

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 2016 prin abordarea de noi compusi si prin colaborarea cu noi colective de cercetare. In mod concret, am continuat cu un model fenomenologic pentru tranzitia de faza din stare cristalina in stare amorfa privind depunerea TiO_2 sau Ti pe substrat de Si sau SiO_2 , evaluarea campurilor termice de temperatura scazuta in solide obtinute prin iradiere cu laserul cand sursa laser nu este foarte puternica si evaluarea activitatii fotocatalitice a materialelor semiconductoare pentru depoluarea apelor reziduale.

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 tdoua parti dedicate, respectiv:

- A) cercetari desfasurate in anul 2016 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si capitole de carti;
- B) 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 2016 si finalizate prin publicarea de lucrari stiintifice si comunicari la reuniuni stiintifice de specialitate

A.1. Temperature control of crystalline status and phenomenological modes, applications to TiO₂ versus Ti layers T. ROSCA, S. BAZGAN, G. DORCIOMAN, C. RISTOSCU, G. POPESCU-PELIN, N. ENAKI, I. N. MIHAILESCU, Romanian Reports in Physics, Vol. 68, No. 1, P. 241–248, 2016

In cadrul acestei sectiuni este propus un model fenomenologic pentru tranzitia de faza din stare cristalina in stare amorfa privind depunerea TiO₂ sau Ti pe substrat de Si sau SiO₂. Studiul de modelare molecular a subdmeniiilor proteice cu structuri secundare diferite pe suprafetele dioxidului de titan (TiO₂) ceramic, formand un film pasivat pe biomaterialele corespunzatoare titanului care formeaza interfata dintre metalul bulk si mediul fiziologic depinde de structura de depunere a acestui material pe substrat si de performanta.

O atentie speciala este acordata filmelor de titan depuse in doua faze: cristalina si amorfa, necesare controlului aderarii moleculelor organice. Se presupune ca electronii de pe suprafata Si sunt cuplati datorita existentei golurilor in retea cristalina avand o energie de cuplaj mai mica decat electronii care formeaza legaturi covalente intre atomii de Si ai structurii cristaline. In mod corespunzator, energia de cuplaj poate fi micorata de asemenea de catre atomii de Ti care ajung pe suprafata. Can radicalii TiO₂ ajung mai aproape de suprafata, electronii nepereche pot rupe legaturile perechilor de electroni slab cuplati din legaturile de suprafata astfel incat retea cristalina a Si va creste in continuare cu atomii de Ti. Acest lucru este posibil deoarece datorita faptului ca electronii cuplati cu suprafata substratului de Si ating o stare mai stabile cand intra intr-noua legatura electronic (covalenta sau ionica) cu TiO₂. In consecinta suprafata substratului incepa se se rearanjeze in forma noii structure cristaline a TiO₂.

Pentru a descrie tranzitia de faza de la cristalin la amorf vom reprezenta legaturile chimice stabile dintre atomii α prin potentialul cristalin armonic:

$$V = \sum_{\alpha} \frac{k(x_{\alpha}^0 - x_{\alpha})^2}{2} \quad (1)$$

In care x_{α}^0 este pozitia de echilibru a atomului α de Si aflat pe suprafata cuplat cu atomul de Ti, in timp ce $x_{\alpha}^0 - x_{\alpha}$ este deviatia de la pozitia de echilibru a atomului de Ti care intra in legatura chimica cu atomul de Si.

Aceasta energie potential reprezinta legaturile cristaline stabile intre atomii de Si si de Ti si este descrisa de o functie parabolic de N variabile. Odata cu cresterea temperaturii oscilatiile collective ale atomilor de Ti din legaturile de suprafata devin nearmonice. Pentru temperature mai mari decat o valoare critica, aranjamentul cristalin al atomilor pe suprafata atomilor de Si devine instabila. Incepand cu aceasta temperature potentialul colectiv dat de ecuatia (1) include un numar mare de stari de echilibru nonregulare, caracteristice depunerii necristaline pe substratul de Si.

Astfel, poate fi dedus , un potential nelinear simplu avand doua minime prin descompunerea energiei de interactive in pozitia deplasarii atomului de Ti, $u_\alpha = x_\alpha^0 - x_\alpha$ si care are urmatoarea forma:

$$V = \sum_\alpha \frac{k(x_\alpha^0 - x_\alpha)^2}{2} - \sum_\alpha \beta (x_\alpha^0 - x_\alpha)^4 + \sum_\alpha \gamma (x_\alpha^0 - x_\alpha)^6 \quad (2)$$

In care α , β si γ sunt constant ale potentialului nearmonic. Aceste constant trebuiesc determinate din experimental din studiul tranzitiei de faza de la starea cristalina la cea amorfa a materialului depus atunci can temperature creste.

Pentru a simplifica aceasta abordare vom considera energia potential doar a unui singur centru in material:

$$V(x_\alpha^0 - x_\alpha) = \frac{k(x_\alpha^0 - x_\alpha)^2}{2} - \beta (x_\alpha^0 - x_\alpha)^4 + \gamma (x_\alpha^0 - x_\alpha)^6 \quad (3)$$

In expresia de mai sus, constanta armonica k descrie faza cristaina a materialului depus pe substrat si poate fi determinate din legea dispersiei vibratiilor acustice la interfata dintre Si si Ti. Pentru o temperatura mai mica decat cea critica relatia dintre constanta elastic k si viteza sunetului in material este data de $v_s = \sqrt{\frac{k}{m}}$ in care m este masa redusa a sistemului cuplat Si-Ti.

Energia potential data de ecuatia (3) este reprezentata graphic in Fig. 1 pentru doua seturi diferite ale marimilor α , β , γ .

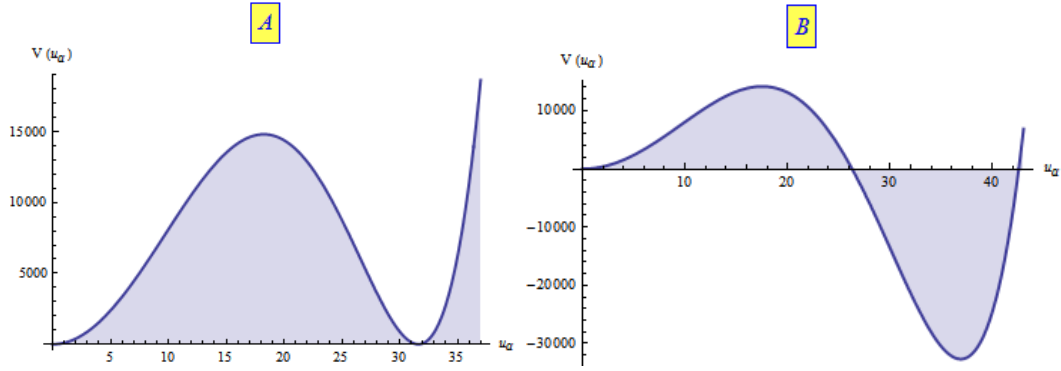


Fig. 1 – Minimul tranzitiei mediului vitros catre potentialul nearmonic $V(u)$ pentru urmatorii parametri: $k/2 = 100$, $\beta = 0.2$ and $\gamma = 0.0001$; B. $k/2 = 100$, $\beta = 0.2$ and $\gamma = 0.00008$.

Din figura 1 se observa ca functia $V(u_\alpha) = \frac{k(u_\alpha)^2}{2} - \beta(u_\alpha)^4 + \gamma(u_\alpha)^6$ incepe de la zero pentru $u_\alpha = 0$, creste catre valoarea maxima $u_{\max}$ dupa care descreste la o valoare minima $u_{\min}$. Dupa atingerea valorii minime, in punctual critic, potentialul nearmonic creste din nou. Al doilea minim corespunde depunerii in faza vitroasa a TiO_2 pe substrat.

A fost studiata si legatura dintre acesti parametrii cu functiile termdinamice ale materialului in vecinatatea punctului critic a tranzitiei de faza. Pentru aceasta am reconsiderat tranzitia de faza de oridul doi in punctual critic $2\beta = \sqrt{\frac{3\gamma k}{2}}$ incepand de la care al doilea minimum "sticla" al functiei potentiale este posibil. Conform teoriei tranzitiei de faza de ordinal al doilea se poate gasi legatura dintre parametrii β si γ utilizand descompunerea potentialului termodinamic in vecinatatea punctului critic $2\beta = \sqrt{\frac{3\gamma k}{2}}$. Vom folosi in vecinatatea acestui punct noua variabila $X^2 = u^2 - u_m^2$, unde $u_m = u_{\max} = u_{\min} = \sqrt{\frac{2\beta}{3\gamma}}$ in punctual critic $T=T_c$. Incepand cu aceasta temperature depunerea trece de la faza cristalina la faza de sticla descrisa mathematic de aparitia celei de-a doua gropi de potential. Problema este redusa la teoria fenomenologica de ordinal doi a tranzitiei de faza. Potentialul termodinamic pate fi descompus in serii similar cu energia potential in apropierea punctului critic:

$$\Phi(T, P, X) = \Phi_0 + A(P, T)X^2 + B(P, T)X^4 \quad (4)$$

In mod corespunzator, se poate sugera ca parametrul $A(P, T)$ nuu are puncte singular in apropierea tranzitiei de faza si poate fi reprezentat ca o functie linear a departarii fata de temperature critica, $A(P, T) = a(P)(T - T_c)$. Coeficientul $B(P, T)$ poate fi aproximat prin valoarea sa in

punctual critic, $B(P, T_c)$. Duap aceasta aproximare, potentialul termodinamic in apropierea punctului critic este descries de urmatoarea dependent de temperatura:

$$\Phi(T, P, X) = \Phi_0 + a(P)(T - T_c)X^2 + B(P, T_c)X^4 \quad (5)$$

In apropierea tranzitiei de faza de ordinul doi, temperature critica este descries de extremele functiei $\frac{\partial \Phi(T, P, X)}{\partial X}$. Neglijand descompunerile de ordin superior in functie de noua variabila X^2 se obtine urmatoarea expresie pentru entropia sistemului:

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T_c - T) \quad (6)$$

In mod similar se poate obtine urmatoarea expresie pentru caldura specifica a materialului depus:

$$C_p = C_{p0} - \theta(T - T_c) \frac{a^2}{2B} \quad (7)$$

Din saltul valorii caldurii specifice in punctual critic, T_c , putem determina parametrii γ_c si β_c . Se presupune ca $B = \beta$. Pentru a gasi dependenta coeficientului a^2 de γ_c si β_c se foloseste urmatoarea ecuatie:

$$A = \frac{k}{2} - 2u_m^2\beta + 3\gamma u_m^4 = a(T_c - T) \quad (8)$$

Definind ecuatiea $\frac{k}{2} - 2u_m^2\beta + 3\gamma u_m^4 = 0$ se gasesc solutiile u_{m2}^2 si u_{max}^2 si putem factorize membrul stang in $3\gamma(u_m^2 - u_{m2}^2)(u_m^2 - u_{max}^2)$. Acest lucru ne permite sa obtinem urmatoarea ecuatie:

$$\left(\frac{2\beta}{3\gamma}\right)^2 - \frac{k}{6\gamma} = -\frac{a(T_c - T)}{3\gamma} \quad (9)$$

Bazandu-ne pe temperature critica si pe saltul caldurii specifice la temperature critica putem presupune ca $\beta = \beta_0 T$ si putem simplifica ecuatiea (9) la:

$$\left(\frac{2\beta_0}{3\gamma}\right)^2 (T^2 - T_c^2) = -\frac{a(T_c - T)}{3\gamma} \quad (10)$$

Sau in continuare:

$$\left(\frac{2\beta_0}{3\gamma}\right)^2 (T + T_c) = \frac{a}{3\gamma} \quad (11)$$

Aceasta ecuatie ne permite sa aflam valorile γ_c , β_c si T_c la $T=T_c$, $\beta_0 = \beta_0 T$ and $\gamma=\gamma_c$:

$$T_c^2 = \frac{3\gamma_k}{8\beta_0^2} , \quad \beta_c^2 = \frac{3\gamma_k}{8} , \quad \gamma_c = \frac{8\beta_c^2}{3aT_c} \quad (12)$$

Metoda fenomenologica aleasa permite aflarea legaturii intre observatiile experimentale si predictiile teoretice. DE exemplu, distanta dintre primul si al doilea minim al potentialului poate fi legata de marimea dezordinii in faza de depunere sticla a materialului TiO_2 pe substrate de Si sau SiO_2 .

A.2. Distributia campului de temperatura intr-o tinta de Fe supusa iradierii laser de putere joasa in conditii de transfer redus de caldura: simulare si experiment

In acest subcapitol prezentam o noua abordare pentru elaborarea unui model de intercatie termica a radiatiei laser cu metalele, luand in considerare ecuatia clasica Fourier in loc de modelul celor doua temperaturi (TTM). Deoarece atat puterea laser cat si coeficientii de transfer de caldura sunt mici, putem face ipoteza ca temperatura electronilor este egala cu temperatura fononilor. In acest caz, modelul celor doua temperaturi devine ecuatia Fourier

Folosind tehnica transformarilor integrale, avem urmatoarea solutie:

$$T_e = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} I_1(\lambda_i, \mu_j, \xi_k) \cdot I_2(\lambda_i, \mu_j, \xi_k, t) \cdot K_x(\lambda_i, x) \cdot K_y(\mu_j, y) \cdot K_z(\xi_k, z) \quad (13)$$

Daca luam in considerare doar primii 10 termeni (pentru i, j, k) obtinem solutia analitica:

$$T_e = \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^{10} \sum_{k=1}^{10} I_1(\lambda_i, \mu_j, \xi_k) \cdot I_2(\lambda_i, \mu_j, \xi_k, t) \cdot K_x(\lambda_i, x) \cdot K_y(\mu_j, y) \cdot K_z(\xi_k, z) \quad (14)$$

unde

$$I_1(\lambda_i, \mu_j, \xi_k) = \frac{1}{KC_i C_j C_k} \int_0^a \int_0^b \int_0^c P_a(\vec{r}, t) \cdot K_x(\lambda_i, x) \cdot K_y(\mu_j, y) \cdot K_z(\xi_k, z) \quad (15)$$

si

$$I_2(\lambda_i, \mu_j, \xi_k, t) = \frac{1}{\lambda_i^2 + \mu_j^2 + \xi_k^2} \left[1 - e^{-\gamma_{ijk}^2 t} - \left(1 - e^{-\gamma_{ijk}^2 (t-t_0)} \right) \cdot H(t-t_0) \right] \quad (16)$$

iar

$$\gamma_{ijk}^2 = \gamma(\lambda_i^2 + \mu_j^2 + \xi_k^2) \quad (17)$$

P_a reprezinta puterea absorbita. C_i, C_j, C_k sunt constant de normalizare. In acest fel avem ecuatiile diferentiale din teoria traditionala(K este functia eigen-functions, iar λ, μ, ξ valorile eigen):

$$\frac{\partial^2 K_x}{\partial x^2} + \lambda_i^2 K_x = 0 ; \frac{\partial^2 K_y}{\partial y^2} + \mu_j^2 K_y = 0 ; \frac{\partial^2 K_z}{\partial z^2} + \xi_k^2 K_z = 0 \quad (18)$$

In general, avem de-a face cu trei tipuri de transfer de caldura: prin i) radiatie, ii) convecție și iii) conductie. In cazul considerat de noi, pierderile prin conductie nu se pot neglija deoarece proba este fixata pe un support de plastic. Rata de pierdere a caldurii prin radiatie se poate scrie ca $\sigma \cdot E \cdot (T^4 - T_0^4)$, care in aproximatie liniara este $4\sigma \cdot T_0^3 \cdot E \cdot (T - T_0) \equiv h_{rad} \cdot (T - T_0)$. Aici $h_{rad} = 4 \cdot \sigma \cdot T_0^3 \cdot E$, $T_0 = 298K$, $\sigma = 5.6 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ este constanta Stephan Boltzmann, iar E este emisivitatea termica, ce poate fi considerata 0.05 pentru o proba metalica slefuita. Obtinem asadar $h_{rad} = 3 \cdot 10^{-7} W mm^{-2} K^{-1}$. Rata de pierdere a caldurii prin convecție cand proba este in aer respecta o lege putere $20 \cdot 10^{-9} (T - T_0)^{5/4} [W mm^{-2}]$. Aceasta expresie poate fi liniarizata, si devine:

$20 \cdot 10^{-9} (T - T_0)^{1/4} (T - T_0) [W mm^{-2}] = h_{conv} \cdot (T - T_0) [W mm^{-2}]$. In consecinta putem concluda ca: $h_{conv} \cong 0.8 \cdot 10^{-7} W mm^{-2} K^{-1}$, daca am considerat $T - T_0 = 300K$. Coeficientul total de transfer de caldura devine $h_{total} = h_{rad} + h_{conv} \cong 3.8 \cdot 10^{-7} W mm^{-2} K^{-1}$, care corespunde unei probe aflata in aer. Pentru o proba fixate pe un sport de plastic: $h_{total} = h_{rad} \cong 3 \cdot 10^{-7} W mm^{-2} K^{-1}$.

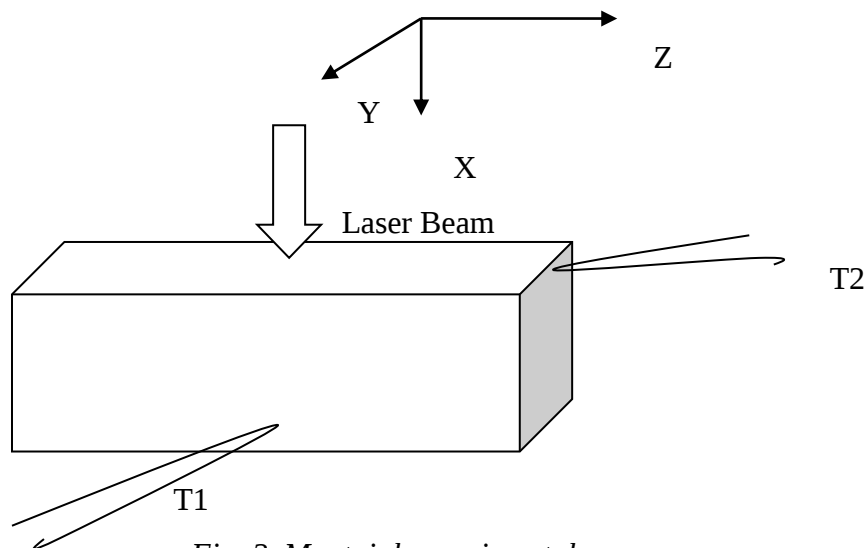


Fig. 2. Montajul experimental

Tabelul 1: Valori experimentale obtinute pe fetele 1 si 2 ale unei tinte deFe supusa iradierii laser cu o fluenta de 7 J/cm^2

	1		2		3		4		5		
No. pulsuri	100		150		200		300		500		pulsuri
Fluenta	6.9		6.9		7		7		7		J/cm²
TempT1	25.3	25.6	25.5	25.8	25.5	25.8	25.7	26.5	25.8	26.8	°C
tempT2	25.5	25.7	25.7	26.1	25.7	26.1	25.8	26.6	25.9	27.2	°C
□ T1		0.3		0.3		0.3		0.8		1	°C
□ T2		0.2		0.4		0.4		0.8		1.3	°C

Tabelul 2: Valori experimentale obtinute pe fetele 1 si 2 ale unei tinte deFe supusa iradierii laser cu o fluenta de 47 J/cm^2

	1		2		3		4		5		
No. pulsuri	100		150		200		300		500		pulsuri
Fluenta	46.7		46.7		47.05		47.05		47.05		J/cm²
TempT1	26.8	27.1	26.9	27.5	27.1	27.7	27.1	28.1	27.2	28.8	°C
tempT2	26.8	27.3	27	27.7	27.1	28	27.2	28.5	27.2	29.5	°C
□ T1		0.3		0.6		0.6		1		1.6	°C
□ T2		0.5		0.7		0.9		1.3		2.3	°C

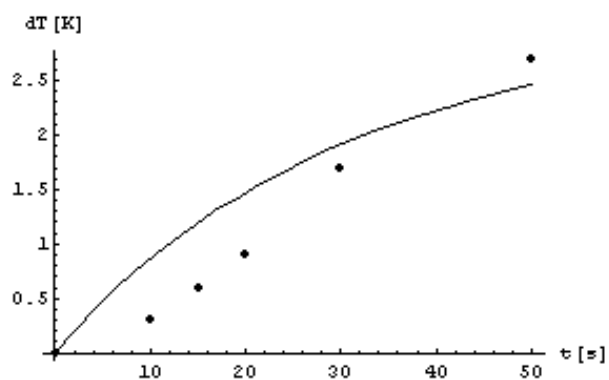


Fig. 3. Campul de temperatura experimental (puncte) fata de cel teoretic (linie continua) pentru T1 si o fluenta de 7 J/cm^2

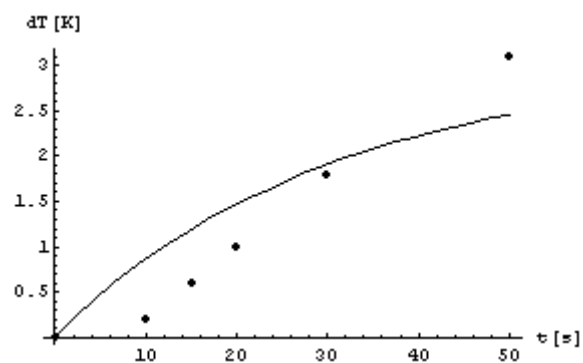


Fig. 4. Campul de temperatura experimental (puncte) fata de cel teoretic (linie continua) pentru T2 si o fluenta de 7 J/cm².

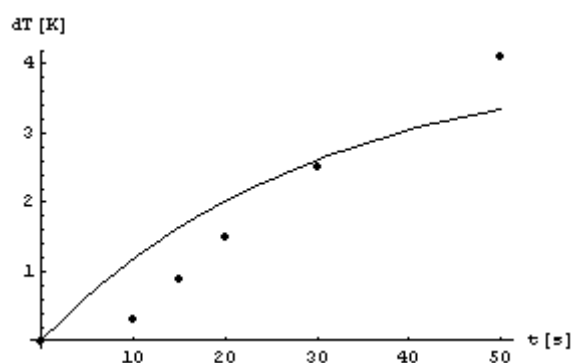


Fig. 5. Campul de temperatura experimental (puncte) fata de cel teoretic (linie continua) pentru T1 si o fluenta de 47 J/cm²

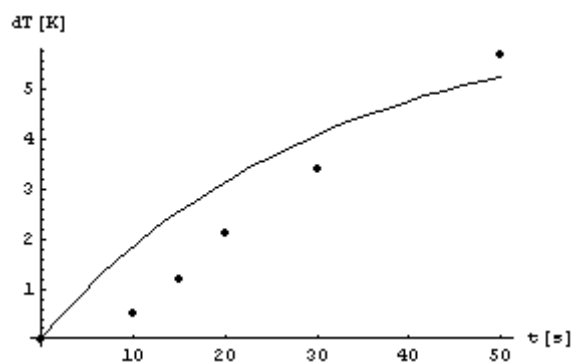


Fig. 6. Campul de temperatura experimental (puncte) fata de cel teoretic (linie continua) pentru T2 si o fluenta de 47 J/cm²

Valorile experimentale s-au obtinut pentru o tinta de Fe de 1 cm x 1 cm x 1cm Fe target. Ca sursa de incalzire am folosit un laser Nd:YAG (Continuum – Surelite II) ce a lucrat la 355 nm si a livrat pulsuri de 5ns, cu o frecventa de repetitive de 10 Hz si o divergenta a fascicului de 0.6 mrad.

Aceste rezultate au fost publicate in “The temperature field distributions in a Fe target under low power laser irradiation and low heat transfer coefficient conditions: experiments versus

A.3. Principalele rezultate originale obtinute in intreaga perioada de desfasurare a acestui contract au fost sumarizate in acesti ani in capitolul “*Pulse laser deposited TiO₂ based films: Synthesis, electronic structures and photocatalytic activity*”, Oksana Linnik, Nataliia Chorna, Nataliia Smirnova, Anna Eremenko, Oleksandr Korduban, Nicolaie Stefan, Carmen Ristoscu, Gabriel Socol, Marimona Miroiu, Ion N. Mihailescu, Chapter 5 in ”Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications”, InTech, Ed. Wenbin Cao, ISBN 978-953-51-2483-2 (2016) pp. 135-161.

In acest capitol, selectia potrivita a amestecului de gaze, presiunii si temperaturii in timpul procesului PLD este identificata pentru activitatea fotocatalitica optima a materialelor semiconductoare. Cea mai mare conversie fotocatalitica este obtinuta pentru 10% ZrO₂/TiO₂ dopat cu azot si sintetizat in N₂:CH₄ = 5:1 la 100 Pa si 450C sub actiunea radiatiilor UV si vizibil. Acesta este rezultatul substitutiei atomului de azot in reseaua cristalina a Ti asa cum este confirmata dealtfel si de linia N1s XPS de la 395.8 eV. Cand filmele au fost sintetizate la presiunea scazuta de 3 Pa, numai varful Ns cu energia de legatura 395.8 eV a fost observat si in consecinta au fost depuse structuri TiO_{2-x}N_x nestoichimetriche inactive fotocatalitic. Absenta proprietatilor semiconductoare a filmelor obtinute la presiuni scazute este o dovada directa a absentei fazei anatase si respectiv, performanta lor fotocatalitica ramane la nivelul experimentelor “blanc”. In plus, poate fi sugerat ca formarea atomilor/radicalilor de carbon si hidrogen ca rezultat al actiunii radiatiei laser ce reactioneaza cu speciile de oxigen determinand substitutia, in consecinta, a oxigenului de catre atomii de azot. Acest mecanism este sustinut de dovezile obtinute prin XPS conform carora intensitatile varfului N-Ti de la 395.9 eV este mai mic pentru probele sintetizate in atmosfera pura de N₂. In consecinta, includerea efectiva a azotului substitutional in matricea oxidului poate fi cauzata de interactiunea directa a carbonului sau hidrogenului cu speciile de oxigen in timpul procesului PLD rezultand intr-o retea deficiente in oxigen, luand in considerare ca metanul pur folosit in PLD impiedica formarea fazei anatase si ducand la deficit de atomi de oxigen. La presiuni ridicate, numarul de coliziuni dintre C sau H si atomii de oxigen ablati sunt mai putin probabile datorita efectului de ecranare a altor specii/atomii (Figura 7a). Cand presiunea este scazuta, rata de depunere este inbunatatita in plus de probabilitatea mai crescuta a interactiilor carbon/oxygen si hydrogen/oxygen (Figura 7b). Aceasta poate rezulta intr-o eficienta crescuta a Ti-N comparata cu formarea fragmentelor de Ti-O.

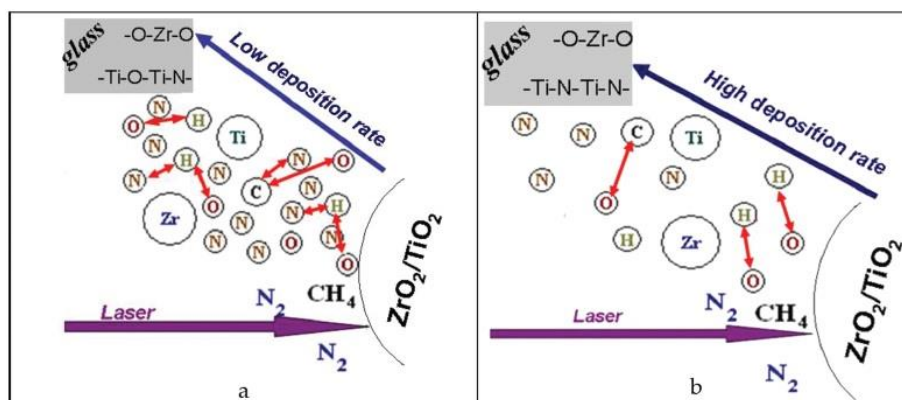


Fig. 7. Reprezentare schematica a depunerii pulsate cu laserul intr-un amestec de N_2/CH_4 la 100 Pa (a) si 3 Pa (b).

Dupa cum se observa si din Figura 8, procentul de ioni dicromati redusi de radiatia UV este corelata cu contributiile N1s de la 395.8 eV care este in consecinta dependent de continutul de zirconium. Raportul intensitatilor liniilor N1s de la 395.8 la $Ti2p_{3/2}$ de la 457.5 eV indica numarul mare de legaturi $O-Ti^{3+}-N$ obtinut odata cu cresterea continutului de ZrO_2 . Este evident ca activitatea fotocatalitica sub actiunea UV depinde puternic de eficienta incorporarii substitutionale de azot in matricea titanului. Continutul ridicat de ZrO_2 (50%) induce scaderea ratei de cristalizare anatase conducand la descresterea activitatii, in timp ce o cantitate mai scazuta de zirconium(2.5 si 5%) inca nu este destula de ridicata pentru a stimula o cantitate potrivita a azotului substituit prins in matricea de titan. Corelatia dintre continutul de zirconium si eficienta incorporarii de N substitutional este stabilita. Deformarea retelei de $Ti^{4+}O_2$ ce ia nastere odata cu aparitia starilor Ti^{3+} care sunt produse datorita razei mari a ionilor de Zr($R_{Zr^{4+}} = 0.720$ Angstroms vs. $R_{Ti^{4+}} = 0.650$ Angstroms).

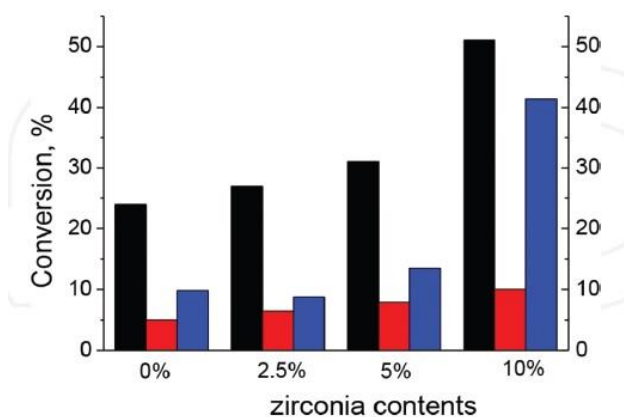


Fig. 8. Influenta continutului in zirconium in filmele (xZr)TiN5C1/100 in conversia fotocatalitica sub iradiere UV(coloana neagra), raportul N1s la 395.8 eV la Ti2p la 457.5 eV(coloana rosie) si N1s la 395.8 eV la N1s total(coloana albastra)

Stabilitatea relativ ridicata a starilor Ti^{3+} este corelata cu prezenta ionilor Zr^{4+} . In general, eficienta catalitica scazuta este explicata prin fotoexcitarea limitata a electronilor in starile localizate in “intragap”, mobilitatii foarte mici a golurilor fotogenerate si a ratei de recombinare ridicate datorita crearii vacanțelor de oxygen prin dopare. Astfel, fotoreactivitatea TiO_2 dopat pare sa fie o functie complexa de concentratia agentului dopant, nivelele de energie ale agentului dopant in cadrul rețelei de TiO_2 , configuratiile lor d-electronice, distributia agentului dopant, concentratiilor donatorilor de electroni si intensitatii luminii.

Discutiile privind pozitiile substitutionale sau interstitial preferate de N care induc cea mai mare activitate fotocatalitica sunt vii in literatura. Investigatia noastra sugereaza ca azotul substitutional (Ti-N) care corespunde liniilor XPS la 395.2-395.8 este practic responsabil pentru fotoactivitatea observata. In plus, poate fi demonstrat de urmatoarele doua observatii:(i) Varful de la 397.8 eV are o intensitate relativa neglijabila (2.8%) pentru cel mai activ **10ZrTiN5C1/100** si (ii) varfurile din domeniul 398-401 eV sunt observate pentru alte probe cu reactivitate scazuta. Subliniem de asemenea ca speciile Ns cu energii de legatura 395.2-395.8 eV sunt responsabile pentru ingustarea bandgap-ului sau formarea de stari localizate intragap ale agentului dopant in bandgap. Este precizat ca valorile energiei badgap-ului sunt in mod pregnant micșorate in momentul in care intensitatea relativa a varfurilor XPS este crescuta, intimp ce intre varfurile de la 397.8 sau 398-401 eV si E_{bg} nu este observata nici o dependenta. Sintetizarea filmelor TiO_2 prin PLD in atmosfera de N_2/CH_4 nu numai ca duce la incorporarea azotului dar si la formarea de defecte incluzand vacante de oxygen si locatii Ti^{3+} care toate contribuie la absorbtia luminii.

B) 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



Fig. 9. Camera pentru amestec de gaze si MFC



Fig. 10. Sistemul de masurare a datelor

Ansamblul instalatiei pentru senzori de gaze aflat in camera A-209 BIOCETAL este destinat masurarii urmelor foarte fine de gaze dintr-un amestec (ppm) si este alcatuit din urmatoarele parti componente:

1. Camera de amestec de gaze, 3l (stanga Fig. 9) care cuprinde: port de intrare, iesire, port pompa de vid, sistem de masurare a rezistentei electrice 4-point probe.
2. Controloarele de debit de gaze in numar de 5 sistemul poate realiza un amestec de maximum 5 gaze) si anume: CO (1ml/min), CO₂ (1ml/min), O₂ (100ml/min), N₂ (500ml/min) produse de firma Alicat si 10%NO₂ (10ml/min) produs de firma Aalborg
3. Sistemul de achizitie de date: format din PC pe care se afla instalat programul LabView care realizeaza masurarea rezistentei electrice a senzorului de gaze (Fig. 10) impreuna cu multimerul digital (nanovoltmetru) Agilent 34970A si sursa de tensiune (+/- 10V DC) Agilent 33220A (Fig. 10)

Sistemul poate detecta urme fine de gaze in domeniul ppm. De exemplu pentru a detecta CO (masa molară 28) in N₂ (masa molară 28), debitul minim de CO este 0.001ml/min iar debitul maxim de N₂ este 500ml/min ceea ce rezulta intr-o sensibilitate minima de masura de 2ppm.

Concluzii generale

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

1. Studiile efectuate in 2016 au fost concentrate asupra TiO_2 .
2. O atentie speciala a fost acordata proceselor de sinteza prin tehnici laser pulsate: PLD, MAPLE si C-MAPLE.
3. S-au studiat proprietatile straturilor TiO_2 simple si dopate si potentialul de utilizare a acestora ca senzori si pentru amorsarea catalizei laser.
4. S-au elaborat modele teoretice care au permis interpretarea principalelor fenomene fizice implicate in procesele de interactiune a radiatiei laser cu straturile de TiO_2 . S-au efectuat simulari numerice pe structuri complexe.
5. Rezultate spectaculoase cu prioritate pe plan international s-au obtinut in cataliza laser ca efect al expunerii la actiunea luminii naturale. S-a evidentiat conversia unor saruri de inalta toxicitate in compusi benigni cu efect asupra depoluarii mediilor inalt contaminate.

Toate investigatiile s-au concretizat in colaborari stiintifice internationale cu parteneri din Italia, Republica Moldova, Ucraina si Serbia.

Data,

Director proiect,



Prof. Dr. Ion N. Mihailescu

2 decembrie 2016