

Raport stiintific

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

Cercetarile noastre in cadrul Contractului 304/2011 au continuat in 2015 prin abordarea de noi compusi si prin colaborarea cu noi colective de cercetare. In mod concret, am continuat cu celule fotosolare bazate pe straturi oxidice, in particular TiO_2 simplu sau dopat si difuzia Raman activata pe suprafata (SERS) oxizilor metalici de Nb.

Principalii colaboratori interni si internationali implicati in aceste studii au fost: Universitatea „Ovidiu”, Departamentul de Fizica, Constanta, Romania; Universitatea Bucuresti, Facultatea de Fizica, Magurele, Romania; Institutul National de Fizica Materialelor, Laboratorul de Materiale si Structuri Multifunctionale, Magurele, Romania; Universitatea din Belgrad, Centrul Inovativ al Facultatii de Tehnologie si Metalurgie, Serbia; Universitatea din Belgrad, Facultatea de Tehnologie si Metalurgie, Serbia; Universitatea din Belgrad, Facultatea de Agricultura, Serbia; Universitatea din Sofia, Facultatea de Fizica, Bulgaria; Institutul de Fizica Materialelor „Georgi Nadjakov”, Sofia, Bulgaria.

S-au facut de asemenea imbunatatiri la instalatia de sensing care reprezinta dotarea cea mai importanta finantata din fondurile acestui contract.

Raportul a fost organizat in trei parti dedicate, respectiv:

- A) cercetari desfasurate in anul 2015 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si prezentarea de comunicari la reuniuni stiintifice de specialitate;
- B) cercetari initiale si desfasurate in anul 2015 aflate in curs de finalizare pentru publicare si comunicare in anul 2016; si
- 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.

A. Cercetari desfasurate in anul 2015 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si comunicari la reuniuni stiintifice de specialitate

A.1. Am efectuat depunerea si caracterizarea filmelor nanometrice de dioxid de titan cu aplicatii pentru celule solare sensibilizate cu coloranti (DSSC).

Scopul acestui studiu a fost imbunatatirea parametrilor caracteristici DSSC, si anume densitatea curentului de scurt circuit si randamentul total de conversie fotovoltaica.

Tehnica spin-coating este una dintre cele mai populare metode de obtinere a filmelor subtiri uniforme pe suprafete plate. Aceasta metoda este adesea utilizata in cercetari legate de celulele fotovoltaice, datorita simplitatii si costurilor reduse. Acoperirile prin spin-coating din solutii etanolice sol-gel de TiO_2 s-au realizat in aer cu o viteza de rotire de 7000 rpm pentru 3 s. Filmul format in urma depunerii a fost uscat la 240°C pentru 1 min pe o plita incalzita. Ciclul depunere-uscarea s-a repetat de doua, patru, sase, opt si zece ori in vederea obtinerii de filme cu diferite grosimi. Filmele cu 2, 4, 6, 8 si 10 straturi obtinute prin spin-coating au fost notate cu T2X, T4X, T6X, T8X si respectiv T10X.

Proprietatile de baza ale filmelor au fost caracterizate utilizand tehnici complementare.

Grosimile filmelor de TiO_2 depuse prin spin-coating au fost reprezentate ca functie a numarului de straturi (vezi Fig. 1).

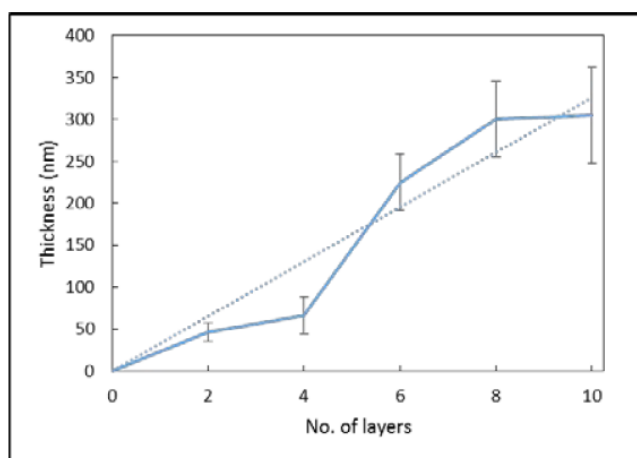


Fig. 1. Grosimea filmelor de TiO_2 ca functie a numarului de straturi depuse prin spin-coating. Linia punctata este o fitare liniara

Dupa cum era de asteptat, in urma tratamentului termic grosimea filmului a crescut cu numarul straturilor depuse prin spin-coating, de la aproximativ 47 nm pentru T2X la aproximativ 305 nm pentru T10X. De asemenea, eroarea masurarii grosimii este mai mica de 2%, barele de eroare mari ce apar in Fig.1 se datoreaza neuniformitatii filmelor, a posibilelor probleme de aderenta si chiar a evaporarii solventului in timpul ciclului de incalzire (observate de asemenea pentru straturi de ZnO).

Am efectuat studii de transmisie optica (Fig. 2) si spectre de absorbtie (Fig. 3) pentru straturile tampon de TiO₂. Cea mai mica absorbtie in domeniul vizibil a fost inregistrata pentru T2X, in timp ce pentru celelalte, absorbanta porneste de la 350 nm. Forma spectrului probei T10X este foarte asemanatoare cu cea a FTO-ului, diferentele in intensitate dintre cele doua ramanand aproape constante pentru toate lungimile de unda. La limita UV-VIS, celelalte probe (T4X, T6X si T8X) absorb radiatia in egala masura. Proba T8X are maximele de absorbtie in intervalele 450-520 nm, 610-690 nm si in IR apropiat (850-1200 nm), in timp ce pentru T6X s-a inregistrat un comportament opus, de vreme ce absoarbe cu usurinta in domeniul 510-600 nm.

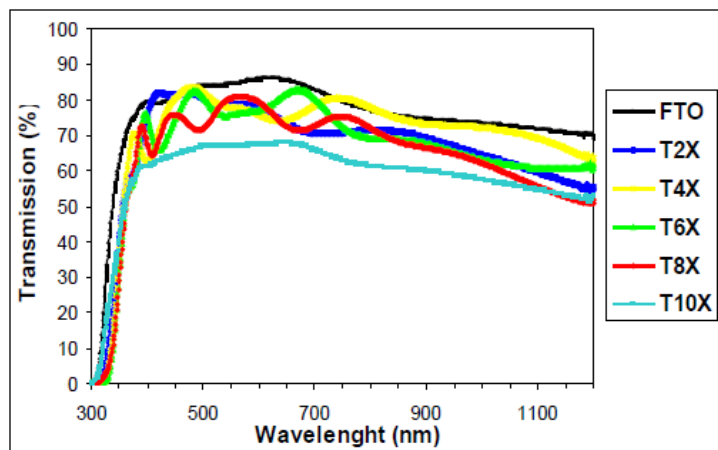


Fig. 2. Spectre de transmisie ale straturilor de TiO₂ de diferite grosimi depuse prin spin-coating, raportate la substratul de FTO

Scaderea brusca a transparentei in regiunea UV apropiat se datoreaza absorbtiei puternice a luminii in TiO₂, care este un semiconductor de banda larga.

Lungimile de unda la care transmitanta incepe sa scada se situeaza in jurul valorii 380 nm pentru toate probele notate „TX”, in timp ce in cazul referintei FTO, valoarea a fost ~ 370 nm. Energia benzii interzise E_g de aproximativ 3,35 eV a filmului s-a obtinut prin fitarea spectrelor cu ajutorul ecuatiei coeficientului de absorbtie α , valabila in absenta efectelor de imprastiere cat si in cazul tranzitiilor optice indirecte,

$$\alpha \sim (E - E_g)^2,$$

unde E este energia fotonului.

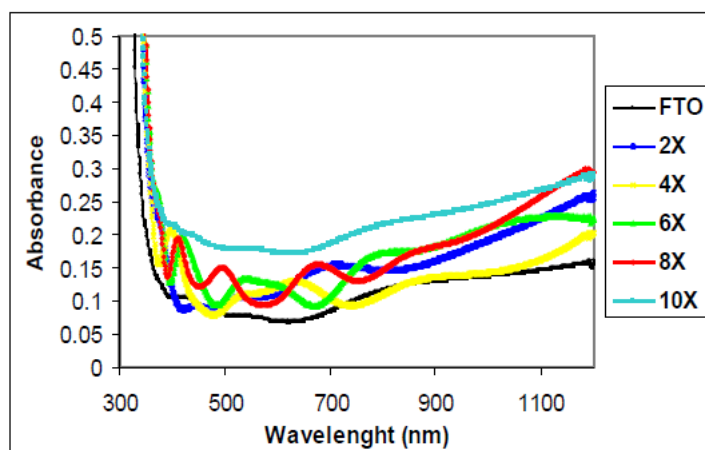


Fig. 3. Spectre de absorbtie ale straturilor tampon de TiO_2 obtinute prin spin-coating, cu diferite grosimi, raportate la FTO

Figs. 4-9 ilustreaza imagini de microscopie electronica prin transmisie (TEM), histograme ale dimensiunilor de graunte, modele de difracție de electroni de arie selectată (SAED) si imagini de microscopie electronica prin transmisie cu inalta rezolutie (HRTEM) pentru diferitele straturi de TiO_2 obtinute prin spin-coating. Dimensiunile de graunti determinate prin investigatii TEM se afla in domeniul 6-30 nm pentru T6X, cu o valoare medie de 13 nm (Fig. 4), pentru T8X in domeniul 10-30 nm cu o valoare medie de 15 nm (Fig. 6) si 18-75 nm pentru T10X cu o valoare medie de 27 nm (Fig. 8). Asocierea modelelor SAED cu imaginile HRTEM pun in evidenta structura anatase a nanoparticulelor de TiO_2 .

Modelele SAED ale filmelor T6X, T8X si T10X, reprezentate in insertiile din Figs. 5, 7 si 9, pun in evidenta un inel foarte intens corespunzator reflexiilor planelor (101) ce indica faza anatase a nanocrystalitelor, dar si cateva inele cu intensitate scazuta corespunzatoare reflexiilor din alte plane. Aceste imagini dezvaluie de asemenea valori ale distantelor interplanare de 0,355 nm pentru T6X, 0,351 nm pentru T8X si 0,348 nm pentru T10X.

Tabelul 1 inglobeaza rezultatele obtinute in urma investigatiilor TEM.

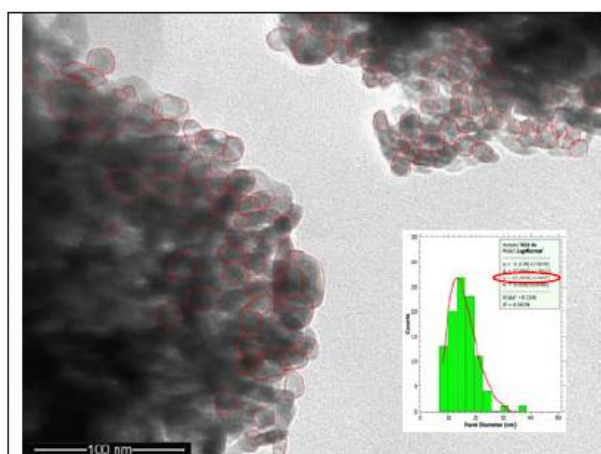


Fig. 4. Imagine TEM a distributiei dimensiunii de graunte corespunzatoare a sase straturi de TiO_2 (T6X)

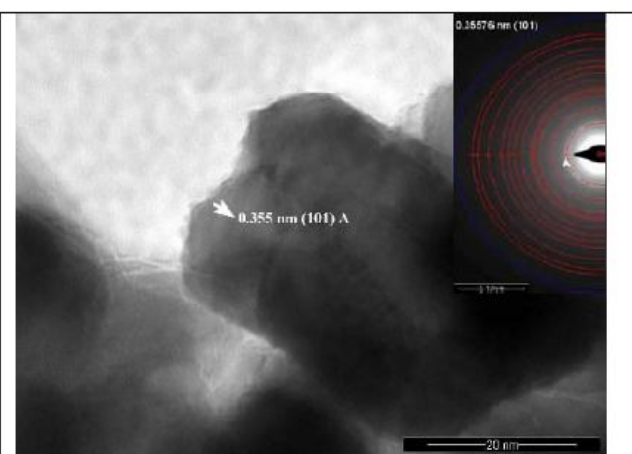


Fig. 5. Imagine HRTEM si modele ELD pentru T6X

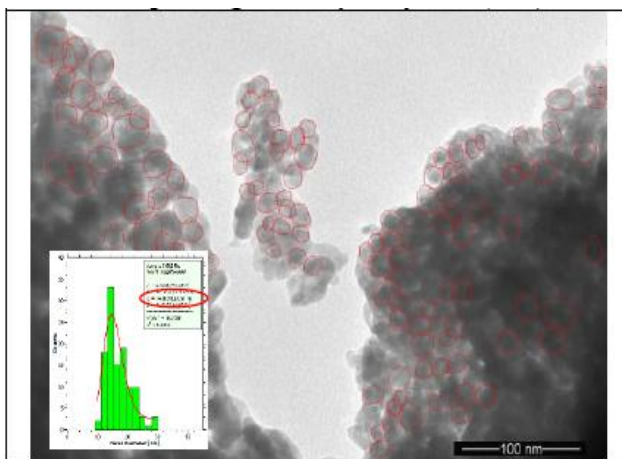


Fig. 6. Imagine TEM a distributiei dimensiunii de graute corespunzatoare a opt straturi de TiO₂ (T8X)

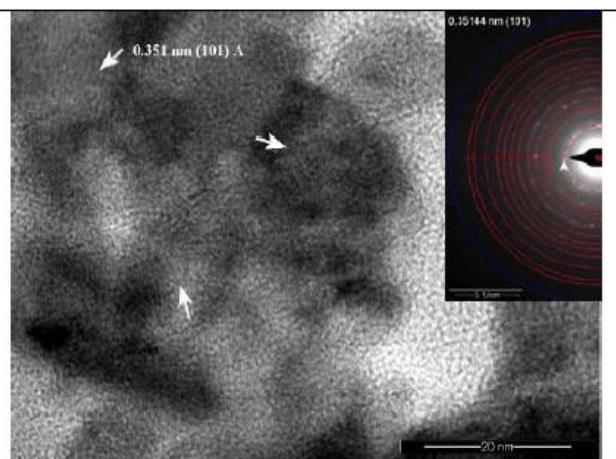


Fig. 7. Imagine HRTEM si modele ELD pentru T8X

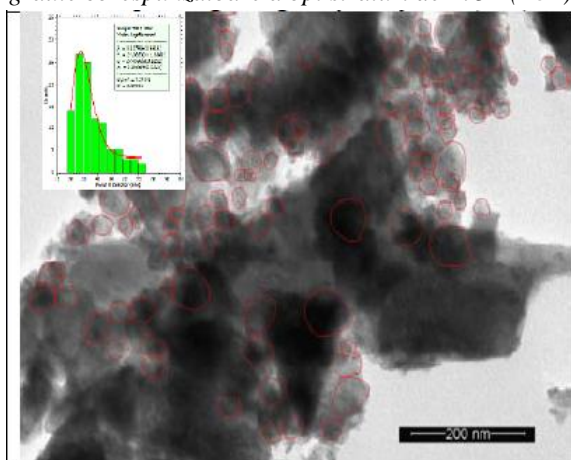


Fig. 8. Imagine TEM a distributiei dimensiunii de graute corespunzatoare a zece straturi de TiO₂ (T10X)

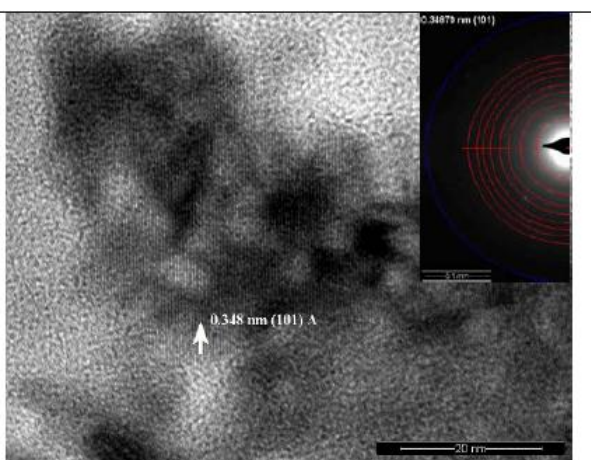


Fig. 9. Imagine HRTEM si modele ELD pentru T10X

Tabel 1. Dimensiunea medie de cristalit, in nm, rezultata din investigatiile TEM pentru straturile depuse prin spin-coating

| | |
|----------------------------|---------------|
| T6X | 13,23 (±0,48) |
| T8X | 14,68 (±0,61) |
| T10X | 27,47 (±0,52) |
| TiO ₂ mezoporos | 16,36 (±0,26) |

Tabel 2. Parametrii electrici (tensiunea in circuit deschis, V_{oc} , densitatea de curent de scurt circuit, J_{sc} , puterea maxima, P_{max} , factorul de umplere, FF, eficienta de conversie fotovoltaica, η) ai DSSC tipice masurati in conditii normale de iluminare (vezi de asemenea Fig. 10)

| Proba | V_{oc} (mV) | J (mA/cm ²) | P_{max} (μW) | FF | η (%) |
|-------------------|---------------|---------------------------|----------------|-------|------------|
| Fara strat tampon | 590 | 3,17 | 968,4 | 0,660 | 1,23 |
| T2X | 605 | 8,11 | 1850,4 | 0,480 | 2,36 |
| T4X | 602 | 8,08 | 1966,3 | 0,514 | 2,50 |
| T6X | 597 | 7,81 | 1836,5 | 0,502 | 2,34 |
| T8X | 611 | 8,28 | 2095,0 | 0,528 | 2,67 |
| T10X | 607 | 7,84 | 1962,6 | 0,525 | 2,50 |

Parametrii caracteristici celulelor solare, obtinuti in urma masuratorilor electro-optice efectuate pe DSSC fabricate pe FTO cat si pe FTO acoperit prin spin-coating cu un numar variabil de straturi, se regasesc in Tabelul 2, in timp ce curbele I-V sunt reprezentate in Fig. 10.

Prima observatie este aceea ca eficienta de conversie fotovoltaica, η , obtinuta pentru DSSC fabricata folosind tehnica spin-coating, are valori cuprinse intre 2,38% (pentru celule cu 6 straturi) si respectiv 2,67% (pentru celule cu 8 straturi), valori aproape duble raportate la eficienta obtinuta pentru o celula ce nu prezinta straturi intermediare. S-a observat ca tensiunea in circuit deschis nu variaza semnificativ. Introducerea unui strat tampon determina cresterea lui J_{sc} , de la 3,17 mA/cm² pentru celule fara strat tampon, la 8,28 mA/cm² pentru T8X.

A doua observatie este aceea ca factorul de umplere este cel mai mare in cazul dispozitivelor fara strat tampon. Curbele I-V scot in evidenta valori mari ale rezistentei echivalente in serie, rezultate din panta curbei atunci cand densitatea de curent se apropie de zero.

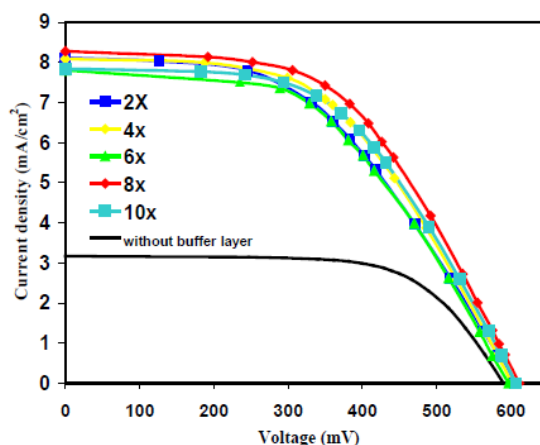


Fig. 10. Curbe I-V pentru celule solare sensibilizate cu colorant fabricate cu T2X (patrat), T4X (diamant), T6X (triunghi), T8X (romb), T10X (patrat mare) si fotoelectrozi fara strat tampon (linie)

Rezultatele obtinute au fost utilizate pentru redactarea articolului cu titlul „*Characterization of spin-coated TiO₂ buffer layers for dye-sensitized solar cells*”, J. Lungu, N. Ștefan, G. Prodan, A. Georgescu, A. Mandes, V. Ciupina, I. N. Mihăilescu, M. A. Gîrțu, publicat in Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 10 (3) (2015) 967–976, unde se aduc multumiri Contractului IDEI 304/2011.

A. 2. Am studiat suprafata unei probe de Niobiu (Nb) dupa iradierea cu pulsuri laser ultrascurte (femtosecunde) in vederea folosirii in detectia urmelor de toluen.

Nb este un metal intens studiat in ultima perioada datorita proprietatilor sale multifunctionale, cu numeroase aplicatii in metalurgie, electronica, medicina, magneti superconductori si cavitati de radiofrecventa.

Studiile noastre au indicat posibilitatea utilizarii Nb ca alternativa a substraturilor plasmonice clasice (de ex. Cu).

Am utilizat tije si placi de Nb pentru prepararea unor discuri cu diverse grosimi (pana la 3mm) si diametre (pana la 8-10 mm). Suprafata Nb a fost iradiata cu un laser liniar polarizat in femtosecunde avand un profil spatial aproape Gaussian. Astfel, am folosit un laser Ti:safir (Clark-MRX, model CPA-2010) care genereaza un fascicul cu durata pulsurilor de 200 fs, la o lungime de unda de 775 nm si o rata de repetitie de 2 kHz. Iradierile s-au efectuat in aer, la incidenta normala, folosind un scanner galvanic (SCANLAB) iar fasciculul laser a fost focalizat cu ajutorul unei lentile f-Theta avand distanta focala de 100 mm. Fluenta laser a variat de la 0,44 pana la 1,75 J/cm² iar vitezele de scanare au fost stabilite la 0,5 si respectiv 4 mm/s.

Imaginile SEM comparative ale zonelor neiradiate și iradiate ale probelor de Nb sunt prezentate in Fig. 11(a)–(h). Din punct de vedere morfologic, tratamentul laser efectuat la cea mai mica viteza de scanare si fluenta ridicata, au condus la durizarea suprafetei si la formarea unor insule din material topit, usor alungite si bine-definite, avand dimensiuni variabile (intre 2-10 μm), inchise intr-o matrice cu structura ondulata, fina si cu aspect lamelar ((Fig. 11(a,e)). Aceste structuri sunt caracteristice iradierii laser fs a suprafetelor sau a materialelor bulk. Astfel, cu cat creste puterea de iradiere, cu atat insulele topite sunt mai pronuntate (Fig. 11(a,b,e,f) vs. (c,d,g,h)).

Masuratorile EDS au indicat ca pe langa Nb ca element predominant, apar cationi de Al, Si, si Fe ca impuritati, a caror concentratie se diminueaza semnificativ dupa iradierea laser (Fig. 12). Prezenta contaminantilor poate fi datorata polisarii mecanice cu SiC si Al₂O₃ a probelor de Nb.

Compozitia elementala in zonelor iradiate si neiradiate se regaseste in Tabelul 3.

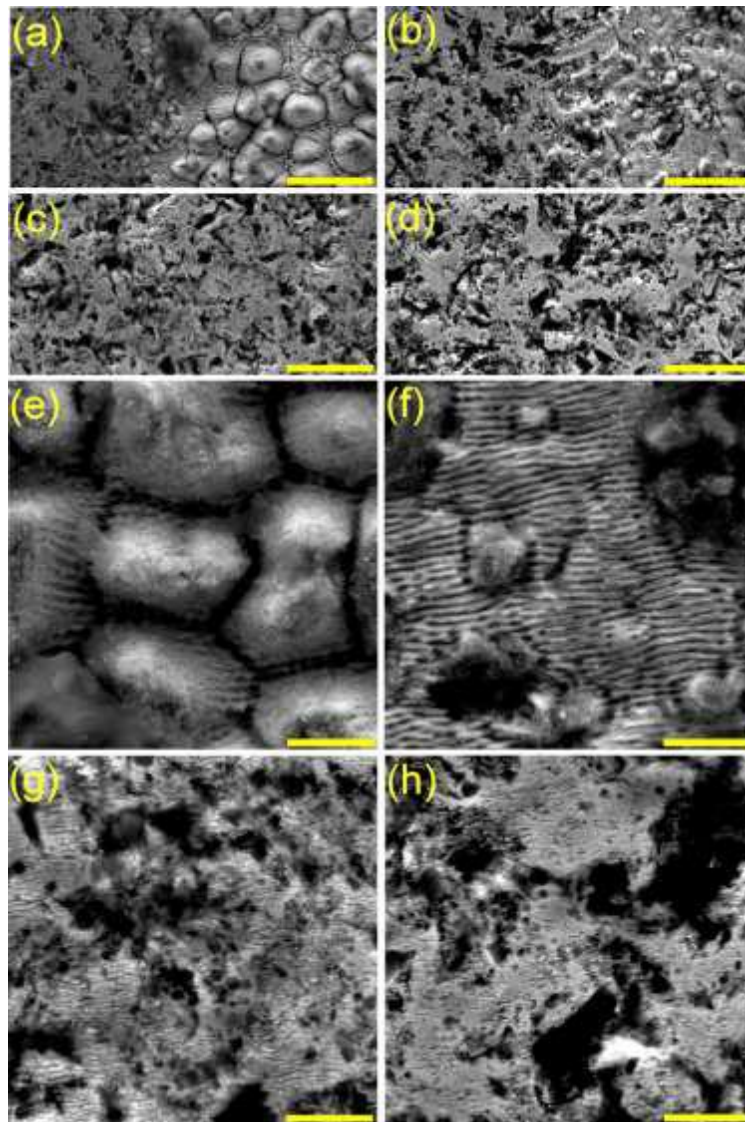


Fig. 11. Micrografii SEM colectate la mariri diferite (a-d) = $15\mu\text{m}$ – comparare morfologica a suprafetelor la limita de separare intre suprafata iradiata si cea neinradiata; (e-h) = $5\mu\text{m}$ – imagini detaliate ale suprafetelor iradiate, in cazul discurilor de Nb la puteri de iradiere de 1.75 J/cm^2 (a,b,e,f) si 0.44 J/cm^2 (c,d,g,h), cu viteze de scanare de 0.5 mm/s (a,c,e,g) sau 4 mm/s (b,d,f,h)

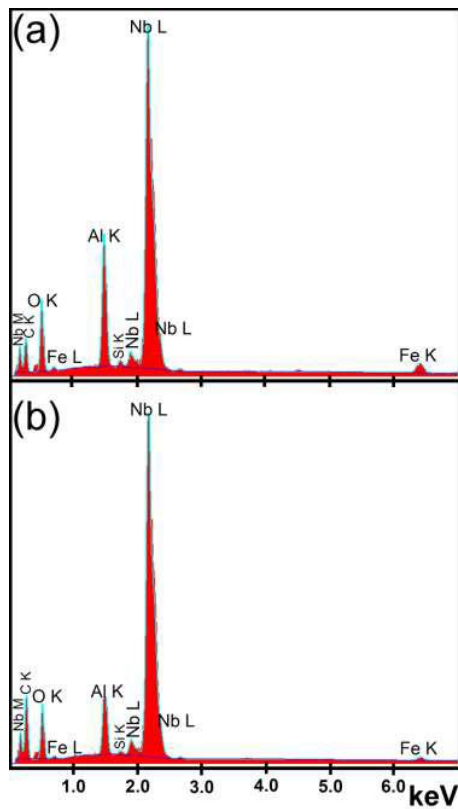


Fig. 12. Spectrele EDS comparative ale probei de Nb neiradiata (a) si iradiata (fluenta de 1.75 J/cm^2 , viteza de scanare de 0.5 mm/s) (b)

Tabelul 3: Compozitia elementala statistica a zonelor iradiate si neiradiate

| Zona | Compozitite (wt%) | | | | | |
|------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Nb | O | C | Al | Fe | Si |
| Neiradiata | 56.72 ± 0.78 | 19.45 ± 0.22 | 11.06 ± 1.25 | 8.18 ± 0.08 | 4.19 ± 0.26 | 0.4 ± 0.05 |
| Iradiata | 66.25 ± 0.27 | 19.3 ± 0.16 | 8.76 ± 0.4 | 4.58 ± 0.3 | 0.92 ± 0.08 | 0.19 ± 0.07 |

De asemenea am realizat (Fig 13) o harta a intregii suprafete a probei - zonele iradiate si neiradiate. Rezultatele obtinute au confirmat prezenta Nb ca element majoritar, dar si a Al sau Fe in zonele iradiate.

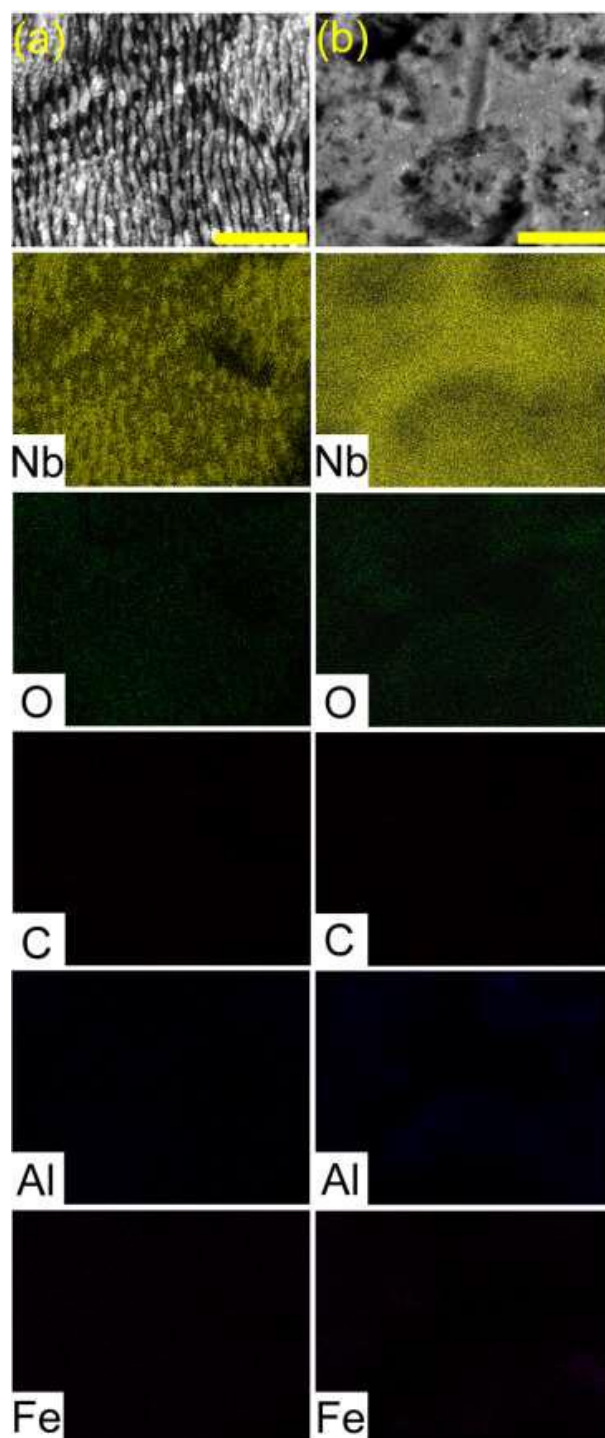


Fig. 13. Mapare EDS si imaginile SEM corespunzatoare zonelor scanate (bara de marire = $4\mu\text{m}$) pentru a) zonele iradiate cu o fluenta laser de $1,75\text{ J/cm}^2$ la o viteza de scanare de $0,5\text{ mm/s}$ si b) zonele neiradiate

Analizele AFM (Fig 14) au evidentiata cresterea rugozitatii suprafetei proportionala cu cresterea fluentei laser. La o viteza de scanare de $0,5\text{ mm/s}$ si la cea mai mare fluenta laser de $1,75\text{ J/cm}^2$, R_{RMS} atinge o valoare de $\sim 200\text{ nm}$. Aceasta valoare este cu un ordin de marime mai mare decat rugozitatea suprafetei neiradiate ($\sim 20\text{ nm}$) si a suprafetei iradiate la $0,44\text{ J/cm}^2$ ($\sim 35\text{ nm}$). In plus, suprafetele tratate cu cea mai mare fluenta laser ($1,75\text{ J/cm}^2$) contin graunti de dimensiuni mai mari decat cei de pe suprafetele iradiate cu cea mai mica fluenta laser ($0,44\text{ J/cm}^2$) (Fig. 14 (b) vs. (c)).

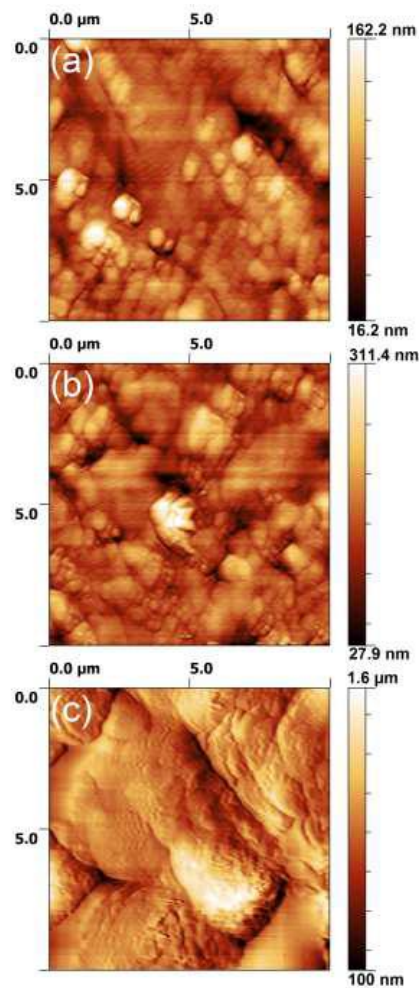


Fig. 14. Imagini AFM inregistrate pe discul de referinta (a), discuri iradiate cu o fluenta laser de $0,44 \text{ J/cm}^2$ la o viteza de scanare de $0,5 \text{ mm/s}$ (b) si cu o fluenta laser de $1,75 \text{ J/cm}^2$ la o viteza de scanare de $0,5 \text{ mm/s}$ (c)

S-au efectuat si investigatii GIXRD asupra probelor de Nb (Fig. 15). In afara de maximul de difractie al Nb (Fig. 15(a)), se poate observa prezenta unor linii suplimentare care pot fi atribuite impuritatilor, de exemplu fazei romboedrale Al_2O_3 sau a fazei feritice cu o structura cubica cu volum centrat. Peak-ul ce apare la $2\theta \approx 44,7^\circ$ poate fi asociat liniei cu cea mai mare intensitate a fazelor cubice $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,5}$ si /sau $\text{Fe}_{0,905}\text{Si}_{0,095}$. Aparitia acestor faze reziduale este in concordanta cu rezultatele EDS (Fig. 12 si Tabelul 3) care au evidentiat urme de Al, Fe si Si. Este de remarcat aparitia unui maxim in zona 2θ la $23\text{--}34^\circ$, ce poate fi atribuit formarii oxidului amorf Nb_2O_5 sau NbO_2 .

Prin microscopie Raman am evidentiat morfologia tipica a suprafetei iradiate (Fig. 16). Insulele de material topit, notate in imagine cu A si B, apar mai luminoase in raport cu matricea (structura ondulata observata in Fig 13a). Spectrul Raman obtinut dupa analiza insulelor metalice luminoase corespunzatoare punctului A in Fig 16, a aratat doar un fundal Rayleigh si absenta benzilor Raman. Astfel, aceste zone corespund Nb slab oxidat sau neoxidat (Fig 13a). Spectrul obtinut in cazul insulelor mai putin reflectante (punctul B) si matricei, a afisat benzi Raman bine-definite (Fig. 17). Spectrul inregistrat in aceste regiuni se poate imparti in doua: sub 1000 cm^{-1} (ce descrie un amestec de oxizi de Nb) si peste 1000 cm^{-1} (atribuit vibratiilor Nb-H). Este de notat faptul ca banda spectrala ce apare la $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ este atribuita carbonului hidrogenat amorf (a-C:H-PL).

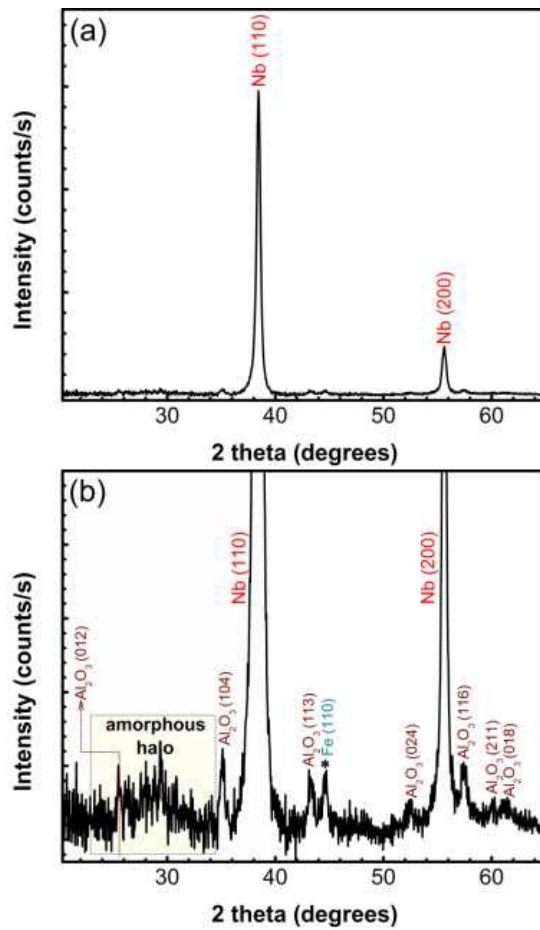


Fig. 15. Diffractogram GIXRD ale probei de Nb iradiata: vedere generala (a) si imagine marita (b)

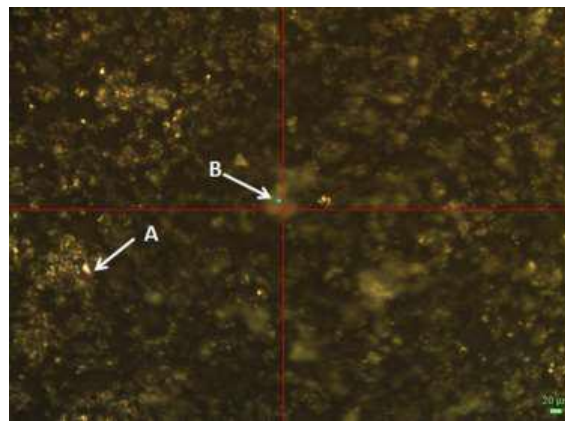


Fig. 16. Morfologia tipica suprafetei Nb dupa iradierea cu pulsuri laser fs (la o fluenta de $1,75 \text{ J/cm}^2$ si o viteza de scanare de $0,5 \text{ mm/s}$) obtinuta prin microscopie Raman. Zonele lucioase, A, corespund Nb slab oxidat sau neoxidat. Zonele mai putin reflectante, B, prezinta caracteristici Raman, specifice oxizilor de Nb si hibrizilor.

S-au inregistrat spectre Raman (Fig. 17) dupa curatarea suprafetelor de Nb in etanol, pentru a elimina contaminantii. Noile linii specrale sunt atribuite prezentei toluenului.

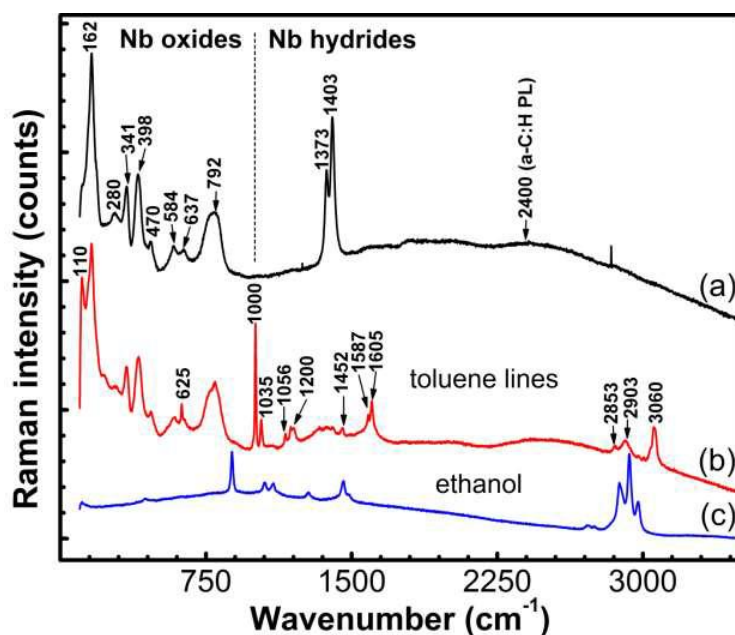


Fig. 17. a) Spectrul Raman pentru insula notata B in Fig 16. Liniile marcate sunt asociate oxizilor si hidrizilor de Nb. b) Spectrul Raman pentru insulele caracteristice suprafetei de Nb iradiata dupa curatarea in etanol. Liniile caracteristice toluenului sunt marcate. (c) Spectrul de referinta al etanolului la aceiasi putere laser

In Fig. 18 se poate observa spectrul tipic al toluenului, inregistrat pe zona tratata cu o fluenta laser de $1,75 \text{ J/cm}^2$ la o viteza de scanare de $0,5 \text{ mm/s}$. In spectrul a), liniile toluenului sunt suprapuse numai peste liniile oxizilor de Nb. In spectrele b) si c), liniile caracteristice toluenului au intensitati diferite si se suprapun peste liniile a-C:H-PL, dar sunt totusi bine rezolvate. In mod additional, in spectrul c), sunt prezente liniile din zona 1400 cm^{-1} , specifice hidrurilor de Nb.

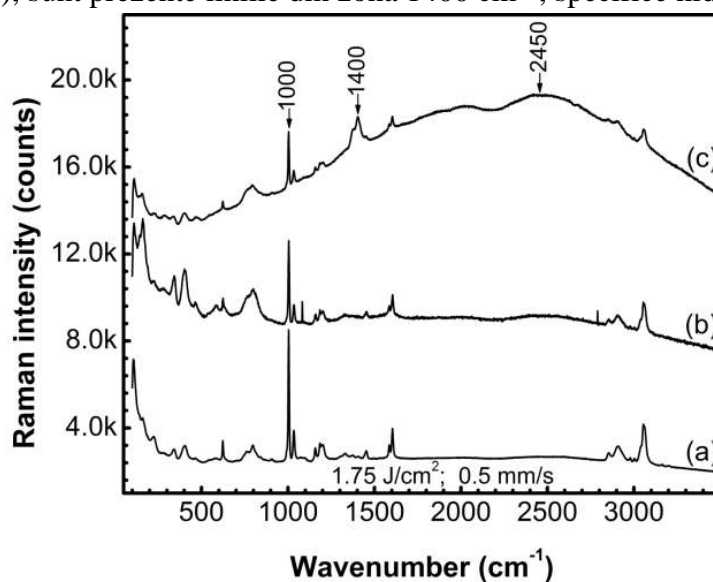


Fig. 18. Spectre SERS suprapuse cu diferite caracteristici spectrale: a) benzile oxilor de Nb (sub 1000 cm^{-1}); b) oxizi si banda a-C:H-PL ($\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$); benzile oxizilor si hidrurilor de Nb (1400 cm^{-1})

Valoarea relativa a intensitatii liniilor toluenului este maxima in partea superioara a insulelor si scade gradual spre periferie. Prin urmare, se poate presupune ca insulele de pe suprafata Nb actioneaza ca „puncte fierbinti” pentru moleculele de toluen, conducand la un efect SERS potentat,

in timp ce structura ondulata a matricei nu contribuie in mod semnificativ la imprastierea sporita. Am testat pe parcursul a cateva zile „punctele fierbinti” alese in mod aleatoriu, in timp ce probele au fost pastrate in conditii atmosferice normale si liniile specifice toluenului au fost perfect reproductibile.

Au fost reprezentate grafic (Fig. 19) valorile si deviatia standard relativa ale efectului SERS calculate pe un ansamblu de 20 „puncte fierbinti”, fata de rugozitatea suprafetei (R_{RMS}), pentru zonele iradiate la fluente ce variaza intre 0,44 and 1,75 J/cm², la o viteza de scanare de 0,5 mm/s. Graficul din Fig 19a arata tendinta de potentare a efectului SERS cu rugozitatea suprafetei. Aceasta tendinta este ilustrata in Fig. 20 (a, b, c). In Fig 19b a fost evidentiat faptul ca deviatia standard relativa a efectului SERS scade de la 51% la 20%, o data cu cresterea R_{RMS} .

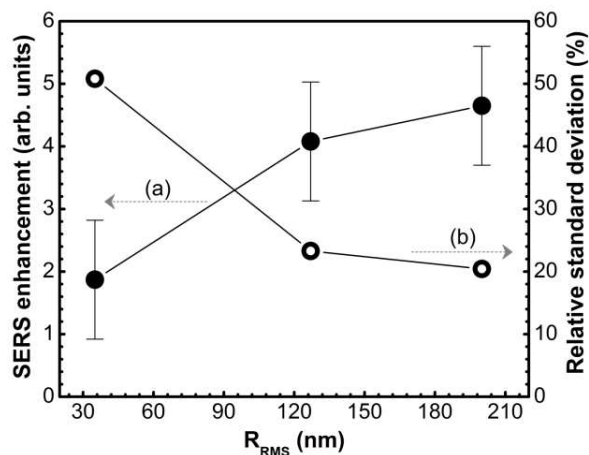


Fig.19. (a) Efectul SERS potentat pentru linia specifica toluenului de la 1000 cm⁻¹, mediat pe zone de diferite rugozitati (R_{RMS}), iradiate cu o fluente laser de la 0,44 pana la 1,75 J/cm², la o viteza de scanare de 0,5 mm/s. Barele de eroare indica deviatia standard absoluta a efectului SERS potentat. (b) Deviatia standard absoluta a efectului SERS potentat vs. rugozitatea suprafetei

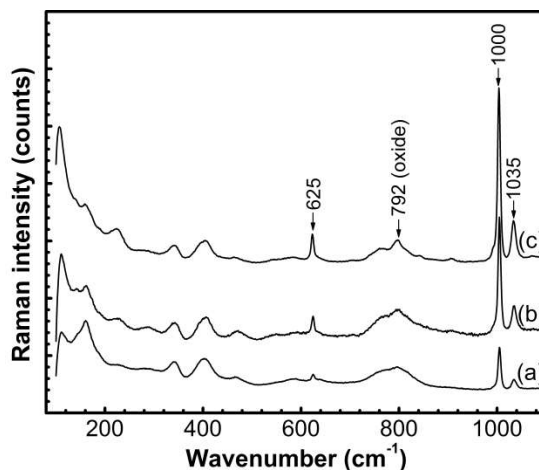


Fig. 20. Comparatie intre intensitatea celei mai puternice linii ale toluenului la 1000 cm⁻¹ si benzile oxizilor de Nb pentru zone cu rugozitati diferite, iradiate la diferite fluente laser, astfel : a) 0,44 J/cm², $R_{RMS} = 35$ nm ; b) 1,33 J/cm², $R_{RMS} = 130$ nm ; c) 1,75 J/cm², $R_{RMS} = 200$ nm.

Am testat activitatea SERS a suprafetei de Nb iradiata in raport cu moleculele de rodamina 6G (R6G), care reprezinta un test analitic specific pentru substraturile SERS. Un spectru de referinta al unei solutii de R6G in 10⁻³ M de apa este prezentat in Fig 21a. R6G a fost diluata la o

concentratie de 10^{-5} M iar proba de Nb a fost imersata in solutia obtinuta. A fost achizitionat spectrul Raman al probei imersate Fig 21b.

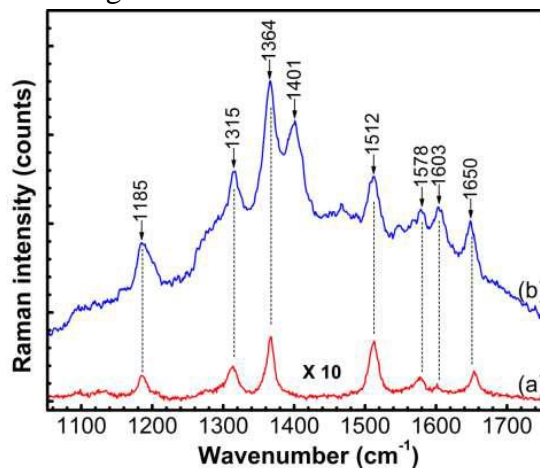


Fig. 21. a) Spectrul Raman al solutiei R6G 10^{-5} M. b) Spectrul Raman al suprafetei iradiate de Nb, dupa imersia in 10^{-5} M R6G. Ambele spectre au fost achizitionate la aceeasi putere laser si cu acelasi timp de achizitie. Pentru claritate, spectrul (a) este multiplicat printr-un factor de 10.

Prin scanarea Raman 2D (Fig 22) s-au detectat liniile Raman pe insule, cu o intensitate mai mare cu mai mult de un ordin de marime decat semnalul Raman emis de matrice. Pe baza spectrelor comparative din Fig. 21, s-a estimat un factor de potentare SERS de $\sim 1.3 \times 10^3$.

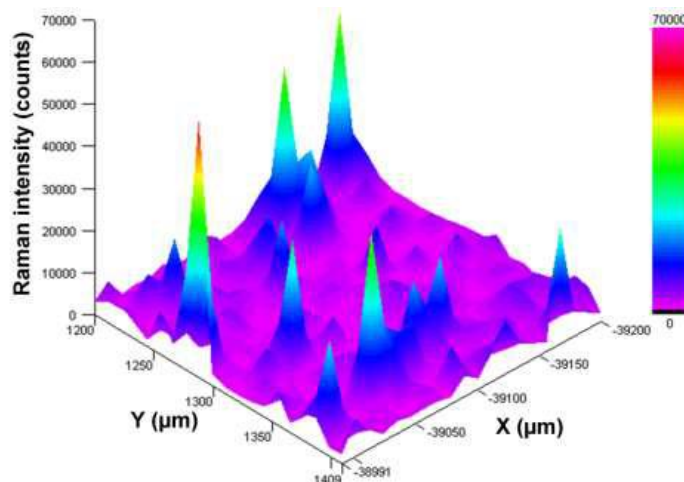


Fig. 22. Scanare Raman 2D a intensitatii celei mai puternice linii R6G la 1364 cm^{-1} , pe o suprafata de $(200 \times 200) \mu\text{m}$, iradiata cu o fluenta laser de $1,75 \text{ J/cm}^2$, la o viteza de scanare de $0,5 \text{ mm/s}$. Unitatile de pe ordonata reprezinta numarul de fotoni. Zona este scanata in 20×20 de puncte, la o distanta de separare de $10 \mu\text{m}$. Maximele de intensitate coincid cu pozitiiile insulelor topite.

Rezultatele originale obtinute au fost utilizate pentru redactarea articolului „*Surface-enhanced Raman scattering activity of niobium surface after irradiation with femtosecond laser pulses*”, Victor G. Ivanov, Emil S. Vlachov, George E. Stan, Marian Zamfirescu, Catalina Albu, Natalia Mihailescu, Irina Negut, Catalin Luculescu, Marcela Socol, Carmen Ristoscu and Ion N. Mihailescu, publicat in Journal of Applied Physics 118 (2015), unde se aduc multumiri Contractului IDEI 304.

B. Cercetari initiate si desfasurate in anul 2015 aflate in curs de finalizare pentru publicare si comunicare in anul 2016

B. 1. O atentie deosebita am acordat **sensibilizarii nanotuburilor de TiO_2 prin obtinerea electrodului de CdS si a contra electrodului de PbS prin depunere laser pulsata (PLD).**

Scopul principal al acestei cercetari a fost acela de a urmari efectul numarului pulsurilor laser aplicate asupra proprietatilor structurale ale fotoanozilor si influenta lor asupra caracteristicilor I-V ale celulelor asamblate.

Fig. 23 prezinta imaginea SEM top-view a unui film de titan obtinut prin pulverizare magnetron asistata RF (RF-MS). Analizele SEM sugereaza filme aderente, cu o suprafata nanostructurata omogena, constituite din imbinarea nanograunilor, avand diametrul mediu de ~ 200 nm. Insertia din Fig. 23 prezinta imaginea SEM in sectiune transversala a filmului de TiO_2 . Se poate observa ca filmul cu o grosime de $\sim 1,6 \mu\text{m}$ are structura columnara, tipica filmelor depuse prin RF-MS la temperatura camerei.

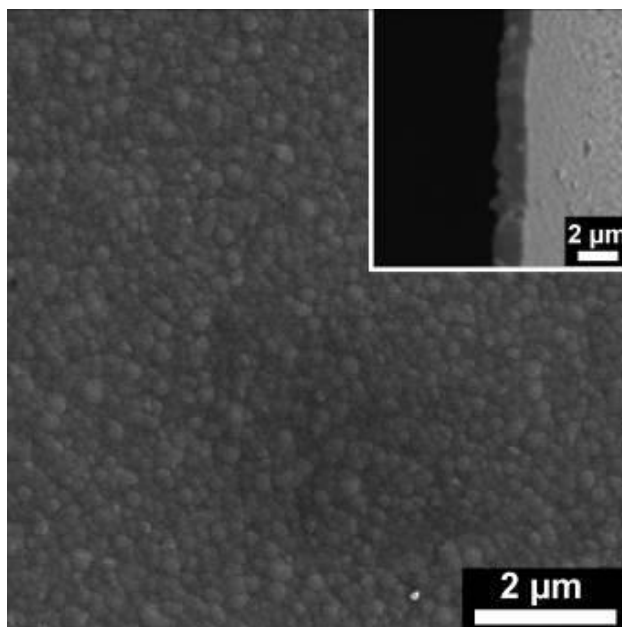


Fig. 23: Suprafata tipica SEM si morfologia in sectiune (insertie) a filmelor de TiO_2 obtinute prin imprastiere magnetron

Fig. 24 prezinta imagini FESEM ale microstructurii suprafetei filmului de Ti ce acopera substratul FTO in urma anodizarii, evidentiind nanotuburile lungi de TiO_2 (3,5 nm) cu diametrul intern de ~ 60 nm. Comparativ cu grosimea filmului de Ti ($\sim 1,6 \mu\text{m}$), lungimea nanotuburilor creste datorita porozitatii filmului de TiO_2 . Transparenta filmelor de TiO_2 este un indicator al cantitatii de Ti consumata pentru formarea stratului de TiO_2 .

Intr-unul dintre studiile noastre anterioare, s-a aratat ca 250 si 500 pulsuri laser sunt suficiente pentru a sensibiliza/functionaliza ~ 100 nm din suprafata nanotuburilor.

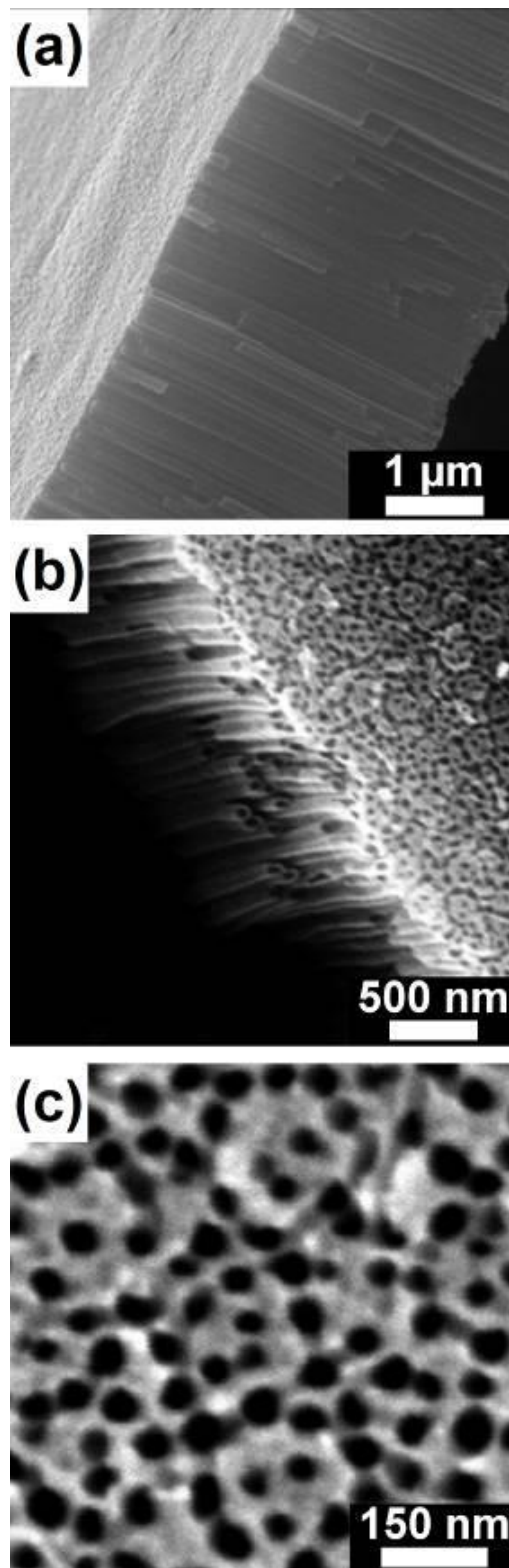


Fig. 24. Imagini SEM ale nanotuburilor de TiO_2 obtinute: (a) imagine cross-view ce arata lungimea nanotuburilor de $3.5 \mu\text{m}$; (b) imagini tilt-view ce prezinta mai clar structura nanotuburilor de TiO_2 ; si (c) imagine top-view ce scoate in evidenta diametrul intern ($\sim 60 \text{ nm}$)

Fig. 25 ofera o vedere FESEM de ansamblu a nanotuburilor de TiO_2 in urma depunerilor de CdS, corespunzand unui numar diferit de pulsuri. Pentru probele NT50, NT100 si NT150 se poate observa ca structura nanotubulara ramane deschisa, facilitand penetrarea electrolitului. Oricum, in cazul probei NT200, se observa excesul de CdS, care in acest caz obtureaza nanotuburile de TiO_2 , a caror morfologie tipica este greu de identificat. O asemenea situatie trebuie evitata de vreme ce

aceasta poate induce cresterea recombinarii perechilor electron-gol. Reducand distanta pe care purtatorii ar trebui sa o traverseze prin stratul sensibilizant pentru a ajunge la electrolit sau la stratul de baza TiO₂, recombinarea perechilor electron-gol poate atinge minimul.

Astfel, proba NT200 a fost eliminata din investigatiile urmatoare. Comparand Fig. 25 cu Fig. 24, o oarecare ingustare a diametrului nanotuburilor poate fi observata, ca urmare a depunerilor CdS prin PLD. Din imaginile FESEM (Fig. 25), diametrul intern a fost estimat la: a) ~ 55 nm (NT50), b) ~ 50 nm (NT100) si c) ~ 45 nm (NT150).

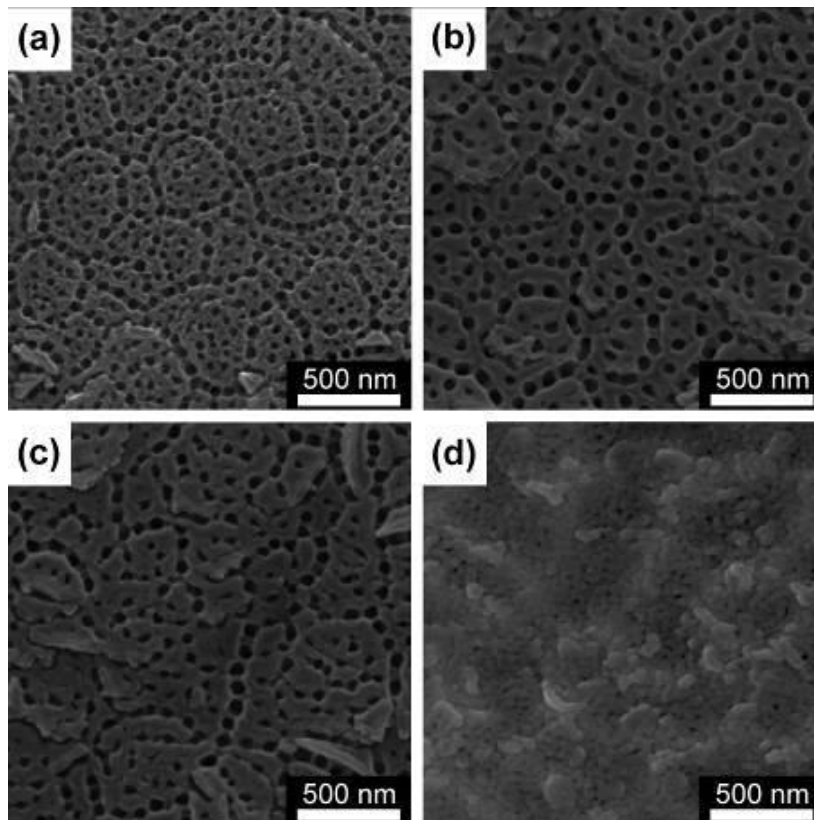


Fig. 25: Imagini tipice FESEM ale probelor: (a) NT50, (b) NT100, (c) NT150 si (d) NT200

Rezultatele EDS pentru probele NT50, NT100 si NT150 sunt reunite in Tabelul 4. Cantitatea de CdS depusa creste cu numarul de pulsuri laser aplicate pe depunere. S-a observat ca semnalele provenind de la Si si Sn apartin substratului FTO.

Tabel 4: Compozitia chimica (at. %) a probelor NT50, NT100 si NT150, dedusa din analiza EDS

| Element | Proba | | |
|---------|--------------|--------------|--------------|
| | NT50 | NT100 | NT150 |
| O | 74.25 ± 0.29 | 73.16 ± 0.24 | 72.59 ± 0.23 |
| Si | 0.08 ± 0.02 | 0.11 ± 0.02 | 0.08 ± 0.02 |
| S | 0.10 ± 0.04 | 0.15 ± 0.02 | 0.31 ± 0.02 |
| Ti | 25.33 ± 0.27 | 26.27 ± 0.24 | 26.60 ± 0.23 |
| Cd | 0.10 ± 0.02 | 0.16 ± 0.03 | 0.27 ± 0.03 |
| Sn | 0.12 ± 0.01 | 0.14 ± 0.02 | 0.15 ± 0.03 |

Analiza GIXRD (Fig. 26) a fotoanozilor obtinuti CdS/NT150/FTO a evidentiat ca nanotuburile de TiO₂ au o structura majoritara anatase (ICDD: 00-021-1272). Urme ale unei faze

sub-oxidice a titanului a fost de asemenea evidentiata (Ti_6O – ICDD: 01-072-1471). Picurile de difracție ale depunerilor de CdS au fost greu de pus în evidență datorită cantității mici de CdS și datorită suprapunerii parțiale a liniilor sale de difracție peste semnalele de difracție proeminente provenite de la matricea nanotuburilor anatase și de la substratul conductiv FTO (ICDD: 01-077-0452). Pentru a rezolva această problemă, și pentru a evalua natura depunerilor PLD, s-au efectuat investigații GIXRD pe structuri CdS depuse în aceleași condiții de lucru pe substraturi goale de siliciu și sticlă. Această modalitate de măsură a permis detectia fazelor CdS, însă doar pentru proba la care s-a aplicat un număr mai mare de pulsuri laser (150). Modelele GIXRD ale NT100 și NT150 sunt prezentate pentru comparație în inserția din Fig. 26. S-au putut observa picurile de difracție extinse (caracteristice unui material nanodimensional) corespunzătoare unei faze hexagonale a CdS (ICDD: 01-080-0006). În cazul probei NT100, datorită cantității reduse de CdS depuse prin PLD, nu s-a putut evidenția nici un maxim de difracție, aceasta fiind situată la limita sensibilității aparatului XRD cu care au fost efectuate măsurătorile.

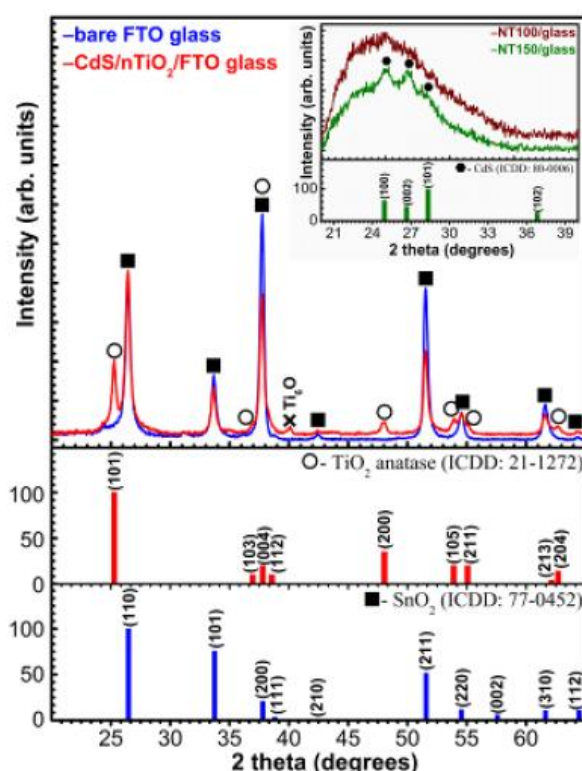


Fig. 26: Modelul tipic XRD al fotoanodului CdS/NT150/FTO. Inserție: diagramele XRD ale structurilor CdS depuse pe substraturi goale de sticlă prin aplicarea a 100 și 150 pulsuri laser. Fișierele referință ICDD ale TiO_2 -anatase, SnO_2 și CdS sunt de asemenea introduse pentru comparație.

În urma injectării electrolitului între electrozi, parametrii I-V care reflectă performanțele celulelor solare au fost măsurați atât în întuneric cât și în urma iluminării cu lumină care simulează lumina soarelui la 1,5 AM (100 mW/cm^2). Toate celulele solare au pus în evidență un efect fotovoltaic, comportament observat în graficele reprezentate în Fig. 27. Comparând graficele din Fig. 27, se observă creșterea densității de curent și a tensiunii odată cu creșterea cantității de CdS depuse.

Oricum, forma curbelor indică valorile scăzute ale factorilor de umplere ($\sim 0,20$) ce poate fi atribuită ratei reduse de recombinare a golurilor de polisulfura, ducând la o rată ridicată de recombinare de suprafață la interfața puncte cuantice/electrolit. Studiul nostru arată că 150 de pulsuri laser reprezintă valoarea optimă pentru depunerile de CdS. Pentru un număr mai mic de

pulsuri, performantele parametrilor celulelor fotovoltaice scad, in timp ce pentru un numar mai mare de pulsuri laser nanotuburile se infunda.

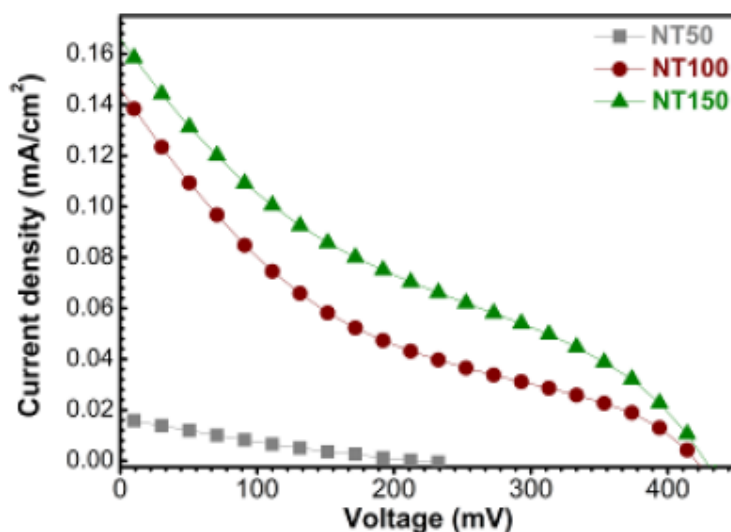


Fig. 27: Caracteristicile I-V ale celulelor fotovoltaice cu fotoanodi NT50, NT100 si NT150

Metoda PLD a fost de asemenea folosita pentru obtinerea unui contra-electrod de PbS. Domeniul mare de absorbtie (300-700) nm poate fi observat din Fig. 28, in care sunt prezentate pentru comparatie spectrele de transmisie ale filmelor de CdS. Acest rezultat indica avantajul utilizarii filmelor de PbS drept contra-electrozi de vreme ce asigura o cantitate in plus de electroni excitati pe care fotoanodul de TiO₂ nu o poate absorbi. In aceasta configuratie de celule solare, filmele de PbS joaca rolul fotocatodului.

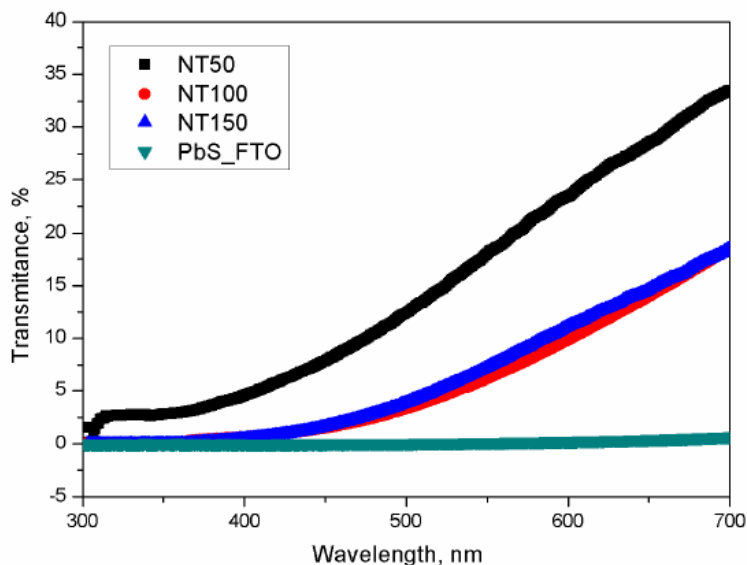


Fig. 28: Spectre de transmisie ale filmelor subtiri de CdS versus PbS in domeniul spectral (300-700) nm

Rezultatele originale obtinute in aceste studii au format obiectul unui manuscris **“Pulsed Laser Deposition method for fabrication of CdS/TiO₂ and PbS photoelectrodes for solar energy application”**, Andjelika Bjelajac, Veljko Djokic, Rada Petrovic, George E. Stan, Gabriel Socol, Gianina Popescu-Pelin, Ion N. Mihailescud, Djordje Janackovic, care a fost trimis spre publicare la Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures si care este acceptat.

B.2. Un alt subiect abordat a fost **depunerea de puncte cuantice de CdS prin tehnica de evaporare laser pulsata asistata de o matrice (MAPLE)**.

Tintele de CdS au fost obtinute prin inghetarea cu azot lichid a 2 mL din solutia CdS/DMSO. Sursa laser utilizata a fost laserul cu excimer KrF* ce opereaza la lungimea de unda de 248 nm, cu o durata a pulsului laser de 25 ns. Suportul folosit pentru substraturi a fost pozitionat paralel cu tinta la o distanta de separare de 5 cm. In timpul depunerii, atat substratul cat si tinta au fost rotite.

Acest studiu a aratat ca dimensiunea nanoparticulelor de CdS sintetizate in DMSO poate fi controlata prin tratament in microunde (MW). Tratamentul MW determina eliberarea de ioni S^{2-} din DMSO si astfel formarea de nuclei de CdS. Optimizarea sintezei de CdS a fost posibila prin variatia duratei tratamentului si a puterii MW.

Spectrele de absorbtie ale coloizilor de CdS sintetizati in DMSO cu si fara tratament MW sunt reprezentate in Fig. 29. Pentru ambii coloizi deplasarea absorbantei catre albastru raportata la materialul de baza, $\lambda_g = 517$ nm, a aratat faptul ca particulele de CdS se regasesc in regimul de confinare cuantica. Modelul aproximarii masei efective (EMM) s-a folosit pentru estimarea dimensiunii nanoparticulelor de CdS din cresterea energiei benzii interzise. Luand in considerare energia benzii interzise $E_g = 3.14$ eV corespunzatoare deplasarii absorbantei determinate experimental pentru coloidul netratat MW si $E_g = 3.08$ eV pentru coloidul tratat MW, si valorile cunoscute pentru masele efective de electroni si goluri ($m_e = 0.19 m$, $m_g = 0.8 m$, unde m este masa electronului liber), dimensiunile punctelor cuantice (QD) de CdS au fost de 3.09 nm si 3.21 nm.

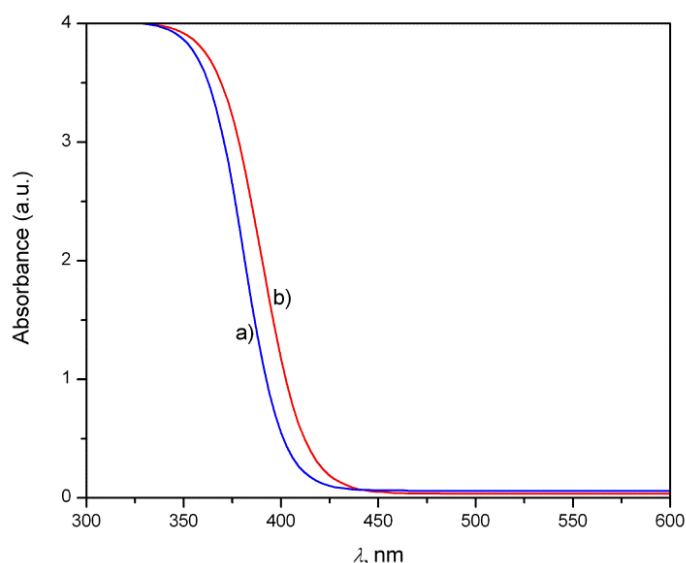


Fig. 29. Spectre de absorbtie ale: a) coloidului CdS/DMSO netratat MW si b) coloidului CdS/DMSO tratat MW

Aceste rezultate indica faptul ca tratamentul MW a influentat dimensiunea nanoparticulelor de CdS. Datorita radiatiei MW ce se transforma in caldura, ionii S^{2-} sunt eliberati din DMSO si reactioneaza cu ionii dizolvati de Cd^{2+} formand nuclei de CdS ce cresc prin adaugarea ionilor S^{2-} dizolvati in DMSO. Aceleasi concentratii de Cd^{2+} si S^{2-} sunt folosite pentru prepararea solutiilor netratate si tratate cu MW, diferenta in dimensiunea particulelor de CdS poate fi data doar de radiatia MW.

Pentru a verifica estimarea dimensiunii QD ale CdS, analiza TEM a fost efectuata si rezultatele sunt prezentate in Fig. 30. Nu se observa nici o diferenta semnificativa intre cei doi coloizi. Dimensiunea nanoparticulelor detectate se afla in domeniul 2-4 nm, fiind in concordanta cu valorile calculate folosind EMM.

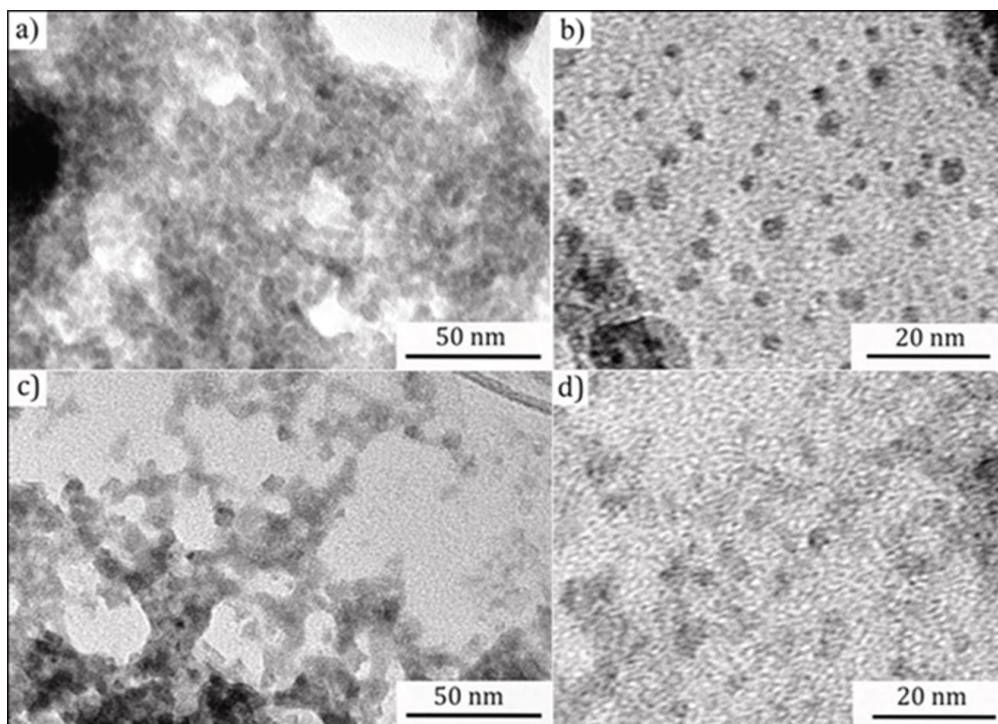


Fig. 30 Imagini TEM ale: a) si b) coloidului CdS netratat MW , c) si d) coloidului CdS tratat MW

Identificarea structurii moleculare a coloizilor sintetizati a fost facuta prin analize FTIR. Spectrele coloizilor CdS sunt reprezentate in Fig. 31 impreuna cu spectrul FTIR al DMSO-ului pentru comparatie. Picurile predominante ale DMSO-ului la $614, 668, 698 \text{ cm}^{-1}$ atribuite legaturii CSC, $896, 954, 1310, 1408, 1437, 2913, 2996$ si 3432 cm^{-1} pentru vibratiile CH_3 si cel mai intens pic la 1058 cm^{-1} asociat vibratiilor largi SO este de asemenea detectat la coloizii CdS/DMSO. Diferente notabile pot fi observate in regiunile $(1550-2750) \text{ cm}^{-1}$, $(1100-1280) \text{ cm}^{-1}$ cat si $(725-880) \text{ cm}^{-1}$. De asemenea, picurile DMSO-ului la 2267 cm^{-1} si 3688 cm^{-1} nu apar in cazul coloizilor CdS. In cazul coloizilor neexpusi la MW, picurile $770, 1160, 2111$ si 2362 cm^{-1} au fost detectate insa nu si pentru coloidul tratat MW, posibila consecinta a formarii complexului Cd(S)-DMSO la suprafata CdS. Picul inregistrat la 744 cm^{-1} in cazul ambilor coloizi indica de asemenea prezenta CdS.

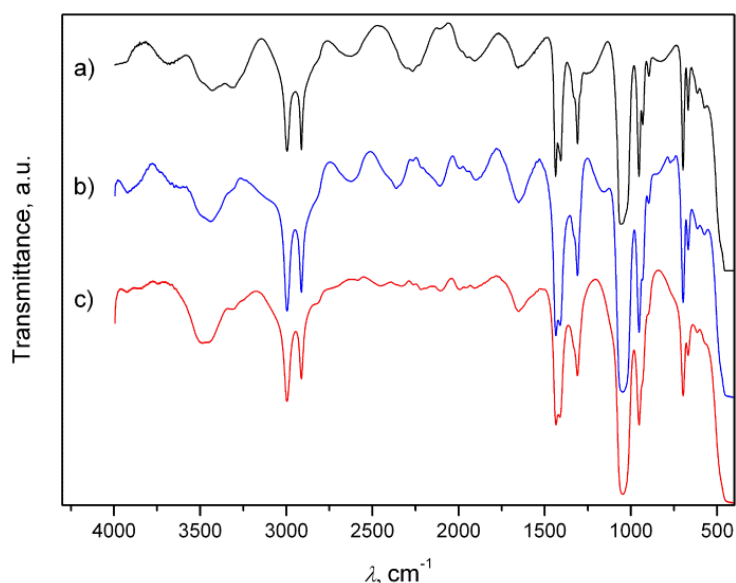


Fig. 31. Spectre FTIR ale a) DMSO, b) coloidului CdS/DMSO netratat MW si c) coloidului CdS/DMSO tratat MW

Fig. 32 ilustreaza imagini FESEM ale nanotuburilor de TiO_2 tratate termic, din moment ce s-a demonstrat deja ca tratamentul termic in aer la 450°C nu influenteaza morfologia nanotubulara. Analiza FESEM a pus in evidenta faptul ca filmele obtinute au structura omogena cu pori bine ordonati (Fig. 32a). Filmele sunt compuse din nanotuburi lungi de $\sim 3\mu\text{m}$ (Fig. 32b) cu diametrul intern al porilor $\sim 60\text{-}70\text{ nm}$ (Fig. 32d).

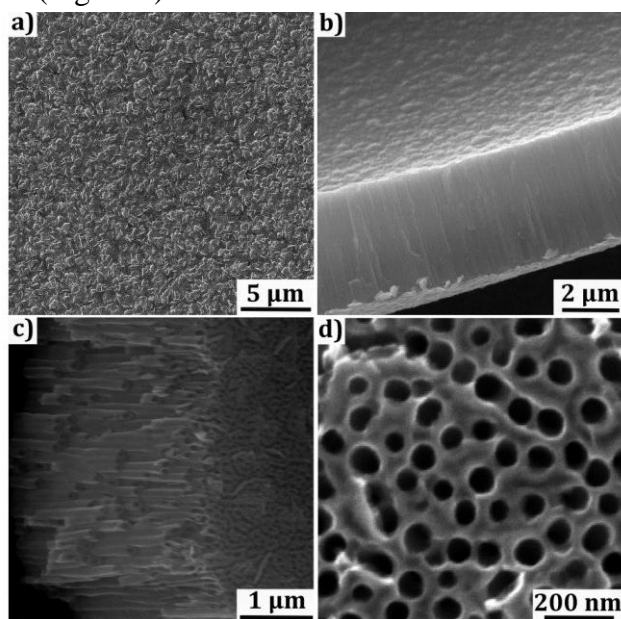


Fig. 32. Imagini FESEM ale filmelor de TiO_2 tratate termic: a) inregistrare top-view pentru prezentarea structurii omogene a porilor bine ordonati, b) inregistrare laterala pentru a pune in evidenta lungimea nanotubului de $\sim 3\mu\text{m}$, c) inregistrare unghiulara la marire mare pentru a putea prezenta structura mai clar si d) inregistrare top-view pentru estimarea diametrului interior al nanotuburilor $\sim 60\text{-}70\text{ nm}$

Fig. 33 ofera un rezumat al analizei FESEM a nanotuburilor de TiO_2 in urma depunerii MAPLE a QD folosind ca tinte solutiile CdS/DSMO netratate si respectiv tratate MW. O usoara modificare in morfologia filmelor obtinute din coloizi tratati poate fi observata in ceea ce priveste micșorarea diametrului intern al nanotuburilor comparativ cu Fig. 32.

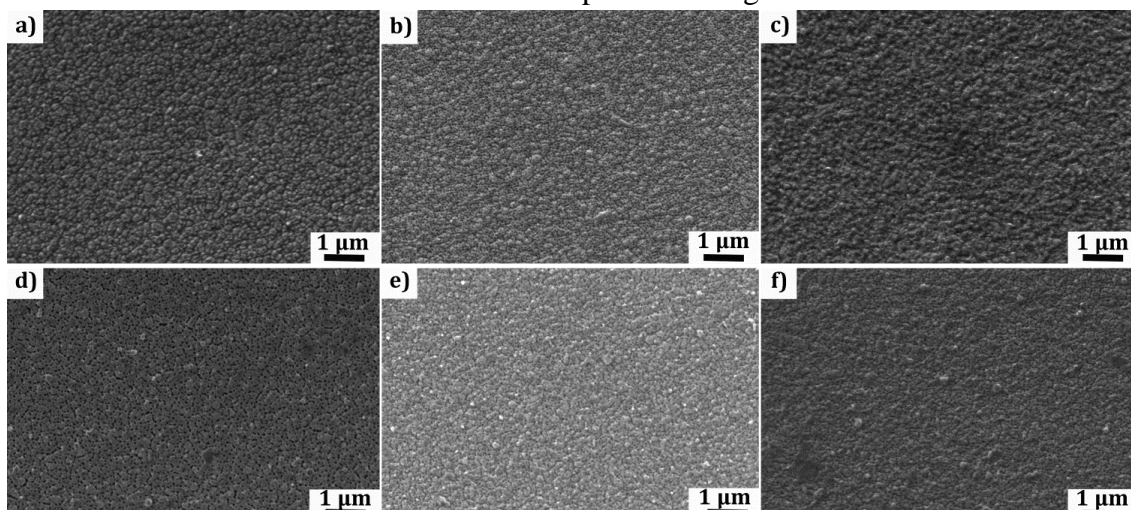


Fig. 33. Imagini FESEM ale nanotuburilor de TiO_2 in urma depunerilor MAPLE de CdS din tinte din solutii netratate MW si aplicand: a) 2000, b) 2500 si c) 3000 pulsuri laser si din tinte din solutii tratate MW aplicand: d) 2000, e) 2500 si f) 3000 pulsuri laser

Tehnica EDS a fost utilizata pentru analizarea structurii chimice a probelor obtinute. Tabelul 5 inglobeaza rezultatele EDS pentru filme de TiO_2 pe substraturi FTO si filme TiO_2 cu depuneri de

CdS obtinute aplicand 2000, 2500 si 3000 pulsuri laser folosind drept tinte MAPLE solutiile netratate si respectiv tratate MW. In urma depunerii, prezenta Cd si S este evidenta in Tabelul 5, cantitatea cea mai mare fiind in cazul probelor obtinute in urma iradierii cu 3000 pulsuri laser din solutia tratata MW.

Tabel 5: Compozitia chimica (at%) a probelor rezultata in urma analizelor EDS

| Element | TiO ₂ simplu | TiO ₂ /CdS netratat MW-2000 | TiO ₂ /CdS netratat MW-2500 | TiO ₂ /CdS netratat MW-3000 | TiO ₂ /CdS tratat MW-2000 | TiO ₂ /CdS tratat MW-2500 | TiO ₂ /CdS tratat MW-3000 |
|---------|-------------------------|--|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| O | 75,95 | 70,36 | 70,26 | 72,2 | 59,01 | 55,01 | 51,56 |
| Si | 10,95 | 8,10 | 10,31 | 12,72 | 7,88 | 12,55 | 12,32 |
| Ti | 2,28 | 8,46 | 5,52 | 0,48 | 15,91 | 11,08 | 13,08 |
| Sn | 10,81 | 12,58 | 13,32 | 14,15 | 16,95 | 19,95 | 21,34 |
| Cd | / | 0,25 | 0,27 | 0,33 | 0,15 | 0,33 | 0,76 |
| S | / | 0,20 | 0,23 | 0,26 | 0,10 | 0,34 | 0,94 |

Celulele solare sunt constituite din fotoanodi de CdS/TiO₂ si catodi de PbS intre care a fost injectat electrolitul lichid. Fig. 34 prezinta curbele I-V rezultate prin masurarea densitatii de curent sub iluminare solara simulata AM 1,5 pentru celule solare cu fotoanodi de CdS/TiO₂ obtinuti folosind tinte de CdS netratate MW aplicand: a) 2000, b) 2500 si c) 3000 pulsuri laser. Comparand diagramele din Figs. 34 si 35 se poate observa ca celulele obtinute folosind solutii de CdS tratate MW au densitati de curent si tensiuni ale circuitului deschis mai mari, comportament ce poate fi explicat datorita prezentei complexului Cd(S)-DMSO pe suprafata nanoparticulelor de CdS in cazul coloizilor tratati MW. Complexul Cd(S)-DMSO imbunatateste legatura dintre punctele cuantice de CdS si nanotuburile de TiO₂ asigurand un mai bun schimb de electroni si implicit caracteristici I-V superioare. In cazul celulelor solare obtinute folosind coloizi de CdS netratati MW, densitatea de curent maxima masurata a fost 0,016 mA/cm², intrucat in cazul utilizarii coloidului tratat MW, densitatea de curent maxima a fost 0,042 mA/cm², ambele pentru 3000 de pulsuri laser aplicate.

Comparand diagramele in functie de numarul pulsurilor laser aplicate, in ambele cazuri (tinte netratate si tratate MW) cele mai mari valori ale densitatii de curent si ale tensiunii s-au inregistrat pentru celulele pentru care numarul de pulsuri aplicate a fost 3000, deci pentru celulele cu un continut ridicat de CdS raportat in urma analizelor EDS.

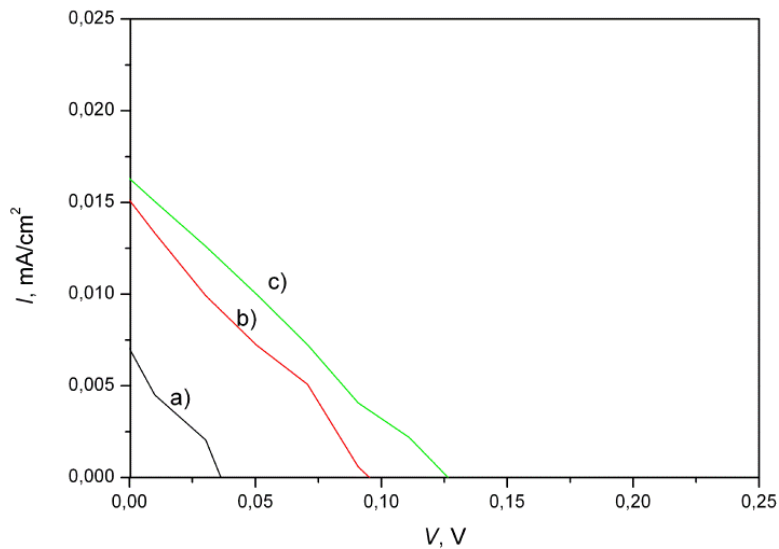


Fig. 34. Curbe I-V ale celulelor solare cu fotoanozi de CdS/TiO₂ obtinuti prin depunere MAPLE din tinte netratate MW si aplicand: a) 2000, b) 2500 si c) 3000 pulsuri laser

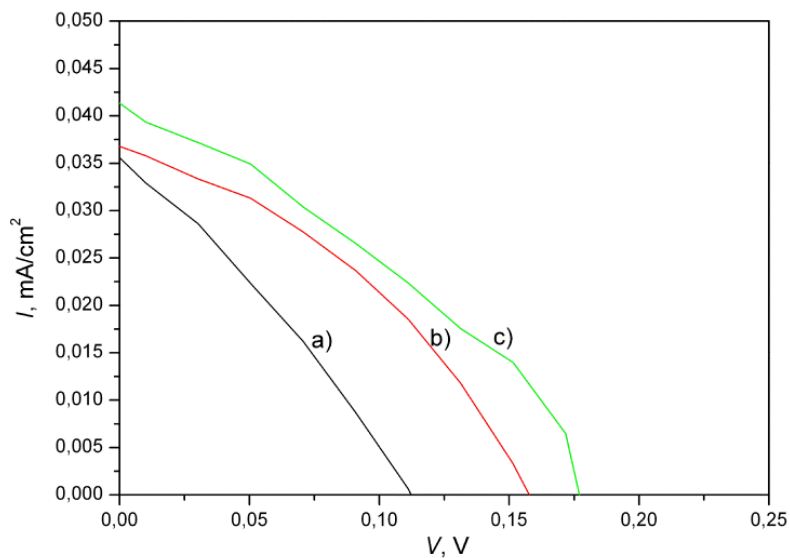


Fig. 35. Curbe I-V ale celulelor solare cu fotoanozi de CdS/TiO₂ obtinuti prin depunere MAPLE din tinte tratate MW si aplicand: a) 2000, b) 2500 si c) 3000 pulsuri laser

Rezultatele originale obtinute in aceste studii au format obiectul unui manuscris **“Matrix assisted pulsed laser deposited CdS quantum dots sensitized solar cells”**, A. Bjelajac, R. Petrovic, G. Socol, I. N. Mihailescu, M. Enculescu, V. Grumezescu, V. Pavlovic, Dj. Janackovic, care a fost trimis spre publicare la Applied Surface Science si care este in prezent in curs de evaluare.

C) Descrierea progresului tehnologic al instalatiei complexe de caracterizare a senzorialor, proiectata si construita in laboratorul "Interactiuni Laser Suprafata Plasma" din INFLPR, cu resurse financiare din contractul 304/2011

Deoarece sistemul de detectie a gazelor este in perioada de testare iar controlarele de debit masic (MFC-larele) sunt destinate sa lucreze cu gaze precum: CO, CO₂, O₂, N₂, NO₂, s-a folosit aer comprimat. Pentru aceasta, porturile de intrare a MFC au fost conectate prin conducte subtiri de plastic la reductorul de aer comprimat din conducta principala de alimentare a laboratorului. Folosind softul C960 Gas Mixing a fost testata circulatia aerului prin MFC la debite prestabilite obtinandu-se cu succes functionarea acestora prin toate cele patru MFC care poarta logoul Alicat si prin cel care poarta logoul Aalborg. Pasul urmator va fi conectarea porturilor de iesire a MFC la portul de intrare a camerei de gaze in care se va plasa senzorul de gaze a carui reactie se doreste a fi studiat.

In privinta softului in LabView care a fost dezvoltat pana in prezent, acesta detecteaza mesajele trimise pe porturile seriale corespunzatoare ale computerului, mesaje care poarta informatia despre MFC-ul catre care se trimite comanda, identificat prin literele A, B, C, D(Alicat) si E(Aalborg). Se masoara debitul de gaze care curge prin MFC dat de un numar real si timpul la care a fost trimis mesajul dat printr-un format de timp de tipul hh:min:sec. In acesta etapa a proiectului a fost realizata o modificare in plus a softului scris in LabView in scopul de a imbunatati calitatea si precizia masuratorii efectuate asupra senzorului de gaz. Dupa cum s-a mentionat in raportul la faza precedenta, senzorul de gaz este testat in ceea ce priveste modificarile rezistentei sale electrice care furnizeaza in continuare informatii despre compozitia amestecului de gaze, atat calitativ cat si cantitativ. In acest scop, masurarea rezistentei senzorului de gaze trebuie realizata dupa ce in camera de gaze respectiva s-a stabilit o curgere laminara a amestecului de gaze, adica acesta trebuie sa ajunga la o faza omogena si stationara.

In acest scop, programul in LabView a fost modificat si s-a introdus posibilitatea setarii de catre utilizator a unui timp de intarziere pana la inceperea masuratorii rezistentei senzorului de gaz, avand ca reper in timp momentul primului schimb de informatii dintre computer si MFC-lerc in care amestecul de gaze are suficient timp pentru omogenizare si stabilire a unui regim de curgere stationar.

In Fig. 36 este data schema blocului de soft destinat modificarii programului initial pentru a permite o intarziere temporala in realizarea masuratorii de rezistenta electrica a senzorului de gaze, care reprezinta principala realizare a studiilor tehnologice efectuate pentru aceasta faza.

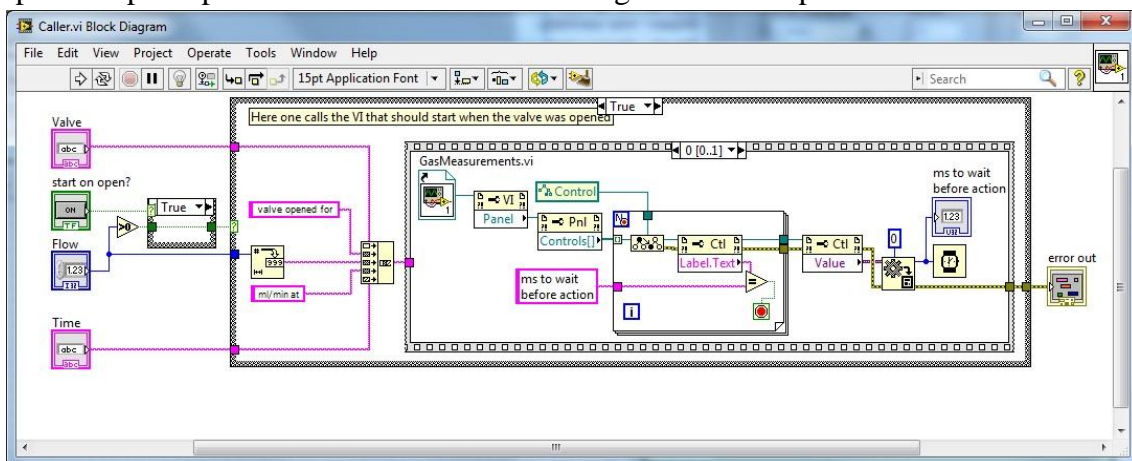


Fig.36. Modificare introdusa in softul Caller.vi care permite introducerea unei intarzieri in strtarea masuratorii electrice asupra senzorului de gaze

Concluzii generale

Principalele rezultate originale obtinute in cadrul acestei faze se pot sumariza dupa cum urmeaza:

1. Masuratorile efectuate au aratat ca grosimea filmului depus este in concordanta cu numarul straturilor de TiO_2 obtinute prin spin-coating.
2. Asocierea modelelor SAED cu imaginile HRTEM a evidentiat structura anatase a nanopaticulelor de TiO_2 . Dimensiunea cristalitelor, obtinuta din investigatiile TEM, conduce la valori medii variind intre 13 si 27 nm.
3. Masuratorile electro-optice efectuate in conditii normale au aratat ca introducerea unui strat tampon de TiO_2 la interfata determina cresterea semnificativa a densitatii curentului de scurt circuit si dubleaza eficienta conversiei fotovoltaice.
4. Am evidentiat comportamentul SERS al suprafetelor probelor Nb iradiate cu pulsuri laser fs.
5. Masuratorile au aratat ca insulele de material topit joaca un rolul de „puncte fierbinti” SERS, in timp ce structurile ondulate inconjuratoare nu contribuie semnificativ la cresterea semnalelor Raman.
6. S-a observat un semnal SERS bun chiar si pentru suprafata oxidata a probei Nb.
7. Tratarea laser a substraturilor Nb poate fi avantajoasa in aplicatiile de tip sensing, in care robustetea suprafetei este esentiala, in timp ce structurile plasmonice traditionale ce au la baza straturile sau nanoparticule de Au si Ag prezinta stabilitate mecanica limitata.
8. Am demonstrat ca depunerea laser pulsata a filmelor de CdS pentru sensibilizarea fotoanodului de TiO_2 poate fi imbunatatita variind numarul de pulsuri laser.
9. Sub iluminare solara simulata AM 1,5 au fost masurate caracteristicile I-V ale celulelor solare, cele mai bune performante fiind obtinute in cazul celulelor cu nanotuburi de TiO_2 sensibilizate prin aplicarea a 150 pulsuri laser in vederea obtinerii unui film de CdS.
10. Absorbtiia completa a luminii in domeniul spectral (300-700) nm s-a evidentiat in cazul filmelor de PbS care joaca rolul de fotocatod.
11. Analizele FESEM au aratat ca diametrul intern al nanotuburilor de TiO_2 este $\sim 60\text{-}70$ nm iar lungimea $\sim 3\mu\text{m}$.
12. Folosind modelul masei efective, dimensiunea nanoparticulelor de CdS sintetizate este calculata si apoi comparata cu rezultatele analizelor TEM, demonstrand ca particulele au dimensiuni de $\sim 3\text{nm}$.
13. Atat pentru solutia CdS/DMSO netratata cat si pentru cea tratata MW, s-a observat o deplasare a absorbantei spre albastru (< 512 nm), indicand faptul ca nanoparticulele sunt in regim de confinare cuantica.
14. Investigatiile SEM au evidentiat o morfologie similara a depunerilor MAPLE cu 2000, 2500 si respectiv 3000 pulsuri laser, in timp ce analizele EDS au fost folosite pentru a demostra cresterile concentratiei de Cd si S, odata cu numarul pulsurilor laser aplicate.

15. Densitatea maxima de curent pentru celulele solare obtinute folosind solutii de CdS netratate a fost $0,016 \text{ mA/cm}^2$, in timp ce pentru solutiile tratate MW a fost $0,042 \text{ mA/cm}^2$, ambele valori obtinute in cazul aplicarii a 3000 pulsuri laser.

16. Performantele fotovoltaice ale celulelor obtinute folosind solutii CdS tratate MW survin datorita prezentei complexului Cd(S)-DMSO pe suprafata particulelor de CdS ce imbunatatesc legatura intre CdS si TiO_2 si asigura transferul de electroni.

17. Au fost facute modificari ale programul in LabView ce opereaza instalatia experimentală dezvoltata, asigurand astfel posibilitatea setarii de catre utilizator a unui timp de intarziere pana la inceperea masuratorii rezistentei senzorului de gaz.

Data,

Responsabil proiect,

Prof. Dr. Ion N.
Mihailescu



2 decembrie 2015