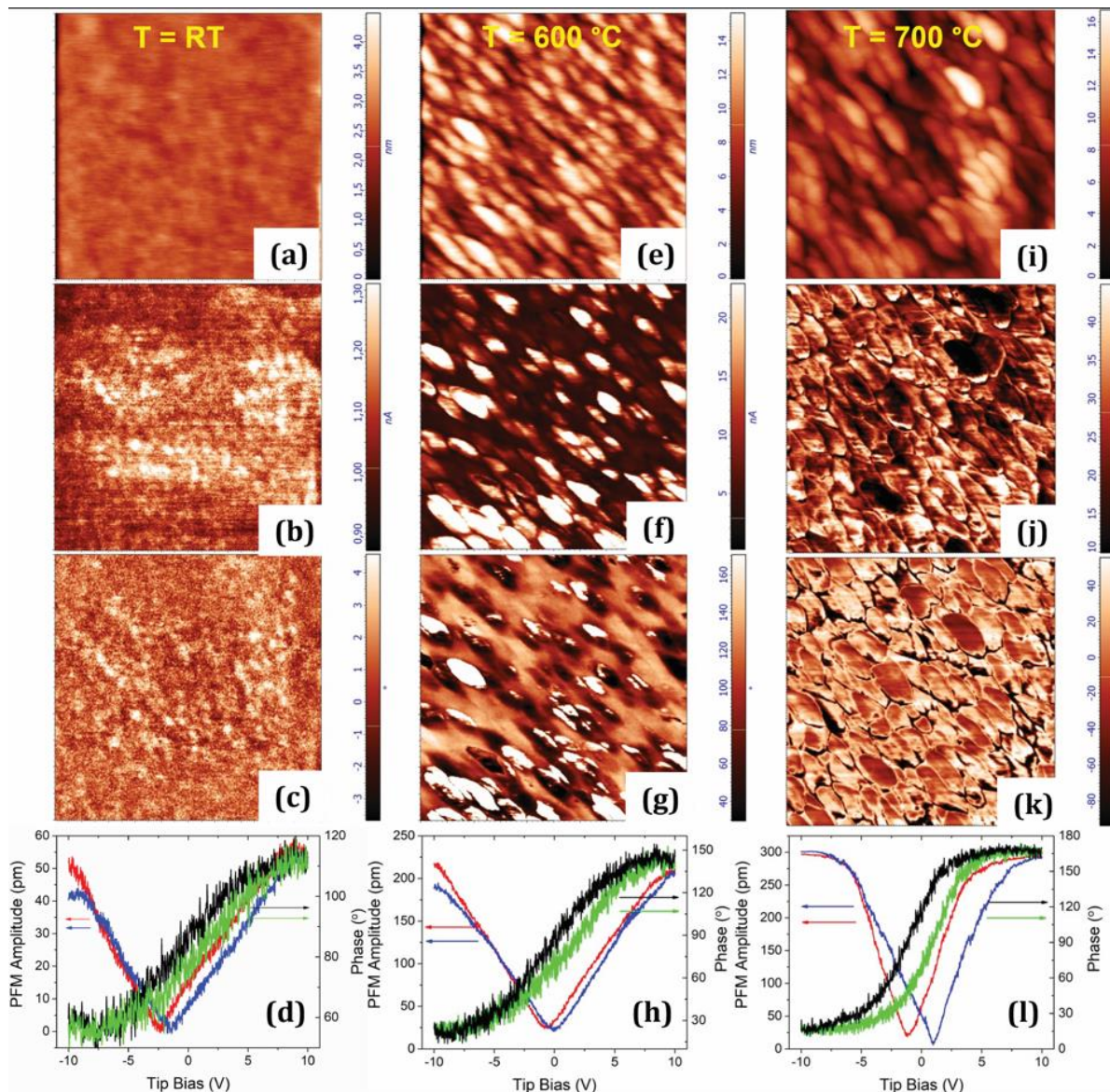


Figura 9. Rezultatele PFM pentru probele depuse la temperatura camerei (a-d), la 600°C (e-h) și 700°C (i-l)

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.

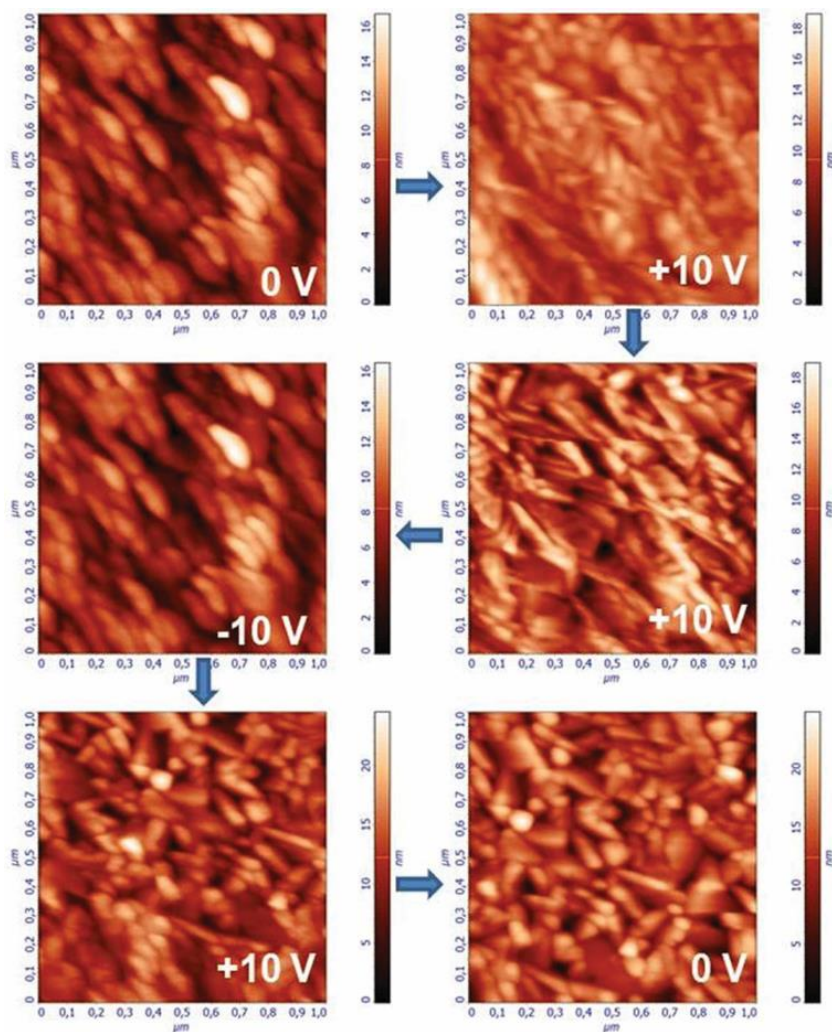


Figura 10. Imaginile de topografie înregistrate printr-un proces de polarizare succesiv (polarizare a vârfului ± 10 V)

Existența proprietăților feroelectrice comutabile în stratul subțire de BFO după la 700°C a fost evidențiată și de imaginile topografice înregistrate printr-un proces de polarizare succesivă (Figura 10). Figura 10 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 10). 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 10). După ce tensiunea de polarizare a vârfului de curent continuu a fost eliminată, imaginea topografică (ultima imagine din Figura 10) 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 după la temperatura camerei nu a fost detectat un comportament asemănător.

Graficul amplitudinii PFM față de tensiunea de polarizare a vârfului arată comportamentul tipic al materialelor feroelectrice. În comparație cu stratul subțire după 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. 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.

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 11a, 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, dependentă 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 11b). 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.

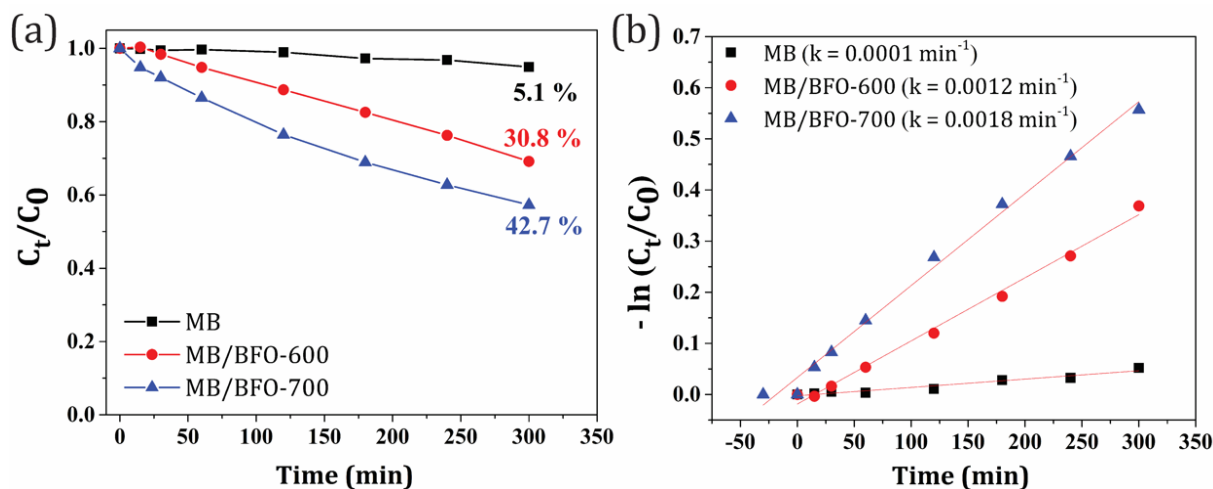


Figura 11. Activitatea fotocatalitică a straturilor subțiri de BFO-600 și BFO-700: degradarea MB (a) și rata de reacție (b)

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-juncțiune. Este bine cunoscut faptul că formarea hetero-juncțiunii 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 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

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 12a, 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%).

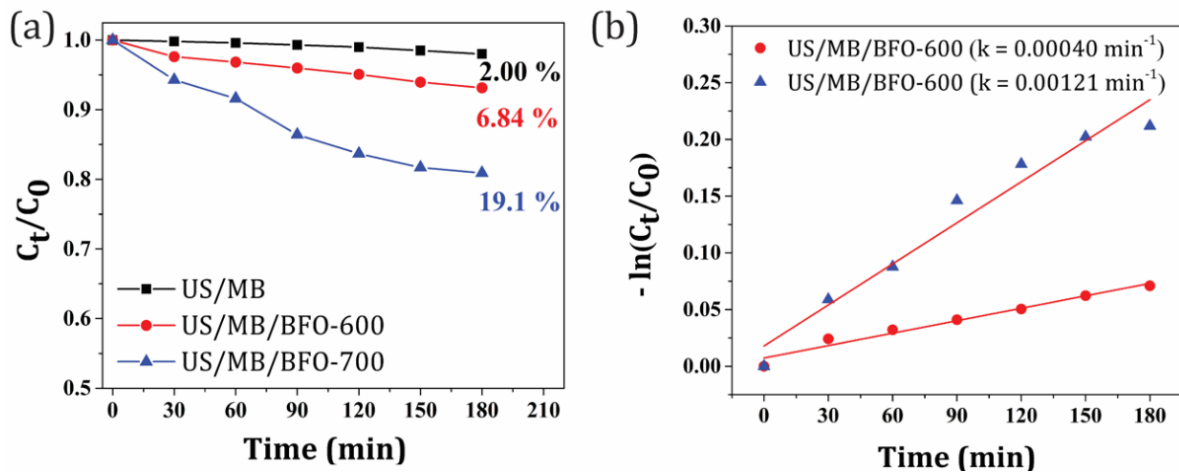


Figura 12. Activitatea piezocatalitică a probelor BFO-600 și BFO-700: degradarea MB (a) și rata de reacție (b)

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.

Obiectivul 2: Sinteza unor module fotovoltaice cu o eficiență de conversie înaltă bazate pe mediul activ obținut anterior

Activitățile prevăzute pentru realizarea acestui obiectiv au fost:

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

Un alt studiu realizat în acest proiect 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 SrTiO₃ 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 Bi₂FeCr. Parametrii experimentali menținuți la aceleași valori în timpul depunerii au fost: presiunea amestecului de gaz Ar:O₂ (0.75 Pa), distanța țintă-substrat (8 cm), temperatura substratului (700°C), durata (5 μs), 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 13.

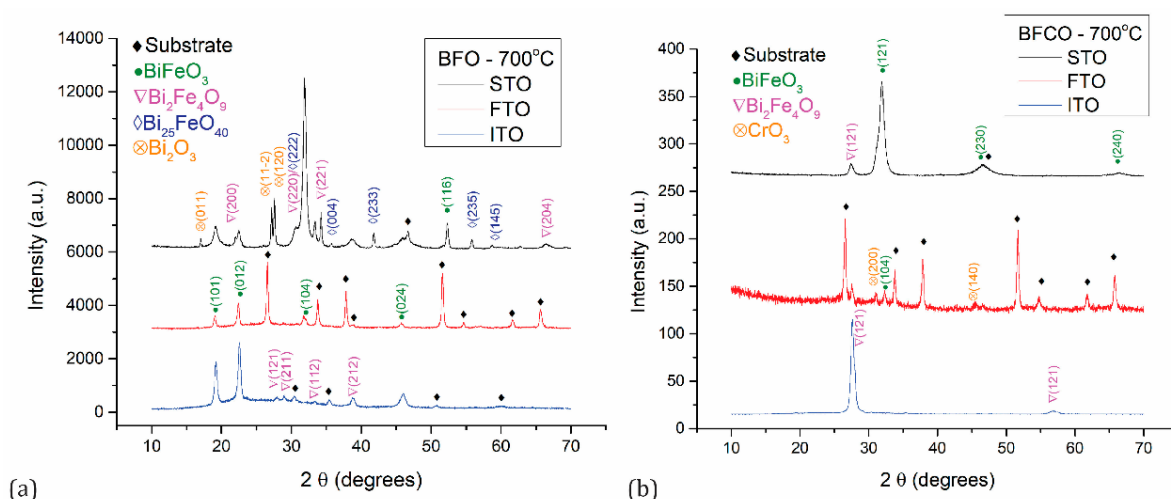


Figura 13. Difractogramele XRD ale probelor de BFO și BFCO depuse prin HiPIMS pe substraturi de STO, FTO și ITO

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.

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 14).

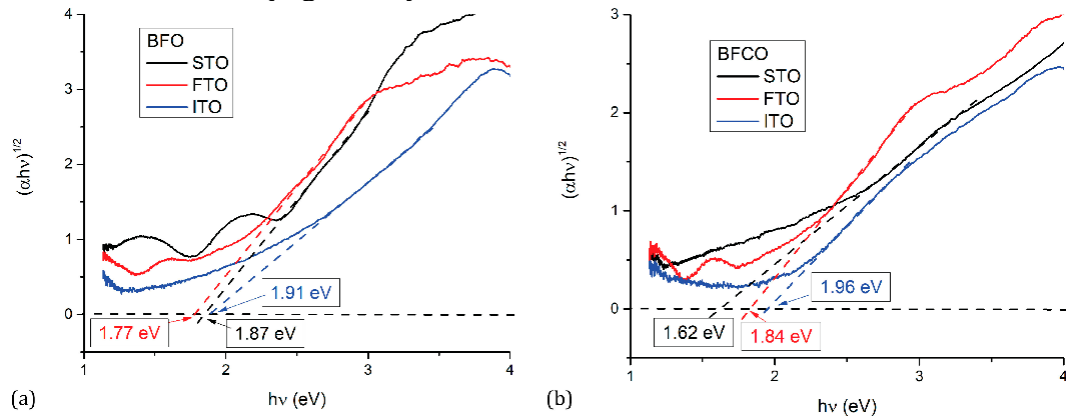


Figura 14. Reprezentările Tauc derivate din spectrele de transmisie UV-VIS pentru straturile de BFO (a) și BFCO (b)

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 BiFeO_3 , 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 histerezis înregistrate sunt prezentate în Figura 15 și arată diferențe notabile în ceea ce privește amplitudinea răspunsului piezoelectric și a unghiului de fază la variația tensiunii aplicate. Acestea confirmă caracterul feroelectric al ambelor straturi.

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.

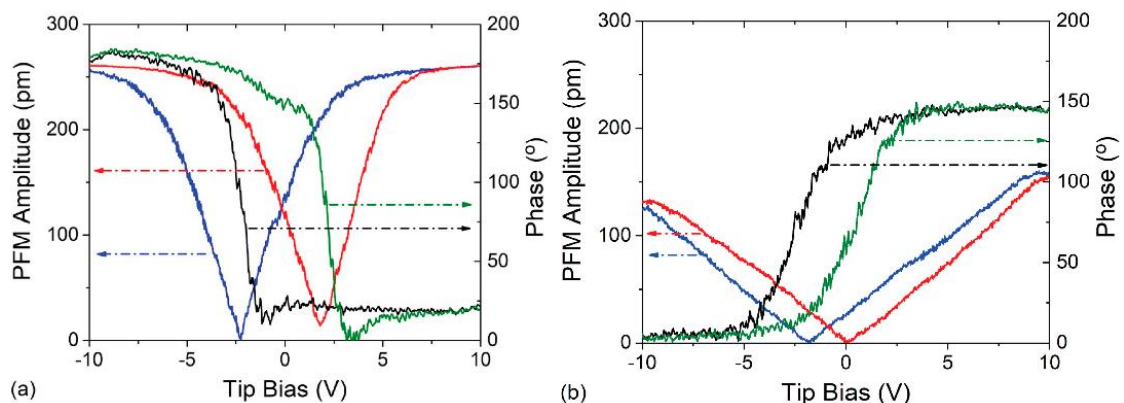


Figura 15. Variația răspunsului piezoelectric înregistrată pentru straturile de BFO/FTO (a) și BFCO/STO (b)

Un alt studiu realizat în cadrul proiectului s-a axat pe influența caracteristicilor pulsului de tensiune pozitivă al descărcării magnetron bipolar asupra proprietăților, structurale, chimice, optice și fotoelectrice ale straturilor subțiri de BFCO depuse pe substrat de FTO. Rezultatele obținute în această etapă au fost incluse într-o propunere de brevet cu titlul "Procedeu de obținere de straturi subțiri pe bază de ferită de bismut cu adaos de crom pentru dispozitive de conversie a energiei solare" submitis către Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci (OSIM), România.

Pulverizarea magnetron este o metoda de depunere adecvata pentru a obține straturi subțiri de ferita de bismut, în care problema legată de volatilitate bismutului poate fi evitată fără a fi necesară folosirea unei ținte sau material sursă cu un surplus de Bi (soluție aplicata în cazul metodelor chimice de sinteză sau a depunerii prin ablație laser). Datorita caracterului dielectric al feritei de bismut, pulverizarea magnetron in curent de radiofrecvență este principalul tip de descărcare folosit pentru obținerea acestui material sub formă de strat subțire. Cu toate acestea, metoda nu permite schimbarea controlată a compoziției chimice a materialului depus sau doparea graduală a acestuia fără a interveni asupra configurației sistemului (spre exemplu prin folosirea unui catod suplimentar).

Datorita gradului crescut de ionizare a plamei și implicit a densității acesteia, metoda HiPIMS poate asigura obținerea unor straturi subțiri uniforme, de densitate ridicată, defecte structurale minime și cu o rată mare de depunere, pe suprafețe mai mari decât cele depuse cu tehnica de ablație laser. Totuși, datorită faptului că ținta supusă pulverizării este compusă din elemente cu masa atomică diferită și procesul de depunere are loc în atmosferă de gaz, stoichiometria stratului depus va fi afectată de ciocnirile dintre atomii materialului pulverizat și cei ai gazului de lucru. În consecință, stratul depus va conține mai multe elemente grele (Bi) și mai puține elemente ușoare (Cr, Fe). Așadar, este necesară găsirea unei soluții de control al stoichiometriei stratului depus indiferent de compoziția ținte. Pe de alta parte, în modul standard de funcționare al tehnicii HiPIMS controlul energiei ionilor care ajung la nivelul substratului se realizează prin polarizarea acestuia. Această metodă nu poate fi aplicată în cazul substraturilor non conductive sau a celor care sunt izolate electric de restul sistemului (cum este cazul substraturilor încălzite în timpul depunerii). În aceste situații, o soluție poate fi folosirea modului bipolar de funcționare a HiPIMS prin care pulsul negativ aplicat inițial catodului (ținte) este urmat de unul pozitiv. Prin modificarea duratei, intensității și frecvenței pulsului de tensiune pozitivă putem controla energia ionilor care ajung la suprafața substratului și implicit compoziția chimică a acestuia.

Soluția tehnica propusă se refera la un procedeu de obținere de straturi subțiri de ferită de bismut cu adaos de crom pe substraturi izolate electric în care compoziția chimică a eșantioanelor obținute poate fi controlată prin accelerarea selectivă a ionilor prezenți în plasma de descărcare, facilitându-se astfel absorbția energiei solare și limitarea procesele de recombinare a purtătorilor de sarcină fotogenerați.

Figura 16(a) reprezintă evoluția temporală a curentului ionic de saturație înregistrată cu ajutorul unui colector (sondă plană Langmuir) montat în poziția substratului (8 cm distanță față de țintă) și polarizat - 100 V față de împământare. Această reprezentare oferă informații despre timpul de zbor (timpul necesar parcurgerii distanței țintă - substrat) al speciilor ionice din plasmă. Astfel, poziția fiecărui maxim din grafic corespunde unei anumite specii de ioni, marcate pe grafic.

În figura 16(b) este reprezentată evoluția temporală a semnalului de tensiune aplicat pe catodul descărcării. După pulsul negativ de tensiune cu amplitudinea (U_-) de -700 V și durata (τ_-) de 5 μ s se aplică un puls de tensiune pozitivă cu amplitudinea (U_+) de +300 V, durata (τ_+) de 30 μ s și timp de întârziere ($\tau_{+/-}$) de 10 μ s. Astfel, prin operarea

descărcării HiPIMS în regim bipolar sunt introduși trei noi parametri de control ai procesului de pulverizare: amplitudinea (U_+), durata (τ_+) și timpul de întârziere a pulsului de tensiune pozitivă ($\tau_{+/-}$). Prin intermediul acestor parametri se poate controla energia ionilor care ajung la suprafața substratului, fracția de ioni accelerați, precum și sortul de ioni accelerați.

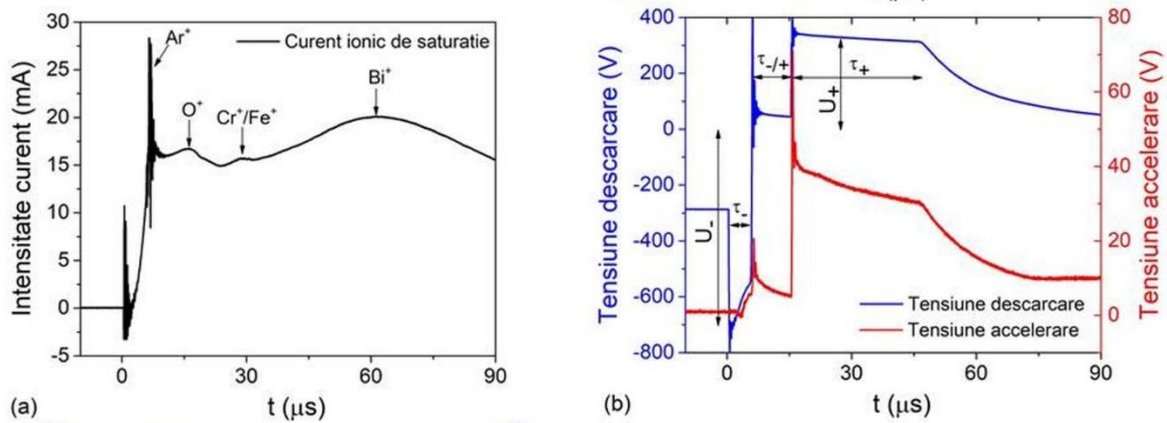


Fig. 16. Schema principiului de accelerare selectivă a ionilor din plasmă folosind pulverizarea magnetron în impulsuri bipolare de mare putere;

Știind că în cazul descărcării HiPIMS bipolare ionii sunt accelerați la substrat doar în timpul pulsului pozitiv, prin alegerea convenabilă a timpului de întârziere a pulsului de tensiune pozitivă ($\tau_{+/-}$) se poate selecta sortul de ioni supus accelerării. Durata pulsului de tensiune pozitivă (τ_+) controlează fracția de ioni accelerați, iar amplitudinea pulsului de tensiune controlează energia ionilor, știind că aceștia sunt accelerați spre suprafața substratului la energii corespunzătoare diferenței de potențial dintre potențialul plasmă și cel al substratului. Diferența de potențial dintre potențialul plasmă și cel al substratului, numită și tensiune de accelerare a ionilor (figura 18b), se poate determina măsurând potențialul plasmă și cel flotant cu ajutorul unei sonde emiseive.

În cazul pulverizării magnetron a unui material compozit, sortul de ioni accelerați, fracția de ioni accelerați, precum și energia ionilor care ajung la suprafața substratului pot controla atât compoziția cât și microstructura stratului subțire depus. În figura 17 este prezentată variația raportului dintre concentrația bismutului și cea însumată a fierului și cromului ($Bi/(Fe+Cr)$) odată cu modificarea amplitudinii între 0 și 400 V, duratei între 0 și 30 μs și timpului de întârziere al pulsului de tensiune pozitivă între 0 și 35 μs.

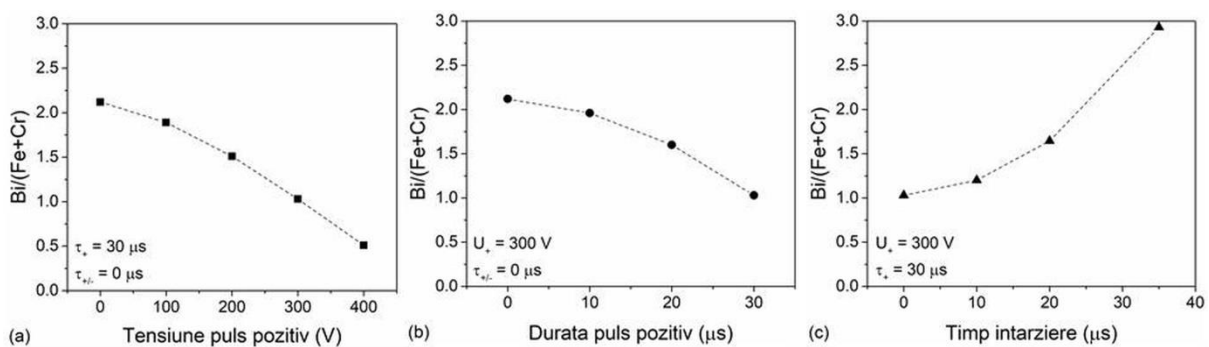


Fig. 17. Influența amplitudinii, duratei și a timpului de întârziere a pulsului de tensiune pozitivă asupra raportului $Bi/(Fe+Cr)$.

Compoziția chimică a straturilor și distribuția principalelor elemente pe suprafața acestora a fost analizată folosind tehnica EDX. Se observă că pentru pulsuri pozitive cu amplitudinea de +300 V, durata de 30 μ s și timpul de întârziere de 0 μ s se obțin straturi subțiri de tip perovskit, în a căror compoziție chimică raportul Bi/(Fe+Cr) se apropie de valoarea 1. Maparea EDX arată o distribuție uniformă a bismutului, fierului, cromului și oxigenului pe suprafața stratului subțire depus, fără a evidenția aglomerări ale anumitor elemente. Aceste rezultate sunt reprezentative pentru toate straturile subțiri depuse prin tehnica HiPIMS din acest studiu.

Proprietățile structurale ale straturilor depuse au fost analizate folosind difracția de radiație X. Maximele de difracție marcate cu linie punctată sunt cele corespunzătoare substratului de FTO. Liniile de difracție adiționale au fost identificate ca aparținând structurii de tip hexagonal al feritei de bismut, grup spațial R3c (nr. card din baza de date ICSD – 98-016-8292). Nu a fost observată prezența altor faze secundare. De menționat că în toate celelalte configurații de pulsuri s-au obținut faze secundare de Fe₂O₃, în cazul în care raportul Bi/(Fe+Cr) este subunitar, precum și faze secundare de Bi₂O₃, Bi₁₄CrO₂₄ și Bi₂₅FeO₄₀, în cazul în care raportul Bi/(Fe+Cr) este supraunitar.

Spectrele de transmisie în domeniul spectral 200 – 800 nm au fost obținute folosind spectroscopia UV-VIS. Valoarea benzii interzise pentru stratul BFCO estimată din reprezentarea Tauc a fost de 1.73 eV, mai mică decât valorile raportate în literatura de specialitate pentru straturile de ferită de bismut nedopată. Această scădere este datorată adăosului de crom în structura de tip perovskit a feritei de bismut.

Caracterul feroelectric și piezoelectric al stratului de ferită de bismut cu adăos de crom este dovedit de semnale de fază și amplitudine obținute cu ajutorul microscopiei de forță piezoelectrică (Figura 18). Lărgimea buclei de histererezis în fază, precum și decalajul dintre semnalele de amplitudine oferă informații despre valoarea câmpului electric intern de polarizație, iar semnalul de amplitudine despre valoarea coeficientului piezoelectric d_{33} .

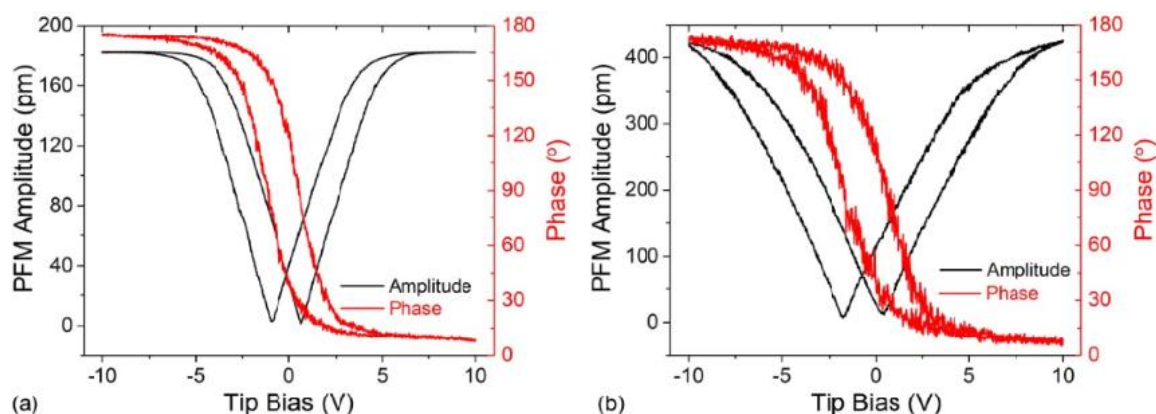


Fig. 18. Semnale de amplitudine și fază corespunzătoare răspunsului piezoelectric și feroelectric al stratului de ferita de bismut cu adăos de crom obținute cu ajutorul microscopiei de forță piezoelectrică.

Pentru a analiza aplicabilitatea practică a straturilor depuse în dispozitive de conversie a energiei solare și mecanice, au fost studiate proprietățile fotocatalitice de degradare a colorantului albastru de metil (AM) sub iradiere cu lumină în domeniul vizibil și sub acțiunea undelor mecanice. Rezultatele astfel obținute sunt prezentate în figura 19.

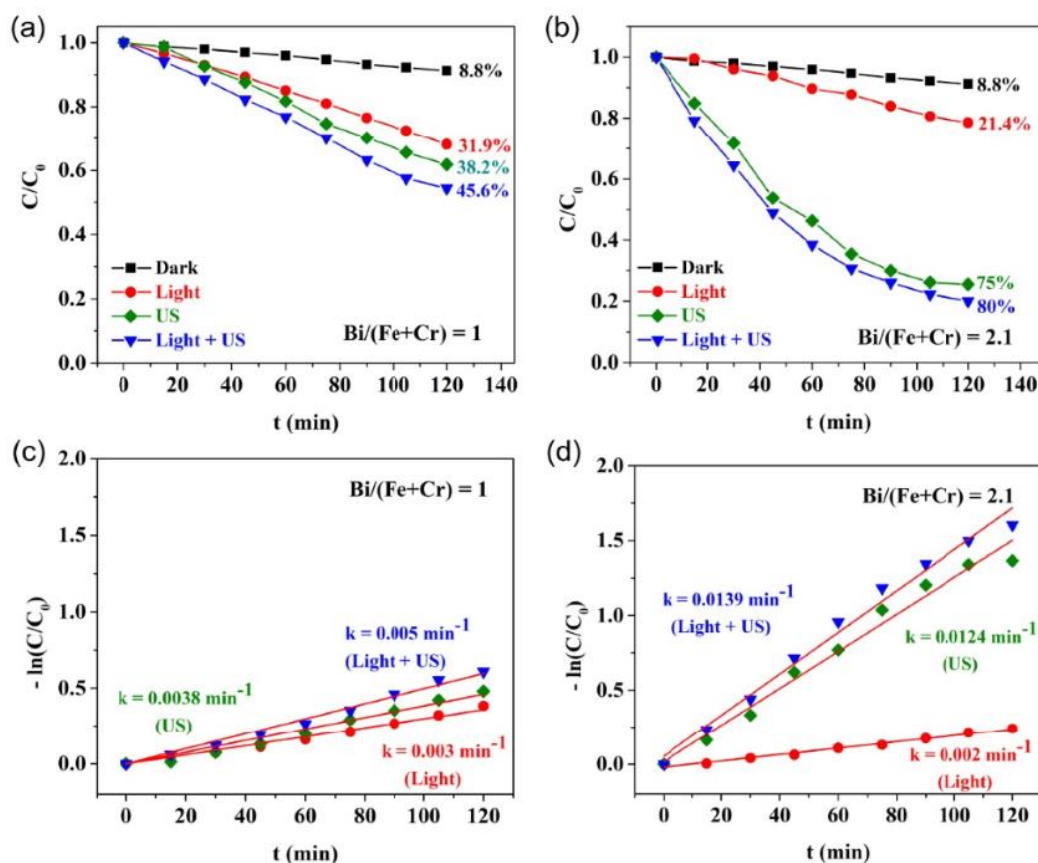


Fig. 19. Activitatea piezofotocatalitică de degradare a colorantului de albastru de metil a stratului de ferită de bismut cu adaos de crom obținut.

Eficiența de degradare a fost estimată folosind raportul dintre concentrația AM după iradiere (la durate de timp diferite) și concentrația AM inițială. Într-o primă etapă a fost analizată rata de degradare a AM la iradiere cu lumină în domeniul vizibil în absența stratului subțire depus, proces numit și fotoliză. În aceste condiții s-a înregistrat o eficiență de degradare de 8.8% după un timp de iradiere de 120 min. Stratul subțire analizat a prezentat o eficiență de degradare a AM superioară de 31.9 % după un timp de iradiere de 120 min. Purtătorii de sarcină fotogenerați care ajung la suprafața stratului subțire cresc numărul reacțiilor redox și implică radicalii OH^\bullet ce contribuie la degradarea AM. O creștere a eficienței de degradare la 45.6 % a fost obținută când stratul subțire a fost supus simultan acțiunii luminii și a ultrasunetelor. Datorită caracterului piezoelectric important al materialului depus, ce a fost evidențiat prin analiza PFM, separarea purtătorilor de sarcină este mai eficientă atunci când din exterior sunt aplicate unde mecanice. Astfel, la suprafața stratului subțire vor avea loc mai multe reacții chimice ce determină degradarea colorantului.

În cadrul acestui obiectiv au fost testate proprietățile fotoelectrice ale straturilor subțiri de BFCO obținute anterior, în etapele precedente. După selectarea eșantioanelor ce prezentau caracteristicile structurale, chimice și optice optime, pe suprafața acestora a fost depus un strat subțire de cupru, reprezentând electrodul superior al dispozitivelor de conversie a energiei solare.

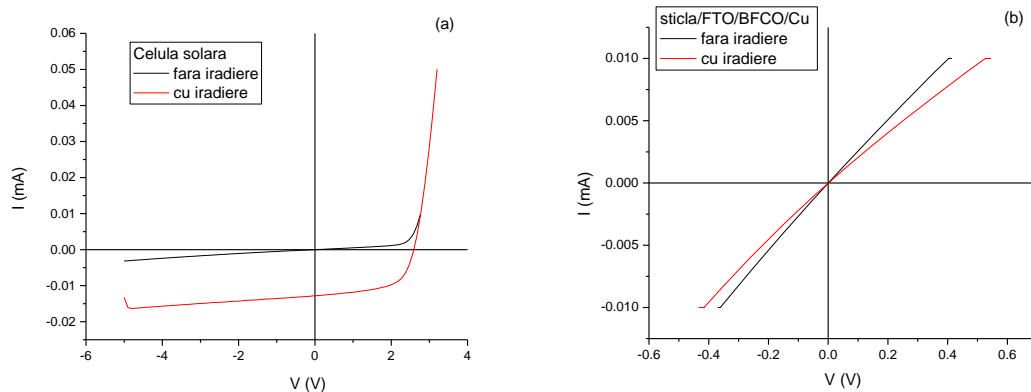


Figura 20. Caracteristica I-V obținută pentru celula solară testată și pentru sistemul sticlă/FTO/BFCO/Cu

Dispozitivul experimental este format dintr-un simulator solar Newport achiziționat în cadrul proiectului în această etapă, un sursmetru Keithley 4200 și un calculator pentru achiziția și prelucrarea datelor. Sistemul a fost testat folosind o celulă solară comercială iar caracteristica I-V este reprezentată în Figura 22a. Datorită grosimii de aproximativ 400 nm a stratului de BFCO depus prin tehnica HiPIMS, rezistența electrică a stratului este de aproximativ 43 Ω iar caracteristica I-V a sistemului este asemănătoare cu cea a unui material conductiv electric.

Obiectivul 3: Testarea aplicabilității stratului subțire activ în celule fotoelectrochimice pentru producerea de hidrogen

Activitățile prevăzute pentru realizarea acestui obiectiv au fost:

Act 3.1 - Depunerea de straturi subțiri aditionale (HTL/ETL) pentru a facilita separarea de sarcina și reacțiile chimice la interfață

Act 3.2 - Testarea sistemului obținut ca celula fotoelectrochimică

În această etapă au fost depuse structuri tip multistrat pe bază de ferită de bismut dopat cu Cr (BFCO), oxid de zinc (ZnO) și oxid de nichel (NiO) folosind tehnica HiPIMS pe substrat de sticlă acoperit cu oxid de staniu dopat cu fluor (FTO). Substratul a fost ales pe baza rezultatelor experimentale obținute în etapa precedentă unde a fost studiată influența acestuia asupra proprietăților structurale, optice și ferroelectrice ale straturilor de ferită de bismut dopat cu Cr.

Într-o primă etapă au fost determinate condițiile experimentale optime de obținere a unor eșantioane de ZnO și NiO cristaline cu o compoziție chimică adecvată. Straturile astfel depuse au fost analizate structural folosind difracția de raze X iar grosimile au fost estimate folosind un profilometru mecanic. O parte din rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 21. Linii de difracție observate pentru stratul de NiO au fost asociate cu structura hexagonală a oxidului de Ni, grup spațial R-3m (nr. card ICSD 98-009-2127) iar cele observate pentru ZnO cu structura hexagonală a oxidului de Zn, grup spațial P63 mc (nr. card ICSD 98-018-2355). În ambele cazuri rapoartele intensităților principalelor picuri au indicat o creștere cristalografică preferențială pe direcția (100). Grosimile straturilor subțiri de NiO și ZnO estimate cu ajutorul profilometrului mecanic au fost de 300 nm, și respectiv 918 nm.

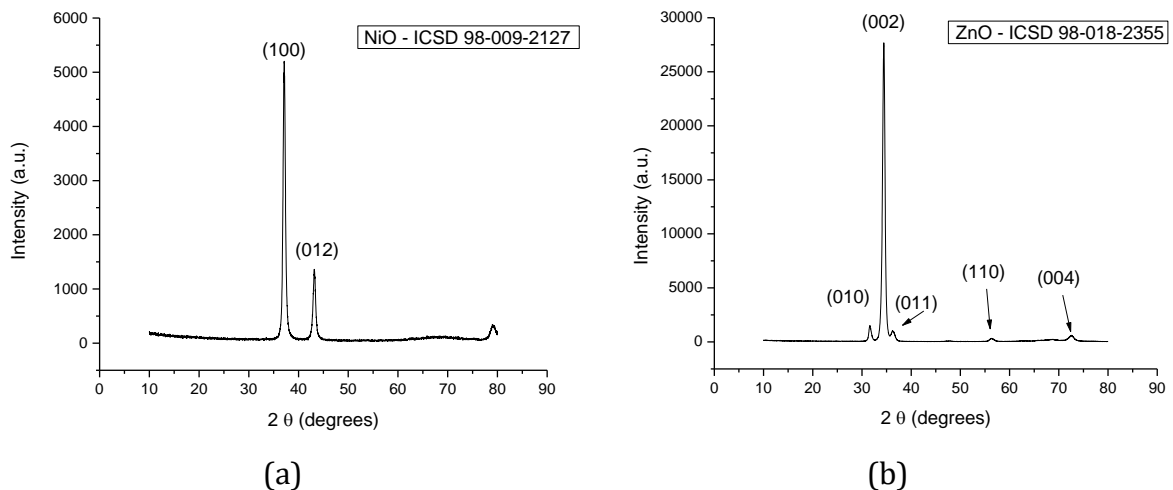


Figura 21. Rezultatele XRD obținute pentru eșantioanele de oxid de Ni (a) și oxid de Zn (b)

Structura tip multistrat finală avută în vedere a fost cea bazată pe configurația: FTO/ZnO/BFCO/NiO/Au. O reprezentare schematică a acesteia precum și structura probabilă a benzilor de energie pot fi observate în Figura 22.

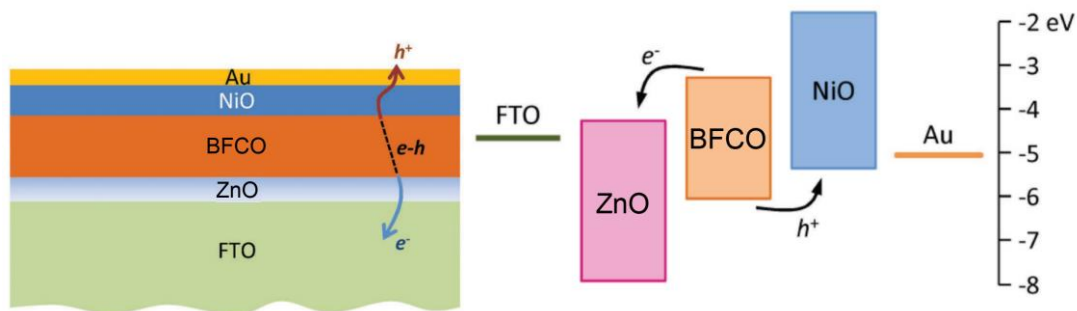


Figura 22. Reprezentarea schematică a eșantionului tip multistrat și a structurilor benzilor de energie aferente.

Parametrii experimentali folosiți pentru obținerea acestui tip de structura sunt listați în tabelul următor.

Tabelul 1. Parametrii experimentali folosiți pentru depunerea structurilor multistrat

Nr. Crt.	Strat	Substrat	Ar:O ₂	Presiune (Pa)	Temperatura substratului (°C)	Timpul de depunere (min)	f (kHz)	pw- (us)	U- (V)	pw+ (us)	U+ (V)	Grosime (nm)
1	ZnO	FTO	50:5	3	500	4	0.6	10	800	0	0	50
2	BFCO	ZnO/FTO	30:10	1	700	120	1.5	5	700	30	300	250
3	NiO	BFCO/ZnO/FTO	50:5	1	500	10	1.5	5	900	0	0	50
4	Au	NiO/BFCO/ZnO/FTO	50:0	2	RT	10	1	10	900	30	300	300

Pentru a studia influența fiecărui tip de oxid asupra proprietăților structurale, optice, feroelectrice și asupra răspunsului fotovoltaic indus au fost depuse structuri de tipul FTO/ZnO/BFCO/Au, FTO/ZnO/BFCO/NiO, FTO/ZnO/BFCO/NiO/Au și FTO/BFCO/NiO/Au. În figura următoare sunt prezentate eșantioanele astfel obținute notate cu S1, S2, S3 și respectiv S4. Capacitatea acestor structuri de conversie a energiei

solare va fi analizată în perioada următoare după obținerea informațiilor legate de structura cristalină a întregului sistem, de proprietățile optice ale acestuia și de răspunsul piezo-/feroelectric.

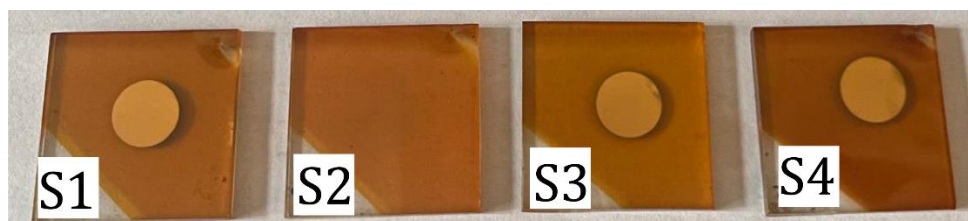


Figura 23. Esantionamle tip multistrat be gaza de BFCO obtinute in cadrul etapei 3

Ce-a de a doua activitate de cercetare s-a concentrat în principal, pe evaluarea performanței fotocatalizatorilor pe bază de BFCO utilizați în procesul de divizare fotocatalitică a apei pentru producerea eficientă de oxigen (*OER oxygen evolution reaction*). Această abordare este crucială în dezvoltarea tehnologiilor durabile pentru producerea de combustibili verzi, precum generarea de oxigen, având implicații semnificative în domeniul energiei și al sustenabilității. Prin studiile experimentale desfășurate în cadrul acestei activități, ne-am propus să obținem o înțelegere profundă a eficienței și fiabilității fotocatalizatorilor pe bază de BFCO în procesul de fotodivizare a apei în generarea de O_2 . Aceste studii deschid noi perspective în utilizarea acestor materiale în soluții practice pentru dezvoltare unor surse de energie ecologice și durabile. Măsurătorile fotocatalitice ale evoluției oxigenului au fost cuantificate *in situ* cu ajutorul unui microsenzor de oxigen (senzor de oxigen de tip Clark miniaturizat Unisense cu catod de protecție) într-un sistem de reactor închis, conectat la un sistem de răcire pentru a menține temperatura constantă. Electroful de oxigen Unisense OX-10 (*pentru aceste experimente a fost folosit un senzor cu dimensiunea vârfului de $10\ \mu\text{m}$*) care generează un curent proporțional cu concentrația de oxigen. O membrană siliconică permeabilă la gaze localizată lângă vârful senzorului asigură separarea gazelor și a lichidelor. Specificitatea senzorului pentru oxigen este apoi stabilită de metalul catodului de detectare (aur pentru oxigen) și polarizarea catodului de detectare față de anodul de referință ($-0.8\ \text{V}$ este utilizat pentru reducerea oxigenului). Catodul de protecție elimină oxigenul care difuzează spre vârf din electrolitul din interiorul senzorului. Potrivit producătorului, microsenzorii electrochimici de O_2 Unisense răspund liniar la concentrațiile de O_2 din intervalul determinat conform curbei de calibrare pentru care s-a fost folosită apă deoxigenată (punct de calibrare scăzut) și apă saturată cu aer (punct de calibrare înalt). A fost utilizat și un termosenzor cu compensare automată a temperaturii. Măsurătorile nivelului de oxigen sunt date în mmol/L. Aceste valori pot fi convertite în presiune parțială (în atmosfere sau mm Hg) folosind legea lui Henry, care definește cantitatea de gaz dintr-o soluție ca fiind proporțională cu presiunea parțială a gazului deasupra lichidului. Legea lui Henry este definită ca $c = H \cdot p$, unde p este presiunea parțială (în atmosfere), H este constanta de solubilitate dependentă de temperatură a gazului într-un lichid (în M/atm) și c este concentrația gaz în soluție (mol/L). La 37°C , H de oxigen din apă este de aproximativ $1.04 \cdot 10^{-3}$ M/atm. Presiunea oxigenului 100% la nivelul mării este de 760 mm Hg sau 1 atm. Prin urmare, o concentrație de 1.04 mM oxigen corespunde la 760 mm Hg la 37°C și 0.2 mM oxigen la 146 mmHg. De obicei, pentru reacția de degajare a oxigenului, straturile subțiri au fost introduse în apă deionizată apoi a fost transferat în reactor și etanșat cu un sept. Ulterior, un simulator solar a fost folosit ca sursă de lumină pentru a ilumina reactorul, distanța dintre sursa de lumină și reactor a fost de 8.5 cm.

După aproximativ 15 minute de înregistrare a liniei de bază, a fost înregistrat profilul OER. (Figura 24.)

Figura 24 prezintă reacția de evoluție a oxigenului sub iradiere solară pentru două probe diferite, G60 (linia albastră – stratul) și G66 (linia magenta), în condiții experimentale similare. Stratul G60 este stratul obținut anterior pe FTO prin tehnica HiPIMS bipolar în care raportul Bi/(FeCr) este 1 iar stratul G66 este cel obținut folosind aceeași tehnică dar în care s-a observat un exces de Bi. Observăm că ambele probe, G60 și G66, prezintă o creștere a ratei de evoluție a oxigenului în timpul iradierii solare. Acest lucru indică capacitatea fotocatalizatorilor de a iniția reacția de oxidare a apei în oxigen sub influența luminii solare.

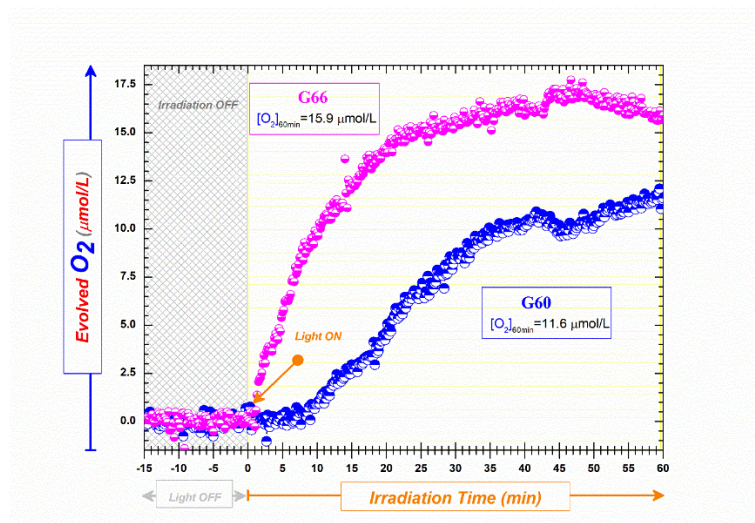


Figura 24. Reacția de evoluție a oxigenului sub iradiere solară pentru proba G60 (linia albastră) și G66 (linia magenta). Condiții: ca. 100 mg fotocatalizator, Solvent: apă MilliQ. Iradiere simulator solar AM1.5G 100mW/cm²

Deși ambele probe prezintă o creștere semnificativă a evoluției oxigenului în timpul iradierii solare, este important de remarcat că există diferențe între concentrațiile acestora. Linia magenta, reprezentând proba G66, pare să aibă o concentrație mai mare a evoluției oxigenului ([O₂] = 15.9 micromol/L) în comparație cu linia albastră, reprezentând proba G60 ([O₂] = 11.6 micromol/L). De asemenea, este demn de remarcat faptul că, pentru probele investigate, s-au observat și câteva diferențe la începerea producției de oxigen după ce acestea au fost ținute în întuneric timp de 15 minute. În mod specific, imediat ce iradierea a început, proba G60 a început să producă oxigen după aproximativ 8 minute, în timp ce proba G66 a început producerea de oxigen aproape instantaneu cu începerea iradierii. Această diferență poate fi atribuită compoziției diferite a fotocatalizatorilor sau altor caracteristici ale acestora, cum ar fi dimensiunea particulelor sau suprafața specifică. Deși această observație poate indica o performanță superioară a probei G66 în ceea ce privește producția de oxigen, este necesară o analiză mai detaliată pentru a înțelege în profunzime motivele din spatele acestei diferențe. Aceasta poate include investigarea caracteristicilor fizice și chimice ale fotocatalizatorilor și analiza mecanismelor de reacție implicate în procesul de evoluție a oxigenului sub iradiere solară.

În concluzie, Figura 24 oferă o perspectivă asupra performanței fotocatalizatorilor în producerea de oxigen sub influența luminii solare și evidențiază importanța cercetărilor în dezvoltarea de tehnologii durabile pentru generarea de combustibili și de surse de energie curată.

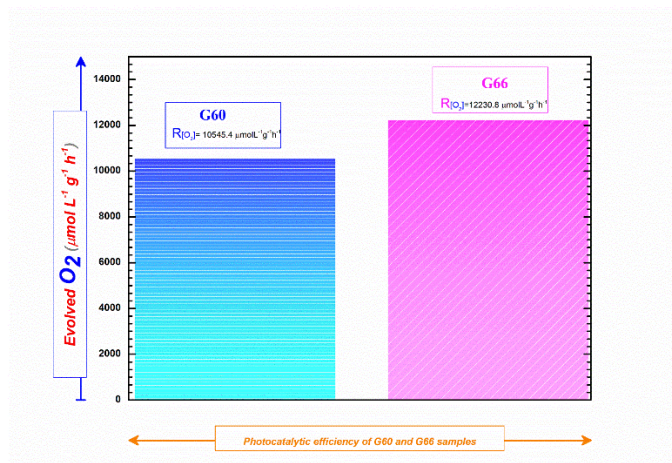


Figura 25. Compararea ratei activității de oxidare fotocatalitica a apei în $\text{mmol L}^{-1} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ a probei G60 (linia albastră) și respectiv a probei G66 (linia magenta).

În Figura 25, este redată rata activității de oxidare a apei în reacțiile fotocatalitice ale diferitelor probe investigate. Rata activității fotocatalitice de divizare a apei este calculată pe baza informațiilor și datelor din Figura 24. Această comparație oferă informații valoroase despre eficiența acestor materiale în procesul de oxidare a apei. Datele demonstrează clar o corelație puternică cu rezultatele evoluției oxigenului prezentate în Figura 24, proba G60 prezintă o rată de oxidare a apei de $10545.4 \mu\text{molL}^{-1}\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ pe când proba G66 prezintă o rată remarcabilă de oxidare a apei de $12230.8 \mu\text{molL}^{-1}\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, reflectând o îmbunătățire semnificativă față de materialul „pur”. Această tendință evidentă redă impactul semnificativ al coexistenței excesului de oxid de bismut asupra performanței fotocatalitice nu numai în contextul evoluției oxigenului, ci și în procesul vital de oxidare a apei.

Livrabile prevăzute:

- 3 articole științifice publicate în reviste cotate Web of Science (Q1/Q2)
- submiterea unei propuneri de brevet
- participarea la 4 conferințe internaționale

Livrabile realizate:

Articole publicate în reviste cotate Web of Science (Q1/Q2):

1. Stefan Andrei Irimiciuc, Georgiana Bulai, Silviu Gurlui, Rare earth effect on laser produced plasma dynamics during pulsed laser deposition of doped cobalt ferrite, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volum 198, 2022, 106565. FI=3.66 AIS=0.54 (zona Q1)
2. V. Tiron, R. Jijie, T. Matei, I.-L. Velicu, S. Gurlui, G. Bulai, Piezo-enhanced photocatalytic performance of bismuth ferrite-based thin film for organic pollutants degradation (2023) Coatings, 13 (8), art. no. 1416. FI=3.4 AIS=0.439 (zona Q2)
3. V. Tiron, R. Jijie, I. Dumitru, N. Cimpoesu, I. Burducea, D. Iancu, A. Borhan, S. Gurlui, G. Bulai, Piezo-ferroelectric response of bismuth ferrite based thin films and their related photo/piezocatalytic performance (2023) Ceramics International, 49 (12), pp. 20304-20314. FI=5.2 AIS=0.59 (zona Q1)
4. Vasile Tiron, Roxana Jijie, Teodora Matei, Nicanor Cimpoesu, Georgiana Bulai, Tuning chemical composition and structural properties of bismuth ferrite based thin films by reactive bipolar HiPIMS, submitat la Ceramics International (CERID-24-03064) – trecut de prima revizie. FI=5.2 AIS=0.59 (zona Q1)

Propunere de brevet:

Tiron, V., Bulai, G., Procedeu de obținere de straturi subtiri pe baza de ferita de bismut cu adaos de crom pentru dispozitive de conversie a energiei solare, submitat la OSIM.

Participări la conferințe internaționale:

1. Vasile TIRON, Mihai CIOLAN, Ioana RADU, Adrian BORHAN, Felicia GHEORGHIU, Georgiana BULAI, Oxide nanostructures for solar energy conversion devices, 3NANO-22, 20-23 septembrie, Roma, Italia.
2. V. Tiron, R. Jijie, A. Borhan, I. Dumitru, T. Matei, S. Gurlui, N. Cimpoesu, G. Bulai, Effect of RF Magnetron growth conditions on bismuth ferrite based thin film, International Conference on Materials Science & Nanotechnology, 23-25 octombrie 2023, Valencia, Spania.
3. V. Tiron, R. Jijie, I. Dumitru, S. Gurlui, T. Matei, N. Cimpoesu, G. Bulai, HiPIMS deposition of bismuth ferrite based thin films for solar energy conversion, International Conference on Plasma Physics and Applications, 14 – 16 iunie 2023, Iași, Romania.
4. T. Matei, V. Tiron, R. Jijie, G. Bulai, I.-L. Velicu Piezo-enhanced photocatalytic activity of bismuth ferrite thin films deposited by reactive HiPIMS, International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 11-14 iulie 2023 Constanta, Romania.
5. Vasile Tiron, Roxana Jijie, Teodora Matei, Silviu Gurlui, Nicanor Cimpoesu, Georgiana Bulai, Chemical composition control and piezophotocatalytic activity of bismuth ferrite based thin films, World Virtual Summit on Catalysis & Chemical Engineering, 25-26 martie 2024, On-line.

Impactul științific asumat și obținut a fost bazat pe sinteza de materiale sub formă de strat subțire cu proprietăți structurale, optice și piezo/ferroelectrice optimizate pentru folosirea acestora în dispozitive de conversie a energiei solare cu eficacitate ridicată. Acest lucru a fost realizat prin folosirea a două metode de depunere de straturi subțiri: depunerea prin ablație laser și pulverizare magnetron (în special cea de pulverizarea magnetron cu impulsuri electrice de mare putere). Metodele de analiză utilizate au permis evidențierea modului în care proprietățile structurale, chimice, optice și electrice ale eșantioanelor au fost influențate de parametrii experimentali variați. Astfel am putut identifica condițiile de depunere optime (legate de temperatura și natura substratului folosit, presiune și compoziția gazului mixt introdus în incintă, caracteristicile pulsului de descărcare magnetron) pentru a obține un strat subțire cristalin cu banda interzisă mică și răspuns feroelectric ridicat. Aplicabilitatea eșantioanelor astfel obținute în dispozitive de conversie a energiei solare a fost evaluată prin analiza caracteristicii curent-tensiune și prin monitorizarea degradării diferiților coloranți prin procese foto-, piezo- și foto-piezocatalitice.

Impact major constă în dezvoltarea unui procedeu de obținere de straturi subțiri de perovskit pe bază de ferită de bismut cu adaos de crom, cu compoziție chimică și structură controlate prin ajustarea configurației de pulsuri a unui proces de pulverizare magnetron cu impulsuri bipolare de mare putere cu scopul de a fi folosite în realizarea de dispozitive de conversie a energiei solare și mecanice. Acest procedeu a fost descris în propunerea de brevet național nr. A 2023/00781/04.11.2023 submis către OSIM. Metoda implică depunerea de straturi subțiri pe substrat de sticlă acoperit de un strat conductor de oxid de staniu dopat cu fluor, folosind ca material sursă un aliaj de Bi_2FeCr , iar ca gaz de lucru un amestec de argon și oxigen. Procedeu constă în accelerarea diferențiată a speciilor ionice prezente în plasma de descărcare și astfel modificarea cantităților de bismut, fier și crom din stratul subțire depus prin ajustarea amplitudinii, duratei și a timpului de întârziere a pulsului de tensiune pozitivă. Accelerarea selectivă poate fi realizată inclusiv pentru straturi subțiri de materiale dielectrice depuse pe substraturi izolatoare, izolate electric sau împământate. Odată cu schimbarea compoziției chimice, atât proprietățile structurale cât și cele feroelectrice sunt modificate.

În cadrul proiectului a fost evaluată performanța straturilor subțiri pe bază de ferită de bismut cu adăos de Cr în procesul de divizare fotocatalitică a apei pentru producerea eficientă de oxigen. Această abordare este crucială în dezvoltarea tehnologiilor durabile pentru producerea de combustibili verzi, precum generarea de oxigen, având implicații semnificative în domeniul energiei și al sustenabilității.

Impactul științific poate fi cuantificat prin publicarea a trei articole și submiterea unui articol în reviste cotate Web of Science cu factor de impact ridicat (zonele Q1 și Q2) și prin prezentarea rezultatelor obținute la 5 conferințe internaționale.

Data: 07.05.2024

Director proiect,
Andreea Georgiana BULAI

