

**Lucian PINTILIE**  
**(Editor)**

**MATERIALE MULTIFUNCȚIONALE INTELIGENTE**  
**PENTRU APLICAȚII DE ÎNALTĂ TEHNOLOGIE**



**Lucian PINTILIE**  
(Editor)

**MATERIALE  
MULTIFUNCȚIONALE  
INTELIGENTE  
PENTRU APLICAȚII  
DE ÎNALTĂ TEHNOLOGIE**



Editat de **Pro Universitaria SRL**, editură cu prestigiu recunoscut.  
Editura **Pro Universitaria** este acreditată CNCS în domeniul Științelor Umaniste și  
CNATDCU (lista A2-Panel 4) în domeniul Științelor Sociale.

Copyright © 2021, **Editura Pro Universitaria**

Toate drepturile asupra prezentei ediții aparțin

**Editurii Pro Universitaria.**

Nicio parte din acest volum (fragment sau componentă grafică) nu poate fi copiată  
fără acordul scris al **Editurii Pro Universitaria.**

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**

**Materiale multifuncționale inteligente pentru aplicații de înaltă**

**tehnologie** / ed.: Pintilie Lucian. - București : Pro Universitaria, 2021

Conține bibliografie

ISBN 978-606-26-1490-4

I. Pintilie, Lucian (ed.)

62

**Referenți științifici:**

Prof. univ. dr. Ștefan ANTOHE, Universitatea din București

Prof. univ. dr. ing. Adelina IANCULESCU, Universitatea Politehnică București

<b>Redactor:</b>	Elena Onea
<b>Tehnoredactor:</b>	Liviu Crăciun
<b>Copertă:</b>	Aurelian Leahu



**Redacție:**

tel.: 0732.320.664

e-mail: editura@prouniversitaria.ro



Editura Pro Universitaria



**Librăria UJmag:**

tel.: 0733.673.555; 021.312.22.21

e-mail: comenzi@ujmag.ro

ujmag.ro



Ujmag.ro

## Prefață

Volumul de față sintetizează rezultatele științifice și aplicațiile dezvoltate în cadrul celor opt (8) contracte subsidiare aferente proiectului derulat în cadrul Programului Operațional Competitivitate (POC), Axa prioritară 1-Cercetare, dezvoltare tehnologică și inovare, acțiunea 1.2.3-Parteneriate pentru transfer de cunoștințe (proiecte cunoscute și sub acronimul POC-G). Proiectul are titlul „Materiale multifuncționale inteligente pentru aplicații de înaltă tehnologie” (MAT2IT, cod SMIS 105726, contract 54/2016), a început în septembrie 2016 și se va finaliza în februarie 2022. În cadrul proiectului au fost derulate mai multe tipuri de activități, dintre acestea cele mai importante fiind așa numitele activități de tip D care înseamnă contracte colaborative de cercetare și dezvoltare tehnologică între instituții de cercetare și firme din mediul privat. După cum s-a menționat mai sus, în cadrul proiectului au fost derulate opt (8) astfel de contracte cu următoarele firme: Optoelectronica SA; Apel Laser SRL (2 contacte): NANOM-MEMS SRL; R&D Consultanță și Servicii SRL; All Green SRL; Stimpex SA; ICPE-SA. Contractele au abordat tematici diferite de cercetare și dezvoltare tehnologică, conforme cu planurile de dezvoltare ale firmelor beneficiare. Tematicile de cercetare se pot împărți în două mari categorii: dezvoltarea de noi materiale funcționale cu proprietăți optimizate, cu aplicații în echipamente de înaltă tehnologie; dezvoltarea de noi metode de producere și procesare a materialelor avansate pentru aplicații de înaltă tehnologie (în special straturi subțiri și suprafețe).

Echipele de cercetare au fost mixte, cuprinzând cercetători din institut și specialiști de la firma beneficiară. La finalizarea contractelor au rezultat 18 lucrări științifice în colaborare (16 publicate și 2 trimise spre publicare), 15 cereri pentru titluri de proprietate intelectuală (cereri de brevet și model de utilitate) și 3 produse noi introduse pe piață (energimetru pentru laseri cu excimeri, instalație de subțiere și fascicule de electroni cu energie joasă, instalație hibrid pentru depunere de straturi subțiri).

În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele principale obținute în cadrul fiecărui contract. Capitolele sunt redactate sub forma unor lucrări științifice, cu introducere în care se prezintă situația tematicii abordate la nivel național și internațional, metodologiile utilizate, și discuții privind rezultatele prezentate. Fiecare capitol are proprii autori și propria biografie. Am considerat că structurarea volumului sub forma unor capitole independente ușurează prezentarea rezultatelor, având în vedere diversitatea temelor abordate în cadrul celor 8 contracte, dar și o înțelegere mai ușoară a acestor rezultate de către cititorii interesați de un anumit tip de rezultat. Sperăm ca volumul de față să constituie o sursă de informare și un ghid atât pentru cercetătorii din domeniul fizicii stării condensate și științei materialelor, cât și pentru firmele care doresc să dezvolte aplicații pe baza materialelor avansate funcționale.

6 decembrie 2021

Dr. Lucian Pintilie  
Director de proiect

## CUPRINS

<b>Prefață</b> .....	5
<b>I. Materiale și tehnologii pentru secretizarea documentelor oficiale și echipamente de verificare a acestora</b> .....	9
<b>II. Detectors pentru energimetre laser și electronică afertă procesării semnalului</b> .....	29
<b>III. Tehnologii inovative de sinteză a nanocompozitelor catalitice cu aplicație în senzori de CH<sub>4</sub> cu consum redus de putere electrică</b> .....	45
<b>IV. Instalație hibrid care combină pulverizarea catodică cu ablația laser pentru depunerea de filme subțiri calcogenice</b> .....	76
<b>V. Modulare compozițională și tehnici de neechilibru în realizarea și optimizarea aliajelor magnetice nanocompozite cu faze L1<sub>0</sub></b> .....	113
<b>VI. Materiale compozite procesate în câmp electric și magnetic</b> .....	143
<b>VII. Instalație de nanoșlefuire și nanoaliere cu electroni de joasă energie</b> .....	159
<b>VIII. Materiale compozite cu conducție termică ridicată pentru aplicații în motoare electrice</b> .....	180





# I. MATERIALE ȘI TEHNOLOGII PENTRU SECRETIZAREA DOCUMENTELOR OFICIALE ȘI ECHIPAMENTE DE VERIFICARE A ACESTORA

L. Pintilie<sup>1</sup>, M. Secu<sup>1</sup>, A.C. Gâlcă<sup>1</sup>, S. Poloșan<sup>1</sup>,  
G. Dobrescu<sup>1</sup>, C. Secu<sup>1</sup>, A. Enuică<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare  
pentru Fizica Materialelor, Măgurele, ROMÂNIA  
<sup>2</sup> Optoelectronica 2001 SA, Măgurele, ROMÂNIA

## 1. Securizarea documentelor oficiale

Contrafacerea (falsificarea) documentelor cu valoare legală (pașapoarte, cărți de identitate sau bancnote, alte acte) reprezintă o problemă de permanentă actualitate în lumea modernă. Soluția este strâns legată de progresele științei și tehnicii ce au făcut posibile conceperea, producerea și utilizarea de dispozitive de înaltă tehnologie pentru punerea în evidență (verificare) a elementelor de securitate integrate în acestea. Astfel, echipamentele moderne de ultimă generație combină imagini digitale sofisticate de înaltă rezoluție și tehnologii moderne precum holografia, imagistica Rămân LED-uri cu diferite lungimi de undă și înscrisuri folosind cerneluri speciale anti-Stokes, cu o interfață clară și eficientă de software, pentru a oferi o soluție completă pentru examinarea documentelor.

În anul 1998 în temeiul Acțiunii comune 98/700/JAI Consiliul European a instituit FADO (False and Authentic Documents Online): <https://www.consilium.europa.eu/prado/ro/prado-glossary/prado-glossary.pdf>. Acesta este un sistem european de arhivare a imaginilor folosit pentru combaterea imigrației ilegale și a crimei organizate.

1. Expert FADO este un sistem acreditat pentru schimbul de informații clasificate („RESTREINT UE / EU RESTRICTED”) privind documentele de călătorie și de identitate false și autentice) între experți în documente care,

se reunesc periodic în cadrul Grupului de lucru pentru frontiere - Comitetul mixt, în formațiunea experților în documente false.

2. Sistemul iFADO (Intranet FADO), cu acces restrâns, reprezintă al doilea nivel al FADO. Acesta conține cele mai importante informații pentru controlul documentelor și al identității, derivate din Expert FADO. Este destinat exclusiv utilizării de către autoritățile guvernamentale și de aplicare a legii.

3. Sistemul PRADO conține un set mult mai redus de informații cu privire la documentele autentice și este pus la dispoziția publicului de Secretariatul General al Consiliului UE (SGC) prin intermediul site-ului <http://www.consilium.europa.eu/prado/ro/>.

Informațiile sunt selecționate și furnizate de experți în documente din statele membre ale UE, Islanda, Norvegia și Elveția. Informațiile din toate cele trei sisteme sunt în prezent disponibile în 24 de limbi oficiale ale Uniunii Europene.

## **2. Analiza elementelor de securitate ce pot fi identificate și verificate - metode optice**

Securizarea documentelor este un set întreg de metode și tehnologii iar prezența numai a unuia sau a mai multor elemente nu este suficientă pentru a considera documentul respectiv ca original. Prezența tuturor elementelor de securizare confirmă originalitatea documentului respectiv. Procesul de detectare presupune examinarea vizuală și prelucrarea electronică a imaginilor rezultate, prin afișarea variațiilor de absorbție și reflexie a pigmentilor cernelurilor în diferite benzi spectrale, din domeniul UV (254 nm) până în domeniul IR (1100 nm) și poate evidenția aspecte precum curățarea cernelurilor, selecția pigmentilor sau citirea textelor suprascrise.

**Componenta hârtiei și proprietățile ei optice** sunt elemente de securizare care pot fi ușor depistate fără echipamente speciale și din această cauză sunt des utilizate. Din această categorie de elemente fac parte: culoarea de fond a hârtiei (culoarea fibrelor de hârtie) și textura hârtiei determinată de utilajul folosit la fabricarea ei. Aceste elemente sunt primele care se analizează în momentul în care se dorește a se depista un fals.

**Securizarea** presupune imposibilitatea de a falsifica sau măcar a îngreuna această intenție. De obicei când se vorbește despre securizarea

hârtiilor de valoare (documentelor) se au în vedere trei modalități diferite: tehnologică, fizico-chimică, poligrafică.

**Prin protecția tehnologică** se înțelege setul de particularități care pot fi depistate numai printr-o analiză detaliată a materialelor utilizate în procesul de fabricație și mai ales a materiei prime pentru suport (cel mai des aceasta fiind hârtia).

*Exemple:* filigranul hârtiei, firele de siguranță, fibrele încorporate în masa hârtiei, componența hârtiei și proprietățile ei optice, cernelurile speciale, imaginile holografice.

**Filigranul** este una din cele mai sigure și des utilizate modalități de securizare a hârtiei. De asemenea este și una din cele mai grele metode de securizare a hârtiei deoarece necesită utilizarea unor tehnologii și echipamente speciale. Este realizat în procesul de fabricație a hârtiei destinate documentelor de valoare. Se caracterizează prin schimbarea grosimii sau a densității hârtiei în locurile unde este amplasată imaginea.

**Firul de siguranță** este o bandă cu o lățime de 1-2 mm, dintr-un metal sau material polimer introdus în masa hârtiei în procesul de fabricație. La examinarea hârtiilor de valoare, el poate fi depistat prin transparentă, în lumină tangențială sau prin difracție.

**Fibrele încorporate** în masa hârtiei în procesul de fabricație.

De obicei sunt utilizate următoarele tipuri de fibre:

- fibre luminescente în UV, fără culoare;
- fibre colorate, nu sunt luminescente în UV;
- fibre colorate, luminescente în UV, cu o culoare definită.

Într-un document original pot fi utilizate în același timp diferite tipuri de fibre. De obicei fibrele sunt complet încorporate în masa hârtiei dar sunt cazuri în care ele ies la suprafață.

**Mini-imprimarea și micro-imprimarea** (numite uneori și imprimare cu caractere foarte mici - ESP) sunt rânduri sau motive compuse din litere, cifre și/sau imagini foarte mici care se disting greu cu ochiul liber dar devin vizibile prin mărire; acestea pot alcătui adesea, în cadrul documentelor tradiționale, instrucțiunile de completare. Mini-imprimarea și microimprimarea sunt, de asemenea, folosite ca elemente de securitate ale desenului de fond / de siguranță sau în firele de siguranță.

**Culorile metamerice** sunt perechi de culori diferite (din punct de vedere chimic) care pot fi deosebite cu greu la un tip de lumină (de obicei la

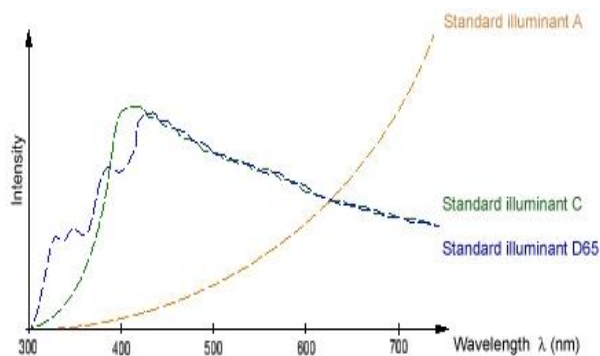
lumină normală, diurnă naturală), dar care pun în evidență un contrast de culoare vizibil la un alt tip de lumină, de multe ori la lumină infraroșie, sau când sunt observate printr-un filtru optic roșu special.

### Analiza colorimetrică

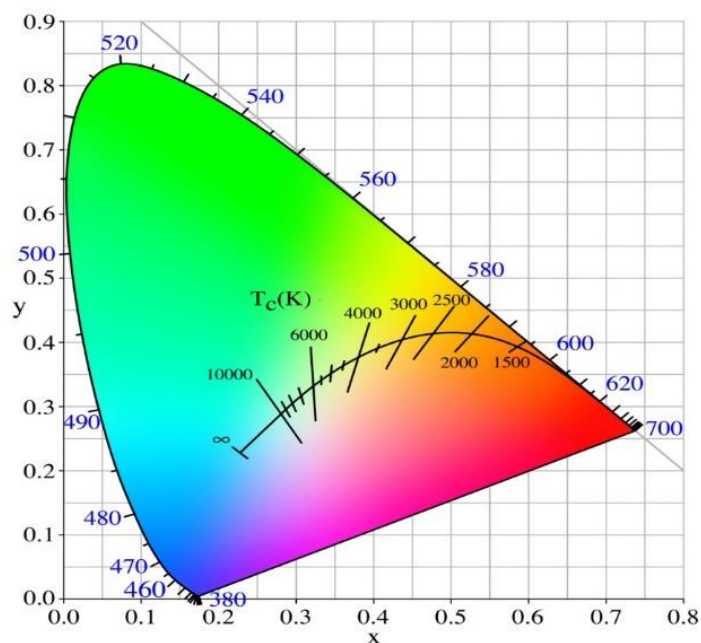
Alegerea surselor de lumină reprezintă o condiție esențială în evaluarea parametrilor optici ale documentelor testate (impresie de culoare). În acest sens se diferențiază principiul de detecție prin reflexie și transmisie.

### Surse standard de iluminare:

Deoarece sursele de lumină influențează direct procesul de evaluare a elementelor de securizare a obiectelor studiate (pașapoarte, bancnote, etc.), în practică se utilizează noțiunea de impresie de culoare generată de surse de lumină standard. Sistemul internațional de culori (CIE) a definit distribuția spectrală a luminii pentru cele mai importante surse de lumină în scopul măsurării culorilor. Spectrele diferitelor surse de lumină influențează semnificativ evaluarea diferitelor nuanțe de culori. În acest sens, s-au definit în principal trei surse de iluminare a căror distribuție spectrală este prezentată în Figura 1. Sursa de iluminat  $D_{65}$  reprezintă lumina medie a zilei cu o temperatură de culoare de aproximativ 6500 K, permițând astfel măsurători adecvate pentru măsurarea obiectelor securizate în condiții de lumină similare luminii solare dar care include și radiația din ultraviolet (domeniul 300-400 nm). Sursa de iluminat C este analogă sursei  $D_{65}$  diferența constând în absența radiației din ultraviolet (300-400 nm), rămânând activ doar spectrul vizibil (fără ultraviolet) și cu o temperatură de culoare de 6774 K (Figura 2). Sursa de lumină A reprezintă lumina dată de un bec cu filament incandescent care prezintă o temperatură de culoare de 2856 K fiind adecvată pentru măsurarea culorii obiectelor în condiții de iluminare artificială.



**Figura 1.** Spectrele surselor de lumină standard.



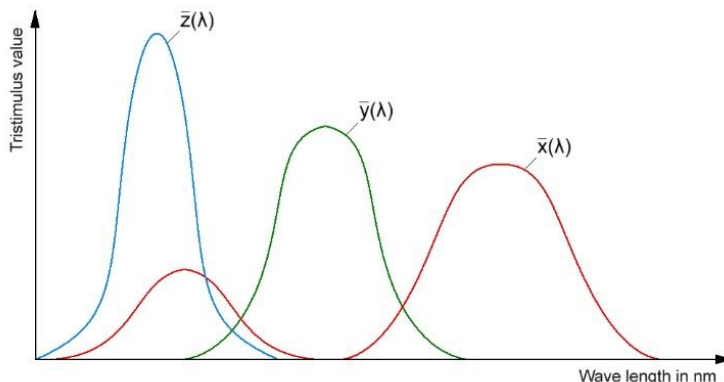
**Figura 2.** Diagrama CIE cu reprezentarea temperaturii de culoare

Reprezentarea temperaturii de culoare în diagrama CIE este prezentată în Figura 2. În acest fel, temperatura de culoare poate fi coroborată cu nuanța și cu coordonatele CIE de culoare, având în centru (6000-6500 K) lumina albă. Când temperatura unui obiect crește, spectrul de radiație termică se modifică având loc o deplasare spre roșu a spectrului. De exemplu, culoarea unui filament de bec se schimbă din roșu în portocaliu și mai apoi în alb prin creșterea intensității curentului prin filament. Temperatura absolută a unui obiect este denumită temperatura de culoare.

Pentru determinări cât mai exacte în măsurători de colorimetrie, în general prin reflexie a obiectelor cu elemente de securizare, se recomandă folosirea surselor de lumină de tip C, dar în unele cazuri, când cernelurile de securizare conțin compuși cu fier, se recomandă utilizarea concomitentă a surselor C și D<sub>65</sub> cunoscut fiind faptul că diverșii compuși cu fier gen hematită și goetită sunt sensibile la radiația uv în domeniul 300-400 nm (dau o reflexie accentuată la iluminare cu albastru și ultraviolet).

Culorile se obțin prin reflexie optică în cazul elementelor de securitate de pe documente, bancnote, etc., când acestea sunt iluminate cu radiație electromagnetică în domeniul 380-780 nm. Culorile reflectate se pot obține și prin iluminare cu surse primare de lumină din acest interval. Receptorii de lumină sunt asociați sensibilității ochiului uman care, prin intermediul

celulelor de tip con din spatele ochiului, clasifică lumina în trei categorii: roșu-verde-albastru (RGB), cu sensibilități specifice similare graficului din Figura 3:



**Figura 3.** Curbele de sensibilitate ale receptorilor de lumină asociați ochiului uman.

Se definesc două mărimi specifice:

- XYZ valori tristimulus (CIE 1931);
- xyz coordonate de cromaticitate.

Interconectarea celor două mărimi specifice, dau informații despre cele trei culori fundamentale după cum urmează:

a) roșu  $x = \frac{X}{X+Y+Z}$ ;

b) verde  $y = \frac{Y}{X+Y+Z}$ ;

c) albastru  $z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y$ .

Mărimile fiind intercorelate, în diagramele de culoare (CIE) este suficientă determinarea perechii (x, y) astfel încât z să poată fi dedus.

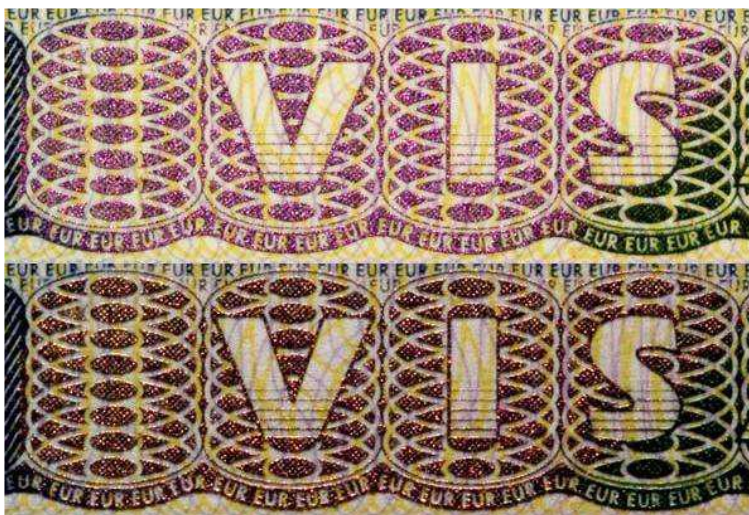
Un sistem eficient pentru colorimetrie include și sursele de iluminare, D<sub>65</sub> care este lumină caldă cu spectru similar luminii solare dar poate fi și o altă sursă de lumină pentru fluorescență anti-Stokes (de exemplu dioda laser centrată la 980 nm sau lampa flash). Se definește spațiul culorilor de tip L\*u\*v, în care L-defineste luminozitatea obiectului iluminat. O valoare mai mare a lui L înseamnă un obiect mai reflectant. În practică se determină L\*x\*y interconectate prin relațiile de mai sus. În general, se poate utiliza un colorimetru digital cu suprafața măsurată de 8 mm în diametru de care

depinde determinarea cu precizie a diferențelor de culoare. Aceste colorimetre sunt prevăzute cu o sursă de lumină de tip D<sub>65</sub> care asigură similarități cu lumina naturală, furnizează direct parametrii L\*x\*y și permit stocarea a peste 1.5 milioane de imagini.

### **Cernelurile speciale**

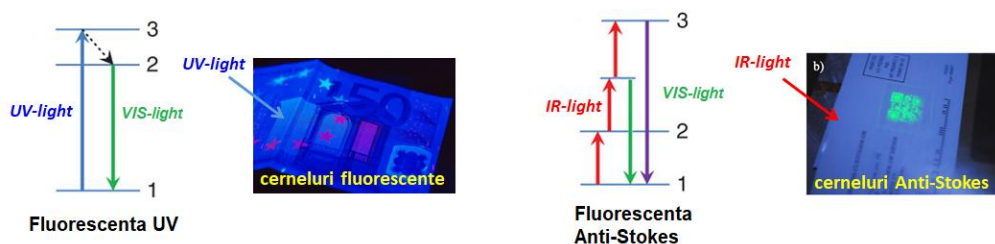
*Cernelurile optic variabile OVI* au o componentă care privity din unghiuri diferite pot să-și schimbe culorile dacă sunt iluminate corespunzător (Figura 4).

*Cerneala termocromă* este o cerneală specială care își modifică culoarea în mod reversibil la temperaturi diferite.



**Figura 4.** Exemplu de caractere imprimate cu cerneală de tip OVI.

*Cerneala fluorescentă* este vizibilă în lumină normală și devine fluorescentă la lumină UV. Termenul de „fluorescență” se referă la un proces de generare a radiației (emisie luminescentă) în timpul și după excitarea materialului. Dacă excitarea se face cu fotoni de energie relativ joasă (vizibil, ultraviolet) atunci se observă fluorescența (Figura 5) iar dacă energia acestora corespunde domeniului IR atunci luminescența observată este de tip up-conversion (sau luminescență Anti-Stokes). În plus, energia fotonilor emiși este mai mică decât cea a fotonilor absorbiți (emisie Stokes), fononii rețelei preluând diferența de energie. Emisia luminescentă și radiația termică sunt ușor de deosebit întrucât există mari diferențe între caracteristicile lor spectrale și de temperatură.



**Figura 5.** Mecanismul fluorescenței și al luminescenței Anti-Stokes și exemplu de caractere luminescente imprimate.

Cele mai multe materiale luminescente (luminofori) operează la temperaturi sub 500 K, domeniu în care radiația termică e neglijabilă în domeniu; emisie luminescente. Luminoforii „clasici” ce prezintă fenomenul de fluorescență sau fosforescență sunt încorporați în fibrele din masa hârtiei iar vizualizarea acestora se face cu ajutorul lămpilor cu radiație UV (Figura 5).

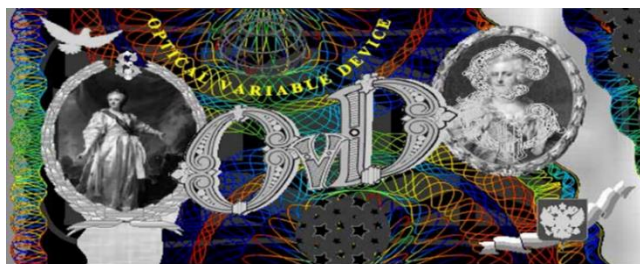
### Imagini holografice

**Holografia** este o metodă de înregistrare a unei imagini tridimensionale pe un suport în general bidimensional. Astfel, holografia este o formă avansată a tehnicii fotografice; înregistrările obținute se numesc holograme. Aceeași metodă se poate aplica și la înregistrarea, redarea și prelucrarea datelor de altă natură decât cele vizuale. Diferența de principiu între o fotografie obișnuită și o hologramă constă în faptul că fiecare punct al unei fotografii poartă informație despre intensitatea (eventual și culoarea) unui punct sau a unei mici zone din obiectul fotografiat, în timp ce în holografie informația despre fiecare punct din obiect este distribuită pe întreaga suprafață a hologramei. Undele electromagnetice reflectate de scena holografiată sunt înregistrate cu fidelitate de suportul holografic și reconstruite apoi la redarea hologramei. Un tip special de hologramă este cea „curcubeu” ce poate fi observată în lumina albă (radiație optică cu spectru larg și incoerentă). Atunci când o astfel de hologramă se iluminează cu lumină albă, fiecare „culoare” componentă a luminii incidente reconstruiește o anumite parte a imaginii la un unghi ușor diferit astfel că se observă tot obiectul însă culoarea acestuia variază. Astfel de holograme sunt larg folosite pentru securizarea cărților de credit, documente, bancnote sau produse comerciale.

Acest gen de protecție la momentul actual este foarte sofisticat și sigur, datorită informației complicate ce o poartă și a tehnologiilor moderne utilizate pentru realizare. Holografia pentru securizarea diferitelor



documente presupune o încărcătură informațională foarte înaltă și practic o protecție sigură datorită imposibilității realizării falsurilor complete. Informația este înregistrată în condiții speciale în formă de holograme iar dimensiunile fizice sunt de ordinul a  $0.2 \mu\text{m}$  și păstrată pe suport special ca o rețea de difracție, încercările de a copia hologramele nu au nicio șansă fiindcă nici chiar cele mai performante copiatoare nu pot atinge un astfel de nivel de rezoluție.



**Figura 6.** Exemplu de hologramă de tip „curcubeu”  
ce poate fi observată în lumină albă

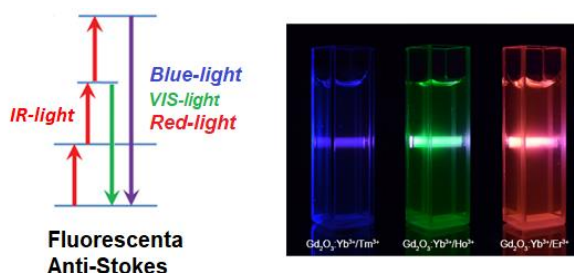
**Analiza folosind spectroscopia Raman** este un instrument sensibil și folosit în domeniul investigațiilor judiciare, în mod particular în cazul drogurilor, al explozivilor și al examinării documentelor. Este o metodă de investigare: nedestructivă din punct de vedere chimic, permițând examinarea probelor în integralitatea lor fără nicio pregătire prealabilă a acestora. Mai mult decât atât, această tehnică poate fi utilă în examinarea secvenței cronologice a liniilor de cerneală trasate pe documente.

### **Cerneluri luminescente Anti-Stokes**

Compușii (luminoforii) cu astfel de proprietăți stau la baza uneia dintre cele mai noi tehnologii legate de folosirea cernelurilor anti-Stokes (de tip „Up-Conversion”) la imprimarea elementelor de securitate. Coloranții (nanoparticulele) folosiți în aceste cerneluri sunt speciali (nu de uz comun), se bazează pe dopajul cu pământuri rare și deci greu de reproduș. Mai mult decât atât, cernelurile anti-Stokes pot fi formulate pentru a produce redarea culorilor corecte doar sub densități de putere de excitație specifice, ceea ce face chiar mai mult dificil de duplicat condițiile corecte de citire. Fenomenul pe care se bazează acești luminofori este cel de tip „up-conversion” [3] și este legat de observarea luminescenței în domeniul vizibil-roșu (de ex. în domeniul vizibil) atunci când sunt iluminați/pompați cu radiație optică în domeniul infraroșu (de exemplu în jur de  $1 \mu\text{m}$ )-Figura 5.

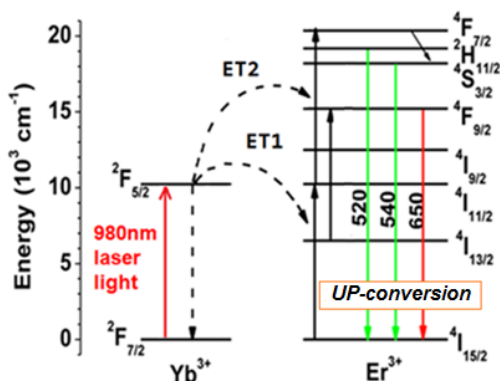
### 3. Tehnici moderne pentru securizarea documentelor oficiale: cernelurile Anti-Stokes

Cernelurile Anti-Stokes folosesc luminofori cu proprietăți de luminescență de tip Up-Conversion și stau la baza uneia dintre cele mai noi tehnologii folosite la securizarea documentelor oficiale. Fenomenul de „up-conversion” se referă la absorbția secvențială a doi sau mai mulți fotoni (cu lungime de undă mare, adică energie mică) ce conduce în final la emisia luminescență la lungimi de undă mici, deci este o emisie luminescență anti-Stokes.



**Figura 1.** Reprezentarea schematică a fenomenului de luminescență Anti-Stokes (de tip „Up-conversion”) și imagini optice observate în nanocristale dispersate în soluție de toluen.

Materialele ce prezintă UC sunt: fluoruri ( $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ) sau oxizi ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  [4, 5]), și sunt elaborate folosind metode variate precum sol-gel, hidrotermală, descompunere termică, reacție în stare solidă sau coprecipitare [6, 7]. Dopajul se face cu perechi (Yb, Er), (Yb, Ho), (Yb, Tm) unde Yb este sensibilizator (ce absoarbe radiație IR la aprox. 980nm) iar Er/Ho, Tb sunt activatori („red-green-blue”) [4, 5].

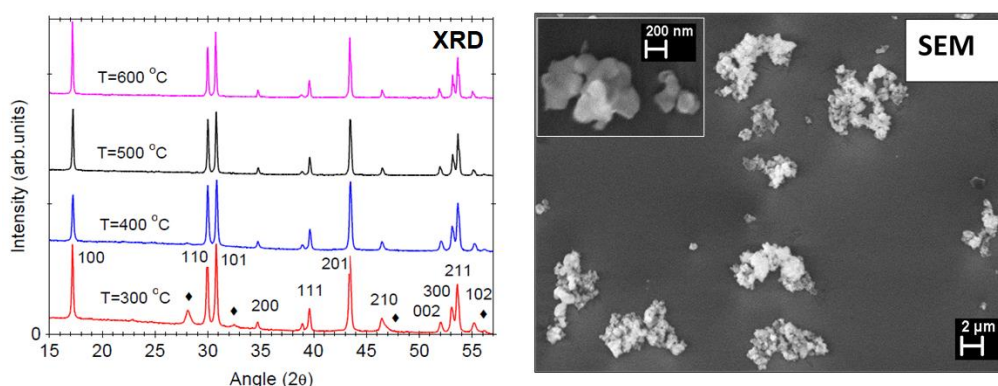


**Figura 2.** Reprezentarea schematică a nivelelor energetice ale ionilor implicați în mecanismul de luminescență anti-Stokes de tip up-conversion [3].

Pomparea cu radiație laser conduce la absorbția succesivă a doi fotoni (de către Yb) urmată de transferul energetic către ionul Er/Ho/Tm cu excitarea acestuia pe nivele superioare, urmată de luminescență Anti-Stokes [3] - Figura 2. Mecanismul responsabil pentru observarea fenomenului de luminescență anti-Stokes în sistemele dopate cu (Yb, Er) este prezentat în Figura 2. Pomparea cu radiație laser (980 nm) duce la excitarea nivelelor ( $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ) ale ionului  $Er^{3+}$  de pe care are loc luminescența „verde” prin intermediul proceselor  $Yb^{3+} - Er^{3+}$  ET<sub>1</sub> [ $^2F_{5/2}$  ( $Yb^{3+}$ ) +  $^4I_{15/2}$  ( $Er^{3+}$ )  $\rightarrow$   $^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ ) +  $^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ )] și ET<sub>2</sub> [ $^2F_{5/2}$  ( $Yb^{3+}$ ) +  $^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ )  $\rightarrow$   $^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ ) +  $^4F_{7/2}$  ( $Er^{3+}$ )]. Ulterior, tranziții multi-fononice rapide  $^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  sunt urmate de popularea nivelelor  $^4F_{9/2}$  urmată de dezexcitarea acestora cu emisia luminescentă „roșie” ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ).

### Cerneală Anti-Stokes obținută pe bază de $NaYF_4(Yb,Er)$

Pulbera nanocrystalină de  $NaYF_4(Yb, Er)$  poate fi sintetizată prin metoda sol-gel urmată de calcinare [6, 7] Mecanismul de formare al nanocrystalinelor este legat de descompunerea termică a precursorilor trifluoracetați de Na, Y urmată de cristalizarea  $NaYF_4$  cu înglobarea dopanților RE [6, 7]. Energia rezultată din reacție conduce la creșterea și aglomerarea nanoparticulelor inițiale. Analiza structurală (XRD, difracție de radiații X) și morfologică (SEM, microscopie electronică de baleiaj) susțin formarea aglomeratelor de nanocrystaline  $NaYF_4$  (fază hexagonală) cu dimensiuni de ordinul a 300-400 nm (Figura 3) [6].



**Figura 3.** Analiza structurală (difracție de radiații X, XRD) și morfologică (microscopie electronică de baleiaj, SEM) pulberii nanocrystaline de  $NaYF_4(Yb,Er)$  [6].

În Figura de XRD sunt prezentate difractogramele pulberilor calcinate la diverse temperaturi.

Proprietățile de luminescență anti-Stokes ale pulberilor pot fi verificate așa cum sunt redate în Figura 4 unde sunt prezentate imaginile acestora la iluminare naturală (de zi) și sub pompaj la 980 nm înregistrate prin filtre ce transmit în domeniul „roșu” (600-700 nm) și în domeniul „verde” (500-600 nm); aceste două zone spectrale corespund emisiilor luminescente ale ionului  $\text{Er}^{3+}$ .

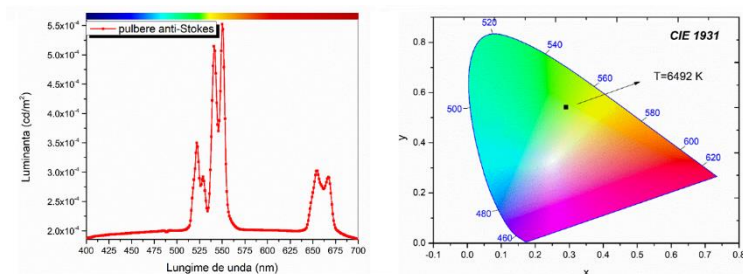
Pentru prepararea cernelii anti-Stokes s-a dispersat pulberea nanocrystalină obținută într-o soluție de toluen și poli(metacrilat de metil) după cum urmează [2]. S-a sintetizat o dispersie de 2% (masa) a probei de nanocristale în toluen, s-a adăugat poli(metacrilat de metil) și suficient metil benzoat pentru a aduce compoziția finală a soluției la un raport volumetric toluen/benzoat de metil de 90:10. Ulterior amestecul rezultat a fost agitat pentru a obține dizolvarea completă a polimerului iar soluția obținută s-a folosit ulterior la teste.



**Figura 4.** Imaginile optice ale pulberii nanocrystaline de  $\text{NaYF}_4(\text{Yb}, \text{Er})$  observate la iluminare naturală (de zi) și sub pompaj la 980nm/200mW înregistrate printr-un filtru optic ce transmite în domeniul „roșu” (600-700 nm) și în domeniul „verde” (500-600 nm).

### Măsurătorile optico-spectrale și colorimetrice

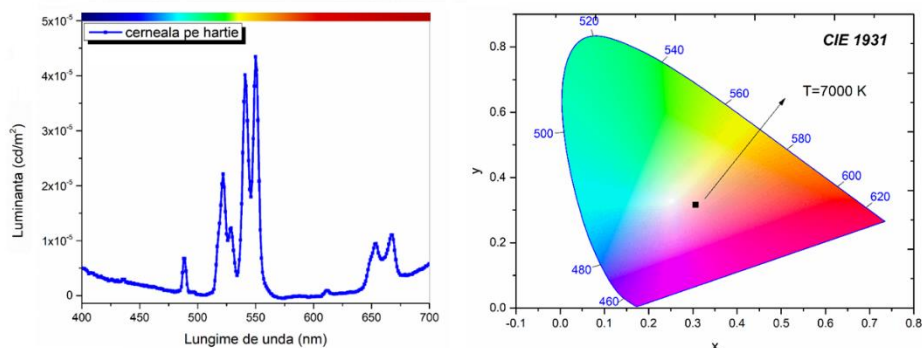
În cazul pulberilor nanocrystaline pomparea cu radiație laser (modul diodă laser centrată la 980 nm, 1W) induce o luminescență anti-Stokes în domeniul vizibil în jurul valorii de 550 nm însoțită de una mai slabă la aproximativ 665 nm (Figura 5).



**Figura 5.** Spectrul luminescenței anti-Stokes și analiza colorimetrică în cazul pulberii nanocrystaline de  $\text{NaYF}_4(\text{Yb}, \text{Er})$ .

Reprezentarea CIE a putut fi înregistrată datorită luminanței mari de aproximativ  $4.96 \text{ cd/m}^2$ , lumina nefiind filtrată deoarece domeniul spectral al spectroradiometrului CS-2000 Konica Minolta, înregistrează spectre doar în domeniul vizibil cuprins între 400 și 780 nm. Luminanța măsurată cu ajutorul spectroradiometrului a fost de  $5.5 \text{ cd/cm}^2$ . Temperatura de culoare a fost de 6492 K, în domeniul culorii verzi cu coordonatele de cromaticitate (0.28; 0.54).

Măsurători similare au fost efectuate și pe scrieri echivalente cernelurilor utilizate în scrierea documentelor și a bancnotelor securizate. Caracterele înscrise prezintă luminescență anti-Stokes la fel ca și pulbera originală dar la o putere electrică a modulului laser de 2 W (Figura 6).

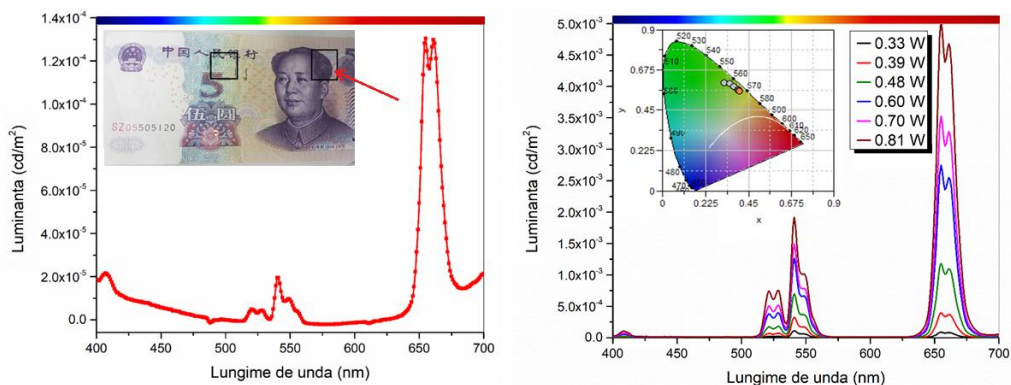


**Figura 6.** Spectrul luminescenței și analiza colorimetrică în cazul cernelii anti-Stokes pe bază de nanocristaline de  $\text{NaYF}_4:(\text{Yb}, \text{Er})$ .

Se poate observa că deși am crescut puterea electrică la 2 W, intensitatea emisiei a scăzut cu un ordin de mărime. Astfel că luminanța măsurată a fost de  $0.24 \text{ cd/cm}^2$ . În ceea ce privește temperatura de culoare, aceasta este semnificativ deplasată spre roșu, către 7000 K cu parametrii de cromaticitate (0.3; 0.33) (Figura 6). Pozițiile maximelor de luminescență sunt similare cu cele observate pe pulberi însă luminanța este influențată deoarece în calculul acesteia se consideră aria de sub aceste maxime de luminescență, care este mai mică în cazul cernelii anti-Stokes.

### **Analiza optico-spectrală și colorimetrică a elementelor de securitate de pe bancnote**

Cu ajutorul modulului diodă laser 980 nm, la o putere electrică sub 1 W, au fost identificate elementele de securitate ale unei bancnote, în filigranul de la mijlocul bancnotei și în zona portretului (Figura 7).

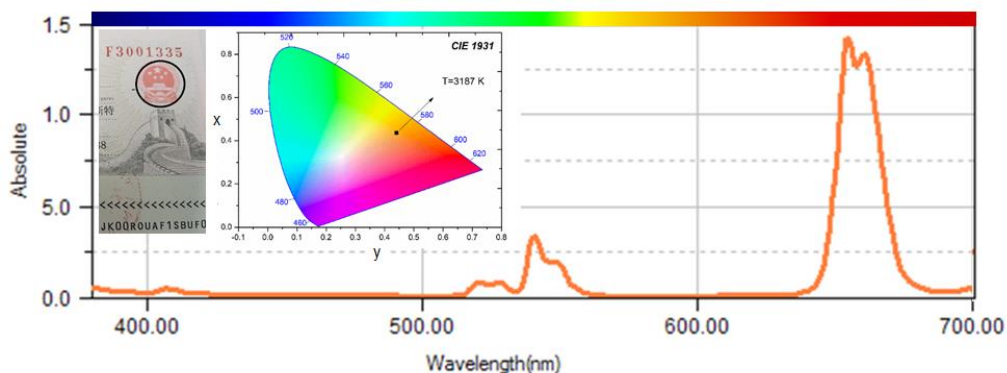


**Figura 7.** Analiza optico-spectrală și colorimetrică a elementelor de securitate de pe bancnotă

S-au folosit condițiile de pompaj de la cernelurile anti-Stokes preparate pe bază de  $\text{NaYF}_4$  (Yb, Er), anume pompaj modul laser la 980 nm la o putere de 1 W pentru a nu avea distorsiuni ale informațiilor legate de elementele de securitate. Spectrul luminescenței anti-Stokes din zona portretului este prezentat în Figura 7 și este similar cu cele înregistrate în cazul cernelurilor anti-Stokes pe bază de nanocristaline de  $\text{NaYF}_4$ :(Yb, Er). În ceea ce privește temperaturile de culoare în funcție de puterea electrică a diodei LED, cercul CIE arată o deplasare spre roșu a temperaturii, ceea ce înseamnă că contribuția fotoluminescenței de la 655 nm devine dominantă comparativ cu cea din verde fapt care se poate observa și în cazul dependenței celor două emisii anti-Stokes (Figura 7 - inset). În plus, se observă că spectrul luminescenței anti-Stokes este dependent de nivelul de excitare. Creșterea puterii electrice și implicit a puterii optice de excitare conduce la o deplasare spre roșu a luminescenței datorită saturației nivelului  $^4F_{9/2}$  ale  $\text{Er}^{3+}$ . Acest lucru nu este recomandabil din cauza existenței pericolului arderii/distrugerii dar se poate utiliza un colorimetru portabil care să permită coroborarea nivelului de excitare electrică cu nivelul de sensibilitate de detecție a acestuia.

### **Analiza optico-spectrală și colorimetrică a elementelor de securitate de pe pașapoarte**

Au fost identificate elementele de securizare ale vizelor de pe pașapoartele turistice (prezente în zona stemei-Figura 8) folosind modulul diodă laser 980nm la o putere electrică 1W.



**Figura 8.** Analiza optico-spectrală și colorimetrică a elementelor de securitate prezente pe viza pașaport.

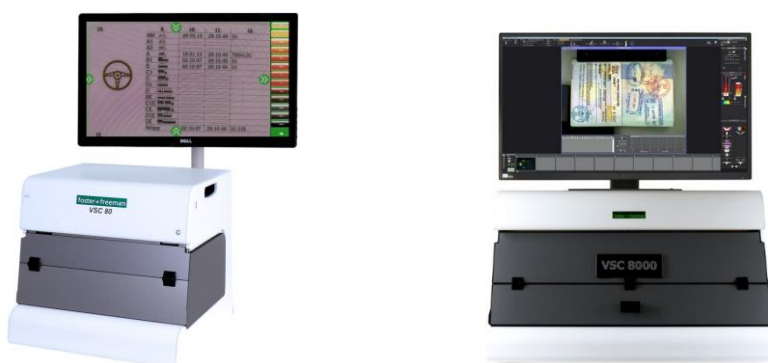
Spectrul luminescenței anti-Stokes are același profil ca și în cazul bancnotelor, cu o componentă predominantă în „roșu” și o componentă mai slabă în „verde” (Figura 8). Temperatura de culoare este de 3187 K, mult deplasată în roșu, corespunzătoare unor coordonate de cromaticitate de (0.42420, 0.39930) - Figura 8 - inset.

Analiza optico-spectrală și colorimetrică a elementelor de securizare ale bancnotelor și ale pașapoartelor a arătat că acestea sunt cel mai probabil pe bază de  $\text{NaYF}_4$  dopate cu Yb și Er în diverse rapoarte. Astfel, se observă fenomenul de luminescență anti-Stokes (de tip up-conversion) ce stă la baza identificării elementelor de securitate neobservabile cu ochiul liber. Diferențele observate între pulberile de  $\text{NaYF}_4$  (Yb, Er) obținute în laborator și cele depistate pe elementele de securitate ale vizelor, bancnotelor și pașapoartelor sunt legate cel mai probabil de raportul de dopare între yterbiu și erbiu. Creșterea puterii optice de pompaj la 980 nm nu este recomandabilă din cauza existenței pericolului arderii/distrugerii dar se poate utiliza un colorimetru portabil care să permită coroborarea nivelului de excitare electrică cu nivelul de sensibilitate de detecție a acestuia.

#### 4. Analiza pieței videocomparatoarelor spectrale

Piața echipamentelor pentru examinarea documentelor false este dominată de firme din SUA și Europa (UE, Marea Britanie și Elveția). Principalii producători și potențiali competitori pe piețele internaționale pot fi considerați cei prezentați în continuare. „**Foster & Freeman Ltd**” produce sisteme complexe pentru examinarea documentelor suspectate a fi

false. Produsele principale utilizate în scopul examinării documentelor includ: VSC 8000, VSC 80, VSC 80i și FORAM.



**Figura 9.** Echipamentele VSC 80i (stânga) și VSC 8000 (dreapta) produse de firma Foster & Freeman Ltd.

**VSC 80i** este o stație multifuncțională compactă, cu sistem de calcul integrat, monitor de 21,5” destinată verificării pașapoartelor, vizelor, cărților de identitate și altor documente. (<http://www.fosterfreeman.com/document-examination-3/655-vsc80fs.html>)

**VSC8000** este un sistem multifuncțional, de mare rezoluție, ce combină imaginile digitale și sursele de iluminare LED, cu o interfață software care poate să ofere o soluție la orice fel de documente falsificate. Acest sistem furnizează imagini de calitate într-un timp de patru ori mai scurt decât alte sisteme de același tip. Tehnicile includ examinări în regiunile spectrale vizibil și infraroșu apropiat. Sistemul este suplimentat cu un sistem complex de operații ca arhivarea imaginilor și managementul cazurilor în lucru. (<http://www.fosterfreeman.com/product/qde-products/711-vsc8000-hs.html>)



**Figura 10.** Echipamentul FORAM 685-3 produs de firma Foster & Freeman Ltd.



**FORAM 685-3** este un spectrometru Raman care oferă o metodă excelentă și o tehnică rapidă de detectare a documentelor falsificate și contrafăcute, datorită indicelui de reflexie și fluorescenței. Are posibilitatea caracterizării unui document de mărime A4, datorită nivelului larg de translație XY cu ajustare spațială fină ce permite operatorului să alinieze o probă laser cât și probe de diametru 1 micron. Proba selectată este asistată de un microscop video cu un turnuleț rotativ care poate furniza o imagine mărită de 500x. Pentru a proteja documentele de o eventuală deteriorare de către fasciculele laser, „Foram685-3” este prevăzut cu o sondă laser de mică putere (4,5 mW) și control al intensității, care permite operarea acesteia până la 10% din capacitatea maximă. Operarea la o intensitate redusă a fascicolului de laser este compensată de integrarea semnalului pentru asigurarea spectrului măsurabil Raman. O gamă de obiective asigură o mărire a imaginii de pe ecran de x450. (<http://www.fosterfreeman.com/index.php/component/content/article/42-what-s-new/545-what-s-new-foram3>)



**Figura 11.** Echipamentele NIRVIS (stânga) și DOCUBOX HD (dreapta) produse de firma Projectina.

**Docucenter NIRVIS produs al firmei Projectina, este un sistem multifuncțional modular, cu o cameră de înaltă rezoluție 12.5MP, cu optică de mare calitate x310, complet controlat prin soft, permițând investigații în UV-A,B,C, VIS și IR. Permite vizualizarea „cernelurilor anti-Stokes” într-o gamă largă de benzi de la 740-1100 nm.** (<https://www.ultra-forensictechnology.com/en/our-products/document-examination>)

**DocuBoxHD produs al firmei Projectina, oferă posibilitatea de investigare utilizând un design compact. DOCUBOX HD încorporează 14 surse de lumini, optică motorizată x20 ce produce o mărire de x72 pe monitorul de 24” și cameră color sensibilă în gama 350-1000nm cu autofocus.** <https://www.ultra-forensictechnology.com/en/our-products/document-examination/docubox-hd>



**Figura 12.** Echipamentul Regula 4305DMH produs de firma Regula.

Echipamentul **Regula 4305DMH** al firmei Regula, oferă posibilitatea verificării și autentificării CI, pașapoarte, cărți ID, documente de călătorie, permise de conducere, certificate de înmatriculare, bancnote, etc. Încorporează o cameră color de 4 Mp, permite o mărire optică de x20, conține 2 iluminări albe oblice, 23 iluminări oblice pentru examinarea de holograme, iluminare coaxială și UV la diferite lungimi de undă.

([https://regulaforensics.com/en/products/advanced\\_verification/4305/](https://regulaforensics.com/en/products/advanced_verification/4305/))

### **Videocomparatorul VDF 500 produs de Optoelectronica 2001 SA**

Camera CCD HD 3.3Mpixeli, duală, color și alb/negru, cu sensibilitate spectrală 250÷1100nm, cu control automat și manual al zoom-ului, irisului și al focalizării. Sensibilitatea minimă a camerei este în mod normal de 1.5 lux cu posibilitatea soft de a comanda timpul de expunere astfel încât sensibilitatea poate ajunge la 0.08 lux în 1/3 s. Sursele de iluminare reglabile compensează pragul de sensibilitate al camerei. Control total asupra camerei: apertură, timp de integrare, amplificare semnal, E-Flip, imagine în oglindă, Negative/Positive, ICR, etc. Zoomul optic continuu motorizat X30, produce o mărire X45 ± 5% pe monitorul LCD de 24", necesar vizualizării microtextului aflat pe documente. <https://optoel.ro/index.php/products/VDF300HD>



**Figura 13.** Echipamentul VDF 500 produs de Optoelectronica 2001 SA

### Echipament pentru detectarea însemnelor de securizare documente, tip „up-conversion” (Model Utilitate RO 2019 00026)

Invenția se referă la un dispozitiv pentru detectarea însemnelor de securizare documente, tip „up-conversion” ce are la bază o sursă inelară în domeniul IR compusă dintr-un set de LED-uri (tip OSRAM SFH 4544 Emițător IR; 5 mm; 950 nm; neagră; 550 mW; 10°; THT; 100 mA; 1,6÷1,9V <https://www.tme.eu/ro/details/sfh4544/diode-led-ir/osram/sfh-4544/>), așezată într-o geometrie inelară (N=24 LED-uri) (Figura 14).

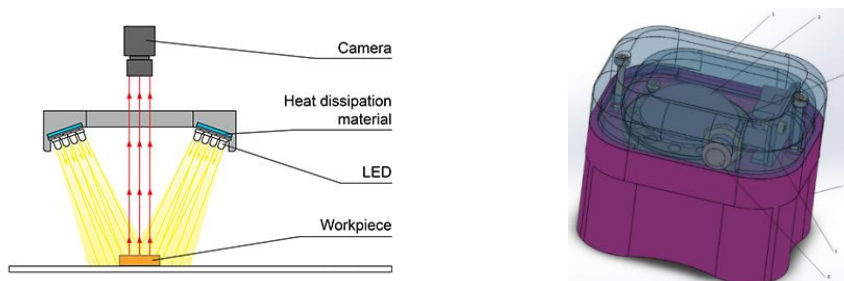


Figura 14. Schema de principiu și a dispozitivului experimental

Conform invenției, dispozitivul este compus din: subansamblu carcasă format din carcasa superioară (1) și carcasa inferioară (4), subansamblu video (2), subansamblu iluminare (3) și subansamblu comandă electronică (5). Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui dispozitiv pentru detectarea însemnelor de securizare documente, tip „up-conversion” folosind o sursă de iluminare tip inel cu leduri. Alegerea modului de alimentare pulsant asigură creșterea de 4 ori a iluminării ledurilor, obținându-se depășirea pragului de detecție a însemnelor de tip „up-conversion” care este de aproximativ 300mW/cm<sup>2</sup>.

Dispozitivul pentru detectarea însemnelor de securizare documente, tip „up-conversion”, conform Fig. 14, are în componere următoarele subansamble:

Subansamblu carcasă format din carcasa superioară (1) și carcasa inferioară (4) este o incintă etanșă ce nu permite ca lumina exterioară să perturbe vizualizarea însemnelor de securizare documente, tip „up-conversion”.

Subansamblu video (2) este format dintr-o cameră CCD web care are în fața obiectivului un filtru de tip „trece bandă” ce asigură preluarea imaginilor (însemnelor de securizare documente, tip „up-conversion”) folosind o sursă de iluminare tip inel cu leduri, alimentate pulsant.

Subansamblu iluminare (3) este de tip inelar, format din 24 surse Led cu lungimea de undă 950 nm, având iradianța totală în regim continuu de 312mW/cm<sup>2</sup>. Aceste Leduri sunt așezate pe un inel, la o distanță optimă față de suprafața de examinare și sunt orientate astfel încât să ilumineze uniform o suprafață de aproximativ 1cm<sup>2</sup>.

Subansamblu comandă electronică (5) pentru alimentarea led-urilor IR grupate în 4 ramuri a câte 6 diode și prin apăsarea butonului (6) aflat pe carcasa superioară ce asigură un regim de polarizare care duce la creșterea de 4 ori a iradianței totale a celor 24 de leduri, adică 1248mW/cm<sup>2</sup>. Alimentarea se realizează de la o sursă externă, tensiune necesară funcționării camerei web și a plăcii electronice. [https://osim.ro/wp-content/uploads/Publicatii-OSIM/BOPI-Inventii/2020/bopi\\_inv\\_09\\_2020.pdf](https://osim.ro/wp-content/uploads/Publicatii-OSIM/BOPI-Inventii/2020/bopi_inv_09_2020.pdf).

## 5. Concluzii

În INCDFM există expertiza necesară pentru:

i) producerea și caracterizarea fizică a luminoforilor nanocristalini folosind

- sinteza controlată (sol-gel, coprecipitare, etc);
- caracterizarea structurală/morfologică: XRD, SEM, OM;
- caracterizarea optică / luminescentă UV și Anti-Stokes.

ii) producerea cernelurilor fluorescente UV și Anti-Stokes și caracterizarea colorimetrică a înscrisurilor

iii) dezvoltarea de module optice miniaturizate pentru aplicații legate de vizualizarea înscrisurilor pe bază de cerneluri fluorescente UV și Anti-Stokes.

## Bibliografie:

- [1] Meruga M. et al., Nanotechnology 23, 395201 (2012).
- [2] Blumenthal T. et al, Nanotechnology 23, 185305 (2012).
- [3] Auzel F., Chem. Rev. 104, 139–174 (2004).
- [4] Haase, M., Schäfer, H., Angewandte Chemie 50, 5808-5829 (2011).
- [5] Chen, J., Zhao J.X., Sensors 12, 2414 (2012).
- [6] Bartha, C., Secu C.E., Matei, E., Secu, M., CrystEngComm 19, 4992 (2017).
- [7] Bartha, C., Secu, C.E., Secu, M., Ceramics International 42, 18732 (2016).

## II. DETECTORI PENTRU ENERGIMETRE LASER ȘI ELECTRONICĂ AFERENTĂ PROCESĂRII SEMNALULUI

---

L. Amarande<sup>1</sup>, V. Stancu<sup>1</sup>, M. Botea<sup>1</sup>, L. Leonat<sup>1</sup>,  
G. Dobrescu<sup>1</sup>, M. Udrea<sup>2</sup>, N. Becherescu<sup>2</sup>, L. Pintilie<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica  
Materialelor, Atomiștilor 405A, 077125 Măgurele, Ilfov România

<sup>2</sup>Apel Laser România, București, România

Laserele sunt generatoare de radiații monocromatice, unidirecționale și coerente având utilizări în domenii foarte diferite. Piața laserelor a crescut foarte mult în ultimul timp, susținută de aplicații diverse, de la medicină până la aplicații industriale. Această evoluție este datorată diversității extraordinare a dispozitivelor laser: domeniu spectral de emisie foarte larg (din UV în infraroșu), regimuri diferite de funcționare (regim continuu sau în impulsuri), puteri de la câțiva mW la zeci de kW în regim continuu, precum și caracteristici specifice unor anumite aplicații.

Un laser este compus în principal din trei părți: a) mediu activ, b) sursa de excitare și c) cavitatea rezonantă. Funcționarea laserelor în condiții normale necesită și verificarea periodică a energiei sau puterii, pentru a se vedea dacă laserul mai este în parametrii sau dacă necesită reparații sau recalibrare. Verificarea energiei sau a puterii unui fascicul laser se face cu echipamente speciale, care includ (a) partea de detecție și (b) partea de preluare și procesare a semnalului până la convertirea acestuia în valori de energie sau de putere după o curbă de calibrare înregistrată în memoria echipamentului. Partea de detecție este esențială prin convertirea energiei sau a puterii fascicolului laser în semnal electric.

O modalitate de detecție are la bază efectul piroelectric. Materialele feroelectrice (titanatul de bariu și stronțiu BST sau titanat zirconatul de plumb PZT) prezintă proprietăți piroelectrice prin generarea unui puls de

curent sau tensiune atunci când variază temperatura elementului de detecție activ (de exemplu, un capacitor din material feroelectric cu polarizare orientată perpendicular pe suprafețele acoperite cu electrozi metalici).

Variația polarizării spontane cu temperatură în materialele feroelectrice este un fenomen ce descrie efectul piroelectric și este tipic detecției radiației electromagnetice, mai ales în domeniul infraroșu al spectrului (IR).

Astfel, efectul piroelectric presupune apariția sarcinii electrice într-un material, odată cu variația temperaturii acestuia, în condițiile inexistenței unui câmp electric extern. La o valoare constantă a temperaturii, materialul piroelectric nu este încărcat cu sarcină electrică la suprafață, chiar dacă are polarizare nenulă. Efectul piroelectric măsoară *variația polarizării* cu temperatura, ci nu valoarea acesteia. Odată ce temperatura se stabilizează, nu mai există semnal piroelectric.

Variația sarcinii electrice va genera un curent în circuitul exterior, numit curent piroelectric;  $p$  este coeficientul piroelectric definit ca variația polarizării spontane cu temperatura și descrie efectul piroelectric din punct de vedere cantitativ.

$$i_p = \frac{dq}{dt} = A \frac{dP_s}{dt} = Ap \frac{dT}{dt}$$

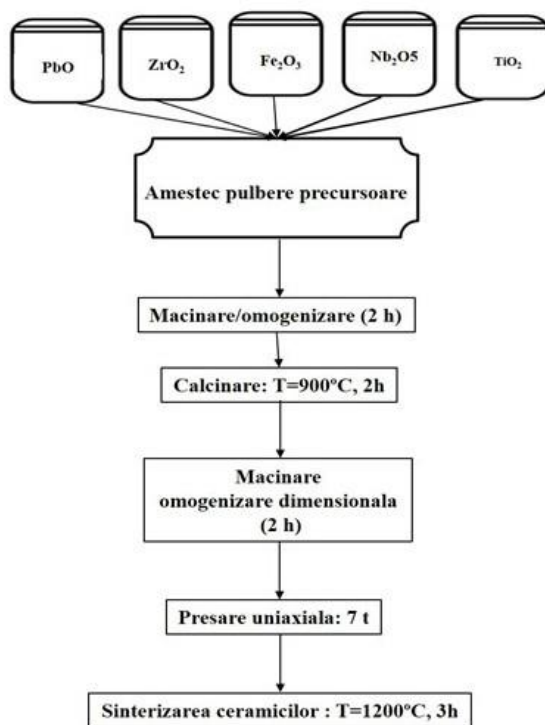
$$p = \frac{dP_s}{dT}$$

Optimizarea condițiilor de obținere a ceramicilor masive, caracterizarea morfo-structurală și electrică, influența tipului de electrod, în vederea obținerii de senzori piroelectrici pentru lasere cu rată mare de repetiție sunt de mare interes [1, 2, 3, 4].

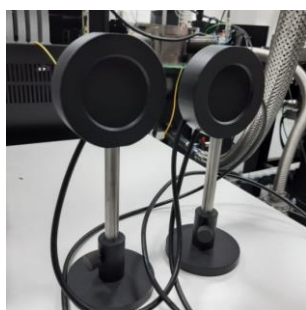
Datorită valorii mari a semnalului piroelectric, titanat zirconatul de plumb dopat este cel mai utilizat feroelectric în domeniul măsurării energiei sau puterii fasciculelor laser, comparativ cu BST [2]. Deși ambii compuși feroelectrici cu structură perovskitică prezintă transformare de fază (din fază cubică în fază tetragonală), BST mai prezintă două tranziții polimorfe între fazele feroelectrice [5]. PZT prezintă o valoare a polarizării remanente mult mai mare decât a BST-ului [6], iar BST are o constantă dielectrică mai mare decât a PZT-ului [7].

Procedura tehnologică de sinterizare la temperatură înaltă a pulberilor de feroelectrici este capabilă să asigure obținerea unor ceramici compacte, cu densitate ridicată, proprietate necesară utilizării lor pentru energimetre. Toți feroelectricii au fost obținuți ca și ceramică din

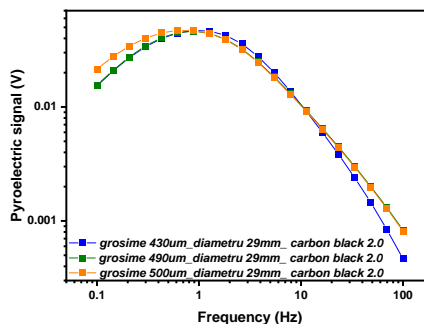
$\text{PbZr}_{0.68}\text{Fe}_{0.14}\text{Nb}_{0.14}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$  (PZFNT), dată ca și exemplu, prin metoda sintezei în fază solidă, iar schema de obținere este prezentată în Figura 1. Discurile de ceramică feroelectrică constituie partea de detecție din energimetrele laser (Figura 2a).



**Figura 1.** Schema de obținere a compusului  $\text{PbZr}_{0.68}\text{Fe}_{0.14}\text{Nb}_{0.14}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$  sub formă de ceramică masivă



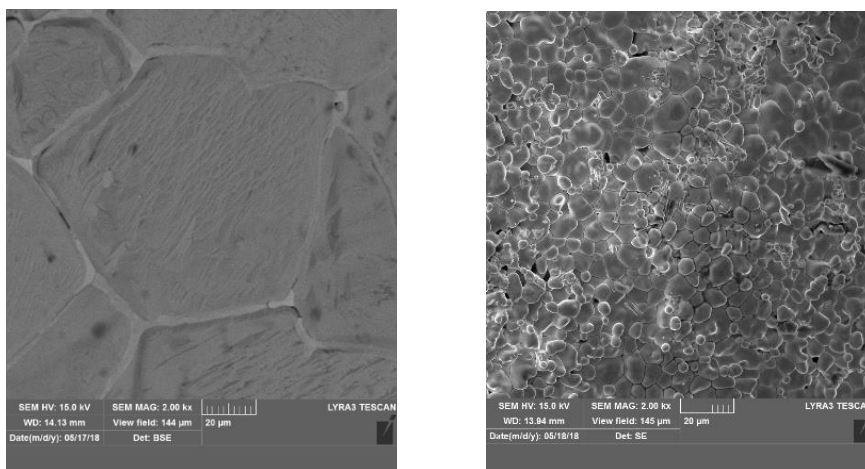
(a)



(b)

**Figura 2.** (a) Montaj de măsură și (b) graficul semnal piezoelectric vs frecvența pentru traductorii pe bază de PZFNT

Alegerea discurilor ceramice ce vor fi folosite în partea de detecție a traductorilor se face în urma studiului de morfologie, realizat cu ajutorul măsurătorilor de microscopie electronică de baleiaj (SEM), folosind un microscop de tip TESCAN Lyra 3XMU. În cazul BST (Figura 3a) structura este compactă, bine sudată, dar prezintă și mici pori la granițele dintre grăunți. În cazul PZFNT (Figura 3b) s-a observat o structură cu grăunți cu forme bine definite, sudați, cu mici defecte sub formă de pori.

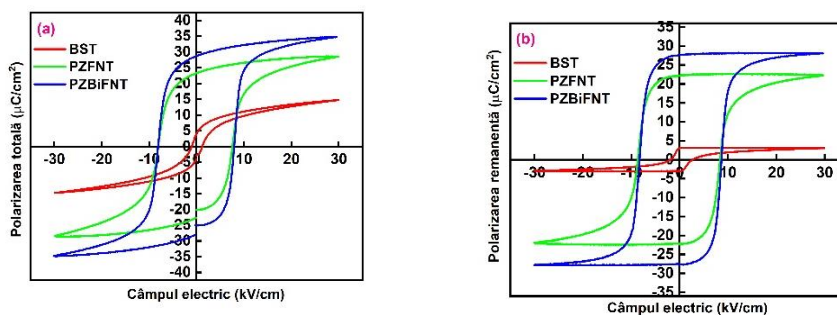


**Figura 3.** Imagini SEM obținute în secțiuni pe ceramici de tip BST (stânga) și PZFNT(dreapta)

Urmează caracterizarea proprietăților electrice (feroelectrice, dielectrice, piezoelectrice și piroelectrice). Pentru a face o comparație între cele trei materiale: BST, PZNFT și PZBiFNT, aceste proprietăți vor fi prezentate în paralel, o parte dintre ele fiind deja descrise în lucrarea grupului din INCDFM „Comparison between dielectric and pyroelectric properties of PZFNT and BST type ceramics” [8].

Caracterizarea feroelectrică a fost făcută măsurând polarizarea  $P$  în funcție de câmpul electric aplicat  $E$ . Polarizarea totală, care cuprinde atât componenta remanentă, cât și pe cea neremanentă, este reprezentată în Figura 4(a), pentru cele trei materiale amintite. Polarizarea remanentă, calculată pentru fiecare valoare a câmpului aplicat, este dată de dipolii electrice inversați care își păstrează orientarea și după înlăturarea câmpului. Curba de histerezis rezultată este ilustrată în Figura 4(b), pentru cele trei materiale. Polarizarea neremanentă reflectă contribuția dielectricului cu pierderi, dar și a dipolilor inversați de câmp, care revin la orientarea inițială, după înlăturarea câmpului.

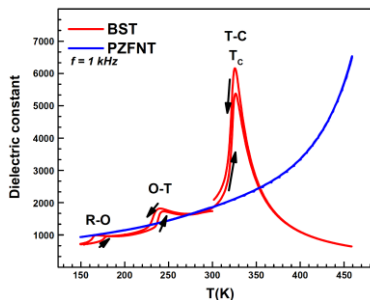




**Figura 4.** (a): Polarizarea totală și (b) polarizarea remanentă în funcție de câmpul electric pentru BST, PZFNT și PZBiFNT

Se poate remarca aspectul complet diferit al curbelor de histerezis ale materialului BST față de cele ale materialelor PZT. Acestea sunt foarte înguste, tipice pentru relaxorii ceramici [9, 10], cu valori foarte mici ale polarizării remanente de  $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  și ale câmpului coercitiv de  $2.7 \text{ kV}/\text{cm}$  și cu polarizarea maximă de până la  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Spre deosebire de BST, materialele PZFNT și PZBiFNT au curbe de histerezis largi, cu aspect dreptunghiular, cu valori mult mai mari ale polarizărilor maxime ( $29$ , respectiv  $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) și remanente ( $22$ , respectiv  $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), dar și ale câmpului coercitiv ( $\sim 9 \text{ kV}/\text{cm}$ ). Pentru ca un material feroelectric să aibă un răspuns piroelectric cât mai bun, acesta trebuie să aibă un nivel de polare cât mai ridicat, adică de orientare a dipolilor electrici pe o anumită direcție (a câmpului electric de polare), acesta fiind direct corelat cu valoarea polarizării remanente. De aceea, ceramica BST, având polarizarea remanentă foarte mică, nu este recomandată pentru realizarea unui detector piroelectric pentru energimetre laser. În schimb cele două materiale PZT sunt potrivite acestui scop. Dependența constantei dielectrice de temperatură, pe domeniul  $150\text{-}450 \text{ K}$ , este ilustrată în Figura 5, pentru BST și PZFNT. Constanta dielectrică a fost determinată din măsurători de capacitate la  $1 \text{ kHz}$ , în vid.

Se observă că în cazul PZFNT, constanta dielectrică are o dependență crescătoare de temperatură, dar nu atinge punctul Curie de tranziție la faza paraelectrică. În schimb, constanta dielectrică a BST prezintă trei maxime corespunzătoare unor tranziții structurale între fazele feroelectrice cu simetrie romboedrică (R), ortorombică (O) și tetragonală (T), dar și între faza tetragonală și cea cubică paraelectrică. Valorile acestor temperaturi de tranziție precum și ale constantei dielectrice corespunzătoare acestora, sunt prezentate în Tabelul 1.

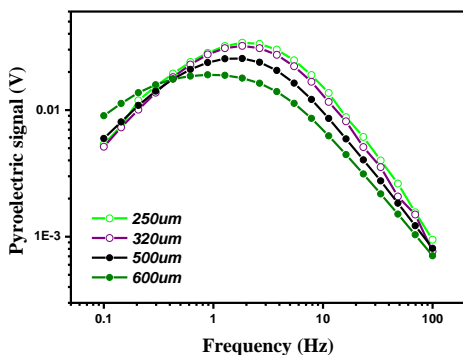


**Figura 5.** Dependența de temperatură a constantei dielectrice pentru BST și PZFNT

**Tabelul 1.** Temperaturile de tranziție și valorile corespunzătoare ale constantei dielectrice pentru BST.

	R-O		O-T		T-C	
	încălzire	răcire	încălzire	răcire	încălzire	răcire
<b>Temperatura de tranziție (K)</b>	179	165	242	237	326.3	325.6
<b>Constanta dielectrică</b>	956	986	1728	1816	5380	6160

Semnalul piroelectric al feroelectricului folosit în montajul traductorilor este influențat de grosimea plachetei de ceramică. Astfel, dacă pe un dispozitiv piroelectric cade un flux de energie, viteza de variație a temperaturii în dispozitivul piroelectric depinde de grosimea elementului piroelectric [11]. În lucrarea „*Thickness Influence On The Pyroelectric Signal Of Dopped PZT Ceramic Pellets*” V. Stancu, M. Botea, L. Amarande, L. Pintilie [12], autorii au demonstrat relația care există între grosimea elementul piroelectric (discul feroelectric) și mărimea semnalului piroelectric pe discuri de titanat de zirconiu și plumb dopat cu bismut, fier și niobiu (PBiZNFT).

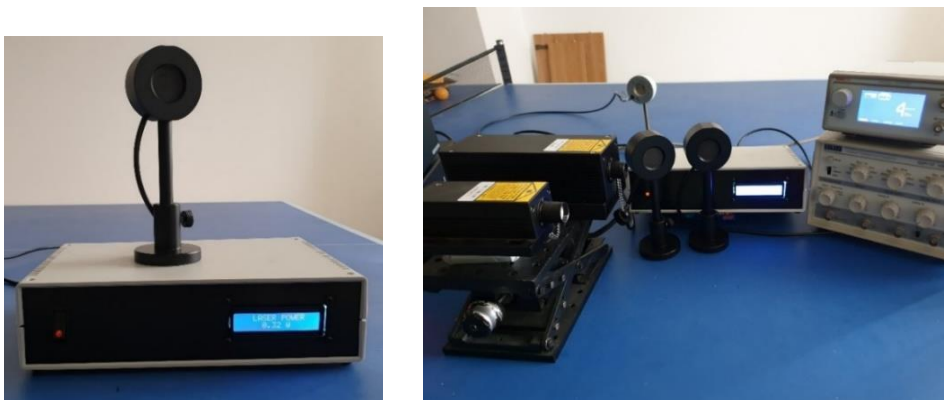


**Figura 6.** Dependența semnalului piroelectric cu frecvența pentru discurile de PBiZNFNT cu grosimi diferite

Comportamentul discurilor feroelectrice de PBiZFNT (Figura 6) prezintă trei paliere: (a) partea crescătoare la frecvențe joase unde variația temperaturii este limitată de pierderile de căldură la electrodul suport, (b) o parte tip platou, atunci când adâncimea de penetrare a frontului de căldură este aproximativ aceeași cu grosimea elementului piroelectric, (c) partea descrescătoare, la frecvențe înalte, unde frontul de căldură pătrunde pe o distanță mai mică decât grosimea discului ceramic.

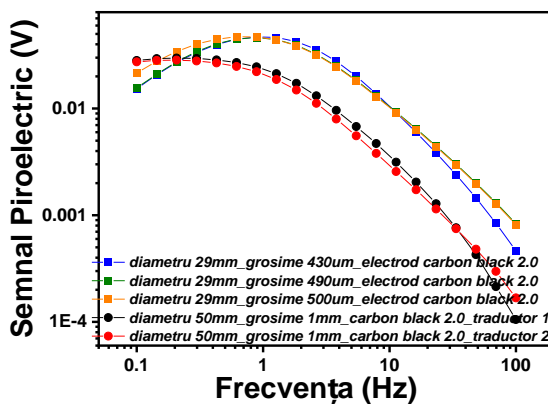
Se poate astfel observa că semnalul piroelectric are aceeași valoare la frecvențe joase și scade pentru grosimi mai mari, atunci când frecvența crește peste 1Hz. Explicația este strâns legată de cantitatea de energie incidentă, aceeași în acest caz, utilizată pentru încălzirea probelor cu diferite grosimi. Acest lucru conduce la variații mai mici de temperatură pe măsură ce grosimea crește. Răspunsul piroelectric devine similar la frecvențe înalte, indiferent de grosime, datorită încălzirii neuniforme. Astfel, stratul încălzit la suprafață va avea aceeași grosime deși grosimile totale ale elementelor piroelectrice sunt diferite [13]. În concluzie, grosimea are impact asupra mărimii semnalului piroelectric doar la frecvențele din apropierea maximului (platoului), domeniul frecvențelor deplasându-se spre valori mai mari pe măsură ce grosimea scade.

Aplicația tehnologică a traducătorilor pe bază de PBiZNFNT a fost realizată de firma Apel Laser (Figura 7), aparatul are denumirea comercială de Laser Tester LT-01. Este modelul experimental al unui aparat dedicat măsurării de energie/putere pentru fascicule laser. Senzorul piroelectric va fi așezat în fața fascicolului laser (Nd:YAG, excimeri), va putea capta energii de ordinul 1-50mJ, la frecvențe de ordinul 10-50ns, cu frecvența de repetiție de max. 150 Hz, diametrul fasciculului laser 6mm și va avea diametru de maxim 50mm și grosimea 200-500 microni. Semnalul dat de senzorul piroelectric va fi preluat de un amplificator diferențial cu câștig variabil de 1-1000, zgomot foarte mic și alimentare la tensiune mică ( $\pm 5V$ ). Amplificatorul va fi așezat în carcasa câmpului de măsură cât mai aproape de senzorul piroelectric. Sistemul de monitorizare și control al temperaturii va fi de tip termometru/termostat. Senzorul de temperatură va fi poziționat în interiorul radiatorului senzorului piroelectric, iar termostatul va acționa asupra ventilatorului sistemului de răcire. Sistemul de poziționare este de tip „banc optic” pe care sunt așezați suportii ce se pot deplasa cu precizie pe axele X și Z. Pe acești călăreți sunt fixate ansamblul holder piroelectric și sistemul de răcire.



**Figura 7.** Aparat Laser Tester LT-01 realizat în cadrul firmei Apel Laser

Caracterizarea detectorilor a fost făcută în laboratoarele INCDFM (Figura 8), înainte de a fi livrate firmei Apel Laser. Aceștia au prezentat o valoare maximă a semnalului piroelectric de  $\approx 30$  mV până la  $\approx 600$  mHz (variații nesemnificative cu frecvența în acest interval), dar la frecvențe mai mari, a scăzut în mod tipic detectorilor piroelectrici. Suprafața expusă radiației infraroșu (IR) a avut diametrul de 5 cm iar semnalul piroelectric a fost înregistrat în condițiile următoare: distanța<sub>sursă-probă</sub> = 10 cm, Puterea = 80 mW; lungimea de undă,  $\lambda = 808$  nm și temperatura ambientală de 23°C.



**Figura 8.** Dependența semnalului piroelectric de frecvență pentru traductorii piroelectrici cu diametrul de 50 mm și grosime de  $\approx 1$  mm

În cele ce urmează prezentăm pe scurt modul în care s-a dovedit proprietatea detectorilor produși de către INCDFM de a fi folosiți pentru detecția fasciculelor laser pe diferite lungimi de undă (au fost efectuate măsurători la 248 nm, 450 nm, 808 nm) atât în regim continuu cât și în regim

de impulsuri. Studiul și realizarea practică au fost realizate în cadrul contractului de cercetare UEFISCDI 2583/29.11.2017

Modul de abordare este din punctul de vedere al utilizatorului unui dispozitiv de măsură a energiei/puterii laser, utilizator pe care îl interesează caracteristicile tehnice ale aparatului respectiv, diametrul zonei active, sensibilitatea, pragul de distrugere, dimensiuni, ușurința citirii indicațiilor, etc.

Diametrul zonei active a primilor detectori folosiți a fost de 28 mm. Semnalul de la ieșirea detectorului se cuplează cu ajutorul unui cablu coaxial și al unui BNC direct pe instrumentul de măsură LTM-01.

Instrumentul de măsură LTM-01 are în componere un amplificator de semnal și un bloc de prelucrare a semnalului. Semnalul de intrare în LTM-01 este obținut prin intermediul detectorului LTDE pentru energie laser și, respectiv, LTDP pentru putere laser. Aparatul măsoară valoarea semnalului de intrare cu o frecvență de repetiție care se poate regla în funcție de modul de funcționare al laserului care este testat. Semnalul obținut este o măsură a energiei incidente pe detector. Ca urmare, aparatul LT-01 poate fi folosit atât pentru măsurarea energiei unor impulsuri laser, cât și pentru măsurarea puterii unor lasere cu emisie în regim continuu. Întrucât detectorii piroelectrici nu măsoară decât variații de temperatură și nu temperatura propriu-zisă, în cazul măsurării laserelor în regim continuu s-a folosit un sistem intern de choppare a fasciculului laser transformându-se semnalul continuu într-un tren de impulsuri.

Regimul de funcționare pentru lasere în impuls: aparatul va afișa valoarea maximă a energiei și o va afișa până la apariția următorului impuls a cărui energie o va afișa corespunzător.

Regimul de funcționare pentru laserele în regim continuu: aparatul va afișa valoarea maximă măsurată la anumite intervale de timp oferind de fapt o valoare a puterii instantanee emise de către laser. Variațiile de temperatură se obțin prin folosirea unui chopper optomecanic intern.

Modul de determinare a energiei prin urmărirea creșterii de semnal până la valoarea maximă este original și a fost propus spre brevetare.

LTM-01 este dotat cu intrări diferite pentru măsurarea energiei și, respectiv, măsurarea puterii fasciculelor laser care se testează. În acest mod LT-01 poate efectua atât măsurări de energie, cât și măsurări de putere laser. Sondele respective sunt de tip LTDE pentru energie laser și LTDP pentru putere laser. Chiar dacă detectorii propriu-ziși sunt identici, se folosesc intrări separate fizic pentru ușurarea recunoașterii tipului sondelor

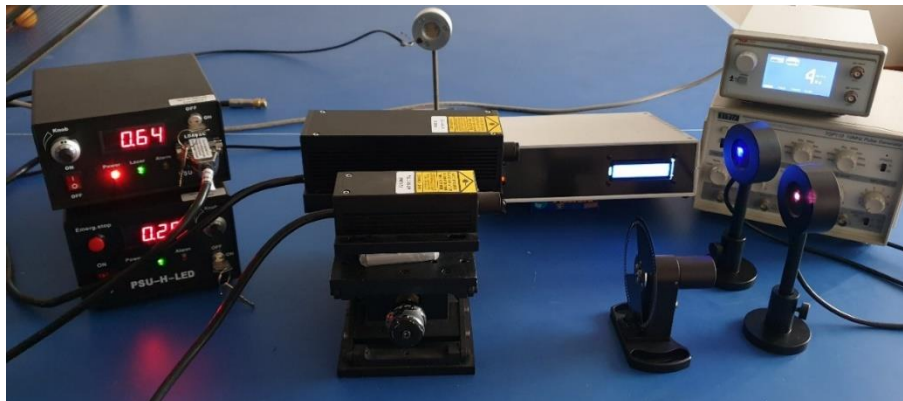
(energie sau putere) de către softul aparatului și afișarea corespunzătoare a mărimii respective.

În cadrul acestui studiu s-au folosit trei detectori denumiți aici det4, det5 și det6. Detectorul det4 este de tip BST cu o grosime a stratului de 0.3 mm. Acest detector a fost folosit în studii preliminare și este folosit acum pentru compararea cu detectorii det5 și det6.

Laserele folosite sunt de diferite tipuri atât în regim continuu cât și în impulsuri. Am ales trei lungimi de undă diferite respective în ultraviolet (248 nm), albastru (450 nm) și infraroșu (808 nm) pentru a urmări modul de comportare al detectorilor pe un domeniu spectral mai larg.

Generatoarele laser folosite au fost:

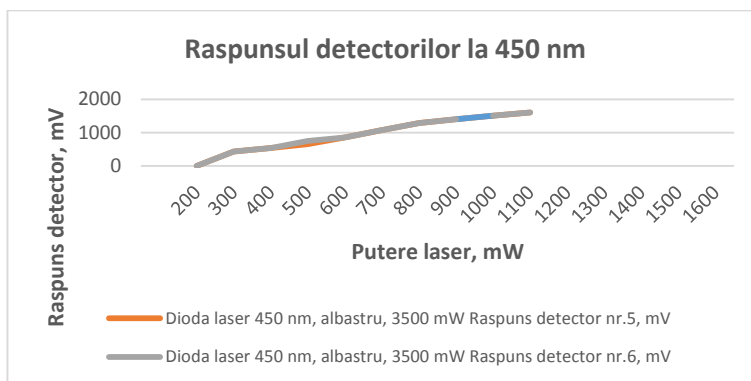
- Dioda laser în regim continuu, în infraroșu, lungime de undă de 808 nm, putere maximă 2.5 W.
- Dioda laser în regim continuu, în albastru, lungime de undă 450 nm, putere maximă 3.5 W
- Laser cu excimeri KrF în impulsuri, lungime de undă 248 nm, cu o durată a impulsurilor de cca 30 ns, 0.7 J/impuls, rată de repetiție a impulsurilor până la 5 Hz.



**Figura 9.** Montajul folosit în cadrul măsurătorilor cu diode laser cu emisie în regim continuu

### **Emitător: dioda laser în albastru la 450 nm cu emisie în regim continuu**

În cazul iradierii cu diode la 450 nm (Figura 9) rezultatele arată un răspuns linear între 300 mW și 1100 mW. Mărind puterea diodei laser peste 1100 mW, respectiv fluența peste 4.4 W/cm<sup>2</sup>, se atinge pragul de distrugere (Figura 10).

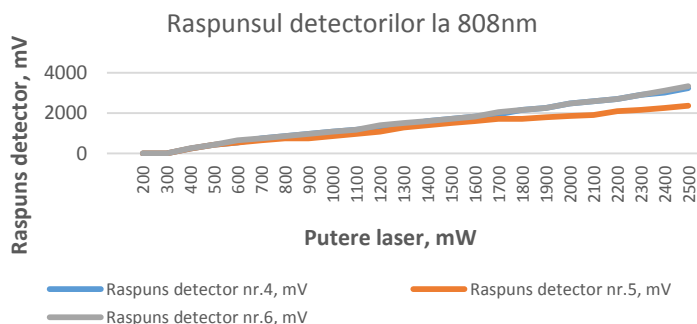


**Figura 10.** Răspunsul detectorilor la iradierea cu o diodă laser în albastru la 450 nm.

### Emitător: dioda laser în infraroșu la 808 nm cu emisie în regim continuu

Figura 11 evidențiază că toți detectorii au răspunsuri cvasiliniare la iradierea cu diode laser la 808 nm până la puterea maximă pe care o poate emite această diodă (2500 mW).

Reamintim, în figura 9 se observă diodele laser la 450 nm și 808 nm cu sursele lor de alimentare și doi detectori. Au mai fost folosiți un chopper cu sursa lui de comandă și un generator de impulsuri. Generatorul de impulsuri a fost folosit pentru triggerarea diodelor laser la diferite frecvențe de repetiție. Chopperul a fost folosit pentru transformarea emisie continue a diodelor laser la o emisie în impulsuri prin modulare optomecanică. A fost nevoie să transformăm emisia în regim continuu în emisie în impulsuri deoarece detectorii piezoelectrice folosiți răspund la variații de temperatură care sunt transformate în semnal electric și nu la un nivel constant de temperatură.



**Figura 11.** Răspunsul detectorilor la iradierea cu o diodă laser în infraroșu la 808 nm.

### Lasere cu excimeri

Aplicația pentru care Apel Laser și-a propus pentru început să folosească comercial senzorii piroelectrici a fost măsurarea energiei pe impuls a laserelor cu funcționare în regim de impulsuri. Din clasa laserelor în impulsuri s-au ales laserele cu excimeri care au o aplicație largă în știință mai ales în domeniul depunerilor de straturi subțiri cu laser, PLD (pulsed laser deposition). Laserele cu excimeri sunt dispozitive laser care emit în domeniul ultraviolet, respectiv laserele cu ArF (193 nm), KrF (248 nm) și XeCl(308 nm). Impulsurile emise de aceste lasere au o durată de 10-30 ns iar energia pe impuls este de 50 mJ...900 mJ. Întrucât secțiunea transversală a fasciculului laserelor cu excimeri este de cca 20 mm x 30 mm, rezultă că densitatea de energie pe  $\text{cm}^2$  pe care trebuie să o suporte detectorul este de cca  $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , ceea ce pentru un impuls cu o durată de 30 ns înseamnă  $5 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$ . Evident, pragul de distrugere al suprafeței detectorului trebuie să fie mult mai mare deoarece spotul laser poate fi neuniform, cu puncte fierbinți în care densitatea de putere este mult mai mare.

În primul rând ne-a interesat răspunsul detectorului la impulsul laser. S-au efectuat măsurători de energie la un laser cu excimeri cu KrF mediu activ, emisie la 248 nm, energie pe impuls până la 400 mJ, durata impuls aproximativ 25 ns.

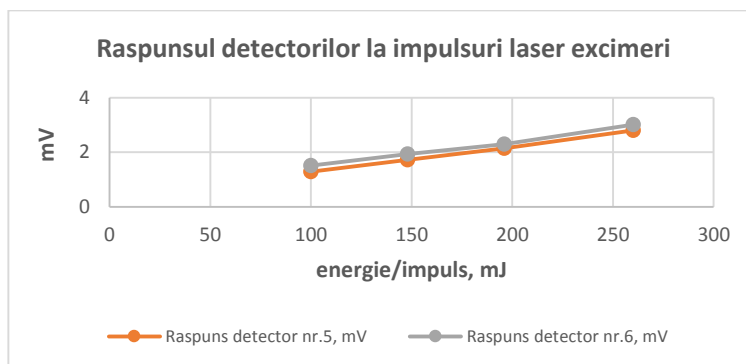
Rezultatele pentru cei trei detectori folosiți sunt date în tabelul 2.

**Tabel 2.** Răspunsul detectorilor la radiația laserului cu excimeri 248 nm, 25 ns

<i>Energie pe impuls Mj</i>	<i>Detector nr. 4, mV</i>	<i>Detector nr. 5, mV</i>	<i>Detector nr. 6, mV</i>
100	1.83	1.29	1.51
148	2.65	1.72	1.94
196	2.69	2.15	2.30
260	3.92	2.80	3.01

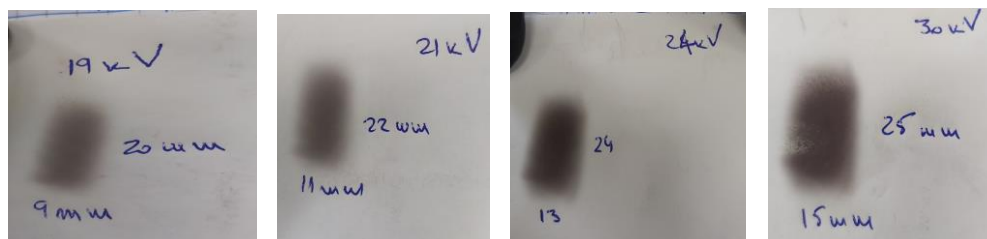
Energia pe impuls a fost măsurată cu un detector de energie calibrat produs de către firma Coherent Inc. și, respectiv, cu detectorii noștri. Se observă răspunsul quasi linear al detectorilor produși de către INCDFM în cazul măsurării energiei laserelor cu excimeri (Figura 12).





**Figura 12.** Răspunsul detectorilor la radiația laserului cu excimeri

O caracteristică importantă pe care trebuie să o asigure detectorii de impulsuri laser este un prag de distrugere cât mai ridicat. Pentru determinarea pragului de distrugere în cazul detectorilor noștri a trebuit să estimăm în primul rând aria suprafeței transversale a emisiei laser. Pe o hârtie termică se observă urmele lăuate de fasciculul laser în cazul alimentării descărcării electrice de pompaj din incinta laser cu diferite tensiuni de alimentare (Figura 13).



**Figura 13.** Urmele lăuate de fasciculul laser pentru diferite tensiuni de alimentare a descărcării din incinta laser

Se observă că suprafețele urmelor lăuate de fasciculul laser pe o hârtie termică diferă în funcție de tensiunea aplicată pe electrozii de descărcare din laser. În figura 13 avem următoarele arii ale suprafețelor respective: 18 cm<sup>2</sup>, 24,2 cm<sup>2</sup>, 31,2 cm<sup>2</sup> și 37,5 cm<sup>2</sup>. Diametrul minim necesar este 2.91 cm ceea ce înseamnă că avem nevoie pentru măsurarea energiei laserelor cu excimeri de detectori cu un diametru de cel puțin 5cm. Ca urmare a fost realizat de către INCDFM un detector cu o suprafață mai mare, diametrul fiind de 5 cm. Rezultatele obținute au depășit așteptările și a fost realizat un prim aparat care a fost comercializat către un institut unde se folosește un laser cu excimeri.

### Rata de repetiție

Măsurarea de impulsuri laser la o rată de repetiție cât mai mare este de asemenea un parametru important. Pentru a determina rata maximă a impulsurilor detectabile cu aparatul nostru, am determinat durata impulsului electric obținut în cazul iradierii detectorului cu un impuls laser foarte scurt. S-a folosit un laser cu excimeri cu o durată a impulsului de cca 30 ns. Impulsul generat de către detectorul piroelectric este reprezentat în figura 14.



**Figura 14.** Forma impulsului generat de detector

Se observă că durata impulsului generat de detector este de cca 100 ms. Aceasta înseamnă că nu pot fi măsurate impulsuri cu o frecvență prea mare întrucât răspunsurile detectorului la două impulsuri consecutive s-ar suprapune. Pentru evitarea suprapunerii răspunsurilor am ales o limitare în frecvența impulsurilor măsurabile de 5 Hz. Această frecvență de repetiție a impulsurilor (5Hz) este rezonabilă în cazul multor aplicații ale laserilor în impuls iar în cazul măsurării puterii laserelor în regim continuu oferă o precizie suficientă în aplicațiile medicale sau industriale.

În Figura 14 se prezintă Laser Tester LT-01 aparatul format din LTM-01 (instrumentul de măsură), LTDP-01 (detectorul pentru măsurarea puterii laser) și LTDE-01 (detectorul pentru măsurarea energiei laser).



**Figura 14.** Kit de măsurare energie și putere laser, LT-01, format din LTM-01, LTDE și LTDP.

Acesta este primul produs (Figura 15) comercializabil realizat în cadrul contractului subsidiar cu Apel Laser nr. 2583.



**Figura 15.** Produsul final realizat în cadrul contractului

În concluzie, metoda sintezei în fază solidă asigură obținerea de discuri ceramice care prezintă o distribuție uniformă a cristalitelor ceea ce este un lucru important pentru caracterizările piroelectrice. Valorile bune obținute ale semnalului piroelectric reprezintă certitudinea obținerii de materiale rezistente la condiții extreme de lucru precum monitorizarea fasciculului laser. Rezultatele obținute în măsurătorile de energie a laserelor în impuls recomandă folosirea acestor detectori în măsurarea energiei laserelor în impulsuri de ordinal zecilor de nanosecunde, în UV, respectiv laserele cu excimeri. S-au efectuat măsurători până la o fluență de cca  $0.75 \text{ MW/cm}^2$ , impulsuri cu o durată de cca 25 ns, lungime de undă de 248 nm. Astfel, s-a realizat un aparat comercial LT-01 pentru măsurarea energiei/puterii fasciculelor laser într-un domeniu suficient de extins care acoperă nevoile curente. Dispozitivul LT-01 este un aparat relativ ieftin care poate fi folosit pentru măsurători curente în aplicații industriale, aplicații medicale și în laboratoarele de cercetare. Este un aparat versatil, cu capacitatea de a accepta diferiți senzori piroelectrici. Aparatul a fost conceput pentru a acoperi domeniile de energie, respectiv putere în care se fac măsurători în mod curent și mai puțin în domeniile extreme.

### **Bibliografie:**

- [1] Wang, J., Wang, G., Wang, J., Chen X. et al., *Ceramics International* 142, 10105 (2016).
- [2] Stancu, V. et al., *Process. Appl. Ceram.* 13(3), 269 (2019).
- [3] Botea, M., Iuga, A., Pintilie, L., *Appl. Phys. Lett.* 103 (23), 232902 (2013).
- [4] Chirila, C. et al., *Plos One* 14(8), e0221108 (2019).
- [5] Lookman, A. et al., *J. Appl. Phys.* 96, 555 (2004).
- [6] Pintilie, L., Boerașu, I., Gomes, M.J.M., Zhao, T., Ramesh, R., Alexe, M., *J. Appl. Phys.* 98, 124104 (2005).
- [7] Zhang, T., Ni, H. *Sens. Actuators Phys.* 100, 252 (2002).
- [8] Stancu, V. et al., *Digest J. Nanomater. Biostructures* 14(1), 225 (2019).
- [9] Müller, R., Gutschwager, B., Hollandt, J., Kehrt, M., Monte, C., Müller, R., Steiger, A., *J. Infrared Milli. Terahz Waves*, 36, 654 (2015).
- [10] Mudinepalli, V.R., Feng, L., Lin, W.-C., Murty, B.S., *J. Adv. Ceram.* 4, 46 (2015).
- [11] Hsiao, C.-C., Liu, S.-Y., Siao, A.-S., *Sensors* 15(7), 16248 (2015).
- [12] Stancu, V. et al., *Digest J. Nanomater. Biostructures* 15(3), 781 (2020).
- [13] Ianculescu A. et al., *Ceram. Int.* 42(8), 10338 (2016).

### **III. TEHNOLOGII INOVATIVE DE SINTEZĂ A NANOCOMPOZITELOR CATALITICE CU APLICAȚIE ÎN SENZORI DE CH<sub>4</sub> CU CONSUM REDUS DE PUTERE ELECTRICĂ**

---

C. Cobianu<sup>1,3</sup>, M. Gheorghe<sup>1</sup>, A. Stănoiu<sup>2</sup>, O. G. Florea<sup>2</sup>, C. E. Simion<sup>2</sup>,  
S. Neațu<sup>2</sup>, F. Neațu<sup>2</sup>, M. Trandafir<sup>2</sup>, M. Florea<sup>2</sup>

<sup>1</sup>NANOM MEMS srl, Str. G. Coșbuc 9, 5055400 Râșnov, Brașov, Romania.

<sup>2</sup>INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR, Str. Atomiştilor 405 A, 077125  
Măgurele-Ilfov, C.P. MG-7, Romania.

<sup>3</sup>ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMANIA, secția de Știința  
și Tehnologia Informației, Str. Ilfov Nr. 3, 077190 București,  
Sector 5, Romania.

Tematica prezentată în acest capitol este rezultatul colaborării dintre Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM) și firma privată NANOM MEMS în cadrul proiectului de cercetare „Materiale Funcționale Inteligente pentru Aplicații de Înaltă Tehnologie - MATI2IT” derulat între anii 2018-2021.

Motivația acestei cercetări comune INCDFM-NANOM MEMS a rezultat din interesul firmei NANOM MEMS pentru realizarea unor senzori catalitici folosiți la detecția CH<sub>4</sub> cu consum redus de putere electrică, ca o oportunitate mare de piață, derivată din cerințele celei de a patra revoluții industriale (1) bazate pe „Internetul Lucrurilor” (Internet of Things - IoT) și „Inteligență Artificială”, și desigur din interesul institutului INCDFM care abordează astfel de direcții de cercetare de material, de mare viitor, așa cum rezultă din titlul și obiectivele proiectului de mai sus.

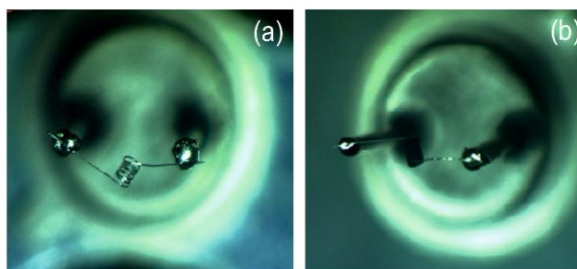
Domeniul senzorilor, ca nivelul de la baza arhitecturii sistemelor IoT și ca interfață dintre lumea fizică și cea digitală, este supus în această perioadă unor transformări substanțiale, urmărindu-se atât creșterea inteligenței acestora (atunci când operează singuri ca noduri ale unor rețele „wireless”),

cât și reducerea puterii electrice consumate (atunci când operează în instrumente portabile).

Senzorii catalitici pentru detecția gazelor inflamabile ( $H_2$  și hidrocarburi de tipul  $CH_4$ , compuși organici volatili (VOC)) sunt cunoscuți astăzi sub numele de pellistori, termen care provine din îmbinarea a două cuvinte „pellet” și „resistor” în care termenul de „pellet” ar putea fi tradus ca „biluță”. În consecință, un pellistor conține o biluță constituită dintr-un material ceramic cu rol catalitic, în interiorul căruia se află o rezistență electrică din platină (Fig. 1), a cărei valoare crește proporțional cu temperatura la care este expusă. Funcționarea pellistorului ca senzor catalitic de gaze se explică simplu prin faptul că, biluța, confecționată din materialul catalitic, este încălzită de rezistența de platină din interior care activează combustia metanului pe suprafața ceramică prin reacția exotermă dintre  $CH_4$  și  $O_2$ , și care astfel determină o creștere suplimentară de temperatură. Această creștere de temperatură a biluței determină o creștere a rezistenței de platină, care are astfel rol dublu, atât de încălzire cât și de măsurare a temperaturii de lucru pe materialul catalitic.

În final, această creștere a valorii rezistenței electrice este înregistrată de către circuitul electronic de măsură și afișaj care astfel indică concentrația de  $CH_4$  din mediul ambiant.

Preocuparea pentru dezvoltarea de materiale catalitice necesare realizării pellistorilor este veche de aproape un secol (2), când acești senzori erau denumiți indicatori ai metanului ( $CH_4$ ) și urmau să fie folosiți ca detectori de gaze în minele de cărbune din Statele Unite ale Americii, în vederea minimizării riscurilor de explozie în mediul subteran. La acea dată (anul 1927), selecția materialelor catalitice pe bază de materiale ceramice ( $Al_2O_3$ ), oxizi metalici semiconductori și metale nobile ( $CeO_2$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Ag_2O$ , Pt,  $Fe_2O_3-Co_2O_3$ ) se făcea (ca și astăzi) prin încălzirea lor într-un cuptor la diverse temperaturi în



**Figura 1.** Vedere de sus a pellistorului fabricat de NANOM MEMS conținând (a) rezistența de platină înainte de aplicarea materialului catalitic (b) rezistența de platină după aplicarea materialului catalitic.

gama 200-500°C, în care se introducea CH<sub>4</sub> la concentrații de 3-5%CH<sub>4</sub> în aer, în timp ce la ieșirea din cuptor se măsoară concentrația de CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O, ca produși de reacție ai oxidării complete a CH<sub>4</sub>.

Dezvoltarea continuă a industriilor petroliere, petrochimice și auto pe bază de combustibili fosili ca materie primă a generat în acest secol de utilizare o creștere uriașă a concentrațiilor atmosferice de gaze cu efect de seră (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, VOC) cu efect devastator asupra încălzirii globale și a schimbărilor climatice, în general. Trebuie să menționăm aici, că deși gazele naturale (cu conținut majoritar de CH<sub>4</sub>) poluează mai puțin, totuși, CH<sub>4</sub> care ajunge în atmosferă ca rezultat al proceselor de ardere industrială *incompletă* are un efect de seră de cel puțin 25 de ori mai puternic în raport cu CO<sub>2</sub> (3). Devine astfel evident interesul comunității științifice pentru dezvoltarea unor tehnologii noi de sinteză a materialelor catalitice pe bază de oxizi metalici semiconductori și eventual metale nobile care să asigure oxidarea completă a CH<sub>4</sub> la temperaturi cât mai mici. Iată că în prezent s-au inversat rolurile, iar tehnologiile de fabricare ale materialelor catalitice pentru pellistori sunt cele care pot beneficia de procedeele tehnologice inovative de sinteză și de rezultatele obținute de comunitatea de cercetare pe direcția creșterii activității catalitice a materialelor.

Având în vedere cantitatea limitată de metale nobile existente pe planeta noastră și evident costul ridicat al acestora, prezentul studiu are două obiective majore, i) identificarea unor posibili catalizatori care nu au în compoziția lor metale prețioase și ii) dezvoltarea unor tehnologii de preparare de nanocompozite pe bază de oxizi ai metalelor de tranziție și metal prețios, a căror eficiență catalitică la temperaturi mici, sub 500°C, să permită obținerea unor pellistori cu consum redus de putere electrică. Pentru atingerea acestor obiective, lucrarea de față este structurată pe trei subcapitole după cum urmează:

În primul subcapitol se prezintă rezultatele cercetărilor noastre privind metodele de sinteză ale nanocompozitelor catalitice binare de tipul CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, (deci fără conținut de metale prețioase), și comportarea acestora când sunt folosite la funcționalizarea aluminei poroase, ca suport de arie specifică mare al biluței ceramice catalizatoare. Analiza comparată a rezultatelor preliminare de detecție de CH<sub>4</sub> pe pellistorii construiți în consorțiul nostru și a căror biluță catalizatoare nu conține metale prețioase a determinat selecția celor mai eficiente metode de sinteză pentru continuarea studiului experimental.

În al doilea subcapitol se prezintă metoda de sinteză ale nanocompozitelor ternare pe bază de Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> și care funcționează suportul poros de alumina comercială, PURALOX cu compoziția 4%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În plus, aici se descrie metoda de testare funcțională a senzorului folosind o schemă electrică diferențială de tip punte Wheatstone care a permis compararea performanțelor pellistorilor în funcție de concentrația de paladiu din biluța catalitică.

În subcapitolul al treilea se prezintă rezultatele cercetărilor comune INCDFM-NANOM MEMS privind metodele de sinteză și caracterizare de material și funcțională ale nanocompozitelor ternare pe bază de Pd-ZrO<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Elementul de noutate al acestor materiale rezidă din faptul că se elimină alumina poroasă ca suport inactiv de arie specifică mare al materialului catalitic activ, și astfel toate componentele din structura acestui material catalitic pot determina o combustie catalitică a CH<sub>4</sub> pe acest tip de pellistor. La această etapă a cercetării au apărut și noi provocări care vor solicita extinderea studiului de material și de dispozitiv. Rezultatele de detecție a CH<sub>4</sub> pe pellistorii al căror material catalitic a fost sintetizat prin metode avansate de sinteză hidrotermală în prezența surfactantului Pluronic, P123, ca șablon organic și agent de orientare au furnizat rezultate promițătoare pentru o eventuală continuare a cercetărilor pe acest domeniu captivant al materialelor catalitice funcționale cu aplicație în realizarea de pellistori de o nouă generație în care să se reducă drastic consumul de putere electrică consumată prin intermediul reducerii temperaturii de combustie catalitică.

## **1. Metode de sinteză, caracterizare structurală și funcțională nanocompozitelor binare CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> pe suport de 4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu aplicație în realizarea de pellistori.**

### *1.1. Sinteza pulberilor catalitice binare CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> fără conținut de metale nobile pe suport de 4%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

Tehnologiile tradiționale de realizare a pellistorilor se bazează pe folosirea unor materiale catalitice care au în compoziția lor metal prețios, ale cărui micro-particule sunt dispersate cât mai mult pe suprafața și în volumul suportului poros din alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Compoziția cea mai simplă de biluță catalitică folosită la detecția de CH<sub>4</sub> în aer este paladiu impregnat pe suport de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analiza specificațiilor tehnice privind performanțele



pellistorilor fabricați de marile firme din domeniu a arătat însă că acești senzori catalitici au un consum mare de putere electrică, de ordinul a câteva sute de miliwați, ceea ce reduce considerabil timpul de operare neîntreruptă al instrumentelor portabile, alimentate de la baterie, și de aici necesitatea reducerii acestui consum, descrisă mai sus. Criteriile de selecție ale materialelor catalitice pe bază de Mn și Ce au avut în vedere abundența materiei prime în scoarța pământului, și deci costul redus, urmat de activitate catalitică la temperaturi sub 500°C și stabilitatea pellistorului fabricat cu acești catalizatori chiar și în medii care în anumite condiții ar putea să conțină o concentrație scăzută de oxigen și o umiditate ridicată. Pe baza unui studiu amplu de documentare a rezultat că bioxidul de ceriu ( $\text{CeO}_2$ ) poate fi considerat un candidat important, în conformitate cu utilizarea deja a acestuia în catalizatoarele cu trei căi din autovehicule (4). Oxidul de ceriu ( $\text{CeO}_2$ ) este oxidul metalic care a fost studiat cel mai intens în ultimele decenii în realizarea unor catalizatori nenobili de oxidare a hidrocarburilor și în general a emisiilor rezultate din arderea combustibilului fosil în motoarele cu ardere internă în vederea minimizării noxelor generate de acestea (4). Oxidul de ceriu a demonstrat o mare capacitate de stocare, eliberare și transport de oxigen datorită posibilității de formare de vacanțe de oxigen. Aceste proprietăți stau la baza reacțiilor redox reversibile prin care au loc în tranzițiile  $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$  în funcție de deficitul sau excesul de oxigen din ambiant și au fost explicate cu ajutorul modelării cuantice chimice (5). Totuși, aceste proprietăți nu sunt foarte stabile la diverse tratamente termice, în sensul modificării dimensiunii particulelor cristaline și al reducerii drastice a capacității de stocare și transport de oxigen în funcție de temperatura de lucru (6).

În acest context, având în vedere și cerințele tot mai severe privind eliminarea noxelor provenite de la motoarele cu ardere internă, s-a declanșat o cercetare amplă la nivel mondial pentru identificarea acelor dopanți care să stabilizeze oxidul de ceriu dar în același timp să mențină sau chiar să crească proprietățile de stocare, transport și eliberare de oxigen, pentru a obține o activitate catalitică cât mai mare la temperatură cât mai mică. De exemplu, în lucrarea (7), în urma unui studiu experimental comparat, în care s-au folosit ca dopanți ai  $\text{CeO}_2$  metale ca Zr, Hf, Fe, Mn, Pr ori La, s-a ajuns în final la concluzia că unul din metalele eficiente catalitic la combustia hidrocarburilor care poate fi adăugat la  $\text{CeO}_2$  este manganul. Acest metal prin oxidare formează oxidul de mangan,  $\text{MnO}_x$ , un oxid metalic

cu multiple stări de oxidare ale cationul  $Mn^{+}$ . Prin studii de difracție de raze X (XRD) s-a demonstrat că prin dopare se obține compozitul binar  $CeO_2-MnO_x$  care formează o soluție solidă cu structură cristalină cubică specifică  $CeO_2$ , atunci când raportul molar  $CeO_2/MnO_x > 0.5$ . Interpretarea rezultatelor de caracterizare (XRD, spectroscopie RAMAN, spectroscopie de fotoelectroni (XPS), proprietăți texturale (BET) și reducere la temperatură programată (TPR) a condus la concluzia că manganul care are rază ionică mai mică decât cea a ceriului, își poate schimba ușor starea de oxidare și astfel poate introduce vacanțe intrinseci și extrinseci. În plus, prezența manganului în rețea a condus la scăderea dimensiunii de cristalit, și creșterea stabilității acestuia cu creșterea temperaturii de tratament (7). De asemenea, cationul de  $Mn^{+}$  conduce la creșterea ariei specifice și a constantei de rețea, ceea ce va determina și o creștere a mobilității atomilor de oxigen prin rețea și în final a numărului de vacanțe de oxigen, absolut necesare mecanismului de oxidare a hidrocarburilor pe suprafața materialelor catalitice. Testele de oxidare catalitică ale CO și ale particulelor de evacuare din autovehicule (așa numitul „soot”), PM, (PM = particulate matter) în prezența compozitelor binare de tipul  $CeO_2-MO_x$ , în raportul molar 80%  $CeO_2$  și 20%  $MO_x$  cu  $M = Zr, Hf, Fe, Mn, Pr, La$  au scos în evidență că temperatura,  $T_{50}$ , la care se produce conversia catalitică a 50% din cantitatea de CO sau de PM, se reduce cel mai mult în cazul folosirii compozitului binar (80%) $CeO_2$ -(20%) $MnO_x$  (raport molar), fapt confirmat și prin testele de reacție de reducere a suprafeței acestor compuși binari în prezența hidrogenului la diverse temperaturi, care au prezentat valori maxime ale consumului de hidrogen la temperaturi mai mici pentru același compozit binar  $CeO_2-MnO_x$  (7). Aceste considerente și rezultate experimentale de mai sus au încurajat analiza aprofundată a metodelor de sinteză a compusului binar  $CeO_2-MnO_x$  în vederea folosirii acestui compozit binar la funcționalizarea suprafeței  $Al_2O_3$  poroase în pellistori.

În literatura de specialitate există foarte puține rezultate privind combustia catalitică a  $CH_4$  pe material ceramic compus din  $CeO_2-MnO_x$  depus pe suport de  $Al_2O_3$  și acestea atestă că  $T_{50}$  în acest caz a fost egal cu  $450^{\circ}C$  (8).

În continuare se prezintă rezultatele proprii privind sinteza, caracterizarea și detecția de  $CH_4$  a compozitelor binare  $CeO_2-MnO_x$  aplicate pe suport de  $Al_2O_3$  (9). Metodele folosite au fost coprecipitarea, impregnarea incipientă, sol-gel bazată pe citrați și cea hidrotermală. Ca material de suport pe care se aplică pulberea catalitică s-a folosit fie alumina sintetizată în laborator

(4% La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fie alumina comercială poroasă cu conținut de lantan 4% de la firma „Sasol”, cu denumirea de PURALOX TH 100/150 L4, un material cu aria specifică de 150 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, care își menține o arie specifică de 80 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> chiar după un tratament termic de 24 ore la temperatura de 1100°C. În metodele de preparare menționate mai sus, compoziția chimică proiectată a pulberilor a fost în raportul molar CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>x</sub>:(4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 7:3:10 și respectiv CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>x</sub>:(4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)= 3:7:10.

În cadrul metodei de coprecipitare, întreaga compoziție de mai sus a fost sintetizată pornind de la precursorii primari (săruri ale metalelor respective), cu scopul de a compara rezultatele catalitice „de volum” ale acestui material cu acelea ale pulberii obținute prin funcționalizarea „de suprafață” a aluminei poroase comerciale. Procedeu a constat în dizolvarea individuală în apă distilată a componentelor urmată de amestecul riguros al soluțiilor rezultante, urmată de uscarea gradată, în vid, o oră, la 60°C și respectiv 12 ore la 160°C. Pulberea astfel obținută a fost calcinată timp de 6 ore la 500°C și a primit codul 7Ce3Mn/10LaAl\_pp.

Pentru o înțelegere mai aprofundată a comportării compozitelor binare pure de CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> (în absența suportului de 4%La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), în lucrarea (10) s-a efectuat un studiu de sinteză, caracterizare structurală, morfologică, compozițională și funcțională a acestui compus realizat prin metoda coprecipitării, punându-se în evidență diferențele între compozițiile 70% CeO<sub>2</sub>-30% MnO<sub>x</sub> (raport molar) și 30% CeO<sub>2</sub>-70% MnO<sub>x</sub>, cu confirmarea superiorității compozitului binar în care CeO<sub>2</sub> este majoritar.

În cadrul metodei de impregnare incipientă se urmărește realizarea unei soluții a precursorilor de CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> cu cantitățile de ceriu și mangan conform cu raportul molar dorit în starea solidă și al cărei volum (de soluție) să fie egal cu volumul total al porilor din cantitatea de PURALOX a cărei masă să fie conformă cu raportul molar 7:3:10. În consecință, primul pas este dizolvarea individuală a precursorilor de CeO<sub>2</sub> și MnO<sub>x</sub>, urmată de amestecul și omogenizarea soluției rezultante. În pasul al doilea, se adaugă pulberea suport de PURALOX (de masă conformă cu rapoartele molare de mai sus) în soluția rezultantă și se amestecă foarte bine suspensia rezultantă astfel încât suportul să fie complet umezit, și respectiv să nu existe soluție neintrată în pori. În pasul al treilea are loc o uscare graduală în vid a pastei rezultante, la treptele de temperatură de 60°C, 80°C și respectiv de 160°C peste noapte. Pulberea uscată este apoi calcinată timp de 6 ore la temperatura de 500°C. Materialul catalitic obținut prin metoda impregnării incipiente trebuie

înțeles ca fiind o funcționalizare de suprafață a aluminei comerciale PURALOX și a primit codul 7Ce3Mn/10LaAl\_imp.

În cadrul metodei sol-gel bazată pe acid citric, ca și în cazul co-precipitării, materialul catalitic cu compoziția  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x:(4\%\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3)=7:3:10$  s-a obținut pornind de la precursorii primari (săruri ale metalelor respective), în următorii pași de sinteză. În primul pas, precursorii primari, în cantitățile cerute de rapoartele molare de mai sus sunt dizolvați individual în apă deionizată, urmărindu-se formarea unor soluții. În pasul al doilea s-a adăugat acidul citric la fiecare soluție individuală după regula ca raportul de masă dintre cationul metalic și acidul citric să fie ușor în exces față de raportul  $\frac{1}{2}$ . În pasul al treilea soluțiile individuale citrate (denumite „sol”) se amestecă și compusul rezultat se încălzește la temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , în vederea gelifierii. Uscarea gelului de mai sus s-a făcut în vid așa cum s-a descris mai sus, iar calcinarea timp de 6 ore la temperaturi de  $500^\circ\text{C}$ . Pulberea catalitică astfel obținută a primit codul de 7Ce3Mn/10LaAl\_cit.

În cadrul metodei hidrotermale de sinteză s-au folosit ca precursori primari azotatul de ceriu  $(\text{CeNO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și azotatul de mangan  $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , și alumina comercială PURALOX. Procedeu a constat în dizolvarea individuală a celor doi precursori în cantitățile cerute de compoziția finală  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x:\text{PURALOX}=7:3:10$ , urmată de amestecul riguros cu agitator magnetic al celor două soluții și adăugarea pulberii de PURALOX în amestecul final. Suspensia astfel obținută a fost apoi expusă tratamentului

hidrotermal timp de 3 ore la temperatura de  $180^\circ\text{C}$  și presiunea de 10 atm. În Fig. 2 (a) se ilustrează o vedere de sus a autoclavei pentru sinteza hidrotermală. Și în cazul metodei hidrotermale au fost încercate mai multe variante de sinteză, după cum urmează:

sinteza D1, care nu a conținut agent de precipitare (soluție bazică de amoniac), sinteza D2 în care după adăugarea de PURALOX în amestecul soluțiilor individuale s-a turnat agentul de precipitare (soluție de  $\text{NH}_3$ ) picătură cu picătură până la atingerea unei valori a  $\text{pH} = 9$ . Sinteza D3 a urmat aceeași secvență ca și D2 însă pentru compoziția în care rapoartele molare au fost  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x:\text{PURALOX}=3:7:10$ .



**Figura 2.**

(a)  
Autoclava pentru  
sinteza hidrotermală

(b)  
Pulbere  
sintează D1

(c)  
Pulbere  
sintează  
D2

După tratamentul hidrotermal a urmat uscarea în vid la temperaturile de 80°C timp de o oră și la 160°C timp de 12 ore. În final s-a efectuat calcinarea în aer la temperaturi de 500°C timp de 6 ore. Sintezele hidrotermale au scos în evidență importanța agentului de precipitare în sensul că în absența acestuia nu s-a reușit decât parțial precipitarea precursorilor primari. Astfel în Fig. 2 (b) și 2(c) se arată pulberile rezultate în cazul sintezelor D1 (fără agent de precipitare) și D2 unde se poate observa că pulberea obținută prin sinteza D1 este de culoare albă, ceea ce înseamnă că oxidul de mangan nu se regăsește în compusul final. În aceste condiții a fost abandonată metoda hidrotermală fără agent de precipitare. Pulberile din sintezele hidrotermale D1-D3 au fost testate funcțional la nivel de pellistor și rezultatele vor fi prezentate la secțiunea rezultate de detecție de CH<sub>4</sub>. Activitatea de cercetare inovativă aferentă acestei etape de sinteză de material catalitic fără metal prețios cu aplicabilitate în realizarea de pellistori s-a materializat prin o serie de cereri de brevete de invenție românești înregistrate la OSIM (11-13) și care vor da prioritate firmei NANOM MEMS în realizarea practică a acestor familii de senzori catalitici fără conținut de metal nobile, în aplicații în care cerințele de consum de putere electrică nu sunt foarte drastice, iar costul sensorului este important.

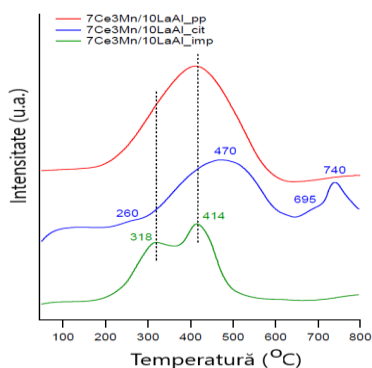
### 1.2. Caracterizarea pulberilor catalitice binare CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> fără conținut de metale nobile pe suport de 4%La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În Tabelul 1 de mai jos se prezintă datele texturale ale nanocompozitelor de CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>/(4% La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) preparate prin co-precipitare, impregnare și sol-gel citrat (9). De remarcat că, materialul obținut prin impregnare în PURALOX are aria specifică ceva mai mică decât a substratului poros, ceea ce era de așteptat, în timp ce volumul porilor este neschimbat față de substratul PURALOX, fapt care poate permite într-o etapă ulterioară și impregnarea metalului nobile fără dificultăți.

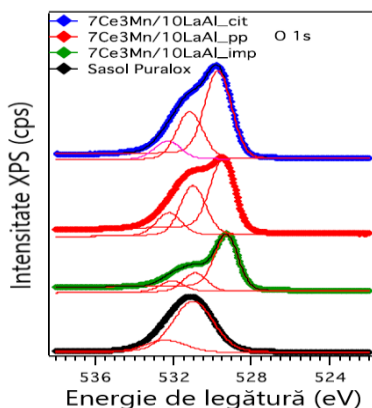
**Tabelul 1.** Caracteristicile texturale ale compozitului CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>x</sub>:(4%La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=7:3:10, conform referinței (9)

Material catalitic	BET Aria suprafeței (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Langmuir Aria suprafeței (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumul porilor cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Dimensiunea porilor nm
7Ce3Mn/10 LaAl_pp	247	345	0.32	5.2
7Ce3Mn/10 LaAl_cit	105	146	0.11	4.9
7Ce3Mn/10 LaAl_imp	118	161	0.8	9
Sasol PURALOX	150	nedeterminat	0.8	11

În Fig. 3 se prezintă rezultatele de reducere în  $H_2$  ale compozitului  $CeO_2:MnO_x:(4\%La_2O_3-Al_2O_3)=7:3:10$  (raport molar) preparate prin metodele menționate mai sus, în funcție de temperatura de reducere (9). Fiecare maxim local din Fig. 3 exprimă o reacție de reducere a  $CeO_2$  sau  $MnO_2$  la acea temperatură. Cu cât aceste reacții pot avea loc la temperaturi mai mici cu atât este mai probabil să se obțină o activitate catalitică mai mare la temperaturi mai mici în cazul combustiei catalitice a  $CH_4$ . Din acest punct de vedere, nanocompozitul impregnat, care are un maxim proeminent de reacție la  $318^\circ C$  este cel mai atractiv pentru a continua cercetările de detecție de  $CH_4$ .



**Figura 3.** Reacțiile de reducere în  $H_2$  în funcție de temperatură ( $H_2$ -TPR) pentru  $(CeO_2-MnO_x)/(4\%La-Al_2O_3)$  (Ref. 9).

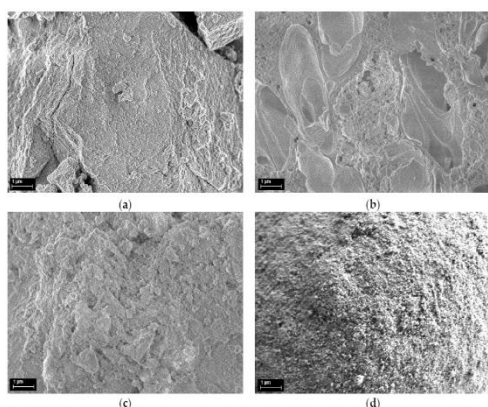


**Figura 4.** Spectre XPS de mare rezoluție pentru O1s aferent  $CeO_2: MnO_x: (4\%La_2O_3-Al_2O_3)=7:3:10$  metodelor precipitare, impregnare și sol-gel citrat (Ref. 9).

În fapt, maximul de reducere de la  $414^\circ C$  pentru același compozit se referă la reacția de reducere a  $MnO_2$  (stare de oxidare  $Mn^{4+}$ ) ori  $Mn_2O_3$  ( $Mn^{3+}$ ) către o stare de oxidare mai mică specifică  $Mn_3O_4$ , iar maximul de la  $318^\circ C$  indică existența unei reacții de reducere a  $Mn_3O_4$  la  $MnO$  ( $Mn^{2+}$ ). Toate aceste reacții de reducere indică la rândul lor legături chimice mai slabe ale

oxigenului cu cationii respectivi, fapt care contribuie la creșterea reactivității pe suprafața catalizatorului la acea temperatură.

În Fig. 4 se prezintă rezultatele de spectroscopie XPS nivelul O1s, pentru  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x$ :  $(4\%\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3) = 3:7:10$  obținut prin metodele descrise mai sus. Se poate observa că indiferent de metodă, există cel puțin 4 tipuri de oxizi, în care oxigenul are energii de legătură diferite, iar raportul de concentrații ale speciilor de oxigen cu diferite energii de legătură diferă în funcție de metoda de preparare. În cazul compozitului obținut prin impregnare s-a identificat o concentrație maximă de oxigen legat de ceriu și mangan de 1.8 ori mai mare față de a speciilor de oxigen legate de alumina, fapt ce s-ar putea corela cu rezultatele anterioare de la reacțiile de reducere în hidrogen. Analizele de difracție de raze X (XRD) au scos în evidență fazele cristaline așteptate, de tip  $\text{CeO}_2$  (sau  $\text{Ce}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ),  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dar și o fază nouă de tipul  $\text{Ce}_2\text{MnO}_6$ , în cazul compozitului impregnat. De menționat că materialul obținut prin metoda sol-gel citrat are o stare cristalină mai puțin formată, ca urmare a calcinării la temperatura de (numai)  $500^\circ\text{C}$ . În Fig. 5 se prezintă imaginile de microscopie electronică de baleiaj (SEM) ale compozitelor analizate în detaliu, care pot fi analizate în contextul rezultatelor de textură prezentate mai sus. Compozitul obținut prin coprecipitare (Fig. 5(a)) are pori foarte fini pe suprafața altminteri aglomerată. Proba obținută prin sol-gel citrat (Fig.5(b)) prezintă pin-holes și o textură aparte și poate chiar urme ale compușilor organici din sinteză (9). Compozitul obținut prin impregnare pe suport PURALOX (Fig.5 (c)) prezintă mici modificări față de suportul de PURALOX (Fig. 5 (d)), fapt demonstrat și prin rezultatele de arie specifică, anterior descrise.

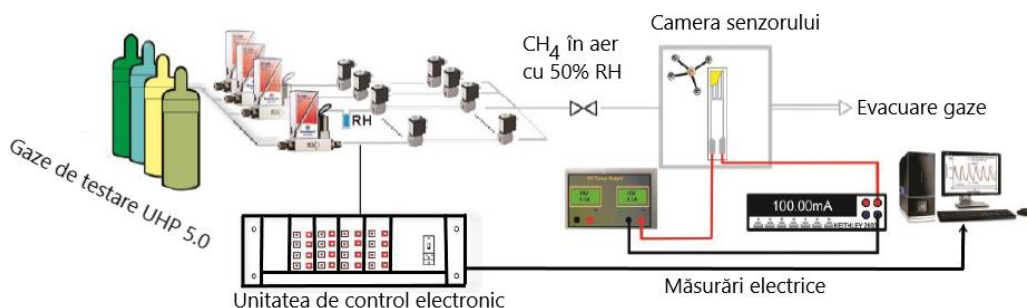


**Figura 5.** Imagini SEM la mărimea 10000 ale suprafeței  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x$ :  $(4\%\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)=7:3:10$  obținute prin (a) precipitare, (b) sol-gel, (c) impregnare, unde (d) este suportul PURALOX. (Ref. 9)

*1.3. Rezultate experimentale privind detecția de CH<sub>4</sub> cu pellistori cu material catalitic binar CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, fără conținut de metale nobile, aplicat pe suport de 4%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

Pentru testarea funcțională a pellistorilor realizați în cadrul acestei cercetări s-a folosit platforma de testare de senzori de gaze prezentată schematic în Fig. 6. Pentru evaluarea performanțelor de detecție de CH<sub>4</sub> a compozitelor catalitice CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>x</sub>:(4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)= 7:3:10 realizate prin co-precipitare, impregnare și sol-gel citrat s-au construit primele demonstratoare planare de pellistori pe substrat de alumină prevăzut cu rezistență de platină obținută prin tehnologie de straturi groase (Fig. 7).

În vederea depunerii stratului catalitic, pulbera de CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>x</sub>:(4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 7:3:10 a fost amestecată cu agentul organic 1,2-propanediol în vederea obținerii unei paste care să prezinte o bună aderență la substratul de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ceea ce a fost dovedit în timpul testării funcționale.

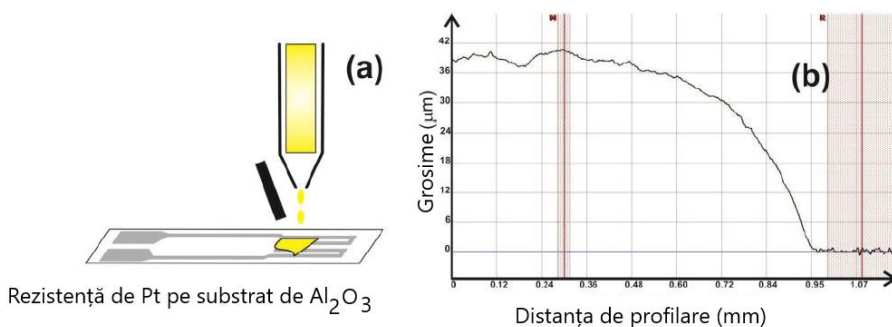


**Figura 6.** Schema sistemului automat de testare a senzorilor de gaze.

Această pastă, cu o vâscozitate corespunzătoare, a fost depusă prin metoda picăturii peste regiunea meandrată a rezistenței de platină (Fig. 7 (a)) și apoi tratată termic la temperatura de 450°C pentru eliminarea componentelor organice și aderența la substrat.

Pentru măsurarea sensibilității la detecția de CH<sub>4</sub>, pellistorii planari (2D) realizați cu fiecare din pulberile de mai sus au fost introduși în camera de testare a platformei de măsură din Fig. 6, prin care a trecut un debit de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de aer cu umiditatea relativă RH = 50% și contaminat cu 2500 ppm CH<sub>4</sub>. Principiul de măsurare al acestor pellistori s-a bazat pe faptul că rezistența de platină este și încălzitor și senzor de temperatură,



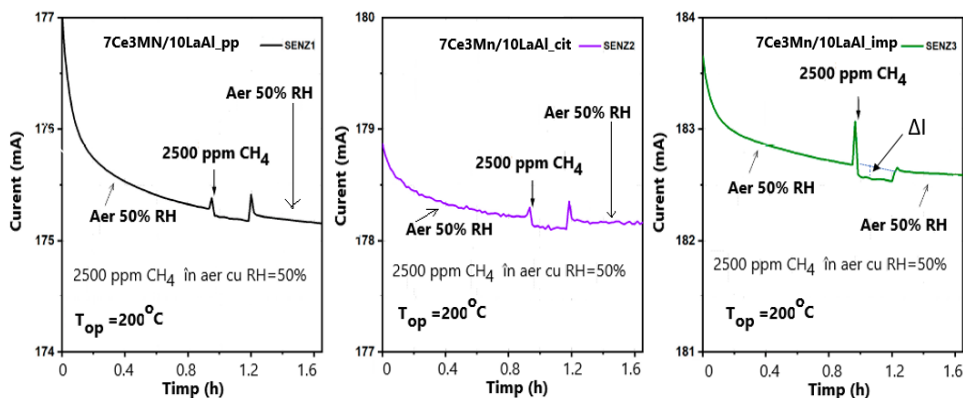


**Figura 7.** Demonstrator de pellistor planar: (a) Strat catalitic depus prin metoda picăturii deasupra regiunii meandrate a rezistenței de Pt, (b) Profilul de grosime de strat catalitic (Ref. (10))

a căruia rezistență crește cu creșterea temperaturii, cu un coeficient de temperatură al rezistenței platinei de  $3850 \text{ ppm K}^{-1}$ .

În baza unei calibrări anterioare s-a ridicat funcția de transfer a senzorului temperatură (temperatură în funcție de rezistența electrică) în aer curat astfel încât pentru orice valoare a rezistenței măsurate se cunoaște temperatura pe pellistor. În aceste condiții, pellistorul a fost alimentat în tensiune electrică crescătoare, începând de la valoarea  $U = 0\text{V}$ . La fiecare valoare a tensiunii pellistorul a fost menținut un timp suficient de lung pentru a se stabiliza curentul și temperatura la acea tensiune. Astfel s-a măsurat curentul stabilizat și respectiv rezistența electrică și temperatura aferentă. Pentru acele tensiuni electrice la care începe reacția exotermă de oxidare a  $\text{CH}_4$  cu aerul introdus în camera de testare, rezistența electrică începe să crească suplimentar fiind aferentă noii temperaturi determinate de combustia catalitică, iar curentul electric aferent va scădea față de cazul în care prin camera de test trece aer curat. Acest aspect se poate observa în Fig. 8, obținută pentru o tensiune constantă pe pellistor de  $6.18 \text{ V}$  și unde se vede o scădere a curentului electric prin pellistor, cu o valoare  $\Delta I$ , pe durata aplicării unui puls de  $2400 \text{ ppm CH}_4$  în aer cu umiditatea relativă  $\text{RH} = 50\%$ . Cu cât scăderea de curent electric,  $\Delta I$  în prezența  $\text{CH}_4$  este mai mare cu atât concentrația de  $\text{CH}_4$  în aer este mai mare.

Cu ajutorul acestei metodologii de testare, în Fig. 9 se prezintă rezultatele funcționale privind răspunsul materialului catalitic  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x$ :  $(4\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3) = 7:3:10$ , exprimat sub forma variației de curent,  $\Delta I$ , descrisă mai sus, în funcție de temperatura pellistorului (în aer curat) și de metoda de preparare a materialului catalitic, atunci când pellistorii sunt expuși la concentrație de  $2500 \text{ ppm}$  în aer umed cu umiditatea relativă,  $\text{RH}=50\%$ .



**Figura 8.** Răspunsul în curent al pellistorilor pentru o tensiune constantă (6.18 V) aplicată la borne ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) în funcție de timp și de expunerea senzorului la aer curat sau la 2500 ppm  $\text{CH}_4$  în aer cu RH=50%.  $\Delta I$  are semnificația din text.

SENZ1: 7CE3Mn/10LaAl\_pp, SENZ2:7CE3Mn/10LaAl\_cit, SENZ3: 7Ce3Mn/10LaAl\_imp (Ref. (9))

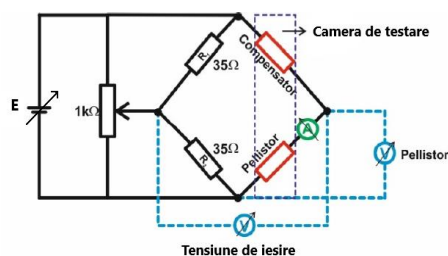
Analiza acestor rezultate a arătat cea mai mare sensibilitate la detecția de  $\text{CH}_4$  pentru metoda impregnării ca metodă de funcționalizare a suprafeței aluminei comerciale PURALOX, chiar dacă metoda co-precipitării, în care s-au amestecat toți precursorii primari ai compusului catalitic și ai suportului, a furnizat o arie specifică mai mare, fapt raportat în literatură și pentru alte materiale catalitice. Această metodă de măsurare a răspunsului pellistorilor la  $\text{CH}_4$  este mai puțin uzuală, dar a scos în evidență faptul că reacția de oxidare catalică este inițiată la temperaturi chiar mai mici de  $100^{\circ}\text{C}$ . În consecință, compusul  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x$ : ( $4\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) = 7:3:10 obținut prin impregnarea componentei active catalitic în alumina PURALOX a fost selectat pentru comparația cu același material catalitic, dar preparat prin metoda hidrotermală.

Pentru a face un pas înainte către posibila dezvoltare de senzori comerciali și metoda clasică de testare pe bază de punte Wheatstone, comparația performanțelor catalitice la detecția de  $\text{CH}_4$  a fost făcută de data aceasta folosind pellistori „3D” cu rezistență bobinată de platină și biluță de material catalitic, așa cum s-au descris în Fig. 1.

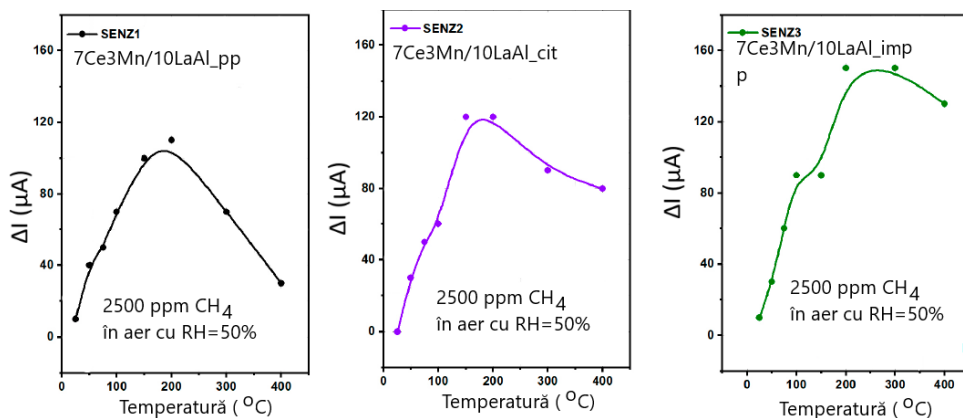
Circuitul electric diferențial de condiționare de semnal, de tip punte Wheatstone este prezentat în Fig. 10, unde se poate observa că brațul „activ” al punții Wheatstone conține pellistorul activ de testat, denumit și detector și un compensator ca element de referință, inactiv la  $\text{CH}_4$  (pasiv) (14).

Acest compensator (elementul de referință, sau pellistorul „pasiv”) este construit similar cu pellistorul activ cu diferența că biluța acestuia conține numai  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deci este inertă din punct de vedere chimic până la temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , când ar putea avea efect catalitic asupra combustiei  $\text{CH}_4$ . Avantajul acestui circuit este faptul că fiind o schemă diferențială se pot compensa efectele de îmbătrânire ale contactelor pellistorilor precum și efectul variației de temperatură și de umiditate din mediul înconjurător. Elementul de noutate al acestei scheme propuse de autori îl reprezintă faptul că în baza unei calibrări anterioare a rezistenței de platină, prin măsurarea simultană a tensiunii electrice

pe pellistor și a curentului care trece prin acel braț se poate determina pentru orice valoare a sursei de alimentare în curent continuu,  $E$ , care este valoarea rezistenței electrice a pellistorului. Astfel rezultă și valoarea temperaturii la care se află materialul catalitic, din circuitul de testare (Ref. 14).



**Figura 10.** Schema electrică a punții Wheatstone folosite la măsurarea răspunsului pellistorilor la gaze. (Ref. 14)



**Figura 9.** Variația de curent electric prin pellistor,  $\Delta I$ , la trecerea de la expunerea în aer curat la expunerea în 2500 ppm în aer,  $\text{RH}=50\%$ , în funcție de temperatura materialului catalitic în aer curat și de metoda de preparare a compozitului binar  $\text{CeO}_2:\text{MnO}_x$ : (4%  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ref. 9.

Deoarece rezistența pellistorului este în gama de (2-3)  $\Omega$ , în brațul pasiv s-au montat două rezistențe egale și cu cel puțin un ordin mărime mai mare, astfel încât consumul de putere electrică al brațului pasiv să fie cât mai mic. Cu ajutorul potențiometrului semireglabil de 1 k $\Omega$  se poate face ușor

echilibrarea punții la orice valoare a sursei de alimentare, astfel încât în aer curat, tensiunea de ieșire din punte să fie mereu egală cu zero.

Procesul de determinare a sensibilității la detecția de  $\text{CH}_4$  și a temperaturii combustiei catalitice s-a desfășurat după următorul program de testare. S-a măsurat mai întâi temperatura camerei și apoi rezistența pellistorului în aer curat la acea temperatură, înainte de a-l introduce în camera de testare. Știind din determinări anterioare coeficientul de temperatură al firului de platină de valoarea  $\alpha=3850 \text{ ppm}/^\circ\text{K}^{-1}$  s-a calculat mai întâi valoarea rezistenței de platină,  $R_0$ , la temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . Ținând seama de relația  $R(T) = R_0(1 + \alpha \cdot \Delta T)$  și de valoarea rezistenței măsurate  $R(T)$  pentru o anumită valoare a sursei de alimentare se determină temperatura pellistorului în aer curat, la tensiunea aplicată. În mod concret, procedura constă în fixarea sursei de alimentare la o valoare dată, urmată de stabilirea debitului de aer sintetic uscat ( $80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$ ) ce trece prin camera de testare, reglajul tensiunii de ieșire la valoarea zero ( $\Delta U = 0 \text{ V}$ ) cu ajutorul potențiometrului, și înregistrarea curentului de echilibru și a tensiunii electrice pe pellistorul activ, în vederea determinării temperaturii biluței aferente acelei valori a sursei de alimentare.

După ce s-au înregistrat toate aceste valori are loc comutarea pe aer sintetic contaminat cu  $2500 \text{ ppm CH}_4$ , și după o perioadă de stabilizare electrică și termică a sistemului de măsură, se citesc din nou toate valorile menționate mai sus. Dacă la acea valoare a sursei de alimentare are loc oxidarea catalitică a  $\text{CH}_4$ , atunci pellistorul își modifică temperatura datorită reacției exoterme iar puntea Wheatstone se dezechilibrează, ceea ce determină o valoare a tensiunii de ieșire din punte,  $\Delta U \neq 0$ , mărime care se înregistrează alături de valorile tensiunii electrice și ale curentului pe pellistor.

Cu aceste clarificări, în Fig. 11 se prezintă rezultatele de detecție de  $\text{CH}_4$  în condițiile în care materialul catalitic a fost obținut prin sintezele definite mai jos:

**D1** – sinteză hidrotermală fără agent de precipitare a  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  în PURALOX, raport molar  $\text{CeO}_2\text{:Mn}_3\text{O}_4\text{:PURALOX}$  ( $4\% \text{ La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ )=7:3:10;

**D2** – sinteză hidrotermală cu agent de precipitare a  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  în PURALOX, raport molar  $\text{CeO}_2\text{:Mn}_3\text{O}_4\text{:PURALOX}$ =7:3:10;

**D3** – sinteză hidrotermală cu agent de precipitare a  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  în PURALOX, raport molar  $\text{CeO}_2\text{:Mn}_3\text{O}_4\text{:PURALOX}$ =3:7:10.

Având în vedere caracteristicile catalitice ale firului de platină neacoperit cu material oxidic s-a folosit și un „pellistor” care nu avea decât

firul de platină, și acesta a fost notat cu „Pt”. Pe baza rezultatelor din Fig. 11 se pot ușor emite următoarele observații:

- Indiferent de metoda de sinteză, pellistorii au avut temperatura de inițiere a combustiei catalitice a CH<sub>4</sub> (light-off temperature) egală cu cel puțin 400°C, ceea ce este în concordanță cu rezultatele din literatura de specialitate (vezi Ref. (8)).

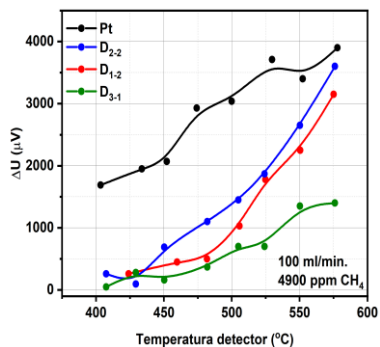
- Pellistorii realizați cu materialul catalitic furnizat de metoda D2 au furnizat sensibilitatea cea mai mare, care a fost totuși mai mică decât a „pellistorului” „Pt” fără material catalitic. De menționat că, istoric vorbind, primii pellistori au fost construiți exact în acest mod (fără material catalitic), dar pe termen lung pellistorii erau instabili, din cauza sublimării atomilor de platină la temperaturi mari, fenomen care modifica rezistența pellistorului.

- Pellistorii realizați cu material catalitic în care MnO<sub>x</sub> este în concentrație mult mai mare decât CeO<sub>2</sub> (compoziția D3) au furnizat o eficiență catalitică mai mică față de cazul în care CeO<sub>2</sub> a fost într-o concentrație mult mai mare decât MnO<sub>x</sub>.

- Adăugarea agentului de precipitare a contribuit la creșterea eficienței catalitice a catalizatorului D2, față de sinteza D1 (caz în care agentul de precipitare a lipsit).

- Rezultatele funcționale ale acestor măsurători au permis selecția materialului catalitic obținut cu sinteza D2, în care se adaugă agent de precipitare, iar CeO<sub>2</sub> este majoritar în compoziția catalizatorului. Pellistorii 3D cu material catalitic care nu conțin metale prețioase pot fi folosiți în aplicații de detecție care nu impun un consum foarte mic de putere electrică, având avantajul că ar putea fi mai ieftini.

-În vederea reducerii puterii electrice consumate de către pellistor, este esențial ca temperatura de operare să poată fi coborâtă sub 400°C. Acest aspect va fi prezentat în capitolul următor.



**Figura 11.** Tensiunea de ieșire din puntea Wheatstone în funcție de temperatura materialului catalitic ((CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>)/PURALOX), pentru CH<sub>4</sub>=4900 ppm în aer uscat, la un debit total de 100 mL/min.

## **2. Metode de sinteză, caracterizare structurală și funcțională a nanocompozitelor ternare Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> pe suport de 4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu aplicație în realizarea de pellistori.**

Cercetările timpurii privind adăugarea metalelor prețioase în compoziția biluței pellistorilor 3D au demonstrat că viteza de oxidare a CH<sub>4</sub> pe materialul catalitic de tip paladiu (Pd) impregnat pe alumină poroasă a fost de  $76 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ , în timp ce în cazul platinei (Pt) impregnate pe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viteza de oxidare catalitică a fost egală de  $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$  (Ref. 15). Aceste rezultate au influențat comunitatea științifică din domeniu care a înclinat balanța în favoarea paladiului ca metal nobil față de platină. În același timp s-a arătat că CH<sub>4</sub> este hidrocarbura cu legătura chimică (simplă) cea mai puternică, și deci cel mai greu rupt, fapt care face ca detecția de CH<sub>4</sub> să se facă la temperaturi cu aproape 200°C mai mari în raport cu hidrocarburile cu un număr mai mare de atomi de carbon pe moleculă (15). Fără a intra în detalii referitoare la provocările încă existente legate de utilizarea paladiului în compozite catalitice pe bază de oxizi metalici ai metalelor de tranziție funcționalizate pe suport de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (scăderea sensibilității la detecție în timp și respectiv în prezența umidității, ori reactivitatea aluminei cu anumiți oxizi metalici, cum ar fi oxidul de cobalt), (16) în continuare se prezintă rezultatele proprii privind sinteza și caracterizarea materialelor catalitice cu conținut de paladiu, ca metal prețios.

### *2.1. Sinteza pulberilor catalitice ternare CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-Pd pe suport de PURALOX și fabricarea pellistorilor 3D*

Pentru creșterea în continuare a eficienței catalitice și posibila reducere a temperaturii de inițiere a combustiei catalitice a CH<sub>4</sub> în pellistorii 3D s-a impus adăugarea paladiului în sintezele de catalizator, așa cum s-a descris mai sus. Având în vedere rezultatele experimentale de detecție prezentate anterior, în Fig. 9 și Fig. 11, a rezultat că adăugarea de paladiu se va face compozitelor catalitice care au furnizat cele mai mari sensibilități la detecția CH<sub>4</sub> și anume a celor obținute prin metoda impregnării (Fig. 9) și respectiv metoda hidrotermală D2 (Fig. 11), în ambele cazuri compoziția de tipul CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>x</sub>:PURALOX=7:3:10 fiind cea care a avut activitatea catalitică cea mai mare.

Adăugarea paladiului la pulberile anterior selectate s-a făcut prin metoda impregnării umede. În acest sens, PdCl<sub>2</sub> a fost dizolvat într-o soluție de HCl pentru a obține o soluție foarte clară care apoi a fost adăugată la

pulberile existente. Cantitatea de  $\text{PdCl}_2$  adăugată la fiecare din pulberile anterioare a fost calculată astfel încât să se obțină în final o concentrație de 5% Pd în masa totală de Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-PURALOX. În pasul următor pulberea cu conținut de paladiu astfel obținută a fost uscată după metoda prezentată anterior și a fost folosită la construcția pellistorilor 3D din Fig. 1. În acest sens, pulberea a fost amestecată cu terpineol (10% în procente de masă) și depusă prin metoda picăturii pe spirala de platină din Fig. 1. Aplicarea unei tensiuni electrice de 2V pe rezistența de platină a determinat obținerea unei temperaturi de circa 500°C pe biluța astfel formată, și în felul acesta s-a făcut calcinarea pastei în vederea eliminării componentelor organice rezultate din arderea terpineolului.

### *2.2. Caracterizarea structurală și compozițională a pulberilor catalitice ternare Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> depuse pe suport de alumină comercială PURALOX.*

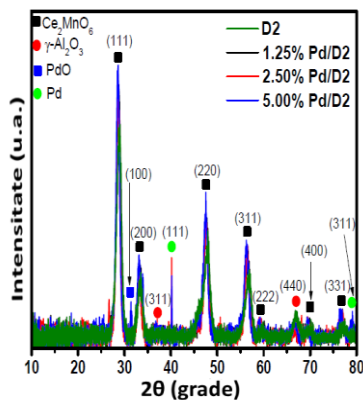
În Fig. 12 se prezintă analiza XRD efectuată pe compozitul ternar Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> la trei concentrații de Pd (1.25%, 2.5% , 5%) și pe referința D2 fără paladiu (14). Difractogramele atestă starea cristalină pentru fazele Ce<sub>2</sub>MnO<sub>6</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO, Pd confirmând compoziția proiectată. Identificarea fazei PdO este esențială în obținerea unei activități catalitice mărite.

În Fig. 13 (a) (b), (c) și (d) se prezintă imaginile de microscopie electronică de baleiaj (SEM) ale compozitului ternar fără metal prețios (a) și cu metal prețios, (b), (c), (d). În colțul din dreapta sus, particulele de Pd sunt evidențiate sub forma unor puncte strălucitoare, care nu au fost regăsite și pe proba neimpregnată cu Pd (Fig. 13 (a)). Compozitele ternare cu conținut de paladiu prezintă o organizare ierarhică a morfologiei de suprafață cu particule mici de ordinul a sute de nm poziționate pe suprafața unor particule mai mari cu dimensiuni de 5-7  $\mu\text{m}$ , ceea ce conduce la mărirea ariei specifice (14).

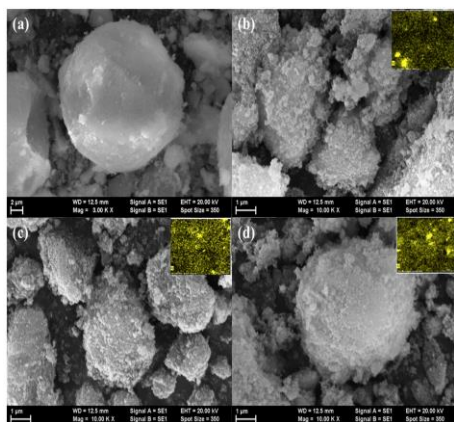
Studiile de determinare a concentrației procentuale a elementelor chimice din compoziția materialului catalitic efectuate prin metodele EDS și spectrometrie de masă în plasma cuplată inductiv au confirmat pe ansamblu concentrația de paladiu din aceste filme (14).

### *2.3. Rezultate experimentale privind detecția de CH<sub>4</sub> cu pellistori cu material catalitic ternar Pd- CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, aplicat pe suport de 4%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

În Fig. 14 se prezintă rezultatele de detecție de CH<sub>4</sub> pe pellistorii 3D cu material catalitic Pd- CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>, aplicat pe suport de PURALOX, în care



**Figura 12.** Analiza XRD pe pulberile Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-PURALOX preparate hidrotermal, varianta D2. ( Ref. 14)



**Figura 13.** Imaginile SEM ale compozitelor Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> depuse pe suport de PURALOX. (a) fără paladiu, (b) Pd 1.25%, (c) Pd 2.5%, (d) Pd 5%. (Ref. 14)

paladiul a avut concentrația de 5% din masa totală a materialului catalitic și a suportului. La impregnarea cu Pd au fost selectate pulberile fără conținut inițial de metal nobil și care au fost cele mai active în analizele anterioare, și anume 7Ce3Mn/10LaAl\_imp și pulberile D2 tot de tipul 7Ce3Mn/10LaAl dar efectuate cu sinteza hidrotermală în prezența agentului de precipitare. Pellistorii 3D aferenți, cu conținut de Pd de 5% au codurile: **M4** (cu biluța din 7Ce3Mn/10LaAl\_imp fără adăugare de Pd-ca pellistor de referință), **M4P** (similar cu pellistorul **M4** dar cu adăugare de 5%Pd) și **D24P** (cu biluța din 7Ce3Mn/10 PURALOX obținută din sinteza hidrotermală D2, cu adăugare de agent de precipitare). Fig. 14 demonstrează în mod evident că impregnarea cu paladiu a pulberilor catalitice preparate anterior prin diferite metode de sinteză (hidrotermală sau impregnare de CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> în PURALOX) a condus la scăderea temperaturii de inițiere a combustiei catalitice a CH<sub>4</sub> de la 400°C la 300°C, cele două metode selectate pentru impregnare cu paladiu având un comportament foarte bun la detecția de CH<sub>4</sub>, la temperaturi sub 400°C,



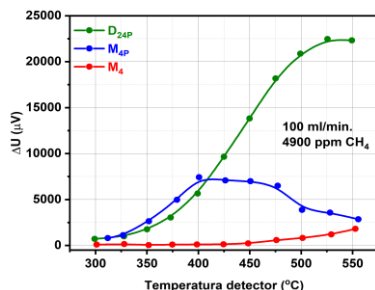
obiectul principal al acestei cercetări! Obținerea la temperatura de 400°C a unei tensiuni de ieșire pe puntea Wheatstone de 7 mV la o concentrație de CH<sub>4</sub> de 0.49% în aer uscat, (ceea ce ar fi echivalent cu o concentrație de 14-15 mV la o concentrație de 1% CH<sub>4</sub> în aer) este aproximativ egală cu sensibilitatea care se obține pe pellistorii comerciali („City Technology”-Honeywell, și „Nemoto”) la puteri electrice consumate mult mai mari, și deci la temperaturi în jur de 500-550°C. Se remarcă o capabilitate de detecție foarte mare a pellistorilor cu material catalitic obținut prin metoda hidrotermală în funcție de temperatura biluței și a căror sensibilitate a ajuns la valoarea de 23 mV la temperatura de 525°C pentru o concentrație de CH<sub>4</sub> de 0.49% în aer uscat, sensibilitate care este echivalentă cu 46 mV la concentrația de 1% CH<sub>4</sub>, care se raportează pentru pellistorii comerciali.

În continuare, în Fig. 15 se prezintă rezultatele experimentale de detecție de CH<sub>4</sub> ale pellistorilor cu material catalitic de paladiu în CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>x</sub>:PURALOX=7:3:10 obținut prin metoda hidrotermală (D2) și ulterior impregnat cu concentrațiile de masă egale cu 1.25%, 2.5% și 5% Pd. Din această figură se poate ușor observa că prin creșterea concentrației de paladiu în domeniul (1.25-5)% din masa biluței, tensiunea de ieșire din puntea Wheatstone a crescut de asemenea semnificativ la fiecare temperatură. Concret, de exemplu, prin dublarea concentrației de paladiu de la 2.5% la 5% Pd se poate observa o dublare a semnalului de ieșire mai ales în zona de temperaturi 300-450°C.

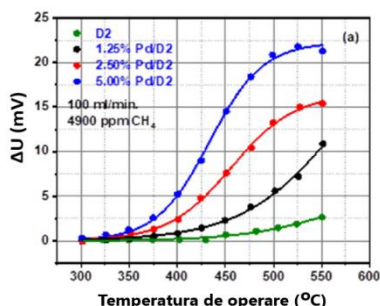
Un aspect specific al performanțelor acestor pellistori a fost acela că la temperaturi mai mari de 500 °C și concentrație de Pd mai mare de 2.5% începe să se observe o saturare a tensiunii de ieșire, rezultat ce ar putea fi corelat cu începerea unor reacții de reducere a oxidului de paladiu PdO în Pd metalic a cărui eficiență în conversia catalitică a CH<sub>4</sub> în CO<sub>2</sub> este mult mai mică.

De asemenea se poate iarăși constata că la temperatura de 400°C pellistorul obținut cu aceeași tehnologie, dar fără conținut de paladiu a avut o tensiune de ieșire aproape egală cu zero în timp ce pellistorul cu 5%Pd a furnizat o tensiune de ieșire de 5 mV pentru o concentrație de 0.49% CH<sub>4</sub> în aer uscat.

Activitatea inovativă de cercetare aferentă realizării de pellistori pe bază de material catalitic ternar cu conținut de metale nobile depus pe suport de alumina poroasă a avut ca efect propunerea a trei cereri de brevet de invenție (17-19).



**Figura 14.** Răspunsul pellistorilor 3D pe bază de material catalitic 5%Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>/(PURALOX) (codurile D24 și M4) raportat la pellistorul fără metal nobile (M4) în funcție de temperatura pe detector pentru o concentrație de CH<sub>4</sub> de 4900 ppm în aer uscat.



**Figura 15.** Variația tensiunii de ieșire din puntea Wheatstone în funcție de temperatură pentru pellistorii 7CeO<sub>2</sub>-3MnO<sub>x</sub>-10 PURALOX cu și fără Pd în compoziția biluței catalitice. Ref. (14).

### 3. Metode de sinteză, caracterizare structurală și funcțională a nanocompozitelor ternare Pd-ZrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cu aplicație în realizarea de pellistori.

Dezavantajul major legat de instabilitatea termică și chimică a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperaturi mai mari ca 1000°C a avut ca efect o cercetare extinsă la nivel mondial, în încercarea de a realiza materiale catalitice în care suportul metalului nobile să fie stabil termic și chimic. În acest sens, s-a realizat tranziția către utilizarea de ZrO<sub>2</sub> ca suport pentru metalele nobile (16).

Având în vedere faptul că zirconia comercială, ZrO<sub>2</sub>, are o arie specifică mică, în jur de 5 m<sup>2</sup>/g, problema ariei specifice mari a suportului rămâne în continuare nerezolvată. În aceste condiții, pentru a conserva avantajul ariei specifice mari a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, într-o primă etapă au fost studiate materialele de forma Pd/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20). Rezultatele de stabilitate termică și de

conversie catalitică a  $\text{CH}_4$  au fost încurajatoare. Domeniul acesta al materialelor catalitice stabile termic și de arie specifică mare a făcut un pas înainte important o dată cu evoluția cercetărilor în domeniul sintezei de zirconie mezoporoasă, cu diametre ale porilor în gama 2-50 nm (21-22). Principiile generale de obținere a zirconiei mezoporoase au constat în (i) folosirea unor timpi foarte mari de refluxare la temperaturi apropiate de fierberea solventului, (ii) folosirea unor șabloane de sacrificiu (silicați mezoporoși de tipul MCM-41) care se corodează la final și lasă în urmă structura mezoporoasă, și (iii) folosirea unor șabloane organice de sacrificiu de tipul surfactanților (Pluronic P123) (21-23). Aceste rezultate au condus grupul de lucru din acest proiect la o nouă direcție de cercetare pentru realizarea unor materiale catalitice avansate cu aplicație în fabricarea unor noi generații de pellistori. Mai jos, se prezintă în continuare rezultatele obținute de colectivul mixt de cercetare INCDFM -NANOM MEMS srl.

### *3.1 Sinteza pulberilor catalitice Pd-ZrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cu aplicație în realizarea de pellistori.*

În baza motivației de mai sus, primele încercări de preparare a unor catalizatori mezoporoși cu mare stabilitate termică pe bază de  $\text{ZrO}_2$  au avut în vedere realizarea unui suport catalitic activ pe bază de  $\text{ZrO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ , știut fiind că oxidul de cobalt este un material catalitic identificat încă din 1926.

În această etapă preliminară s-au considerat mai multe metode de sinteză a compozitului ternar de mai sus, după cum urmează:

- a) Compozit ternar cu stoichiometrie proiectată în procente de masă cu raportul de masă **5% Pd-77.5% ZrO<sub>2</sub> -17.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. Acest material catalitic este obținut prin impregnare în doi pași în sensul că mai întâi are loc impregnarea de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pe suprafața zirconiei comerciale, și apoi impregnarea paladiului în compozitul binar anterior obținut. În această sinteză,  $\text{ZrO}_2$  este pulbere comercială de la Sigma-Aldrich (cod 544760), precursorul de paladiu este  $\text{PdCl}_2$  și precursorul de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  este azotat de cobalt hidratat ( $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Metoda folosită decurge după cum urmează. În prima etapă se realizează grefarea cât mai uniform distribuită a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pe suprafața  $\text{ZrO}_2$ , trecându-se prin etapele de precipitare în suspensia apoasă de  $\text{ZrO}_2$  în prezența agentului de precipitare (soluție de  $\text{NH}_3$ ) la  $\text{pH} = 9.5$ , urmate de refluxare la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , pe timp îndelungat de aproximativ 48 ore, uscare la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . În etapa a doua

se face impregnarea Pd cât mai uniformă pe suprafața suportului de  $ZrO_2-Co_3O_4$ . După etapele de spălare, uscare la  $100^\circ C$  și calcinare la temperatura de  $600^\circ C$  timp de 3 ore se obține pulberea finală care se va folosi la realizarea pellistorilor. Materialul catalitic astfel obținut a primit codul „ZcC”, iar pellistorii fabricați cu acest material au fost denumiți „ZcC1” și „ZcC2”

- b) Compozit ternar **5%Pd-77.5%ZrO<sub>2</sub>-17.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** cu stoichiometrie proiectată în procente de masă. În această sinteză se folosesc următorii precursori:  $ZrCl_4$  pentru obținerea  $ZrO_2$ ,  $(Co(NO_2)_2 \times 6 H_2O)$  pentru obținerea de  $Co_3O_4$  și  $PdCl_2$  pentru impregnarea de Pd în catalizator. Metoda folosită constă în două etape. În prima etapă se estimează obținerea de  $ZrO_2$  mezoporos dopat cu  $Co_3O_4$  de arie specifică mai mare decât a compozitului pe bază de zirconie comercială, folosind un proces de sinteză pe bază de timp lungi de refluxare a suspensiei la o temperatură de  $100^\circ C$ . Pulberea obținută de  $ZrO_2-Co_3O_4$  se usucă la temperatura de  $100^\circ C$  și se calcinează timp de 3 ore la temperatura de 6 ore. În etapa a doua se face impregnarea Pd în suportul mezoporos de  $ZrO_2-Co_3O_4$ . După etapele de spălare, uscare la  $100^\circ C$  și calcinare la temperatura de  $600^\circ C$  timp de 3 ore se obține pulberea finală care se va folosi la realizarea pellistorilor. Materialul catalitic astfel obținut a primit codul „ZC”, iar pellistorii fabricați cu acest material au fost denumiți „ZC1” și „ZC2”.
- c) Compozit ternar **5%Pd-77.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-17.5% ZrO<sub>2</sub>** cu stoichiometrie proiectată în procente de masă. În acest caz sinteza decurge identic cu cea de la punctul (b), cu mențiunea că doar compoziția suportului oxidic catalitic a fost schimbată, în sensul că acum,  $Co_3O_4$  este componenta majoritară. Materialul catalitic astfel obținut a primit codul „CZ”, iar pellistorii fabricați cu acest material au fost denumiți „CZ1” și „CZ2”.
- d) Compozit ternar **5%Pd-77.5% ZrO<sub>2</sub>-17.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, cu stoichiometrie proiectată în procente de masă și obținut prin sinteză de tip hidrotermal. Din punctul de vedere al compoziției, materialul catalitic este similar cu cel descris la punctul (b) de mai sus, cu mențiunea că refluxarea a fost înlocuită cu tratament hidrotermal, timp de 48 de ore, la temperatura de  $105^\circ C$  și presiune mai mare decât presiunea atmosferică. În plus, în cadrul acestei sinteze se

folosește agentul Pluronic P123 ca șablon organic de orientare a structurării (22-23) care se adaugă amestecului format de soluțiile de precursori de zirconiu și cobalt. Ordinea de adăugare a agenților reactanți în autoclava de tratament hidrotermal este: Se adaugă mai întâi agentul de precipitare (soluție de  $\text{NH}_3$ ), apoi amestecul soluțiilor de Zr, Co și Pluronic P123. Amestecul astfel format trebuie să aibă un  $\text{pH} = 9.5$  înainte de expunerea la tratamentul hidrotermal de mai sus. Pulberea finală este apoi uscată la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  timp de 12 ore și calcinată la temperatura de  $450^\circ\text{C}$  timp de 5 ore. Pulberea de  $\text{ZrO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  este apoi impregnată cu Pd provenit de la sursa de  $\text{PdCl}_2$ , uscată, la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  și calcinată la temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , timp de 6 ore. Materialul catalitic astfel obținut a fost notat cu „HZC” iar pellistorii au primit codul „HZC5” și „HZC6”.

### *3.2. Caracterizarea texturală, structurală și compozițională și morfologică a pulberilor catalitice ternare Pd-ZrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

În Tabelul II se prezintă proprietățile texturale ale compozitelor ternare Pd-ZrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> realizate cu metodele de sinteză descrise la punctele a), b), și c) de mai sus.

Se poate ușor observa că cea mai mare arie specifică ( $52\text{-}57\text{ m}^2/\text{g}$ ) s-a obținut pentru compusul ZC (ZrO<sub>2</sub> majoritar) sintetizat pornind de la precursorii primari (săruri ale metalelor respective) și timpi lungi de refluxare, iar cea mai mică arie specifică s-a obținut când a fost folosit oxidul de zirconiu (ZrO<sub>2</sub>) comercial ( $6\text{ m}^2/\text{g}$ ) pentru obținerea compusului catalitic ternar. Aceasta este o dovadă ca metoda propusă de autori urmată de optimizări ulterioare poate conduce la obținerea unor arii specifice chiar mult mai mari. Imposibilitatea măsurării porilor pe proba ZcC este o altă explicație pentru caracterul neporos al acestei probe, care a fost de asemenea confirmată de forma izotermei de adsorbție.

Studiile experimentale de distribuție a mărimii porilor au arătat că în toate cazurile s-a obținut o distribuție bimodală, cu mențiunea că ponderea porilor de o anumită valoare este diferită în funcție de metoda de sinteză. Pentru probele ZC și CZ obținute din precursori primari s-a obținut o pondere mai mare a porilor de dimensiuni de 4 nm.

**Tabelul II.** Proprietăți texturale ale compozitelor ternare 5% Pd-77.5% ZrO<sub>2</sub> -17.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparate prin metodele (a) și (b) de mai sus și ale 5% Pd-17.5% ZrO<sub>2</sub> -77.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (metoda (c))

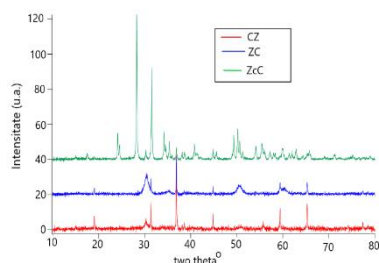
Proba	Suprafața specifică BET (m <sup>2</sup> /g)	Suprafața externă (t-plot) (m <sup>2</sup> /g)	Volumul de pori (cm <sup>3</sup> /g)	Dimensiunea porilor (nm)
ZcC	6	6	0,03	-
ZC	52	57	0,08	5,9
CZ	31	36	0,05	6,3

În Fig. 16 se ilustrează difractogramele de raze X efectuate asupra pulberilor catalitice ZcC, ZC și CZ care arată o cristalinitate mult mai mare pentru ZcC probată prin linii de difracție mai intense și lățimi mai mici ale maximelor respective. Explicația ar putea consta în tratamente termice la fabricant la temperaturi mult mai

mari ale pulberii comerciale de ZrO<sub>2</sub>. Analiza poziției maximelor de difracție de la valorile  $2\theta = 30.22, 35.16, 50.57, 60.05$  și  $62.85^\circ$  indică prezența fazei cristaline de tip tetragonal a ZrO<sub>2</sub>, dar și prezența fazei cristaline monoclinice conform valorilor  $2\theta = 28.18^\circ$  și  $31.47^\circ$ . Este interesant faptul că la compozitele ZC și CZ mezoporoase dispar liniile de difracție specifice fazei monoclinice, rămânând practic doar faza cristalină tetragonală. Așa cum era de așteptat difractograma CZ, cu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> majoritar în compoziția pulberii ternare, arată o intensitate mai mică a liniilor de difracție specifice ZrO<sub>2</sub>. Faptul că nu apar linii de difracție specifice Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indică faptul că atomii de cobalt au intrat substituțional în rețeaua ZrO<sub>2</sub> fără a cristaliza separat, ori că dimensiunea cristalitului de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> este sub rezoluția instrumentului XRD.

În Fig. 17 se prezintă spectrele Raman pentru probele ZC și ZcC care conțin ZrO<sub>2</sub> în proporție de masă de 77.5%, obținute cu ZrO<sub>2</sub> fie din azotat de zirconiu, fie din ZrO<sub>2</sub> comercial.

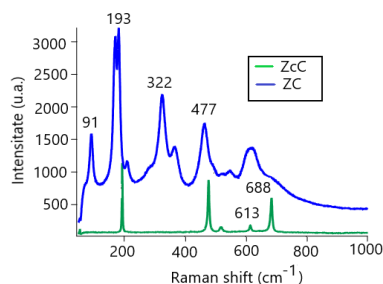
Spectrul probei ZcC conține în principal deplasări Raman atribuite ZrO<sub>2</sub> cristalizat în faza tetragonală, în timp ce spectrul probei ZC are



**Figura 16.** Difractogramele de raze X ale compozitelor ternare CZ, ZC și ZcC descrise mai sus.

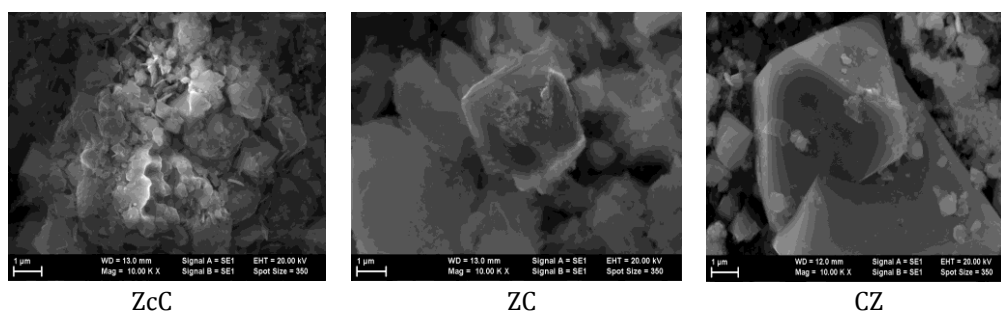
comportare specifică atât fazei tetragonale cât și fazei monoclinice, în concordanță cu rezultatele obținute la difracția de raze X.

În același sens s-a putut observa că pentru proba CZ, spectroscopia Raman a arătat deplasări Raman specifice  $ZrO_2$ , mult mai puțin intense. Nici spectroscopia Raman pe probele CZ nu a identificat deplasări Raman specifice  $Co_3O_4$ , confirmând rezultatele de la analiza XRD. De asemenea, pe probele CZ s-au observat benzi de împrăștiere



**Figura 17.** Spectroscopie Raman pentru probele ZcC și ZC.

Raman specifice fazei cristaline tetragonale a  $ZrO_2$ . Examinarea probelor ZcC, ZC și CZ prin microscopie electronică de baleiaj a scos în evidență particularități interesante ale celor trei tipuri de compozite ternare catalitice, așa cum se arată în Fig. 18. Se observă că proba ZcC, preparată folosind oxid de zirconiu comercial este compusă din particule de formă neregulată, de dimensiuni în jur de 1  $\mu m$ , în timp ce în cazul probelor ZC și CZ sunt evidențiate particule cu formă tetragonală, cu dimensiuni de ordinul 2-4  $\mu m$  mult mai bine evidențiate în cazul probei CZ. Specific probei CZ pare a fi și existența unui număr mai mic de particule de dimensiuni mai mari de 8-10  $\mu m$  care sunt înconjurate de un număr mai mare de particule mici.

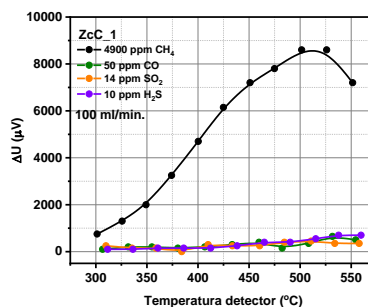


**Figura 18.** Imagini de microscopie electronică de baleiaj ale suprafeței celor trei compozite ternare, ZcC, Zc și CZ obținute conform sintezelor (a-c) descrise în text.

### 3.3. Rezultate experimentale privind detecția de $CH_4$ cu pellistori cu material catalitic ternar Pd- $ZrO_2-Co_3O_4$ .

Testele funcționale preliminare de detecție de  $CH_4$  bazate pe folosirea compozitelor ternare catalitice Pd-  $ZrO_2-Co_3O_4$  realizate cu metodele (a-c) de mai sus au scos în evidență superioritatea performanțelor de detecție a materialelor catalitice care conțin precursor comercial, în cazul acesta  $ZrO_2$ , exact așa cum s-a întâmplat ca și în cazul experimentelor pe bază de Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> pe suport de alumina comercială PURALOX. Astfel în Fig. 19 se prezintă răspunsul pellistorului „ZcC1” (material catalitic 5%Pd-77.5% $ZrO_2$ -17.5%  $Co_3O_4$ ) în funcție de temperatura în domeniul 300°C-550°C la o concentrație de  $CH_4$  în aer uscat de 0.49%. În același grafic se prezintă și (in)sensibilitatea pellistorului în același domeniu de temperatură la prezența gazelor toxice ca CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ultimele două gaze având și rol de inhibitori ai materialului catalitic. Fig. 19 demonstrează că sensibilitatea la detecția  $CH_4$  la temperatura de 400°C, de interes pentru o nouă generație de pellistori (5%Pd-77.5% $ZrO_2$ -17.5%  $Co_3O_4$ ) cu  $ZrO_2$  material comercial este de valoarea 5 mV/0.49% $CH_4$ . Această valoare a sensibilității este egală cu valoarea produsă de pellistorul obținut pe materialul 2.5% Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> pe suport de alumina comercială PURALOX, la aceeași temperatură și în aceleași condiții de testare conform Fig. 15, de mai sus.

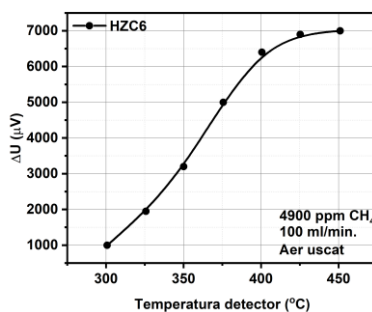
De menționat că sensibilitatea la detecția de  $CH_4$  pentru pellistorii ZC1 și CZ1 a fost mult mai mică, fapt care ar putea fi corelat cu absența fazei monoclinice la aceste materiale. În cazul pellistorilor pe bază de compozit CZ s-au observat și probleme de aderență la firul bobinat de platină din Fig. 1 a materialului catalitic cu oxid de cobalt majoritar. Pe de altă parte se observă și de această dată că materialul catalitic cu aria specifică cea mai mare nu a garantat și sensibilitatea catalitică cea mai mare, ca și în cazul compozitelor Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub> sintetizate prin diverse metode, descrise anterior.



**Figura 19.** Variația tensiunii de ieșire din puntea Wheatstone în funcție de temperatura pe detector, pentru pellistorul ZcC1 cu material catalitic ZcC.



Un progres semnificativ în cercetarea noului tip de pellistor pe baza materialului catalitic (Pd-Zr-Co) cu suport activ ( $ZrO_2-Co_3O_4$ ) al metalului prețios, Pd, a fost realizat prin tratamente electrochimice ale firului de platină, în vederea creșterii rugozității (ariei specifice de suprafață) firului de platină. De asemenea, un pas tehnologic avansat în sinteza compozitelor ternare aferente, conform sintezei (d) prezentate mai sus a fost utilizarea tratamentului hidrotermal de lungă durată (48 ore) a amestecului soluțiilor de Zr, Co în prezența agentului de precipitare și a șablonul organic P123 ca agent de orientare a nanostructurării compozitelor binare  $ZrO_2-Co_3O_4$ . Materialul catalitic „HZC” astfel obținut prin metoda (d) de mai sus, în care este impregnat Pd din sursa de  $PdCl_2$  a fost folosit la fabricarea unor pellistori care promit rezultate bune prin optimizări ulterioare. Astfel în Fig. 20 se prezintă rezultatele de detecție de  $CH_4$  pentru pellistorii „HZC6”, în domeniul de temperaturi 300-450°C, pentru concentrația de 0.49%  $CH_4$  în aer uscat. Se remarcă o sensibilitate de 6.5 mW/0.49%  $CH_4$  la temperatura de 400°C, ceea ce este echivalent cu o sensibilitate de 13-14 mV/1% $CH_4$  în aer uscat.



**Figura 20.** Variația tensiunii de ieșire din puntea Wheatstone în funcție de temperatură pentru pellistorii cu materialul catalitic 5% Pd-77.5%  $ZrO_2$ -17.5%  $Co_3O_4$  ("HZC") în funcție de temperatura pe detector.

## Concluzii

Materialele catalitice binare cu raportul molar  $CeO_2:MnO_x = 7:3$  funcționalizate pe suprafața aluminei comerciale PURALOX (4% $La_2O_3-Al_2O_3$ ) prin metoda impregnării sau hidrotermală au condus la obținerea unor pellistori cu performanțe superioare de detecție a  $CH_4$  în aer.

Pellistorii cu material catalitic  $CeO_2:MnO_x:PURALOX=7:3:10$  au avut temperatura de inițiere a detecției de  $CH_4$  de 400°C și sensibilitatea la temperatura de 550°C egală cu 3.5 mV la o concentrație de 0.49  $CH_4$  în aer.

Materialele catalitice ternare Pd- $CeO_2$ - $MnO_x$ -PURALOX cu 5%Pd (procente de masă) impregnat în  $CeO_2:MnO_x:PURALOX = 7:3:10$  preparat prin metoda impregnării și hidrotermală au condus la obținerea unor pellistori cu performanțe mult superioare aceluiași pellistori dar care nu conțin paladiu, ca metal prețios.

Pellistorii cu material catalitic ternar (Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>)/PURALOX au avut temperatura de inițiere a detecției de CH<sub>4</sub> la 300°C și o sensibilitate de 7.5 mV la o concentrație de 0.49% CH<sub>4</sub> în aer uscat, la temperatura de 400°C, pentru ambele metode (hidrotermală și 7Ce3Mn/10 LaAl\_imp) selectate înainte de impregnarea cu paladiu.

Pellistorii cu material catalitic ternar 5% Pd-77.5%ZrO<sub>2</sub>-17.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparați pe bază de grefare a cobaltului pe ZrO<sub>2</sub> comercial urmată de impregnare de paladiu au furnizat sensibilitate de 5 mV/0.49% CH<sub>4</sub> în aer uscat superioară față de cazul utilizării precursorilor primari ai cationilor metalici în același proces bazat pe timpi lungi de refluxare la temperatura de 100°C și presiune atmosferică.

Pellistorii cu material catalitic ternar 5% Pd-77.5%ZrO<sub>2</sub>-17.5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pornind de la precursori primari pentru toți cationii metalici cu adăugare de surfactant P123 ca agent de orientare a structurării într-un tratament hidrotermal la 105°C și presiune mai mare ca presiunea atmosferică au furnizat o sensibilitate de 6.5 mV/0.49%CH<sub>4</sub> în aer uscat, practic egală cu cea obținută pe Pd-CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>/PURALOX, dar cu avantajul unei stabilități chimice și termice mai mari.

Cercetarea aceasta poate conduce la relansarea tehnologiei de realizare a unei noi generații de pellistori cu consum redus de putere electrică în vederea atingerii cerințelor impuse de era IoT.

### **Bibliografie:**

- [1] Schwab, K., *The Fourth Industrial Revolution* (2017), New York, ISBN 97811524758875.
- [2] Vant, W.P., Hawk, C.O., J. Am. Chem. Soc. 49, 1454 (1927).
- [3] Lelieveld, J., Crutzen, P.J., Nature 335, 339 (1992).
- [4] Kim, G., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21, 267 (1982).
- [5] Skorodumova, N.V., Simak, S.I., Lundqvist, B.I., Abrikosov, I.A., Johansson, B., Phys. Rev. Lett. 14, 166601 (2002).
- [6] Kašpar, J., Fornasiero, P., Graziani, M., Catalysis Today 50, 285 (1999).
- [7] Mukherjee, D., Rao, B.G., Reddy, B.M., Applied Catalysis B: Environmental 197, 105 (2016).
- [8] Limin, S., Wei, C., Fenfen, Q., Jinyan, H., Minmim, L., J. Rare Earth 26, 836 (2008).
- [9] Neatu, S., Trandafir, M.M., Stanoiu, A., Florea, O.G., Simion, C.E. et al., Materials 12, 1771 (2019).
- [10] Simion, C.E., Florea, O.G., Florea, M., Neațu, F., Neațu S. et al., Materials 13, 2196 (2020).

- [11] Cobianu, C., Gheorghe, M., Cerere de brevet RO-134411 A2, număr de înregistrare la OSIM A/00112 (2019).
- [12] Cobianu, C., Gheorghe, M., Cerere de brevet RO-134500 A2, număr de înregistrare la OSIM A/00323 (2019).
- [13] Cobianu, C., Gheorghe, M., Cerere de brevet A/00484 înregistrată la OSIM din data (2019).
- [14] Florea, O.G., Stănoiu, A., Gheorghe, M., Cobianu, C., Neațu, F. et al., *Materials* 13, 4888 (2020).
- [15] Anderson, R.B., Stein, K.C., Feenan, J.J., Hofer, L.J.E., *Industrial Eng. Chem.* 53, 809 (1961).
- [16] Nomura, K., Noro, K., Nakamura, Y., et al., *Catalysis Letters.* 56, 127 (1999).
- [17] Cobianu, C., Gheorghe, M., Cerere de brevet RO 134915 A2, număr de înregistrare la OSIM A/00674 (2019).
- [18] Cobianu, C., Gheorghe, M., Cerere de brevet RO 135176 A2, număr de înregistrare la OSIM A/00096 (2020).
- [19] Cobianu, C., Gheorghe, M., Cerere de brevet de invenție A/00521 din (2020).
- [20] Yue, B., Zhou, R., Wang, Y., Han, X., Zhang, X., *Applied Surface Science* 246, 36 (2005).
- [21] Mamak, M., Cooms, N., Ozin, G., *Advanced Materials* 12, 198 (2000).
- [22] Rezaei, M., Alavi, S.M., Sahebdehfar, S., Yan, Z., *Porous Mater.* 15, 171 (2008).
- [23] Deshmane, V.G., Adewuyi, Y., *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 148, 88 (2012).

## **IV. INSTALAȚIE HIBRID CARE COMBINĂ PULVERIZAREA CATODICĂ CU ABLAȚIA LASER PENTRU DEPUNEREA DE FILME SUBȚIRI CALCOGENICE**

---

C. Mihai <sup>1</sup>, I. D. Șimăndan <sup>1</sup>, F. Sava <sup>1</sup>, A.-T. Buruiană <sup>1,3</sup>, M.-Y. Zaki <sup>1</sup>,  
A.-C. Gâlcă <sup>1</sup>, N. Becherescu <sup>2</sup>, L. Pintilie <sup>1</sup>, A. Velea <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor,  
str. Atomîștilor nr. 405A, 077125 Măgurele, România;

<sup>2</sup> Apel Laser S.R.L., str. Vânătorilor nr. 25, 077135 Mogoșoaia, România;

<sup>3</sup> Facultatea de Fizică, Universitatea din București,  
str. 405 Atomîștilor nr. 405, 077125 Măgurele, România.

\*Autor corespondent: alin.velea@infim.ro

Materialele calcogenice conțin în compoziția lor unul din elementele chimice S, Se sau Te și au numeroase aplicații dintre care amintim tehnologia stocării și procesării informației și tehnologia fotovoltaică, ambele fiind vitale pentru a răspunde provocărilor cu care se confruntă omenirea. Progresul acestor tehnologii depinde de sinteza de materiale cu proprietăți optimizate, ceea ce presupune dezvoltarea de instalații și procese inovative.

În primul subcapitol este prezentat un sistem hibrid de depunere straturi subțiri prin pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser în pulsuri. Depunerea efectuată cu acest sistem este caracterizată printr-un control foarte bun al compoziției stratului obținut, cât și al structurii și uniformității acestuia. Sistemul are cinci moduri de funcționare rezultând în tot atâtea tipuri de depunere. Se pot depune materiale metalice, semiconductoare și izolatoare, pe substraturi solide rigide sau flexibile de diferite forme și dimensiuni.

Subcapitolele următoare prezintă rezultatele obținute utilizând instalația hibrid pentru depunerea de materiale calcogenice cu aplicații în tehnologia stocării datelor și a sistemelor fotovoltaice. Astfel, în subcapitolul al treilea sunt descrise două studii despre materiale calcogenice cu

schimbare de fază, anume  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  și sistemul Si-Ge-Te. În subcapitolul al patrulea sunt prezentate studii ale unor materiale calcogenice cu potențial de utilizare în celule solare ca straturi tampon, ZnS, sau straturi absorbante,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . În final sunt prezentate concluziile generale despre instalația hibrid dezvoltată și rezultatele obținute utilizând-o pentru studiul materialelor calcogenice.

## **1. Sistem hibrid de depunere prin pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser în pulsuri**

Cererea în continuă creștere pentru materiale funcționale avansate a dus la necesitatea dezvoltării de sisteme de depunere mai performante care să reducă sau să elimine dezavantajele și limitările metodelor uzuale. Două dintre cele mai utilizate metode de depunere de straturi subțiri sunt pulverizarea catodică cu magnetron (în engleză Magnetron Sputtering - MS) și ablația laser în pulsuri (în engleză Pulsed Laser Deposition - PLD).

În pulverizarea catodică cu magnetron, un strat subțire dintr-un material țintă (catod) este depus pe suprafața unui substrat (anod) prin aplicarea unui câmp electric între electrozi care produce ionizarea în cascadă a atomilor gazului de lucru. Ionii accelerați bombardează ținta din care sunt expulzați atomi, având energii de ordinul zecilor de electroni volți, ce ajung pe substrat unde se depun. Un câmp magnetic este aplicat perpendicular pe direcția câmpului electric pentru a confina plasma în apropierea țintei, reduce împrăștierea electronilor și crește gradul de ionizare al gazului de lucru. În acest fel este crescută eficiența de descărcare (numărul atomilor expulzați raportat la numărul ionilor incidenti) și plasma este menținută la presiuni mai joase. Ținta poate fi monoelement, binară sau ternară, din materiale metalice, semiconductoare sau izolatoare. Gazul de lucru poate fi inert cum este argonul sau reactiv cum sunt azotul, hidrogenul, hidrogenul sulfurat sau oxigenul. Depunerea se poate efectua alimentând pulverizatorul catodic cu radiofrecvență sau curent continuu. Prin această metodă se pot obține structuri mono- și multi-strat. În condiții industriale, pulverizarea catodică cu magnetron este ușor scalabilă având costuri de producție relativ scăzute.

În depunerea prin ablație laser cu pulsuri, un fascicul laser de mare putere este direcționat și focalizat pe o țintă de material. Pulsurile laserului topesc, evaporă și ionizează materialul de pe suprafața țintei, producând o plasmă tranzitorie, care se extinde rapid de la suprafața țintei pe o direcție

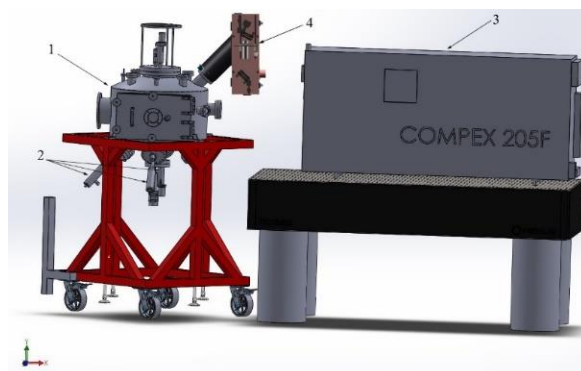
perpendiculară pe țintă. Astfel are loc procesul de ablație al țintei. Materialul ablat este colectat pe un substrat, unde condensează și crește stratul subțire. Substratul poate fi rigid (sticla, siliciu, safir, carbură de siliciu, etc.) sau flexibil (folii de plastic, materiale textile, etc.). Microstructura stratului poate fi controlată prin variația puterii laserului și a parametrilor de focalizare care determină energia cinetică a speciilor ablate. Depunerea prin ablație laser în pulsuri permite un transfer stoichiometric al materialului de la țintă la substrat, poate fi efectuată într-un interval larg de presiuni, și nu necesită un gaz de lucru pentru a genera plasmă. Totuși, în cazul unor plasmă mai energetice, atomii depuși pe substrat pot fi smulși de la suprafață ca apoi să revină și să se depună din nou pe substrat, astfel determinând defecte pe suprafața substratului și a stratului care crește.

Sistemul hibrid, prezentat în Figura 1, a fost dezvoltat prin combinarea pulverizării catodice cu magnetron și a ablației laser în pulsuri. Instalația este formată dintr-o incintă de depunere (1), cu șase pulverizatoare catodice cu magnetron (2), amplasate în partea inferioară a incintei de depunere, și un generator de pulsuri laser (3) poziționat în exteriorul incintei de depunere, cu un ansamblu optic (4) pentru direcționarea pulsurilor laser spre incintă.

Sistemul este versatil, având cinci moduri de operare. Două moduri sunt cele clasice în care se folosește individual fie pulverizarea catodică cu magnetron, fie ablația laser în pulsuri, simple sau reactive. Un mod de co-depunere simultană sau secvențială din două sau mai multe pulverizatoare catodice cu magnetron pentru straturi subțiri complexe și heterostructuri funcționale.

Modurile hibride (MSPLD) de operare se diferențiază în funcție de numărul țintelor folosite. Astfel, când se utilizează ținte diferite (una sau mai multe pentru pulverizare catodică și una pentru ablație laser) se pot efectua depuneri simultane sau secvențiale obținându-se mono- și/sau multi-straturi. Un alt mod este de depunere simultană și necesită o singură țintă care este folosită atât pentru pulverizarea catodică cât și pentru ablația laser. În acest caz, laserul în pulsuri ajută la inițierea și menținerea plasmă obținută prin pulverizare catodică la presiuni mai mici. Particulele energetice ablate creează pe substrat puncte de nucleație pentru creșterea stratului prin pulverizarea catodică cu magnetron. Structura și orientarea planurilor cristaline sunt determinate de punctele de nucleație, iar rata de creștere este determinată de plasma densă a pulverizatorului catodic cu magnetron.

În comparație cu metodele clasice, sistemul hibrid permite obținerea unor rate de depunere mai ridicate, cu un control precis al microstructurii, morfologiei, stoichiometriei și uniformității filmelor pe suprafețe extinse.



**Figura 1.** Sistem hibrid pentru depunerea de straturi subțiri prin combinarea pulverizării catodice cu magnetron și a ablației laser în pulsuri.

## **2. Materiale calcogenice pentru aplicații în stocarea datelor**

Materialele calcogenice cu schimbare de fază prezintă o dependență de metoda de sinteză a proprietăților compoziționale, structurale și optice, cum ar fi densitatea de masă, banda interzisă și indicele de refracție. O caracteristică cheie a materialelor calcogenice cu schimbare de fază este tranziția reversibilă între fazele amorfă și cristalină, însoțită de un contrast neobișnuit de mare în proprietățile optice și electrice. În cele ce urmează vor fi prezentate două studii care au avut ca scop investigarea dependenței proprietăților de metoda de depunere, în cazul  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  și a sistemului Si-Ge-Te. Pentru sinteza materialelor a fost utilizată instalația hibrid, prezentată anterior, în diferite moduri de funcționare.

Primul studiu a vizat cel mai utilizat material calcogenic în memorii nevolatice optice și electrice, anume  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Au fost depuse straturi subțiri prin trei metode: pulverizare catodică cu magnetron (MS), ablație laser în pulsuri (PLD), și o metodă hibridă care combină MS cu PLD (MSPLD - aceeași țintă este folosită simultan pentru PLD și MS). Proprietățile compoziționale, structurale și optice ale filmelor depuse și apoi tratate termic au fost investigate utilizând spectrometria prin retro-împrăștiere Rutherford, reflectometria și difracția de radiații X și elipsometria spectroscopică.

Lipsa de ordine din materialele amorfe le conferă posibilitatea unor proprietăți noi dar și mărește dificultatea descoperirii și proiectării de

materiale funcționale avansate. Compozițiile calcogenice amorfe din sistemul Si-Ge-Te prezintă potențial pentru numeroase aplicații cum ar fi memorii optice, senzori optici sau comutatoare ovonice cu prag. Cu toate acestea, o explorare sistematică și extinsă a acestui sistem lipsește. În al doilea studiu, depunerea prin co-pulverizare catodică cu magnetron este folosită pentru sinteza combinatorială a unei librării de filme subțiri, dincolo de domeniului tradițional de formare a sticlei, prin varierea concentrației de Te într-un interval compozițional larg, cu scopul explorării și descoperirii de noi materiale calcogenice cu schimbare de fază. Pentru caracterizarea hărților compoziționale s-au folosit spectrometria prin retroîmprăștiere Rutherford, difracția de radiații X la incidență razantă și elipsometria spectroscopică.

## **2.1 Influența metodei de depunere asupra proprietăților structurale și optice ale $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$**

Materialele din sistemul Ge-Sb-Te sunt intens studiate pentru aplicații în memorii optice și electrice datorită tranziției foarte rapide și reversibile între faza amorfă și faza cristalină, care prezintă o modificare majoră a reflectivității și rezistivității [1].  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST-225) a permis dezvoltarea de memorii cu acces aleator cu schimbare de fază, care pot fi integrate în structuri de memorie nevolatile și au capacități de scalare mai bune în comparație cu memoriile flash [2]. Totuși, problemele legate de viteza de cristalizare, driftul rezistenței și contrastul optic împiedică utilizarea GST-225 în viitoarea generație de memorii. De aceea, îmbunătățirea proprietăților structurale și optice este crucială pentru dezvoltarea de memorii nevolatile mai rapide, mai dense, mai rezistente și cu consum redus de energie.

GST-225 poate fi transformat între fazele amorfă, metastabilă cubică cu fețe centrate (fcc) și stabilă hexagonală strâns împachetată (hcp). Prima tranziție, aproape de  $150^\circ\text{C}$  este de la faza amorfă la fcc, iar a doua tranziție, peste  $230^\circ\text{C}$ , este de la faza fcc la hcp [1]. Faza cristalină a GST-225 este mai reflectivă optic și mai conductivă electric decât faza amorfă. Faza metastabilă GST-225 (sau  $(\text{Ge}_{0.4}\text{Sb}_{0.4})\text{Te}$ ) are o structură de tip NaCl, unde Te ocupă pozițiile anionilor, în timp ce Ge, Sn, și vacanțele ocupă aleator locurile cationilor. Concentrația vacanțelor este de aproximativ 20% pentru compusul stoichiometric și variază cu compoziția [3]. Chiar dacă această fază este metastabilă, poate fi robustă la temperatura camerei timp de decenii [3]. Pe de altă parte, faza stabilă hcp este o structură hexagonală cu blocuri atomice alternative de Ge/Sb și Te ținute împreună prin forțe van der Waals [4].



Materialele cu schimbare de fază prezintă o dependență de metoda de depunere a proprietăților structurale și optice, cum ar fi densitatea de masă, banda interzisă optică și indicele de refracție [5]. StratURI subțiri de GST-225 au fost obținute cu succes printr-o gamă largă de tehnici de depunere precum pulverizarea cu magnetron [6], ablație laser [7], depunere de stratURI atomice [8], depunere chimică din stare de vapori [9], etc.

Scopul acestui studiu [10] a fost de a compara proprietățile structurale și optice ale straturilor subțiri de GST-225 obținute prin pulverizare cu magnetron, ablație laser în pulsuri și o metodă de depunere hibridă. În depunerea hibridă, formarea straturilor are loc simultan din aceeași țintă cu ajutorul a două plasmе, diferite în energie și densitate de particule.

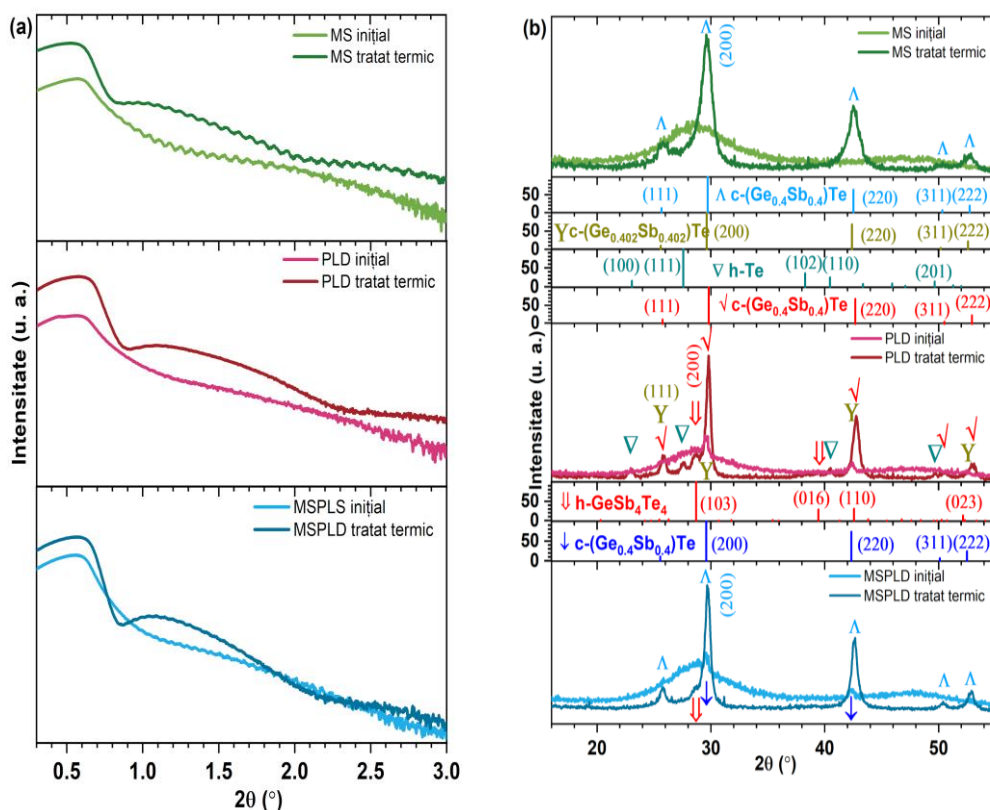
Au fost depuse cu instalația hibrid mai multe seturi de probe. Primul set de probe a fost depus prin MS la temperatura camerei pe substraturi de sticlă și siliciu. Rata de depunere a fost de  $1 \text{ \AA/s}$ , substraturile fiind plasate la o distanță de 8 cm față de ținte și rotite permanent pentru o depunere uniformă. Un al doilea set de probe a fost depus prin PLD, folosind o sursă laser de KrF cu o lungime de undă de 248 nm și o fluentă  $1,5 \text{ J/cm}^2$  la un unghi de incidență de  $45^\circ$  față de țintă. Al treilea set de probe a fost depus folosind MSPLD, în care se depune simultan prin MS și PLD din aceeași țintă, și folosind parametri menționați mai sus în cazul metodelor individuale. Toate filmele au fost tratate termic în vid la  $200^\circ\text{C}$  pentru 1 h.

Compoziția straturilor subțiri a fost investigată prin spectrometrie de retroîmprăștiere Rutherford (RBS), structura prin difracție de radiații X la incidență razantă (GIXRD) la un unghi de incidență de  $0,4^\circ$ , iar densitatea de masă și grosimea prin reflectometrie de radiație X (XRR) în intervalul  $0-3^\circ$  ( $2\theta$ ). Proprietățile optice au fost măsurate prin elipsometrie spectroscopică la unghiuri de incidență de  $55$  și  $65^\circ$ , la lungimi de undă între  $0,7-3 \text{ eV}$ .

Compoziția filmelor GST-225 măsurată prin RBS arată intervalul de variație elementală pentru diferitele tipuri de depuneri:  $[20,6\div 22,6]\% \text{ Ge}$ ,  $[23,7\div 30,5]\% \text{ Sb}$  și  $[46,9\div 55,7]\% \text{ Te}$ . Așa cum era de așteptat, stoichiometria probelor PLD este cea mai apropiată de ideal ( $20,6\% \text{ Ge}$ ,  $23,7\% \text{ Sb}$  și  $55,7\% \text{ Te}$ ). La probele MS și MSPLD, o mică parte de Te este pierdută în timpul depunerii. S-a observat o difuzie pronunțată a atomilor de Sb și Te spre substrat, în cazul probelor PLD și MSPLD, efectul fiind mult mai mic pentru MS.

Din datele XRR (Figura 2a) înainte și după tratamentul termic, s-a determinat densitatea masică medie. Înainte de tratarea termică, cea mai mare densitate ( $6,13\pm 0,12 \text{ g/cm}^3$ ) s-a obținut pentru filmele depuse prin

MS, iar după tratamentul termic, filmele MSPLD au fost cele mai dense ( $6,42 \pm 0,12 \text{ g/cm}^3$ ). Densitățile mari indică formarea de filme aproape lipsite de goluri [11]. Cea mai mare variație a densității se observă pentru filmele PLD, o creștere de 9,5%, mai mare chiar decât variația densității de 6,5% corespunzătoare tranziției GST-225 de la faza amorfă la faza cristalină [12]. În schimb, cea mai mică modificare a densității se obține în filmele MS, fiind o caracteristică necesară pentru integrarea în dispozitive de memorie. Un procent ridicat de vacanțe contribuie la suprimarea modificărilor de volum în timpul tranziției de fază [12].



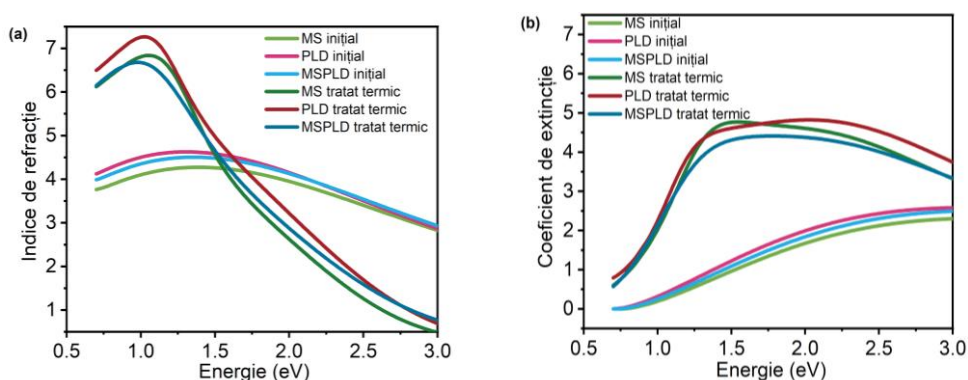
**Figura 2.** Diagramele de (a) reflectometrie de radiații X și (b) difracție de radiații X cu incidență razantă, pentru filmele de GST-225 depuse prin MS, PLD și MSPLD, înainte și după tratamentul termic la 200°C.

Rezultatele măsurătorilor de difracție de radiații X cu incidență razantă sunt prezentate în Figura 2b. Se observă că doar filmele MS după depunere sunt complet amorfă. Filmele PLD și MSPLD conțin o mică fază

policristalină care probabil se datorează picăturilor PLD, care au fost observate anterior la materiale calcogenice obținute prin PLD [13].

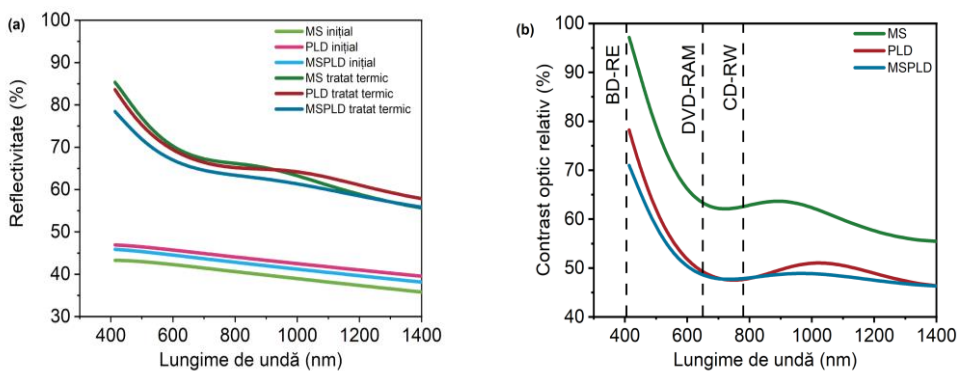
După tratamentul termic, GST-225 fcc este obținut ca fază majoritară în toate probele, dar se observă diferențe între constantele de rețea. Diferențele au fost estimate din densitățile de masă obținute prin măsurătorile XRR (constanta de rețea este mică atunci când densitatea de masă este mare) și din volumul liber dintre cristalite. Filmul MS nu este complet cristalin, având încă 18% fază amorfă rămasă. Filmele PLD și MSPLD au o mică fază cristalină de  $\text{GeSb}_4\text{Te}_4$  hexagonal, care poate fi interpretată ca fiind grăunțele din care se va forma GST-225 hcp la temperaturi mai mari [1]. În plus, se obține segregarea de Te (în straturile subțiri depuse prin PLD), care a mai fost observată anterior în materiale calcogenice depuse prin ablație laser [5].

Indicele de refracție și coeficientul de extincție în funcție de lungimea de undă, atât în faza amorfă cât și în cea cristalină, sunt parametri importanți pentru materialele calcogenice cu schimbare de fază. Rezultatele măsurătorilor de elipsometrie sunt prezentate în Figura 3. Dispersiile obținute pentru filmul depus prin MSPLD au o formă similară cu a filmelor MS și PLD. S-a observat un indice de refracție mai mic pentru filmul MS (3,84) în comparație cu PLD (4,02) și MSPLD (4,01), în centrul domeniului vizibil (587,6 nm). Pentru PLD, valorile indicelui de refracție și ale coeficientului de extincție sunt comparabile cu cele obținute de Nemeș și colab. [14]. În cazul filmelor tratate termic, care prezintă o structură policristalină, indicele de refracție pentru toate tipurile de depunere, a avut o creștere în intervalul 0,7 - 1,5 eV în comparație cu filmele netratate și o scădere după 1,5 eV.



**Figura 3.** Comparație între proprietățile optice ale filmelor de GST-225 obținute prin trei metode de depunere. (a) Indice de refracție. (b) Coeficient de extincție.

La lungimea de undă de 1550 nm, indicele de refracție al filmului MS crește cu 65% iar pentru filmul PLD atinge valoarea maximă de 6,78 la 1 eV.



**Figura 4.** Reflectivitatea optică (a) și Contrastul optic relativ (b) pentru filmele GST-225 MS, PLD și MSPLD. Lungimile de undă de interes pentru BD-RE (405 nm), DVD-RAM (650 nm) și, CD-RW (780 nm), sunt evidențiate prin linii punctate.

Pentru memoriile optice, reflectivitatea optică și contrastul optic relativ [15], sunt cei mai importanți parametri. Reflectivitatea filmelor este după depunere între 36-47%, iar după tratamentul termic între 55-85% (Figura 4a). Cel mai mare contrast optic relativ s-a obținut pentru MS (Figura 4b). Principala cauză a acestui contrast superior este cristalizarea într-o singură fază a filmului MS spre deosebire de filmele PLD și MSPLD. Anterior [16], s-a observat că defectele, datorate vacanțelor în faza cristalină și fazele cristaline mixte, influențează reflectivitatea.

Studiul privind influența metodei de depunere asupra proprietăților GST-225 a arătat că depunerea prin MS conduce la obținerea de filme complet amorse, în timp ce PLD și MSPLD prezintă o mică fază cristalină. După tratamentul termic, filmele MS cristalizează într-o singură fază cristalină, au cea mai mică variație a densității de masă, și cel mai mare contrast optic. Metoda PLD determină cel mai bun transfer stoichiometric, iar filmele depuse prin MSPLD după tratarea termică au cea mai mare densitate de masă. Structura filmelor PLD și MSPLD tratate termic prezintă faze cristaline multiple. În concluzie, proprietățile GST-225 sunt semnificativ influențate de metoda de depunere utilizată. Prin urmare trebuie selectată metoda potrivită atunci când este urmărită o aplicație specifică. În cazul memoriilor nevolatile, pentru a se obține cea mai bună performanță, este nevoie de un material cu o fază amorfă stabilă care comută rapid într-o singură fază cristalină stabilă și

are un contrast optic și rezistiv ridicat între cele două stări. În plus, este nevoie ca variația densității de masă la schimbarea de fază să fie minimă pentru a facilita integrarea materialului în dispozitive de memorie. Pentru memorii electrice și optice bazate pe materiale calcogenice cu schimbare de fază, modul de depunere prin pulverizare catodică cu magnetron MS al instalației hibrid este cel mai potrivit.

## **2.2 Proprietățile structurale și optice ale straturilor subțiri de Si-Ge-Te amorf obținute prin pulverizare catodică combinatorială**

Calcogenicii amorfi posedă proprietăți unice care permit aplicații în stocarea datelor ca memorii cu schimbare de fază [17] și comutatori ovonici cu prag [18], celule solare [19], sau fonică [20]. Structura materialelor amorfe nu prezintă ordine translațională pe distanță mare.

Calcogenii sunt elementele chimice S, Se sau Te din grupa VI A (16) a tabelului periodic. Telurul are un caracter metalic mai pronunțat și legături atomice mai izotrope spre deosebire de calcogenii mai ușori (Se și S). Din această cauză, telururile sunt slab formatoare de sticle cu o tendință crescută spre cristalizare sau descompunere [21].

Domeniul de formare a sticlei (în engleză Glass Formation Domain (GFD)) conține compoziții care pot fi obținute cu ușurință în formă sticloasă masivă prin răcire din topitură. Întinderea acestui domeniu este dependentă de temperatura de reacție, rata de răcire și cantitatea de material folosit în sinteza probei. În cazul elementelor calcogene, abilitatea de formare a sticlei variază în ordinea:  $S > Se > Te$  [22]. În materialele bazate pe Te, domeniul de formare a sticlei este foarte redus sau lipsește, topiturile cristalizând pe măsură ce se răcesc [23].

Calcogenicii amorfi sunt în cvasiechilibru sau în stări metastabile [24], ceea ce înseamnă că proprietățile lor nu sunt unic determinate din punct de vedere termodinamic de temperatură și presiune, deoarece se modifică în timp. Se consideră că după o stocare infinit de lungă, materialele amorfe se relaxează în cristalele corespunzătoare. De aceea, proprietățile materialelor depind de metoda de preparare, condițiile de sinteză și istoricul acestora.

Structura dezordonată și legăturile covalente permit o variație continuă a compoziției, ceea ce conduce la un număr uriaș de compoziții posibile, dar și la proprietăți diferite pentru o compoziție fixată. Este un spațiu combinatorial vast care necesită folosirea de metode combinatoriale de sinteză și măsură pentru o explorare sistematică.

Depunerea combinatorială prin pulverizare catodică cu magnetron este folosită pentru sinteza de librării de materiale deoarece poate acoperi o zonă compozițională largă într-o singură depunere [25] și oferă un bun mixaj atomic. O caracteristică cheie a acestei metode este posibilitatea de a obține compoziții amorfe localizate dincolo de GFD al sticlelor masive [26].

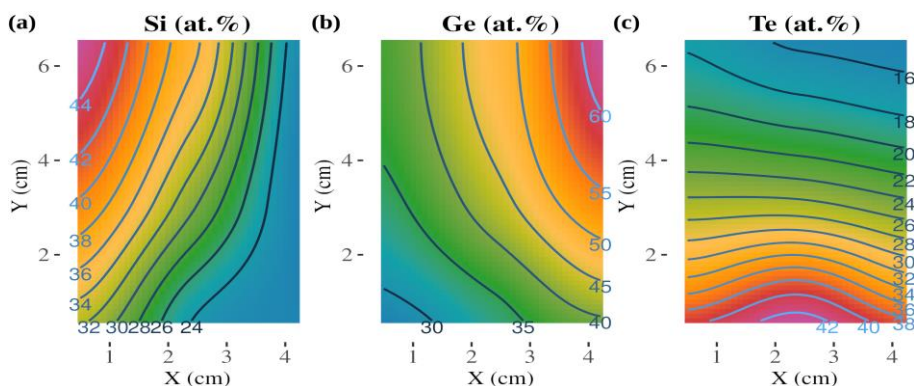
Sistemul Si-Ge-Te a fost puțin studiat în literatură. Feltz și colab. [27] au determinat GFD-ul sistemului în apropierea liniei compoziționale dintre GeTe și SiTe. Unele compoziții, precum  $\text{Si}_{15}\text{Ge}_{11}\text{Te}_{74}$ , au fost identificate ca fiind posibili candidați pentru memorii cu schimbare de fază [28]. Studii recente [18, 29] s-au concentrat doar pe regiuni limitate (adică  $\text{Si}_x(\text{GeTe}_6)_{1-x}$  sau  $\text{Ge}_x\text{Si}_x\text{Te}_{1-2x}$ ) din interiorul GFD. În  $\text{Si}_x(\text{GeTe}_6)_{1-x}$ , adăugarea de Si la GeTe<sub>6</sub> produce o creștere a temperaturii de cristalizare și o tranziție de la comutare ovonică cu prag la comutare ovonică cu memorie cu o tensiune de prag mai ridicată. În cazul  $\text{Ge}_x\text{Si}_x\text{Te}_{1-2x}$  [29], existența unei faze intermediare  $7,5\% < x < 9\%$  prezintă interes pentru memoriile cu schimbare de fază, fiindcă pentru aceste compoziții proprietățile de contrast în rezistivitate și optice sunt stabile în timp. Până acum nu s-au realizat studii în afara GFD.

În acest studiu [30] s-au explorat proprietățile compoziționale, structurale și optice ale sistemului amorf Si-Ge-Te, dincolo de GFD, urmărind varierea concentrației de Te într-un interval compozițional larg. Este utilizată o abordare combinatorială prin co-pulverizare catodică cu magnetron pentru sinteza de librării de materiale, folosindu-se co-depunerea din trei magnetronuri diferite ale instalației hibrid. Pentru caracterizarea hărților compoziționale s-au folosit spectrometria prin retro-împrăștiere Rutherford, difracția de radiații X cu incidență razantă, și elipsometria spectroscopică.

Pentru studiul sistemului amorf Si-Ge-Te, au fost depuse cu instalația hibrid mai multe seturi de probe pe substraturi de grafit și sticlă, menținute la temperatura camerei. Trei din cele șase magnetronuri au fost folosite simultan pentru a pulveriza țintele de Si, Ge și Te. Distanța țintă-substrat a fost de 11 cm. Pentru țintele de Ge și Si s-a utilizat pulverizare în curent continuu iar pentru ținta de Te s-a folosit pulverizarea în radiofrecvență. Puteri între 10-50 W au fost aplicate pe magnetronuri. Măsurătorile de compoziție s-au efectuat prin spectrometrie prin retro-împrăștiere Rutherford, la un unghi de retro-împrăștiere de 165°. Structura probelor a fost investigată prin difractometrie de radiații X cu incidență razantă, folosind radiație Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Măsurătorile de elipsometrie

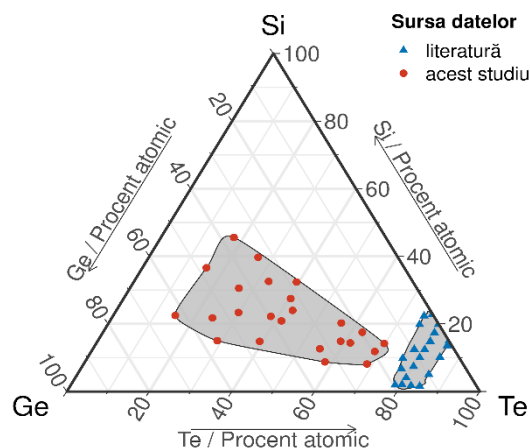
spectroscopică au fost efectuate la unghiuri de incidență de 50°, 60° sau 70°, în intervalul spectral 0,7–5 eV.

Harta compozițională a librăriei de materiale are următoarea distribuție elementală: [8,1÷45,6]% Si, [16÷62,5]% Ge și [15÷69,8]% Te. În comparație cu studii anterioare [27, 29], domeniul compozițional acoperit în acest studiu este de 5 ori mai mare. Un exemplu al gradientului de concentrație dintr-o depunere este arătat în Fig. 5.



**Figura 5.** Exemplu al gradientului de concentrație elementală într-o depunere combinatorială, pentru (a) Si; (b) Ge; (c) Te.

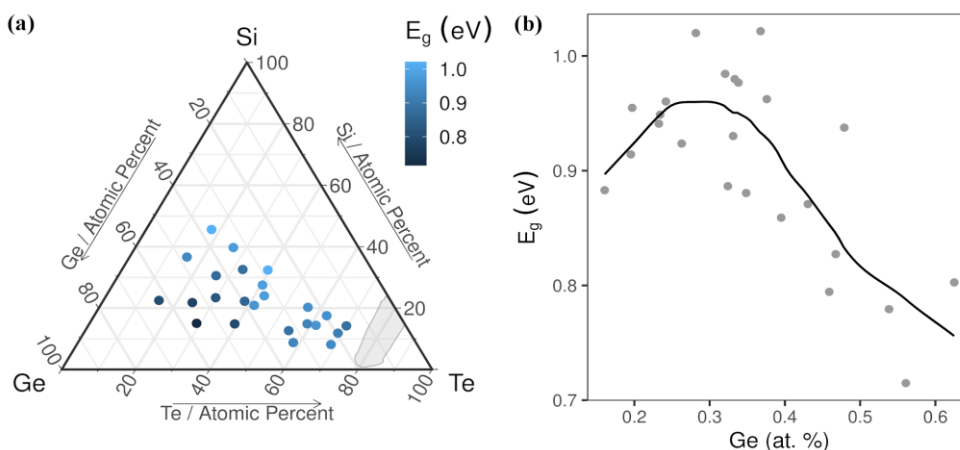
Concentrația atomică a fost măsurată prin RBS în centrul fiecărei probe cu o eroare mai mică de 3%. Grosimea probelor depinde de durata depunerii și de distanța față de ținte. Grosimea minimă obținută este de 299,8 nm pentru  $\text{Si}_{17.5}\text{Ge}_{19.7}\text{Te}_{62.8}$  și cea maximă de 570,5 nm pentru  $\text{Si}_{14.9}\text{Ge}_{26.3}\text{Te}_{58.8}$ . Compoziția chimică și structura celor 24 de probe din librărie este prezentată în diagrama ternară din Fig. 6.



**Figura 6.** Diagrama ternară a sistemului Si-Ge-Te. Domeniul de formare a sticlei cunoscut din literatură [27] este arătat cu albastru iar spațiul compozițional nou explorat este arătat cu roșu. Toate compozițiile sunt amorfe.

În sistemele sticloase calcogenice s-a observat că la granița domeniului de formare a sticlei, de obicei se găsesc compoziții cu proprietăți de memorie [31] (adică materiale cu schimbare de fază), de aceea în acest studiu s-a explorat spațiul compozițional dincolo de granița cunoscută a GFD [27], după cum este arătat în Fig. 6. Din măsurătorile GIXRD a reieșit că toate cele 24 de probe au o structură amorfă după depunere. Deci, metoda de depunere prin pulverizare catodică cu magnetron combinatorială a permis extinderea GFD cu sticle care nu pot fi obținute prin metodele tradiționale de sinteză.

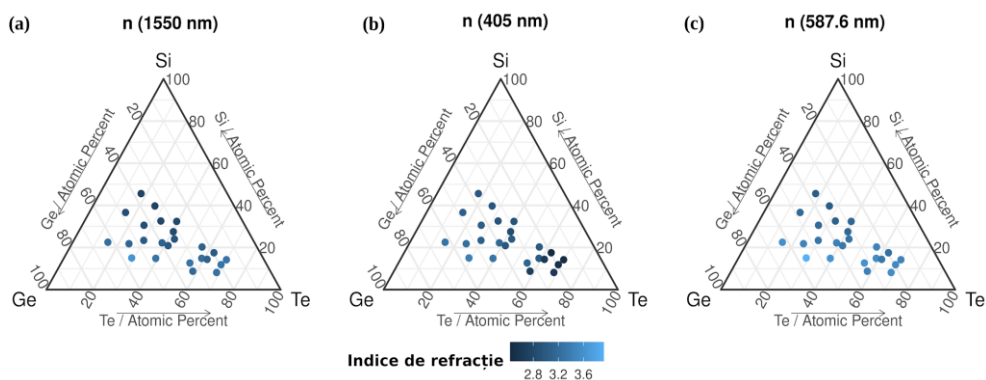
Proprietățile optice au fost măsurate prin elipsometrie spectroscopică. În Si-Ge-Te, banda interzisă este determinată atât de concentrația cationilor cât și a anionilor. Majoritatea probelor obținute au banda interzisă în jurul a 0,95 eV, după cum se poate vedea în Fig. 7a. Jovari și colab. [23] au arătat că în materialele amorse  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  ( $12\% \leq x \leq 44,6\%$ ), obținute prin co-evaporare termică, majoritatea atomilor respectă regula 8-N, dar sunt și legături homopolare care evoluează monoton cu creșterea în  $x$  (procentul de legături Te-Te scade de la 73,4 la 35,9%, iar procentul Ge-Ge crește de la 1 la 56,6%), conducând la dezordine chimică. Aceasta înseamnă că aglomerările nanometrice de Te, Si și Ge pot avea o contribuție importantă la banda interzisă a compozițiilor amorse Si-Ge-Te. Se observă în Fig. 7b, că banda interzisă variază cu concentrația de Ge, având un maxim între 23 și 36%. O dependență similară a fost observată în Ge-Te de C. Vigreux și colab. [32].



**Figura 7.** Variația lărgimii benzii interzise în sistemul Si-Ge-Te.

Lărgimea benzii interzise în funcție de (a) compoziție și (b) concentrația de Ge.





**Figura 8.** Indicele de refracție pentru diferite lungimi de undă:  
 (a) 405 nm; (b) 587,6 nm; și (c) 1550 nm

În Fig. 8 sunt prezentați indicii de refracție la 405 nm (lungimea de undă a discurilor Blu-ray (BD)), la 587,6 nm (domeniu vizibil) și la 1550 nm (infraroșu (IR) apropiat). Procentul de Te are o influență semnificativă asupra indicelui de refracție. La lungimi de undă mici (405 nm, Fig. 8a), indicele de refracție are un minim în apropierea GFD ( $n = 2,4$  pentru  $\text{Si}_{17.5}\text{Ge}_{19.7}\text{Te}_{62.8}$ ), iar la lungimi de undă mai mari (587,6 nm și 1550 nm), Fig. 8b,c, tendința se inversează și indicii de refracție crește în apropierea GFD. Indicii de refracție de la 1550 nm are un minim în regiunea dintre 28 și 45% Ge. Un astfel de minim este foarte important în aplicații pentru ghiduri de undă în IR-apropiat, deoarece arată că indicele de refracție poate fi modificat prin concentrația de Ge.

În studiul de explorare a sistemului Si-Ge-Te a fost preparată combinatorial o librărie de straturi subțiri prin co-pulverizare catodică cu magnetron folosind instalația hibrid. Măsurătorile RBS au arătat că s-a obținut un domeniu compozițional nou, care nu a mai fost investigat până acum: Si [7,7÷45,6]%, Ge [11,2÷62,5]%, Te [15÷69,8]%. După depunere toate probele sunt amorfe, ordinea rețelei amorfe crescând pe măsura apropierii de domeniul tradițional de formare a sticlei. Banda interzisă variază între 0,71-1,02 eV și s-a observat că este puternic influențată de conținutul de Te și Ge. Indicii de refracție din IR-apropiat variază între 2,7-3,6, și are o valoare minimă când concentrația de Ge este între 28-45%. În concluzie, proprietățile optice ale librăriei combinatoriale de Si-Ge-Te, banda interzisă și indicii de refracție, pot fi modificate gradual cu compoziția și prezintă extreme importante în aceste dependențe care ar putea fi exploatate în aplicații. Aceste cunoștințe noi despre sistemul Si-Ge-Te

facilitează selecția și proiectarea de materiale pentru aplicații în memorii optice, comutatoare ovonice cu prag și senzori optici în IR-apropiat.

### **3. Materiale calcogenice pentru aplicații fotovoltaice**

Folosirea de materiale netoxice, din elemente chimice abundente în natură, ca straturi subțiri absorbante în aplicații fotovoltaice, este critică pentru a îndeplini atât cerințele de înaltă performanță, cât și de producție stabilă, cu costuri reduse. În ultimii ani, materialele calcogenice au început să fie intens studiate ca potențiali candidați pentru stratul absorbant din generația următoare de celule solare. Semiconductorii cu benzi interzise în intervalul 0,9-1,6 eV și răspunsuri optice mari în spectrul vizibil, sunt considerați promițători. Proprietățile compoziționale, structurale și optice ale filmelor subțiri calcogenice sunt semnificativ influențate de metoda de sinteză, de aceea este foarte necesar studiul acestor dependențe.

Primul studiu a investigat proprietățile ZnS, acesta fiind un material cu bandă interzisă mare, care a fost propus pentru a înlocui CdS, ca strat tampon în celulele solare. Proprietățile compoziționale, structurale și optice ale filmelor înainte și după tratamentul termic au fost măsurate folosind spectrometria prin retroîmprăștiere Rutherford, difracția de radiații X, reflectometria cu radiații X, spectroscopia Raman și elipsometria spectroscopică.

În doilea studiu a fost investigat  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) care este un material cuaternar complex, și a cărui sinteză sub formă de straturi subțiri cu calitate ridicată, fără faze secundare, este o provocare și depinde de tehnica de depunere. Filmele subțiri depuse folosind sistemul hibrid în diferite configurații de depunere și rolul tratamentului termic cu/fără sulfurare au fost investigate prin difracție de radiații X cu incidență razantă, reflectometrie de radiații X, spectroscopie Raman, microscopie electronică cu baleiaj și transmisie optică.

#### **3.1 Efectul metodei de depunere asupra proprietăților structurale și optice ale straturilor subțiri de ZnS**

Sulfura de zinc, ZnS, este un material cu aplicații în diode emițătoare de lumină [33] cristale fotonice [34], acoperiri antireflex [35] și celule fotovoltaice [36]. ZnS are toxicitate mică [37], cost scăzut și este relativ abundent în natură [38], unde apare sub forma unui mineral numit sfalerit. Este un material semiconductor de tip n cu o bandă interzisă mare  $\sim 3,6$  eV [39], care

este mai mare decât banda interzisă a sulfurii de cadmiu (CdS) de  $\sim 2,40$  eV, făcând din ZnS un posibil candidat pentru a fi folosit ca strat tampon în celulele solare [40].

ZnS este interesant și datorită polimorfismului său la temperatura camerei, cu două faze cristaline principale. O fază este rețeaua cubică cu fețe centrate (c-ZnS), numită și structură de tip „blendă de zinc”. A doua fază este o structură hexagonală (h-ZnS), numită și „wurtzit”. În blenda de zinc, fiecare atom de zinc este înconjurat de patru atomi de sulf, iar fiecare atom de sulf este înconjurat de patru atomi de zinc într-o coordonare tetraedrică. Wurtzitul este caracterizat de 12 atomi în colțurile fiecărei unități care creează o celulă unitate hexagonală [41], care este, de asemenea, coordonată tetraedric.

Deoarece structura blendei de zinc este mai densă decât cea a wurtzitului, o tranziție de la blendă de zinc la wurtzit are loc în mod natural în timp (extrem de lent) la o rată similară cu aceea a tranziției diamantului în grafit. Cu toate acestea, prin tratament termic, ZnS cubic poate fi transformat într-o structură hexagonală.

Scopul acestui studiu [42] a fost de a compara proprietățile structurale și optice ale filmelor subțiri de ZnS obținute prin MS, PLD și MSPLD folosind instalația hibrid. Atunci când se combină cele două metode de depunere, se așteaptă să se obțină straturi subțiri care au atât avantajele MS și PLD, adică proprietăți structurale, compoziționale și optice îmbunătățite cât și o posibilă atenuare a dezavantajelor acestora, cum ar fi suprafața mică acoperită în PLD.

Filmele subțiri de ZnS obținute prin MS au fost preparate folosind un magnetron cu rata de depunere de  $0,1$  nm/s la o putere RF de  $60$  W. Un alt set de filme a fost preparat prin PLD, folosind o sursă laser KrF cu lungimea de undă de  $248$  nm. O rată similară de depunere de  $0,1$  nm/s a fost atinsă pentru o rată de repetiție de  $2$  Hz și o putere laser de  $60$  mJ ( $1,5$  J/cm<sup>2</sup> fluență). Un al treilea set MSPLD a fost depus simultan prin MS și PLD dintr-o singură țintă, folosind parametri descriși mai sus, conducând la o rată de depunere estimată de  $\sim 0,2$  nm/s. Timpii de depunere au fost ajustați pentru a obține grosimi comparabile ale filmelor depuse prin cele trei metode. Straturile de ZnS au fost obținute la temperatura camerei, pe substraturi de siliciu și sticlă în aceleași condiții de depunere. Toate filmele au fost tratate termic în vid ( $7 \times 10^{-2}$  Torr) la  $400^\circ\text{C}$  timp de o oră. Spectrometria de retroîmprăștiere Rutherford s-a realizat folosind particule alfa dintr-un Tandetron de  $3$  MV [43]. Investigarea structurii straturilor subțiri a fost

efectuată prin difracția de radiații X cu incidență razantă la un unghi de incidență de  $0,4^\circ$ . Reflectometria de radiații X în intervalul  $0^\circ$ - $2,3^\circ$  ( $2\theta$ ) a fost utilizată pentru estimarea grosimii și a densității masice a filmelor investigate. Spectrele Raman au fost obținute la temperatura camerei, în intervalul  $100$ – $1100\text{ cm}^{-1}$  în configurația de retroîmprăștiere. Măsurătorile de elipsometrie spectroscopică au fost efectuate la unghiuri de incidență de  $55^\circ$  și  $65^\circ$  în intervalul de energie  $0,7$ – $4,5\text{ eV}$ .

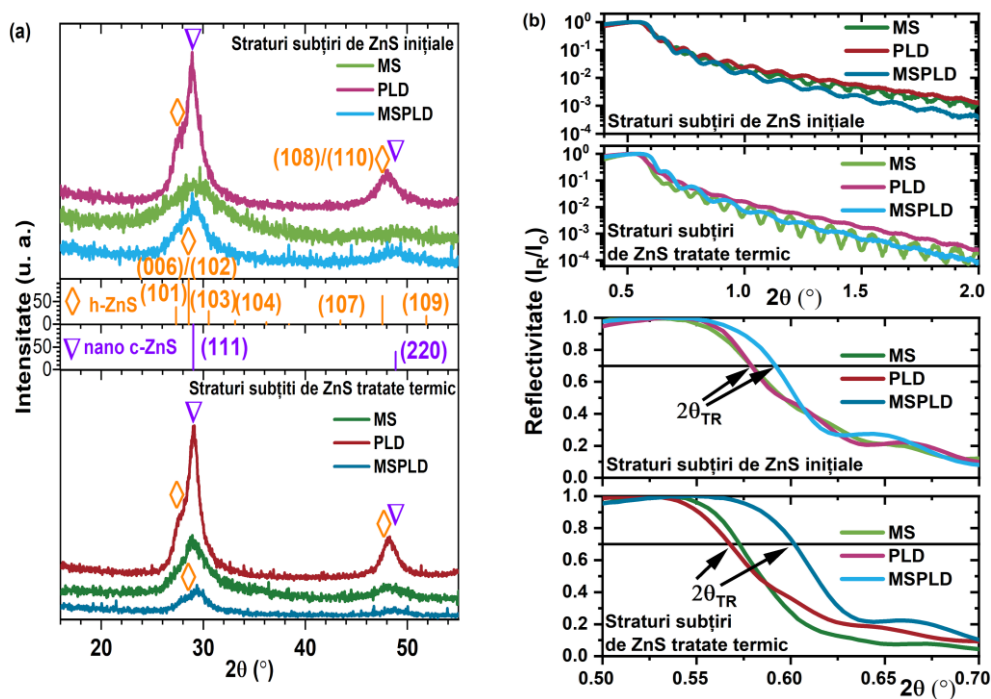
Compoziția chimică a filmelor subțiri de ZnS calculată din RBS a arătat că PLD-ul conduce la straturi subțiri cu cea mai apropiată compoziție de stoichiometria țintei ( $50\%$  Zn:  $50\%$  S) și anume  $52,3\%$  Zn și  $47,7\%$  S, în timp ce celelalte două probe au un ușor exces de Zn ( $54,7\%$  Zn și  $45,3\%$  S pentru MS și  $55,3\%$  Zn și  $44,7\%$  S pentru MSPLD). Filmele MSPLD sunt cele mai sărace în sulf deoarece pulsurile laser cresc pierderea de sulf în timpul depunerii.

Diagramele de difracție de radiații X cu incidență razantă ale celor trei tipuri de straturi subțiri de ZnS, înainte și după tratamentul termic la  $400^\circ\text{C}$ , sunt prezentate în Figura 9a. Deși tratamentul termic la temperaturi mai ridicate ar favoriza obținerea de filme cu o singură fază cristalină, s-a ales o temperatură de tratament mai mică, de  $400^\circ\text{C}$ , deoarece permite investigarea gradului de stabilitate a probelor depuse, relevând astfel performanța fiecărei metode de depunere și o mai bună înțelegere a polimorfismului ZnS. De asemenea, o temperatură de tratament mai mare ar putea schimba stoichiometria [44] sau poate induce tensiuni și o densitate crescută de dislocații în structuri. În plus, reacțiile cu oxigenul rezidual au loc la peste  $400^\circ\text{C}$ , conducând la faze de ZnO nedorite și/sau la rugozitate mare a suprafeței.

Probele MS depuse sunt complet amorfe, filmele subțiri PLD sunt nanocristaline (conțin  $55\%$  c-ZnS și  $45\%$  h-ZnS), în timp ce straturile MSPLD prezintă un amestec de faze, o fază majoritară amorfă ( $57\%$ ) și două faze nanocristaline ( $25\%$  c-ZnS și  $18\%$  h-ZnS). Semnătura fazei amorfe în diagrama GIXRD a probelor MS după depunere, este maximul foarte larg de la  $29,28^\circ$  (FWHM este de  $6,5^\circ$  față de  $3,0^\circ$  după tratamentul termic) și fondul mai mare, deoarece radiația X este împrăștiată, mai degrabă decât difractată. Prin urmare, există diferențe mari între ordinea structurală în filmele subțiri MS și PLD după depunere, în timp ce MSPLD produce o combinație a celor două. Deoarece metoda MSPLD presupune depunerea simultană din aceeași țintă, se poate deduce că MS pulverizează în principal atomi de la suprafața țintei, iar la condensarea pe substratul rece aceștia formează o rețea

dezordonată cu dezordine chimică, în timp ce PLD are în principal grupuri de atomi care condensează pe substrat și formează nanocristale, ordinea chimică fiind menținută.

După tratamentul termic, toate probele sunt complet cristaline. Filmele subțiri obținute prin MS cristalizează într-o singură fază, c-ZnS policristalin, cu dimensiunea medie a cristalitelor de 2 nm. Valori similare au fost obținute de Włodarski și colab. [44]. Aceeași fază nanocristalină devine dominantă (73%) în probele de PLD tratate termic, conducând la concluzia că c-ZnS este favorizat la temperatura de 400 °C. Nu se observă modificări semnificative în raportul dintre cantitatea de c-ZnS și cea de h-ZnS pentru probele MSPLD tratate termic, ceea ce înseamnă că transformarea fazei amorphe are loc prin creșterea dimensiunii nucleelor cristaline existente, în loc să producă noi centri de cristalizare. Dimensiunea medie a cristalitelor tuturor probelor este mai mică de 10 nm.



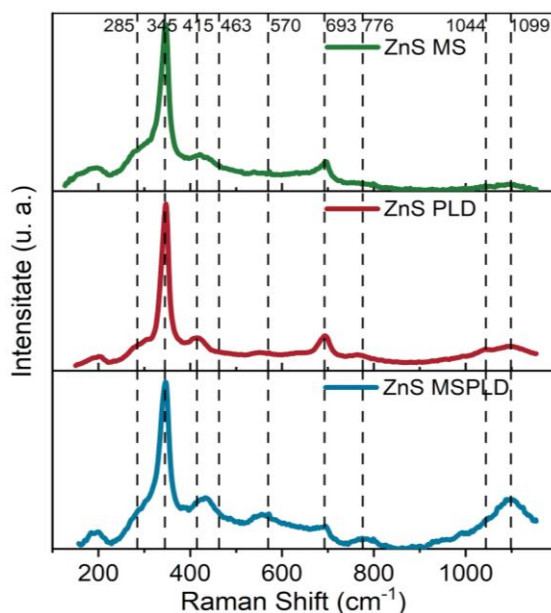
**Figura 9.** Diagramele de difracție a radiației X cu incidență razantă (a) și diagrame de reflectivitate a radiațiilor X (b) pentru filmele subțiri de ZnS obținute prin MS, PLD și MSPLD, în starea inițială și după tratamentul termic la 400°C.

Sunt indicate pozițiile muchiei totale de reflexie ( $2\theta_{TR}$ ). Diagramele GIXRD sunt deplasate vertical pentru o mai bună vizualizare.

Din diagramele de reflectometrie de radiații X (Fig. 9b), s-a calculat poziția muchiei de reflexie totală a radiației X ( $2\theta_{TR}$ ), definită ca unghiul  $2\theta$  la care reflectivitatea (adică, intensitatea radiației X reflectate la  $2\theta$  împărțită la intensitatea maximă a radiației X reflectate) scade cu 30% din maxim. Știind densitatea masică  $\rho_m \sim 2\theta_{TR}$ , se poate determina variația relativă a densității masice de la o probă la alta fără a cunoaște valoarea sa absolută. Grosimea medie ( $h_{mean}$ ) a filmelor este calculată ca medie  $\lambda/2\theta$ , unde  $\lambda$  este lungimea de undă  $K\alpha$  a radiației X și  $2\theta_{mean}$  este perioada medie a franjelor de interferență. Grosimile estimate au fost de 105 nm pentru MS, 80 nm pentru PLD și 61 nm pentru MSPLD în stare inițială și 105 nm pentru MS, 83 nm (+3.8%) pentru PLD și 59 nm (-3.3%) pentru MSPLD după tratamentul termic. Diferența de grosime poate fi explicată dacă avem în vedere că PLD este o tehnică punctuală și profilele de grosime laterală sunt în scădere bruscă [46] în comparație cu variațiile de grosime ale MS [47]. Cea mai mare valoare a densității s-a obținut pentru straturile MSPLD, atât în stare inițială cât și după tratamentul termic. Mai mult decât atât, doar  $\rho_m$  a filmului MSPLD crește după tratament cu 3,4% datorită scăderii volumului liber dintre cristalite, nu se formează cristalite noi de ZnS, ci crește dimensiunea medie a acestora. Densitatea masică a filmelor subțiri MS și PLD scade după tratamentul termic (cu 2,1% și respectiv 3,8%). Pentru probele PLD și MSPLD, variația grosimii după tratamentul termic corespunde variației  $\rho_m$ . În cazul probelor MS, grosimea este neschimbată, deși densitatea scade cu 2,1%, ceea ce se poate datora evaporării unei cantități mici de sulf. Pentru filmele PLD, scăderea  $\rho_m$  cu 3,8% după tratament se datorează creșterii volumului liber dintre cristalite. Se formează noi cristalite de ZnS (aria maximelor cristaline crește cu 5,9%), ceea ce produce un efect chiar mai puternic decât scăderea volumului liber datorită creșterii dimensiunii medii a cristalitelor.

Figura 10 prezintă spectrele Raman, obținute cu excitație UV ( $\lambda = 325$  nm), ale filmelor depuse pe sticlă, după tratamentul termic. Se observă că cel mai intens maxim, de la  $345$   $\text{cm}^{-1}$ , nu este deplasat sugerând că faza c-ZnS este predominantă în toate cele trei metode de depunere. Maximele din intervalul  $400$   $\text{cm}^{-1}$  –  $800$   $\text{cm}^{-1}$  (și anume  $415$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $463$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $570$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $693$   $\text{cm}^{-1}$  și  $776$   $\text{cm}^{-1}$ ) care se datorează împrăștiilor Raman de ordinul al doilea, în timp ce maximum de la  $1090$   $\text{cm}^{-1}$  este o combinație de împrăștiere Raman de ordinul trei și luminescență [48]. Deoarece filmul MS conține o singură fază cristalină așa cum a fost observat

din GIXRD, se poate concluziona că maximele Raman din această probă aparțin fazei c-Zn. Maximul la  $776\text{ cm}^{-1}$  are cea mai mare intensitate în proba MSPLD. Acest maxim împreună cu deplasarea maximului la  $415\text{ cm}^{-1}$  poate fi un indiciu important pentru identificarea fazei h-ZnS.

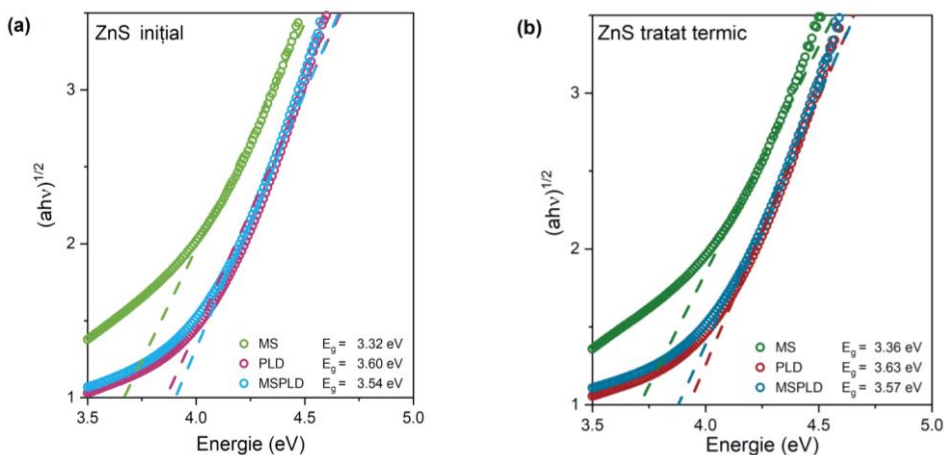


**Figura 10.** Spectrele Raman, la excitația laser  $\lambda = 325\text{ nm}$ , ale probelor de ZnS depuse prin MS, PLD și MSPLD, după tratamentul termic.

După tratamentul termic, s-a observat o mică contracție a straturilor MSPLD, prin urmare, densitatea filmelor subțiri devine mai mare, iar indicele de refracție va crește ușor. Trebuie remarcat faptul că indicele de refracție poate fi utilizat ca indicator calitativ al densității masice a filmului. Indicii de refracție ai MS, PLD și MSPLD în stare inițială, care au valorile de 2,30, 2,33 și 2,33 determinate prin elipsometrie spectroscopică, sunt similari cu cei găsiți în literatură [49], iar după tratamentul termic aceștia cresc ușor la 2,36, 2,34 și 2,48.

Au fost făcute măsurători suplimentare ale transmitanței filmelor subțiri de ZnS inițiale și tratate termic pentru determinarea benzilor interzise (Fig. 11). Intervalul estimat al benzii interzise variază de la 3,32 eV pentru MS, la 3,63 eV pentru PLD și 3,54 eV pentru MSPLD. Mica variație poate fi asociată cu metoda de depunere. Tratamentul termic produce o mică creștere a benzii (la 3,36 eV, 3,57 eV și 3,63 eV pentru MS, PLD și MSPLD),

cea ce este de așteptat, deoarece faza cristalină are o fracție de umplere mai mare. Pe de altă parte, cristalitele sunt extrem de mici (mai mici de 10 nm), iar faza dezordonată (inclusiv granițele dintre cristalite) încă dictează banda interzisă optică. Valorile benzii interzise sunt comparabile cu cele din literatură [48,50]. În plus, filmul MS inițial are o bandă interzisă apropiată de valoarea raportată a filmelor amorfe de ZnS ( $E_g = 3,4$  eV) [51]. Pe lângă variația produsă de metoda de depunere, vacanțele de sulf, ar putea contribui la scăderea benzii [52].



**Figura 11.** Graficele Tauc ale filmelor de ZnS depuse pe sticlă, prin toate cele trei metode, în stările (a) inițială și (b) după tratamentul termic.

În acest studiu au fost investigate influența metodei de depunere și a procesului de tratament termic asupra proprietăților compoziționale, structurale și optice ale filmelor subțiri de ZnS. Metoda MSPLD oferă o rată de depunere mai mare în comparație cu MS și PLD individuale. Toate filmele obținute sunt puțin bogate în Zn, dar compoziția filmelor obținute prin PLD este mult mai apropiată de compoziția stoichiometrică cu doar 2,3% deficiență de sulf, comparativ cu MS și MSPLD. În ceea ce privește densitatea masică, straturile MSPLD sunt cele mai dense, iar densitatea a crescut după tratamentul termic cu 3,4% datorită scăderii volumului liber dintre cristalite ca urmare a creșterii cristalitelor.

În legătură cu polimorfismul ZnS, filmele MS după depunere sunt complet amorfe, ceea ce este remarcabil pentru acest material deoarece cristalizează foarte ușor, și apoi suferă o tranziție la o fază nanocristalină



cubică după tratament. Pe de altă parte, filmele PLD și MSPLD sunt un amestec de două faze nanocristaline c-ZnS și h-ZnS. După tratamentul termic, procentul de c-ZnS crește pentru filmele PLD și este aproape neschimbat în straturile MSPLD. Un maxim intens la  $345\text{ cm}^{-1}$  a fost identificat prin spectroscopie Raman în toate filmele, care poate fi atribuit în mod clar fazei c-ZnS.

Banda interzisă este cuprinsă între 3,3 eV și 3,6 eV în toate filmele și nu este afectată semnificativ de tratamentul termic, ceea ce este de dorit în structurile fotovoltaice.

În concluzie, pentru celulele solare, oricare dintre cele trei metode de depunere poate fi selectată pentru a regla banda interzisă. Cu toate acestea, MS este mai potrivit pentru a obține filme cristaline cu o singură fază, în timp ce PLD conduce la filme cu cele mai puține vacanțe de S. Filmele MSPLD sunt cele mai stabile la tratamentele termice în ceea ce privește menținerea raportului de faze între c-ZnS și h-ZnS.

### **3.2 Sinteza și caracterizarea filmelor subțiri de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obținute prin combinarea pulverizării catodice cu ablația laser în pulsuri**

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) este un candidat promițător pentru convertoarele de energie solară de următoarea generație datorită coeficientului său ridicat de absorbție și a unei valori optime a benzii interzise [53]. Este un material calcogenic de tip p, obținut cu costuri reduse, din elemente abundente în natură (cum sunt Cu, Zn, Sn și S), spre deosebire de alte materiale folosite în celule solare (CIS, CIGS și CdTe) care conțin elemente scumpe și/sau componente toxice [54]. Pentru obținerea filmelor subțiri de CZTS, deși tehnicile fizice de vid pot fi complexe și au un consum relativ mare de energie, reprezintă o soluție pentru a depăși problemele legate de consumul mare de timp, fisurile și cristalinitatea slabă a filmelor obținute prin procese chimice [55]. Ele oferă, de asemenea, posibilitatea de a controla cu ușurință proprietățile structurale și morfologice ale filmelor subțiri [56]. Dintre toate metodele fizice de depunere din faza de vapori, pulverizarea catodică cu magnetron (MS) și depunerea prin ablație laser în pulsuri (PLD) au fost utilizate cel mai mult în prepararea straturilor absorbante CZTS datorită avantajelor numeroase ale acestora.

PLD este o tehnică simplă și versatilă, are o rată mare de depunere, asigură transferul relativ ușor al speciilor de la țintă la substrat precum și

creșterea filmelor subțiri de înaltă calitate datorită utilizării unei energii mari [57]. Această tehnică oferă posibilitatea de a obține straturi de CZTS fie într-o singură etapă, folosind o țintă CZTS și încălzirea substraturilor la temperaturi ridicate, fie în două etape prin depunerea unui film metalic, din ținte metalice de Cu, Zn și Sn, urmat de sulfurare într-o incintă închisă, în care vaporii de sulf sunt transportați cu ajutorul unui flux de argon sau azot la suprafața încălzită a stratului subțire. Există diferiți parametri care pot influența proprietățile filmelor obținute prin PLD și anume: distanța dintre țintă și substrat, orientarea și temperatura substratului, energia laserului și compoziția țintei. Țintele metalice de Cu, Zn și Sn pot fi utilizate pentru a controla grosimea și rugozitatea stratului [58], iar o singură țintă CZTS este preferată atunci când scopul este obținerea de materiale  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  perfect stoichiometrice [59]. Deși PLD are multe avantaje, există și unele limitări care împiedică dezvoltarea și cercetarea celulelor solare bazate pe CZTS folosind această tehnică. O problemă majoră este numărul mare de picături (cantități de material topit din țintă care condensează rapid pe substrat) formate în filme, ceea ce duce la apariția fazelor cristaline nedorite și a neomogenității [60]. Alte dezavantaje sunt timpul îndelungat necesar pentru a obține filme cu grosimi mari și dificultatea de a produce filme pe suprafață mare.

Pulverizarea catodică cu magnetron este cunoscută ca o tehnică fizică pentru sinteza unor filme subțiri foarte uniforme pe substraturi cu suprafețe mari. Parametri de depunere, cum ar fi presiunea în incinta de depunere, puterea aplicată pe catodi sau timpul de depunere pot fi variați în MS pentru a determina condițiile optime pentru obținerea filmelor de înaltă calitate. Sinteza filmelor subțiri de CZTS poate fi realizată folosind diferite ținte, cum ar fi ținte metalice, ținte de sulfuri binare sau ținte cuaternare. Pentru țintele elementare conductoare (cum sunt Cu, Zn și Sn), este de preferat să se utilizeze pulverizarea în curent continuu (DC) [61]. Pentru ținte binare și cuaternare, cum ar fi  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}$  și CZTS, este utilizată pulverizarea în radiofrecvență (RF) [62]. La fel ca și în tehnica PLD, pentru prepararea de straturi de CZTS, MS permite două abordări diferite, fie prin încălzirea substratului în timpul depunerii, fie prin sulfurare după depunere [63]. Printre avantajele MS se numără faptul că oferă posibilitatea de a controla compoziția chimică și grosimea filmelor pentru a obține o bună uniformitate pe suprafața probei. MS asigură o aderență ridicată a filmelor și o acoperire excelentă a suprafeței substratului, precum și rate mari de depunere și filme

de înaltă puritate [64]. Cu toate acestea, există și unele probleme în MS legate de otrăvirea țintei cu gaz reactiv și spargerea țintei (în general țintele binare de sulfuri) la putere mare aplicată pe catozi.

Sinteza unui material cuaternar cum este CZTS, poate fi foarte dificilă din cauza dificultății controlului stoichiometriei și a prezenței fazelor secundare binare și ternare, cum ar fi ZnS,  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  și  $\text{Cu}_x\text{SnS}_y$  (CTS) [65]. Pentru a obține avantajele celor două tehnici menționate mai sus și pentru a evita unele dintre dezavantajele acestora, combinarea celor două metode într-un proces hibrid este o cale promițătoare de obținere a straturilor de CZTS. Pentru a testa această ipoteză, în acest studiu [66] a fost folosit un sistem de co-depunere hibrid (MSPLD), în care MS și PLD au fost utilizate simultan din ținte diferite pentru depunerea de straturi subțiri de CZTS. Au fost utilizate trei ținte diferite (două pentru MS și una pentru PLD), și anume: sulfură de cupru ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), sulfură de staniu ( $\text{SnS}_2$ ) și sulfură de zinc (ZnS). De asemenea, a fost investigat efectul tratamentului termic cu și fără sulfurare asupra proprietăților filmelor subțiri de CZTS.

Prima configurație de depunere a fost cea în care ținta de  $\text{Cu}_2\text{S}$  a fost folosită pentru depunerea PLD și țintele de  $\text{SnS}_2$  și ZnS pentru MS. Parametrii de depunere PLD au fost de 10 Hz pentru frecvența pulsurilor laser și 210 mJ pentru putere, conducând la o rată de depunere de 0,50 Å/s. Pentru MS, pe ținta de  $\text{SnS}_2$  a fost aplicată o putere de 20 W pentru a obține o rată de depunere de 0,49 Å/s, iar pe ținta de ZnS a fost aplicată o putere de 67 W, având o rată de depunere de 0,50 Å/s. În a doua configurație, ținta de  $\text{SnS}_2$  a fost montată în caruselul PLD, iar țintele de  $\text{Cu}_2\text{S}$  și ZnS au fost montate în magnetron. Frecvența pulsurilor laser a fost de 1 Hz, iar puterea laserului de 90 mJ, obținându-se o rată de depunere de 0,47 Å/s. Țintele de  $\text{Cu}_2\text{S}$  și ZnS au avut aplicate puteri de 27 W și respectiv 65 W, rata de depunere fiind de 0,54 Å/s și 0,47 Å/s. În a treia configurație, depunerea a fost efectuată folosind ținta de ZnS pentru PLD, în timp ce pentru MS s-au utilizat țintele de  $\text{Cu}_2\text{S}$  și  $\text{SnS}_2$ . Depunerea PLD a fost efectuată folosind o frecvență laser de 2 Hz și o putere de 60 mJ, rezultând o rată de depunere de aproximativ 1,30 Å/s. O putere de 56 W pentru a obține o rată de 1,30 Å/s, a fost aplicată pe ținta de  $\text{Cu}_2\text{S}$  prin MS, în timp ce pentru ținta de  $\text{SnS}_2$ , a fost utilizată o putere de 40 W, conducând la o rată de depunere de 1,30 Å/s.

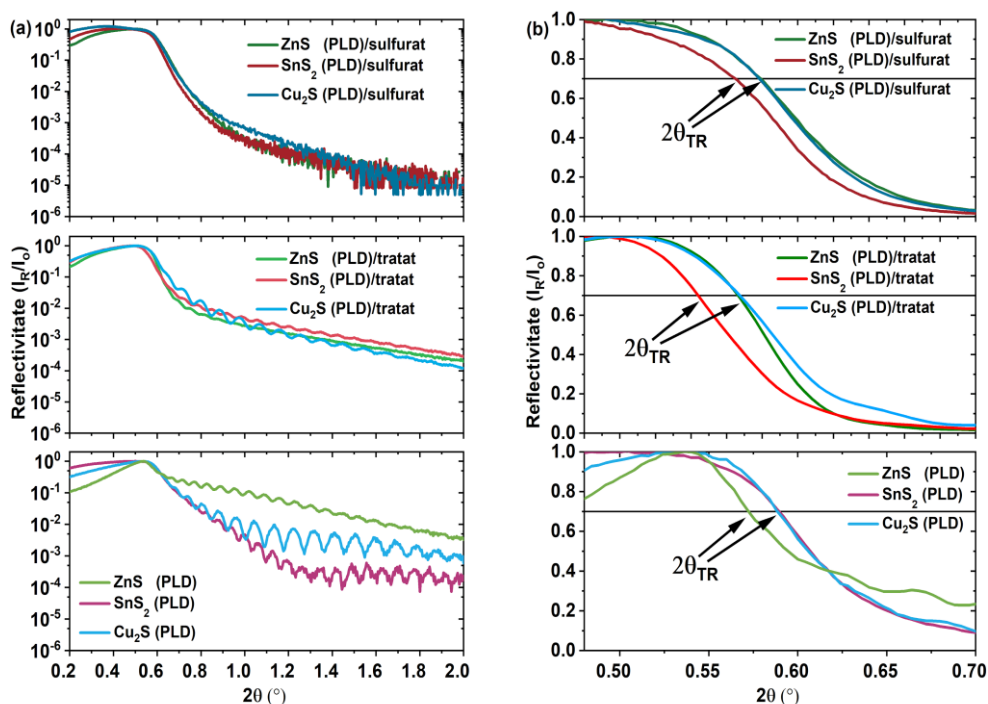
Au fost pregătite două serii de probe. Probele depuse au fost denumite în funcție de ținta folosită pentru PLD:  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD),  $\text{SnS}_2$  (PLD) și ZnS (PLD). Prima serie, a fost tratată termic fără nicio sursă de sulf și probele au fost

denumite  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/tratată,  $\text{SnS}_2$  (PLD)/tratată și  $\text{ZnS}$  (PLD)/tratată. A doua serie, a fost sulfurată folosind 1 g de pulbere S. Probele au fost denumite  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurat,  $\text{SnS}_2$  (PLD)/sulfurat și  $\text{ZnS}$  (PLD)/sulfurat. Tratamentul termic în ambele serii de filme subțiri s-a făcut în atmosferă de Ar la  $500^\circ\text{C}$  timp de 3 ore.

Pentru a investiga proprietățile structurale ale filmelor subțiri de CZTS, a fost utilizată difracția de radiații X cu incidență razantă cu un unghi de incidență de  $0,3^\circ$ . Datele de reflectometrie de radiații X au fost înregistrate într-un interval de  $(0 \div 2^\circ)$  ( $2\theta$ ). Măsurători Raman au fost efectuate cu o lungime de undă de 633 nm, în intervalul de la 200 la  $500\text{ cm}^{-1}$ , la temperatura camerei. Proprietățile optice ale straturilor subțiri au fost măsurate folosind elipsometria spectroscopică, iar microstructura filmelor a fost examinată utilizând un microscop electronic cu baleiaj (SEM) accesoriat cu un spectrometru cu dispersie de energie (EDS) pentru determinarea concentrației elementale din filme.

Din diagramele XRR ale filmelor (Figura 12), în starea inițială și după tratamentul termic cu și fără sulfurare la  $500^\circ\text{C}$ , sunt calculate grosimea medie ( $h_m$ ) și pozițiile marginii de reflexie totală ( $2\theta_{\text{TR}}$ ), care este proporțională cu densitatea masică medie ( $\rho_m$ ). Se observă că, după tratamentul termic fără sulf,  $2\theta_{\text{TR}}$  scade ușor pentru toate filmele, deci scade și  $\rho_m$ . Acest fapt, împreună cu scăderea grosimii medii a tuturor filmelor tratate termic fără sulf (de la 145 nm pentru  $\text{ZnS}$  (PLD), 147 nm pentru  $\text{SnS}_2$  (PLD) și 108 nm pentru  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD) la 142 nm ( $\text{ZnS}$  (PLD)), 126 nm ( $\text{SnS}_2$  (PLD)) și 97 nm ( $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD))), sugerează că filmele subțiri suferă un proces de evaporare parțială și o reorganizare a atomilor, care produce formarea de spații libere între cristalite și o scădere a grosimii. Filmul  $\text{ZnS}$  (PLD) este cel mai puțin influențat de tratamentul termic fără sulf (atât  $\rho_m$ , cât și  $h_m$  scad cu 2,1% și respectiv 2,0%), pierderea de masă fiind de doar 4,1%. Pe de altă parte, filmul  $\text{SnS}_2$  (PLD) este cel mai afectat ( $\rho_m$  și  $h_m$  scad cu 14,7% și 14,3%), pierderea de masă fiind mare, de 29,0%. Acest lucru s-ar putea datora evaporării compușilor de  $\text{SnS}$ , care sunt foarte volatili, în timpul depunerii și tratamentului termic. Filmul  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD) suferă modificări moderate ( $\rho_m$  și  $h_m$  scad cu 7,0% și 10,2%), pierderea de masă fiind de 17,2%. Proba  $\text{ZnS}$  (PLD) este cea mai densă și prezintă cele mai mici modificări ale densității masice și grosimii după tratament. Acest lucru s-ar putea datora ratei duble de depunere (la rate mari se obțin filme mai netede). În urma tratamentului de sulfurare, franjele XRR nu sunt vizibile,

cea ce înseamnă că suprafața filmelor devine rugoasă (confirmat de SEM), caracteristică benefică pentru celulele solare, și se așteaptă o ușoară creștere a grosimii filmelor [67]. În plus, scăderea  $\rho_m$  este mult diminuată pentru  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurat și  $\text{SnS}_2$  (PLD)/sulfurat, în timp ce pentru  $\text{ZnS}$  (PLD)/sulfurat,  $\rho_m$  crește ușor, indicând spații libere mai mici între cristalite decât în cazul tratamentului termic fără sulf.



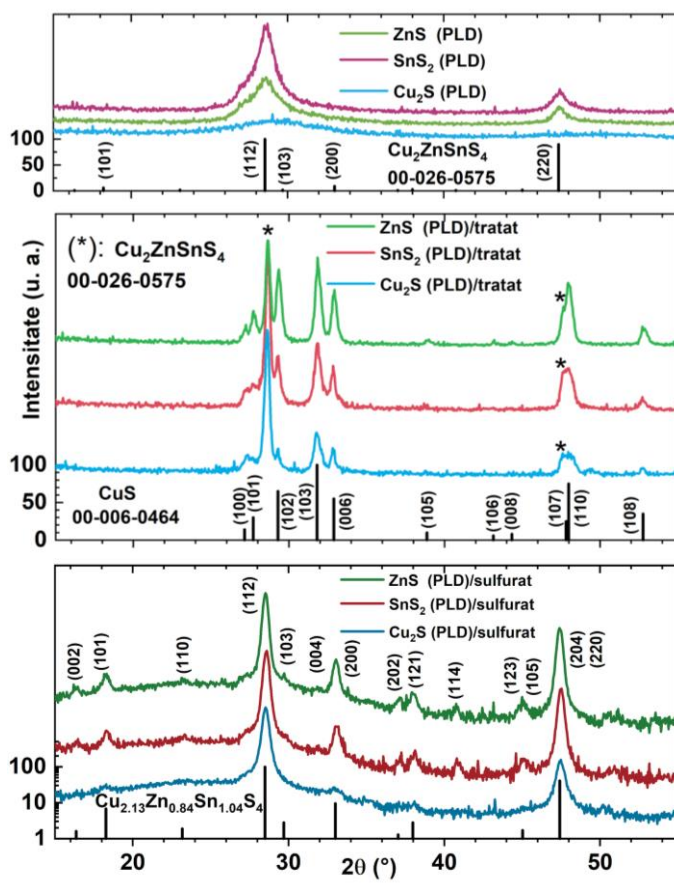
**Figura 12.** (a) Diagramele XRR pentru filmele subțiri de CZTS în stare inițială și după tratamentul termic la 500°C cu și fără sulfurare. (b) Pozițiile marginii de reflexie totală ( $2\theta_{TR}$ ).

Figura 13 prezintă diagramele GIXRD ale filmelor subțiri de CZTS. Proba  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD) are o structură amorfă, în timp ce pentru probele  $\text{SnS}_2$  (PLD) și  $\text{ZnS}$  (PLD), faza amorfă este de 12%, respectiv 27%. Faza majoritară pentru ultimele două probe este  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  tetragonal policristalin cu o dimensiune medie a cristalitelor de câțiva nanometri. Pentru a demonstra efectul benefic al sulfurării, a fost tratat termic și un set de probe fără a folosi sulf. În acest caz, toate probele suferă o transformare majoră: faza amorfă și nanofaza  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (în cazul  $\text{ZnS}$  (PLD)/tratată și  $\text{SnS}_2$  (PLD)/tratată) sunt descompuse, unii dintre atomii de Zn și Sn se evaporă (astfel concentrația

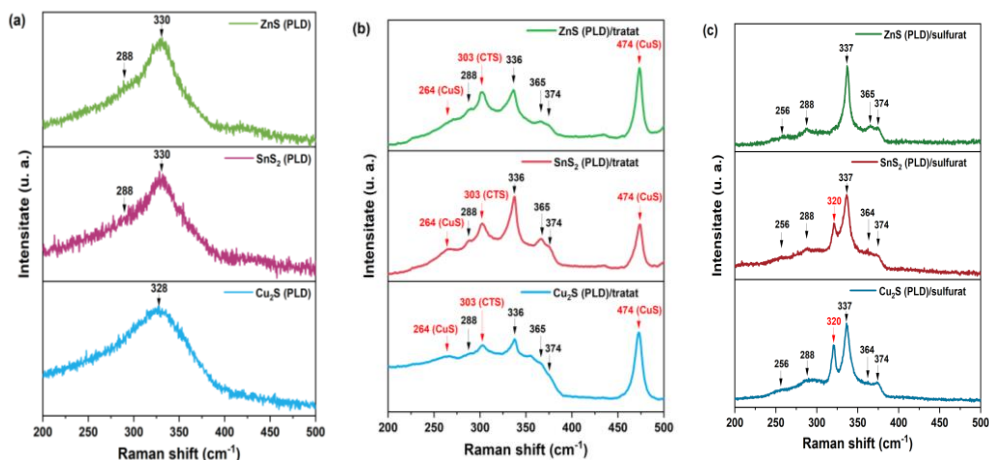
atomilor de Cu crește în straturile subțiri), atomii de sulf difuzează în întregul volum al filmelor subțiri sau se evaporă (după cum a relevat și XRR) și se formează o fază de CuS hexagonală policristalină. Dimensiunea medie a cristalitelor pentru această fază este de sute de nanometri. În plus, dimensiunea medie a cristalitelor pentru faza tetragonală  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  rămasă crește la sute de nanometri. În diagramele GIXRD pentru probele sulfurate la  $500^\circ\text{C}$  s-a observat că toate probele conțin o singură fază cristalină, și anume faza tetragonală  $\text{Cu}_{2.13}\text{Zn}_{0.84}\text{Sn}_{1.04}\text{S}_4$ , similară mineralului natural „kesterit”. Se observă o îmbunătățire a cristalinității după sulfurare, dimensiunea medie a cristalitelor a celor trei eșantioane sulfurate este 69,40 nm pentru  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurat, 114,50 nm pentru  $\text{SnS}_2$  (PLD)/sulfurat și cea mai mare valoare de 153,24 nm pentru proba ZnS (PLD)/sulfurat.

Pentru a confirma rezultatele obținute de GIXRD și pentru a confirma identificarea fazelor secundare din probe, a fost efectuată spectroscopie Raman, folosind o lungime de undă de excitație de 633 nm. Efectul tratamentului termic cu și fără sulfurare asupra filmelor subțiri este prezentat în Figura 14. Două maxime largi la  $288\text{ cm}^{-1}$  și  $330\text{ cm}^{-1}$  s-au observat în toate probele în starea inițială (Figura 14a). Maximul Raman principal al fazei de kesterit este situat între  $336$  și  $338\text{ cm}^{-1}$  [68], dar se deplasează la valori mai mici în cazul unei distribuții dezordonate a cationilor în rețeaua filmului de CZTS. Astfel, aceste două maxime sunt identificate ca maxime caracteristice ale fazei CZTS de kesterit. Figura 14b prezintă spectrele Raman ale probelor tratate termic fără sulfurare. Maximele CZTS pot fi observate în cele trei filme la  $288$ ,  $336$ ,  $365$  și  $374\text{ cm}^{-1}$ . Totuși, toate probele conțin un maxim intens la  $474\text{ cm}^{-1}$  și unul mai mic la  $264\text{ cm}^{-1}$ , indicând prezența fazei cristaline de CuS [69]. În plus, o a treia fază a fost detectată în filme prin maximul de la  $303\text{ cm}^{-1}$  și poate fi asociată cu faza  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) [70]. Filmele subțiri de CZTS sulfurate sunt prezentate în Figura 14c. Atât probele  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurat, cât și  $\text{SnS}_2$  (PLD)/sulfurat sunt caracterizate de cinci maxime la  $256$ ,  $288$ ,  $337$ ,  $364$  și  $374\text{ cm}^{-1}$  ale fazei CZTS și un maxim proeminent la  $320\text{ cm}^{-1}$  a cărui origine este neclară. Acesta ar putea aparține CZTS [71] având în vedere că proba ZnS (PLD)/sulfurat conține maxime situate la  $256$ ,  $288$ ,  $337$ ,  $365$  și  $374\text{ cm}^{-1}$ , care sunt caracteristici unice pentru faza CZTS și nicio fază secundară nedorită nu a fost observată în XRD. Tratamentul termic joacă un rol considerabil în formarea și cristalizarea filmelor de CZTS. Totuși, un simplu tratament termic fără sulfurare poate duce la apariția mai multor faze secundare,

indiferent de ținta utilizată pentru PLD, cel mai probabil din cauza lipsei sulfurului și a evaporării staniului sub formă de SnS, rezultat din descompunerea SnS<sub>2</sub> la temperatură ridicată. Ca alternativă, sulfurarea este primordială pentru prepararea filmelor subțiri de CZTS cu o singură fază, așa cum s-a observat în proba ZnS (PLD)/sulfurat.



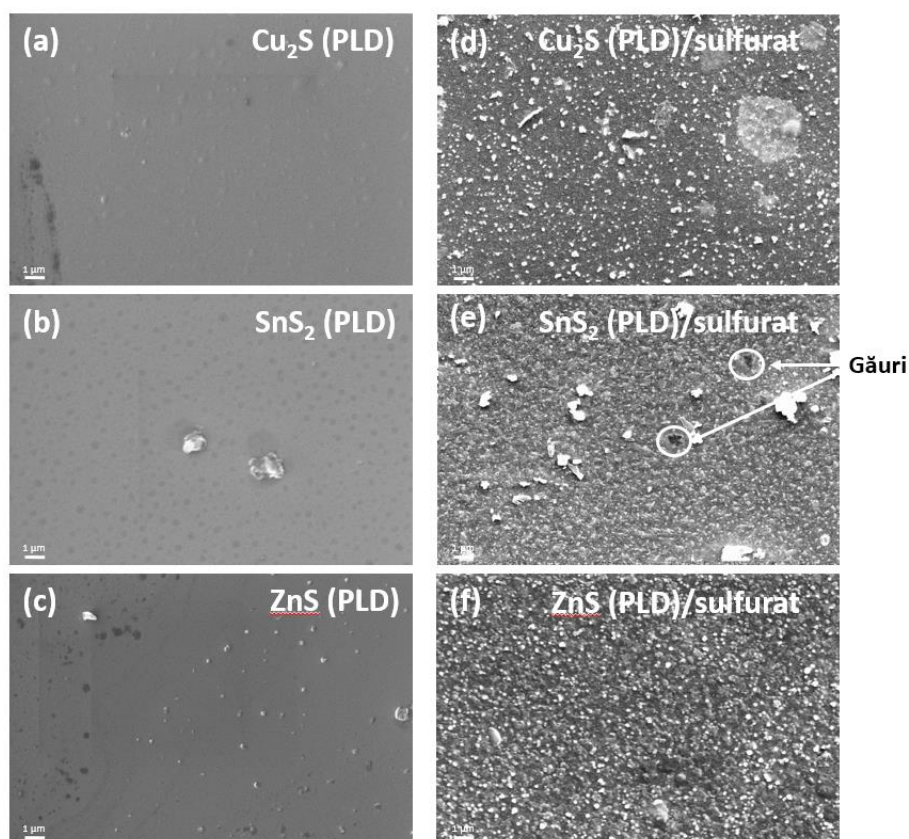
**Figura 13.** Diagramele de difracție de radiații X cu incidență razantă ale filmelor subțiri MSPLD în stare inițială, tratate termic la 500°C și sulfurate la 500°C.



**Figura 14.** Spectrele Raman ale probelor MSPLD (a) în stare inițială, (b) tratate termic la 500°C și (c) sulfurate la 500°C.

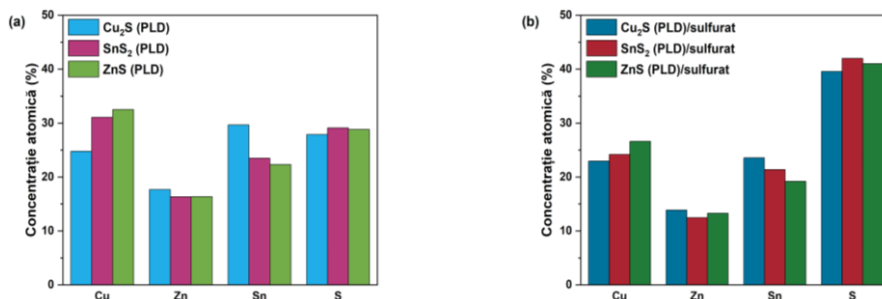
Figura 15 prezintă imaginile SEM ale filmelor subțiri de CZTS în stare inițială și după sulfurare. Suprafața filmelor inițiale (Figura 15a–c) este netedă și nu se observă particule. Pe de altă parte, suprafața filmelor sulfurate la 500°C (Figura 15d–f) este foarte rugoasă și sunt vizibile aglomerări de sute de nanometri. Proba  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurată (Figura 15d) este compusă dintr-un amestec de particule mici și mari. În Figura 15e, proba  $\text{SnS}_2$  (PLD)/sulfurată prezintă o distribuție a particulelor cu forme și dimensiuni diferite, împreună cu unele găuri, probabil datorită evaporării sulfurii de staniu. Filmul  $\text{ZnS}$  (PLD)/sulfurat (Figura 15f) prezintă o suprafață mai omogenă și mai compactă, cu particule monodispersate, fără găuri sau fisuri. Diferența de dimensiuni și forme a particulelor din probele  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurat și  $\text{SnS}_2$  (PLD)/sulfurate poate fi explicată prin coexistența fazelor cristaline secundare, în timp ce o suprafață omogenă cu particule relativ monodispersate ( $\text{ZnS}$  (PLD)/sulfurat) sugerează existența unui compus cu o singură fază cristalină, ceea ce confirmă rezultatele GIXRD și Raman.





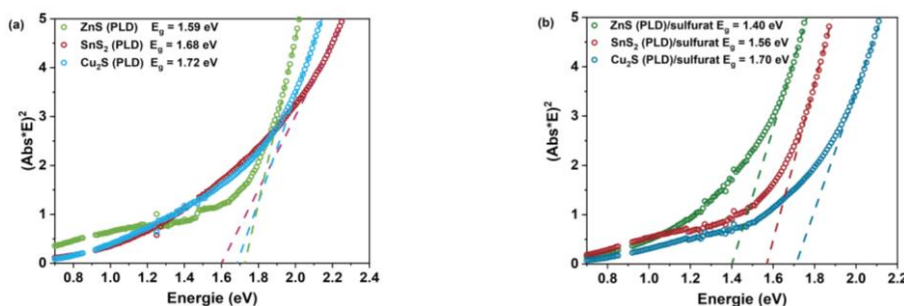
**Figura 15.** Imagini SEM ale probelor în starea inițială și după sulfurare: (a)  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD), (b)  $\text{SnS}_2$  (PLD) și (c)  $\text{ZnS}$  (PLD); (d)  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurat, (e)  $\text{SnS}_2$  (PLD)/sulfurat și (f)  $\text{ZnS}$  (PLD)/sulfurat.

O estimare a concentrațiilor atomice medii ale celor patru elemente (Cu, Zn, Sn și S) în probe, obținute din EDS, după depunere și după sulfurare, este prezentată în Figura 16. Toate probele în starea inițială prezintă o compoziție bogată în Sn și săracă în S în comparație cu faza stoichiometrică  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{12,5}\text{Sn}_{12,5}\text{S}_{50}$ ). Prin sulfurare la  $500^\circ\text{C}$ , se observă o îmbunătățire a compoziției elementale în toate probele (Figura 16b), deoarece cantitățile de Cu, Zn și Sn au scăzut, iar cantitatea de S a crescut semnificativ. Cu toate acestea, probele sulfurate sunt încă bogate în staniu și ușor sărace în sulf.



**Figura 16.** Concentrațiile atomice medii ale Cu, Zn, Sn și S în probele MSPLD: (a) în starea inițială și (b) după sulfurare.

Benzile interzise ale filmelor subțiri de CZTS în starea inițială și după sulfurare sunt prezentate în Figura 17. Deoarece probele inițiale din Figura 17a sunt în cea mai mare parte compuse dintr-o structură amorfă, valorile benzilor interzise sunt peste valoarea raportată pentru filmele subțiri CZTS ( $\approx 1,5$  eV) și anume 1,59, 1,68 și 1,72 eV. În Figura 17b sunt prezentate benzile interzise ale filmelor sulfurate de CZTS.  $E_g$  estimat este aproximativ 1,40, 1,56 și 1,70 eV pentru ZnS (PLD)/sulfurat, SnS<sub>2</sub> (PLD)/sulfurat și respectiv Cu<sub>2</sub>S (PLD)/sulfurat. Se constată că banda interzisă este corelată cu stoichiometria și structura probelor.  $E_g$  depinde de raportul Cu/(Zn + Sn), deoarece se obțin energii mari pentru valori mici ale acestui raport și invers [72]. Acest lucru este confirmat și de raportul Cu/(Zn + Sn) în proba Cu<sub>2</sub>S (PLD)/sulfurat care este foarte mic conducând la o valoare mare a benzii interzise (1,70 eV). Proba ZnS (PLD)/sulfurat prezintă un raport mai mare, ceea ce duce la o bandă interzisă mai mică (1,40 eV). Proprietățile optice ale filmelor subțiri de CZTS obținute aici sunt în acord cu literatura de specialitate și sunt potrivite pentru utilizarea în celule solare ca straturi absorbante [73].



**Figura 17.** Graficele Tauc al filmelor subțiri de CZTS (a) în starea inițială și (b) după sulfurare.

În concluzie, filme subțiri de CZTS au fost co-depuse folosind trei ținte ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  și  $\text{ZnS}$ ) într-un sistem de depunere hibrid care combină pulverizarea catodică cu magnetron (pentru două ținte) și ablația laser în pulsuri (pentru a treia țintă). A fost studiat efectul tratamentului termic cu și fără sulfurare asupra proprietăților materialului. Rezultatele arată că un simplu tratament termic fără nicio sursă de sulf duce la evaporarea Zn și Sn și la apariția fazelor secundare  $\text{CuS}$  și  $\text{CTS}$  în toate filmele, indiferent de configurația de depunere utilizată. Pe de altă parte, probele sulfurate arată că tratamentul în atmosferă de sulf este un proces esențial pentru formarea fazei CZTS. Se constată că probele obținute prin depunerea de  $\text{ZnS}$  prin PLD,  $\text{Cu}_2\text{S}$  și  $\text{SnS}_2$  prin MS și sulfurate la  $500^\circ\text{C}$ , au cele mai bune proprietăți structurale, compoziționale și optice. Pentru celelalte două filme sulfurate, faza secundară de  $\text{SnS}_2$  este observată în ambele probe prin spectroscopie Raman. Proba  $\text{Cu}_2\text{S}$  (PLD)/sulfurat are o bandă interzisă mai mare (1,70 eV) decât celelalte două filme, care au un  $E_g$  optim (între 1,40 și 1,56 eV) pentru utilizarea ca strat absorbant în aplicațiile de celule solare.  $\text{ZnS}$  fiind depus prin PLD limitează pierderile de Zn în timpul depunerii și tratamentului și ajută la conservarea unei cantități importante din faza de  $\text{ZnS}$  necesară pentru formarea fazei de CZTS. Pe scurt, tehnica hibridă MSPLD este benefică în obținerea de filme subțiri de CZTS de înaltă calitate pentru utilizarea ca straturi absorbante în celule solare.

## **Concluzii**

Instalația dezvoltată oferă un sistem hibrid îmbunătățit de depunere de straturi subțiri, care combină pulverizarea catodică cu magnetron și depunerea prin ablație laser în pulsuri. Sistemul hibrid are cinci moduri de funcționare: (i) pulverizare catodică cu magnetron (MS), (ii) ablație laser în pulsuri (PLD), (iii) co-depunere sau depunere secvențială prin pulverizare catodică cu magnetron folosind două sau mai multe pulverizatoare catodice, (iv) depunere simultană sau secvențială prin pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser din ținte diferite și (v) pulverizare catodică cu magnetron și ablație laser concomitente din aceeași țintă. Ultimele două moduri hibride oferă o metodă de depunere (MSPLD) caracterizată printr-un control foarte bun al compoziției, structurii și uniformității straturilor obținute.

Utilizând instalația hibrid în diferitele moduri de operare, au fost efectuate mai multe studii ale materialelor calcogenice cu aplicații în stocarea datelor și fotovoltaice.

Pentru a determina influența metodei de depunere asupra proprietăților structurale și optice ale  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , s-au comparat filmele obținute prin trei moduri de operare ale instalației hibrid, și anume modurile (i) MS, (ii) PLD și modul hibrid (v) MSPLD din aceeași țintă. S-a observat că depunerea prin MS conduce la obținerea de filme complet amorfe, care cristalizează într-o singură fază cristalină și au cel mai mare contrast optic după tratamentul termic. Metoda PLD determină cel mai bun transfer stoichiometric iar filmele depuse prin MSPLD după tratarea termică au cea mai mare densitate de masă. Proprietățile materialului GST-225 sunt semnificativ influențate de tehnica de depunere, iar pentru memoriile cu schimbare de fază optice și electrice, MS este cea mai potrivită metodă pentru obținerea unor filme subțiri cu caracteristicile necesare.

Utilizând (iii) co-depunerea prin pulverizare catodică folosind trei magnetronuri, s-a extins de cinci ori domeniul de formare a sticlei în sistemul Si-Ge-Te, obținând materiale amorfe care nu pot fi sintetizate prin metodele tradiționale de răcire din topitură. S-a observat că, banda interzisă este puternic influențată de conținutul de Te și Ge, iar dependența indicelui de refracție în infraroșu apropiat de concentrația de Ge prezintă un minim care ar putea fi exploatat în aplicații optice. Au fost descoperite noi compoziții amorfe și proprietățile lor au fost explorate pentru a ajuta la selecția de candidați pentru viitoarea generație de memorii bazate pe materiale calcogenice cu schimbare de fază.

A fost investigat efectul metodei de depunere asupra proprietăților structurale și optice ale straturilor subțiri de ZnS, comparând filmele subțiri obținute utilizând instalația hibrid în modurile de depunere (i) MS, (ii) PLD și (v) MSPLD din aceeași țintă. S-a observat că metoda PLD conduce la cel mai bun transfer stoichiometric de la țintă la substrat, MS produce filme complet amorfe care după tratarea termică cristalizează într-o singură fază cristalină, în timp ce MSPLD facilitează obținerea celor mai dense filme. Studiul arată că banda interzisă este foarte puțin influențată de metoda de depunere sau de tratamentul termic, ceea ce este încurajator pentru aplicațiile fotovoltaice. Metoda MSPLD oferă mai multe avantaje, cum ar fi o viteză crescută de depunere și stabilitate termică a raportului fazelor c-ZnS și h-ZnS.

În studiul dependenței proprietăților  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de metoda de sinteză, s-a folosit instalația hibrid în modul de depunere (iv) MSPLD simultană prin pulverizare catodică cu magnetron (MS) și ablație laser în pulsuri (PLD) din ținte diferite. Țintele de  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  și ZnS au fost aranjate în trei configurații

În care fiecare țintă a fost utilizată pentru PLD iar celelalte două pentru MS. Din compararea filmelor subțiri obținute a rezultat că în configurația PLD cu ținta ZnS și MS cu țintele SnS<sub>2</sub> și Cu<sub>2</sub>S, se obține o singură fază cristalină de CZTS, compoziție aproape stoichiometrică și o bandă interzisă de 1,40 eV, caracteristici optime pentru a fi utilizat în celule fotovoltaice.

Prin aceste studii s-au testat toate modurile de funcționare ale noii instalații, dovedind versatilitatea și utilitatea acesteia în obținerea de straturi subțiri calcogenice cu proprietăți optimizate pentru aplicații specifice. În viitor se dorește testarea instalației pentru obținerea de structuri complexe multistrat și studii privind influența temperaturii substratului asupra structurii materialelor calcogenice.

### **Bibliografie:**

- [1] Kato, T., Tanaka, K., Jpn. J. Appl. Phys. 44, 7340 (2005).
- [2] Ielmini, D., Lacaíta, A.L. Materials Today 14, 600 (2011).
- [3] Yamada, N. MRS Bull. 21, 48 (1996).
- [4] Kooi, B.J, De Hosson, J.Th.M. Journal of Applied Physics 92, 3584 (2002).
- [5] Galca, A.C., Sava, F., Simandan, I.D., Bucur, C., Dumitru, V., Porosnicu, C., Mihai, C., Velea, A. Journal of Non-Crystalline Solids 499, 1 (2018).
- [6] Kikuchi, S., Oh, D.Y., Kimura, I., Nishioka, Y., Suu, K. MRS Proc. 918, 0918 (2006).
- [7] Popescu, M., Velea, A., Sava, F., Lőrinczi, A., Tomescu, A., Simion, C., Matei, E., Socol, G., Mihailescu, I.N., Andonie, A., Stamatina, I. Phys. Status Solidi (a) 207, 516 (2010).
- [8] Ritala, M., Pore, V., Hatanpää, T., Heikkilä, M., Leskelä, M., Mizohata, K., Schrott, A., Raoux, S., Rosnagel, S.M. Microelectronic Engineering 86, 1946 (2009).
- [9] Kim, R.-Y., Kim, H.-G., Yoon, S.-G. Appl. Phys. Lett. 89, 102107 (2006).
- [10] Simandan, I.-D., Sava, F., Buruiana, A.-T., Galca, A.-C., Becherescu, N., Burducea, I., Mihai, C., Velea, A. Materials 14, 3663 (2021).
- [11] Njoroge, W.K., Wöltgens, H.-W., Wuttig, M. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 20, 230 (2002).
- [12] Yamada, N., Matsunaga, T. Journal of Applied Physics 88, 7020 (2000).
- [13] Velea, A., Sava, F., Socol, G., Vlăicu, A.M., Mihai, C., Lőrinczi, A., Simandan, I.D. Journal of Non-Crystalline Solids 492, 11 (2018).
- [14] Němec, P., Moreac, A., Nazabal, V., Pavlišta, M., Příklad, J., Frumar, M. Journal of Applied Physics 106, 103509 (2009).
- [15] Velea, A., Socol, G., Popescu, M., Galca, A.C. Journal of Applied Physics 118, 135712 (2015).
- [16] Behrens, M., Lotnyk, A., Roß, U., Griebel, J., Schumacher, P., Gerlach, J.W., Rauschenbach, B. CrystEngComm 20, 3688 (2018).
- [17] Wuttig, M., Yamada, N. Nature Mater 6, 824 (2007).

- [18] Velea, A., Opsomer, K., Devulder, W., Dumortier, J., Fan, J., Detavernier, C., Jurczak, M., Govoreanu, B. *Sci Rep* 7, 8103 (2017).
- [19] Le Donne, A., Trifiletti, V., Binetti, S. *Front. Chem.* 7, 297 (2019).
- [20] Eggleton, B.J., Luther-Davies, B., Richardson, K. *Nature Photon* 5, 141 (2011).
- [21] Bureau, B., Boussard-Pledel, C., Lucas, P., Zhang, X., Lucas, J. *Molecules* 14, 4337 (2009).
- [22] Hilton, A.R. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2, 28 (1970).
- [23] Jóvári, P., Piarristeguy, A., Escalier, R., Kaban, I., Bednarčík, J., Pradel, A. *J. Phys.: Condens. Matter* 25, 195401 (2013).
- [24] Tanaka, K., Shimakawa, K. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (Springer New York, New York, NY, 2011).
- [25] Bunn, J.K., Metting, C.J., Hattrick-Simpers, J. *JOM* 67, 154 (2015).
- [26] Mawale, R., Mandal, G., Bouška, M., Gutwirth, J. Bora, P.L. Nazabal, V., Havel, J., Němec, P. *Sci Rep* 9, 19168 (2019).
- [27] Feltz, A., Maul, W., Schönfeld, I., Anorg, Z. *Allg. Chem.* 396, 103 (1973).
- [28] Lakshmi, K.P., Asokan, S. *Journal of Non-Crystalline Solids* 377, 175 (2013).
- [29] Gunasekera, K., Boolchand, P., Micoulaut, M. *Journal of Applied Physics* 115, 164905 (2014).
- [30] Mihai, C., Sava, F. Simandan, I.D. Galca, A.C., Burducea, I., Becherescu, N., Velea, A. *Sci Rep* 11, 11755 (2021).
- [31] Popescu, M., Velea, A., Sava, F., Lőrinczi, A. *Phys. Status Solidi B* 251, 1334 (2014).
- [32] Vigreux, C., Piarristeguy, A., Escalier, R., Ménard, S., Barillot, M., Pradel, A. *Phys. Status Solidi A* 211, 932 (2014).
- [33] Kwon, B.-H., Lee, K.G., Park, T.J., Kim, H., Lee, T.J., Lee, S.J., Jeon, D.Y. *Small* 8, 3257 (2012).
- [34] X. Ye, Y. Li, J. Dong, J. Xiao, Y. Ma, L. Qi. *J. Mater. Chem. C* 1, 6112 (2013).
- [35] Lemarquais, F., Marchand, G., Amra, C. *Appl. Opt.* 37, 4239 (1998).
- [36] Toma, O., Ion, L., Iftimie, S., Antohe, V.A., Radu, A., Raduta, A.M., Manica, D., Antohe, S. *Applied Surface Science* 478, 831 (2019).
- [37] Haldar, S.K. *Introduction to Mineralogy and Petrology*, 2nd ed (Elsevier, Amsterdam, 2020).
- [38] Gupta, A. in *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems* (Elsevier, 2018), pp. 445–467.
- [39] Barreca, D., Gasparotto, A., Maragno, C., Tondello, E. *J. Electrochem. Soc.* 151, G428 (2004).
- [40] Nguyen, M., Ernits, K., Tai, K.F., Ng, C.F., Pramana, S.S., Sasangka, W.A., Batabyal, S.K., Holopainen, T. Meissner, D., Neisser, A., Wong, L. H. *Solar Energy* 111, 344 (2015).
- [41] Housecroft, C.E., Sharpe, A.G. *Inorganic Chemistry*, 3. ed (Pearson Prentice Hall, Harlow Munich, 2008).
- [42] Simandan, I.-D., Sava, F., Buruiana, A.-T., Burducea, I., Becherescu, N., Mihai, C., Velea, A., Galca, A.-C. *Coatings* 11, 1064 (2021).
- [43] Burducea, I., Straticiuc, M., Ghiță, D.G., Moșu, D.V., Călinescu, C.I., Podaru, N.C., Mous, D.J.W., Ursu, I., Zamfir, N.V. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*

- Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 359, 12 (2015).
- [44] Hwang, D.H., Ahn, J.H., Hui, K.N., Hui, K.S., Son, Y.G. *Nanoscale Res Lett* 7, 26 (2012).
- [45] Włodarski, M., Chodorow, U., Józwiak, S., Putkonen, M., Durejko, T., Sajavaara, T., Norek, T. *Materials* 12, 3212 (2019).
- [46] Axente, E., Socol, G., Beldjilali, S.A., Mercadier, L., Luculescu, C.R., Trinca, L.M., Galca, A.C., Pantelica, D., Ionescu, P., Becherescu, N., Hermann, J., Craciun, V. *Appl. Phys. A* 117, 229 (2014).
- [47] Tite, T., Popa, A.C., Chirica, I.M., Stuart, B.W., Galca, A.C., Balescu, L.M., Popescu-Pelin, G., Grant, D.M., Ferreira, J.M.F., Stan, G.E. *Applied Surface Science* 541, 148640 (2021).
- [48] La Porta, F.A., Andrés, J., Li, M.S., Sambrano, J.R., Varela, J.A., Longo, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20127 (2014).
- [49] Debenham, M. *Appl. Opt.* 23, 2238 (1984).
- [50] Cheng, Y.C., Jin, C.Q., Gao, F., Wu, X.L., Zhong, W., Li, S.H., Chu, P.K. *Journal of Applied Physics* 106, 123505 (2009).
- [51] Maruyama, T., Kawaguchi, T. *Thin Solid Films* 188, 323 (1990).
- [52] Wang, G., Huang, B., Li, Z., Lou, Z., Wang, Z, Dai, Y., Whangbo, M.-H. *Sci Rep* 5, 8544 (2015).
- [53] Ahmoum, H., Boughrara, M., Su'ait, M.S., Li, G., Chopra, S., Q. Wang, Q., Kerouad, M. *Materials Chemistry and Physics* 251, 123065 (2020).
- [54] Ataollahi, N., Bazerla, F., Malerba, C., Chiappini, A., Ferrari, M., Di Maggio, R., Scardi, P. *Materials* 12, 3320 (2019).
- [55] Sharmin, A., Bashar, M.S., Sultana, M., Al Mamun, S.M.M.. *AIP Advances* 10, 015230 (2020).
- [56] Song, X., Ji, X., Li, M., Lin, W., Luo, X., Zhang, H. *International Journal of Photoenergy* 2014, 1 (2014).
- [57] Elhmaidi, Z. O., Abd-Lefdil, M., El Khakani, M.A. *Nanomaterials* 10, 1393 (2020).
- [58] Vanalakar, S.A., Agawane, G.L., Shin, S.W., Suryawanshi, M.P., Gurav, K.V., Jeon, K.S., Patil, P.S., Jeong, C.W., Kim, J.H. *Journal of Alloys and Compounds* 619, 109 (2015).
- [59] Cazzaniga, A. Crovetto, A., Yan, C., Sun, K., Hao, X., J. Ramis Estelrich, S. Canulescu, E. Stamate, N. Pryds, O. Hansen, J. Schou. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 166, 91 (2017).
- [60] Ettliger, R.B., Crovetto, A., Canulescu, S., Cazzaniga, A., Ravnkilde, L., Youngman, T., Hansen, O., Pryds, N., Schou, J. *Appl. Phys. A* 122, 466 (2016).
- [61] Olgar, M.A., Klaer, J., Mainz, R., Ozuzer, L., Unold, T. *Thin Solid Films* 628, 1 (2017).
- [62] Behera, N., Mohan, D.B. *Mater. Res. Express* 6, 126457 (2020).
- [63] Jheng, B.-T., Liu, P.-T. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 128, 275 (2014).
- [64] Khalkar, A., Lim, K.-S., Yu, S.-M., Patole, S.P., Yoo, J.-B. *Electron. Mater. Lett.* 10, 43 (2014).

- [65] Sava, F., Diagne, O., Galca, A.-C., Simandan, I.-D., Matei, E., Burdusel, M., Becherescu, N., Becherescu, V., Mihai, C., Velea, A. *Materials* 13, 4624 (2020).
- [66] Zaki, M.-Y., Sava, F., Buruiana, A.-T., Simandan, I.-D., Becherescu, N., Galca, A.-C. Mihai, C., Velea, A. *Nanomaterials* 11, 2403 (2021).
- [67] Tao, J., Liu, J., He, J., Zhang, K., Jiang, J., Sun, L., Yang, P., Chu, J. *RSC Adv.* 4, 23977 (2014).
- [68] Havryliuk, Ye. Valakh, M.Ya., Dzhagan, V., Greshchuk, O., Yukhymchuk, V., Raevskaya, A., Stroyuk, O., Selyshchev, O., Gaponik, N., Zahn, D.R.T. *RSC Adv.* 8, 30736 (2018).
- [69] Engberg, S., Symonowicz, J., Schou, J., Canulescu, S., Jensen, K.M.Ø. *ACS Omega* 5, 10501 (2020).
- [70] Chaudhari, J.J., Joshi, U.S. *Mater. Res. Express* 5, 036203 (2018).
- [71] Dimitrievska, M., Boero, F., Litvinchuk, A.P., Delsante, S., Borzone, G. Perez-Rodriguez, A., Izquierdo-Roca, V. *Inorg. Chem.* 56, 3467 (2017).
- [72] Elhmaidi, Z.O., Pandiyan, R., Abd-Lefdil, M., Saucedo, E., El Khakani, M.A. *Applied Surface Science* 507, 145003 (2020).
- [73] Aldalbahi, A., Mkawi, E.M., Ibrahim, K., Farrukh, M.A. *Sci Rep* 6, 32431 (2016).



## **V. MODULARE COMPOZIȚIONALĂ ȘI TEHNICI DE NEECHILIBRU ÎN REALIZAREA ȘI OPTIMIZAREA ALIAJELOR MAGNETICE NANOCOMPOZITE CU FAZE L1<sub>0</sub>**

---

A. D. Crisan <sup>1</sup>, I. Dan <sup>2</sup>, A. Leca <sup>1</sup>, D. Pantelica <sup>3</sup>, O. Crisan <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institutul Național de C-D pentru Fizica Materialelor,  
077125 Măgurele, Ilfov, România

<sup>2</sup> R & D Consultanță și Servicii S.R.L.,  
023761 București, România

<sup>3</sup> Institutul Național de C-D pentru Fizică și Inginerie Nucleară,  
077125 Măgurele, Ilfov, România

Capitolul de față tratează modularea compozițională, elaborarea prin tehnici de neechilibru, caracterizarea și optimizarea proprietăților magnetice ale magneților nanocompoziți fără pământuri rare ce au la bază faza L1<sub>0</sub>. Pentru aceasta au fost proiectate aliaje intermetalice de diverse compoziții, din sisteme binare, ternare și cuaternare, aliaje care au fost modulate compozițional cu scopul de a obține optimizarea comportamentului magnetic. Aliajele sunt obținute prin metode de sinteză de neechilibru, turnare în creuzet rece, solidificare ultrarapidă din topitură, mecano-sinteză pentru obținerea de pulberi nanostructurate. Se demonstrează că metodele de sinteză și facilitățile alese pot asigura un control compozițional strict și pot fi optimizate prin controlarea parametrilor tehnologici specifici. Trei clase de sisteme magnetice, Fe-Ni, Fe-Mn-Pt și Fe-Pt-Ag-B, au fost alese spre a se exemplifica modul în care procedurile optimizate de sinteză și de tratament post-procesare pot conduce la proprietăți magnetice relevante pentru aplicații tehnologice de temperaturi înalte. Au fost de asemenea definite și elaborate strategii de optimizare a proprietăților magnetice prin varierea fină a concentrațiilor, a parametrilor de sinteză și de tratament termic, procesare post sinteză, în vederea implementării ulterioare în dispozitive ce necesită

operare a magneților la temperaturi ridicate, cum ar fi cele din domeniul energiei regenerabile sau din industria autovehiculelor autonome.

### **1. Magneții nanocompoziți inovativi cu faze L1<sub>0</sub>: aplicații în domenii de vârf, parte integrantă a European Green Deal**

Tematica magneților nanocompoziți a cunoscut în ultimul an o dezvoltare fără precedent având în vedere pe de o parte cererea tot mai crescândă de magneți în aplicații tehnologice diverse, iar pe de altă parte necesitatea unor strategii de furnizare sustenabile pentru un viitor european neutru în carbon. Foarte recent, în septembrie 2021 [1], Alianța Europeană a Materiilor Prime (ERMA) a elaborat un plan de acțiune pentru a asigura accesul la materiile prime pentru magneți și motoare. Cum Uniunea Europeană a stabilit ca până în 2050 să devină neutră din punct de vedere climatic, pentru această tranziție energetică necesarul de materii prime este foarte mare și Europa este decisă să ia măsuri pentru asigurarea materialelor necesare pentru European Green Deal.

Cererea pentru magneți de energie mare crește exponențial, așa cum s-a arătat în documentul emis de EIT (European Institute for Innovation and Technology) și, respectiv, de către Comisarul European pentru piețe interne [2]. Aceștia sunt vitali pentru aplicații precum energie regenerabilă, mobilitate electrică și tehnologiile comunicațiilor. Deși Uniunea Europeană este lider mondial în ceea ce privește manufacturarea motoarelor electrice, această industrie este complet dependentă de magneții permanenți care se produc în proporție de 90% în China.

Magneții și, în special, magneții permanenți sunt folosiți intens în prezent în aproape toate tehnologiile industriale, de la uz casnic până la medii de înregistrare magnetică [3,4] sau de la industria de automobile [5] la industria aeronautică [6,7]. În aplicațiile auto există mai mult de 25 de dispozitive diferite în autovehicule care utilizează magneți permanenți (pentru blocarea ușilor și deschiderea geamurilor, controlul deplasării în regim de croazieră - pilot automat -, vitezometru, controlul emisiilor de gaze, motorul pentru aerul condiționat și căldură și multe altele). În cele mai multe din aceste aplicații, sunt necesare materiale magnetice care pot funcționa și pot avea un răspuns stabil la temperatură înaltă, și, de asemenea, sunt rezistente la coroziune. În prezent sunt folosiți magneții permanenți (PM) cu pământuri rare (RE) Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sau Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Există două

criterii pentru ca PM să poată opera la o temperatură înaltă. Acestea sunt: o valoare ridicată a temperaturii Curie și anizotropie magnetocristalină ridicată. Singurul candidat pentru aplicații de temperatură înaltă este în prezent sistemul  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  care operează la maximum  $250^\circ\text{C}$ . Acest sistem are nevoie de acoperiri cu Ni sau epoxidice și încapsulări pentru a rezista la coroziune [8,9]. Mai mult, din punct de vedere economic RE sunt resurse care devin din ce în ce mai rare și mai scumpe. Producția globală de oxizi de pământuri rare, materiile prime pentru Nd și Sm, este concentrată în principal în China care a avertizat deja că propriile cereri interne vor conduce la limitarea exporturilor, fapt ce constituie un instrument coercitiv în strategiile geopolitice ale Chinei. În plus, RE sunt toxice și contaminate mediul înconjurător. Dacă PM pot opera la temperaturi mai înalte ( $400^\circ\text{C}$ ), atunci pot fi create și produse la un preț convenabil, motoare cu magneți permanenți cu grad redus de poluare, fără ulei și lubrifianți și care să nu necesite sisteme sofisticate de răcire. Datorită temperaturii Curie ( $T_c$ ) scăzute (pentru Nd-Fe-B sub  $300^\circ\text{C}$ ), acești magneți nu pot fi utilizați pentru aplicații de temperatură înaltă [10]. În plus, datorită reactivității înalte a RE în aer, magneții corodează destul de repede. Din acest motiv, comunitatea științifică caută soluții pentru dezvoltarea de magneți nanocompoziți fără RE care să prezinte proprietăți magnetice bune [11]. Soluția poate fi reprezentată de magneții permanenți cu faza  $L_{10}$ , o clasă reprezentată până de curând doar de sistemul FePt [12]. Faza magnetică dură  $L_{10}$  FePt prezintă coercivitate înaltă, anizotropie magnetocristalină ridicată, iar  $T_c$  este cca.  $500^\circ\text{C}$  [13]. Aliajul FePt este de obicei obținut în structura să cubică  $A1$ , magnetic moale și e necesar un tratament termic la temperaturi înalte ( $500^\circ\text{C}$ ) pentru a obține formarea fazei magnetice dure ordonate  $L_{10}$  [12]. Pentru a face acești magneți viabili economic, temperatura de ordonare trebuie să scadă sau chiar să se obțină faza magnetică dură fără tratament termic post-sinteză (care ar reprezenta o operație suplimentară în fluxul tehnologic de producție). Echipa de cercetare din INCDFM a realizat [14,15] un magnet nanocompozit bifazic cuplat prin schimb, pe bază de FePt, alcătuit din fază magnetică dură  $L_{10}$  FePt, cu grăunte de dimensiuni nanometrice, dispersată într-o matrice reziduală magnetică moale cu  $T_c$  înaltă, coercivitate mărită și produs energetic ridicat. Mai mult, s-a demonstrat faptul că un aliaj pe bază de FePtAgB [16] prezintă formarea directă a fazei magnetice dure  $L_{10}$  FePt fără a fi necesar un tratament termic post sinteză și are proprietăți magnetice bune, de tip exchange spring.

Alte studii au permis monitorizarea transformării graduale de fază dezordine-ordine, de la faza cubică A1 la cea tetragonală L1<sub>0</sub> [17,18].

Pentru a face ca aceste soluții noi de magneți permanenți să fie viabile în aplicațiile industriale, în special în industria de automobile, trebuie să se țină cont de rentabilitate. Abordarea altor sisteme cu faze L1<sub>0</sub> cu elemente mai puțin costisitoare, cum ar fi Mn și Al reprezintă o soluție clar inovativă. Un pas important înainte în căutarea unor magneți care să conțină faza dură este legat de controlul adăugării de Mn pentru a obține faza L1<sub>0</sub> în sistemul Fe-Mn-Pt și ca pas următor, înlocuirea Pt cu Al, care este mai ieftin [19]. Înlocuirea graduală a Fe cu Mn conduce la o descreștere graduală a parametrului de ordine c/a [20] care declanșează, mai devreme decât în aliajele binare, formarea fazei feromagnetice L1<sub>0</sub>. În straturile epitaxiale Fe-Mn-Pt [21,22] s-a raportat o descreștere drastică a T<sub>c</sub> de la 750 K pentru FePt pur la 500 K la adăugarea a 15% Mn astfel încât faza feromagnetică L1<sub>0</sub> se formează mai ușor decât în aliajul binar FePt. Un alt sistem cu fază L1<sub>0</sub> este (Fe,Al)Mn. Sistemul generic MnAl a fost studiat ca o alternativă la magneții permanenți fără pământuri rare [23]. Similar cu FePt, acesta cristalizează de asemenea în structura cristalină L1<sub>0</sub> (faza τ) și are caracteristici magnetice dure (anizotropie înaltă și coercivitate ridicată, cca. 20 kOe [23]), rezistență mare la coroziune și, de asemenea, este mult mai ieftin decât FePt.

Lucrarea de față tratează modularea compozițională, elaborarea prin tehnici de neechilibru, caracterizarea și optimizarea proprietăților magnetice ale magneților nanocompoziți fără pământuri rare ce au la bază faza L1<sub>0</sub>. Aceste aliaje au fost modulate compozițional cu scopul de a obține optimizarea comportamentului magnetic. Aliajele sunt obținute prin metode de sinteză de neechilibru, turnare în creuzet rece, solidificare ultrarapidă din topitură, mecano-sinteză pentru obținerea de pulberi nanostructurate. Metodele de sinteză și facilitățile alese pot asigura un control compozițional strict și pot fi optimizate prin controlarea parametrilor tehnologici specifici. Optimizarea compoziției aliajului se face prin modularea compozițională în acord cu parametrii de sinteză, scopul fiind obținerea proprietăților magnetice specific necesare pentru aplicațiile industriale. Aliajele sunt caracterizate morfo-structural și magnetic printr-o gamă largă de tehnici de măsură: unele obișnuite, precum difracția de radiație X, microscopia electronică în transmisie sau magnetometria SQUID, altele neconvenționale, precum PIXE (proton-induced X-ray emission).

În cele din urmă, sunt schițate strategiile de implementare a aliajelor cu performanțe îmbunătățite în demonstratori cu potențial tehnologic avansat.

## **2. Proiectarea compozițiilor aliajelor magnetice. Cazul sistemelor cu faze L1<sub>0</sub>**

Dezvoltarea remarcabilă în ultimii ani a tehnologiilor pentru diverse domenii ale industriei necesită crearea unor magneți de înaltă performanță cu costuri reduse, care nu conțin metale rare sau metale nobile. Totuși, dezvoltarea de noi magneți permanenți stagnează de la descoperirea compusului Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Perspectivile găsirii unor înlocuitori pentru magneții permanenți Nd-Fe-B sunt așteptate odată cu creșterea performanțelor magnetice, dar și cu scăderea costurilor, sub cele ale feritelor hexagonale. Abordările recente oferă idei utile pentru dezvoltarea de viitoare materiale magnetice dure, fără pământuri rare, ca o alternativă excelentă și rentabilă nu numai pentru dispozitive de stocare magnetică perpendiculară de înaltă densitate și dispozitive spintronice, ci și pentru magneți permanenți. În prezent, materialele magnetice pot fi realizate, mult mai rapid datorită tehnicilor de modelare computerizate. Spre exemplu, s-au efectuat cercetări bazate pe familia de materiale denumite aliaje Heusler pentru compuși alcătuiți din atomi a 55 de elemente poziționați în trei structuri diferite, astfel fiind obținute 236.115 de combinații. Utilizând proceduri de data mining din bazele de date conținând structurile electronice precum și programe de calcul al entalpiilor de formare, cercetătorii au redus din cele 236.115 de materiale potențiale la 14 combinații sigure [24]. Îmbunătățirea este majoră față de metodele de testare tradiționale și ar putea duce la descoperirea mult mai rapidă a magneților utilizați în diferite scopuri, precum cele medicale sau inginerești. Chiar și așa, anticiparea proprietăților materialelor magnetice este dificilă, descoperirea lor fiind extrem de rară.

În cadrul proiectului, dezvoltarea materialelor magnetice s-a efectuat prin experimentări și caracterizări ale probelor obținute, urmate de ajustarea compoziției chimice a materialelor, pentru a le optimiza performanțele. Fluxul tehnologic adoptat pentru obținerea aliajelor cu faze L1<sub>0</sub> cuprinde următoarele etape principale:

- a) sinteza aliajelor precursorare conform compozițiilor stoichiometrice dorite, prin topire în cuptor cu creuzet rece, în atmosferă de argon;
- b) retopirea aliajelor turnate în radiofrecvență și solidificarea ultrarapidă pe tambur rotitor de cupru (melt-spinning);

c) obținerea pulberii pre-aliate prin măcinarea benzilor amorfe într-o moară cu bile prin procedura de mecano-sinteză; pulberile pre-aliate sunt utilizate în principal pentru situații care necesită cerințe ale proprietăților aliajelor mai mari decât cele obținute prin amestecul mecanic al elementelor pure componente;

d) obținerea fazelor L1<sub>0</sub> prin tratamente termice aplicate pulberilor;

1. e) sinterizarea magneților prin Spark Plasma Sintering (SPS) / Field Assisted Sintering (FAS);

e) tratamentul termic al magneților în vederea rafinării structurii acestora.

Pe baza analizei privind orientările în ceea ce privește cercetările actuale în domeniul obținerii magneților permanenți, a sistemelor de elemente principale selectate pentru proiectarea compozițiilor precum și a influenței elementelor de aliere în procesul de sinteză a aliajelor și asupra proprietăților magnetice, următoarele compoziții, fără conținuturi de pământuri rare sau elemente de microaliere pentru modificarea structurii, au fost selectate pentru experimentări (tabelul nr. 1).

**Tabelul 1.** – Compozițiile aliajelor selectate pentru obținerea materialelor magnetice

Aliajul	UM	Compoziția			
		Co	Mn	Ti	Zr
Co <sub>66</sub> Mn <sub>15</sub> Ti <sub>15,2</sub> Zr <sub>3,8</sub>	(% at.)	66,00	15,00	15,20	3,80
	(% masă)	67,20	14,24	12,57	5,99
		Co	Mn	Ti	Zr
Co <sub>66</sub> Mn <sub>10</sub> Ti <sub>18</sub> Zr <sub>6</sub>	(% at.)	66,00	10,00	18,00	6,00
	(%masă)	66,51	9,39	14,73	9,36
		Co	Fe	Zr	
Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub>	(% at.)	45,00	45,00	10,00	
	(%masă)	43,64	41,35	15,01	
		Co	Zr	Fe	
Co <sub>75</sub> Zr <sub>15</sub> Fe <sub>10</sub>	(% at.)	75,00	15,00	10,00	
	(%masă)	69,64	21,56	8,80	
		Co	Zr	Fe	
Co <sub>40</sub> Zr <sub>20</sub> Fe <sub>40</sub>	(% at.)	40,00	20,00	40,00	
	(%masă)	36,74	28,44	34,82	
		Co	Cr	Fe	
Co <sub>75</sub> Cr <sub>15</sub> Fe <sub>10</sub>	(% at.)	75,00	15,00	10,00	
	(%masă)	76,76	13,54	9,70	
		Co	Cr	Fe	
Co <sub>70</sub> Cr <sub>10</sub> Fe <sub>20</sub>	(% at.)	70,00	10,00	20,00	
	(%masă)	71,60	9,02	19,38	

<b>Co<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>25</sub></b>		<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>
	<b>(% at.)</b>	40,00	10,00	25,00	25,00
	<b>(%masă)</b>	47,22	11,76	27,51	13,51
<b>Co<sub>33</sub>Ni<sub>8,5</sub>Mn<sub>20,5</sub>Al<sub>38</sub></b>		<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>
	<b>(% at.)</b>	33,00	8,50	20,50	38,00
	<b>(%masă)</b>	42,32	10,86	24,51	22,31
<b>Co<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>25</sub></b>		<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	
	<b>(% at.)</b>	50,00	25,00	25,00	
	<b>(%masă)</b>	59,00	27,50	13,50	
<b>Co<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub></b>		<b>Co</b>	<b>Zr</b>		
	<b>(% at.)</b>	80,00	20,00		
	<b>(%masă)</b>	72,10	27,90		
<b>Co<sub>82</sub>Zr<sub>18</sub></b>		<b>Co</b>	<b>Zr</b>		
	<b>(% at.)</b>	82,00	18,00		
	<b>(%masă)</b>	74,64	25,36		
<b>Co<sub>84</sub>Zr<sub>16</sub></b>		<b>Co</b>	<b>Zr</b>		
	<b>(% at.)</b>	84,00	16,00		
	<b>(%masă)</b>	77,23	22,77		
<b>Fe<sub>48</sub>Ni<sub>48</sub>Nb<sub>4</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Nb</b>	
	<b>(% at.)</b>	48,00	48,00	4,00	
	<b>(%masă)</b>	45,67	48,00	6,33	
<b>Fe<sub>47</sub>Ni<sub>47</sub>Nb<sub>6</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Nb</b>	
	<b>(% at.)</b>	47,00	47,00	6,00	
	<b>(%masă)</b>	44,18	46,44	9,38	
<b>Fe<sub>44</sub>Ni<sub>44</sub>Nb<sub>12</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Nb</b>	
	<b>(% at.)</b>	44,00	44,00	12,00	
	<b>(%masă)</b>	39,92	41,96	18,12	
<b>Fe<sub>48</sub>Ni<sub>48</sub>Ag<sub>4</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Ag</b>	
	<b>(% at.)</b>	48,00	48,00	4,00	
	<b>(%masă)</b>	45,21	47,51	7,28	
<b>Fe<sub>60</sub>Ni<sub>38</sub>Ag<sub>2</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Ag</b>	
	<b>(% at.)</b>	60,00	38,00	2,00	
	<b>(%masă)</b>	57,80	38,48	3,72	
<b>Fe<sub>50</sub>Ni<sub>44</sub>Pd<sub>6</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Pd</b>	
	<b>(% at.)</b>	50,00	44,00	6,00	
	<b>(%masă)</b>	46,43	42,95	10,62	
<b>Fe<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>25</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>
	<b>(% at.)</b>	40,00	10,00	25,00	25,00
	<b>(%masă)</b>	45,88	12,06	28,21	13,85
<b>Fe<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>25</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	
	<b>(% at.)</b>	50,00	25,00	25,00	
	<b>(%masă)</b>	57,68	28,38	13,94	
<b>Fe<sub>45</sub>Cr<sub>45</sub>Ti<sub>10</sub></b>		<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	
	<b>(% at.)</b>	45,00	45,00	10,00	
	<b>(%masă)</b>	47,14	43,88	8,98	
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>25</sub></b>		<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	
	<b>(% at.)</b>	50,00	25,00	25,00	
	<b>(%masă)</b>	58,90	27,56	13,54	

Proiectarea de sisteme multifazice sub formă de nanocompozit, sisteme susceptibile de a forma faza hard magnetică  $L1_0$ , necesită tuning-ul fin al compoziției stoichiometrice, plecând de la sisteme binare: FePt, FeNi, MnAl, etc. cu adaos de elemente suplimentare. Pentru realizarea omogenității aliajelor fără a impune asupra proprietăților magnetice dorite, se obișnuiește să se adauge elemente adiționale prin substituție. Sub acest aspect, omogenitatea și caracteristicile de curgere ale aliajului pentru formarea de benzi continue de aliaj sunt esențiale pentru obținerea de materiale magnetice cu morfologii adecvate pentru aplicații de tip industrial.

### ***Cazul sistemelor cu faze $L1_0$***

În ultimul timp, o atenție deosebită s-a acordat aliajelor nanogranulare în care să co-existe faze soft și hard magnetice aflate în interacție. Dacă microstructura unui aliaj constă din aranjamente de granule hard și soft alternativ dispuse, în proporții bine stabilite iar dimensiunea granulelor este redusă la nivelul lungimii de corelație de schimb, atunci aceste granule pot fi cuplate prin schimb. În acest caz, materialul în condiții optime ar avea atât magnetizarea de saturație ridicată, caracteristică fazei soft magnetice, precum și coercitivitatea ridicată, caracteristică fazei hard magnetice. În acest fel, se poate obține un produs energetic  $(BH)_{max}$  mult îmbunătățit comparativ cu magneții permanenți de tip hard. În scopul creării de magneți nanocompoziți cuplați prin schimb, care să aibă temperaturi Curie ridicate, să fie stabili la coroziune și pentru a se elimina necesarul de pământuri rare, elemente ce sunt contaminante pentru mediul înconjurător, s-au căutat soluții alternative pentru aceste tipuri de magneți. O soluție este utilizarea aliajului FePt. Aliajul echiatomic FePt prezintă o transformare structurală de fază de tip dezordine-ordine, de la faza dezordonată de tip cub cu fețe centrate  $A1$  la faza ordonată de tip tetragonal cu fețe centrate. Faza ordonată FePt  $L1_0$ , de simetrie tetragonală, prezintă anizotropie magnetocristalină înaltă ( $K=7 \text{ MJm}^{-3}$ ) fiind un foarte bun magnet permanent. Compoziția chimică a fost aleasă astfel încât să se obțină, după tratamente termice adecvate, o structură de fază care să permită formarea unui magnet nanocompozit cuplat prin schimb. La sistemul FePt se adaugă elemente adiționale cu scopul de a descrește temperatura de ordonare dar și pentru a îmbunătăți proprietățile magnetice și structurale. Metale refractive cum ar fi Ag, Nb, Zr ori Mo acționează ca inhibitori asupra creșterii granulelor, în timp ce metalozii ca B, Si, P pot îmbunătăți omogenitatea aliajelor.



### *Sistemul Fe-Mn-Pt*

Primul sistem descris, derivat din sistemul binar, este cel ternar Fe-Mn-Pt. Au fost proiectate sisteme nanocompozite pseudo-binare din clasa de aliaje pe bază de Fe-Pt cu adaos de Mn. Se practică, în domeniul sintezei de aliaje nanocompozite, includerea de elemente adiționale în compoziție prin substituție a unui element sau a ambelor elemente din aliajul binar de plecare, elemente ce au importanță în realizarea unei microstructuri adecvate de fază, în principal prin trei mecanisme: inducerea de centri de nucleere, substituirea aleatorie în aliajul binar a unor atomi (de ex. Fe), ori segregarea elementului de substituție în granițele intergranulare, cu rol de a forma o zonă tampon de structură cristalină mai dezordonată care să acționeze ca o barieră în calea aglomerării și clusterizării granulelor de fază FePt deja formate.

Compoziția chimică a fost aleasă astfel încât să se obțină, după tratamente termice adecvate, o structură de fază care să permită obținerea de proprietăți magnetice (temperatură Curie, magnetizare de saturație) îmbunătățite. În acest sens s-a preparat un aliaj pseudo-binar de compoziție: Fe<sub>57</sub>Mn<sub>8</sub>Pt<sub>35</sub>. Aliajul a fost apoi turnat în benzi pe roata de solidificare iar eșantioanele astfel preparate au fost investigate în stare as-deposited (as-cast) iar o parte din aceste compoziții a urmat tratamente termice izoterme la 600 °C respectiv 700 °C timp de 1 și 2 ore într-un cuptor cu inducție, pentru a se asigura formarea în aliajul pseudo-binar a fazei magnetice dure de tip L1<sub>0</sub>, cu simetrie tetragonală. Probele astfel sintetizate, atât cele volumice as-cast și benzi solidificate din topitură, precum și cele tratate termic, au fost caracterizate structural, morfologic și magnetic.

### *Sistemul (Fe,Co)Pt-Ag-B.*

Urmând procedura descrisă anterior, eșantioane din sistemul FePtAgB, cu concentrație variabilă de Ag, s-au preparat prin solidificare rapidă din topitură, plecând de la aliaje elementale turnate în stare volumică. Din același sistem s-au mai preparat în mod similar aliajul ternar Fe<sub>35</sub>Co<sub>15</sub>Pt<sub>50</sub> și cel cuaternar Co<sub>48</sub>Pt<sub>28</sub>Ag<sub>6</sub>B<sub>18</sub>. Aliajele inițiale au fost elaborate pornind de la pulberi cu puritate înaltă (99,99%). Toate elementele au fost topite împreună într-un cuptor încălzit până la 1.500°C. Aliajul primar a fost retopit de trei ori pentru a asigura și a îmbunătăți omogenitatea chimică. Solidificarea ultrarapidă s-a realizat într-un dispozitiv Buhler Melt Spinner SC în atmosferă protectoare de Ar,

aliajul situat fiind într-un tub de cuarț ce a fost încălzit. Topitura obținută este împinsă cu o presiune de 40 kPa din tubul de cuarț printr-un orificiu circular de 0,5 mm. Topitura ajunge pe o roată de Cu cu diametru de 40 cm ce se rotește cu 2.000 rot/min. Prin acest procedeu se pot obține benzi lungi, continue și omogene, de 30 microni grosime și 2 - 3 mm lățime.

Modularea compozițională a aliajului de FePt s-a realizat prin adăugarea de Ag în proporție variabilă (de la 3 la 12%) în timp ce conținutul de B și Pt a fost păstrat constant. În tabelul nr. 2 sunt prezentate toate probele astfel obținute.

**Tabelul 2.** - Compozițiile nominale ale eșantioanelor sintetizate din sistemul (Fe,Co)Pt-Ag-B

Probe	Ag3	Ag6	Ag9	Ag12	Ag6-Co	FeCoPt
<b>Comp. (at.%)</b>	Fe <sub>51</sub> Pt <sub>28</sub> A <sub>g3</sub> B <sub>18</sub>	Fe <sub>48</sub> Pt <sub>28</sub> A <sub>g6</sub> B <sub>18</sub>	Fe <sub>45</sub> Pt <sub>28</sub> A <sub>g9</sub> B <sub>18</sub>	Fe <sub>42</sub> Pt <sub>28</sub> A <sub>g12</sub> B <sub>18</sub>	Co <sub>48</sub> Pt <sub>28</sub> A <sub>g6</sub> B <sub>18</sub>	Fe <sub>35</sub> Co <sub>15</sub> Pt <sub>50</sub>

### *Sistemele Fe-Ni(Ag,Ti,Nb) și Co-Zr*

În cadrul aliajelor cu potențială aplicabilitate drept materiale magnetice fără pământuri rare, sistemul Fe-Ni a fost foarte recent inclus. Acest sistem, cunoscut drept un material magnetic moale, dezvoltă în anumite condiții - foarte dificil de atins - faza cristalografică numită tetrataenită, având simetrie cristalină L10. S-a încercat modularea compozițională a acestui sistem cu diverse adaosuri elementale cum ar fi, Ti, Nb, Ag. Materialele din aceste aliaje, obținute inițial prin topire în creuzetul rece și realizate sub forma lor finală prin tehnici de neechilibru termodinamic, ca benzi și/sau pulberi sunt prezentate în tabelul sintetic de mai jos.

**Tabelul 3.** - Compozițiile nominale ale eșantioanelor sintetizate din sistemele Fe-Ni(Ag,Ti,Nb) și Co-Zr împreună cu variantele de sinteză de neechilibru utilizate

Clasa de aliaje	Compoziția probei (nominal at%)	Realizare benzi prin melt spinning	Realizare pulberi prin aliere mecanică
Fe-Ni	Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	X	-
Fe-Ni-Ag	Fe <sub>49</sub> Ni <sub>48</sub> Ag <sub>3</sub>	X	-
	Fe <sub>47</sub> Ni <sub>47</sub> Ag <sub>6</sub>	X	-
Fe-Ni-Ti	Fe <sub>47</sub> Ni <sub>47</sub> Ti <sub>6</sub>	X	-
Fe-Ni-Nb	Fe <sub>44</sub> Ni <sub>44</sub> Nb <sub>12</sub>	X	X
	Fe <sub>47</sub> Ni <sub>47</sub> Nb <sub>6</sub>	X	-
Co-Zr	Co <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	X	X

Sistemele nanocompozite sintetizate din tabelul precedent fac parte dintr-o clasă mai largă de sisteme pseudo-binare pe bază de FeNi și respectiv CoZr. Adăosul de elemente de tip Ag, Nb, Ti produce o modulare compozițională ce are drept scop inducerea de proprietăți noi sau îmbunătățirea celor existente în aliajele binare, spre exemplu anizotropia magnetocristalină. Așa cum s-a mai arătat, includerea de elemente adiționale în compoziție au scopul de a realiza microstructura dorită multifazică, în principal prin trei mecanisme: a) inducerea de centri de nucleere în jurul cărora se realizează formarea grăunților nanocristalini în materialul nanocompozit; b) substituirea aleatorie a unui atom din aliajul binar pe aceeași poziție cristalografică, fără a modifica structura cristalină a fazei, sau c) segregarea elementului de substituție în granițele intergranulare, cu rol de a forma o zonă tampon de structură cristalină mai dezordonată care să acționeze ca o barieră în calea aglomerării și clusterizării granulelor de fază deja formate.

Post-procesarea aliajelor de volum în produse finite se realizează prin tehnici de neechilibru în care aliajul este adus în stări inițiale, aflate în afara echilibrului termodinamic.

### **3. Experimentarea tehnologiilor de sinteză de neechilibru**

#### ***a) Sinteza aliajelor magnetice precursore în cuptor cu creuzet rece***

În urma analizei influenței proprietăților elementelor de aliere asupra procesului de sinteză a aliajelor destinate obținerii magneților duri, au rezultat ca fiind necesare următoarele condiții la elaborarea acestora:

- controlul și creșterea treptată a temperaturii;
- omogenizarea foarte bună a băii de topitură;
- răcirea rapidă a metalului turnat;
- elaborarea în incintă închisă în atmosferă inertă, controlată;
- este necesară evitarea impurificării cu gaze a aliajelor atât în timpul procesului de elaborare, cât și în timpul prelucrării; proprietățile lor mecanice și fizice fiind direct influențate de metodele de elaborare, respectiv de prelucrare;
- este necesară utilizarea unor metale de puritate cât mai avansată, controlul și menținerea în limite precis stabilite a elementelor impurificatoare.

Toate acestea au impus ca metoda de elaborare a aliajelor magnetice să fie topirea în atmosferă controlată, inertă, care să asigure topirea completă, omogenitatea repartiției componentelor în masa aliajului și un nivel scăzut al impurităților, în special al celor gazoase. Procedeu de topire selectat pentru sinteza aliajelor a fost topirea în cuptor cu creuzet rece. Acest procedeu asigură temperaturi înalte de topire și un conținut foarte scăzut de impurități metalice și gazoase în aliajul solidificat. Prin topire în cuptor cu creuzet rece se obține o structură compactă, fină, cu un grad avansat de omogenitate atât din punct de vedere al compoziției chimice cât și al dimensiunii și formei grăunților.

Echipamentul experimental conține un cuptor de topire cu creuzet rece, în levitație (fig. 1) (producător Fives Celes, Franța), având: i) puterea utilă: 25 kW; ii) temperatura maximă: peste 2.000°C; iii) volumul creuzetului de topire: 32 cc; La topirea în cuptorul cu levitație magnetică (proces ilustrat în fig. 2), materialul supus topirii este încărcat într-un creuzet din cupru în formă de cupă, amplasat într-o incintă cu vid sau atmosferă controlată. Creuzetul are un rol dublu, de a susține proba și de a canaliza liniile de câmp magnetic. Un inductor, care este amplasat în jurul acestei incinte generează un câmp magnetic variabil de intensitate mare. Variația câmpului magnetic induce curenți de tip Foucault în material, care se încălzește prin efect Joule. În plus, acest câmp magnetic intens menține aliajul topit în levitație până la turnare și permite omogenizarea metalului lichid. Obținerea parametrilor necesari topirii se realizează prin variația parametrilor de putere ai cuptorului.

Procesul tehnologic de laborator pentru sinteza aliajelor magnetice prin topire în cuptor cu creuzet rece cuprinde următoarele faze principale:

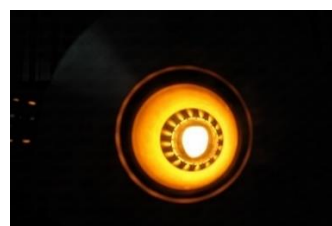
- *Pregătirea materiilor prime.* Materiile prime care se utilizează pentru elaborarea aliajelor sunt mai întâi curățate, pentru evitarea impurificării produsului finit cu oxizi, grăsimi și praf de pe suprafața metalelor (rezultate de la prelucrări anterioare sau de la manipulări). Materiile prime sunt apoi mărunțite la dimensiuni de până la 10 mm;

- *Topirea șarjei și turnarea lingoului.* Materiile prime pregătite și dozate în cantitățile corespunzătoare compoziției șarjei se încarcă în cuptor. Se închide cuptorul, se vedează și apoi se introduce argon gaz pentru obținerea atmosferei inerte. Topirea se realizează prin creșterea progresivă a puterii generatorului cuptorului. La oprirea încălzirii se face turnarea materialului topit într-o lingotiera răcită cu apă.

- *Retopirea lingoului de primă topire.* Lingoul de la prima topire se retopește în aceleași condiții cu cele de la prima topire.



**Figura 1.** – Instalația de topire cu creuzet rece  
Fives Celes



**Figura 2.** - Secvențe din timpul topirii aliajului Co-Zr

Pe parcursul derulării proiectului, au fost sintetizate în cuptorul cu creuzet rece cele 23 de aliaje cu compozițiile specificate în tabelul nr. 1. Aliajele au fost caracterizate din punct de vedere chimic, compozițiile rezultate fiind foarte apropiate de compozițiile de calcul. De asemenea, au fost efectuate analize ale microstructurii acestor aliaje precum și încercări mecanice la tracțiune.

### ***b) Procesarea ulterioară prin proceduri de neechilibru***

Pentru prepararea de magneți în forme tehnologic acceptabile pentru aplicații, cum ar fi benzi, s-a utilizat metoda tehnicii de solidificare din topitură (melt spinning) a aliajelor de volum, obținute prin topirea în creuzet rece. Solidificarea ultrarapidă din topitură (melt spinning) este o tehnică primordială de neechilibru utilizată pentru obținerea de aliaje metalice nanocompozite, metastabile sau amorfe pornind de la starea de topitură. Metoda de melt spinning este o metodă experimentală mai ieftină în comparație cu metoda de depunere a filmelor subțiri, permite un control mai bun al stoichiometriei produsului final în comparație cu mecano-sinteza sau depunerea de filme, iar stoichiometria produsului final este în general identică cu compoziția inițială deoarece toată cantitatea de precursori metalici amestecați este topită și ulterior purjată pe roată, formându-se

benzi, astfel că nu rezultă pierderi de material în timpul procesului de sinteză. În plus, nu este necesară o cameră de vid ultraînalt pentru sinteză, iar în cazul solidificării rapide nu există oxidare după obținerea benzilor pe roata de cupru. Această tehnică permite sinteza unor cantități mai mari de aliaj și, de asemenea, permite solidificarea și stabilizarea la temperatura camerei a fazelor de neechilibru metastabile, care nu sunt în mod obișnuit accesibile prin alte tehnici de aliere.

Compozițiile chimice au fost alese astfel încât să rezulte, după tratamente termice adecvate, o structură de fază care să permită obținerea de proprietăți magnetice (temperatura Curie, magnetizare de saturație) îmbunătățite. Aliajul a fost apoi solidificat rapid, prin purjare pe roată, sub formă de benzi. Eșantioanele astfel preparate au fost investigate în stare as-cast. O parte din sistemele turnate în benzi au fost tratate termic. De exemplu, pentru probele  $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{44}\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Nb}_6$  s-au efectuat tratamente termice izoterme la  $400^\circ\text{C}$  respectiv  $500^\circ\text{C}$  timp de 1 oră, într-un cuptor cu inducție, pentru a se asigura formarea în aliajul pseudo-binar a fazelor magnetice de interes.

Experimentarea tehnologiei de mecanosinteză s-a realizat plecând de la starea aliajelor sub formă de benzi solidificate din topitură. Procedeele de măcinare în moara planetară Retzsch necesită materie primă sub forma de pulbere, astfel încât aliajele turnate de tip volumic (bulk) nu au putut fi utilizate. Astfel, în mod obligatoriu, pentru experimentarea tehnologiei de mecanosinteză, forma preliminară a materiei prime a aliajului trebuie să fie formă de bandă solidificată ultrarapid obținută din aliajele volumice sintetizate în cuptorul cu creuzet rece. Altfel spus, în cazul acestor aliaje procedura de turnare în benzi este preliminară oricărei experimentări a tehnologiei de mecanosinteză.

Experimentarea tehnologiei de obținere a aliajelor pe bază de FeNi, ca un aliaj cu potențial de formare a fazelor magnetice de interes de tip  $L1_0$  prezintă dificultăți particulare. Așa după cum s-a arătat în partea referitoare la proiectarea compozițiilor aliajelor susceptibile de a forma fazele  $L1_0$ , sistemul FeNi prezintă o anumită dificultate tehnologică în a forma faza magnetică de interes  $L1_0$ , dar, pe de altă parte, compoziția aliajului nu prezintă elemente ce ar necesita costuri deosebite cu materia primă. Trebuie menționat faptul că sistemul FeNi prezintă în mod uzual structură cristalină de tip condrită sau taenită (cubică). O formă rară alotropică, tetrataenita, este o structură chimic ordonată de tip  $L1_0$   $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ , ce a fost detectată

pentru prima dată în 1977 prin spectroscopie Mössbauer în lamele de taenită extrase din meteoriti. Tot prin spectroscopie Mössbauer, această fază ordonată a fost găsită și în particulele metalice de condrită. Motivul pentru care în natură această structură este găsită extrem de rar, doar în meteoriți, rezidă în procesul extrem de lent de răcire suferit de meteorit la formarea lor. În contextul căutării tot mai accelerate a noi sisteme de magneți fără pământuri rare, sistemul FeNi L1<sub>0</sub> a fost readus în atenție în anii 2014 - 2017 când diferite alte tehnici de sinteză de neechilibru au fost utilizate în căutarea obținerii acestei faze. Una dintre metodele inovative de obținere este inserția de azot la presiuni ridicate în structura cubică Fe-Ni, realizarea de substituții aleatorii pe pozițiile neechivalente ale Fe și Ni în structura cfc *Fm3m* a FeNi, urmată de extragerea topotactică a acestuia și reordonarea în structura tetragonală prin utilizarea pozițiilor atomice lăsate libere în structura cfc prin plecarea atomilor de azot. Într-o primă etapă, se obține un compus ternar interstițial FeNi-N cu ordonare similară L1<sub>0</sub>, prin nitrurarea în atmosferă de azot de presiune ultraînaltă, cu gaz de amoniu. În a doua etapă, FeNi-N este denitrurat printr-o reacție exotermă topotactică pentru a se obține structura binară L1<sub>0</sub>-FeNi. Transformarea FeNi – cubic în FeNi-L1<sub>0</sub> prezintă un potențial de creștere a câmpului coercitiv în aliaj de zeci de ori comparativ cu valoarea obținută în structura cubică.

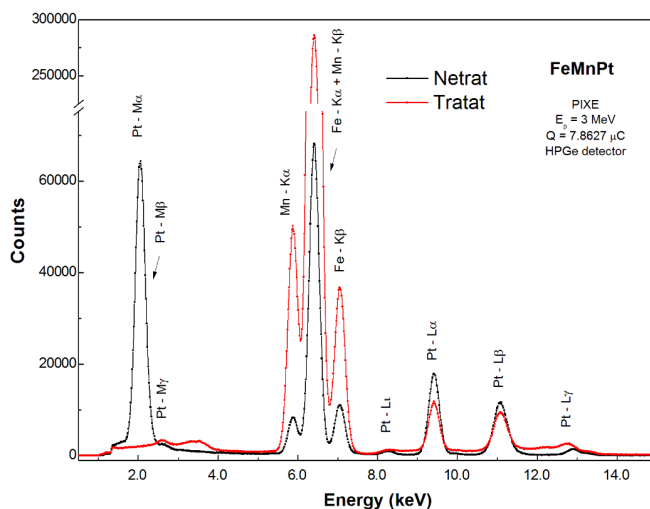
Prin utilizarea de tehnici de sinteză de neechilibru, există mai multe căi posibile de urmat pentru obținerea de faze tetragonale în aceste sisteme. Utilizarea alierii mecanice permite formarea de faze de aliere care nu pot fi în mod uzual obținute în tehnici clasice de topire. În plus, prin adăugarea de elemente de substituție, atent selecționate, se poate obține scăderea temperaturii de formare a fazei tetragonale L1<sub>0</sub> sau chiar formarea directă din preparare a fazei tetragonale L1<sub>0</sub>, fără a mai fi necesare tratamente termice ulterioare. În al treilea rând, posibilitatea unei varieri mai fine a stoichiometriei și a adăugării de elemente substituționale în aliaj permite realizarea unei microstructuri unde nanogranulele de fază magnetică dură au dimensiuni și repartizări controlabile și este posibilă realizarea unor zone tampon intergranulare ce împiedică aglomerarea granulelor și asigură un cuplaj prin schimb eficient între diversele regiuni/granule magnetice. Din acest motiv, s-au realizat prin aliere mecanică două sisteme magnetice cu o compoziție ce pornește din aliajul binar echiatomic FeNi în care se introduce substituțional Ag. Conținutul de Ag a fost pentru cele două sisteme de 3 at.% respectiv 6 at.%. Introducerea Ag are drept scop realizarea unei

regiuni intergranulare tampon, prin segregarea Ag la interfața dintre granulele de fază magnetică FeNi.

#### 4. Caracterizarea și optimizarea morfo-structurală a aliajelor cu faze L1<sub>0</sub>

##### *Sistemul Fe-Mn-Pt*

Colectarea de date referitoare la structura unui compus constituie un prim pas în înțelegerea proprietăților acestora (electronice, magnetice sau de transport de sarcină). Stabilirea exactă a compoziției aliajelor s-a făcut prin PIXE (proton-induced X-ray Emission). Analizele PIXE s-au desfășurat utilizându-se fasciculul de protoni de 3 MeV generat de acceleratorul tandem de 8,5 MV Van de Graaff al Institutului de Fizica Nucleară „Horia Hulubei” (IFIN-HH). S-a utilizat un curent de protoni de 3 nA, iar timpul de expunere a fost de 30 min. Sistemul de detecție a inclus un detector HPGe de 10 mm având o rezoluție energetică de 170 eV la 5,9 keV pentru radiația X și s-a folosit o fereastră de detecție din beriliu de 0,13 mm. Probele de investigat s-au montat în camera de iradiere la un unghi de 45° față de direcția fasciculului și a detectorului utilizat. Spectrele au fost colectate și procesate off-line utilizându-se programul dedicat LEONE. Spectrul aferent probei Fe<sub>55</sub>Mn<sub>10</sub>Pt<sub>35</sub> este prezentat în figura nr. 3, iar concentrațiile calculate sunt date în tabelul nr. 4.



**Figura 3.** - Spectrul PIXE înregistrat la 3 MeV pentru proba Fe<sub>57</sub>Mn<sub>8</sub>Pt<sub>35</sub> as-cast și tratată la 600 °C – 1h



**Tabelul 4.** - Rezultatele obținute prin PIXE pentru rapoartele de concentrație, stoichiometria și formula chimică a eșantionului de Fe-Mn-Pt

Element	M	Conc. PIXE (%)	$\sigma$ (%)	Raport Conc. (PIXE)	Rap. nr. atomi (PIXE)	Formula chimică (PIXE)
Mn	54,9380	3.72	0.83	0.057	0.202	7.06
Fe	55,847	31.07	0.52	0.476	1.664	58.05
Pt	195,08	65.24	0.33	1.000	1.000	34.89

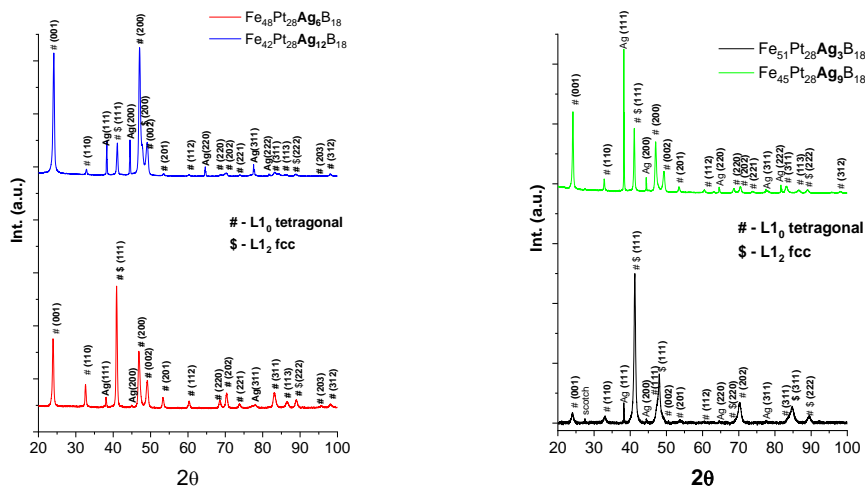
Tabelul nr. 4 arată datele obținute din spectrul PIXE pentru aliajul as-cast. Se observă o similitudine remarcabilă între procentajele nominale ale aliajului și procentajele reale determinate prin tehnica cu fascicul de protoni PIXE. Diferența de cca. 1 at.% Mn între concentrația nominală și cea determinată prin PIXE poate fi explicată printr-un ușor proces de segregare a excesului de atomi de Mn ce nu au ocupat poziții substituționale în celula fct a fazei L1<sub>0</sub> înspre regiunile intergranulare.

#### *Sistemul (Fe,Co)Pt-Ag-B.*

Pentru eșantioanele din sistemul (Fe,Co)Pt-Ag-B compoziția a fost confirmată prin determinări de spectroscopie în dispersie de energie EDX iar structura probelor a fost investigată cu ajutorul difracției de raze X, folosind un difractometru Bruker D8 Advance cu radiație Cu Ka cu lungimea de undă de 1,54 Å în geometrie  $\theta$ -2 $\theta$ . Difractogramele pentru probele Ag3 - Ag12 sunt cele din figurile 4a) și 4b). În toate cele patru difractograme se observă linii Bragg tipice pentru structuri cristaline. Liniile de difracție au fost indexate și aparțin fazei tetragonale L1<sub>0</sub> FePt, respectiv fazelor cfc L1<sub>2</sub> Fe<sub>3</sub>Pt și cfc Ag. În toate cele patru difractograme se observă cele mai importante linii Bragg, așa numite de suprastructură. Este interesant de observat faptul că în toate cele patru probe ce conțin Ag, faza L1<sub>0</sub> s-a format direct din starea as-cast a benzilor, fără a fi nevoie de vreun tratament termic post-sinteză. În cazul probei Ag3, se observă că liniile Bragg sunt mai largi și aparțin în mod predominant fazei cfc L1<sub>2</sub>, în timp ce liniile de suprastructură observate ce aparțin fazei L1<sub>0</sub> sunt de intensitate mai mică. Pentru proba Ag9, linia Bragg principală aparține fazei cfc Ag și este mai intensă în timp ce picul (111) al fazelor FePt este mai redus. Acest lucru poate fi explicat de o posibilă segregare a Ag înspre regiunile intergranulare și formarea granulelor de Ag cu simetrie cfc. În proba Ag6, sunt vizibile liniile fazei tetragonale L1<sub>0</sub>; aici reflexiile Bragg de suprațea au o intensitate mare,

În timp ce liniile aferente fazelor cfc Ag și cfc Fe<sub>3</sub>Pt sunt reduse în comparație cu probele Ag<sub>3</sub> și Ag<sub>9</sub>. În cazul probei Ag<sub>12</sub>, linia principală a structurii cfc Ag nu este atât de intensă ca în cazul probei Ag<sub>9</sub>, structura fiind dominată de linii ce aparțin fazei tetragonale L<sub>10</sub>, așa cum este și în cazul probei Ag<sub>6</sub>. În toate difractogramele apar picuri de intensitate mică ce aparțin fazei FeB. Aceste faze sunt descrise și în literatură și apar de obicei în benzile solidificate prin topitură ce conțin Fe și B. Pentru a obține structura de faze și parametrii de rețea s-a recurs la analiza full-profile a difractogramelor. Pentru aceasta a fost folosit programul de fit MAUD. Rezultatele fitului au fost sistematizate în tabelul nr. 5. Se poate observa faptul că parametrii de rețea pentru fazele L<sub>10</sub> și L<sub>12</sub> nu variază semnificativ și nu există vreo tendință indusă de concentrația crescândă de Ag. În concluzie, probele Ag<sub>6</sub> și Ag<sub>12</sub> sunt bine ordonate, predominând faza L<sub>10</sub>, în timp ce probele Ag<sub>3</sub> și Ag<sub>9</sub> sunt parțial ordonate, picurile de suprarețea ce aparțin fazei tetragonale fiind mai puțin intense decât în cazul celorlalte două probe.

În cazul probelor Fe<sub>35</sub>Co<sub>15</sub>Pt<sub>50</sub> și Co<sub>48</sub>Pt<sub>28</sub>Ag<sub>6</sub>B<sub>18</sub> în difractograme sunt prezente linii Bragg subțiri și intense, fapt ce indică starea cristalină a probelor. Pentru proba Fe<sub>35</sub>Co<sub>15</sub>Pt<sub>50</sub>, picurile indexate aparțin fazelor tetragonale CoFePt, CoPt și, de asemenea, fazei cfc FePt. În cazul probei Co<sub>48</sub>Pt<sub>28</sub>Ag<sub>6</sub>B<sub>18</sub> faza majoritară este faza cubică CoPt. Parametrii de rețea obținuți în urma fitului sunt trecuți în tabelul 6. Ponderea relativă a fazelor observate este trecută în procente.

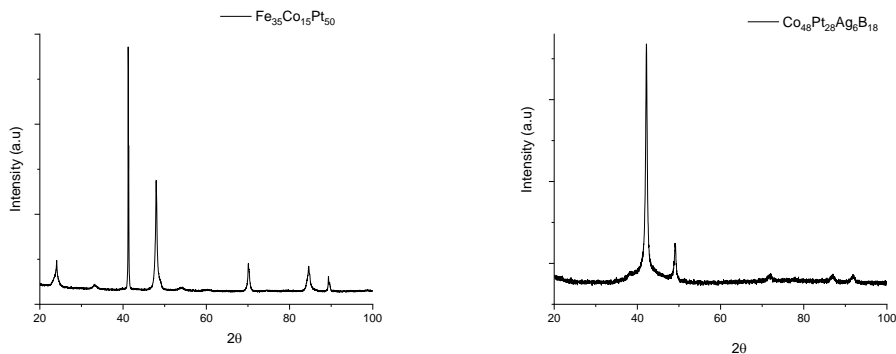


**Figura 4.** - Difractograme pentru probele Fe-Pt-Ag-B: a) Ag<sub>6</sub> și Ag<sub>12</sub>, respectiv b) Ag<sub>3</sub> și Ag<sub>9</sub>

**Tabelul 5.** - Parametrii de rețea și fazele cristalografice identificate în probele Fe-Pt-Ag-B, așa cum rezultă acestea din analiza full-profile a difractogramelor X

Proba	Faze	Parametrii de rețea (nm)
Ag3	L1 <sub>0</sub>	a=0.3845; c=0.3718
	Ag	a=0.4080
	L1 <sub>2</sub>	a=0.3795
Ag6	L1 <sub>0</sub>	a=0.3840; c=0.3712
	Ag	a=0.4089
	L1 <sub>2</sub>	a=0.3829
Ag9	L1 <sub>0</sub>	a=0.3864; c=0.3703
	Ag	a=0.4074
	L1 <sub>2</sub>	a=0.3802
Ag12	L1 <sub>0</sub>	a=0.3859; c=0.3694
	Ag	a=0.4069
	L1 <sub>2</sub>	a=0.3806

În continuare a fost investigată structura cristalină a celorlalte două eșantioane din această categorie: Fe<sub>35</sub>Co<sub>15</sub>Pt<sub>50</sub> și Co<sub>48</sub>Pt<sub>28</sub>Ag<sub>6</sub>B<sub>18</sub>. Difractogramele acestor probe sunt prezentate în figura nr. 5.



**Figura 5.** - Difractogramele pentru probele: a) Fe<sub>35</sub>Co<sub>15</sub>Pt<sub>50</sub>, b) Co<sub>48</sub>Pt<sub>28</sub>Ag<sub>6</sub>B<sub>18</sub>

**Tabelul 6.** - Parametrii de rețea și ponderile fazelor identificate în difractogramele probelor Fe<sub>35</sub>Co<sub>15</sub>Pt<sub>50</sub> respectiv Co<sub>48</sub>Pt<sub>28</sub>Ag<sub>6</sub>B<sub>18</sub>

Proba	Faze	Parametrii de rețea (nm)
Fe <sub>35</sub> Co <sub>15</sub> Pt <sub>50</sub>	CoFePt-tetragonal - 12%	a=2,6693; c=3,8251; D=175
	CoPt-tetragonal - 37%	a=2,7004; c=3,7248; D=12
	FePt-cubic - 51%	a=3,793; D=31
Co <sub>48</sub> Pt <sub>28</sub> Ag <sub>6</sub> B <sub>18</sub>	CoPt-cubic - 91%	a = 3,7115; D = 28
	Ag <sub>0.91</sub> Pt <sub>0.09</sub> -cubic - 9%	a = 3,7916 ; D = 10

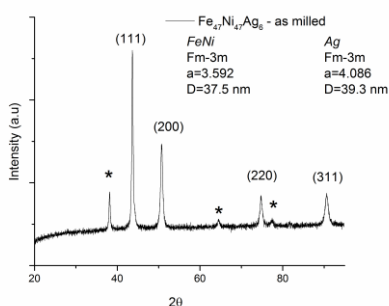
### Sistemul Fe-Ni

Ultimul sistem investigat din punct de vedere structural și al compoziției de fază este sistemul ternar, bazat pe Fe-Ni cu adaos de Ag. Au fost sintetizate, așa cum s-a mai arătat, prin aliere mecanică sau mecano-sinteză, două aliaje din clasa Fe-Ni-Ag. Compoziția nominală a celor două aliaje obținute prin aliere mecanică este:  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Ag}_6$  respectiv  $\text{Fe}_{49}\text{Ni}_{48}\text{Ag}_3$  (în procente atomice). Într-o primă instanță s-a verificat prin EDS compoziția chimică a benzilor obținute. Valorile obținute sunt trecute în tabelul nr. 7. Se observă faptul că valorile măsurate sunt relativ apropiate de cele nominale, pentru toate elementele investigate, ceea ce indică acuratețea și repetabilitatea sintezei prin tehnica de neechilibru de aliere mecanică.

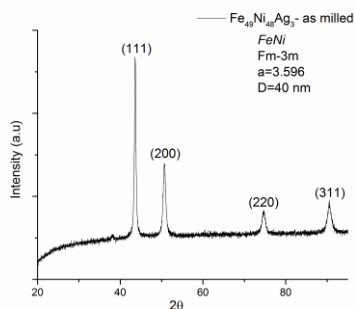
**Tabelul 7.** - Datele compoziționale reieșite din analiza EDS pentru probele Fe-Ni-Ag

Compoziția nominală (at.%)	Fe (at.%)	Ni (at.%)	Ag (at.%)	Compoziția măsurată (at.%)
$\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Ag}_6$	46,4	46,1	6,5	$\text{Fe}_{46.4}\text{Ni}_{47.1}\text{Ag}_{6.5}$
$\text{Fe}_{49}\text{Ni}_{48}\text{Ag}_3$	49,2	47,7	3,1	$\text{Fe}_{49.2}\text{Ni}_{47.7}\text{Ag}_{3.1}$

Cu scopul de a realiza analiza structurală a probelor s-au obținut difractogramele X a eșantioanelor 1 și 2 cu ajutorul unui difractometru Bruker Advance D8, folosindu-se radiația Cu  $K\alpha$  de 1,54 Å. Figurile 6a și 6b prezintă difractogramele probelor în stare as-milled, în lipsa oricărui tratament termic ulterior.



**Figura 6a.** - Difractograma X a probei  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Ag}_6$  as-milled



**Figura 6b.** - Difractograma X a probei  $\text{Fe}_{49}\text{Ni}_{48}\text{Ag}_3$  as-milled

În ambele cazuri se poate observa prezența unor linii de difracție bine conturate și relativ înguste, tipice pentru o structură cristalină a materialului. În ambele difractograme, principalele linii de difracție au fost atribuite

reflexiilor (111), (200), (220) și respectiv (311) ale structurii cfc  $Fm\bar{3}m$  a FeNi. În plus, față de difractograma probei cu 3 at.% Ag, în cea cu 6 at.% Ag se observă și linii suplimentare de difracție, de o intensitate foarte scăzută. Aceste linii sunt atribuite rețelei cfc a Ag. Se poate deci concluziona că în cazul probei cu concentrație mai mare de Ag, o parte a atomilor de Ag au segregat în regiuni intergranulare și au format mici regiuni de structură cristalină a Ag cfc. Pentru o concentrație de 3 at.% Ag, aceste linii nu se observă, deci se poate spune că atomii de Ag sunt acomodați, cel mai probabil interstițial, în structura cfc  $Fm\bar{3}m$  a FeNi.

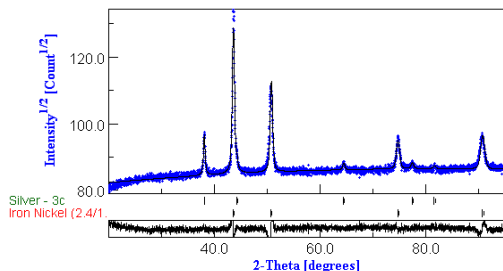
Analiza full profile de tip Rietveld a permis obținerea parametrului de rețea a rețelei cfc a fazei FeNi precum și estimarea diametrului mediu de granulă, în acest caz asimilat cu dimensiunea domeniului de difracție cristalografic coerent în probă. Valorile rezultate din fituri sunt sintetizate în tabelul nr. 8.

**Tabelul 8.** - Parametrii de rețea și dimensiunile medii de granulă în cazul probelor  $Fe_{47}Ni_{47}Ag_6$  și  $Fe_{49}Ni_{48}Ag_3$

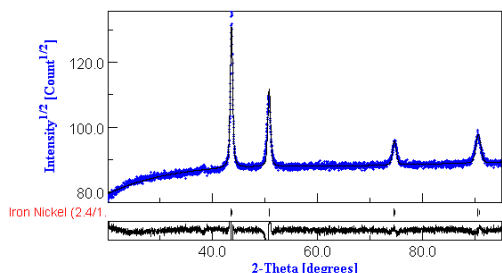
Proba	Parametrul de rețea $a$ (Å)	Diametrul mediu FeNi (nm)
$Fe_{47}Ni_{47}Ag_6$	$3.592 \pm 0.0011$	$37.5 \pm 1.8$
$Fe_{49}Ni_{48}Ag_3$	$3.596 \pm 0.005$	$40 \pm 2.2$

Fitarea de tip full profile s-a realizat prin intermediul programului MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) cu linii de difracție de tip Pseudo-Voigt iar pe baza rezultatelor fitului (pozițiile reflexiilor hkl, lărgimea liniilor de difracție la semidistanța și parametrul de mixare) s-a calculat dimensiunea medie a granulelor prin metoda „integral breadth”, metodă mai precisă decât cea clasică (Scherrer) datorită faptului că ține cont și de forma și asimetriile liniilor de difracție considerate.

Fiturile MAUD ale difractogramelor din figurile nr. 6a și nr. 6b sunt prezentate în figurile nr. 7 și nr. 8.



**Figura 7.** - Fitul MAUD al difractogramei probei  $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{47}\text{Ag}_6$



**Figura 8.** - Fitul MAUD al difractogramei probei  $\text{Fe}_{49}\text{Ni}_{48}\text{Ag}_3$

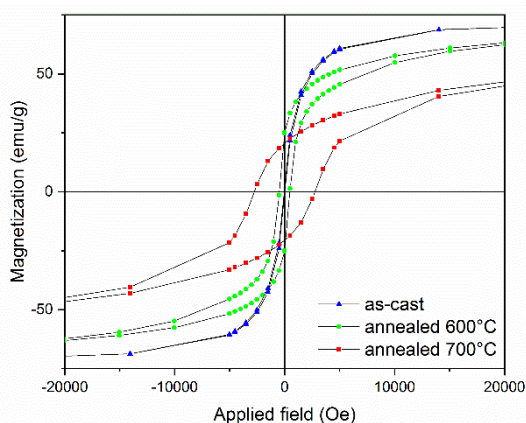
Din analiza full profile a rezultat fitul întregului profil de difracție (linia continuă din figurile 5 și 6) iar rezultatele obținute (poziții linii Bragg plus calculul semilărgimii picurilor) au permis indexarea liniilor Bragg obținute. Dacă în proba cu conținut mai redus de Ag (3 at.%) toate liniile au fost indexate ca aparținând fazei cfc FeNi cu structură de tip  $Fm3m$ , în proba cu un conținut mai ridicat de Ag (6 at.%) pe lângă liniile indexate ca aparținând fazei  $Fm3m$ , mai apar și două picuri de intensitate mai redusă, picuri care au fost indexate ca aparținând unor regiuni cristalizate de Ag, aflate în zonele dintre granule. De asemenea, din analiza de tip Rietveld s-au determinat parametrii de rețea pentru faza  $Fm3m$  obținută ( $a=3,592 \text{ \AA}$  și  $a=3,596 \text{ \AA}$ ) și dimensiunea medie de granule ( $D=37,5 \text{ nm}$  și  $D=40 \text{ nm}$ ) respectiv pentru probele cu 6 at.% și 3 at.% Ag.

## 5. Caracterizare termică și magnetică avansată a aliajelor magnetice

În continuarea studiului privind optimizarea caracteristicilor magnetice ale magneților nanocompoziți cu faza  $L1_0$  s-a procedat la investigații magnetice detaliate a probelor din sistemele studiate: Fe-Mn-Pt, Fe-Pt-Ag-B și respectiv din sistemul Fe-Ni.

### Sistemul Fe-Mn-Pt

Proprietățile magnetice a probelor din sistemul Fe-Mn-Pt *as-cast*, respectiv tratate termic la 600 °C și 700 °C, probe având compoziția Fe<sub>57</sub>Mn<sub>8</sub>Pt<sub>35</sub>, au fost investigate folosind tehnici magnetometrice SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Concret, s-au realizat măsurători ce au furnizat variația magnetizării cu câmpul magnetic aplicat la temperatura ambiantă (ciclurile de histerezis magnetic). Pentru probele din sistemul FeMnPt ciclurile de histerezis, prezentate în figura nr. 9, au fost înregistrate la temperatura camerei în câmp magnetic de până la 2,5 Tesla, aplicat paralel cu planul benzilor. Pentru aliajul *as-cast* ciclul de histerezis este caracteristic materialelor magnetice soft, având un câmp coercitiv foarte mic și magnetizare de saturație mai mare comparativ cu probele tratate termic. În urma tratamentelor termice, valoarea câmpului coercitiv începe să crească, iar valoarea magnetizării de saturație scade. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin difracție. Diferența apare datorită faptului că în urma tratamentelor apare faza tetragonală L1<sub>0</sub> dură, cuplată prin schimb cu faza soft magnetică intergranulară obținută prin procesele de segregare descrise anterior.



**Figura 9.** - Curbele de histerezis pentru probele din sistemul Fe-Mn-Pt, *as-cast* și tratate

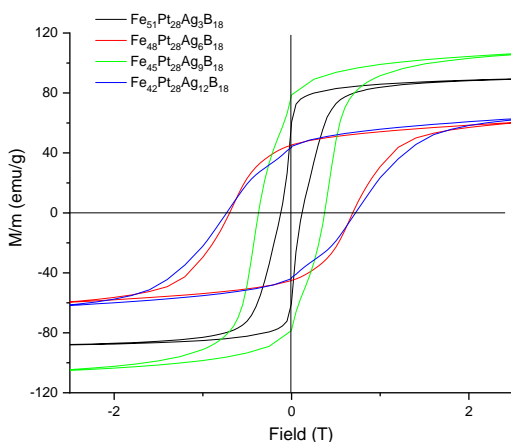
Prezența fazei tetragonale dure în probele tratate termic din aliajul Fe<sub>57</sub>Mn<sub>8</sub>Pt<sub>35</sub> justifică creșterea pronunțată a câmpului coercitiv în aceste probe. În principal, aliajele de acest tip, cu faze magnetice multiple, pot poseda o structura de faze de tip soft-hard, așa cum s-a demonstrat prin evaluarea datelor structurale și de analiză chimică corelate cu proprietățile

magnetice obținute. Măsurătorile magnetice de tip histerezis magnetic, efectuate în câmp magnetic de până la 2,5 Tesla au arătat parametri tipici pentru aliaje nanocompozite, cu interacții de tip exchange spring între fazele constituente. Odată cu tratamentul termic, a fost observată o creștere pronunțată a coercitivității, creștere datorată formării mai accentuate a fazei tetragonale  $L1_0$  în probele tratate termic.

### *Sistemul Fe-Pt-Ag-B*

Comportamentul magnetic al probelor în stare as-cast a fost investigat folosind un magnetometru cu probă vibrantă. Pentru toate probele, curbele de histerezis sunt înregistrate la temperatura camerei în câmp aplicat paralel cu proba. Toate ciclurile de histerezis înregistrate pentru probele Fe-Pt-Ag-B as-cast sunt prezentate în figura nr. 10. Curbele de histerezis pentru probele Ag3 și Ag9 sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin difracție. În aceste cazuri există un câmp coercitiv mic și, de asemenea, sunt prezente puncte de inflexiune, ce indică prezența celor două faze magnetice: moale (cubică) și dură (tetragonală  $L1_0$ ). Datorită valorii câmpului coercitiv se poate afirma că faza predominantă în aceste probe este faza magnetică moale.

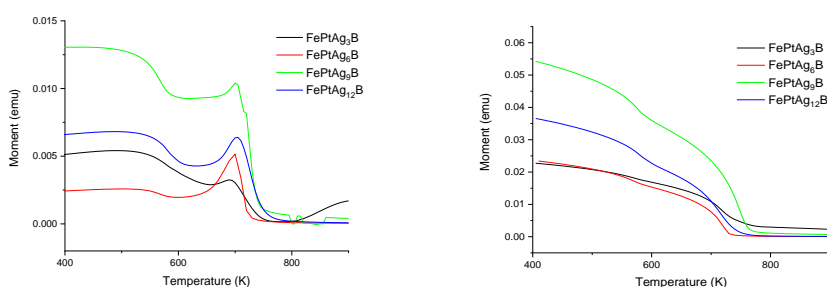
În cazul probelor Ag6 și Ag12, faza predominantă observată este faza tetragonală. Din acest motiv curbele de histerezis pentru aceste probe prezintă un câmp coercitiv mărit și o magnetizare de saturație de aproximativ 1 T. Punctele de inflexiune nu se observă, ceea ce înseamnă că cele două faze sunt cuplate efectiv (complet) prin schimb. Proprietățile magnetice optime sunt obținute pentru proba Ag6. În acest caz, câmpul coercitiv este de 727 kA/m, iar produsul energetic maxim atinge valoarea de 87 kJ/m<sup>3</sup>.



**Figura 10.** - Curbele de histerezis ale probelor din sistemul FePtAgB



Pentru completarea investigațiilor s-au efectuat și măsurători magnetice dependente de temperatură. Măsurătorile au fost efectuate între 400 și 900 K iar rezultatele acestor măsurători sunt prezentate în figurile nr. 11a, respectiv nr. 11b. Măsurătorile magnetizării în funcție de temperatura pentru probele din sistemul Fe-Pt-Ag-B au fost realizate cu o facilitate de tip Physical Property Measurement System PPMS după următorul protocol: Probele au fost introduse în sistemul de măsură la temperatura ambiantă iar momentul magnetic a fost măsurat la 400 K, după care s-a măsurat la creșterea temperaturii în pași de 0,5 K până la 900 K. Momentul magnetic variază diferit în funcție de concentrația de Ag din probă (figura nr. 11a) și în funcție de componenta diamagnetică indusă de prezența Ag fcc. Însă, toate probele prezintă scădere accentuată a momentului magnetic în vecinătatea temperaturii Curie. Surprinzător este faptul că începând de la o valoare a temperaturii de cca 650-680 K (valoare fluctuantă, în funcție de concentrația de Ag) momentul magnetic începe să crească și prezintă un maxim accentuat, mai pregnant în cazul probelor Ag6, Ag9 și Ag12. Această creștere corespunde unei modificări structurale induse de procesele de cristalizare și de creștere a grăunților nanocristalini. Cristalizarea aliajului în timpul măsurătorilor de magnetizare are ca efect atât creșterea în modul a momentului magnetic aferent unei grăunțe (deoarece grăunțele se măresc în timpul cristalizării) cât și creșterii temperaturii Curie datorită modificărilor structurale induse în probă (rafinarea structurii).



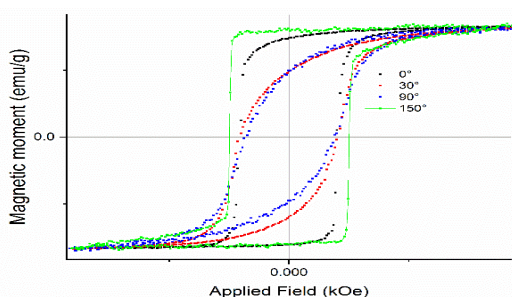
**Figura 11.** - Curbele de magnetizare în funcție de temperatura măsurată pe:  
a) urcare (stânga) respectiv b) coborâre (dreapta)

Protocolul continuă de la 900 K prin măsurarea în coborâre a momentului magnetic. Structura probelor fiind deja cristalină, în urma urcării la 900 K în procedeul precedent, curba de magnetizare în funcție de temperatură prezintă caracteristici tipice materialelor magnetice bifazice

(figura nr. 11b), cu o creștere continuă a momentului magnetic pe măsură ce temperatura scade și, mai cu seamă, cu observarea punctelor de inflexiune corespunzătoare temperaturilor Curie diferite ale fazelor hard și soft existente în probe și dovedite prin măsurătorile XRD. Din aceste măsurători, prin extrapolare, se poate calcula temperatura Curie atât a fazei tetragonale  $L1_0$  FePt cât și a fazei cubice FePt sau a fazelor soft.

### *Sistemul Fe-Ni*

Pentru investigarea proprietăților magnetice ale sistemelor Fe-Ni-Ag s-au folosit două tehnici de investigare diferite: magnetometria de tip efect Kerr magneto-optic (MOKE), respectiv magnetometria în probă vibrantă folosindu-se facilitatea SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Un exemplu, ales dintre probele cu proprietățile cele mai bune și relevante pentru performanțele magnetice decelate, este prezentat în figura nr. 12. Ciclurile de histerezis înregistrate pentru proba  $Fe_{49}Ni_{48}Ag_3$  la diferite unghiuri ale fasciculului de lumină polarizată indică un comportament clar magnetic; ciclurile prezintă atât coercitivitate însemnată cât și magnetizare de saturație și remanență însemnate. Se observă faptul că ciclul de histerezis este tipic hard magnetic, având coercitivitate ridicată la  $0^\circ$ . Pe măsură ce fasciculul este rotit, ciclul se alungește și coercitivitatea scade puțin. Aceasta indică un mecanism gradual de deplasare a domeniilor magnetice care sunt cuplate printr-un câmp de pinning important. Este surprinzător faptul că la un unghi de  $150^\circ$  de grade, ciclul de histerezis revine la forma pătrată ideală inițială. Aceasta indică o reorientare a momentelor magnetice în afara planului filmului, datorită (probabil) unei componente a anizotropiei magnetice perpendiculare. Anizotropia magnetică perpendiculară este de mare importanță în probele magnetice, în special pentru dispozitive de înregistrare magnetică.



**Figura 12.** - Cicluri de histerezis pentru proba  $Fe_{49}Ni_{48}Ag_3$  la diferite unghiuri

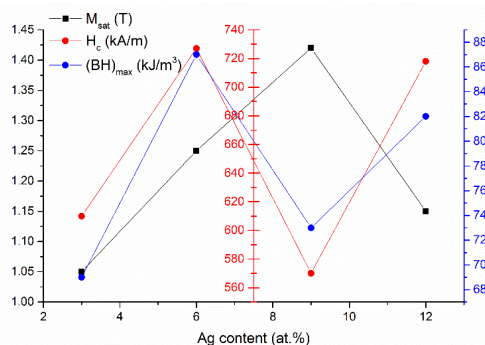
## 6. Strategii de optimizare ale proprietăților magnetice îmbunătățite ale aliajelor cu faze L1<sub>0</sub>

Optimizarea proprietăților magnetice ale aliajelor prezentate în cadrul acestui capitol s-a realizat în principal pe două căi:

a) optimizarea stoichiometriei prin varierea compoziției și adăugarea de elemente adiționale, cum ar fi: Nb, B, Ag, Mn, Co;

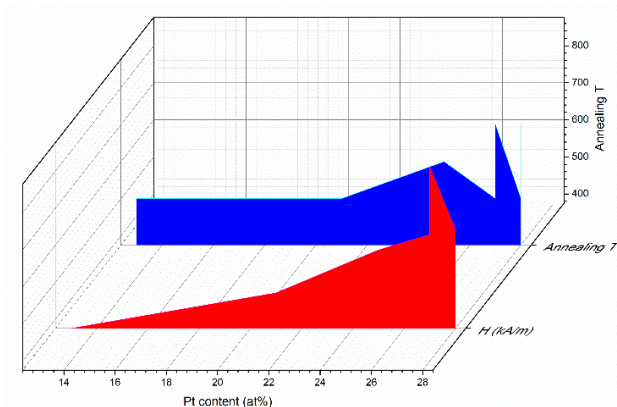
b) optimizarea microstructurii prin tratamente termice adecvate ce au avut rolul de a forma și stabiliiza structura de faze nanocristaline hard-soft dorită, pentru a obține performanțe magnetice notabile. Din acest punct de vedere se pot elabora diagrame de stare multi-dimensionale, legate de compoziție, microstructură, temperatură de operare, produs energetic, magnetizare de saturație, coercitivitate, etc. În speță, în cazul benzilor, una dintre variabile, probabil cea mai importantă din punctul de vedere al optimizării costurilor de producere a acestor materiale în vederea potențialelor aplicații în dispozitive, a fost concentrația de Pt. O altă variabilă a diagramei de stare este legată de condițiile de tratament termic. Variabilele ce determină performanțele magnetice sunt cuantificate în termeni de produs energetic maxim  $(BH)_{\max}$ , coercitivitate  $H_c$  respectiv magnetizare de saturație  $M_{\text{sat}}$ . Aceste diagrame sunt prezentate în continuare.

Figura nr. 13 prezintă o diagramă de stare ce leagă proprietățile magnetice de concentrația de Ag în benzile Fe-Pt-Ag-B. Aici se poate observa efectul adăugării de Ag în benzile Fe-Pt-Ag-B cu conținut aproape fix de Pt (cca. 27%). Se observă un comportament oscilatoriu a coercitivității și a produsului energetic maxim însă se poate spune că, din punct de vedere al costului, aliajul cu 6 at.% Ag (sau Ag6) are atât proprietăți magnetice optime cât și cost mai redus decât aliajul cu 9 at.% Ag.

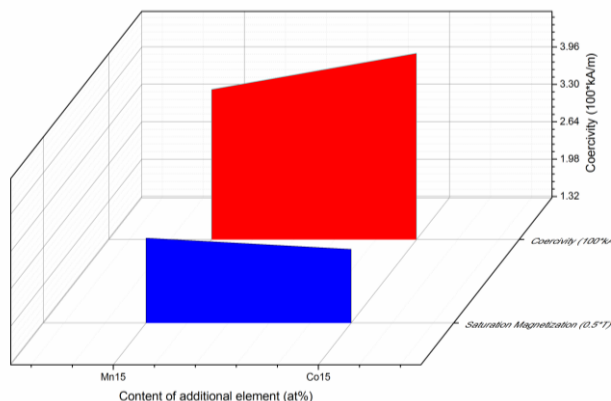


**Figura 13.** - Diagrama de stare magnetică în funcție de concentrația de Ag în benzile Fe-Pt-Ag-B

În a doua diagramă de stare (figura nr. 14) se poate observa efectul cumulativ al conținutului de Pt și al temperaturilor de tratament termic asupra proprietăților magnetice (aici a fost reprezentată coercitivitatea probelor) în benzile Fe-Mn-Pt. Se observă în mod evident că există un optim al concentrației de Pt centrat la cca 27% pentru temperaturi de tratament termic în jurul valorii de 600°C pentru care se obține un maxim al proprietăților magnetice.



**Figura 14.** - Diagrama de stare magnetică coercitivitate – tratament termic în probele Fe-Mn-Pt



**Figura 15.** - Diagrama de stare magnetică dependentă de stoichiometrie în aliajele (Fe,Co)-Mn-Pt

În a treia diagramă de stare (figura nr. 15) se poate observa efectul adăugării de elemente magnetice cum ar fi Co (induce anizotropie magnetocristalină ridicată) și/sau Mn (cu rol de a induce prezența fazelor L1<sub>0</sub> ternare) asupra proprietăților magnetice în benzile (Fe,Co)-Mn-Pt. În această diagramă de stare s-au reprezentat magnetizarea de saturatie

respectiv coercitivitatea în probele optimizate termic prin tratamente izoterme. Se observă faptul că ambele elemente induc creșteri ale câte unui parametru magnetic, în principal datorită efectelor pe care aceste elemente le produc asupra microstructurii aliajelor. În timp ce Co induce o creștere a coercitivității datorită anizotropiei magnetocristaline ridicate, adaosul de Mn conduce la creșterea ușoară a magnetizării de saturație datorită fazelor suplimentare  $L1_0$  ternare pe care le induce.

### **Concluzii**

În cadrul acestei lucrări am arătat modul în care este posibilă modularea compozițională a stoichiometriei aliajelor intermetalice binare, ternare și cuaternare, iar această modulare compozițională să fie transpusă în compoziții optimizate ce pot conduce la elaborarea de noi magneți permanenți fără pământuri rare, magneți ce dezvoltă faza cristalografică  $L1_0$ . Pentru aceasta s-au utilizat tehnici de sinteză de neechilibru: pre-aliere metalică prin turnare în creuzet rece, solidificare ultrarapidă din topitură, mecano-sinteză pentru obținerea de pulberi nanostructurate. Metodele de sinteză și facilitățile alese pot asigura un control compozițional strict și pot fi optimizate prin controlarea parametrilor tehnologici specifici. Scopul optimizării compoziției aliajului este legat de obținerea proprietăților magnetice specifice necesare pentru aplicațiile industriale.

Un număr însemnat de aliaje intermetalice magnetice a fost investigat iar compozițiile lor optimizate în vederea obținerii de faze  $L1_0$ , faze cristalografice esențiale pentru obținerea de proprietăți magnetice comparabile cu magneții permanenți actuali. Au fost investigate proprietățile structurale, morfologice și magnetice pentru un număr de 3 clase de sisteme magnetice diferite: Fe-Mn-Pt, Fe-Pt-Ag-B și Fe-Ni. În aceste sisteme s-au obținut faze cristalografice cu simetrie tetragonală de tip  $L1_0$  și s-au evidențiat proprietăți magnetice optime, induse prin tratament termic. Cercetările efectuate în acest scop reprezintă un pas înainte în vederea dezvoltării unor noi clase de materiale magnetice, fără pământuri rare pentru aplicații tehnologice de temperaturi ridicate.

**Bibliografie:**

- [1] <https://eitrawmaterials.eu/european-call-for-action/>
- [2] <https://erma.eu/european-call-for-action/>
- [3] Skomski, R., Coey, J.M.D., „*Permanent magnetism*”, Institute of Physics Publishing, (1999).
- [4] Vazquez, M., Hernando, A., *Advanced Materials* 7, 217 (1995).
- [5] Liu, Y, Shindō, D., Sellmyer, D. J., „*Handbook on Advanced Magnetic Materials*”, Springer, New York (2006).
- [6] Patterson, D., Monti, A., Brice, C.W., Dougal, R.A., Pettus, R.O., Dhulipala, S., Kovuri, D.C., Bertonecelli, T., *IEEE Trans. on Ind. Applic.* 41, 566 (2005).
- [7] Perryman, R., Mhango, L. „*Proceedings of 6th WSEAS International Conference on Power Systems*, Lisbon, Portugal, (2006).
- [8] Walmer, J.F., Liu, P.C., Dent, „*Proceedings of 20<sup>th</sup> International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and their Applications*, Crete, Greece (2008).
- [9] Grieb, B., „*Overview and New Rare-Earth Permanent Magnet Applications in the Automotive Industry*”, Magnequench International Inc. Europe, 4<sup>th</sup> International Conference on Magnetism and Metallurgy WMM Freiberg (2010).
- [10] Gutfleisch, O., Willard, M.A., Bruck, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., Liu, J.P., *Advanced Materials* 23(7) 821 (2011).
- [11] Rong, C.B., Nandwana, D. Li, V., Poudyal, N., *Advanced Materials* 18, 2984 (2006).
- [12] Lyubina, J.V., „*Nanocrystalline Fe-Pt alloys: phase transformations, structure and magnetism*”, Cuvillier Verlag, Gottingen (2007).
- [13] Itoh, Y., Aoyagi, T., Tsukamoto, A., Nakagawa, K., Itoh, A., Katayama, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 8040 (2004).
- [14] Randrianantoandro, N., Crisan, A.D., Crişan, O., Hanko, J., Grenèche, J.M., Svec, P., Skorvanek, I., *Journal of Applied Physics* 108, 093910 (2010).
- [15] Crisan, A.D. „*Synthesis and characterisation of nanostructured magnetic FePt-based alloys*” PhD Thesis, Université du Maine Le Mans, France, (2009).
- [16] Crisan, A.D., Crisan, O., *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, 365002 (2011).
- [17] Crisan, A.D., Bednarcik, J., Michalik, S., Crisan, O., *J. Alloys & Compd.* 615, S188 (2014).
- [18] Crisan, A.D., Vasiliu, F., Mercioniu, I., Crişan, O., *Philosophical Magazine* 94, 174 (2014).
- [19] Crişan, A.D., Vasiliu, F., Nicula, R., Crişan, O. et al., *Materials Characterization* 140, 1 (2018).
- [20] Meyer, G, Thiele, J-U. *Phys. Rev. B* 73, 214438 (2006).
- [21] Xu, D.B., Chen, J.S., Zhou, T.J., Chow, G.M., *J. Appl. Phys.* 109, 07B747 (2011).
- [22] Sun, C.J. Xu, D., Heald, S. M., Chen, J., Cho, G.M., *Phys. Rev. B* 84, 140408 (2011).
- [23] Coey, J.M.D., *IEEE Trans Magn* 47, 4671 (2011).
- [24] Sanvito, S., Oses, C., Xue, J., Tiwari, A., Zic, M., Archer, T., Tozman, P., Venkatesan, M., Coey, J.M.D. Curtarolo, S. „*Science Advances* 3, e1602241 (2017).

## **VI. MATERIALE COMPOZITE PROCESATE ÎN CÂMP ELECTRIC ȘI MAGNETIC**

---

Viorica Stancu<sup>1</sup>, Monica Enculescu<sup>1</sup>, Luminița Amarande<sup>1</sup>, Mihaela Bunea<sup>1</sup>,  
Vasilica Toma<sup>1</sup>, Melania Onea<sup>1</sup>, Mihaela Aradoaei<sup>2</sup>, Romeo Ciobanu<sup>2</sup>,  
Andrei Galățanu<sup>1</sup>, Lucian Pintilie<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Materials Physics, Atomiștilor 405A,  
077125 Măgurele, Ilfov România

<sup>2</sup>All Green SRL, Str. G. Coșbuc nr. 8, cod 700470, Iași, România

Miniaturizarea și integrarea optimă a materialelor semiconductoare/ dielectrice/ magnetice pentru obținerea de dispozitive multifuncționale reprezintă direcții de cercetare dezvoltate intensiv și consecvent pentru găsirea unor materiale care să combine în aceeași structură proprietăți multifuncționale, cu aplicabilitate extinsă.

Materialele compozite sunt amestecuri de două sau mai multe componente (o componentă continuă numită matrice și o componentă înglobată în matrice numită fază dispersată), ale căror proprietăți se completează reciproc, rezultând un material cu proprietăți superioare celor specifice fiecărui component în parte. Avantajul esențial al compozitelor constă în ușurința de a obține o gamă variată de materiale cu proprietăți noi, predefinite, care prezintă aplicabilitate în multe domenii tehnologice.

Materialele feroelectrice și feromagnetice prezintă un interes crescând datorită spectrului larg al aplicațiilor, de la electronică și electrotehnică până la medicină și aparatură electrocasnică. Caracteristica definitorie a materialelor feroelectrice constă în prezența unei polarizări electrice spontane (în absența unui câmp electric extern), care poate fi reorientată prin aplicarea unui câmp electric. Înglobarea materialelor feroelectrice, sub formă de micro sau nanoparticule, într-o matrice polimerică conduce la obținerea unor compozite cu potențial ridicat de utilizare mai ales în domeniul senzorilor și al stocării de energie, datorită simplității procesului

de obținere, și a costurilor scăzute, a densităților mari de energie stocată, cu pierderi dielectrice mici, dar și a varietății de forme și dimensiuni [1,2,3]. Prin modificarea raportului feroelectric/polimer, se pot ajusta convenabil proprietățile electrice și mecanice ale compozitelor pentru a obține materiale cu proprietăți adecvate pentru aplicațiile destinate [4].

Nanoparticulele magnetice, dispersate aleatoriu într-o matrice polimerică sunt intens studiate datorită versatilității proprietăților. Sunt aplicate în multe domenii de inginerie pentru separare magnetică, cataliză, agent de contrast în analiza de rezonanță magnetică nucleară (RMN) [5]. De asemenea, aceste compozite sunt studiate și datorită proprietăților anizotrope folosite pentru dezvoltarea unor noi aplicații, precum electronice flexibile [6] sau dispozitive bionice [7].

Unul dintre cei mai studiați polimeri folosit pentru obținerea compozitelor amintite este polidimetilsiloxanul (PDMS) de tip SYLGARD 184, aparținând unui grup de compuși organici pe bază de siliciu cu formula  $(C_2H_6OSi)_n$  și formula fragmentată  $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ ,  $n$  reprezentând numărul de unități de monomer. PDMS este folosit frecvent datorită versatilității și proprietăților sale caracteristice de a fi netoxic, neinflamabil, și inert din punct de vedere optic. În plus, datorită flexibilității mari și a câmpului de străpungere ridicat (100 MV/m) poate fi folosit în proiectarea și optimizarea sistemelor electromecanice (actuatori, senzori de forță, generatori piezoelectrice) [8,9].

## **1. Caracteristicile compozitelor polimer/feroelectric**

În Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM) au fost obținute materiale compozite alcătuite din pulberi feroelectrice de titanat de bariu (BT) și titanat zirconat de plumb (PZT), dispersate uniform în matrice polimerică de PDMS fiind studiate proprietățile lor feroelectrice, dielectrice [10].

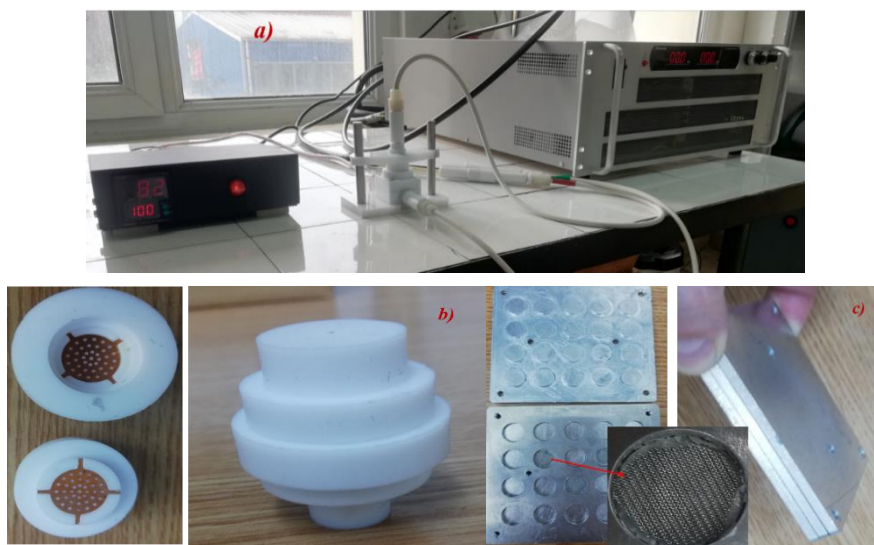
Pulberile feroelectrice au fost preparate prin metoda sintezei în fază solidă, la 1100°C/2h pentru BT și la 900°C/2h pentru PZT ( $PbZr_{0.58}Ti_{0.48}O_3$  dopat cu Nb 2 mol% ). Cele două componente ale polimerul PDMS de tip SYLGARD 184 achiziționat de la firma Dow Corning au fost amestecate în raportul masic bază: agent reticulare 10:1 timp de 10 minute. Pulberile feroelectrice de BT și PZT au fost adăugate în polimer în două rapoarte masice (PDMS: feroelectric = 1:1 și PDMS:feroelectric = 1:2) și dispersate



omogen. Amestecul fluid a fost turnat în incastre fabricate „in house” din teflon (Figura 1(a) și (b)) sau aluminiu (Figura 1c)). În urma tratamentului termic optim de polimerizare la temperatura de 100°C timp de 1 oră, s-au obținut plachetele de compozit în formă de disc, cu diametrul de 10 mm și grosimea în jurul valorii de 1mm, având electrozi simetrici din folie perforată de cupru (Cu) (Figura 1(b)) sau sită de aluminiu (Al) (Figura 1(c)), atașați înaintea polimerizării, pentru a asigura o bună aderență a acestora.

Principalul dezavantaj al acestor compozite, alcătuite din particule feroelectrice dispersate aleator în matricea de polimer, constă în manifestarea unor proprietăți feroelectrice și dielectrice slabe, ca rezultat al conectivității reduse a particulelor feroelectrice, al complianței mari a PDMS și mai ales al diferenței mari între constantele dielectrice ale celor două componente, care necesită câmpuri de polare foarte mari (10 - 15 kV/mm) [11, 12].

Aceste inconveniente pot fi parțial ocolite prin structurarea compozitului cu procedeul de dielectroforeză [13]. Acesta constă în aplicarea unui câmp electric alternativ pe compozit, înainte de polimerizare, care să alinieze particulele feroelectrice sub formă de șiraguri, pe direcția acestuia, pentru a rămâne fixate după polimerizare. În felul acesta rezultă un compozit anizotrop, în care particulele feroelectrice interacționează mai intens între ele, decât într-un compozit nestructurat, conducând la îmbunătățirea proprietăților piezoelectrice și feroelectrice.



**Figura 1.** (a) Instalație de polare în timpul polimerizării PDMS-feroelectric. Dispozitive din teflon și aluminiu pentru obținerea pastilelor PDMS-feroelectric cu diferite tipuri de electrod (b) cupru sau (c) plasă de aluminiu.

Polarea în câmp electric se poate realiza prin două procedee:

(a) prin aplicarea unui câmp constant de la începutul procesului de polimerizare (Figura 1(a)) și prin menținerea acestuia la temperatura de polimerizare până la încheierea acestui proces și în continuare până la răcirea probei la temperatura camerei cu scopul de a facilita orientarea domeniilor feroelectrice în câmp, în mediul fluid de PDMS, înainte de solidificarea acestuia prin polimerizare (valorile câmpului aplicat, fiind limitate de conducția electrică a mediului fluid). Conducția electrică ridicată poate fi evitată, aplicând câmpul mai târziu, după polimerizarea parțială, când mediul devine mai vâscos, cu o conductivitate redusă. Alegerea condițiilor optime de polare și polimerizare este importantă prin acest procedeu pentru a reduce conducția electrică, pentru omogenitatea polimerizării dar și pentru a asigura o aderență cât mai bună a electrozilor pe suprafața plachetei de compozit pentru un contact electric foarte bun.

(b) prin aplicarea câmpului pe probele compozite polimerizate complet și încălzite la  $120^{\circ}\text{C}$ , temperatura la care are loc tranziția fero-para în BT, pentru a alinia dipolii fazei feroelectrice tetragonale în câmp, în timpul formării lor și pentru a-i menține așa, pe durata răcirii la temperatura camerei, în prezența câmpului. Acest procedeu reprezintă o alternativă eficientă, mai simplă, de polare a compozitelor cu feroelectrice a căror temperatură de tranziție este apropiată de temperatura de polare (cum ar fi BT și titanatul de bariu și stronțiu (BST)), pentru că la temperatura de tranziție este suficient un câmp mai mic pentru orientarea polarizării spontane.

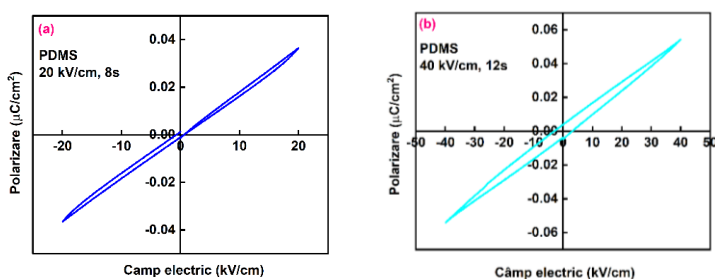
În Figura 2 compozitele PDMS-PZT, au fost polate la aceeași temperatură, pentru a crește mobilitatea domeniilor feroelectrice, temperatura lor de tranziție fero-para fiind mult mai ridicată.



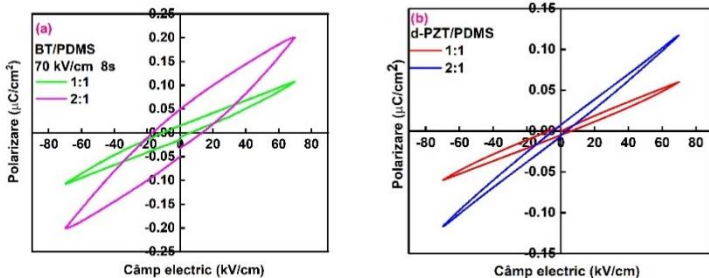
**Figura 2.** Discuri compozite PDMS:PZT cu raport masic 1:2 și electrozi de Al

Proprietățile dielectrice au fost puse în evidență prin măsurători de capacitate și pierderi, iar caracteristicile feroelectrice, prin măsurători de polarizare ( $P$ ) în câmpuri electrice ( $E$ ), bipolare triunghiulare, cu valori maxime mari, cuprinse între 20 kV/cm și 90 kV/cm.

În general, s-au obținut curbe de histerezis specifice materialelor dielectrice, dar, în anumite condiții, au rezultat și curbe atipice, determinate de raportul feroelectric-polimer, de valoarea și durata câmpului aplicat. Acest aspect diferit al curbelor de histerezis este dat de prezența polimerului, care la câmpuri și durate mici are curbe de histerezis cu aspect atipic, și anume, cu polarizări mai mici corespunzătoare câmpului descrescător față de cele ale câmpului crescător, pentru ambele polarități ale câmpului, adică invers față de cazul dielectricilor obișnuți, așa cum se vede în Figura 3(a), pentru 20 kV/cm, câmp maxim și 8 s durata ciclului bipolar. Acest aspect se normalizează, la creșterea amplitudinii și duratei câmpului, așa cum rezultă din Figura 3(b), pentru 40 kV/cm și 12 s. Comportarea polimerului în câmp electric este determinată de fenomene de relaxare dielectrică. Acestea influențează și răspunsul compozitului, mai ales la concentrații mari de polimer, la câmpuri și durate mici, prin corelare cu prezența sarcinilor de polarizare interfacială la contactul dintre polimer și feroelectric.



**Figura 3.** Curbele P-E pentru PDMS obținute la (a) 20kV/cm, perioadă 8s și (b), la 40 kV/cm, perioadă 12s.



**Figura 4.** Curbele P-E pentru (a) BT-PDMS și (b) PZT-PDMS obținute la un câmp bipolar triunghiular de măsură, cu perioada de 8s și valoarea maximă de 70kV/cm.

Caracteristicile feroelectrice ale compozitelor BT:PDMS și PZT:PDMS au fost evidențiate cu ajutorul curbelor  $P-E$ , obținute pentru valori maxime ale câmpului de 70kV/cm și 8s perioada, reprezentate în Figura 4 (a), respectiv 4 (b). Se observă aspectul normal al curbelor compozitelor BT:PDMS, cea corespunzătoare concentrației mai mari de BT fiind semnificativ mai largă decât cealaltă, cu polarizările maximă și remanentă de două ori mai mari decât la BT:PDMS 1:1. În cazul compozitelor cu PZT, curbele sunt mult mai subțiri decât la cele cu BT, iar polarizările sunt mai mari la materialul cu mai mult PZT. Compozitul PZT:PDMS 1:1 prezentând o curbă atipică, asemănătoare celei din Figura 3 (a), determinată de concentrația mai mare de PDMS. Pentru ambele concentrații, curbele corespunzătoare PZT-PDMS sunt mult mai subțiri decât cele ale BT:PDMS și prezintă valori mai mici ale polarizărilor maxime și remanente, cam de două, respectiv de cinci ori, în comparație cu BT:PDMS. Aceasta se poate explica prin diferența între masele molare ale PZT (303 u.a.) și BT (233 u.a.), care determină existența unui număr diferit de moli de feroelectric (mai mic pentru o masă molară mai mare) pentru același raport masic feroelectric-polimer. Valorile foarte mici ale polarizărilor acestor patru compozite, sub  $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (polarizarea maximă) și sub  $0.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (polarizarea remanentă) se datorează prezenței polimerului, având o constantă dielectrică foarte mică (sub 10), ceea ce reduce drastic, până la 100 de ori, câmpul electric ce cade efectiv pe feroelectricul a cărui constantă dielectrică este mult mai mare (peste 1000).

Estimarea constantei dielectrice a compozitului s-a făcut conform modelului Yamada [14], valabil pentru compozitele cu particule elipsoidale dispersate aleator într-o matrice izotropă, cu ajutorul relației:

$$\epsilon = \epsilon_1 \left( 1 + \frac{n\varphi(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{n\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1)(1 - \varphi)} \right) \quad (1)$$

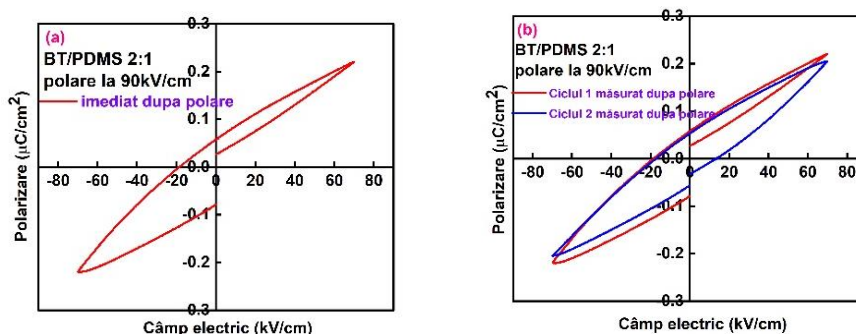
unde,  $\epsilon$  este constanta dielectrică a compozitului,  $\epsilon_1$  și  $\epsilon_2$  sunt constantele dielectrice ale matricei respectiv feroelectricului,  $\varphi$  este fracția volumică a particulelor în compozit, iar  $n$  este inversul factorului de depolarizare al unei particule elipsoidale, în direcția câmpului aplicat.

Câmpul electric  $E_2$  aplicat efectiv particulei feroelectrice într-o matrice polimerică, poate fi estimat (considerând particula și matricea ca fiind doi capacitatori serie) cu relația [15]:

$$\frac{E_2}{E} = \frac{(1+R)\epsilon_1}{\epsilon_2 + R\epsilon_1} \quad (2)$$

în care  $E$  este câmpul aplicat, iar  $R$ , raportul între dimensiunea particulei și distanța intergranulară.

Pentru a pune în evidență efectul polării asupra acestor compozite, au fost măsurate curbele de histerezis pe probele polate. Primul ciclu bipolar măsurat după polare, începând cu o polaritate identică cu cea de polare, are un aspect asimetric notabil, așa cum se vede în figura 5 (a), pentru BT:PDMS 2:1.



**Figura 5.** Curbele P-E obținute (a) la primul ciclu de măsură și (b) la primele două cicluri de măsură după polare, pentru BT-PDMS 2:1.

Pentru polaritatea pozitivă a câmpului aplicat, aceeași cu cea a câmpului de polare, curba este foarte îngustă, deoarece reprezintă doar componenta reversibilă a polarizării. După al doilea ciclu de măsură, curbele devin simetrice, pentru că și componenta remanentă rezultată în urma polării este inversată, destul de ușor, în cazul acestor compozite, chiar la câmpuri și durate mai mici decât în cazul polării.

Răspunsul piezoelectric macroscopic, presupus a se manifesta după polare, nu a putut fi evidențiat prin măsurători de impedanță electrică, efectuate pe un domeniu larg de frecvențe (40 kHz- 4 MHz), datorită polarizării remanente extrem de mici. Nici măsurătorile de capacitate și pierderi, la 1 kHz, nu au arătat diferențe clare între valorile măsurate înainte și după polare. Valorile constantei dielectrice calculate și ale pierderilor dielectrice sunt prezentate în Tabelul 1.

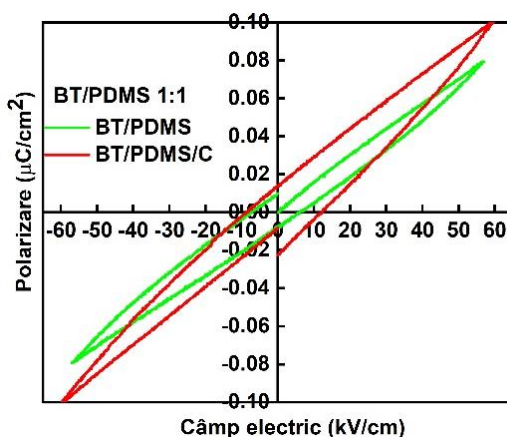
**Tabelul 1.** Constanta dielectrică (calculată) și valorile pierderilor dielectrice pentru diferite rapoarte feroelectric: polimer

	BT:PDMS 1:1	BT:PDMS 2:1	PZT:PDMS 1:1	PZT:PDMS 2:1
Constanta dielectrică	10	18	6	12
Pierderile dielectrice ( $10^{-3}$ )	25	16	35	20

Gradul de polarizare al compozitelor poate fi mărit prin creșterea conductivității electrice, deoarece câmpul care acționează asupra particulelor feroelectrice depinde nu numai de raportul constantelor dielectrice ale celor două faze, ci și de raportul conductivităților lor [16], mai ales când timpul de polare este mai mare decât timpul de relaxare a dielectricului [17]. Adaosul de carbon reprezintă o modalitate de creștere a conductivității electrice în compozit. Conform datelor experimentale raportate în literatură, un adaos de carbon de câteva procente masice într-un compozit BT-PDMS a determinat creșterea gradului de polare și a răspunsului piezoelectric [18]. De asemenea, au fost raportate performanțe dielectrice îmbunătățite în filme nanocomposite conținând PDMS, pulbere ceramică, având constanta dielectrică mare, și nanotuburi de carbon [19].

Pentru comparație și pentru creșterea conductivității electrice, au fost preparate probe de BT-PDMS 1:1 cu adaos de carbon (carbon black 2.0), în concentrație de 1%. Carbonul reprezintă faza conductoare, în compozit, alături de faza izolatoare (PDMS) și de cea feroelectrică (BT). Concentrația fazei conductoare determină conductivitatea electrică a întregului compozit. Există o concentrație optimă, ce poate fi stabilită experimental, care determină creșterea gradului de polare și a răspunsului piezoelectric. Prea multă fază conductoare transformă întregul compozit în conductor.

Curbele de histerezis măsurate pe aceste compozite, preparate cu și fără adaos de carbon, fiind reprezentate în Figura 6. Se constată că adaosul de carbon determină lărgirea curbei de histerezis (datorită pierderilor) și creșterea ușoară a polarizărilor maxime și remanente, comparativ cu materialul fără carbon.



**Figura 6.** Curbele P-E pentru BT-PDMS 1:1 cu și fără adaos de C.

## **2. Caracteristicile compozitelor polimer/pulberi magnetice**

În continuare s-a urmarit obținerea de structuri arhitecturale tip lanț în materiale nanocompozite realizate ca mix de particule conductive și neconductive electric. Astfel, au fost fabricate și analizate structuri polimer PDMS – nanoparticule metalice (aluminiu și fier) dar și polimer PDMS – oxid magnetic (oxidul de fier sub forma de goetită).

Au fost caracterizate o serie de proprietăți ale acestor compozite, iar în cele ce urmează sunt prezentate proprietățile de conductibilitate termică a probelor în funcție de particulele dispersate aleator în matricea de PDMS și influența aplicării unui câmp magnetic în vederea modificării aranjamentului particulelor asupra proprietăților termice ale materialelor compozite.

Pentru obținerea filmelor nanocompozite s-a utilizat ca matrice PDMS (PDMS de tip SYLGARD 184). Pentru realizarea compozitelor s-au adăugat pulberi de nanoparticule metalice: Fe cu dimensiunea de 800 nm, Fe cu dimensiunea de 50 nm, Al cu dimensiunea de 800 nm și Al cu dimensiunea de 50 nm. Nanoparticulele metalice au fost dispersate în prealabil în ulei siliconic pentru a permite omogenizarea și doparea uniformă a matricei polimerice cu nanoparticule.

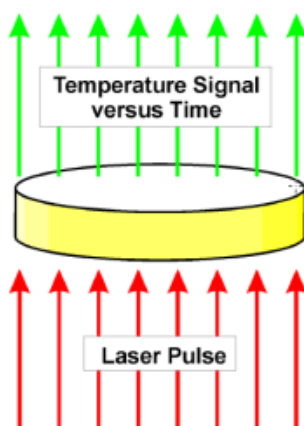
Particulele de magnetită ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) cu structură aciculară au provenit atât din hematita obținută în laboratorul INCDFM cât și din hematită comercială [20].

Măsurătorile de conductibilitate termică au fost efectuate cu echipamentul de tip Laser Flash Analyzer, model LFA457 „Microflash” produs de Netzsch, Germania, capabil să determine difuzivitatea termică, căldura specifică și conductibilitatea termică între temperatura camerei și 1100°C. În funcție de tipul probei, acestea au fost investigate pe intervalul de temperatură 25°C-55°C în atmosferă de aer la presiune ambientală.



**Figura 7.** Stand de măsură pentru conductibilitatea termică.

Avantajul principal al metodei este dat de faptul că nu implică contacte (pini de contact) pe probă. După stabilirea echilibrului termic la fiecare temperatură prestabilită pentru efectuarea măsurătorii, un puls laser calibrat energetic cu durata de 0.3 ms este aplicat asupra feței inferioare a probei iar variația temperaturii este citită cu ajutorul unui detector în infraroșu. Analiza acestei variații (Figura 8) permite determinarea directă a difuzivității termice. Un al doilea avantaj major al metodei decurge din faptul că pentru această determinare este utilizat un singur parametru geometric, și anume grosimea probei.



**Figura 8.** Schema principiului de măsură al conductibilității termice.

Căldura specifică este determinată în mod diferențial, utilizând o probă etalon de calibrare. Conductibilitatea termică este calculată conform  $\kappa = \alpha \times C_p \times r$ , unde  $\kappa$  este conductibilitatea termică,  $\alpha$  difuzivitatea termică,  $C_p$  căldura specifică și  $r$  densitatea materialului.

În cadrul studiului privind proprietățile compozitelor de PDMS și pulberi de Fe și Al, au fost analizate 10 probe pentru diferite combinații de dispersii de pulberi de Fe și Al, în proporția Fe-Al 50%: 50% și 75%: 25% și cu dimensiuni ale particulelor dispersate (atât Fe cât și Al) de 50 nm și 800 nm. Au fost analizate 5 probe cu polimerizarea matricii PDMS în absența câmpului magnetic (desemnate cu  $x_b$  unde  $x = 1 \div 5$ ) și respectiv 5 probe cu polimerizarea matricii PDMS în prezența unui câmp magnetic desemnate cu  $x_a$  unde  $x = 1 \div 5$ . Probele aliniate vor fi notate cu litera „a”.

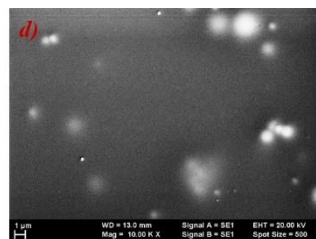
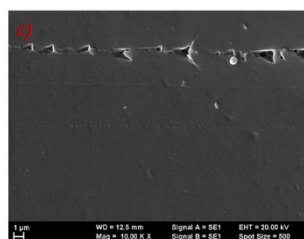
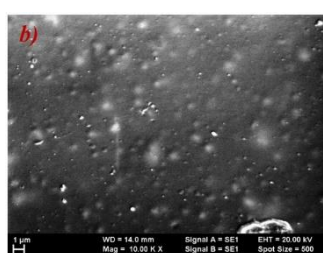
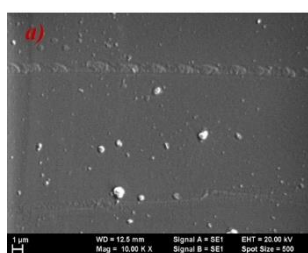


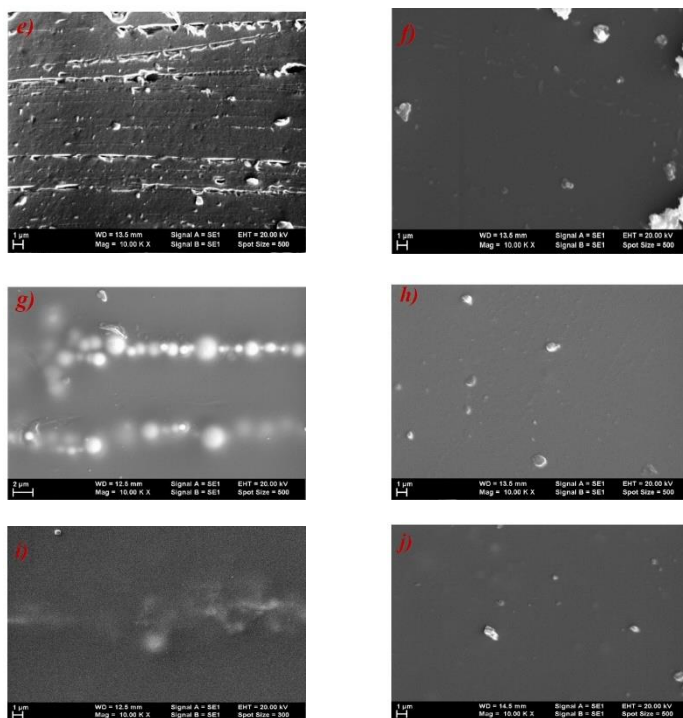
**Tabelul 2.** Probe de tip compozit (polimer-pulberi nanometalice)

<i>Proba</i>	<i>Aliniere magnetică</i>	<i>Compoziția detaliată a probei</i>
<b>1a</b>	Aliniată	PDMS + dispersie (50% Fe 50 nm + 50% Al 50 nm)
<b>1b</b>	Nealiniată	PDMS + dispersie (50% Fe 50 nm + 50% Al 50 nm)
<b>2a</b>	Aliniată	PDMS + dispersie (50% Fe 800 nm + 50% Al 800 nm)
<b>2b</b>	Nealiniată	PDMS + dispersie (50% Fe 800 nm + 50% Al 800 nm)
<b>3a</b>	Aliniată	PDMS + dispersie (75% Fe 50 nm + 25% Al 50 nm)
<b>3b</b>	Nealiniată	PDMS + dispersie (75% Fe 50 nm + 25% Al 50 nm)
<b>4a</b>	Aliniată	PDMS + dispersie (75% Fe 800 nm + 25% Al 800 nm)
<b>4b</b>	Nealiniată	PDMS + dispersie (75% Fe 800 nm + 25% Al 800 nm)
<b>5a</b>	Aliniată	PDMS + dispersie (25% Fe 50 nm + 25% Al 50 nm + 25% Fe 800 nm + 25% Al 800nm)
<b>5b</b>	Nealiniată	PDMS + dispersie (25% Fe 50 nm + 25% Al 50 nm + 25% Fe 800 nm + 25% Al 800 nm)

Aceste observații au fost în strânsă legătură cu imaginile SEM unde se observă diferențe între probele polimerizate liber și cele polimerizate în câmp magnetic.

Imaginile SEM înregistrate au arătat că în probele aliniat în câmp magnetic, nanoparticulele de Fe se deplasează în momentul reticulării filmului de PDMS urmând liniile câmpului magnetic aplicat, în vreme ce în probele nealiniat distribuția acestora este uniformă, după cum se poate observa în Figurile 9 a, c, e, g, în pentru probele aliniat și în Figurile 9 b, d, f, h, j pentru probele nealiniat.

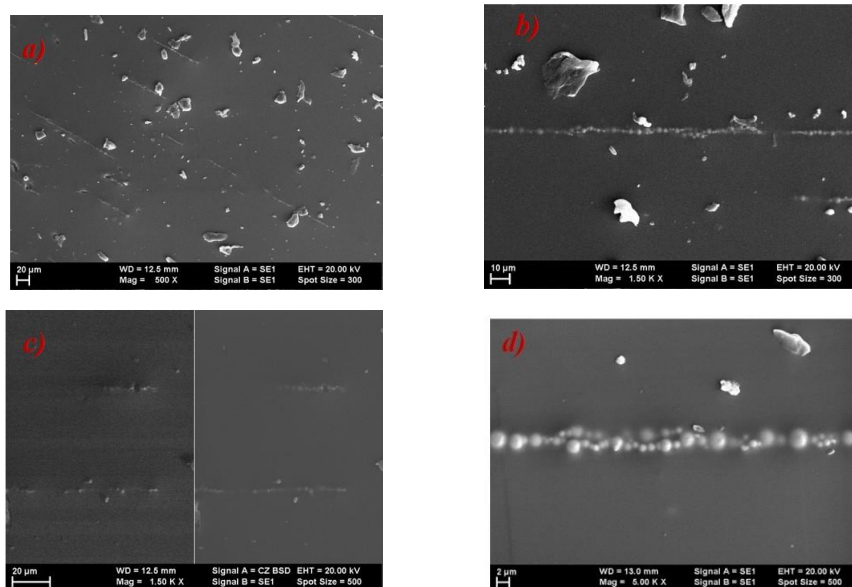




**Figura 9.** Imagini SEM la mărire 10000x pentru filmele de nanocompozit de PDMS dopate cu pulberi de nanoparticule de Fe și Al cu diferite dimensiuni, aliniate în câmp magnetic: (a) 1a, (c) 2a, (e) 3a, (g) 4a, (i) 5a și nealiniate: (b) 1b, (d) 2b, (f) 3b, (h) 4b, (j) 5b.

Probele aliniate sunt anizotrope din punct de vedere al distribuției nanoparticulelor. Proba care a prezentat cea mai evidentă modificare în câmpul magnetic fiind proba în care în filmul de PDMS au fost introduse particule de Fe cu dimensiuni de  $\sim 800$  nm în proporție de 75% și particule de Al cu dimensiuni de  $\sim 800$  nm în proporție de 25%, filmul fiind reticulat în câmp magnetic.

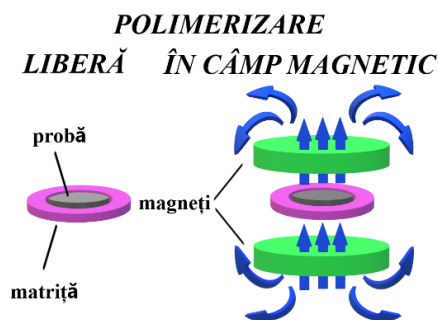
În Figura 10 sunt prezentate imagini ale probei aliniate în câmp magnetic cu dispersie de Fe și Al la diferite mărimi. Se poate observa alinierea nanoparticulelor de Fe în detaliu în Figura 10c, obținută utilizând atât detectorul de electroni retroîmprăștiați (BSD) cât și detectorul de electroni secundari (SE). Același lucru s-a observat și în cazul probelor cu magnetită [20].



**Figura 10.** Imagini SEM pentru proba PDMS: 75% Fe (800nm) + 25% Al (800nm) obținute la diferite mărimi.

O altă direcție de studiu a fost cea privind proprietățile compozitelor obținute prin amestec de polimer și compus magnetic. Pulbera de magnetită a fost adăugată în polimer, raportul masic fiind PDMS: magnetită din hematită aciculară = 10:1 și PDMS:magnetită Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> din hematită comercială = 10:3. Tratamentul termic de polimerizare pentru toate probele s-a realizat la temperatura de 100°C timp de 2 ore. Au fost comparate probe similare dar polimerizate în câmp magnetic.

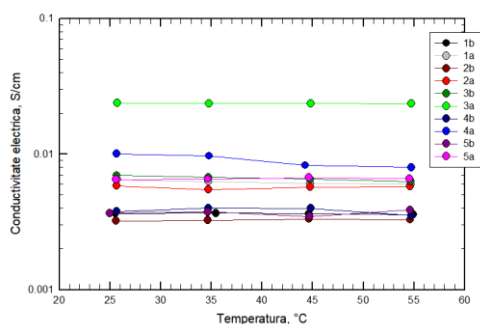
Polimerizarea în câmp magnetic s-a realizat cu ajutorul unui magnet puternic și lăsate să reticuleze la temperatura camerei, reticularea având loc în 24 de ore (Figura 11).



**Figura 11.** Schema procesului de obținere a compozitelor polimer-magnetită.

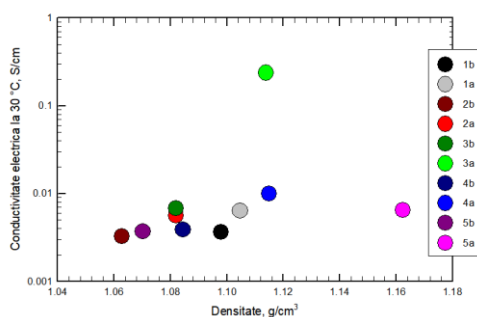
Pentru toate probele investigate s-au obținut valori reduse ale conductibilității electrice în jurul valorii de 0.01 S/cm, echivalentul unei rezistivități electrice de circa 100 ohm cm, specifică materialelor semiconductoare.

În Figura 12 este prezentată dependența de temperatură a conductibilității electrice pentru cele 10 probe cu diferite combinații de dispersii de pulberi de Fe și Al. Pentru toate compozițiile dependența de temperatură este aproape constantă, situație firească având în vedere domeniul restrâns în care au fost realizate măsurătorile.



**Figura 12.** Conductibilități electrice pentru probele PDMS incluzând dispersii de Fe și Al. Liniile continue sunt ghiduri vizuale orientative.

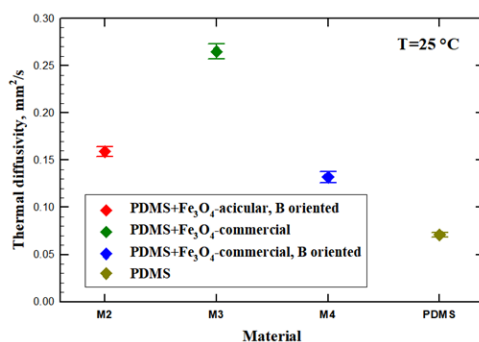
Analizând datele din Figura 12 se poate imediat observa că în general probele aliniată în câmp magnetic prezintă o conductivitate mai mare decât cele similare compozițional dar nealiniată. De asemenea se poate observa că probele având dispersiile metalice cu dimensiuni de particule mai mici au valori mai mari decât cele cu dimensiuni de particule mai mari. În cazul probelor aliniată, conductivitatea electrică crește o dată cu creșterea concentrației de Fe.



**Figura 13.** Conductivitatea electrică la 30°C pentru probele PDMS incluzând dispersii de Fe și Al, reprezentată în funcție de densitatea probelor.

Considerând faptul că densitatea probelor constituie o măsură a distribuției de particule dispersate în probe, în Figura 13 au fost reprezentate valorile conductibilității electrice (la temperatura de 30°C) funcție de densitate. Aglomerarea particulelor de Fe în urma aplicării unui câmp magnetic în timpul procesului de polimerizare a matricii PDMS conduce la o creștere a densității iar aceasta este în general cu atât mai mare cu cât concentrația de particule de Fe este mai mare. S-a remarcat efectul amplificat atunci când sunt introduse particule de Fe cu dimensiuni mixte (proba 5a față de proba 5b).

S-a constatat că pentru probele nealiniat valorile conductibilității electrice sunt similare și practic nu depind de natura dispersiei (atât ca dimensiuni cât și ca material), singura excepție fiind făcută de proba 3b (dispersii de Fe de 800 nm, în proporție mai mare), ceea ce sugerează o posibilă aliniere spontană a acestor particule. Comparativ, în cazul probelor aliniat se observă o separare în funcție de proporția de particule de Fe.



**Figura 14.** Difuziunea termică a compozitului PDMS:magnetită. Punctele reprezintă valorile medii a 5 măsurători, liniile orizontale sunt barele de eroare.

Difuzivitatea este o măsură directă a inerției termice a materialului. În cazul compozitelor cu magnetită (Figura 14) o valoare mai mare indică o răspândire mai rapidă a căldurii în material. În acest caz se observă obținerea unei valori mai mari pentru proba reticulată liber. Acest lucru nu este surprinzător deoarece pulberea fiind magnetică (temperatura Curie a compusului fiind de aproximativ 580°C), particulele dispersate tind să se aglomereze spontan în interiorul polimerului în grupuri care creează punți de magnetită care transportă căldura [21,22].

În concluzie, se observă că materialele procesate în câmp magnetic influențează conductivitatea termică. Astfel se pot obține filme conductoare anizotrope nanostructurate cu aplicații în microelectronică.

### **Bibliografie:**

- [1] Roedel, J., Webber, K. G., Dittmer, R., Jo, W., Kimura, M., Damjanovic, D., *J Eur Ceram Soc.* 35(6), 1659 (2015).
- [2] Hu, P. H., Shen, Y., Guan, Y. H., Zhang, X. H., Lin, Y. H., Zhang, Q. M., Nan, C., W. *Adv. Funct. Mater.* 24(21), 3172 (2014).
- [3] Zhang, X. Shen, Y., Xu, B., Zhang, Q. H., Gu, L., Jiang, J. Y., Ma, J., Lin, Y. H., Nan, C., W. *Adv. Mater.* 28(10), 2055 (2016).
- [4] Newnham, R. E., Skinner, D. P., Cross, L. E., *Mater Res.* 13, 525 (1978).
- [5] Sotebier, C., Michel, A., J. Fresnais. *Appl. Sci* 2, 485 (2012).
- [6] Siegel, A.C., Phillips, S.T., Dickey, M.D. et al., *Adv Funct Mater* 20, 28 (2010).
- [7] Kong, Y.L., Gupta, M.K., Johnson, B.N., et al., *Nano Today* 11, 330 (2016).
- [8] Jang, H. Yoon, H., Ko, Y. Choi, J., Lee, S.S., Jeon, I., Kim, J. H., Kim, H., *Nanoscale* 8(10), 5667 (2016).
- [9] Dickey, M. D., *Adv. Mater.* 29(27), 1606425 (2017);
- [10] Amarande, L., Stancu, V., Botea, M., Toma, V., Ciobanu, R., Pintilie, L., *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 16(3), 747 (2021).
- [11] Sa-Gong, A. Safari, S. J. Jang, E., Newnham. *Ferroel. Lett.* 5(5), 131 (1986).
- [12] Deutz, D. B. Mascarenhas, N. T., van der Zwaag, S., Groen, W. A., *Ferroelectrics* 515, 68 (2017).
- [13] van den Ende, D. A., Bory, B. F., Groen, W. A., van der Zwaag, S., *J. Appl. Phys.* 107, 024107 (2010).
- [14] Yamada, T., Ueda, T., Kitayama, T., *J. Appl. Phys.* 53, 4328 (1982).
- [15] van den Ende, D. A., Bory, B. F., Groen, W. A., van der Zwaag, S., *J. Appl. Phys.* 107, 024107 (2010).
- [16] Sa-Gong, G., Safari, A., Jang, S. J., Newnham, E., *Ferroel. Lett.* 5(5), 131 (1986).
- [17] Wong, C. K., Shin, F. G., *J Appl Phy.* 97, 034111 (2005).
- [18] Luo, C., Hu, S., Xia, M., Li, P., Hu, J., Li, G., Jiang, H., Zhang, W., *Energy Technol.* 6(5), 922 (2017).
- [19] Liu, G., Chen, Y., Gong, M., Liu, X., Cui, Z-K., Pei, Q., Gu, J., Huang, C. Zhuang, Q., *J. Mater. Chem. C* 6, 10829 (2018)
- [20] Stancu, V., Galățanu, A., Enculescu, M., Onea, M., Popescu, B., Palade, P., Aradoaie, M., Ciobanu, R., Pintilie, L., *Materials* 14, 3696 (2021).
- [21] Moolgard, K., Smeltzer, W.W., *J. Appl. Phys* 42, 3644-3647 (1971)
- [22] Westrum, E.F., Gronvold, F., *J. Chem. Thermodynamics* 1, 543-557 (1969).

## VII. INSTALAȚIE DE NANOȘLEFUIRE ȘI NANOALIERE CU ELECTRONI DE JOASĂ ENERGIE

---

L. Pintilie<sup>1</sup>, C.C. Ciobotaru<sup>1</sup>, C.I. Ciobotaru<sup>1</sup>,  
D. G. Iosub<sup>2</sup>, A. Nitescu<sup>1</sup>, S. Polosan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institutul Național de Fizica Materialelor, Magurele,  
PO Box MG 7, România

<sup>2</sup> STIMPEX S.A. București, PO Box MG 72, România

Instalațiile prototip de iradiere cu electroni de joasă energie cu aplicații în iradierea filmelor carbonice și metalice, au la bază o metodă de iradiere cu electroni, rezultată în urma brevetului nr. **A 2020 00010** [1]. Iradierea cu electroni se realizează de la ***un tun de electroni de joasă energie***, cu tensiune de accelerare cuprinse între 100 V și 500 V. Prezentul contract și-a propus realizarea unor instalații care utilizează o metodă neconvențională de abordare de iradiere a suprafețelor acoperite cu carbon amorf și suprafețe metalice pentru îmbunătățirea proprietăților acestora. Astfel, prin procesul de grafitizare, se pot îmbunătăți conductivitatea electrică, reflectivitatea optică a suprafețelor acoperite, fricțiunea, duritatea, adeziunea, porozitatea suprafeței, coroziunea și difuzia termică. În cazul filmelor metalice, efectul iradierii cu electroni de joasă energie este o topire nanozonală care conduce la scăderea rugozității filmelor metalice și, implicit la o creștere a conductivității electrice a acestor filme.

Conform cererii de brevet menționate, fasciculul de electroni de joasă energie este capabil să producă topiri nanozonale pentru fiecare ciocnire electron-metal, topiri care rearanjează structura materialului la nivel de clusteri de atomi.

Efectele obținute sunt total controlabile prin energia electronilor utilizați pentru bombardament, determinată de tensiunea de accelerare, conform ecuației (1) și de densitatea evenimentelor, direct corelată cu

intensitatea curentului de descărcare și timpul de expunere, conform relației (2):

$$E_{cin} = e * U \quad (1)$$

$$N_e = \frac{Q}{e} = \frac{I * t}{e} \quad (2)$$

unde:  $N_e$  – număr de electroni,  $Q$  – cantitatea totală de sarcină,  $I$  – curentul măsurat pe probă și  $e$  – sarcina electronului.

Metoda de tratare a suprafețelor în fascicul de electroni de joasă energie, conform invenției prezintă următoarele **avantaje**:

1. Nu există limite pentru finețea șlefuirii, putând-se merge până la ordinul dimensiunii atomice;
2. Instalația utilizată nu produce și nu este sensibilă la vibrații mecanice;
3. Nu creează tensiuni în suprafață, ci le diminuează pe cele existente;
4. Nu contaminează suprafața, neexistând piese în contact cu aceasta;
5. Parametrii implicați în procesul de șlefuire, respectiv curentul și energia electronilor, sunt ușor de controlat iar cantitatea de sarcină pe suprafața  $Q / S$  este o mărime care determină cu bună aproximație efectul operației.

### a) Considerații teoretice

Instalația de iradiere cu electroni de joasă energie are la bază accelerarea unui fascicul de electroni, termoemis de un tun de electroni format dintr-un electrod de wolfram și accelerat într-un câmp electric în care anodul este suprafața probei iar catodul este un inel Wehlnet care înconjoară electrodul de wolfram cu rol de confinare a fascicolului de electroni emis. O imagine intuitivă a instalației de iradiere este prezentată în figura 1.

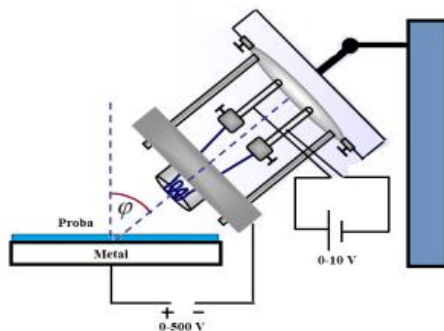


Figura 1. Prototipul instalației de iradiere.



Emisia de electroni din filamentul de wolfram este o **emisie termionică**. Emisia termionică are la bază legile lui Planck de emisie a corpului negru, Stefan-Boltzmann de radianța luminoasă a corpului negru și Richardson-Durshman de variație a curentului termionic în funcție de temperatura filamentului. Legea lui Planck a radiației termice spune că distribuția energiei radiației termice, în funcție de lungimea de undă (sau de frecvență) este de forma:

$$R_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda^5} * \frac{1}{e^{hc/k\lambda T} - 1} \quad (3)$$

unde:  $h$ ,  $c$  și  $k$  sunt constante universale,  $\lambda$  - lungimea de undă a radiației emise de corpul încălzit și  $T$  - temperatura absolută a corpului.

Din această relație se deduce legea Stefan-Boltzmann:

$$P = \sigma * T^4 \quad (4)$$

unde:  $P$  este puterea radiată de corpul negru la temperatura  $T$ , iar  $\sigma=5.67*10^{-8} \text{ W/m}^2*\text{K}^4$  este constanta Stefan-Boltzmann care, așa cum vom vedea are alte valori pentru radianța metalelor și se poate calcula.

Corecția pentru un material oarecare se face prin introducerea unui coeficient de emisivitate sub forma:

$$P = \varepsilon(\lambda) * \sigma * T^4 \quad (5)$$

și energia  $W = P*S$ , unde  $S$ -suprafața ariei emiseive.

Legea Richardson-Durshman determină curentul termoemisiv de la un material încălzit;

$$I_{term} = A * S * T^2 * e^{-W/kT} \quad (6)$$

unde:  $S$  este aria suprafeței emiseive,  $T$ -temperatura absolută,  $W$ -lucru mecanic de extracție a metalului și  $A=120.17 \text{ A/cm}^2*\text{K}^2$  dar poate varia între 32 și 160  $\text{A/cm}^2*\text{K}^2$ . În cazul wolframului cristalin  $W=4.55 \text{ eV}$  constanta este  $A=60 \text{ A/cm}^2*\text{K}^2$ . Aceasta valoare se poate determina experimental.

În practică, la echilibru termic puterea radiantă obținută prin radiație în special la temperaturi mari, peste 1000°C în cazul wolframului care devine emisiv este compensată de puterea electrică a filamentului de wolfram:

$$P = U_f * I_f \quad (7)$$

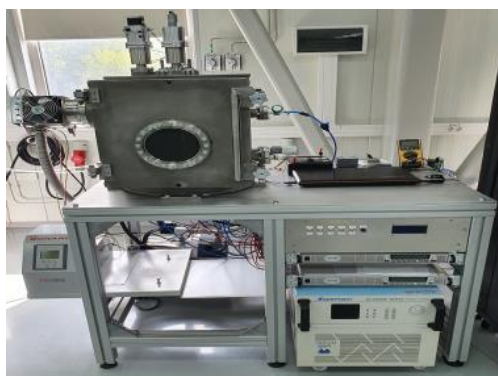
de unde:

$$T = \sqrt[4]{\frac{U_f * I_f}{\epsilon * S * \sigma}} \quad (8)$$

În cazul wolframului, coeficientul de emisivitate la temperaturi mari este de aproximativ 0.4.

### **b) Instalația experimentală**

Structura tunului de electroni din figura 1 permite o mai mare manevrabilitate a deplasării probei în fasciculul de electroni, ceea ce conduce la uniformizarea iradierii cu electroni de joasă energie a suprafețelor. Al doilea avantaj, este legat de faptul că unghiul dintre fasciculul de electroni și probă, poate fi variat în anumite limite, fapt ce permite o iradiere pe toată grosimea probei. În al treilea rând, înalta tensiune se aplica între filament și probă, fapt ce permite un control mai bun al iradierii, dar și a distanței între filament și probă, fapt ce conduce la optimizarea vitezei și energiei fasciculului de electroni, sub pragul de ionizare a suprafeței iradiată. Nu în ultimul rând, această structură permite schimbarea cu ușurință a filamentului de wolfram, fapt ce conduce la o mai bună operabilitate.



**Figura 2 a)** Instalația de iradiere



**b)** Imagine filament termoemisiv

Realizarea incintei de vid a fost precedată de proiectarea incintei care a avut în vedere câteva elemente cheie, legate de controlul și măsurarea vidului în incintă, realizarea trecerilor electrice de joasă și înaltă tensiune dar și a unor elemente pentru depuneri de filme subțiri astfel încât procesul de obținere și tratare a suprafețelor în fascicul de electroni de joasă energie să se realizeze fără oprirea vidului, evitând-se astfel fenomenele de oxidarea a suprafețelor, mai ales în cazul filmelor metalice.

În ceea ce privește incinta de vid, am optat și realizat o incintă în formă cilindrică care să permită obținerea unui vid de  $10^{-8}$  mbar. Am apreciat că este mai utilă o deschidere rectangulară pentru un mai bun acces în instalație, volumul incintei fiind de 63 litri (figurile 2 a) și b)).

Instalația de iradiere a fost concepută ca o instalație hibridă care, pe lângă iradierea cu electroni de joasă energie, să realizeze și co-evaporare termică și descărcare în arc pentru depunerea de filme subțiri. În acest sens, pe lângă incinta de vid și sistemul de vidare format dintr-o pompă de vid preliminar de 6l/min. și pompa turbomoleculară, instalația include două surse de curent continuu de TDK-Lambda, 0...10V, 0...500A și TDK-Lambda, 0...80V, 0...65A, cea din urmă fiind comutabilă între alimentarea tunului de electroni și o bărcuță de evaporare termică. Cealaltă sursă este dedicată exclusiv depunerilor prin evaporare termică. Pentru accelerarea fasciculului de electroni emis de electrodul de wolfram am folosit un etaj de amplificare de la 12 V la 45-410 V, reglabil. Descărcarea în arc se realizează de la o sursă de 2 kV.

### c) Validarea tehnologiilor

Testarea și validarea tehnologiei s-a realizat prin efectuarea unor măsurători de curent-tensiune pentru filamentul tunului de electroni, degazarea instalației și determinarea curentului de emisie în funcție de curentul și tensiunea aplicată filamentului dar mai ales **măsurarea curentului termoemis**. De asemenea, am măsurat temperatura în incinta în locul destinat probelor pentru a elimina efectele termice asupra probelor iradiate cu electroni de joasă energie.

#### c.1) Măsurători de curent-tensiune pe filament

Această operațiune cuprinde două aspecte: 1) măsurarea curentului la creșterea tensiunii (forward) și la scăderea tensiunii (reverse).

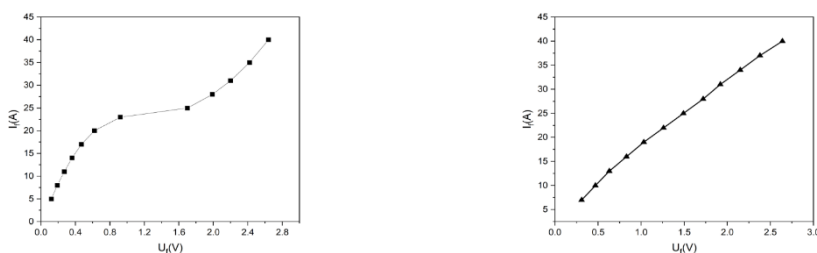
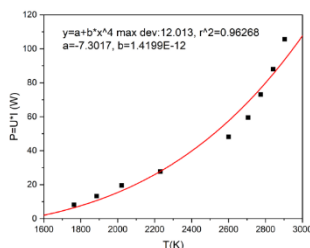


Figura 3 a) Curentul de filament în funcție de tensiunea aplicată a) creșterea tensiunii și b) scăderea tensiunii

După cum se poate observa, caracteristica curent-tensiune în sensul crescător a tensiunii aplicate filamentului, prezintă un palier între 0.8 V și 1.6 V în care curentul este aproximativ constant. Acest fapt, nu se observă și la măsurarea în sens invers (reverse). Intervalul de tensiune 0.8-1.6 V la un curent de 20-25 A se numește tensiune de aprindere. Literatura de specialitate definește punctul de aprindere ca fiind valoarea I-V în care filamentul de wolfram începe să emită luminos în general la temperaturi de filament de peste 1000°C.

Reprezentând puterea electrică în electrodul de wolfram funcție de temperatura calculată mai jos (figura 4), se obține suprafața emisivă ca fiind  $6.26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  (diametru fir  $d=10^{-3} \text{ m}$ ; lungime emisivă  $2d+0.5 \text{ mm}$ ).



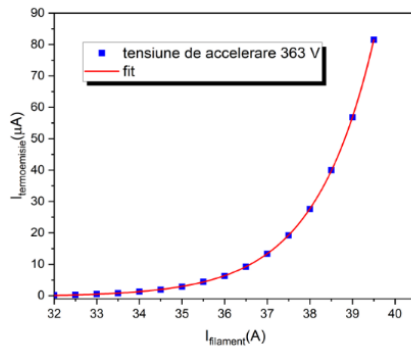
**Figura 4.** Puterea electrică pe filament funcție de temperatura acestuia

În grafic,  $b = 1.42 \cdot 10^{-12}$  este egal cu produsul  $\varepsilon \cdot \sigma \cdot S$ , unde  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$  și  $\varepsilon = 0.4$ .

Cunoscând temperatura de emisie și suprafața emisivă, se poate calcula curentul termionic emis de filamentul de wolfram în funcție. Așadar ne așteptăm la un curent de ordinul a o sută de microamperi. În practică, acest curent depinde de tensiunea de accelerare.

### c.2) Măsurarea curentului termoemis

S-a realizat în condiții de vid la start  $6.8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  și de  $15 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ , variind curentul de filament, dar menținând o tensiune de accelerare anod-catod de 363 V. Filamentul de wolfram este în forma de ansă iar distanța anod-catod a fost de 8 mm. Tensiune de accelerare a electronilor s-a obținut cu ajutorul unui montaj ridicător de tensiune de la 10-32 V curent continuu la 45-410 V curent continuu, alimentarea făcându-se de la o sursă de laborator de 30 V, 0-5 A. În locul probei s-a utilizat o plachetă metalică de 50x50 mm. Așa cum se poate vedea (figura 5), curentul termoemis are o dependență exponențială, în acord cu legea Richardson-Durshman.



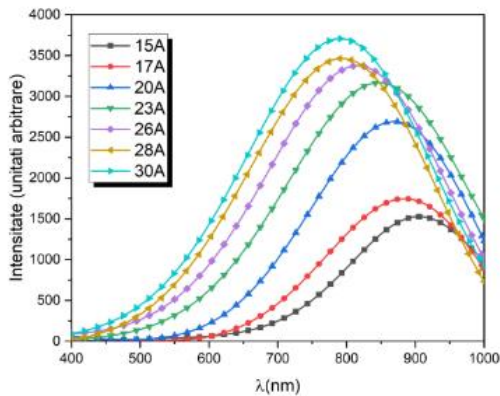
**Figura 5.** Curentul termoemis în funcție de curentul prin filament.

### c.3) Măsurarea temperaturii filamentului

Determinarea temperaturii filamentului se poate realiza și experimental pe baza relației Wien, dedusă din legea radiației termice a lui Planck, care arată că produsul dintre temperatura unui corp cald și lungimea de undă maximă a radiației emise este constantă:

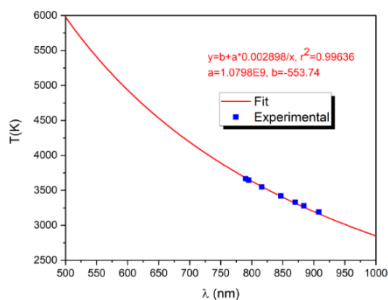
$$\lambda * T = b \quad (8)$$

unde:  $b = 2.897771955 \times 10^{-3}$  m K. Așadar, măsurând maximul emisiei la o lungime de undă dată, se poate determina temperatura corpului emisiv. Am realizat aceste măsurători cu ajutorul unui fluorimetru Ocean-Optics cu domeniul spectral 350 nm până la 1050 nm (figura 6).



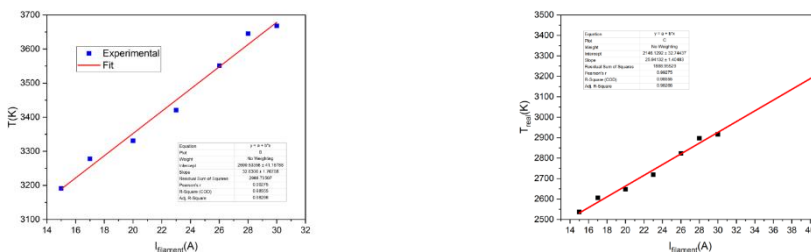
**Figura 6.** Maximele de emisie în funcție de curentul de filament.

Emisia se deplasează din infraroșu apropiat spre roșu, ceea ce înseamnă că temperatura filamentului crește după relația Wien. Calculând  $T$  după legea Wien și reprezentând grafic  $T(\lambda_{\text{max}})$ :



**Figura 7.** Legea Wien și calculul temperaturii filamentului.

În acest mod s-au determinat temperaturile filamentului funcție de maximul de emisie a wolframului care, la rândul său depinde de curentul prin filamentul de wolfram (figura 8a).



**Figura 8.** a) și b) Dependența temperaturii filamentului funcție de curentul prin filament.

După cum se poate observa, temperatura măsurată atinge 3680 K (3407°C) la 30 A, foarte aproape de 3442°C temperatură de topire, fapt ce nu este adevărat. Temperatura de strălucire obținută se corelează cu temperatura reală prin coeficientul de emisivitate  $\epsilon$ , după relația:

$$T_{real} = \sqrt[4]{\epsilon} * T_{masurat} = 0.795 * T_{masurat} \quad (9)$$

Ceea ce înseamnă că temperatura filamentului variază între 2500 K și până la 2925 K (figura 8 b). Acest fapt este demonstrat și de figura 3.b) unde filamentul a fost încălzit până la 39 A fără a se topi. Intervalul de temperaturi este unul uzual pentru emisia termionică și protejează distrugerea filamentului. La 39.5 A temperatura măsurată este de 3200 K. Reprezentând curentul termionic calculat funcție de temperatura măsurată se obține figura 9.

Reprezentarea s-a făcut tot în funcție de temperatura de strălucire, dar corecția de emisivitate doar deplasează axa Ox de la 3200-3860 K, la 2500-2925 K, cu aceeași dependență de curent. Așadar, constanta

Richardson-Durshman A este egală cu  $122 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$  în bună concordanță cu valoarea teoretică  $120.17 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ .

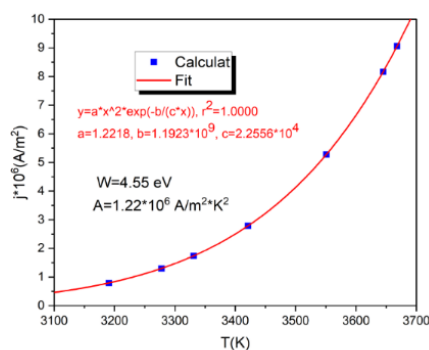


Figura 9. Densitatea de curent calculată funcție de temperatura măsurată.

#### d) Iradierea filmelor carbonice

Filmele carbonice conductoare utilizate ca electrozi în tehnologia dispozitivelor optoelectronice îmbunătățesc transportul de sarcină în dispozitive electroluminescente de tip OLED [2-5] sau extracția optimă a sarcinilor electrice în cazul celulelor fotovoltaice [6-8]. De aceea, o conductivitate electrică optimă produce o injecție uniformă de sarcină în OLED-uri dar și o colectare mai bună a purtătorilor de sarcină în cazul celulelor fotovoltaice.

Filmele carbonice au fost depuse pe plăcuțe de sticlă silicatică ( $\text{SiO}_2$ ). Aceste plăcuțe de  $25 \times 25 \text{ mm}$  au fost curățate cu o soluție de detergent Hellmanex 2% v/v, apoi cu apă deionizată și din nou spălate cu acetonă iar apoi cu alcool izopropilic. Ulterior, plăcuțele au fost uscate și tratate în plasmă pentru o mai bună aderență a soluției carbonice.

Scopul iradierii filmelor carbonice cu fascicule de electroni de joasă energie a fost acela de a îmbunătăți conductivitatea electrică a acestora. Caracterul ambipolar al filmelor carbonice pot conduce la utilizarea acestora atât ca electrozi de tip n dar și ca electrozi de tip p, pentru înlocuirea clasicului oxid de indiu și staniu (ITO) utilizat în actualele tehnologii.

Pentru obținerea filmelor carbonice am folosit o soluție coloidală de carbon N-77 DueCi Electronic utilizată pentru îmbunătățirea conductivității electrice a circuitelor electronice. Această soluție conține 30% grafit, 2-propanol, etanol, 1,1,1,2-tetrafluoroethane și 1,1-difluoroethane în diverse proporții, depinzând de domeniul de utilizate. Filmele carbonice pe

substrat de sticlă silicatică s-au obținut prin spraiere și uscate la temperatura camerei (prin evaporarea solvenților).

Pentru iradierea suprafețelor filmelor metalice, am ales două configurații anod-catod:

1. filamentul de wolfram ca și catod emițător de electroni și o suprafață metalică de 50x50 mm cu un orificiu de 6 mm pentru anod;
2. înaltă tensiune aplicată direct pe filmele carbonice (anod), prin contact.

Pentru trei probe, am studiat o dependență a curentului de filament și deci la trei densități de electroni aplicate probelor la o tensiune constantă de accelerare de 375 V. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2. Aria iradiată este de 0.28 cm<sup>2</sup>.

Pentru următoarele trei probe, am studiat dependența parametrilor de iradiere pentru același curent de filament 39.5 A dar tensiuni diferite de accelerare între 353 V și 410 V. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3. Aria iradiată este de 1.12 cm<sup>2</sup>.

**Tabelul 1.** Parametrii electrici de iradiere cu electroni

Proba	U <sub>f</sub> (V)	I <sub>f</sub> (A)	U (V)	I (μA)	ΔP (mbar)	j (μA/cm <sup>2</sup> )	N (el/cm <sup>2</sup> )
p1	2.9	38.5	375	201	22.5	718	2.6*10 <sup>18</sup>
p3	2.67	37	375	107	7.6	382	1.4*10 <sup>18</sup>
P4	2.73	37.5	375	76	5.8	271	1*10 <sup>18</sup>
P2	2.82	39.5	375	40	6.6	35.4	2.4*10 <sup>17</sup>
P5	2.82	39.5	410	84	20.2	74.3	1*10 <sup>17</sup>
P6	2.82	39.5	353	2.4	0.6	2.1	1.3*10 <sup>15</sup>

Probele au fost montate în incintă la o distanță de 5 mm față de electrodul de wolfram iar presiunea inițială a fost setată la 6\*10<sup>-4</sup> Pa.

Filmele carbonice au fost studiate prin difracție de raze X, spectroscopie de infraroșu și Raman, fotoluminescență și conductivitate electrică. Difracția de raze X a fost realizată cu ajutorul unui echipament Brucker D8 Advance cu detector unidimensional LynxEye care folosește radiația Cu K<sub>α1</sub> de 0.154 nm obținută prin descărcarea pe un catod de cupru a unui fascicul de electroni de 40 mA la un potențial de 40 kV. Spectrele Raman au fost



obținute cu ajutorul spectrometrului LabRAM HR Evol cu o rețea de 1800 trăsături/mm și un laser cu He-Ne la lungimea de undă de 633 nm. Măsurătorile de rezistență electrică au fost realizate cu un dispozitiv în patru puncte pe un echipament Ossila. Prin măsurare în patru puncte se determină rezistența de suprafață a filmului ( $R_s$ -sheet resistance) care este legată de rezistivitatea de volum al filmului prin relația:

$$\rho = R_s * l \tag{9}$$

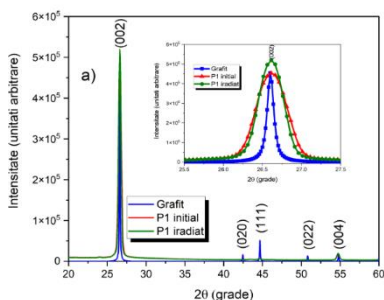
unde:  $l$ -este grosimea filmului studiat.

Această metodă permite măsurarea rezistenței laterale a filmelor și are marele avantaj al eliminării rezistenței de contact între film și electrozii de măsurare. Curentul aplicat pe electrozii exteriori, curge spre electrozii interiori pe care se măsoară tensiune în filmul metalic. Rezistența de suprafață a filmului de platină depinde de geometria suprafeței filmului dar și de geometria dispozitivului de măsurare a rezistenței în patru puncte, iar în cazul nostru este dată de relația:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{\Delta V}{I} * C \tag{10}$$

unde:  $\Delta V/I$  este panta dreptei din caracteristicile voltaj-curent iar  $C$  este un factor de formă care depinde de geometria filmului.

Difracția de raze X a arătat o structură de carbon policristalină în care se remarcă maximul de reflexie (002) al hexagoanelor de carbon orientate perpendicular pe acest plan (axa c, figura 10).



**Figura 10.** Difracția de raze X al probei P1 înainte și după iradiere

Dimensiunea cristalitelor de grafit s-a determinat pe baza ecuației Scherrer:

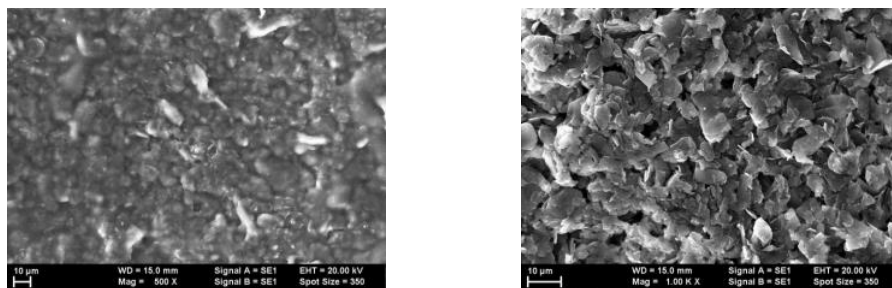
$$L_a = \frac{1.84 * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (11)$$

unde:  $\lambda$  - este lungimea de undă a radiației X de 0.154 nm,  $\theta$  este unghiul de difracție față de planul (002) și  $\beta$  este semi lărgimea maximului exprimată în radiani. După iradierea cu electroni de joasă energie se poate observa că maximum de difracție se îngustează și crește în intensitate ceea ce corespunde unui efect de cristalizare. Parametrii obținuți din difracția de raze X pe toate probele atât înainte cât și după iradiere sunt prezentați în tabelul 2.

**Tabelul 2.** Parametrii obținuți din difracția de raze X

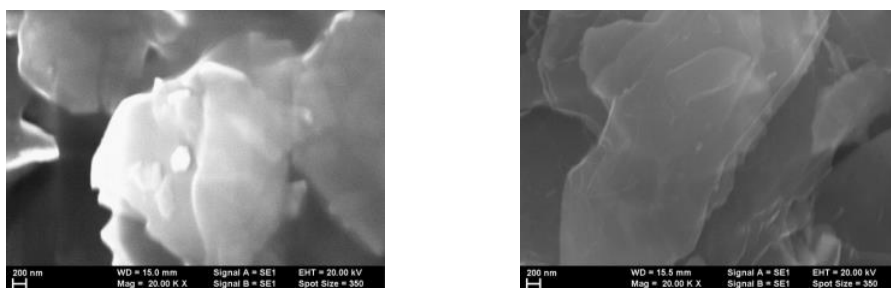
Proba	2 $\theta$ (grade)	(hkl)	Semi lărgime	d-spacing	$\beta_{cor}$	$L_a$ (nm)
P1 inițial	26.88	(002)	0.5335	3.3133	0.5303	31.57
	44.89	(111)	0.6325	2.0173		
	55.00	(004)	0.5452	1.6681		
P1 iradiat	26.73	(002)	0.4320	3.3323	0.4286	39.04
	44.76	(111)	0.4873	2.0229		
	54.87	(004)	0.4623	1.6718		
P6 inițial	26.51	(002)	0.5156	3.3592	0.5123	32.65
	44.54	(111)	0.6385	2.0322		
	54.67	(004)	0.5521	1.6773		
P6 iradiat	26.64	(002)	0.1622	3.3433	0.1514	110.53
	44.68	(111)	0.3464	2.0264		
	54.78	(004)	0.3081	1.6443		
Standard	26.60	(002)	0.1416	3.3480	0.1291	129.61
	44.66	(111)	0.1338	2.0272		
	54.79	(004)	0.1323	1.6740		

Efectul de cristalizare se observă la probele iradiate la fluențe mai mici de electroni de  $10^{17}$  față de cele obținute cu fluențe mai mari de  $10^{18}$ . Imaginile de microscopie electronică obținute pe proba P1 înainte și după iradiere demonstrează morfologia suprafețelor de grafit. Se observă că după iradiere, morfologia filmelor este mai bine definită (figura 11 b).



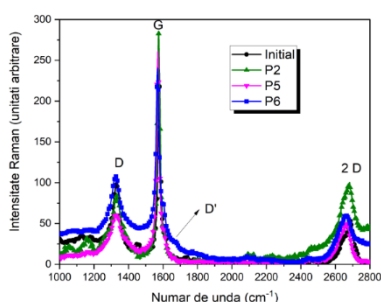
**Figura 11.** Imaginile SEM ale probei P1 a) înainte și b) după iradiere.

La o mărire de 200 nm, imaginile SEM arată o structurare mai accentuată a nanoparticulelor de carbon (figura 12 b) cu o încărcare mai redusă de electroni a suprafeței sugerând o mai bună cristalinitate a suprafeței iradiate.



**Figura 12.** Imaginea SEM a probei P1 la scara de 200 nm  
a) înainte și b) după iradiere.

Figura 13 prezintă spectrele Raman obținute pe filmele carbonice iradiate la fluențe mici, adică densități de electroni de sub  $10^{17}$  electroni/cm<sup>2</sup>. La numere de undă mici se observă benzile caracteristice grafenelor respectiv benzile D și D' situate la  $1350\text{ cm}^{-1}$  și  $1620\text{ cm}^{-1}$  asociate defectelor din rețeaua grafenelor de tip  $sp^3$ , prima fiind asociată grupărilor de pe suprafața hexagoanelor  $sp^2$  ale grafitului și datorate grupărilor legate în structură de tip diamant [9, 10]. Banda D' apare ca un semnal Raman dublu rezonant al benzii D și este datorată unui proces rezonant în jurul punctului K în grafit [11].



**Figura 13.** Spectrele Raman ale probelor iradiate la fluențe mici.

Maximul de la  $1582\text{ cm}^{-1}$  este asociat structurilor grafitice de tip  $sp^2$  și se datorează modului fononic dublu degenerat de simetrie  $E_{2g}$ . Se observă că banda D de defecte este semnificativ mai mică decât banda G la fluențe ale electronilor sub  $10^{17}$  electroni/cm<sup>2</sup>. Raportul intensităților celor două benzi

D și G furnizează informații legate de densitatea de defecte în structurile carbonice. Cu cât raportul este mai mare, cu atât numărul de defecte este mai mare [12]. La fluențe mici, acest raport este de 0.16 și 0.28 subliniind gradul de cristalinitate mai mare.

Tuinstra și Koenig au stabilit o interdependență între măsurătorile de difracție de raze X obținute pe filme carbonice și măsurătorile de spectroscopie Raman [13]. Ei au concluzionat că raportul intensităților benzilor D și G din spectrul Raman se corelează cu dimensiunea cristalitelor obținute din difracția de raze X. Reprezentând grafic  $I_D/I_G$  în funcție de  $1/L_a$  se poate determina dimensiunea cristalitelor folosind doar spectroscopia Raman, după formula:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_{laser}^4} * \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (12)$$

unde: E-este energia laserului în eV, în cazul nostru de 1.959 eV. În cazul probei P1 iradiată la fluențe mari de electroni, dimensiunea cristalitelor obținute cu formula de mai sus este de 46.94 nm comparative cu 39.04 nm obținute pe baza ecuației Scherrer din difracția de raze X. În cazul probei P6 iradiată la fluențe mici, dimensiunea obținută este de 135.8 nm comparativ cu 129.61 nm obținute din difracție. Diferențele se datorează lărgirii arbitrare a undei laser la interacția cu substratul de sticlă.

Măsurătorile electrice au arătat o dependență și mai mare de densitatea de electroni utilizată în timpul iradierilor suprafețelor carbonice. În cazul probelor obținute la densități mari de electroni, diferențele de conductivitate între probele iradiate nu sunt semnificative, sugerând o penetrare accentuată a filmelor carbonice în detrimentul eliminării grupărilor de tip  $sp^3$  (tabelul 3).

**Tabelul 3.** Parametrii electrice obținuți cu măsurarea în 4 puncte.

Nr.	Proba	$\Delta V/\Delta I$ (V/A)	$R_s$ ( $\Omega$ /sq)	$\rho$ ( $\Omega$ *m)	$\sigma$ (S/m)
1	P1 inițial	64.65	278	$1.39*10^{-4}$	$7.19*10^3$
	P1 iradiat	57.69	248	$1.24*10^{-4}$	$8.06*10^3$
2	P3 inițial	50.07	215	$1.07*10^{-4}$	$9.34*10^3$
	P3 iradiat	48.51	209	$1.04*10^{-4}$	$9.61*10^3$
3	P5 inițial	63.67	274	$1.37*10^{-4}$	$7.29*10^3$
	P5 iradiat	16.19	69	$3.45*10^{-5}$	$2.89*10^4$
4	P6 inițial	67.32	290	$1.45*10^{-4}$	$6.89*10^3$
	P6 iradiat	32.39	139	$0.69*10^{-5}$	$1.44*10^4$

În cazul probelor iradiate la fluențe mici sub  $10^{17}$  electroni/cm<sup>2</sup>, conductivitatea electrică crește cu un ordin de mărime (figura 14).

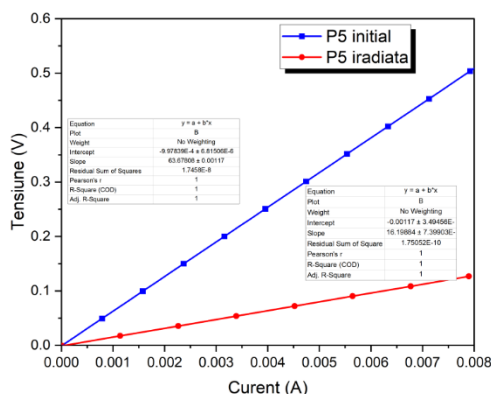


Figura 14. Caracteristica curent-tensiune pentru proba P5.

Grafitul este un material conductor în planul bazal format din hibridizările  $sp^2$  de tip fagure dar un izolator în plan perpendicular (în lungul axei c) [14]. Suprapunerea parțială a benzii de valență cu banda de conducție rezultă într-o delocalizare a electronilor rezultați din planul bazal, unde se pot deplasa liberi sub acțiunea unui câmp electric [15]. Acest fenomen scade rezistivitatea în planul bazal, dar distanța mare între planele hexagonale blochează mișcarea acestor electroni în lungul axei c, conducând la o creștere a rezistivității și implicit la o scădere a conductivității electrice în lungul acestei axe. Rezistivitatea este între  $2.5 \times 10^{-6}$  și  $5 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$  ( $2 \times 10^5 \text{ S/m}$  to  $3 \times 10^5 \text{ S/m}$ ) în plan paralel cu planul bazal și de  $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$  ( $3.3 \times 10^2 \text{ S/m}$ ).

În concluzie, iradierea suprafețelor carbonice la densități mici de electroni sub  $10^{17}$  electroni/cm<sup>2</sup> conduce la eliminarea hibridizărilor de tip  $sp^3$  datorate defectelor induse de grupările chimice, fapt ce rezultă într-o curățare a suprafeței acestor filme și implicit la creșterea conductivității electrice. Structura și morfologia acestor suprafețe, studiate prin difracție de raze X și spectroscopie Raman, sugerează o mai bună cristalizare a nanoparticulelor de carbon, fapt observat și în imaginile de microscopie de electroni de baleiaj. Integrațiile filmelor carbonice sunt legate de împrăștierea elastică dar mai ales inelastice ale electronilor pe suprafața filmelor carbonice. Depinzând de energia electronilor din fasciculul de iradiere, acestea penetrează suprafața filmelor carbonice care, prin retro împrăștiere produc electroni secundari. Acești electroni secundari joacă un

rol important în suprafețele iradiate deoarece pot induce fragmentarea grupărilor chimice de pe suprafață, prin procese de ionizare. Energia acestor electroni secundari este de ordinul 0-10 eV exact domeniul corespunzător electronilor din banda de valență ale acestor grupări. După întreruperea curentului de electroni primari rezultați în timpul iradierii, dar menținerea potențialului de accelerare conduce la un curent electric negativ datorat ionilor de carbon care se neutralizează pe suprafața electrodului de wolfram. În timpul iradierii, o mică parte din atomii de carbon sunt evaporați și se intersectează cu fasciculul de electroni primari, conducând la ionizarea acestor atomi de carbon.

Astfel reducerea defectelor de tip  $sp^3$  și implicit creșterea conductivității electrice a filmelor de carbon iradiate cu electroni la densități mici a fost evidențiată prin: a) creșterea și îngustarea maximului de difracție corespunzător planului (002); scăderea raportului  $I_D/I_G$  în spectrele Raman și c) creșterea conductivității electrice în urma iradierii a acestor filme carbonice [16].

### **e) Iradierea filmelor metalice**

Evidențierea efectelor de iradiere cu electroni a filmelor metalice conform brevetului rezultat în urma acestui proiect și transferat agentului economic, presupune îmbunătățirea suprafețelor filmelor metalice prin topire nanozonal sub acțiunea electronilor de energie joasă (aprox. 300 eV), fapt ce conduce la reducerea rugozității filmelor și creșterea conductivității electrice a acestor filme.

În acest sens, am fabricat filme metalice de crom dopate cu titan pe substrat de siliciu, obținute printr-o metodă inovatoare de arc termoionic asistat de un fascicul laser (laser assisted thermoionic vacuum arc –LTVA). Principiul de obținere al filmelor de titan-crom prin metoda LTVA presupune utilizarea unui fascicul intens de electroni obținuți de la un catod de wolfram și care este focalizat pe un anod format dintr-un creuzet de carbon care conține amestecul de crom-titan. Electronii din fascicul sunt accelerați într-un potențial de ordinul 1-2 kV. Principalul avantaj al acestei metode consta în puritatea ridicată a filmelor metalice. Suplimentar, o radiație laser obținută de la un laser Nd:YAG din armonica a doua, este direcționată spre fasciculul de electroni. Procesele fotonice de interacție cu plasma au ca scop ionizarea suplimentară a plasmei și mărirea transportului de ioni spre substrat. În acest fel, se modifică proprietățile plasmei de

descărcare care, ulterior, modifică compoziția, gradul de ionizare, temperatura și densitatea electronilor, toate acestea conducând la modificarea proprietăților filmelor obținute, diferit de metoda clasică fără laser. Ca și material de depunere se folosește un amestec de granule de crom și titan de puritate 99.999% care, prin LTVA, se depun pe un substrat de siliciu, 1x1 cm<sup>2</sup>. Probele obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X, reflectanță de raze X la unghi mic pentru determinarea grosimii și densității filmelor și microscopie de electroni (SEM) pentru probele înainte de iradiere, precum și după iradiere la care s-au adăugat măsurătorile de conductivitate electrică. De remarcat că, măsurătorile de reflectanță de raze X și compoziție (EDX) au fost realizate doar pe probele neiradiate, deoarece prin iradiere nu se modifică compoziția filmelor.

### **e.1) Iradiere probelor cu electroni de joasă energie**

Filmele de Cr:Ti obținute pe substrat de siliciu au fost supuse iradierii cu electroni de joasă energie accelerate la aprox. 300 V. Suprafața filmului reprezintă anodul potențialului de accelerare, iar cilindrul Wehlnet reprezintă catodul. Distanța cilindru-suprafață a fost de 5 mm, iradierea realizându-se sub un unghi de 30°. Parametrii inițiali de iradiere sunt:

- Intensitatea curentului în filamentul de wolfram: 38.5 A;
- Presiunea inițială în incinta de vid:  $P_{ini}=4 \cdot 10^{-6}$  mbar;
- Tensiunea inițială de accelerare:  $U_{ini}=308$  V;
- Timp de iradiere: 15 minute. Evoluția acestor parametri în cele 15 minute de iradiere sunt date în tabelul 4.

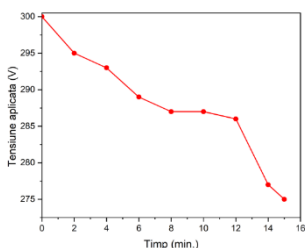
**Tabelul 4.** Parametrii de iradiere

<b>Nr.</b>	<b>Timp (min.)</b>	<b><math>U_{aplicat}</math> (V)</b>	<b><math>I_{măsurat}</math> (<math>\mu</math>A)</b>	<b>Presiune (mbar)</b>
1	2	295	62.3	$0.42 \cdot 10^{-5}$
2	4	293	62.6	0.39
3	6	289	66.3	3.5
4	8	287	68.1	3.7
5	10	287	66	7
6	12	286	57.3	12
7	14	277	54.2	6.4
8	15	275	55.5	5

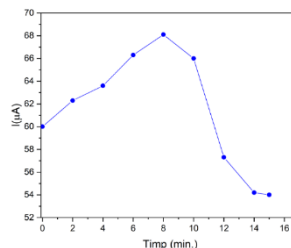
Variația potențialului de accelerare este prezentat în figura 15 a. Se observă o cădere a tensiunii de accelerare și o distribuție de tip Gaussian

a curentului de accelerare la suprafața probei, precum și o creștere a presiunii cu aproximativ un ordin de mărime.

După aplicarea curentului pe filamentul de wolfram, dar înainte de aplicarea tensiunii de accelerare, curentul în probă este zero. În figura 17 a) se observă că potențialul de accelerare scade constant, sugerând o încărcare graduală a probei. Acest fapt demonstrează o scădere graduală a energiei cinetice a electronilor la suprafața filmului metalic de la 480 eV la 460 eV. În același timp, curentul în filmul metalic crește de la 60  $\mu\text{A}$  la 68  $\mu\text{A}$  în primele 8 minute de iradiere demonstrând o împrăștiere inelastică a electronilor primari (figura 17 b).



**Figura 15.a)** Variația potențialului de accelerare în timp



**Figura 15.b)** Variația curentului în timp

Ulterior, curentul scade gradual până la 54  $\mu\text{A}$  datorită încărcării electrice a suprafeței filmului metalic conducând la scăderea energiei cinetice a electronilor și favorizarea împrăștiilor elastice. Densitatea de electroni calculată cu formula (2), arată o creștere de la  $N = 3.75 \cdot 10^{17}$  el/cm<sup>2</sup> în primele 8 minute de iradiere până la  $N = 2.04 \cdot 10^{20}$  el/cm<sup>2</sup>, adică o creștere cu trei ordine de mărime, datorate proceselor de împrăștiere inelastică. Calcularea drumului mediu liber parcurs de electronii împrăștiați inelastic se poate realiza cu algoritmul Penn în funcție de constantele optice ale filmului [17]. Acest algoritm utilizează funcțiile dielectrice  $\epsilon(q, \omega)$  dependente de momentul de transfer  $q$  și de energia pierdută  $h\omega$  în procesele de ciocnire inelastică [18]. Pierderea de energie calculată pentru intervalul 480 eV la 460 eV în primele 8 minute de iradiere în cazul cromului metalic este cuprinsă între 5.93 și 5.8 eV/Å [19]. Aceasta înseamnă o adâncime de penetrare cuprinsă între 7.41 nm și 7.93 nm în cei 100 nm grosime de film. În consecință, efectele iradierii sunt datorate încălzirii locale nanozonale care conduce la schimbarea microstructurii prin îmbunătățirea rugozității și a compoziției la suprafața filmului metalic fapt ce induce o îmbunătățire a proprietăților funcționale ale acestor filme [20].



Pentru tratamente în fascicule de electroni ale materialelor omogene și izotrope ecuația transferului de căldură poate fi scrisă în forma [21]:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla^2 T = \frac{f(r,t)}{\lambda} \quad (13)$$

unde:  $\alpha$ -este coeficientul de difuzivitate termică ( $\alpha=c/\rho*\lambda$ );  $\lambda$ -conductivitatea termică;  $c$ -căldura specifică;  $\rho$ -densitatea de material, iar  $f(r,t)$  sunt funcții de poziția sursei de căldură  $r$ , la momentul  $t$ . Considerând transferul de căldură descris de ecuația 13, se pot obține valori analitice ale temperaturii la suprafața filmului în funcție de adâncimea de penetrare a electronilor. În cazul filmelor de crom pentru 10 nm adâncimea de penetrare, temperatura la suprafața filmului depășește punctul de topire al cromului. Analiza suprafeței filmelor prin microscopie electronică de baleiaj și reconstrucția 3D a acestor suprafețe, au demonstrat o scădere considerabilă a rugozității după iradierea cu electroni (figura 16 b).

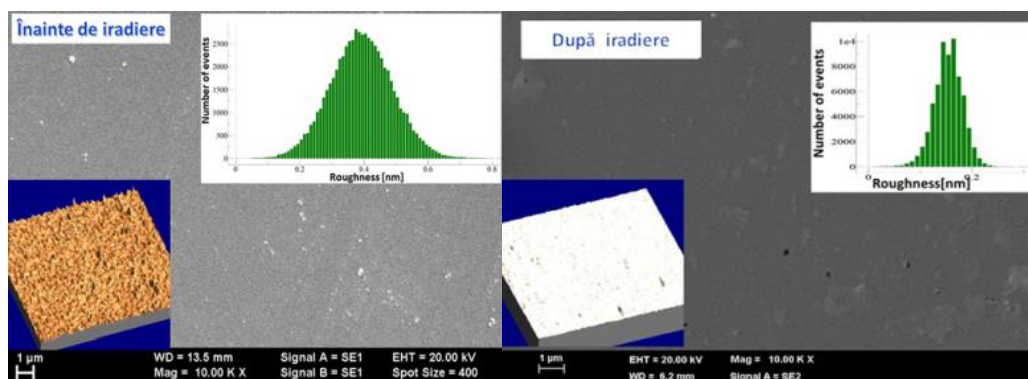


Figura 16 a) Imagine SEM și rugozitatea filmului înainte și b) după iradierea cu electroni.

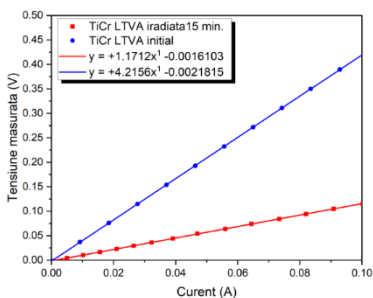
De asemenea, distribuția pe dimensiuni la suprafața filmelor metalice a arătat o scădere considerabilă de la 0.4 nm la 0.18 nm concomitent cu o creștere a numărului de particule de dimensiune 0.18 nm până la 10000 de particule de la o valoare de 2500 particule de 0.4 nm.

Conductivitatea electrică a filmelor de crom dopate cu titan a fost măsurată cu ajutorul tehnicii de măsurare în patru puncte care elimină rezistențele de contact ale electronilor la contactul cu filmul metalic (figura 17).

Rezistența de suprafață calculată cu formula (10) pentru probe de Ti:Cr de 15x15 mm, factor de corecție  $C=0.95$ , au arătat o valoare de  $R_s = 18.14 \Omega/\text{sq}$  pentru proba înainte de iradiere și o valoare de  $R_s = 5.04 \Omega/\text{sq}$  după iradiere. Transformat în rezistivitate cu formula (9) pentru o grosime de film de 100 nm, aceasta variază de la 1814  $\text{n}\Omega*\text{m}$  al 504  $\text{n}\Omega*\text{m}$ , mult mai

mare decât rezistivitatea de volum al cromului de  $118 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$  [22]. Acest fenomen apare în cazurile în care grosimea filmului este comparabilă cu drumul mediu liber parcurs de electroni în filmul metalic iar împrăștierea electronilor pe structuri amorfe sau parțial cristaline conduce la creșterea rezistivității filmelor metalice [23].

În concluzie, iradierea cu electroni de joasă energie a filmelor metalice care pot fi utilizate ca și catozi în structuri de tip OLED sau anodi în celule fotovoltaice, reduce rugozitatea filmelor metalice cu până la 55%, fapt ce crește injecția de electroni în catozi la dispozitivele cu emisie de lumină de tip OLED sau captura de sarcină în dispozitivele fotovoltaice prin reducerea barierei Schottky. Iradierea cu electroni de joasă energie sub 500 eV implică încălzirea nanozonală a suprafețelor până la punctul de topire, fapt ce modifică proprietățile electrice ale acestor suprafețe în sensul scăderii rezistivității electrice și, implicit creșterea conductivității electrice [24].



**Figura 17.** Caracteristicile tensiune-curent ale filmelor de Ti:Cr înainte și după iradiere.

## Bibliografie:

- [1] Polosan, S., Pacala, O., Patent Number R0134372-A0. <https://www.webofscience.com/wos/diidw/full-record/DIIDW:2020857361>.
- [2] Sun, T., Wang, Z.L., Shi, Z.J., Ran, G.Z., Xu, W.J., Wang, Z.Y., Li, Y.Z., Dai, L., Qin, G.G., Appl. Phys. Lett. 96, 133301 (2010).
- [3] Hwang, J., Choi, H.K., Moon, J., Kim, T.Y., Shin, J.W., Joo, C.W., Han, J.H., Cho, D.H., Huh, J.W., Choi, S.Y., Lee, J.I., Chu, H.Y., Appl. Phys. Lett. 100, 133304 (2012).
- [4] Han, T.H., Jeong, S.H., Lee, Y., Seo, H.K., Kwon, S.J., Park, M.H., Lee, T.W., J. Inform. Display 16, 71 (2015).
- [5] Han, T.H., Park, M.H., Kwon, S.J., Bae, S.H., Seo, H.K., Cho, H., Ahn, J.H., Lee, T.W., NPG Asia Mater. 8, e303 (2016).
- [6] Tang, C.W., Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986).
- [7] Li, P., Chen, C., Zhang, J., Li, S., Sun, B., Bao, Q., Front. Mater. 1, 26 (2014).

- [8] Park, H., Chang, S. Smith, M., Gradecak, S., Kong, J. Sci. Rep.3, 1581 (2013).
- [9] Badzian, A. R., Backmann, P. K., Hartnett, T., Badzian, T., Messier, R., Les Editions de Physique, XVII, 67 (1987).
- [10] Dresselhaus, M.S., Kalish, R., Springer-Verlag (Berlin: Springer Series in Materials Science, 1992).
- [11] Saito, R., Jorio, A., Souza Filho, A. G, Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Pimenta, M. A., Phys. Rev. Lett. 88, 027401 (2002).
- [12] Cancado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., Magalhaes-Paniago, R., Pimenta, M. A., Appl. Phys. Lett. 88, 163106 (2006).
- [13] Tuinstra, F., Koenig, J.L., J. Phys. Chem. 53, 1126 (1970).
- [14] Pierson, H.O., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond & Fullerenes*. Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey 07656, 61 (1993).
- [15] Spain, I. L., *Chemistry and Physics of Carbon*, (P. L. Walker and P. A. Thrower, eds.), Marcel Dekker Inc., New York (1973).
- [16] Ciobotaru, C.C., Ciobotaru, I.C., Iosub, D.G., Polosan, S., J. of Electronic Mat. 50(10), 5529 (2021).
- [17] D. R. Penn, phys. Rev. B 35, 482 (1987).
- [18] Powell, C.J., Jablonski, A. J., Phys. Chem. Ref. Data 28, 19 (1999).
- [19] Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn., Surf. Interface Anal. 37, 978 (2005).
- [20] Valkov, S., Ormanova, M., Petrov, P., Metals 10, 1219 (2020).
- [21] Ormanova, M., Angelov, V., Petrov, P., J. Phys. Conf. Ser. 700, 012033 (2016).
- [22] Kasap, S., Koughia, C., Ruda, H.E., „*Electrical Conduction in Metals and Semiconductors*” Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2017).
- [23] Fuchs, K., Math. Proc. Cambr. Philo. Soc. 34(1) 100 (1938).
- [24] Polosan, S., Ciobotaru, C. C., Ciobotaru, I. C., Enculescu M, Iosub, D., Mandes, A., Vladoiu, R., IEEE Transactions in Nanotechnology (submitted).

## VIII. MATERIALE COMPOZITE CU CONDUȚIE TERMICĂ RIDICATĂ PENTRU APLICAȚII ÎN MOTOARE ELECTRICE

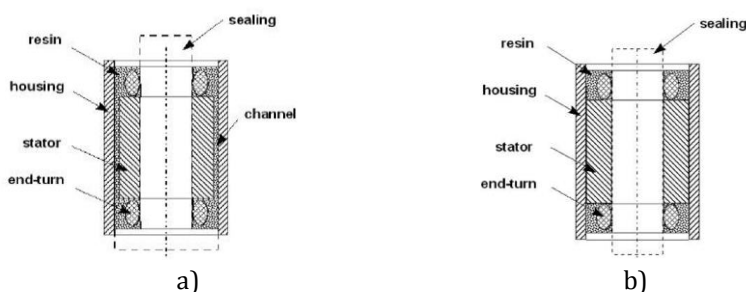
M. Burdușel<sup>1</sup>, C. Comănescu<sup>1</sup>, G. Dobrescu<sup>1</sup>, Ghe. Aldica<sup>1</sup>, M. A. Grigoroșcuță<sup>1</sup>,  
A. Galațanu<sup>1</sup>, A. Kuncser<sup>1</sup>, P. Minciunescu<sup>2</sup>, A. E. Dumitru<sup>2</sup>, A. M. Borș<sup>2</sup>,  
L. Demeter<sup>2</sup>, B. Vărățiceanu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>INCDFM, Str. Atomiştilor, nr. 405A, 077125, Măgurele, Ilfov, ROMÂNIA

<sup>2</sup>ICPE, Splaiul Unirii, nr. 313, 030138, București, ROMÂNIA

În domeniul mașinilor electrice (motoare/generatoare) a existat dintotdeauna dorința de a crește densitatea de putere, densitatea de cuplu, randamentul în același gabarit sau mai mic. Se caută configurații noi cu pierderi magnetice și electrice reduse, cu un transfer optim al căldurii degajate. Ca multe alte domenii din inginerie/cercetare, materialele avansate pot juca un rol cheie în deschiderea spațiului de proiectare pentru mașinile electrice conducând la o îmbunătățire a performanțelor acestora.

O metodă foarte eficientă pentru creșterea performanțelor mașinilor electrice este înglobarea înfășurărilor în rășini polimerice și sunt posibile două variante [1]. Prima este înglobarea întregii înfășurări, a tuturor spațiilor cu aer din înfășurare (Fig. 1, poziția a)). A doua variantă este înglobarea numai a capetelor de bobină ale înfășurării și a spațiului dintre înfășurare și carcasă – (Fig. 1, poziția b)).



**Figura 1.** Înglobarea înfășurărilor în rășini polimerice: poziția a); poziția b) [1].

Se cunoaște că zona cu cea mai ridicată temperatură a înfășurării este zona capetelor de bobină. Utilizând o rășină cu conductivitate termică ridicată și cu o conductivitate electrică scăzută, căldura produsă prin efect Joule în înfășurare poate fi transmisă prin conducție termică spre carcasa exterioară a motorului și apoi prin convecție către mediul exterior.

Alte avantaje ale înglobării înfășurărilor cu rășini polimerice sunt: creșterea fiabilității înfășurării datorită reducerii posibilității apariției defectelor electrice în înfășurare (se îmbunătățesc proprietățile dielectrice), reducerea defectelor apărute datorită vibrațiilor, realizarea protecției înfășurărilor la substanțe chimice, vapori, umiditate, praf etc.; pentru că transferul termic este mai bun, motoarele pot funcționa la temperaturi mai înalte, astfel încât durata de viață este mai ridicată. Unele rășini au proprietăți ignifuge, ceea ce reprezintă un avantaj suplimentar pentru motoarele utilizate în domenii ca material rulant, transporturi auto etc.

O metodă pentru creșterea transferului termic de la stator la carcasă al unei mașini electrice este utilizarea între stator și carcasă a unei paste termoconductoare. Aceasta asigură o cuplare termică ridicată între stator și carcasă. Sunt folosite în special în industria electronică ca interfață între dispozitive semiconductoare și radiatoare. Scopul principal este de a elimina aerul dintre stator și carcasă, care se comportă ca un izolator termic și de a crește transferul termic. Pasta poate avea proprietăți adezive care ușurează fixarea statorului în carcasă. În prezent, conductivitatea termică a rășinilor folosite la încapsularea înfășurărilor variază între 0,6 și 0,9 W/mK. Cu cât această valoare este mai mare, cu atât cresc performanțele motoarelor electrice.

### ***Seria de motoare electrice avută în vedere***

În ICPE SA se realizează motoare fără carcasă (stator plus rotor) din seria KSO/H [2]. Acestea sunt motoare sincrone fără perii de înaltă performanță, având excitația asigurată de magneți permanenți din pământuri rare situați pe rotor. Sunt livrate sub forma unui kit (rotor și stator) și au fost optimizate pentru o densitate mare a cuplului, un cuplu de agățare magnetică scăzut, un design compact, costuri minime.

Statorul este format dintr-un miez de oțel laminat în ale cărui creștături este amplasată o înfășurare de curent alternativ trifazată. Rotorul este format dintr-un inel magnetic de oțel pe care sunt fixați magneții permanenți. Motoarele fără carcasă pot fi utilizate ca motoare pentru

a acționare directă, oferind avantajele unui cost mai mic, fiabilitate crescută și performanțe ridicate. Aceste motoare au un diametru exterior de la 36 mm la 127 mm, iar înfășurarea poate fi modificată pentru a putea fi utilizată cu ușurință la o gamă largă de aplicații: mașini unelte, imprimante și scanere laser, fabricarea semiconductoarelor, roboți, sisteme de măsurare în coordonate, sisteme de poziționare și stabilizare, antrenarea directă a transmisiilor mecanice, simulatoare de mișcare, platforme rotative, poduri rulante, antrenarea directă a stabilizatoarelor de mișcare, sisteme de ghidare, sisteme de urmărire. Printre avantajele se numără: dimensiuni reduse, fiabilitate crescută, densitate de cuplu mare.



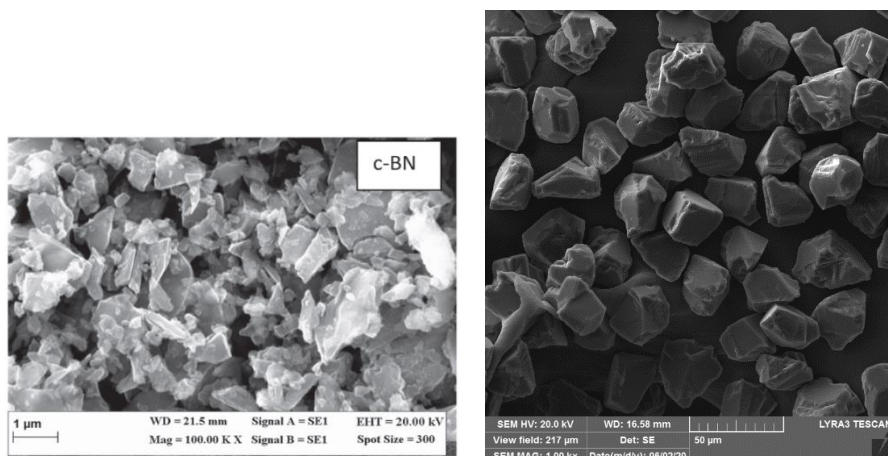
**Figura 2.** Exemplu de motor sincron din seria KSO/KSH\_036\_127 și motorul asamblat din aceste componente.

În cadrul proiectului s-a dorit îmbunătățirea seriei KSO/KSH\_036\_127 (Fig. 2 stânga) și realizarea unei serii noi de motoare (numită AXM 40/71/93/145) cu carcasă, ax, rulmenți, scuturi, conectori. Parametri vor fi îmbunătățiți datorită înglobării înfășurării statorului din motoare cu o nouă rășină dezvoltată de INCDFM.

### **I. Funcționalizarea rășinii epoxidice folosită la înglobarea seriei AXM 40/70/93/145.**

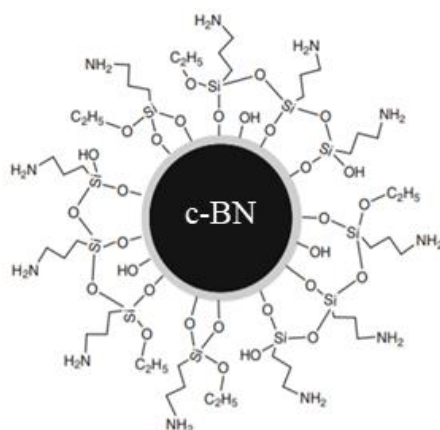
Pentru îndeplinirea acestui obiectiv, pulbera de nitrură de bor cubică (c-BN) a fost funcționalizată printr-o procedură similară cu cea din referințele [3, 4].

Au fost folosite două tipuri de pulberi de c-BN ce au granulații medii diferite, de 1  $\mu\text{m}$  (Sinofarm) și 30  $\mu\text{m}$  (SkyNano) (Fig. 3), pentru a determina dacă suprafața specifică a pulberii ne va influența rezultatele legate de proprietățile termice.

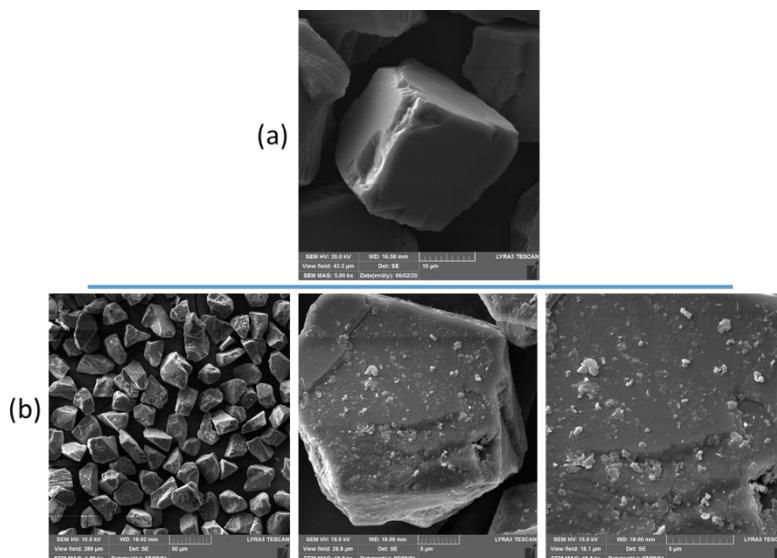


**Figura 3.** Imagini SEM ale pulberilor de nitrură de bor cubică, în stânga cumpărată de la Sinofarm (China) și în dreapta de la SkyNano (SUA).

Ambele tipuri de pulberi de c-BN au fost funcționalizate cu un agent de legătură (KH 550, produs de Sigma-Aldrich), care poate determina o conectivitate mai mare între grăunții de c-BN introduși în rășină. În Fig. 4 este ilustrată varianta ideală de înconjurare a unui grăunte, iar în Fig. 5 observăm cât s-a putut depune pe suprafața unui graunte, atunci când s-a introdus 2% gr. agent de legătură raportat la cantitatea de c-BN pulbere. Pentru a obține această acoperire a fost necesar un proces chimic de funcționalizare, ce conține mai mulți pași de sinteză.



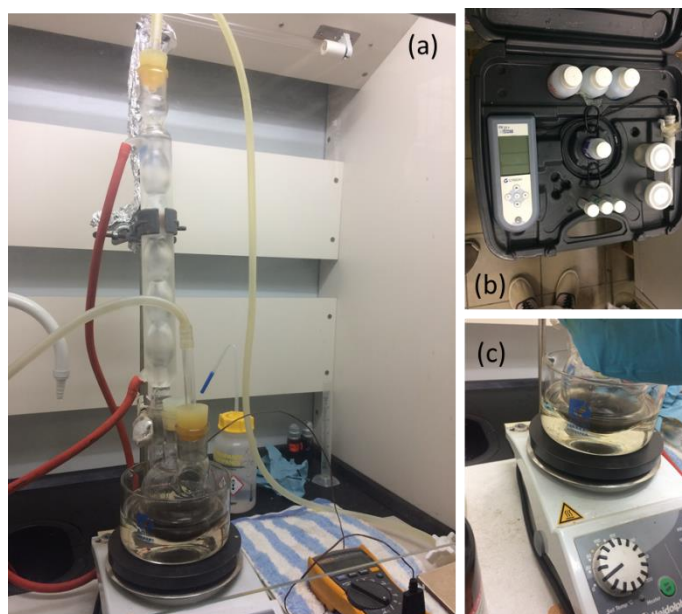
**Figura 4.** Pulberea de c-BN funcționalizată cu agentul de legatură KH 550.



**Figura 5.** Imagini SEM obținute pe pulberea de c-BN (SkyNano): (a) nefuncționalizată și (b) funcționalizată cu agentul de legătură KH 550.

### ***Procedura de funcționizare a pulberii de c-BN***

În Fig. 6 este prezentată aparatura folosită în procesul de funcționizare a pulberii c-BN.



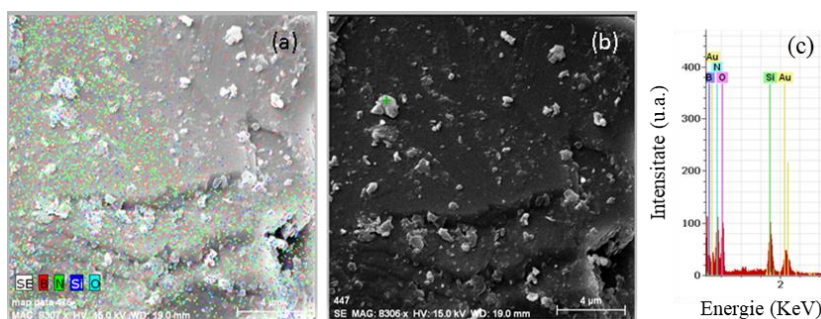
**Figura 6.** Aparatura utilizată pentru funcționizarea pulberii de c-BN cu agentul de legătură KH-550, (a) vasul de reacție folosit pentru amestecarea într-un regim controlat de atmosferă și temperatură, (b) pH metru, (c) plită cu agitator magnetic.



Funcționalizarea pulberii de c-BN conține următoarele etape:

- într-un balon cu fund rotund prevăzut cu 3 găuri, a fost introdusă o soluție de alcool etilic cu o concentrație de 95% procente masice (100 ml);
- s-a adăugat agentul de legătură pe bază de silan (KH-550) la o concentrație de 2% față de cantitatea de pulbere de c-BN, și s-a amestecat timp de 15 min.;
- soluția obținută a fost ajustată cu acid organic diluat (oxalic), pentru a regla pH-ul între 3 și 4, și s-a continuat amestecarea timp de 20 min.;
- s-a introdus 1 g de pulbere c-BN în soluția obținută anterior, apoi s-a ultrasonat timp de 30 min.;
- temperatura vasului de reacție prevăzut cu termocuplu a fost crescută la 80°C, unde a fost menținută 4 ore, sub amestecare continuă;
- pulberea s-a precipitat prin adăugare de alcool etilic și a fost redispersată-decantată de trei ori, asigurându-se eliminarea excesului de material organic de legătură (KH-550) potențial nereacționat.
- după filtrare, pulberea s-a uscat la vid (utilizând o pompă de apă) la temperatură ambientală.

În urma funcționalizării, pe suprafața grăunților de c-BN au fost observate acoperiri de dimensiuni mici, utilizând un microscop electronic SEM (Fig. 7). Suprafața pulberii a fost analizată compozițional pe toată aria și punctual pe o bucată acoperită, iar din aceste observații s-a determinat că acoperirile conțin Si, provenit în urma funcționalizării.



**Figura 7.** Imagini SEM pe suprafața unei pulberi de c-BN funcționalizate: (a) hartă compozițională pe toată suprafața din imagine, (b) analiza elementală punctual pe o zona acoperită, (c) spectrul EDS rezultat în urma analizei punctuale.

În studiul de față au fost pregătite mai multe amestecuri de rășină epoxidică cu pulbere de c-BN, iar în tab. 1 sunt indicate detaliile.

**Tabel 1.** Amestecuri obținute pe bază de rășină epoxidică: probe/compoziție/mod de preparare.

Probă	Compoziție	Procente de greutate/dimensiune pulbere de c-BN	Timp de amestecare	Conductivitate termică (W/m·s)
1	Rășină	-	5 min.	0,37
2	Rășină + c-BN-c	30% / ~30 μm	30 min.	0,718
3	Rășină + c-BN-c	30% / ~30 μm	60 min.	0,729
4	Rășină + c-BN-c	30% / ~30 μm	120 min.	0,765
5	Rășină + c-BN-c FI*	30% / ~30 μm	5 min.	0,671
6	Rășină + c-BN-c FII*	30% / ~1 μm	5 min.	0,63

\* funcționalizată

### ***Prepararea probelor de rășină epoxidică aditivată cu c-BN la timpi diferiți de înglobare***

Rășina epoxidică MC 4260/W a fost pregătită conform indicațiilor producătorului, astfel în baza rășinii a fost introdus întăritorul (10% masic) și s-a amestecat timp de 5 min., după care a fost introdusă pulberea de c-BN la timpi diferiți (30, 60 și 120 min.) față de amestecarea ulterioară dintre bază și întăritorul rășinii. După încă 5 min. de omogenizare a pulberii în rășină, amestecurile s-au turnat în recipiente. Recipientele au fost pregătite dintr-o țevă de PVC cu diametru interior de 12,5 mm și sigilate la capăt cu o folie din parafilm. Timpul în care probele s-au întărit a fost de 48 de ore (la temperatura camerei). După uscarea probelor s-au extras, prin tăiere, discuri cu grosimi de ~ 1,5-2 mm și diametru de 12,5 mm (Fig. 8).

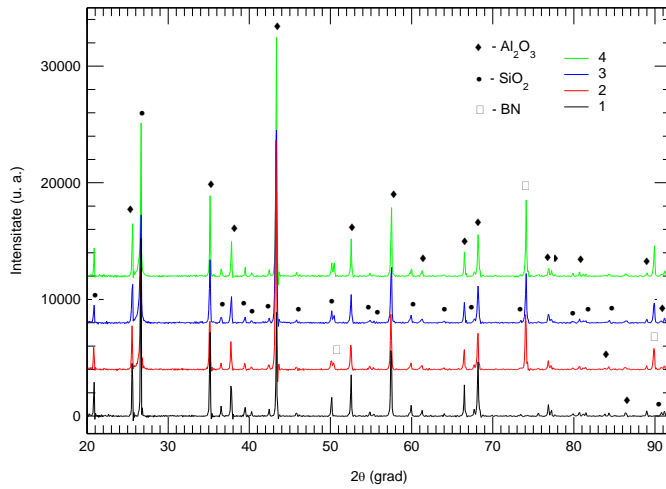
Probele extrase au fost analizate din punct de vedere structural prin difracție de raze X (XRD), iar cu ajutorul acestei măsurători putem confirma că în interiorul amestecului de rășină epoxidică se afla c-BN (marcat cu □), dar și oxid de Si (marcat cu ●) și Al (marcat cu ◆), provenit din baza rășinii. În urma procesului de amestecare, nu s-a putut observa nicio modificare din punct de vedere compozițional, toate probele având aproximativ aceleași cantități de materii prime introduse în amestec.



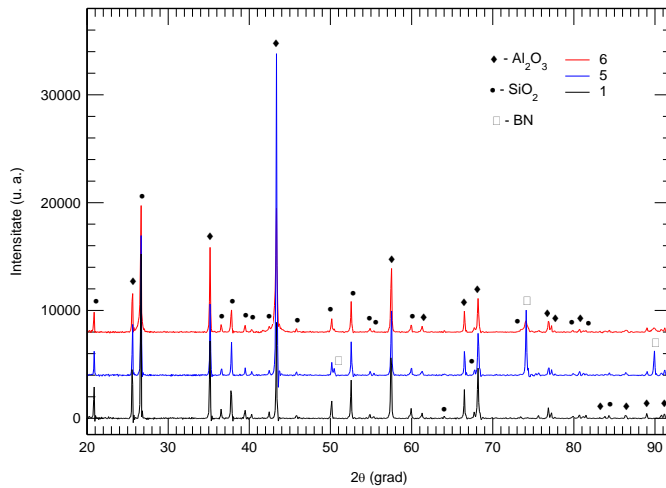
**Figura 8.** Imagine a unui disc din rășină ce a fost utilizat ca probă de măsură.

### ***Prepararea probelor de rășină epoxidică aditivată cu c-BN funcționalizat***

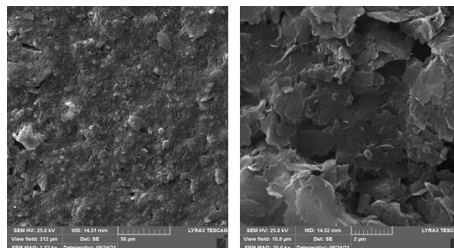
Rășina epoxidică MC 4260/W a fost pregătită conform indicațiilor producătorului, s-a amestecat timp de 5 min., după care a fost introdusă pulberea de c-BN funcționalizată, de granulații diferite (de ~30 și ~1  $\mu\text{m}$ , notate în Tab. 1. cu FI, respectiv FII). După încă 5 min. de omogenizare a pulberii în rășină, amestecurile s-au turnat în recipiente. Eșantioanele obținute după uscare au fost analizate structural (XRD) și microstructural (SEM). Spectrele de difracție de raze X au fost analizate pentru determinarea fazelor ce apar în compoziție. Astfel, probele cu adaos de c-BN funcționalizat au fost comparate cu rășina neaditivată (Fig. 9). În probele funcționalizate FI și FII, se observă o creștere a maximului corespunzător fazei de c-BN (Fig. 10. PDF 00-035-1365 BN), însă intensitățile diferă datorită dimensiunii pulberilor, chiar dacă în interiorul probei a fost introdusă aceeași cantitate de adaos (pulbere c-BN).



**Figura 9.** Spectre de difracție obținute pe probele de: rășină – negru; rășină cu c-BN înglobat după 30 min. – roșu ; rășină cu c-BN înglobat după 60 min. – albastru; rășină cu c-BN înglobat după 120 min. – verde.

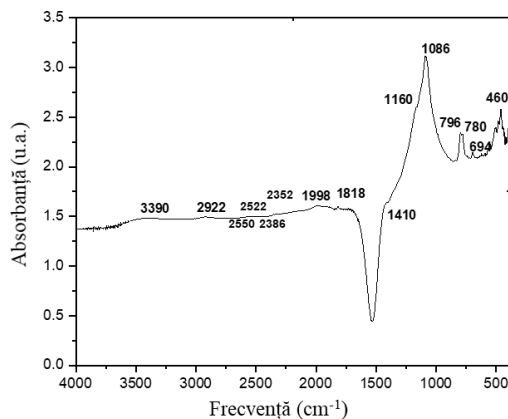


**Figura 10.** Spectre de difracție obținute pe probele de: rășină – negru; rășină cu c-BN FI. – albastru; rășină cu c-BN FII – roșu.



**Figura 11.** Imagini SEM obținute pe proba de rășină cu c-BN FII.

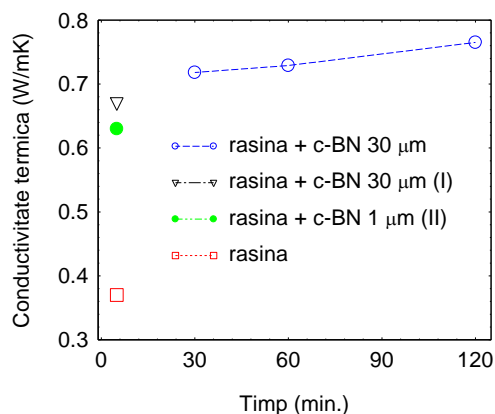
În urma analizei microstructurale (Fig. 11) se poate observa că grăunții de c-BN sunt distribuți uniform și nu apar aglomerări de grăunți.



**Figura 12.** Spectrul FT-IR al pulberii de c-BN funcționalizate cu grupări triaminopropil (KH 550); peak-urile relevante au fost marcate pe figură.

Interpretarea peak-urilor se face pornind de la natura siloxanică a funcționalizării, anume prezența legăturilor Si-O-Si ( $1086\text{ cm}^{-1}$  și  $460\text{ cm}^{-1}$ ) și prezența unor grupări posibil nemodificate de tip silanol, Si-OH, însoțite de semnalul larg de la  $3390\text{ cm}^{-1}$ . Silicea funcționalizată (agent KH 550) conține grupări aminopropil (APTES), deci analiza Fourier-transformed IR indică peak-urile corespunzătoare APTES: vibrații de întindere C-H (largi,  $2850\text{--}3000$ . centrat în jurul valorii de  $2922\text{ cm}^{-1}$ ), în parte datorită grupării propil- ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ) cu catena liniară:  $1410\text{ cm}^{-1}$  (benzi de tip încovoiere C-H).

Eșantioanele folosite la măsurătorile structurale și microstructurale au fost apoi măsurate pentru a determina conductivitatea termică (Fig. 13).



**Figura 13.** Conductivitatea termică a probelor obținute în funcție de timpul de înglobare a pulberii și tipul de pulbere c-BN folosită ca adaos.

## II. Documentația de execuție a prototipului serie de servomotoare cu performanțe crescute.

### Proiectarea noii serii de motoare

Proiectele realizate pentru modelele experimentale au fost adaptate la noua tehnologie.

Seria de servomotoare conține 4 gabarite: 40, 71, 93, 145, această valoare reprezentând lățimea flanșei de tracțiune în mm. Gabaritul 40 are 4 tipodimensiuni cu lungimi diferite: AXM-40-036-013-3, AXM-40-036-025-3, AXM-40-036-036-3, AXM-40-036-051-3. Gabaritul 71 are 4 tipodimensiuni cu lungimi diferite: AXM-71-056-019-024, AXM-71-056-038-024, AXM-71-056-057-024, AXM-71-056-076-024. Gabaritul 93 are 4 tipodimensiuni cu lungimi diferite: AXM-93-082-019-024, AXM-93-082-038-024, AXM-93-082-057-024, AXM-93-082-076-024. Gabaritul 145 are 4 tipodimensiuni cu lungimi diferite: AXM-145-127-051-040, AXM-145-127-076-040, AXM-145-127-102-040, AXM-145-127-127-040.

Proiectarea prototipului reprezentativ AXM-70-056-076 este prezentată în continuare. Desenul de ansamblu al motorului pentru prototipul ales este redat în Fig. 14.

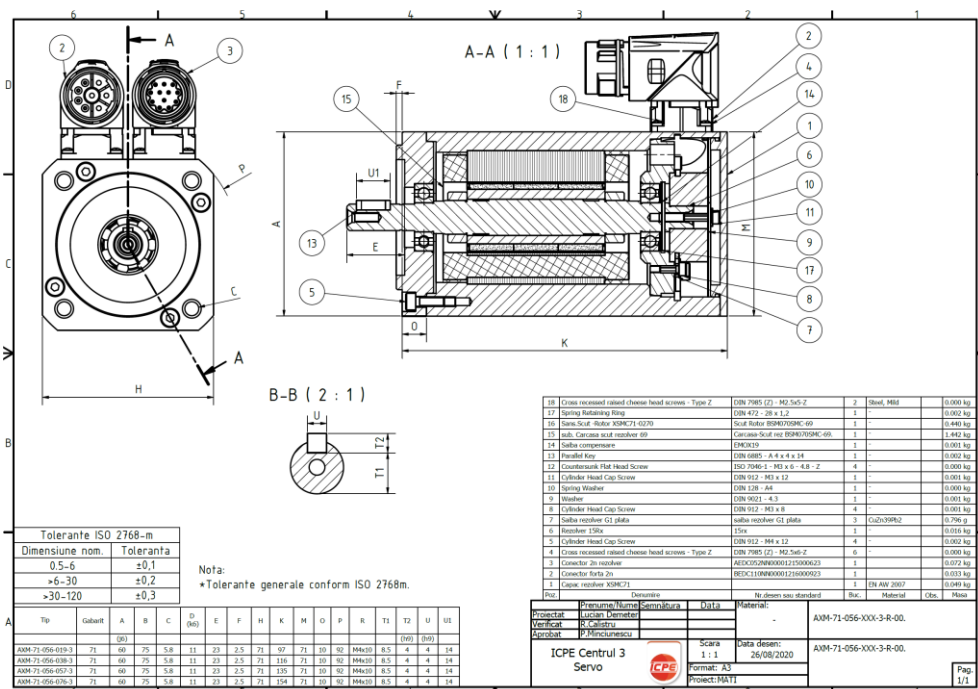
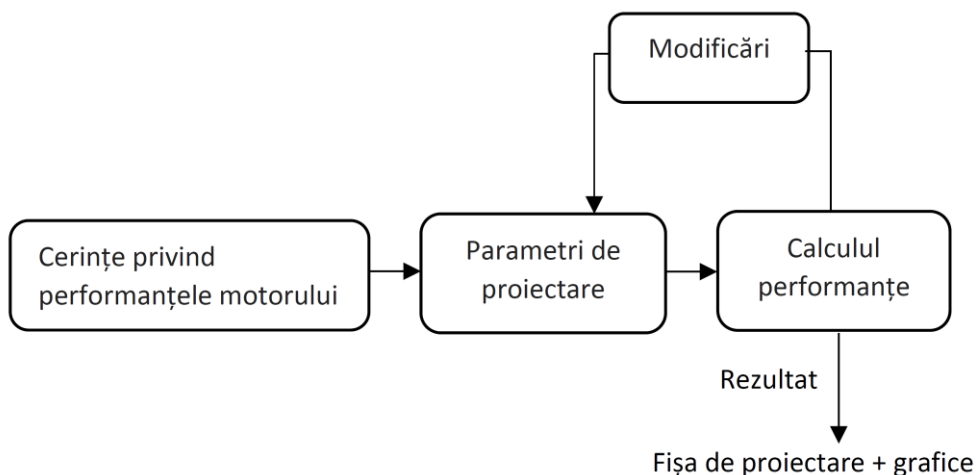


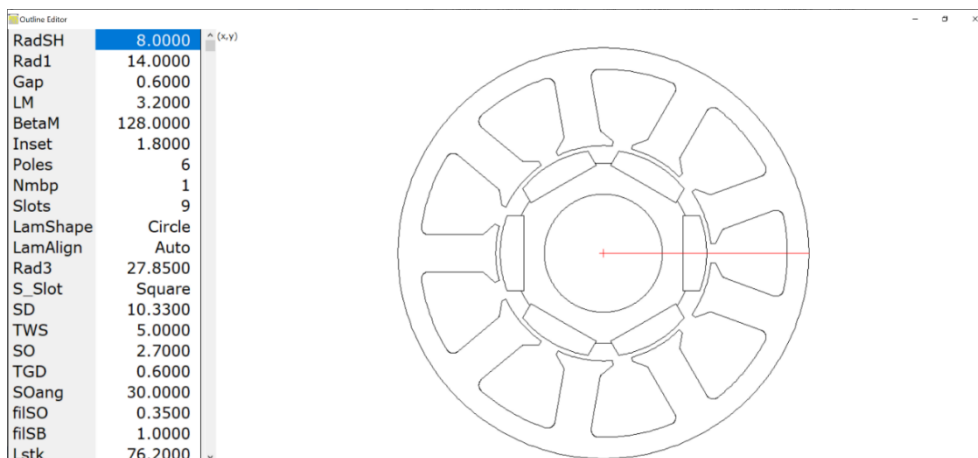
Figura 14. Ansamblu motor AXM-71-056-076-024.

Pentru calculul analitic al motoarelor s-a utilizat programul SPEED PC-BDC ([5]). Pornind de la datele impuse în prima etapă, motorul este reproiectat, repetitiv, până ce performanțele dorite sunt obținute. Procesul este descris schematic mai jos:



**Figura 15.** Procesul de proiectare al unui motor.

În Fig. 16 este prezentată o secțiune transversală în motorul AXM-71-056-076.

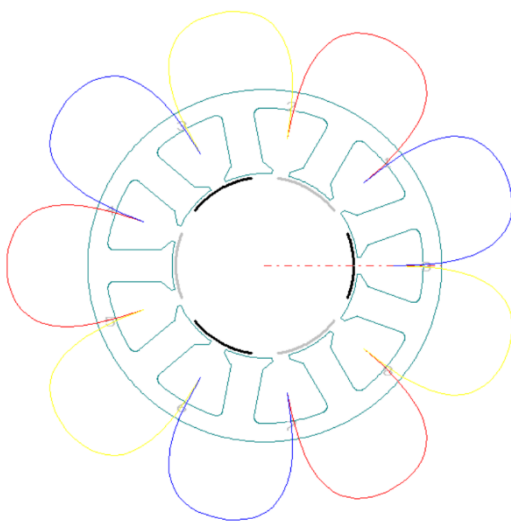


**Figura 16.** Configurație motor

**Tabel 2:** Dimensiunile și parametrii principali ai mașinii electrice AXM-71-056-076

Diametru exterior stator (mm)	56
Lungime pachet statoric/rotoric (mm)	76,2
Diametru exterior rotor (mm)	28
Diametru interior rotor (mm)	16
Întrefier (mm)	0,6
Numărul de creștături statorice (Z)	9
Lungime totală (mm)	92,7
Numărul de poli magnetici (2p)	6
Material magneți permanenți	38SH
Material tablă elth.	M400-50A
Masă (kg)	0,93
Cuplu nominal (Nm)	1,38
Cuplu maxim (Nm)	5,1

Schema înfășurării trifazate este prezentată în Fig. 17.

**Figura 17.** Înfășurarea trifazată.

În figurile 18-22 sunt redate câteva rezultate obținute cu PC-BDC: inducția magnetică în întrefier, tensiunile electromotoare pe cele trei faze, curenții prin cele trei faze, variația fluxului magnetic în înfășurare în funcție de curent, cuplul electromagnetic.



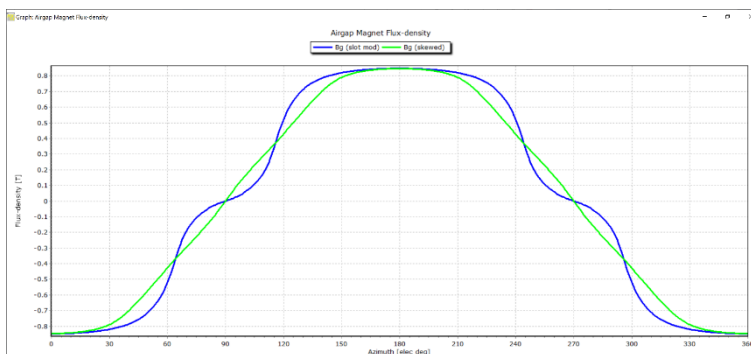


Figura 18. Inducția câmpului magnetic în intrefier.

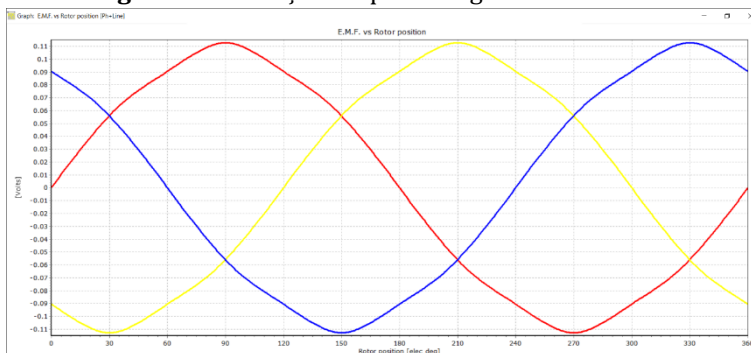


Figura 19. Tensiunile electromotoare pe faze.

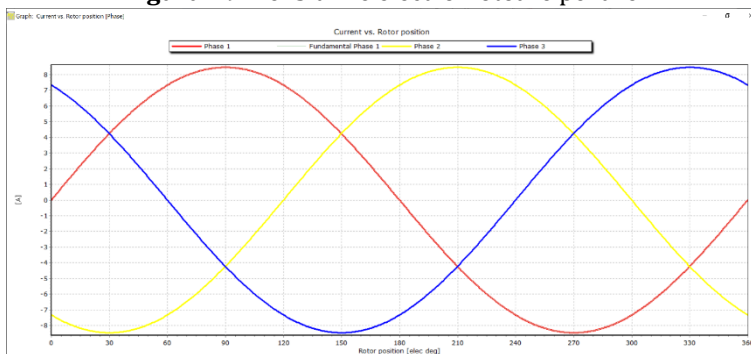


Figura 20. Curenții pe cele trei faze.

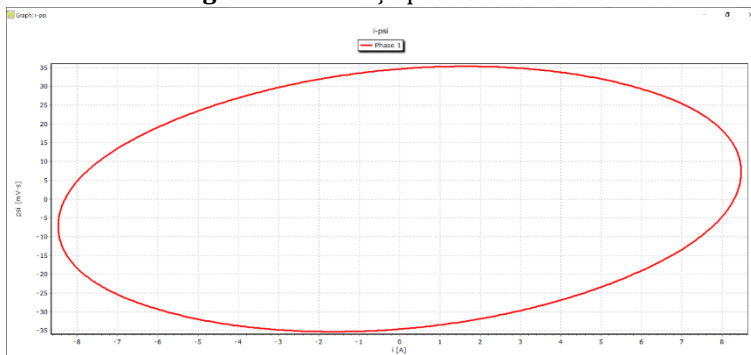


Figura 21. Fluxul magnetic pe fază în funcție de curentul pe fază.

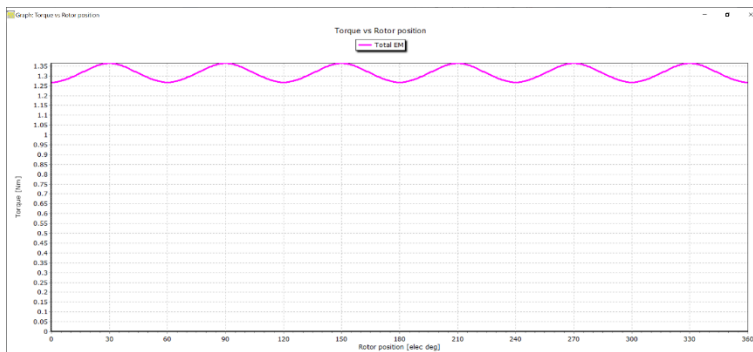


Figura 22. Cuplul electromagnetic.

Analiza numerică a fost realizată cu un program bazat pe metoda elementelor finite PC-FEA ([5]).

Rețeaua de elemente finite (mesh-ul) este prezentată Fig. 23, iar în Fig. 24 este redat spectrul liniilor de câmp magnetic la funcționarea în gol.

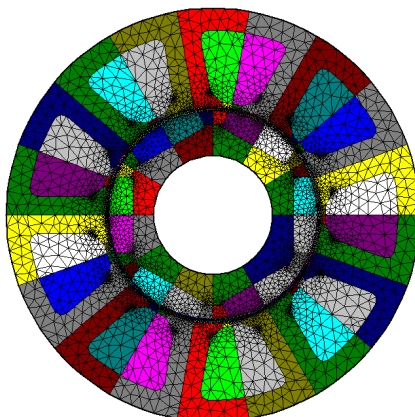


Figura 23. Rețeaua de elemente finite.

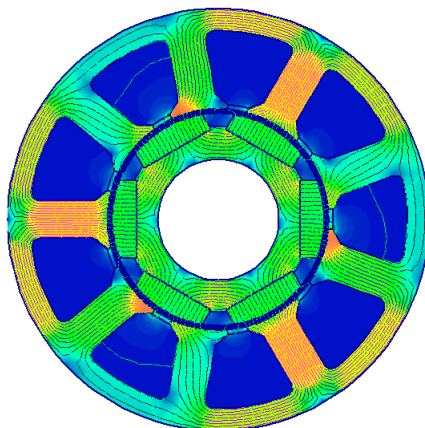


Figura 24. Spectrul liniilor de câmp magnetic la funcționarea în gol.

Mai jos, sunt prezentate inducția magnetică în dinți și în jugul statoric și cuplul de agățare magnetică (Fig. 25-26).

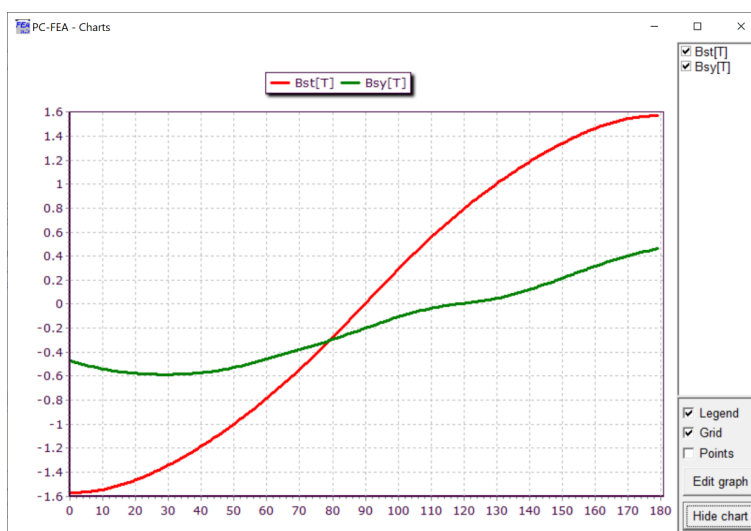


Figura 25. Inducția magnetică în dinții statorici (Bst) și în jugul statoric (Bsy)

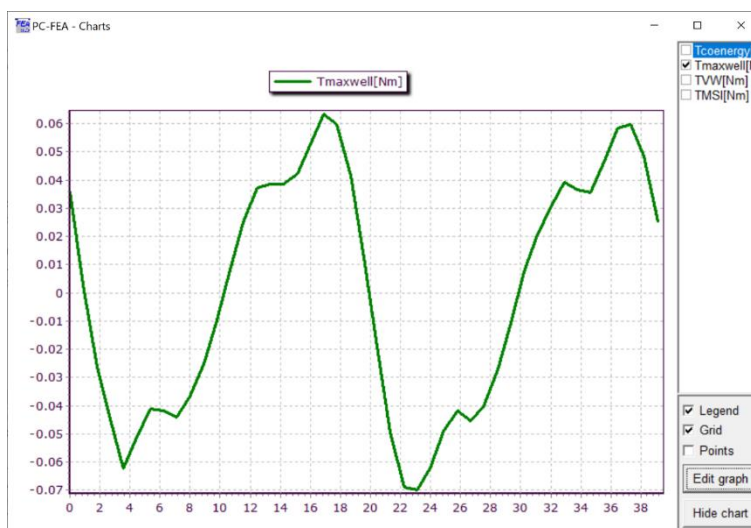


Figura 26. Calcul numeric al cuplului de agățare magnetică (cogging torque).

### Calcul termic motor AXM-71-056-076-024

Proiectarea motoarelor din punct de vedere termic a fost realizată cu ajutorul programului Motor-CAD. Mai jos sunt prezentate rezultatele cele mai importante (Fig. 27-29).

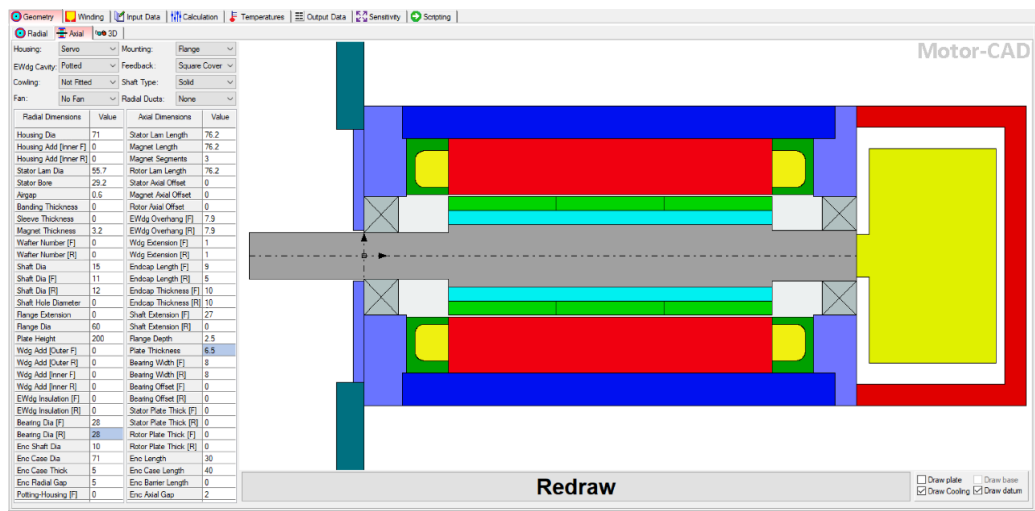


Figura 27. Interfața programului Motor-CAD – motor. Motor cu statorul neînglobat în rășină (stânga); motor cu statorul înglobat în rășină (dreapta)

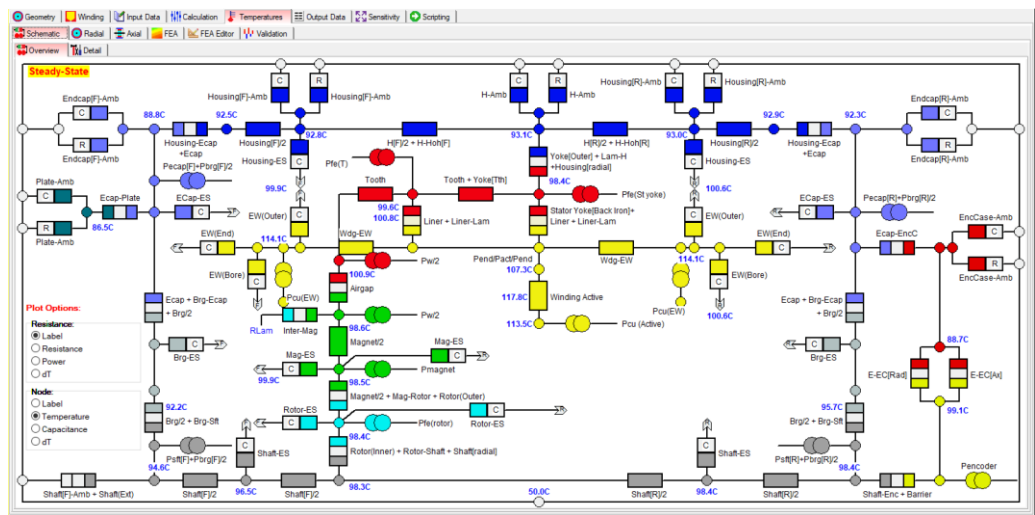


Figura 28. Schema rezistențelor termice.

Temperature	Value [C]	Temperature	Value [C]	Temperature	Value [C]
T [Housing - Overhang (F)]	92.809	T [Ambient]	50	T [Housing - Overhang (R)]	93.01
T [Housing - Front]	92.51	T [Housing - Active]	93.12	T [Housing - Rear]	92.92
T [Endcap - Front]	88.788	T [Stator Lam Back Iron]	98.35	T [Endcap - Rear]	92.35
T [Bearing - Front]	92.389	T [Stator Surface]	100.88	T [Bearing - Rear]	95.66
T [Shaft Chang - Front]	96.467	T [Rotor Surface]	98.551	T [Shaft Chang - Rear]	98.39
T [Shaft - Front]	94.551	T [Magnet]	98.523	T [Shaft - Rear]	98.42
T [End Space (F)]	99.89	T [Rotor Lamination]	98.447	T [End Space (R)]	100.6
T [Magnet (F)]	98.523	T [Shaft - Center]	98.324	T [Magnet (R)]	98.52
T [Rotor (F)]	98.454	T [Active Winding Maximum]	117.77	T [Rotor (R)]	98.46
T [Flange Mounted Plate]	86.463	T [Active Winding Average]	113.45	T [Encoder]	99.06
T [EWdg (F) Maximum]	115.9	T [Active Winding Minimum]	107.26	T [Encoder Case]	88.74
T [EWdg (F) Average]	114.11	T [Winding Maximum]	117.77	T [EWdg (R) Maximum]	115.9
T [EWdg (F) Minimum]	110.2	T [Winding Average]	113.54	T [EWdg (R) Average]	114.1
		T [Winding Minimum]	107.26	T [EWdg (R) Minimum]	110.3
		T [End Winding Average]	114.12		
		T [Model Maximum]	117.77		
		T [Model Minimum]	86.463		

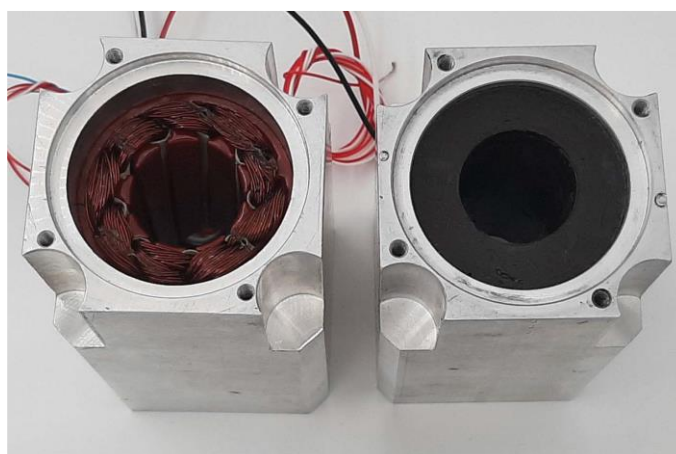
**Figura 29.** Temperatura în diferite puncte ale motorului în regim de funcționare continuă.

### Execuție prototip

Desenele de subansamblu carcasă stator au fost modificate pentru a permite ca rășina de înglobare a înfășurărilor să permită transferul termic eficient al căldurii degajate în înfășurare către carcasă și către flanșele motorului.

În Fig. 30, este prezentat un stator neînglobat în rășină (stânga) și un stator înglobat în rășină (dreapta).

Tipodimensiunile reprezentative ale seriei de motoare AXM sunt prezentate în Fig. 31 – câte o tipodimensiune pentru fiecare gabarit.



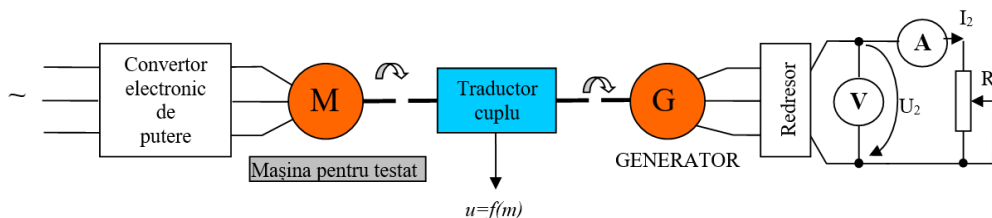
**Figura 30.** AXM-071-056-076 Stator neînglobat în rășină (stânga); stator înglobat în rășină (dreapta).



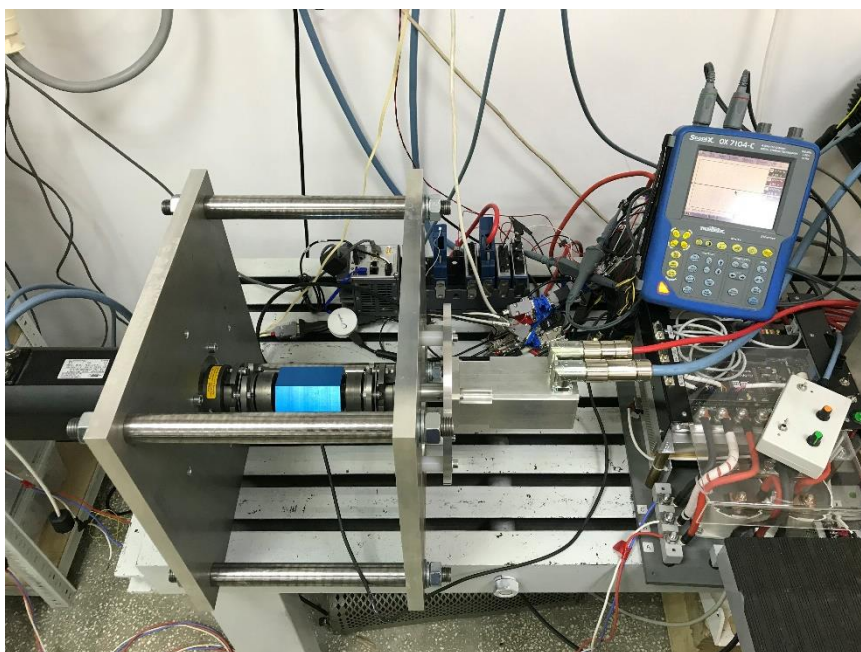
**Figura 31.** Seria de motoare AXM 40/71/93/145  
(câte o tipodimensiune)

*Testare prototip*

Testarea mașinii electrice rotative funcționând în regim de motor s-a făcut utilizând schema din figura de mai jos. Motorul electric alimentat de la un convertor electronic de putere antrenează un generator ale cărui terminale sunt conectate la o rezistență trifazată variabilă. Prin modificarea rezistenței trifazate care este conectată la bornele generatorului se poate seta cuplul de frânare al acestuia, în acest mod putându-se regla și cuplul motorului.



**Figura 32.** Schema bloc a standului de măsură a tipodimensiunii reprezentative în regim de motor.



**Figura 33.** Standul de testare a tipodimensiunii AXM-71-056-076 în regim de motor.

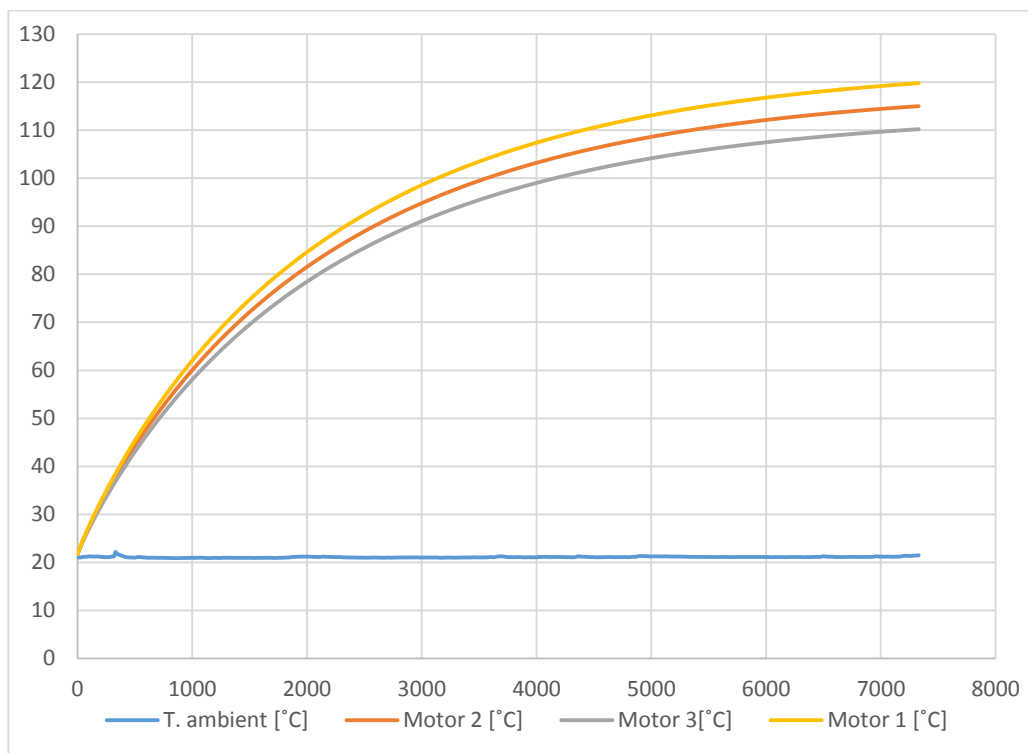
În Fig. 33 este prezentată o poză a standului de testare. Cuplul nominal al motorului se măsoară cu ajutorul traductorului de cuplu. Se reglează sarcina rezistivă a generatorului astfel încât, la turația nominală se citește curentul  $u=f(m)$  generat de traductorul de cuplu.

Curentul nominal se măsoară conectând un clește ampermetric (capabil să măsoare valoarea RMS a curentului) pe una dintre fazele mașinii sincrone, în condițiile în care motorul este încărcat la parametrii nominali (turație, cuplu).

S-au realizat teste de încălzire statică cu motoarele în sarcină la același cuplu nominal (1,3 Nm) și aceeași turație nominală (1700 rot./min.) pentru:

- (1) motor fără înfășurare înglobată în rășină tip AXM-71-056-076-024 (Fig. 30 stânga)
- (2) motor cu înfășurare înglobată într-o rășină standard și
- (3) motor cu înfășurare înglobată într-o rășină compozită realizată de INCDFM (Fig. 30 dreapta) a cărei compoziție a fost descrisă anterior.

Evoluția în timp a temperaturii înfășurărilor celor trei motoare este prezentată în Fig. 34.



**Figura 34** – Evoluția în timp a temperaturii înfășurării.

- 1 – motor fără înfășurări înglobate
- 2 – motor cu înfășurări înglobate cu rășină standard ([6])
- 3 – motor cu înfășurări înglobate cu rășină cu performanțe îmbunătățite

Se observă că după stabilizarea temperaturii, în cazul 3, temperatura înfășurării este cu 5 grade mai mică decât în cazul 2 și cu 10 grade mai mică decât în cazul 1.

Datorită înglobării înfășurării cu noul tip de rășină realizat de INCDFM, pentru aceeași temperatură maximă a înfășurării, cuplul nominal al motorului crește cu 5%.

### Concluzii

În lucrare s-a analizat o metodă pentru creșterea performanțelor mașinilor electrice prin înglobarea înfășurărilor într-un material compozit având conducția termică ridicată. S-a prezentat metoda de proiectare electromagnetică și termică a seriei de motoare AXM 40/71/93/145



plecând de la o serie de motoare fără carcasă (kituri stator plus rotor) KSO/KSH\_036\_127.

Cele două tipuri de pulbere de c-BN au fost funcționalizate cu agentul de legătură KH-550, iar astfel conductivitatea termică a rășinii epoxidice cu adaos de c-BN 30% gr. a fost mai mare față de rășina fără adaos. Observăm că și introducerea la timpi diferiți a adaosului de c-BN în rășina amestecată influențează proprietățile termice.

Măsurătorile experimentale au validat simulările analitice și numerice, astfel încât prin înglobarea înfășurărilor cu rășină aditivată cu c-BN va modifica cuplul motoarelor cu o creștere de 5%.

### **Bibliografie:**

- [1] Hollstein, W., *Thermosetting resin systems for stator encapsulation in electromobility and industrial motors*, Huntsman Advanced Materials (2012).
- [2] <http://www.icpe.ro/special-electric-machines/frameless-kit-motors/>
- [3] Yu, J., Huang, X., Wu, C., Wu, X., Wang, G., Jiang, P., *Polymer* 53, 471 (2012).
- [4] Zhou, W., *J Mater Sci* 46, 3883 (2011).
- [5] <https://www.plm.automation.siemens.com/global/en/products/simcenter/STAR-CCM.html>
- [6] EIP 4260 <https://www.wes.uk.com/files/74.pdf>
- [7] Ahamed, R., Rao Vavilapalli, K., Jones, C., Abhijith, V P., *Vacuum Encapsulation of Traction Motor for Better Thermal Performance*, January 10, 2017, SAE International





# PRO UNIVERSITARIA și-a schimbat „cartea de identitate” digitală

Mediul universitar-academic se oglindește elegant și eficient în noul website [www.prouniversitaria.ro](http://www.prouniversitaria.ro), proaspăt redesenat și lansat. Este o înfățișare nouă, o identitate digitală actualizată. Un nou început, un alt suflu, user friendly - o fereastră mai largă și mai seducătoare spre publicul său. [prouniversitaria.ro](http://www.prouniversitaria.ro) aspiră să devină un etalon pentru mediul universitar și prin conținutul său.

**PRO UNIVERSITARIA in briefs:** 17 ani de la fondare \* peste 3.000 de titluri editate în limbile română, engleză, franceză, germană, spaniolă, italiană, rusă, japoneză, chineză și turcă \* acreditări esențiale, CNATDCU și CNCS \* sute de autori cu recunoaștere națională și internațională \* prezență constantă la târgurile și evenimentele de specialitate \* editor al revistei periodice omonime, PRO UNIVERSITARIA \* pregătită să editeze noi lucrări relevante.

- **EDITURA** – cuprinde informațiile generale despre editură, mesajul președintelui său, descrie procesul de peer-review, considerată „motorul” întregii acțiuni de editare a unui produs în cadrul editurii, prezintă lista celor 26 de referenți specializați, acreditările în domeniul Științelor sociale (CNATDCU) și CNCS în domeniul Științelor Umaniste, categoriile A, B, C, dar și premiile obținute.
- **PUBLICĂ CU NOI** – este locul unde autori de marcă, specialiști în diverse domenii din zona cercetării științifice, de la catedrele de specialitate din facultăți, doctori și doctoranzi, studenți și masteranzi, pot găsi, mai nou, rezerve proaspete de informație în paginile site-ului care înfățișează simplu și prietenos toată oferta de produse și servicii a editurii PRO UNIVERSITARIA.
- **PORTAL** – [prouniversitaria.ro](http://prouniversitaria.ro) este o tribună pentru mediul universitar și o platformă de dezbateri științifice pentru mediul academic din România, aici vor putea fi găsite știrile care contează din mediul universitar, comunicatele importante, inițiativele, dezbateri demne de semnalat și de promovat, articolele științifice scrise de profesori, cercetători, specialiști din mediul academic.
- **MAGAZIN** – este un marketplace pentru toate editurile universitare din România. Aici veți putea face o trecere în revistă a celor mai importante titluri, a colecțiilor lansate, a domeniilor vizate, a revistelor de specialitate publicate, a lucrărilor în curs de apariție. Va cuprinde și cataloagele, accesibile în format Excel și PDF, pe domenii.
- **REVISTA PRO** – prezintă edițiile revistei PRO UNIVERSITARIA deja apărute, descărcabile integral, gratuit. Revista este un periodic glossy dedicat cu precădere specialiștilor din domeniu, dar și celor care aspiră la programele de licență și masterat din universități. Este o „oglină venețiană” a prezentului și perspectivelor domeniului.

**VĂ INVITĂM SĂ NE (RE)DESCOPERIȚI ÎN NOUA FORMULĂ!**

[www.prouniversitaria.ro](http://www.prouniversitaria.ro)

DEPARTAMENT REDACȚIE

(+4) 0732.320.664

[editura@prouniversitaria.ro](mailto:editura@prouniversitaria.ro)

Parte a grupului editorial UNIVERSUL JURIDIC

# PRO UNIVERSITARIA



## REVISTA PRO UNIVERSITARIA ȘI BROȘURA „ADMITEREA ÎN ANUL UNIVERSITAR 2021-2022”

-un parteneriat publicistic complet pentru o relație durabilă între universitate și student

A treia ediție a Revistei Pro Universitaria a apărut în iunie 2021 însoțită de Broșura „Admiterea în anul universitar 2021-2022”.

Din sumar,

- interviuri cu Ministrul Educației – Prof. univ. dr. Sorin Câmpeanu, președintele ARACIS – Prof. univ. dr. Jordan Petrescu, rectori ai unor prestigioase instituții de învățământ superior, reprezentanți ai studenților și ai învățământului preuniversitar.

- cele zece obiective de politică educațională ale Consorțiului Pro Universitaria privind recunoașterea și stimularea performanței în universitățile românești, provocările digitalizării, clasamente și statistici, specializări, taxe, cifre de școlarizare, sfaturi și ponturi pentru candidați, revendicările studenților, opinia preuniversitarilor și a angajatorilor.

Parteneriatul publicistic Revista Pro Universitaria - Broșura „Admiterea în anul universitar 2021-2022” reflectă vibrant parteneriatul candidat-universitate-student-angajator.

Ești student? **Caută cursurile.**

Ești autor? **Publică cu noi.**

Despre editură? **Prestigiu recunoscut.**



Departament redacție / Redactor-șef

Mobil: (+4) 0732.320.664

E-mail: editura@prouniversitaria.ro

Departament distribuție

Mobil: (+4) 0734.303.103

E-mail: comenzi@prouniversitaria.ro