

Raport stiintific
(intocmit pentru perioada de executie a contractului 304/05/10/2011 –
ianuarie 2012 pana in prezent)

Studiile efectuate in cadrul contractului 304/2011 au fost focalizate asupra senzorilor termici si de compozitie pe baza de oxizi de fier, zinc si staniu, a senzorilor de hidrogen, a unei noi tehnici de detectie de la distanta a sistemelor oxidice, a senzorilor morfologici si biologici pe baza de oxid de zinc si a modelarii teoretice a interactiunii radiatiei laser cu materialele solide (metalice) pentru obtinerea de campuri de temperatura favorabile generarii de structuri oxidice cu proprietati de senzori.

Raportul a fost organizat in trei parti dedicate respectiv:

- i) cercetarilor desfasurate in anul 2013 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si prezentarea de comunicari la reuniuni stiintifice de specialitate;
- ii) cercetarilor initiale si desfasurate in anul 2013 aflate in curs de finalizare pentru publicare si comunicare in anul 2014; si
- iii) descrierea progresului tehnologic al instalatiei complexe de caracterizare a senzorilor, proiectata si construita in laboratorul “Interactiuni Laser Suprafata Plasma” din INFLPR, cu resurse financiare din contractul 304/2011.

A.Cercetari desfasurate in anul 2013 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si comunicari la reuniuni stiintifice de specialitate

Aceasta parte a raportului a fost structurata in trei capitole, dupa cum urmeaza:

Capitolul I:

Senzori de temperatura bazati pe filme subtiri din oxizi de fier

Am reusit sinteza unor filme de oxid de fier ($\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$) nanometrice cu grosime, stoichiometrie si proprietati electrice variabile prin depunere laser pulsata reactiva (RPLD). Am utilizat o sursa laser cu excimer ce emite la 248 nm, pulsuri cu durata de 25 ns. Depunerea filmelor s-a realizat pe substraturi de Si orientate $\langle 100 \rangle$ si SiO_2 . Numarul pulsurilor laser aplicate pentru obtinerea unei nanostructuri a fost crescut de la 4000 la 6000 in timp ce presiunea reactiva a oxigenului ambiant a variat de la 0.1 la 1 Pa. Grosimea filmului s-a modificat in functie de presiunea oxigenului, numarul de pulsuri laser aplicat si natura substratului. Toate filmele au demonstrat un comportament de temperatura de tip semiconductor cu banda interzisa, E_g , depinzand de presiunea de oxigen, natura si temperatura substratului. Ca un rezultat remarcabil, mentionam ca valorile E_g au fost pentru toate filmele investigate, mai mici decat 1.0 eV. Analizele XRD au evidentiat ca filmele depuse pe substraturi de Si au o structura policristalina in timp ce filmele depuse pe SiO_2 sunt amorfe. Am observat o scadere a cristalinitatii odata cu cresterea presiunii de oxigen ce rezulta in schimbarea valorilor coeficientului de forta termoelectromotoare (S). Simultan cu cresterea temperaturii substratului, se evidentiaza o mai buna cristalizare a filmelor ce determina o crestere a coeficientului S. Cea mai mare valoare a coeficientului S obtinuta de noi a fost de 8.7 mV/K in domeniul de temperatura 290 - 295 K. Acesta scade la 1.0-1.6 mV/K pentru temperaturi in domeniul 240 - 330 K. Performanta de merit a structurilor depuse a fost $ZT = 3-6$ obtinuta in intervalul de temperatura 240 - 330 K, cu un maxim de 12 pentru intervalul 300-304 K. Am demonstrat ca aceste caracteristici termo-senzitive ale filmelor depind puternic de proprietatile lor structurale si electrice.

Mentionam ca valorile performantei de merit si coeficientului S pentru compusii $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) gasite de noi pentru filmele crescute prin RPLD sunt cele mai mari in raport cu cele din literatura pentru materiale masive sau filme subtiri din aceasta clasa. In **Figura 1** detaliem schema montajului de masura a proprietatilor electrice si graficele corespunzatoare.

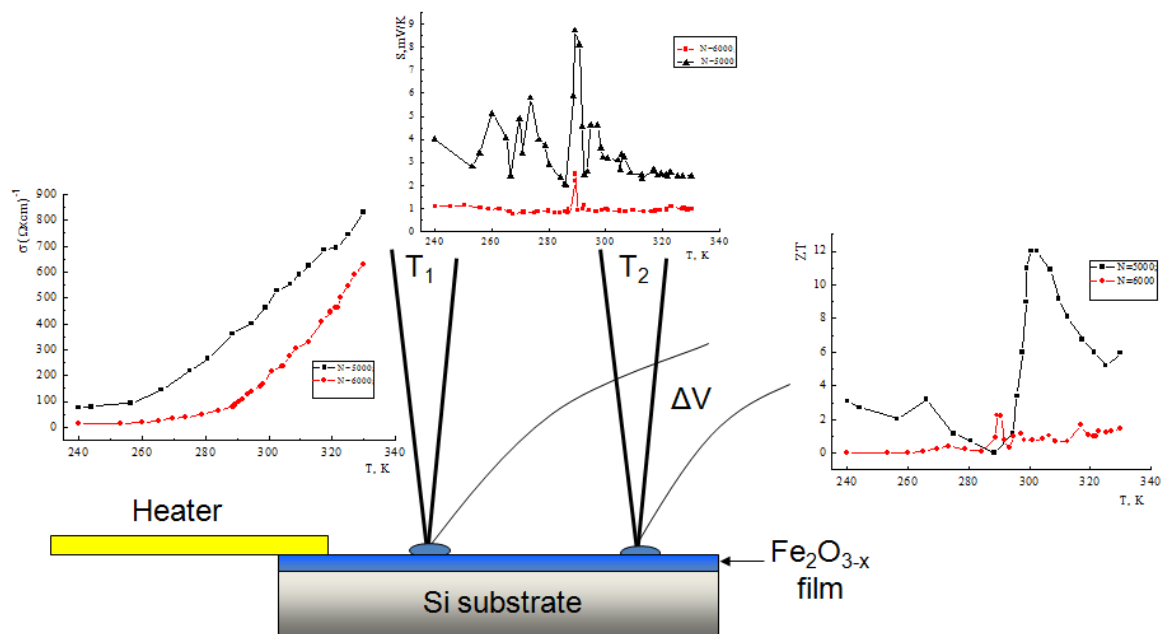


Figura 1. Schema montajului de masura a proprietatilor electrice si graficele corespunzatoare: influenta temperaturii asupra conductivitatii specifice (stanga); coeficientul S vs gradientul de temperatura indus in proba sintetizata la o presiune de 0.5 Pa si $T_s = 800$ K (centru); ZT vs gradientul de temperatura pentru proba obtinuta in 0.5 Pa si $T_s = 800$ K (dreapta). Numarul de pulsuri $N = 5000$ sau 6000

Recent, am initiat noi studii pe structuri de oxid de crom care sa permita obtinerea de senzori termici cu proprietati superioare din punctul de vedere al sensibilitatii, selectivitatii si stabilitatii. S-au obtinut deja rezultate preliminare importante care vor sta la baza studiilor pentru anul urmator.

Capitolul II:

Senzori de forma (morfologici) si biologici pe baza de filme subtiri din oxid de zinc

Cu ajutorul metodei imagistice bazata pe folosirea intensitatilor diferite ale luminii evanescente dintr-un ghid optic (DELI) descrisa in detaliu in etapa anterioara, am reusit sa determinam eficienta de extractie a luminii evanescente din nanostructuri de ZnO si profilele de grosime ale acestora in domeniul (1-105) nm. ZnO este un material studiat intens in ultima perioada datorita proprietatilor sale multifunctionale printre care remarcabila este si cea de senzor de gaz. Parametrii caracteristici ai campului evanescent au fost determinati cu ajutorul unui model fenomenologic.

Fasciculul de lumina, din spectrul vizibil, introdus in ghidul de unda a provenit de la o lampa cu cuarț-halogen (GE-Thorn, model DDL), prevazuta cu un iluminator de fibra, (model Volpi AG), cu o intensitate $I_0 = 3.75 \text{ W/cm}^2$ in farful fibrei in domeniul spectral (400-800) nm. Imaginea optica a luminii evanescente provenind de la ghidul de unda a fost capturata de un microscop Leica Wild M3Z, cu o marire de 65-400, echipat cu o camera CCD, cu raspuns calibrat la lungimea de unda de 555 nm. Filmele ZnO au fost obtinute prin depunerea laser pulsata, la 27 si 100°C. In **Figura 2** a si b sunt prezentate imagini DELI ale unor nanostructuri ZnO, insotite de profile 1D:

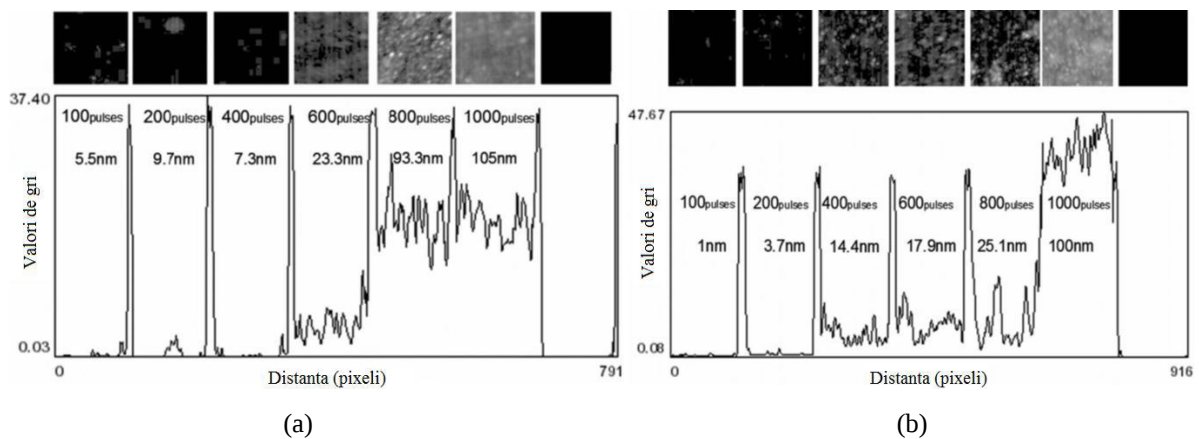


Figura 2. Imagini DELI 2D a șase filme ZnO depuse la (a) 27°C și (b) 100°C cu 100–1000 pulsuri laser, cu aria de $(520 \times 520) \mu\text{m}^2$ și grosimi medii in domeniul (a) (5.5–105) și (b) (1–100) nm. Sub imaginile 2D, sunt prezentate profilele 1D ale grosimii pe direcția x mediata pe coordonata y de-a lungul fiecărei zone 2D.

Patratul negru din dreapta figurii reprezintă zona nedepusa utilizata pentru calibrare

Pe baza modelului fenomenologic descris in detaliu in etapa anterioara, am determinat caracteristicile optice și valorile pentru parametrul de extracție evanescentă, γ și adancimea de penetrare efectivă a fotonului evanescent d , la lungimea de unda de 555 nm pentru nanostructurile ZnO depuse. Aceste valori sunt sumarizate in **Tabelul 1**.

Tabelul 1. Caracteristicile optice, parametrul de extracție evanescentă, γ și adancimea de penetrare efectivă, dm , aproximata pentru $\gamma=1$, $\lambda=555 \text{ nm}$ pentru structurile de ZnO

Material/Temperatura de depunere	ZnO [27°C]	ZnO [100°C]
η_2	2.00337	2.00337

k_2	0.1	0.1
α [nm ⁻¹]	0.00226	0.00226
γ [nm ⁻¹]	0.01235	0.01146
dm [nm]	80.97	87.26

Valoarea parametrului de extractie evenescenta γ este apropiata de cea obtinuta in cazul unor dielectrici, cum ar fi polietilena (0.0079 nm⁻¹). De asemenea, tehnica DELI s-a dovedit a fi suficient de sensibila pentru a putea determina variatii de grosime in domeniul (1-105) nm. Aceasta tehnica este mai facila si mai economica in comparatie cu alte tehnici de microscopie (ex. SEM, AFM) si poate fi aplicata pentru profile ale unor suprafete mari utilizate in aplicatii industriale.

In experimente complementare, am demonstrat eficienta biocida a unor nanostructuri de ZnO depuse prin PLD pe substraturi textile, imersate anterior in solutii de hidrofobina. Hidrofobinele sunt proteine de dimensiuni reduse care pot modifica proprietatile de udabilitate ale substraturilor pe care sunt depuse. Structurile astfel obtinute, au fost testate impotriva *C. Albicans* si a unor culturi mixte. In **Figura 3** sunt prezentate graficele de reducere procentuala si logaritmica a populatiei *C. Albicans* si a unor culturi mixte.

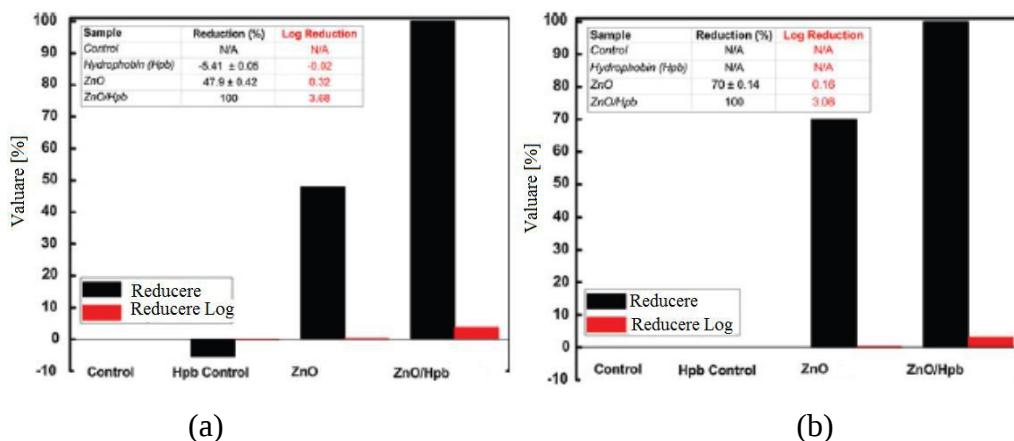


Figura 3. Reducerea procentuala si logaritmica a (a) populatiei *C. Albicans* si (b) culturi mixte

Dupa cum se poate observa, in cazul utilizarii hidrofobinei simple, aceasta nu a avut niciun efect in neutralizarea populatiilor bacteriene. Doar simpla depunere a nanostructurilor de ZnO a avut ca rezultat neutralizarea *C. Albicans* cu 50% si a culturilor mixte cu 70%. In cazul utilizarii stratului buffer de hidrofobina si a filmului ZnO, neutralizarea a crescut la

100%. Aceasta crestere semnificativa a fost pusa pe seama texturarii mai mari a filmului de ZnO, care a rezultat intr-o crestere a speciilor de oxigen pe suprafata.

Aceasta procedura de depunere cu efecte antimicrobiene poate avea aplicatii si in domeniul medical, unde sunt cautate constant solutii care sa ajute la eliminarea contaminarilor microbiene si totodata a riscurilor de infectie in timpul operatiilor chirurgicale. Ea serveste de asemenea ca un biosenzor sensibil a cantitatii de microbi (bacterii, ciuperci) pe suprafetele instrumentelor medicale si a altor aparate folosite in practica biologica.

Capitolul III:

Campuri de temperatura in structuri metalice la iradierea laser pulsata pentru obtinerea de senzori oxidici

Procesele de absorbtie multifotonica in metale si semiconductori au facut obiectul unor ample investigatii teoretice si experimentale inca de la aparitia laserilor cu peste cinci decenii in urma. Absorbtia neliniara joaca un rol esential in tehnologiile care implica laserii de mare putere, precum si in multe aspecte fundamentale ale fizicii starii solide. In ultimul deceniu, incadrarea componentelor semiconductoare ca elemente neliniare in comunicari optice si in procesarea informatiilor a atras un mare interes. S-au elaborat modele matematice, atat analitice cat si numerice, pentru a descrie fluxul de caldura sub un numar mare de aproximari simplificate si ipoteze referitoare la fasciculul laser si probele utilizate. O cunoastere mai exacta a proprietatilor optice neliniare s-a conturat ca absolut necesara. Am evaluat, de aceea, campul termic generat de o sursa laser aflata in miscare de-a lungul suprafetei iradiate. In calcule, am utilizat o unda cu functionare in mod TEM₀₀, care a furnizat absorbtie a unu/doi fotoni. Simularile au fost efectuate pentru scanarea cu laser a unui probe de InSb.

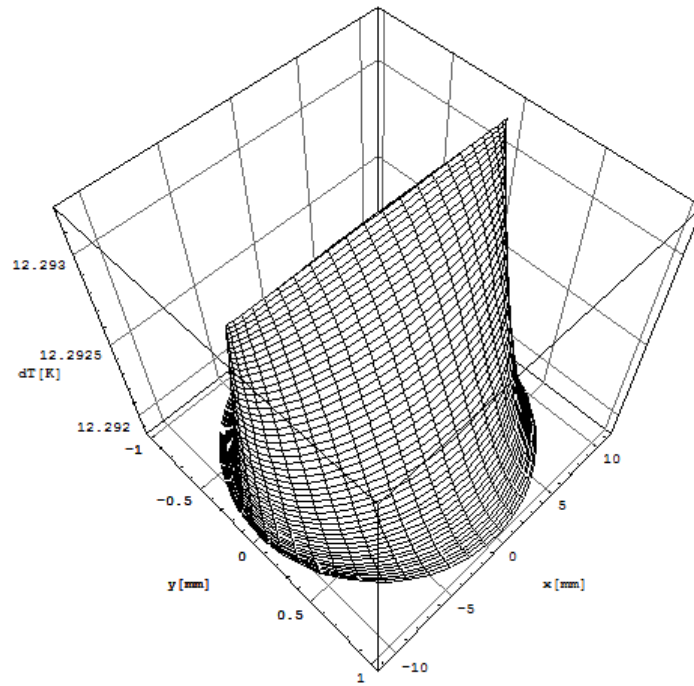


Figura 4. Campul termic in timpul interactiunii laser-InSb pentru: $v_x = 10$ m/s, $v_y = 0$, cu $t = 2$ s. S-a considerat o absorbtie de unu si doi fotoni precum si un laser care opereaza in modul TEM00

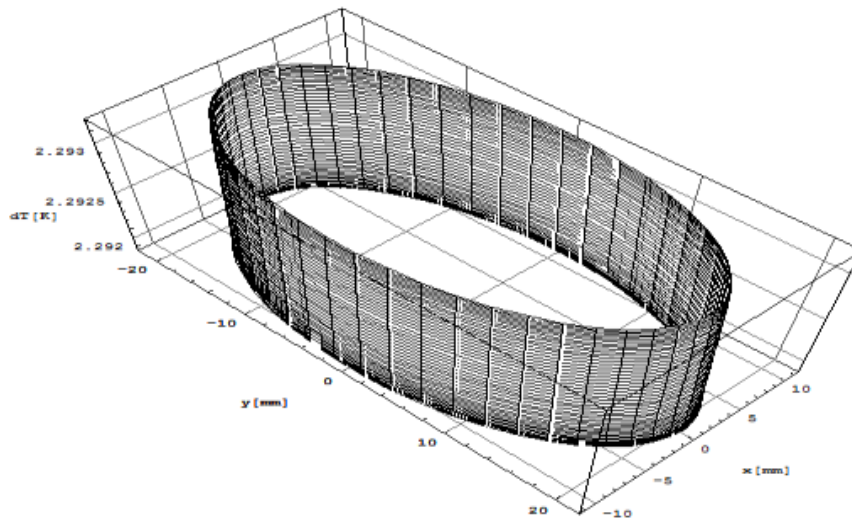


Figura 5. Campul termic in timpul interactiunii laser-InSb pentru: $v_x = 10$ m/s, $v_y = 20$ m/s, cu $t = 2$ s. S-a considerat o absorbtie de unu si doi fotoni precum si un laser care opereaza in modul TEM00

Modelul nostru descrie miscarea unui fascicul laser cu o viteza v . Sursa laser CO₂ (10,6 μ m) a operat intr-un regim multi-mod. Este important de observat ca absorbtia de doi fotoni rezulta intr-o crestere a temperaturii de circa 8-10% din intregul camp termic. Pentru a masura aceasta crestere a temperaturii am plasat tinta intr-o camera de reactie sub vid. In

Figura 5, unde am considerat $v_x = 10$ m/s si $v_y = 20$ m/s, cu $t = 2$ s, se observa ca temperatura a fost mai mica in raport cu cea din **Figura 4**.

Concluzia este ca cu cat viteza fascicului laser este mai mare cu atat campul termic este mai putin raspandit pe suprafata probei. O situatie similara este reprezentata in **Figura 6**, in cazul unei tinte de Au.

Intr-un alt studiu, am folosit o noua abordare pentru a descrie interactiunea termica dintre laser-metale pe baza modelului cu doua-temperaturi (electroni si fononi). Plecand de la o singura ecuatie Fourier, am dedus informatii cu privire la domeniul 3D termic, temperatura de suprafata si echilibrul efectelor cuantice in timpul iradierii cu laser a metalelor. In acest scop, am aplicat tehnica de transformare integrala a modelelor Anisimov si Nolte. In particular, am calculat temperatura de suprafata la interactia fascicului laser cu un film subtire de Au in timpul ablatiei laser cu multi-pulsuri in regim ns a metalului.

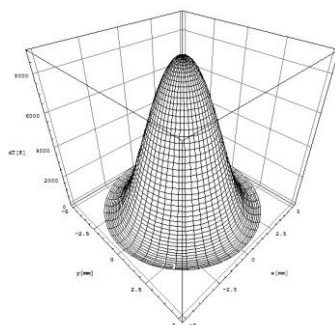


Figura 6. Campul termic de suprafata in filmul subtire de Au dupa interactiunea cu 100 de pulsuri laser

Am obtinut o solutie simpla pentru modelul cu doua-temperaturi. Solutia poate servi la evaluarea efectelor termice in interactiunea laser-metal. Metalele luate în considerare au fost Au, Cu, Ag si Al. Conchidem ca temperatura ar trebui sa fie mai mica decat punctul de topire al materialelor respective iar calculele numerice bazate pe ecuatia caldurii vor permite obtinerea mai multor informatii precise despre domeniul termic 3D prin luarea in considerare a efectelor cuantice in solutia ecuatiei caldurii modificata.

Prin interactiunea dintre fasciculele laser ultra-intense cu plasma (**Figura 7**), se pot genera perechi de electroni-pozitroni printr-un fenomen relativist care poate fi descris prin ecuatia caldurii non-Fourier. In acest studiu am realizat o scurta analiza bazata pe modelul Kozlowski-Kozlowska, in scopul de a evalua parametrii laser necesari pentru a genera perechi de protoni si anti-protoni.

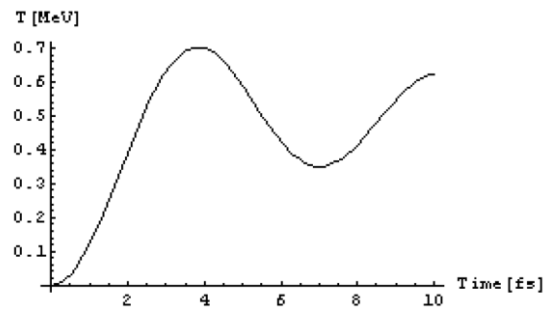


Figura 7. Temperatura vs. timp la interaciunea fascicului laser cu plasma

Dupa cateva calcule de algebra elementara, rezulta: $I \cdot \lambda_{\mu}^2 \gg 2.24 \cdot 10^{25} W / cm^2 \cdot \mu m^2$
 pentru obtinerea perechilor proton anti-proton.

**B. Cercetari initiale si desfasurate in anul 2013, aflate in curs de finalizare pentru
publicare si comunicare in anul 2014**

Aceasta parte a raportului a fost de asemenea structurata in 3 capitole:

Capitolul IV:

**Studiul activitatii catalitice la concentratii mari de H_2 ale filmelor subtiri de PdPt in
atmosfera hidrogenata. Noi senzori de H_2**

Filmele subtiri nanostructurate de Pd/Pt prezinta un mare potential ca senzori termici pentru detectia de gaze, in particular H_2 . Scopul studiilor noastre este dezvoltarea si fabricarea de senzori fotonici de gaze bazati pe masurarea eliberarii de caldura dintr-un film subtire in timpul unei reactii catalitice exoterme. In abordarea noastra se folosesc materiale catalitice nanostructurate si componente fotonice. Pentru oxidarea H_2 si implicit detectia acestuia, am optat pentru folosirea unor filme de Pd/Pt in timp ce analiza s-a facut cu ajutorul unor masuratori fotonice. Tinta solida si compacta ce a fost folosita in experimente contine 80% Pd si 20% Pt. Conditiiile experimentale PLD sunt colectate in **Tabelul 2**.

Tabelul 2. Conditiiile experimentale ale depunerii laser pulsate de filme subtiri de Pd/Pt

Codul probei Pd/Pt	Substrat	Energie laser (mJ@5Hz)	Arie spot (mm^2)	Presiune Ar (mbarr)	Distanta tinta-substrat (cm)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Nr. de pulsuri
II.1	Sticla x 2	420	10	10^{-3}	5	RT	7000
II.2	Sticla x 2	420	10	10^{-2}	5	RT	7000
II.3	Sticla x 2	420	10	10^{-1}	5	RT	7000
II.4 (II. 2 bis)	Sticla x 2	420	10	10^{-2}	5	RT	7000
II.5	Sticla x 2	420	10	1	5	RT	7000
II.6	Sticla x 2	420	10	2.15	5	RT	7000

Am folosit doua tipuri de experimente pentru testarea cu gaze:

1. Experimente efectuate in atmosfera deschisa in flux de mixtura reactiva;

Toate probele au fost testate in conditii de ardere lenta si respectiv intensa.

2. Experimente intr-un reactor cu flux controlat;

Pentru testari s-au selectionat doua probe diferite.

1. Experimente efectuate in atmosfera deschisa in flux de mixtura reactiva

In **Figura 8**, se prezinta o fotografie si o schita a montajului experimental. Mixtura reactiva ($H_2 + O_2$ in diverse proportii diluate in He) este transportata printr-un furtun de 3 mm diametru si curge deasupra probei in atmosfera deschisa la temperatura camerei. Temperatura suprafetei filmului de Pt/Pd se masoara cu un pirometru optic plasat deasupra probei. In cazul initierii activitatii catalitice, temperatura creste datorita caracterului exotermic al reactiei. O analiza cantitativa a temperaturii este dificila cu acest montaj din mai multe motive. In primul rand, dimensiunea spotului de masura este in jur de 15 mm, foarte mare in comparatie cu suprafata depusa. Mai mult, masurarea temperaturii pe suprafata reflectanta a unui metal este dificila cu un termometru in infrarosuu. In consecinta, am considerat constanta emisivitatea (puterea de emisie) a diferitelor suprafete, la o valoare de 0.8.

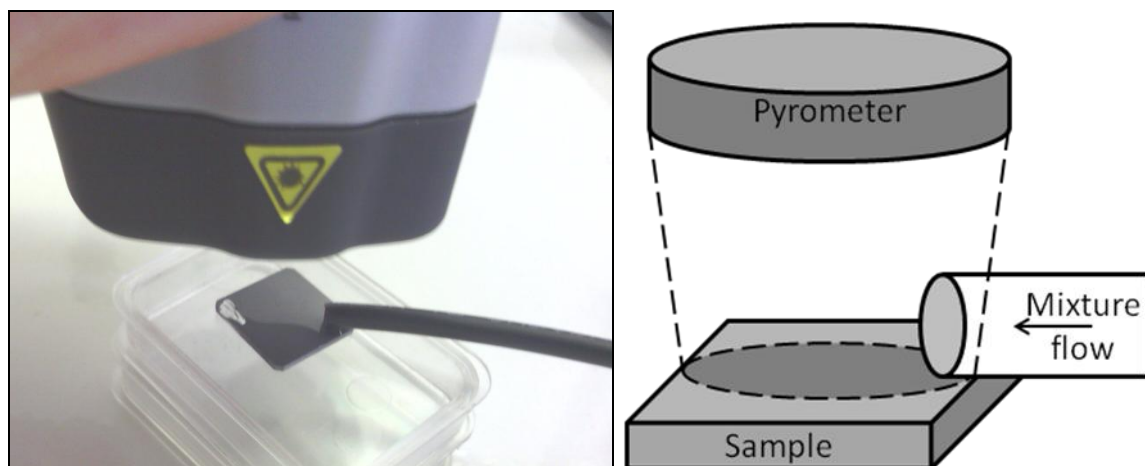


Figura 8. Fotografie si schema montajului de lucru in cazul experimentelor desfasurate in mediu ambient

In aceste experimente, am folosit doua mixturi de gaze. Prima mixtura continea 10% $H_2 + 2\% O_2$ in He la un flux de 50ml/min. A doua mixtura era 3% $H_2 + 10\% O_2$ in He iar fluxul de curgere identic, de 50 ml/min. Temperatura a fost inregistrata dupa 1, 2 si respectiv 3 minute de la stabilizarea curgerii de gaz. Toate probele au fost testate in ambele conditii iar rezultatele sunt prezentate in **Tabelul 3**. Pentru comparatie, am testat si doua probe de

referinta (PI-3 si PII-3) care au fost preparate din pulberi de PdPt si respectiv Al_2O_3 , imobilizate in parafilm.

Tabelul 3. Temperatura probei in timpul expunerii la actiunea a doua mixturi diferite de H_2 + O_2

Identificarea probei	Temperatura probei (°C) (pirometru optic: ε = 0.8)						
	Conditii de ardere intensa				Conditii de ardere lenta		
	10%H ₂ + 2% O ₂ (50 ml/min, T _{amb} =25°C)				3%H ₂ + 10% O ₂ (50 ml/min, T _{amb} =25°C)		
	Fara flux	In flux			Fara flux	In flux	
		Timpul de expunere				Timpul de expunere	
		1 min	2 min	3 min		1 min	2 min
II-6	24.7	25.6	25.8	26	26.2	26.3	26.2
II-5	24.9	25	25	25.2	26.3	26.3	26.3
II-4	25	25	25	25.1	26.3	26.2	26.2
II-3	25.2	25.2	25.2	25.3	26	26.1	26.1
II-2	25.3	25.5	25.6	25.6	25.9	26	25.9
II-1	25.3	25.5	25.5	25.6	26.2	26.1	26.2
C1-2	25.6	25.7	25.7	25.7	25.9	26	26
C1-1	25.7	25.7	25.7	25.7	25.8	25.9	26
C2-2	23.1	26.1	26	26	26.2	26.2	26.2
C2-1	26	26.1	26.1	26.1	26.2	26.2	26.2
PI-3	25.6	27.4	27.8	28	25.6	26.4	26.5
PII-3	25.6	55	65.8		25.6	30.3	31.6

Patru probe au prezentat o activitate catalitica evidenta in conditii de ardere intensa. In cazul arderii lente, nici o proba nu a demonstrat activitate catalitica, cu exceptia celor doua probe de control. Pentru testele in reactor, am selectat probele II-6 si respectiv II-1 care au prezentat activitate catalitica in experimentele de mixtura in atmosfera deschisa.

2. Experimente intr-un reactor cu flux controlat

Aceste teste au fost conduse la presiune atmosferica, intr-un reactor cu curgere continua controlata. Schema montajului experimental folosit se da in **Figura 9**. S-a folosit un reactor de sticla plasat intr-un cuptor de ceramica. Am lucrat in conditii de ardere lenta care este in general considerata mai putin favorabila. Reactantul a fost compus dintr-o mixtura de 0.5% H_2 + 10% O_2 in He. Mixturile foarte bine controlate si reproductibile au fost transportate prin tubulaturi la o rata de curgere de 50 ml/min monitorizate de controlere de masa (Brooks). Mixtura de gaz poate fi astfel transmisa in reactor inainte de a trece prin cromatograful de gaz (GC) sau direct in GC pentru analiza. Reactorul a fost incalzit la 200 °C si apoi racit la temperatura camerei cu o rata de incalzire (racire) de 1 °C/min.

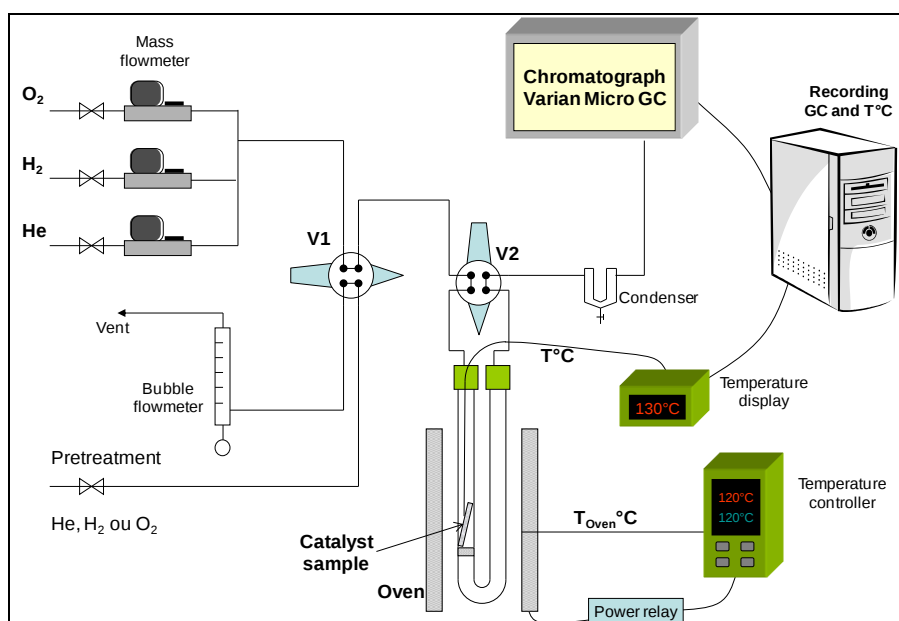


Figura 9. Schema montajului experimental cu reactor cu curgere controlata

Rezultatele obtinute sunt prezentate in **Figura 10**. Prima proba (ref. II-1) este activa la temperatura camerei in timp ce a doua (ref. II-6) devine activa numai dupa depasirea temperaturii de 50°C. Temperatura activeaza structurile PdPt iar cele doua probe sunt mai active in timpul scaderii temperaturii decat pe durata cresterii initiale. Acest test este mult mai sensibil decat primul si, de aceea, probele au prezentat activitate si in conditii ardere lenta.

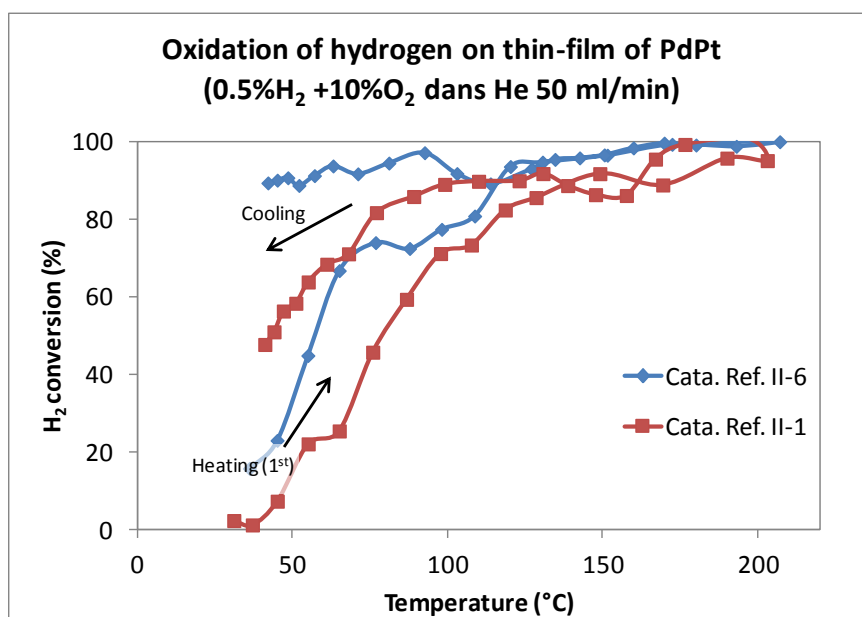


Figura 10. Dependenta conversiei H_2 de temperatura a filmelor PdPt intr-un reactor cu curgere controlata

O parte din aceste rezultate sunt in curs de redactare intr-o lucrare intitulata: “ H_2 sensors with PdPt thin films obtained by pulsed laser deposition”- I. N. Mihailescu, C. Ristescu, F. Sima, G. Socol si N. Mihailescu care se va trimite spre publicare la inceputul anului 2014 in jurnalul: *Sensors and Actuators B*.

Capitolul V:

Senzori de gaze pe baza de straturi subtiri de oxizi binari de tipul $ZnO:SnO_2$ obtinute prin PLD

Am depus prin tehnica PLD amestecuri binare de filme subtiri de oxizi metalici in rapoarte atomice diferite. Acoperirile au fost realizate prin ablatia laser a tintelor de $ZnO-SnO_2$ la presiune scazuta a oxigenului si temperaturi ridicate ale substratului. Filmele subtiri oxidice au fost depuse prin iradiere laser folosind o sursa cu excimer KrF^* sau prin tratament in plasma. Pentru experimentele de texturare laser, s-a folosit un omogenizator care sa asigure o distributie uniforma de energie pe intreaga suprafata a probelor.

Filmele depuse au fost tratate termic la temperatura de 320 °C timp de 72h pentru imbunatatirea stabilitatii, cristalinitatii si rezistentei electrice. Conditiiile de depunere sunt colectate in **Tabelul 4**.

Tabelul 4. Condițiile de depunere a structurilor de senzori de gaze cu ZnO:SnO₂ și parametrii electrici caracteristici

Compoziția probei	Raportul atomic [Zn/Sn]	Presiunea [Pa]	Temperatura substratului [°C]	Rezistența înainte de tratamentul termic [$\Omega/\square$]	Rezistența după tratamentul termic [$\Omega/\square$]
ZnO:SnO ₂	1:1	1 O ₂	450	650	2.4
ZnO:SnO ₂	1:1	5 O ₂	450	4k8	16M2
ZnO:SnO ₂	1:1	10 O ₂	450	6M9	2,4
ZnO:SnO ₂	1:1	1 O ₂	RT	NA	12k7
ZnO:SnO ₂	1:1	5 O ₂	RT	4k8	2k1
ZnO:SnO ₂	1:1	10 O ₂	RT	6M9	453k4
ZnO:SnO ₂	1:3	1 O ₂	450	27	36.9
ZnO:SnO ₂	1:3	5 O ₂	450	9k3	40.2
ZnO:SnO ₂	1:3	10 O ₂	450	6k4	44.1
ZnO:SnO ₂	1:3	1 O ₂	RT	43M3	100k5
ZnO:SnO ₂	1:3	5 O ₂	RT	NA	35M5
ZnO:SnO ₂	1:3	10 O ₂	RT	NA	93M
ZnO:SnO ₂	3:1	1 O ₂	450	73M	5M9
ZnO:SnO ₂	3:1	5 O ₂	450	88M8	7M9
ZnO:SnO ₂	3:1	10 O ₂	450	613M4	16M2
ZnO:SnO ₂	3:1	1 O ₂	RT	41K7	29M7
ZnO:SnO ₂	3:1	5 O ₂	RT	NA	770k4
ZnO:SnO ₂	3:1	10 O ₂	RT	NA	NA

Analizele XRD au indicat ca acoperirile din mixturi oxidice au fost policristaline (**Figura 11**). Difractogramele XRD evidentiază creșterea cristalinității filmelor cu scăderea presiunii de oxigen, în timp ce filmele depuse la o presiune ridicată de oxigen au fost amorfe. S-au observat faze de tipul Zn₂SnO₄.

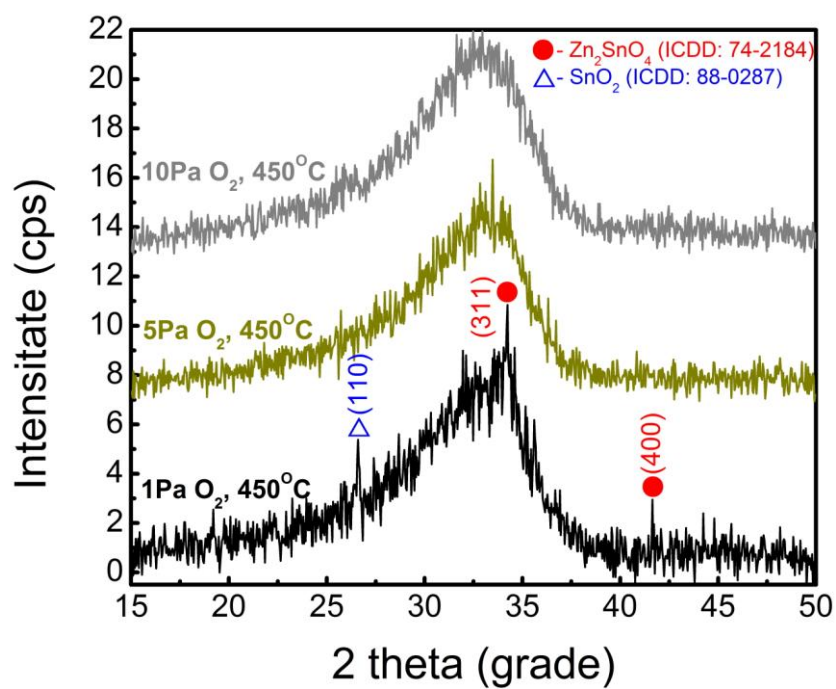


Figura 11. Difractogramele XRD ale probelor ZnO:SnO₂ (1:1) depuse la 450 °C in 1, 5 sau 10 Pa O₂ (in urma tratamentelor termice post-depunere la 320 °C timp de 72h).

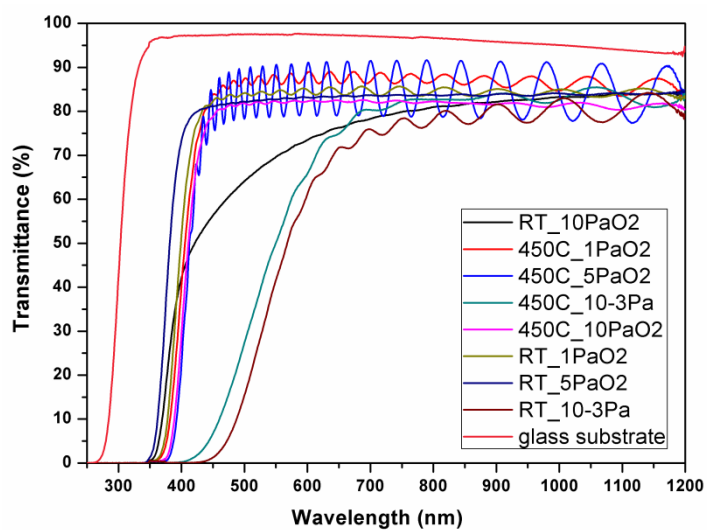


Figura 12. Spectrul optic al probelor ZnO:SnO₂ (3:1) in urma tratamentelor termice post-depunere la 320 °C timp de 72h

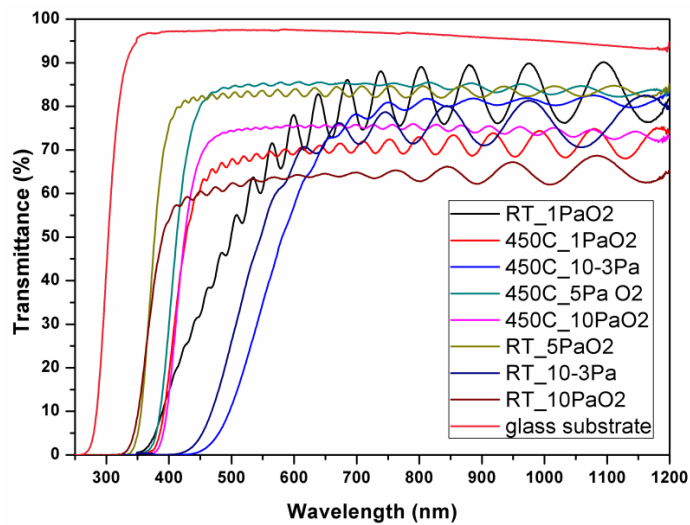


Figura 13. Spectrul optic al probelor $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ (1:1) in urma tratamentelor termice post-depunere la 320°C timp de 72h

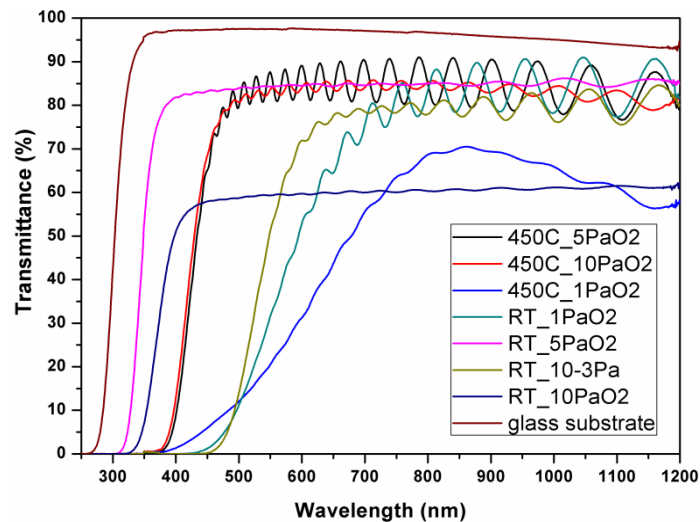


Figura 14. Spectrul optic al probelor $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ (1:3) in urma tratamentelor termice postdepunere la 320°C timp de 72h

Transparenta acoperirilor laser de $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ a variat cu presiunea oxigenului si temperatura substratului (**Figurile 12-14**). De asemenea, s-a observat ca transmitanta s-a imbunatatit usor in urma tratamentelor termice postdepunere la 320°C , timp de 72 h in aer.

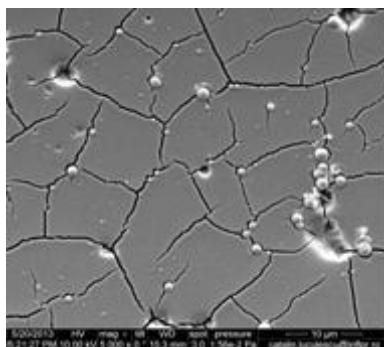


Figura 15. Imaginea SEM a probei ZnO:SnO₂ 1:1; RT; 10PaO₂; 5000x

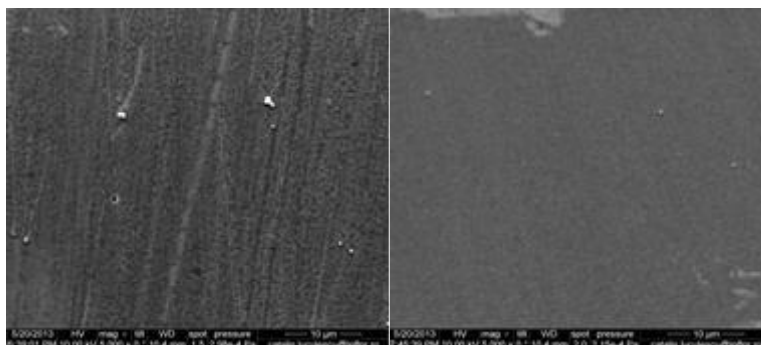


Figura 16. Imaginea SEM a probei ZnO:SnO₂ (1:1), 450°C, 5PaO₂; 5000x.

Figura 17. Imaginea SEM a probei ZnO:SnO₂ (1:1), RT; 1PaO₂; 5000x.

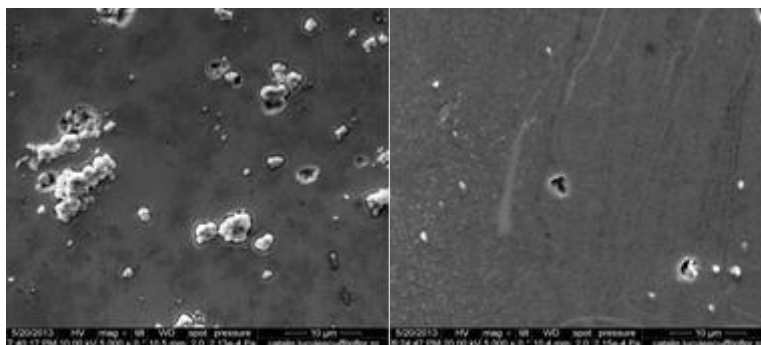


Figura 18. Imaginea SEM a probei ZnO:SnO₂ (1:1), 450°C; 1PaO₂; 5000x.

Figura 19. Imaginea SEM a probei ZnO:SnO₂ (1:1), RT; 10⁻³Pa; 5000x.

Imaginile SEM (**Figurile 15-19**) au aratat ca filmele depuse la presiune mare prezinta numeroase crapaturi. Toate filmele au picaturi caracteristice depunerilor PLD. Este de asteptat faptul ca atat prezenta crapaturilor si mai ales abundenta picaturilor, care sporesc considerabil suprafata activa a filmelor, contribuie la amplificarea considerabila a sensibilitatii acestora in detectia urmelor de gaze (in principal hidrocarburi dar si gaze toxice).

Rezistenta de suprafata a filmului a scazut semnificativ in urma tratamentului termic. Cele mai bune valori au fost obtinute pentru probele ZnO:SnO₂ cu raportul atomic 1:1 si 1:3 depuse la 1 Pa O₂ pe substrat incalzit la 450 °C.

Toate datele se afla in curs de procesare in vederea transmiterii spre publicare in saptamanile urmatoare a unui articol la jurnalul Applied Surface Science. Studiile se vor continua cu experiente de detectie de gaze cu instalatia tehnologica dezvoltata in cadrul contractului (sectiunea C a acestui raport).

Capitolul VI:

Analiza elementala cantitativa prin spectroscopie de strapungere indusa laser (LIBS) fara calibrare a unor filme subtiri oxidice obtinute prin C-PLD

Controlul calitativ *in-situ* si in timp real pe durata proceselor industriale de fabricare a filmelor subtiri reprezinta o necesitate absoluta in vederea reducerii consumului de energie, materiale, scurtare a duratei proceselor tehnologice si deci a costurilor. In cadrul contractului, am implementat tehnica de analiza LIBS (din engleza Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) fara calibrare pentru investigarea cu mare acuratete a unor biblioteci compositionale de filme subtiri oxidice obtinute prin C-PLD (Combinatorial Pulsed Laser Deposition). Pentru validarea tehnicii, rezultatele obtinute au fost comparate cu masuratori complementare prin EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Prin LIBS se poate investiga orice tip de material, independent de starea sa de agregare, se permite realizarea multi-elementala fara a fi necesara pregatirea preliminara a probei si se pot efectua analize rapide, *in-situ* si in timp real, cu precizie si limite de detectie si costuri rezonabile. LIBS poate fi utilizata cu usurinta si in afara laboratoarelor de cercetare.

Am ales sa analizam biblioteci combinatoriale de filme subtiri deoarece compozitia acestora variaza in fiecare punct pe directia longitudinala, dificultatea principala fiind legata de faptul ca nu exista probe standard, cu compozitie certificata pentru calibrare si comparatie. Am analizat filme subtiri oxidice, datorita potentialului imens al acestor materiale de a fi utilizate in aplicatii tehnologice de varf precum senzorii de toate tipurile dar si aplicatiilor in optoelectronica, dispozitive CMOS, display-uri, tranzistori cu filme subtiri, celule solare.

Reprezentarea schematica simplificata a dispozitivului experimental C-PLD se da in **Figura 20a**. Am depus filme subtiri amorfe de IZO (oxizi de Indiu si Zinc) prin ablatia laser simultana a unor tinte cu concentratii atomice In/(In+Zn) de 60% si respectiv 90% pe

substraturi din quartz. Spre deosebire de metoda PLD clasica, in cazul C-PLD fasciculul laser este splitat cu ajutorul unui divizor si directionat cu un sistem optic de oglinzi in interiorul camerei de reactie. Am utilizat un laser cu excimeri KrF* ($\lambda=248$ nm si $\tau_{\text{las}}=25$ ns). Am obtinut astfel filme subtiri cu gradient compozitional pe directie longitudinala, asa cum am reprezentat schematic in **Figura 20b**.

Masuratorile LIBS au fost efectuate cu ajutorul unui laser cu corp solid, Nd:YAG ($\lambda=266$ nm, $\tau_{\text{las}}=5$ ns), in aer la temperatura camerei (**Figura 20c**). Pentru analize, fasciculul laser a fost focalizat pe suprafata filmelor intr-un spot cu diametrul de 100 μm . Masuratorile au fost efectuate in 11 locatii diferite pe directia longitudinala a probei, separate la 5 mm. Emisia optica a plamei a fost colectata printr-o lentila si transmisa cu ajutorul unei fibre optice spre un Spectrometru Echelle cu rezolutia spectrala $\Delta\lambda/\lambda=9\times 10^{-3}$ cuplat cu un detector ICCD.

Masuratorile EDS au fost efectuate cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj, cu 0-30 kV tensiune de accelerare, cu unitate de detectie a energiei ECON 4/6 EDAX, Silicon (Li), pentru determinarea compozitiei elementale a filmelor de IZO (**Figura 20b**).

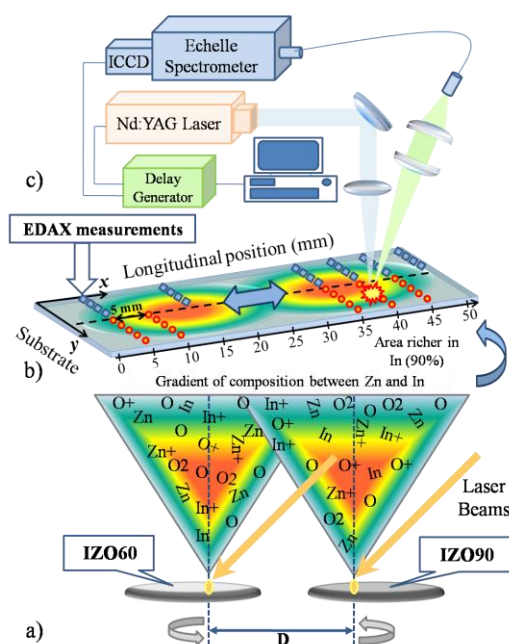


Figura 20. (a) Reprezentare schematica a dispozitivului experimental C-PLD pentru sinteza de biblioteci compozitionale de filme subtiri de IZO pe substraturi din quartz ; (b) dispozitivul LIBS utilizat pentru analiza elementala a compozitiei ; (c) montaj experimental folosit in studiile LIBS

Procedeul de analiza si interpretare a datelor LIBS se bazeaza pe modelarea spectrului de emisie optica (radianta spectrala) a plamei neuniforme, in echilibru termodinamic local.

Analiza cantitativa s-a efectuat prin compararea spectrului experimental cu cel simulat, dupa determinarea cu precizie a tuturor parametrilor caracteristici plasmei (temperatura si densitate electronica, lungimea plasmei). Softul dezvoltat si patentat este automatizat, si ia in considerare auto-absorbtiile liniilor spectrale – principala sursa de erori in cazul analizelor LIBS fara calibrare. Rezultatele obtinute au fost comparate cu masuratori complementare prin EDS si sunt prezentate in **Figura 21**.

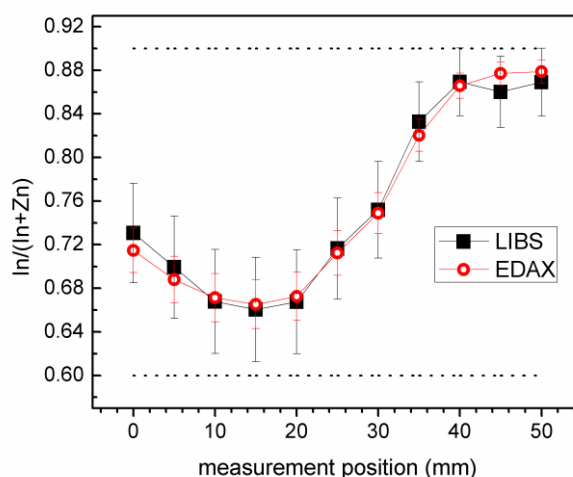


Figura 21. Fractiunile atomice de $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ masurate prin LIBS (patrate negre pline) si EDS (cercuri rosii goale) pe directia longitudinala a probei IZO. Liniile punctate reprezinta compozitia tintelor utilizate pentru fabricarea filmelor subtiri prin C-PLD

Am obtinut o concordanta foarte buna intre metodele analitice utilizate, ceea ce ne ofera certitudinea ca tehnica LIBS dezvoltata de noi se poate folosi in mod fiabil pentru analiza *in-situ* si in timp real a compozitiei filmelor subtiri oxidice. Anticipam o posibila imbunatatire a preciziei de masura odata cu completarea bazelor de date spectroscopice, multi parametri necesari pentru prelucrarea datelor (probabilitati de tranzitie, Stark broadening...), fiind inca necunoscuti pentru multe elemente.

Rezultatele obtinute au fost utilizate pentru redactarea unui manuscris cu titlul „**Accurate analysis of indium-zinc oxide thin films via laser-induced breakdown spectroscopy based on plasma modeling**”, Emanuel Axente, Jörg Hermann, Gabriel Socol, Laurent Mercadier, Sid Ahmed Beldjilali, Mihaela Cirisan, Catalin R. Luculescu, Carmen Ristescu, Ion N. Mihailescu si Valentin Craciun, ce a fost acceptat pentru publicare in *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Prelucrarea si procesarea rezultatelor se va continua in perioada urmatoare impreuna cu achizitia de noi date experimentale.

C. Descrierea progresului tehnologic al instalatiei complexe de caracterizare a senzorilor proiectata si construita in laboratorul “Interactiuni Laser Suprafata Plasma” din INFLPR, cu resurse financiare din contractul 304/2011 si din alte contracte interne si internationale

In cadrul contractului s-a construit o instalatie de testare a senzorilor de gaze (**Figura 22**). Sistemul de testare a gazelor pus in operare de noi poate furniza o gama larga de amestecuri de gaze cu pana la 5 gaze diferite. Se pot folosi gaze pure sau preamestecate. Gazele sunt amestecate automat cu ajutorul unor Regulatori de Debit Masic (MFC) de inalta precizie. Sistemul este controlat cu ajutorul unui software dezvoltat in contract, ce efectueaza toate calculele necesare pentru a genera amestecul de gaze ales. Pentru gaze ca N_2 (sau aer) si O_2 se folosesc doua regulatoare de debit masic cu intervale de lucru in domeniile 0-500 mL/min si respectiv 0-200 mL/min. Pentru alte gaze, au fost instalate trei regulatoare de debit masic cu interval de lucru 0-1 mL/min. Aceste regulatoare de debit masic cu domeniu mic de functionare acopera intreaga gama de gaze prevazute in contract, in intervalul 500 ppb-1000 ppm. MFC-urile prezinta 30 de calibrari ce pot fi selectate din software. Se poate folosi de aceea, acelasi MFC cu domeniu de functionare mic pentru diferite gaze sau amestecuri de gaze. Utilizam de asemenea un MFC special pentru gazelele corozive. In functie de tipul senzorului, temperatura poate fi ajustata folosind un sistem de incalzire cu un regulator proportional-integral-derivat (PID). Semnalul electric controlat de senzor este inregistrat de calculator in conformitate cu protocolul de testare al gazului definit in software.

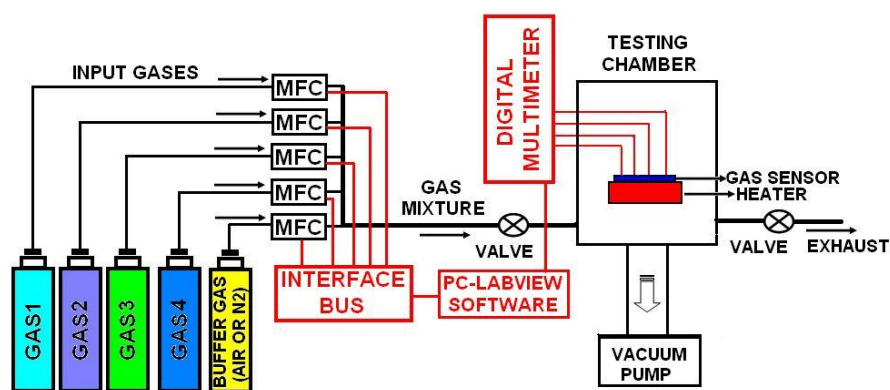


Figura 22. Schema bloc a instalatiei de testare a senzorilor de gaze proiectata si construita in cadrul contractului 304/2011

Schite ale camerei de testare cu gaze (concept si design original) sunt date in **Anexa** la aceasta parte a documentatiei.

D. Concluzii generale

Principalele rezultate obtinute si finalizate in anul 2013 se pot sumariza dupa cum urmeaza:

1. S-au obtinut senzori termici pe baza de oxizi nestoichiometrici de fier cu performante superioare tuturor raportarilor anterioare din literatura. Modul de sinteza este simplu si fiabil iar senzorii prezinta o stabilitate ridicata. Cercetarile continua cu oxizi de Cr nestoichiometrici;
2. S-a dezvoltat un nou tip de senzor de forma care permite detectarea unor nano-obiecte cu dimensiuni 1-100 nm. Acest senzor bazat pe o noua tehnologie denumita conventional DELI nu necesita instalatii complicate (cu vid) si este foarte ieftin;
3. S-a dezvoltat o noua tehnologie de impregnare in dublu-strat care permite detectarea si anihilarea microbilor in proportie de pana la 100%. Eficacitatea acestor structuri a fost dovedita atat in cazul unor bacterii cat si a unor ciuperci din categoriile considerate cele mai periculoase.

Cercetarile experimentale au fost sustinute prin analize teoretice ale campului de temperatura generat in probele metalice la iradierea laser de foarte mare intensitate. S-au studiat atat regimuri favorabile dezvoltarii de oxizi cat si initierii unor plasmе de temperaturi foarte ridicate. Rezultatele simularilor numerice au fost gasite a fi in buna concordanta cu cercetarile experimentale.

Rezultatele originale obtinute in aceste studii au fost publicate in 7 lucrari originale intre care 5 ISI. Alte 2 articole ISI au fost acceptate spre publicare iar unul este in evaluare. Se vor publica, in 2014, doua capitole invitate in carti editate de Springer Verlag, Materials in Science. Aceste capitole fac o sinteza atat a datelor originale cat si a modelelor si analizelor dedicate senzorilor oxidici existente in acest moment in literatura de specialitate.

Lista acestor lucrari este disponibila pe pagina proiectului impreuna cu comunicările la conferinte interne si internationale din domeniu si alte rezultate.

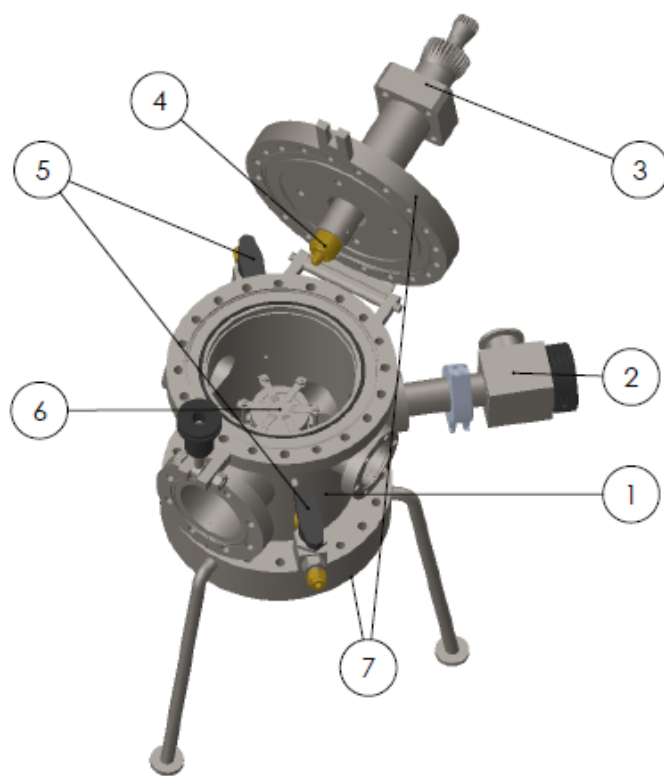
In anul 2013 s-au obtinut noi rezultate dupa cum urmeaza:

4. S-a dezvoltat un nou tip de senzor de hidrogen, cu filme nanostructurate de Pd/Pt obtinute prin PLD. Functionarea senzorului se bazeaza pe activitatea catalitica indusa de prezenta hidrogenului in amestecurile gazoase.
5. S-au sintetizat structuri binare ZnO:SnO₂ pentru detectia urmelor de gaze de interes tehnologic sau toxice.
6. S-a dezvoltat o tehnica bazata pe LIBS pentru detectia la distanta a structurilor oxidice cu aplicatii in senzori dar si in celule solare si cataliza chimica.
7. S-a pus in functiune o instalatie complexa de testare a senzorilor, cu performante unice in acest moment la Magurele si dupa cunostinta noastra si in Bucuresti. Instalatia poate opera cu pana la 5 gaze, inclusiv toxice, corozive si/sau explozive si este operata cu un soft original dezvoltat in cadrul contractului.

Responsabil proiect,
Prof. Dr. Ion N. Mihailescu



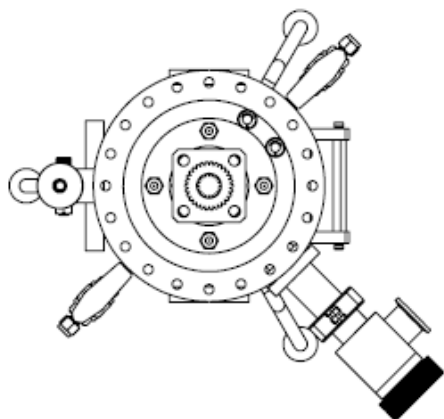
Anexa :



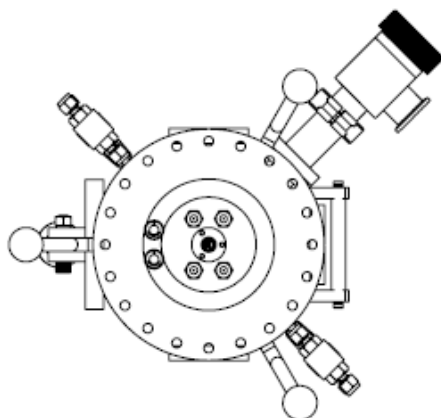
Numar	Denumire	Funcție/proprietati
1	Camera	Volum 2 [L]
2	Valva pompa	Valva cu robinet
3	Sistem de pozitionare 4 point probe	Cursa de 9 [mm] pe verticala
4	4 point probe	
5	2 X valve de gaze	intrare/iesire gaze
6	cuptor de 2 [in]	inaltime ajustabile de 28 [mm]
7	2 X flansa DN-CF 100	4 suruburi swagelok cu teflon pentru trecere electrica; sistem de racire cu apa

NUME	SEMNATURA	DATA	TITLU
DESENAT			Camera senzori de gaze
VERIFICAT			
APROBAT			
FABRICAT			
		MATERIAL:	Vedere
		SS304	Isometrica
		ORELUTATE :	SCARA 1:5
			SHEET 1 OF 4

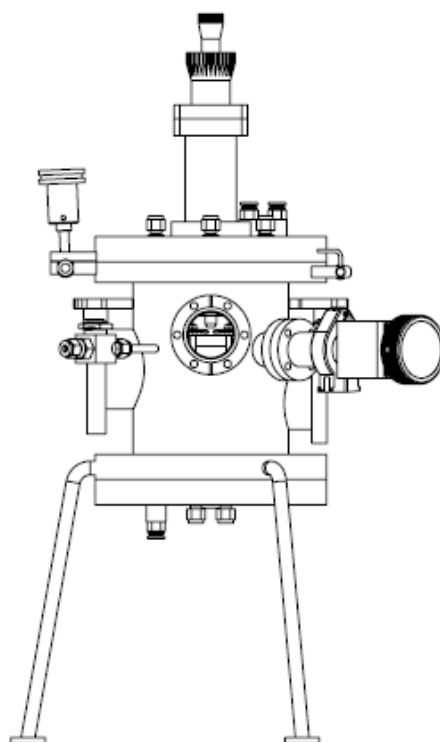
Vedere sus



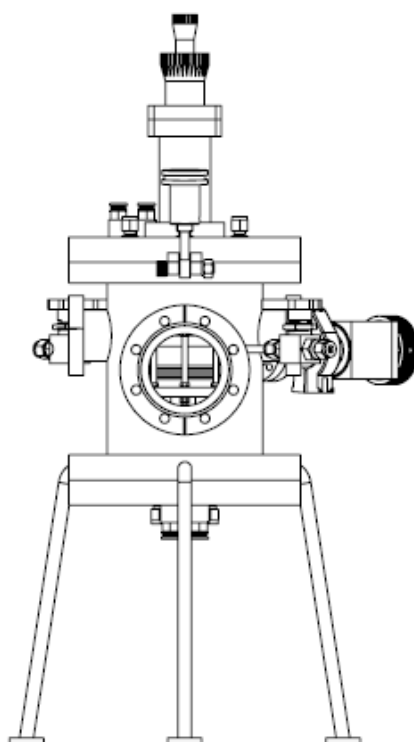
Vedere jos



	NUME	SEMNATURA	DATA				TITLU		
DESENAT							Camera senzori de gaze Sus/Jos		
VERIFICAT									
APROBAT									
FABRICAT									
				MATERIAL:	SS304		Vedere		A4
				GREUTATE :			SCARA 1:5	SHEET 1 OF 4	



	NUME	SEMNATURA	DATA				TITLU		
DESENAT							Camera senzori de gaze		
VERIFICAT									
APROBAT									
FABRICAT									
						MATERIAL:	Vedere	Fata	A4
						SS304			
						GREUTATE :	SCARA 1:5		SHEET 1 OF 4



	NUME	SEMNATURA	DATA				TITLU	Camera senzori de gaze Spate	
DESENAT									
VERIFICAT									
APROBAT									
FABRICAT								Vedere	
								SCARA 1:5	
								SHEET 1 OF 4	