

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2018

Denumirea etapei

Caracterizarea morfostructurala avansata 3D+ a sistemelor MOS-NP

Activitati prevazute

1. Controlul fin al parametrilor de sinteza chimica pentru favorizarea cresterii suprafetei specifice si a dispersiei uniforme a nanoparticulelor pe baza de Fe/Pd.
2. Evaluari globale structurale, morfologice si compositionale prin masuratori XRD, SEM, EDS.
3. Distributia superficiala si in volum a ionilor metalici (substitutional, interstitial) prin spectroscopie EPR la temperatura variabila in corelatie cu masuratori XPS.
4. Studiul stabilitatii morfologice si structurale a sistemelor MOS-NP la temperatura variabila prin experimente de incalzire in-situ TEM.
5. Reconstructia 3D si modelarea la scala nanometrica prin tomografie cu electroni a sistemelor eterogene mesoporoase MOS-NP. (partea1)
6. Diseminare

A doua etapa a proiectului a avut in vedere pe de o parte rafinarea parametrilor de sinteza chimica si caracterizarea complexa prin tehnici fizico-chimice consacrate a structurilor mezoporoase pe baza de oxizi metalici (SnO_2 , ZnO , In_2O_3) decorate cu nanoparticule metalice sau oxidice pe baza de Pd sau Fe si, pe de alta parte, optimizarea algoritmilor de reconstructie 3D si de segmentare in vederea reducerii/eliminarii artifactelor si a reproducerii cat mai fidele in 3 dimensiuni a morfologiei obiectelor microscopice nanostructurate.

1. Controlul fin al parametrilor de sinteza chimica pentru favorizarea cresterii suprafetei specifice si a dispersiei uniforme a nanoparticulelor pe baza de Fe/Pd.

Materialele mezoporoase de SnO_2 pur sau dopat cu ZnO sau In_2O_3 au fost preparate prin sinteza solvo/hidrotermala folosind surfactanti ionici si neionici ca agenti de directionare structurala. Pentru prepararea nanopulberilor s-a utilizat atat calea de sinteza solvotermala/hidrotermala descrisa in prima etapa a proiectului cat si o a doua ruta de sinteza,

usor modificata in raport cu cea utilizata in etapa anterioara, aceasta din urma fiind descrisa in cele ce urmeaza.

Sinteza hidrotermala a nanoparticulelor de SnO₂ pur, dopat cu x mol.% Zn si decorate cu Fe₂O₃ si PdO₂ prin impregnare uscata

Prepararea nanoparticulelor de SnO₂ pur si dopat cu Zn a fost realizata prin metoda hidrotermala, folosind ca precursori SnCl₄·5H₂O (98%, Fluka), ZnCl₂ (> 98%, Merck), si uree (> 98%, Alfa Aesar). Intr-o prima etapa se dizolva surfactantul hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, >99%, Sigma) intr-un pahar Berzelius cu 100 ml apa bidistilata si se lasa la agitat pe plita magnetica timp de 24 ore, timp in care se formeaza spuma. Se adauga SnCl₄ (si ZnCl₂ in cantitatile corespunzatoare pentru probele dopate, respectiv 15 si 30 mol. %) peste solutia de CTAB si se lasa la agitat timp de 2 ore. Ulterior se adauga cantitatea calculata de uree si se mai lasa la agitat timp de 2 ore. Continutul paharului se toarna intr-un tub din teflon si se introduce in autoclava, se inchide etans autoclava si se seteaza temperatura la 160°C. Se lasa sa reactioneze la aceasta temperatura timp de 24 ore. Dupa oprirea si racirea autoclavei, continutul din tubul din teflon se separa prin centrifugare si apoi se spala in mod repetat cu apa bidistilata, apoi se usuca la 100°C timp de 12 ore in etuva. Dupa ce s-a uscat, se mojareaza si se pune intr-un creuzet din portelan si se baga la cuptor la 550°C timp de 2 ore.

Decorarea structurilor mezoporoase cu nanoparticule metalice sau oxidice pe baza de Pd sau Fe

Pentru decorarea cu nanoparticule pe baza de Pd sau Fe a structurilor de SnO₂ pure sau dopate s-au utilizat, de asemenea, doua metode: impregnarea umeda si impregnarea semi-uscata.

Impregnarea umeda

Nanoparticulele de Pd au fost dispersate in matrici oxidice de tip SnO₂ dopate cu x mol% In₂O₃ (x = 1, 10, 20) printr-o ruta directa de sinteza solvotermala asistata de un surfactant neionic – Brij 35. In vederea obtinerii unui grad de dispersie ridicat al Pd si In au fost mentinute conditii de agitare energica (1000 rot/min) atat pentru procesul de maturare cat si pentru tratamentul solvotermal efectuat la 160 °C timp de 48 h. Precipitatul obtinut a fost uscat si tratat termic la 600 °C in aer, in vederea definitivarii retelei cristaline.

Impregnarea semi-uscata

Dupa ce se scoate de la cuptor, o parte din pulberea rezultata se cantareste pentru etapa de decorare. Pentru decorarea cu Fe₂O₃ si PdO₂ s-a ales metoda impregnarii uscate sau semi-uscate in care se foloseste cantitatea minima de apa la dizolvarea precursorului de Fe si Pd. Impregnarea uscata presupune umectarea substratului, adica a pulberii de SnO₂ pur sau dopat cu Zn, cu o solutie de Pd(NO₃)₂ corespunzatoare a 0.5% (procente masice) pentru decorare cu PdO₂, si respectiv o solutie de FeCl₃ corespunzatoare a 10% (procente masice) pentru decorare cu Fe₂O₃. Suspensiile astfel rezultate se lasa la agitat la temperatura camerei timp de o ora. Urmeaza o

etapa de uscare la 45 °C timp de cateva ore, dupa care se mojareaza si se trateaza termic din nou la 550 °C timp de 2 ore.

Sistemele mezoporoase de SnO₂ dopate si decorate preparate in cadrul acestei etape de proiect sunt enumerate in tabelul 1.

Tabelul 1. Materialele oxidice sintetizate

Compozitie nominala	Surfactant utilizat	Eticheta proba
SnO ₂ + 1% In ₂ O ₃	Brij 52	Sn In 1
SnO ₂ + 10% In ₂ O ₃	Brij 52	Sn In 10
SnO ₂ + 20% In ₂ O ₃	Brij 52	Sn In 20
SnO ₂ + 1% In ₂ O ₃ +Pd	Brij 52	Pd1InSn
SnO ₂ + 10% In ₂ O ₃ +Pd	Brij 52	Pd10InSn
SnO ₂ + 20% In ₂ O ₃ +Pd	Brij 52	Pd20InSn
SnO ₂	CTAB	
SnO ₂ +Pd0.5%	CTAB	
SnO ₂ +10 mol% ZnO	CTAB	
SnO ₂ +30 mol% ZnO	CTAB	
SnO ₂ + Fe ₂ O ₃	CTAB	

2. Evaluari globale structurale, morfologice si compositionale prin masuratori XRD, SEM, EDS.

Examinarea morfostructurala globala a probelor s-a facut folosind tehnicile microstructurale si spectroscopice consacrate in stiinta materialelor: difractia de raze X (XRD), microscopia electronica cu baleaj (SEM) si spectroscopia de raze X cu dispersie in energie (EDS).

2.1 Analiza structurala prin difractie de raze X

Analiza de difractie de raze X (XRD) a probelor s-a realizat prin masuratori Bragg-Brentano pe pulberi din probe, identificarea fazelor cristaline folosind baze de date pentru difractorgrame de raze X si analiza Rietveld; din aceasta rezulta parametrii celulei elementare pentru fiecare faza cristalina: constantele de retea (a, b, c), dimensiunea mediata pe volum a cristalitelor de difractie (d), precum si gradul de ocupare atomic pe pozitiile cristaline neechivalente din care rezulta gradul de dopare si procentul de greutate a fazelor cristaline. Pentru a optimiza proprietatile senzitive s-au folosit mai multe metode de sinteza in care s-au modificat surfactantul (Bj, CTAB), dopajul (Zn, In), elementul de decorare (Pd, Fe), si tratament de reducere post-decorare la diverse temperaturi (550 °C, 600 °C, 700 °C). In continuare prezentam analiza structurala grupata pe tipul de sinteza.

SnO₂ pur CTAB 550 °C

Pe langa faza majoritara de SnO₂ (tetragonal, P42/mnm (#136)) se observa prezenta unei faze quasi-amorfe. Considerand compozitia fazei quasi-amorfe aceeasi cu cea cristalina, procentul de greutate al fazei cristaline este de 72%. De remarcat dimensiunea medie a cristalitelor de difractie de 16 nm, care comparativ cu probele dopate si decorate este maxima (vezi in continuare).

Proba	Faza cristalina	Crystalline wt %	a [Å]	b [Å]	d(cryst) [nm]
SnO₂ CTAB 550 C	SnO₂ (tetragonal)	100	4.739(6)	3.187(0)	16
	Quasi-amorf	100-72			

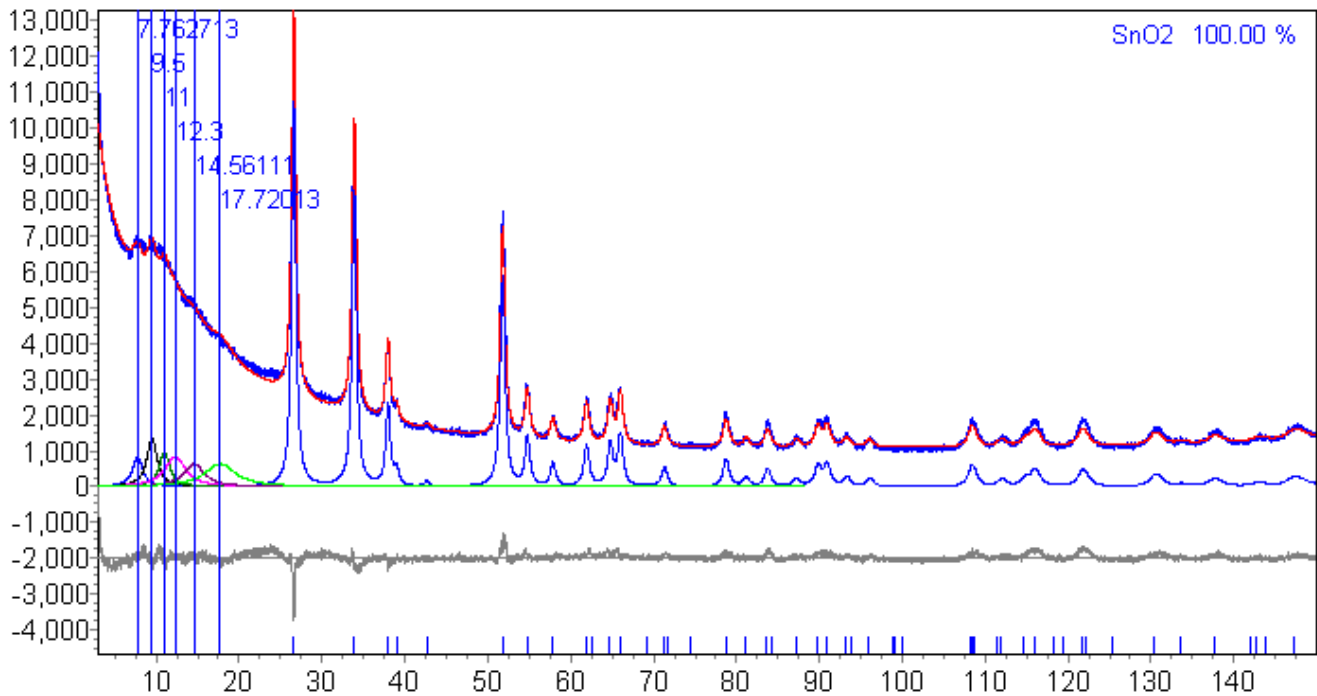


Figura 1. Diagrama de difractie de raze X in cazul probei pure de SnO₂ preparate prin sinteza hidrotermala in prezenta surfactantului CTAB.

SnO₂ dopat cu In (1, 10, 20) (Bj/CTAB) 600 °C

Pe langa faza majoritara de SnO₂ (tetragonal (#136)), in functie de gradul de dopare cu In se observa prezenta unei faze secundare de In₂O₃ cubic, grup spatial I₂3 (#199) in procent de greutate de aproximativ 6%. Deasemenea se observa prezenta unor faza quasi-amorfe. Procentul de greutate al fazelor cristaline este de 63 %, 61 %, 59 % pentru probele dopate cu In de 1 %, 10%, si respectiv 20 %.

In urma dopajului, faza tetragonala de SnO₂ sufera o crestere a parametrilor de retea *a* si *c* si simultan o scadere a dimensiunii medii a cristalitelor de difractie de la 11 nm la 4-6 nm.

Pentru dopajul nominal de 20% se observa ca maximele de difractie 110 (corespunzator distantei interplanare *d*=3.36 Å) si 011 (corespunzator distantei interplanare *d*=2.65 Å) prezinta o anizotropie fata de factorii de structura teoretici, in sensul ca orientarea 011 este favorizata. Datorita dimensiunii foarte mici de cristalite nu se poate face deosebirea intre orientare preferentiala (texturare) si anizotropie de cristalit de difractie (abatere de la forma sferica), cel mai probabil fiind un efect combinat ce poate fi confirmat prin analiza TEM.

Proba	Faza cristalina	Fractia cristalina wt %	a [Å]	b, c [Å]	Dimens. crist. [nm]
SnIn(1) Bj 600C	SnO₂ (tet)	100	4.741	3.190	11
	Quasi-amorf	100-63			
SnIn(10) Bj 600C	SnO₂ (tet)	93.6	4.744	3.194	4
	In ₂ O ₃ (cub)	6.4	9.976		4
	Quasi-amorf	100-61			
SnIn(20) CTAB 600C	SnO₂ (tet)	94	4.753	3.199	6
	In ₂ O ₃ (cub)	6	10.053		3.5
	Quasi-amorf	100-59			

SnO₂ dopat cu In (1, 10, 20) (Brij/CTAB) 600 °C si decorat cu Pd

In urma decorarii cu oxid de Pd si a tratamentului de reducere, se observa disparitia fazelor quasiamorfe (vezi figura de difractie pentru proba SnIn(20)Pd). Pentru probele cu dopaj de In de 10 % si 20% se observa prezenta de faze secundare de In₂O₃ cubic si PdO tetragonal, grup spatial P42/mmc (#131). Modificarea intensitatilor relative ale primelor trei maxime de difractie pentru structura de SnO₂ a fost atribuita orientarii preferentiale (PO) si evaluata prin modelul March-Dolasse (MD) pentru maximele (110)/(011), si prin modificarea factorului de structura F(hkl) datorat gradului de ocupare diferit de 1 (100%) pentru pozitiile structurale inechivalente ale ionilor de Sn si O. Valorile subunitare sugereaza prezenta de defecte de tip de vacanta in special pentru pozitia atomului de Sn, care creste odata cu gradul de dopare cu In.

Proba	Faza cristalina	Fractie cristalina wt %	a [Å]	b, c [Å]	Dimens. crist. [nm]	Ocup. Sn/O	PO (MD) (110)/(011)
Pd1InSn Bj 600C	SnO₂ (tet)	100	4.738	3.187	12.7	0.9 / 0.93	0.99 / 0.94
Pd10InSn Bj 600C	SnO₂ (tet)	94.9	4.744	3.194	4	0.8 / 0.97	1.03 / 0.91
	In ₂ O ₃ (cub)	3.33	10.00	-	4.1		
	PdO (tet)	1.78	3.039	5.432	28.3		
Pd20InSn CTAB 600C	SnO₂ (tet)	87.9	4.747	3.208	4.3	0.78 / 1.0	0.66/0.87
	In ₂ O ₃ (cub)	10.23	10.10	-	2.7		
	PdO (tet)	1.87	3.042	5.482	16.9	-	-

SnIn(20)Pd 600C

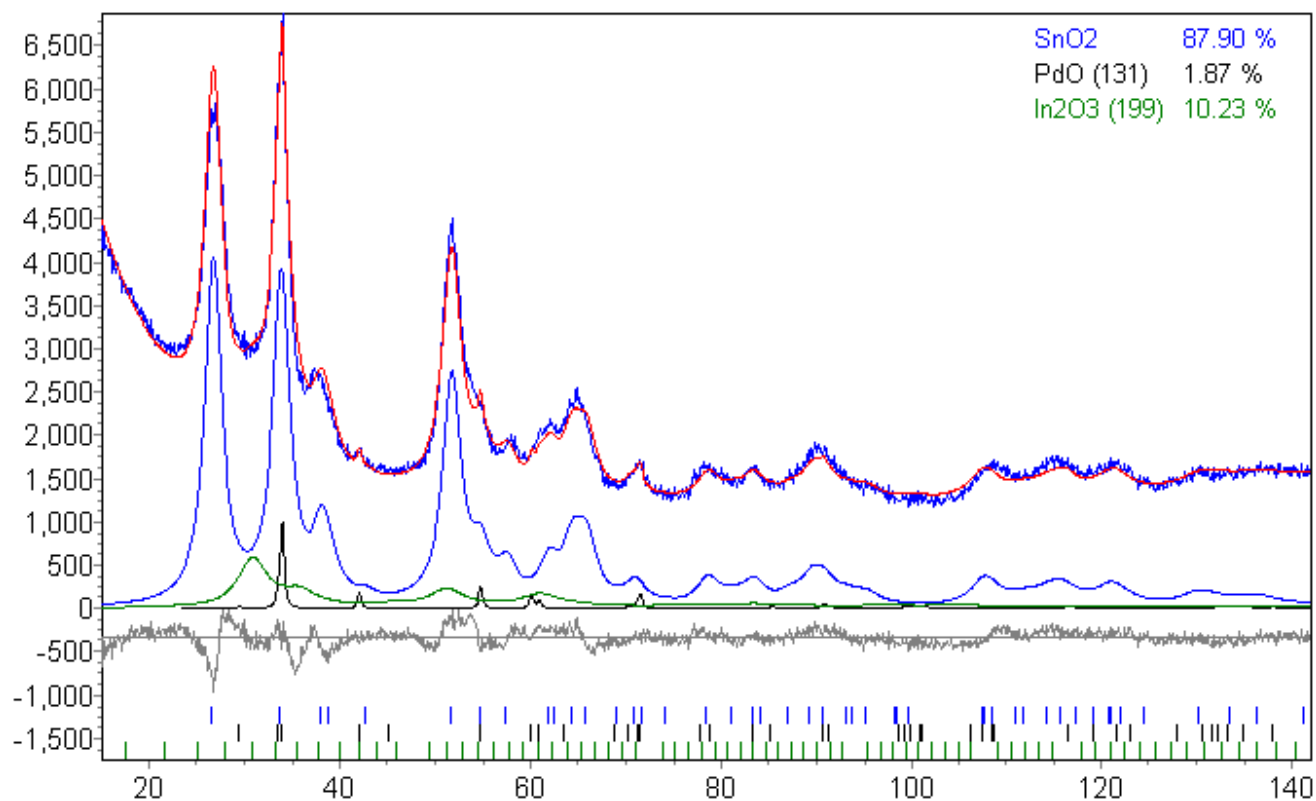


Figura 2. Diagrama XRD tipica in cazul probelor de SnO₂ dopate cu In si decorate cu Pd.

SnO₂ dopat cu Zn (30) CTAB 700 °C

Difractia de raze X arata prezenta de faza secundara de SnZn₂O₄, structura cubica, grup spatial Fd-3mS (#227) in procent de greutate de 39% in raport cu faza de SnO₂ si prezenta de faze quasi-amorfe, procentul de greutate al fazelor cristaline fiind de 66%. De asemenea se observa ca dimensiunea medie a cristalitelor de difractie este relativ mare (14 nm), apropiata ca valoare de cea pentru SnO₂ pur CTAB 550 °C (16 nm).

Proba	Faza	Fractia cristalina wt %	a [Å]	b, c [Å]	Dimensiune medie cristalit [nm]
SnZn(30) CTAB 700C	SnO₂ (tet)	61	4.742(7)	3.186(2)	14
	SnZn ₂ O ₄ (cub)	39	8.664(7)		30
	Quasi-amorf	100-66			

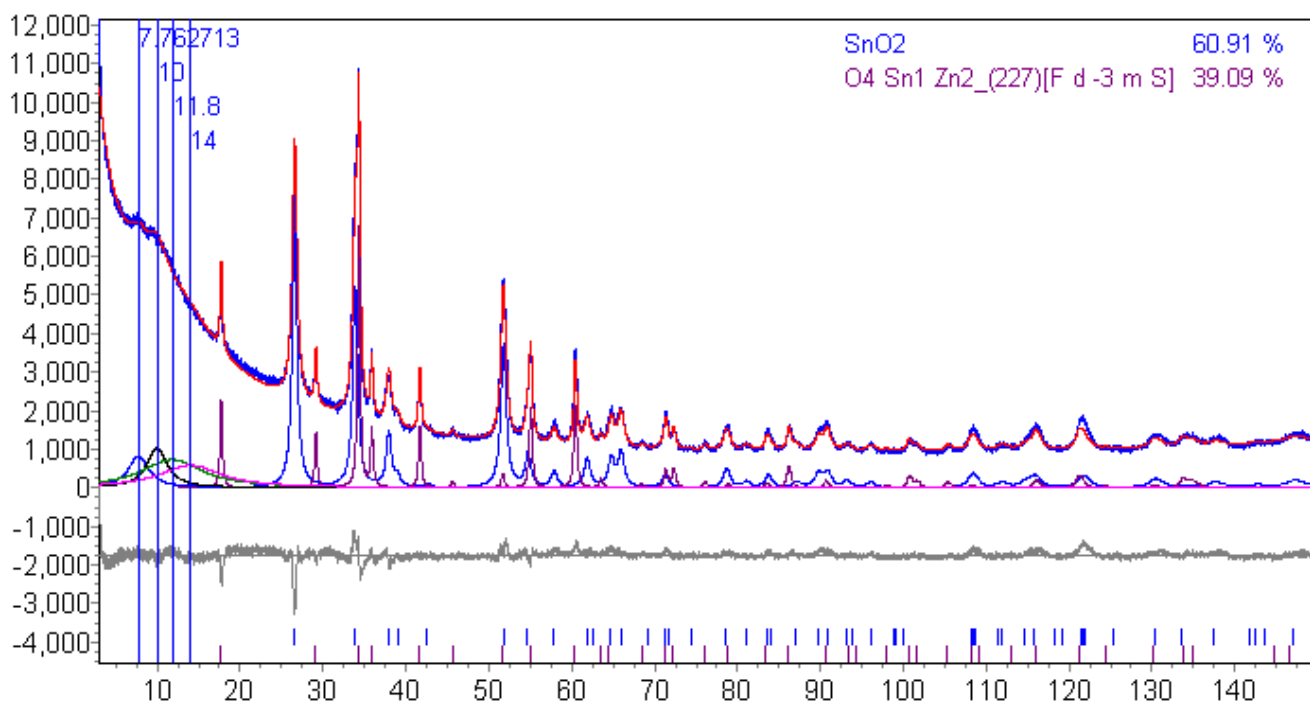


Figura 3. Diagrama XRD in cazul probei de SnO₂ dopat cu Zn (30 mol% ZnO).

SnO₂ dopat cu Zn si decorat cu Fe₂O₃ sau PdO

S-au preparat probe de SnO₂ folosind CTAB ca surfactant, dopat cu Zn si decorat cu PdO si Fe₂O₃. In majoritatea probelor s-a identificat formarea fazei tetragonale de SnO₂ cu dimensiune medie a cristalitelor de difractie intre 7-11 nm. Fazele corespunzatoare complexului de decorare PdO si Fe₂O₃ nu s-au putut identifica in difractie datorita procentului de faza redus (0.5% pentru PdO) si datorita intensitatii de difractie mici a fazei de Fe₂O₃ in raport cu cea de SnO₂. Intr-o prima incercare, la doparea cu Zn 15 % si 30 % s-a observat formarea de faze quasi-amorfe astfel incat procentul de greutate al fazelor cristaline a fost de 35% si respectiv 73%. Pentru proba SnZn(30) s-a observat de asemenea formarea fazei secundare de SnZn₂O₄ (cubic Fd-3mS (#227)) in procent de greutate de 6%.

Proba	Faza cristalina	Fractia cristalina wt %	a [Å]	b [Å]	Dimens. crist. [nm]
SnO ₂ CTAB (1)	SnO ₂ (tet)	100	4.735(2)	3.184(2)	9
SnO ₂ CTAB (5)	SnO ₂ (tet)	100	4.735(9)	3.184(6)	11
SnO ₂ CTAB (1) Pd(0.5)	SnO ₂ (tet)	100	4.734(8)	3.185(4)	9
SnO ₂ Zn(10) CTAB (4)	SnO ₂ (tet)	100	4.738(8)	3.186(0)	7
SnO ₂ Zn(10) CTAB (4) Fe ₂ O ₃ (10)	SnO ₂ (136)	100	4.736(9)	3.183(9)	7
SnO ₂ Zn(15) CTAB (2)	SnO ₂ (136)	100	4.742(3)	3.188(6)	5.4
	Quasi-amorph	100-35			
SnO ₂ Zn(30) CTAB (3)	SnO ₂ (136)	94	4.747(4)	3.193(1)	4
	SnZn ₂ O ₄ (227)	6	8.897(2)		9
	Quasi-amorph	100-73			

2.2 Analiza morfologica si compozitionala prin SEM si EDS

Pentru investigatiile de Microscopie Electronica de Baleiaj (SEM) s-a utilizat un microscop electronic TESCAN model LYRA3XMU dotat cu filament cu emisie in camp (FEG), detectori de electroni secundari (SE) si electroni retroimprastiati (BSE). Pentru analizele chimice elementale (EDS) s-a folosit un detector BRUKER.

Analizele morfologice prin SEM arata ca pulberile investigate sunt alcatuite din cristalite cu dimensiuni nanometrice care formeaza aglomerari compacte de dimensiuni micrometrice. Aceleasi caracteristici morfologice se pot observa la aproape toate probele sintetizate, indiferent de calea de sinteza si de dopaj. Un exemplu ilustrativ in acest sens il reprezinta seria de imagini SEM la mariri in domeniul 1-50 kx din figura 4 in cazul probei de SnO₂ dopate cu In 1% si decorate cu Pd (proba Pd1InSn).

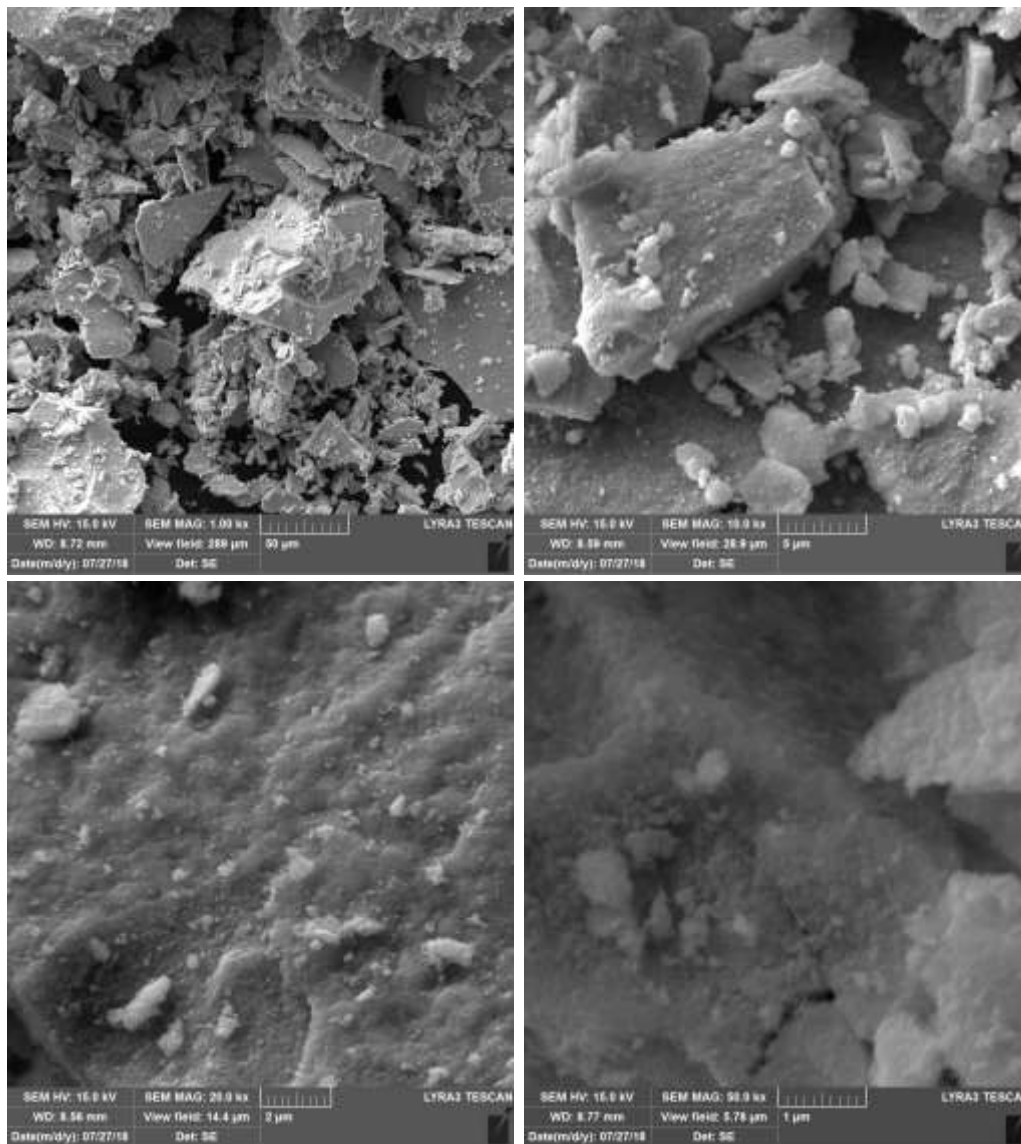


Figura 4. Serie de imagini SEM la 1, 10, 20 si 50 kx marire care demonstreaza morfologia probelor de SnO₂ pure sau dopate cu In constand din pulberi de cristalite nanometrice grupate in aglomerari compacte de dimensiuni micrometrice.

O exceptie o reprezinta proba de SnO₂ dopata cu Zn 10 mol% unde tratamentul termic la 700 °C a dus la cresterea dimensiunii medii de cristalit evidentiata prin XRD si modificarea morfologiei la nivel micrometric (figura 5).

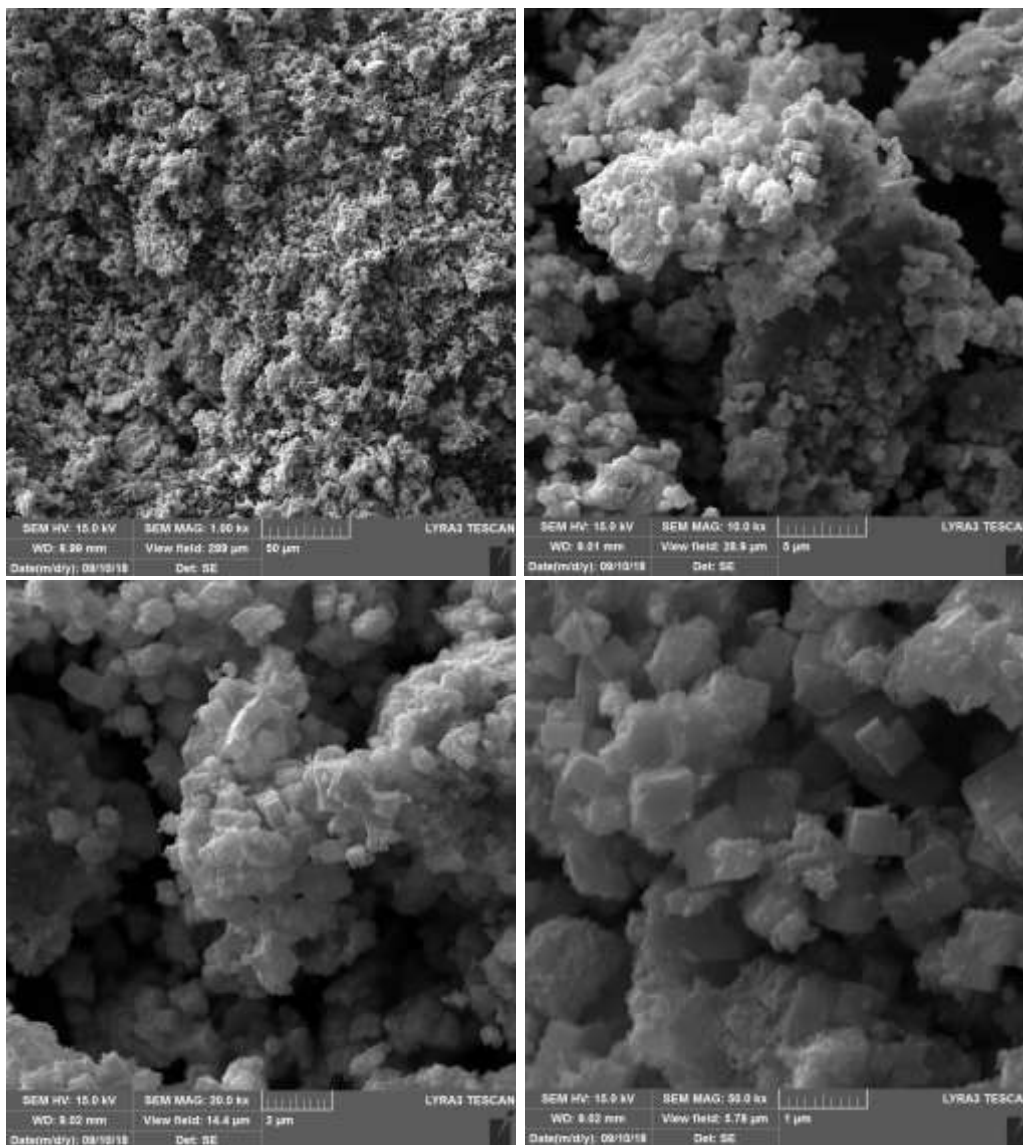


Figura 5. Serie de imagini SEM la 1, 10, 20 si 50 kx marire care demonstreaza morfologia probei de SnO₂ dopate cu Zn (ZnO 30 mol%).

Un interes deosebit il reprezinta modul de repartizare a elementelor chimice Pd si Fe in cazul probelor de SnO₂ decorate cu nanoparticule oxidice. In acest sens s-au inregistrat harti chimice elementale prin cartografie SEM-EDS in diverse locuri pe proba si la diverse scari de marire. Un exemplu reprezentativ in ceea ce priveste probele decorate cu Pd este cel din figura 6 unde sunt expuse hartile chimice elementale in cazul Sn, In O si Pd corespunzatoare imaginii SEM

asociate. Daca in cazul Sn, In si O harti chimice arata o repartitie uniforma a elementelor chimice, in cazul Pd se constata acumulari locale pe arii de cativa micrometri patrati. Aceasta maniera de repartizare a Pd s-a constatat in cazul tuturor probelor decorate cu Pd.

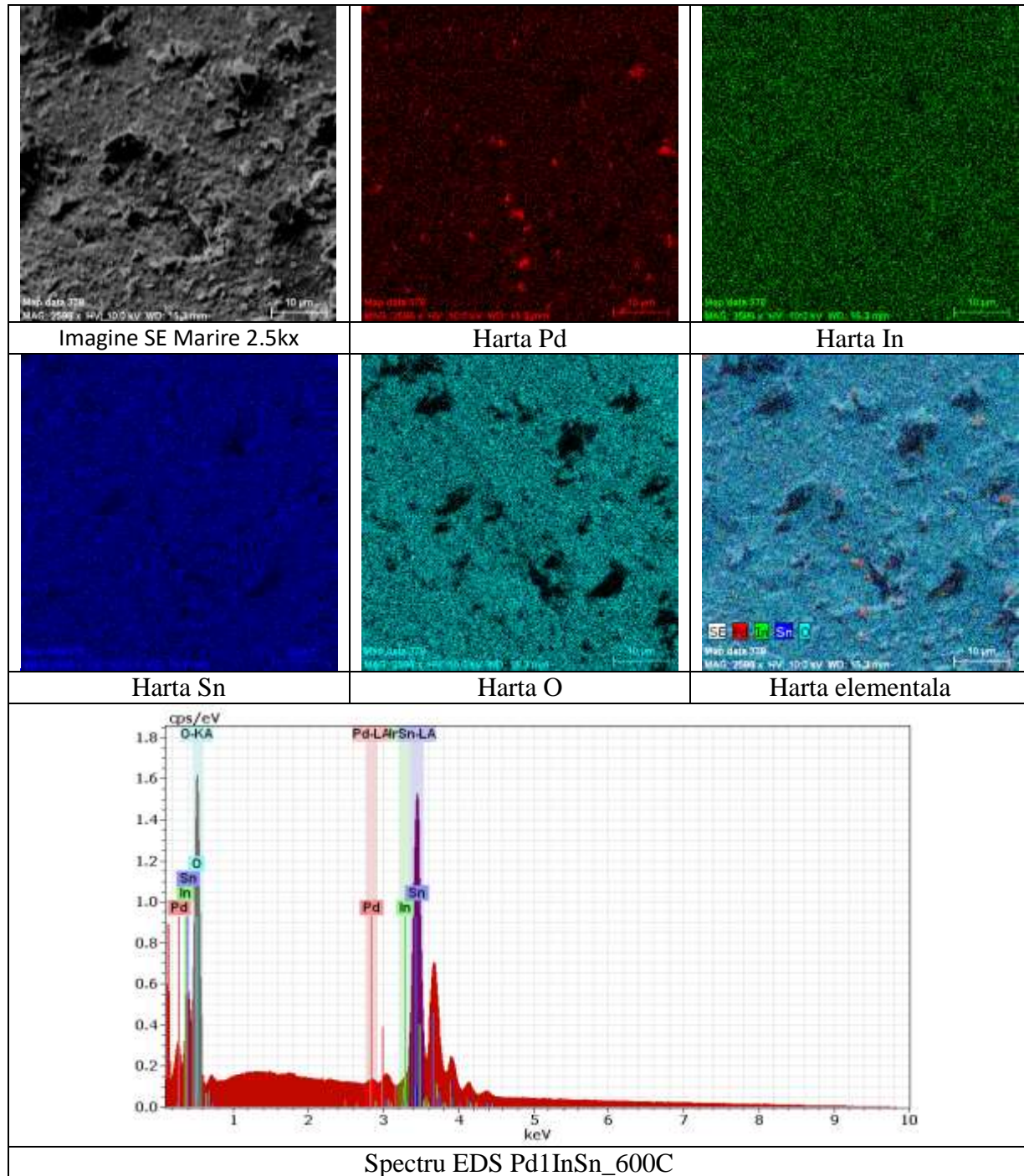


Figura 6. Imagine SEM, harti chimice elementale ale Sn, In, O si Pd si spectrul EDS corespunzator in cazul probei de SnO₂ dopate cu In (1 mol% In₂O₃) si decorate cu Pd (proba Pd1InSn).

O situatie diferita se inregistreaza in cazul probelor decorate cu Fe prin impregnare semiuscata cu Fe_2O_3 . Un exemplu ilustrativ este prezentat in figura 7 unde se observa repartizarea uniforma a Fe, comparabila cu cea a Sn.

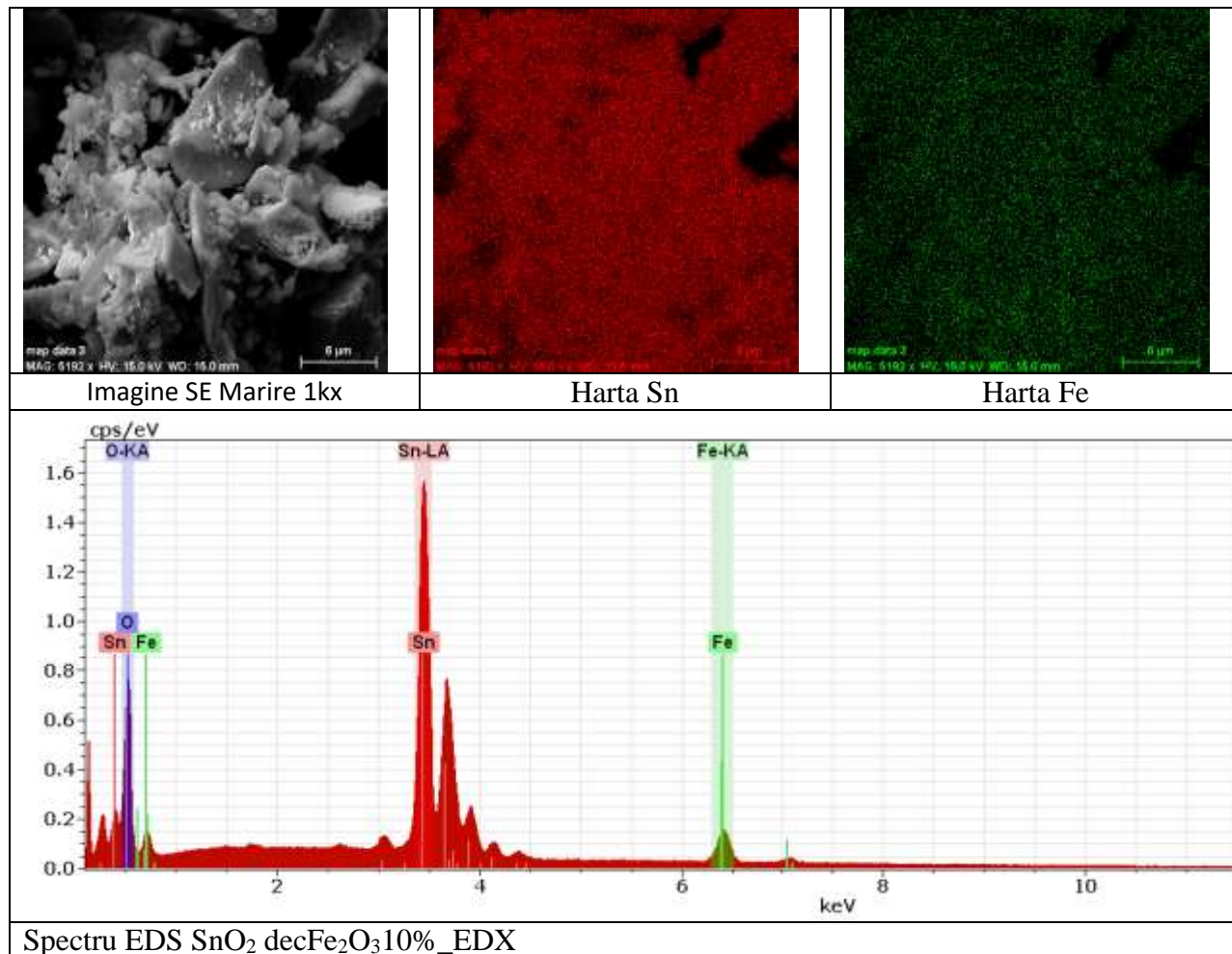


Figura 7. Imagine SEM, harti chimice elementale ale Sn si Fe precum si spectrul EDS corespunzator in cazul probei de SnO_2 decorate cu Fe.

Pentru investigarea la scala mai fina a distributiei elementelor chimice pe suprafata si in volum precum si formarea unor defecte structurale specifice s-au utilizat tehnici spectroscopice de rezonanta magnetica EPR si de fotoelectroni XPS.

3. Distributia superficiala si in volum a ionilor metalici (substitutional, interstitial) prin spectroscopie EPR la temperatura variabila in corelatie cu masuratori XPS.

Investigatii prin spectroscopie RES

Au fost investigate mai multe probe sub forma de pulbere din sistemul SnO₂-ZnO si SnO₂-In₂O₃, cu continut variabil de Zn si In, sintetizate cu acelasi surfactant. S-a urmarit efectul dopantului si a decorarii cu Pd asupra defectelor paramagnetice observate prin RES. Au fost efectuate masuratori RES in regim continuu in banda Q (34 GHz) la temperatura camerei (RT – 300 K) si la temperaturi joase, de pana la 100 K, folosind spectrometrul Bruker ELEXSYS-E500Q. Probele au fost introduse in tuburi de quart calibrate cu diametrul interior de 2 mm. De asemenea, au fost efectuate masuratori cu iluminare UV (365 nm) *in-situ*, la temperatura camerei, folosind un LED Thorlab (M365F1) cuplat prin fibra optica. Parametrii RES au fost determinati prin simulare cu programul EasySpin v. 5.2.16 [1]. Spectrele din banda Q au intensitate mica, cele prezentate mai jos fiind obtinute cu scanari multiple (8 scanari), in conditii de putere de microunde relativ mare (3 mW) si amplitudine de modulatie a campului magnetic de 3 G (0.3 mT).

In figura 8a prezentam spectrele RES inregistrate la RT pentru probele din sistemul SnO₂-ZnO in care se observa atat efectul doparii cat si efectul decorarii cu Pd. Mentionam ca pentru fiecare proba au fost inregistrate si spectre cu iluminare UV (365 nm) *in-situ*, dar nu s-a observat nici un efect. Acest aspect va fi discutat mai jos.

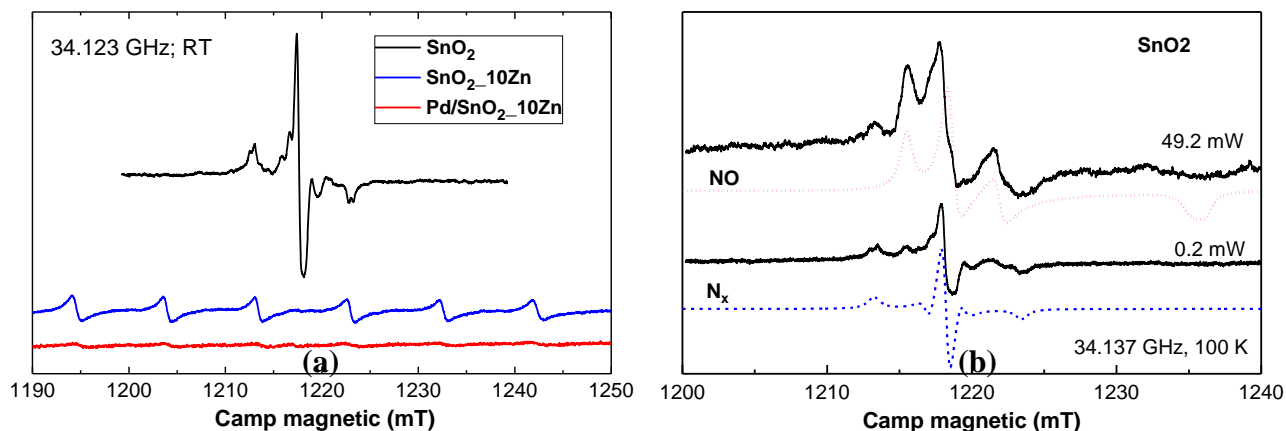


Figura 8. (a) Spectrele RES in banda Q ale probelor indicate, inregistrate la temperatura camerei (RT). (b) Spectre RES ale probei SnO₂ pur inregistrate la 100 K la puterile de microunde indicate (linie neagra) si simulari cu parametrii RES specifici centrilor NO (rosu) si N_x (albastru).

Asa cum am aratat in etapa anterioara, spectrul RES al probei SnO₂ pur este unul complex, aspectul general variind cu puterea de microunde. Acest rezultat indica prezenta mai multor defecte paramagnetice cu proprietati de saturare diferite. Pentru o mai buna diferentiere a

diferitelor componente care alcatuiesc spectrul RES, in aceasta etapa am efectuat masuratori la temperaturi variabile, coborand temperatura de masura de la 300 K pana la 100 K. In figura 1b prezentam spectrele RES de la 100 K pentru puterile de microunde de 49.2 mW si 0.2 mW. Parametrii RES determinati pentru centrul paramagnetic dominant in spectrul masurat la 49.2 mW sunt: $g_{xx} = 2.002 \pm 0.001$, $g_{yy} = 2.001 \pm 0.001$, $g_{zz} = 1.974 \pm 0.001$ si $A_{xx} = (3 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{yy} = (30 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{zz} = (6 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Acesti parametri sunt foarte apropiati de cei ai radicalului NO adsorbit in pozitii cationice de Sn^{4+} in SnO_2 [2]. Centrul paramagnetic dominant in spectrul RES masurat la 0.2 mW satureaza la puteri mari de microunde si deci are o contributie foarte mica la spectrul masurat la 49.2 mW. Parametrii RES determinati pentru acest centru, notat N_x , sunt: $g_{xx} = 2.0019 \pm 0.001$, $g_{yy} = g_{zz} = 2.0022 \pm 0.001$ si $A_{xx} = (48 \pm 5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{yy} = A_{zz} = (11 \pm 5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Acest centru ar putea corespunde unor radicali de azot adsorbiti la suprafata nanoparticulelor de SnO_2 . Spectrele RES ale ambilor centri continand azot, simulate cu parametrii de mai sus si cu largimea de linie $\Delta B = 0.6 \text{ mT}$, sunt reprezentate in figura 1b. Pe baza intensitatii spectrelor RES estimam concentratiile celor doi centri asociati azotului ca fiind mai mici de 0.01%.

Probele obtinute prin adaos de Zn la sinteza prezinta spectre RES asemanatoare si complet diferite de spectrul probei SnO_2 pur, spectrul probei $\text{Pd/SnO}_2\text{-10Zn}$ fiind de aproximativ sase ori mai slab decat spectrul probei $\text{SnO}_2\text{-10Zn}$ (figura 8a). Spectrul consta in sase linii RES de intensitate, largime si separare ($\sim 9.5 \text{ mT}$) egale, specific ionilor izolati de Mn^{2+} in medii policristaline. Pe baza intensitatii spectrelor RES estimam o concentratie a ionilor Mn^{2+} de sub 0.01%. Parametrii RES determinati pentru centrul Mn^{2+} sunt: $g = 2.0009 \pm 0.0002$, $A = -89.1 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ si $D = (180 \pm 60) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Astfel de valori ale parametrului interactiei hiperfine (A) au fost observate pentru ioni Mn^{2+} coordinati de mai mult de sase ioni oxigen [3], sau de sase molecule de apa [4]. O localizare a ionilor Mn^{2+} la suprafata nanoparticulelor de SnO_2 ar permite astfel de coordinari. Figura 9 prezinta spectrul simulat cu parametrii de mai sus, cu o largime de linie $\Delta B = 0.4 \text{ mT}$ si factor de largire de linie $\sigma(D) = 43\%$. O astfel de valoare mare a $\sigma(D)$ indica de asemenea o localizare a ionilor Mn^{2+} in stratul superficial al nanoparticulelor, unde reseaua cristalina prezinta un grad mai ridicat de dezordine [5]. In acest caz, concentratia mai mica a ionilor Mn^{2+} in proba decorata cu Pd se explica prin modificarea starii de oxidare sau a inconjurarii manganului in prezenta paladiului.

In probele cu adaos de Zn, Mn^{2+} este o impuritate nativa, provenind din precursorul de Zn, deoarece nu apare in spectrul RES al probei SnO_2 pur. In acest caz, prezenta Mn^{2+} in spectre si deci in reseaua SnO_2 poate fi asociata cu prezenta Zn^{2+} in retea. De obicei, ionii Mn^{2+} ocupa aceeasi pozitie in retea ca ionii Zn^{2+} [5,6]. Putem deci considera ca ionii Zn^{2+} sunt de asemenea localizati in stratul superficial al nanoparticulelor. La substitutia in volum a Sn^{4+} cu Zn^{2+} ne-am astepta sa avem o crestere a numarului de vacante de oxigen, pentru compensare de sarcina. Totusi, in spectrele RES nu s-a observat semnalul RES specific vacantelor ionizate [7], nici macar in cazul iluminarii UV *in-situ*.

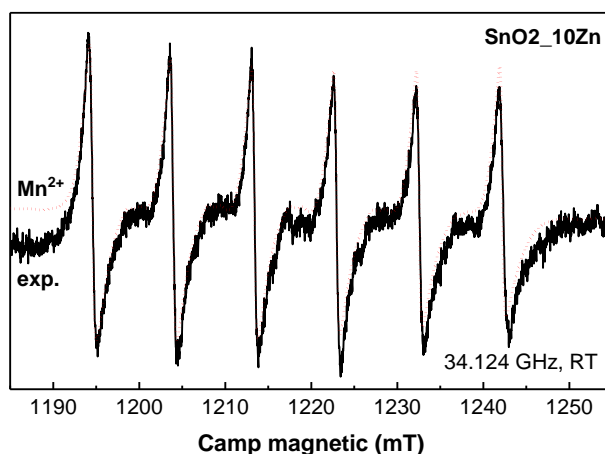


Figura 9. Spectrul RES experimental (negru) si simularea cu parametrii corespunzatori centrilor de Mn^{2+} (rosu) in proba $SnO_2_{10}Zn$.

In figura 10 prezentam spectrele RES inregistrate la RT pentru probele din sistemul SnO_2 -InO in care se observa atat efectul doparii cat si efectul decorarii cu Pd. Adaosul de In la sinteza, in cantitati relativ mici (1% nominal) duce la dublarea concentratiei de centri paramagnetici de azot. Daca ionii In^{3+} intra substitutional in retea in pozitii de Sn^{4+} , in stratul superficial al nanoparticulelor, cel mai probabil produc o crestere a reactivitatii suprafetei, stimuland adsorbtiia radicalilor de azot. La decorarea cu Pd, acesta acopera si pasiveaza partial suprafata, reducand deci concentratia de radicali de azot adsorbiti. Cresterea concentratiei de In conduce foarte probabil la formarea de clusteri de In metalic sau oxidizi de In in zona superficiala a nanoparticulelor, pasivand suprafata, astfel incat pentru o concentratie nominala de 10% de In spectrul radicalilor de azot e aproape inexistent.

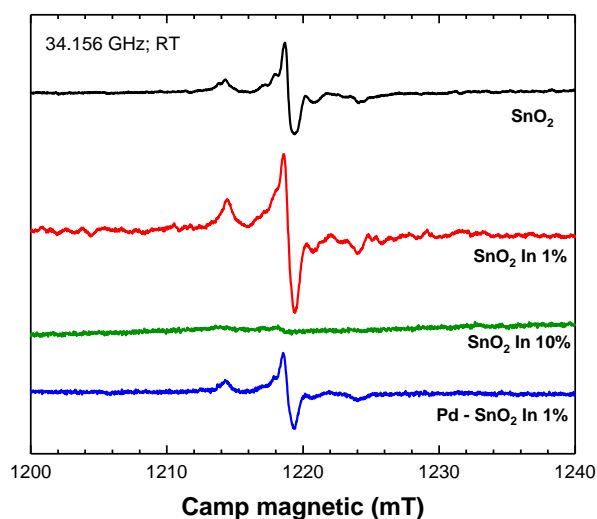


Figura 10. Spectrele RES in banda Q ale probelor indicate, inregistrate la temperatura camerei.

Investigarea chimiei suprafetei prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze-X.

Chimia suprafetei investigata prin Spectroscopie de Fotoelectroni cu raze-X (XPS) a fost utilizata pentru detectarea elementelor chimice prezente pe suprafata (<10 nm) precum și pentru evaluarea speciilor chimice asociate fiecarui element detectat.

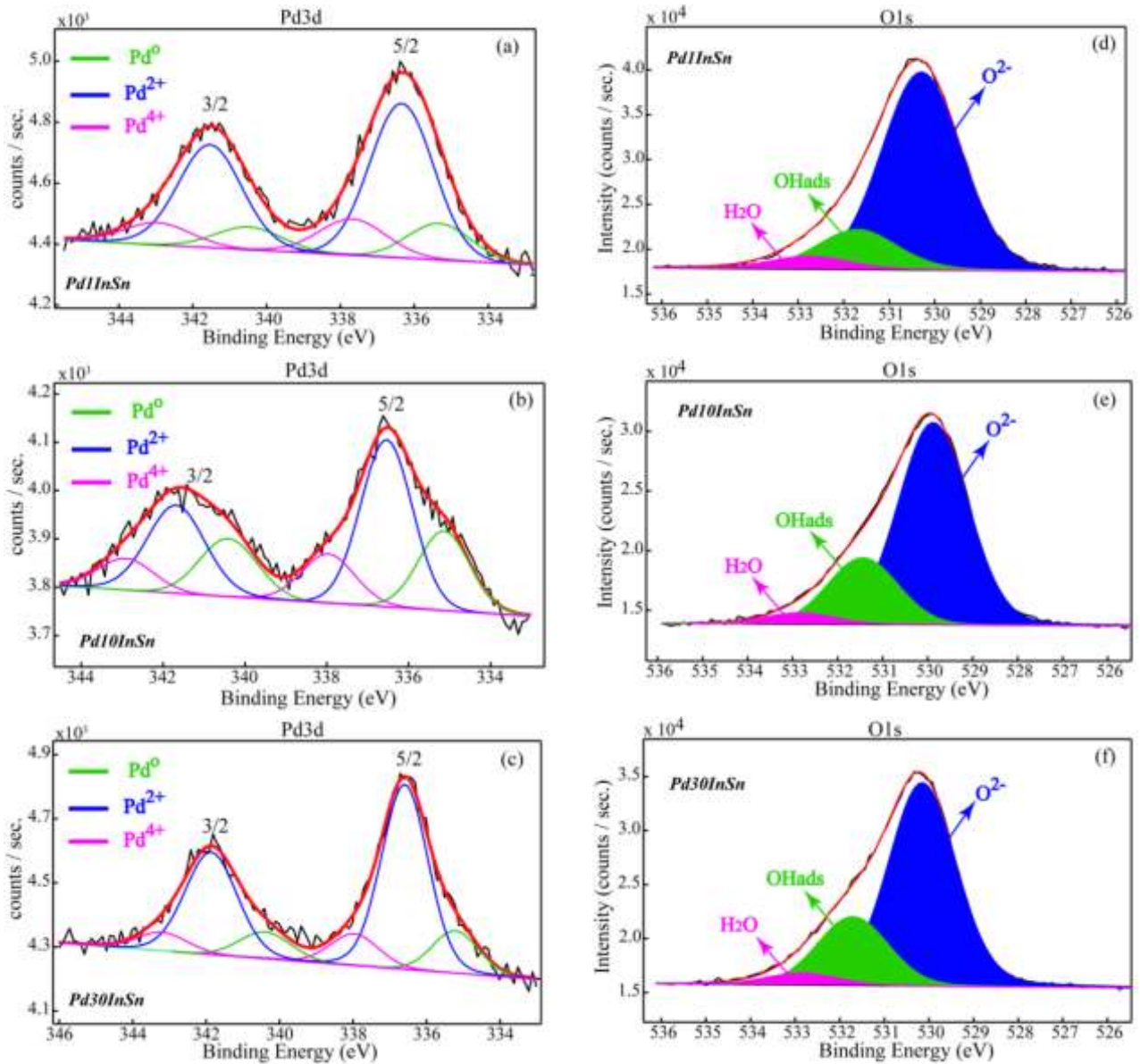


Figura 11. Spectrele de inalta rezolutie pentru tranzitiile Pd3d si O1s pentru probele Pd1InSn, Pd10InSn si Pd20InSn. Datele numerice asociate prezentate in Tabelul 1.

In urma evaluarii cantitative s-a determinat stoichiometria experimentală de suprafață (concentrațiile atomice relative ale elementelor) precum și concentrațiile atomice ale cationilor. După colectarea spectrelor generale pe un domeniu larg de energii de legătură 0-1100 eV (nu sunt prezentate aici) s-au înregistrat spectrele de înaltă rezoluție pentru tranzițiile: C 1s, O 1s, Pd 3d, In 3d și Sn 3d. De menționat faptul că erorile privind măsurarea energiei de legătură sunt de $\pm 0,2$ eV, în timp ce erorile privind evaluarea cantitativă sunt de $\pm 5\%$.

În figura 11 sunt prezentate spectrele de înaltă rezoluție deconvolute pentru dubletul Pd3d (a-c) și respectiv singletul O1s (d-f). În urma procesului de deconvoluție au fost evidențiate trei stări de valență asociate Pladiului: **Pd⁰**, **Pd²⁺** și **Pd⁴⁺**. Cuantificarea stărilor de oxidare este prezentată în Tabelul 2.

Tabelul 2. Date XPS: Energiile de legătură și ponderile stărilor chimice ale Pd

Sample	Pd ⁰	Pd ²⁺	Pd ⁴⁺
	(335.1± 0.2) eV - 3d5/2 (340.4± 0.2) eV - 3d3/2	(336.2 ± 0.2) eV - 3d5/2 (341.5 ± 0.2) eV - 3d3/2	(337.9 ± 0.2) eV - 3d5/2 (343.0 ± 0.2) eV - 3d3/2
2Pd1InSn	15.7	67.7	16.6
2Pd10InSn	28.9	53.9	17.2
2Pd30InSn	16.4	71.1	12.5

Chimia oxigenului a fost evaluată în urma analizei singletului O1s pentru probele conținând nanoparticule de Pd. Astfel, așa cum se poate observa în figura 11 d-f și Tabelul 3, oxigenul detectat pe suprafață este compus din trei specii chimice atribuite astfel: i) oxigenul majoritar legat în rețea – O²⁻, ii) grupări OH adsorbite pe suprafață și iii) respectiv urme de apă. Se observă o tendință de hidroxilare mai accentuată a suprafeței odată cu creșterea conținutului de In.

Tabelul 3. Date XPS: Energiile de legătură și ponderile speciilor chimice ale oxigenului

Sample	O ²⁻ (530.3 ±0.2) eV	OH (531.6 ±0.2) eV	H ₂ O (532.9 ±0.2) eV
2Pd1InSn	78.4	16.4	5.2
2Pd10InSn	72.9	23.3	3.8
2Pd30InSn	72.0	24.1	3.7

Din datele colectate se observă că In și Sn (Figura 12 a, b) prezintă stările de oxidare 3+ respectiv 4+ cu energiile de legătură caracteristice tranzițiilor In3d5/2 și Sn3d5/2 la ~486.3 eV și respectiv 486.3eV.

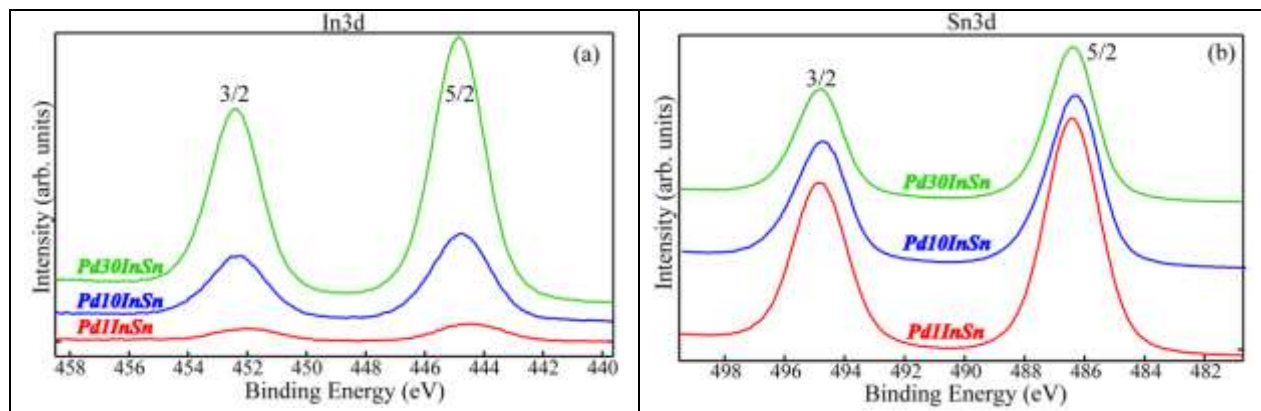


Figura 12. Spectrele de inalta rezolutie pentru tranzitiile In3d(a) si Sn3d(b) pentru probele 2Pd1InSn, 2Pd10InSn si 2Pd30InSn. Datele numerice asociate prezentate in Tabelul 2.

Concentratiile atomice relative

O1s	Pd3d	In3d5	Sn3d5	
65.75	0.35	0.76	33.14	<i>2Pd1InSn</i>
64.95	0.29	4.70	30.06	<i>2Pd10InSn</i>
65.03	0.34	11.84	22.79	<i>2Pd30InSn</i>

4. Studiul stabilitatii morfologice si structurale a sistemelor MOS-NP la temperatura variabila prin experimente de incalzire in-situ TEM.

Performantele unui senzor de gaze sunt puternic dependente, printre altele, de caracteristicile morfologice si microstructurale ale materialului care constituie mediului sensibil al senzorului. Pentru o buna sensibilitate este necesar ca materialul utilizat sa prezinte o suprafata specifica mare obtinuta in cazul materialelor nanostructurate avand dimensiuni nanometrice ale grauntilor cristalini. Pe de alta parte, regimul normal de lucru al senzorilor de gaze poate implica temperaturi de pana la 200-300 °C necesare pentru a livra energia de activare a chemisorbtiei moleculelor de gaz ce se doreste a fi detectat. In general, aceste temperaturi se situeaza sub valoarea temperaturilor utilizate in timpul sintezei chimice a structurilor mezoporoase de SnO₂ sau in procesul de fabricare a senzorilor de gaze care implica depunerea de straturi groase de SnO₂. Prin urmare, este de asteptat ca utilizarea in conditii normale de exploatare ca senzori de gaze a acestor structuri mezoporoase sa nu determine in timp modificari notabile la nivel structural sau morfologic. Situatia este insa mai complicata in cazul decorarii structurilor mezoporoase cu nanoparticule metalice sau oxidice. Interesul este ca nanoparticulele de decorare

sa fie cat mai uniform dispersate in matricea mezoporoasa cu evitarea proceselor de aglomerare sau chiar de crestere cristalina, fenomene care pot avea loc la temperaturi de ordinul sutelor de grade Celsius. In scopul evidentierii proceselor care pot avea loc la astfel de temperaturi in special in ceea ce priveste nanoparticulele de decorare, in cadrul acestei etape de proiect am desfasurat experimente de tratamente termice in situ, cu urmarirea in timp real prin microscopie electronica prin transmisie a modificarilor morfostructurale ale probelor in functie de temperatura.

Pentru experimentele TEM in situ am folosit microscopul electronic prin transmisie JEM 2100, dotat cu port-probă specializata ce permite încălzirea probei pana la 1000 K in timpul observarii acesteia in fasciculul electronic. Temperatura port-proba a fost stabilizata cu ajutorul unei unitati de control (Heating Control Unit) probele fiind studiate in în intervalul de temperaturi de la temperatura camerei (RT) până la 600 °C. In cazul probelor studiate in acest mod s-au urmat cateva aspecte: i. posibile modificari de ordin morfologic la nivelul matricii mezoporoase de SnO₂; ii. posibile modificari de ordin morfologic si structural privind organizarea clusterilor pe baza de Pd sau Fe in functie de temperatura aplicata; iii. posibila modificare a distributiei spatiale a Pd sau Fe in interactie cu matricea de SnO₂. Aceste aspecte au fost monitorizate prin imagistica TEM si STEM, difractie de electroni pe arie selectata (SAED), spectroscopie EDS si cartografie chimica elementala la scala nanometrica prin STEM-EDS. Imaginile TEM/STEM si difractogramele SAED au fost inregistrate dupa stabilizarea probei la anumite valori de temperatura (e.g. RT, 200 °C, 400 °C, 600 °C). Din motive tehnice care tin de conditiile de functionare a echipamentului utilizat, spectrele EDS si cartogramele elementale au fost inregistrate numai la temperatura camerei, atat la inceputul experimentului cat si, comparativ, dupa racirea probei in microscop in urma tratamentului termic aplicat.

Proba Pd₂₀InSn

Primul pas a constat in cartografierea chimica a probelor cu evidentierea modului de distribuire spatiala a elementului folosit la decorare (Pd sau Fe). Asa cum s-a putut observa la o scara mai mare prin microscopie electronica analitica cu baleiaj, Pd nu prezinta o distributie spatiala uniforma, fiind aglomerat in formatiuni cu dimensiuni de ordinul zecilor de nm imprastiate in jurul structurilor mezoporoase pe baza de SnO₂. In figura 13 este prezentata imaginea STEM-ADF a unei astfel de formatiuni in cazul probei Pd₂₀InSn unde se poate observa segregarea Pd in timpul sintezei chimice sub forma de aglomerari cu dimensiuni de cca. 50 nm. Diagrama SAED inserata in imaginea STEM achizitionata inainte de tratamentul termic indica faza tetragonala SnO₂, aspectul difuz al inelelor de difractie datorandu-se dimensiunii mici ale cristalitelor. Nu au fost identificate spoturi de difractie suplimentare In harta chimica STEM-EDS intensitatile semnalelor de In si Sn sunt reprezentate cu verde, respectiv albastru, in timp ce cu rosu este reprezentat semnalul de Pd. Aceasta aglomerare de SnO₂:In decorata cu Pd a fost monitorizata din punct de vedere morfologic si structural in microscopul electronic pe parcursul aplicarii unui tratament termic pana la 600 °C. Dupa stabilizarea probei la valori de temperatura alese (200, 400 si 600 °C), la fiecare palier de temperatura au fost inregistrate imagini si

difractograme SAED urmarindu-se posibile modificari morfo-structurale in functie de temperatura. Secventa de imagini TEM din figura 14 inregistrate la RT, 200 °C, 400 °C, 600 °C,

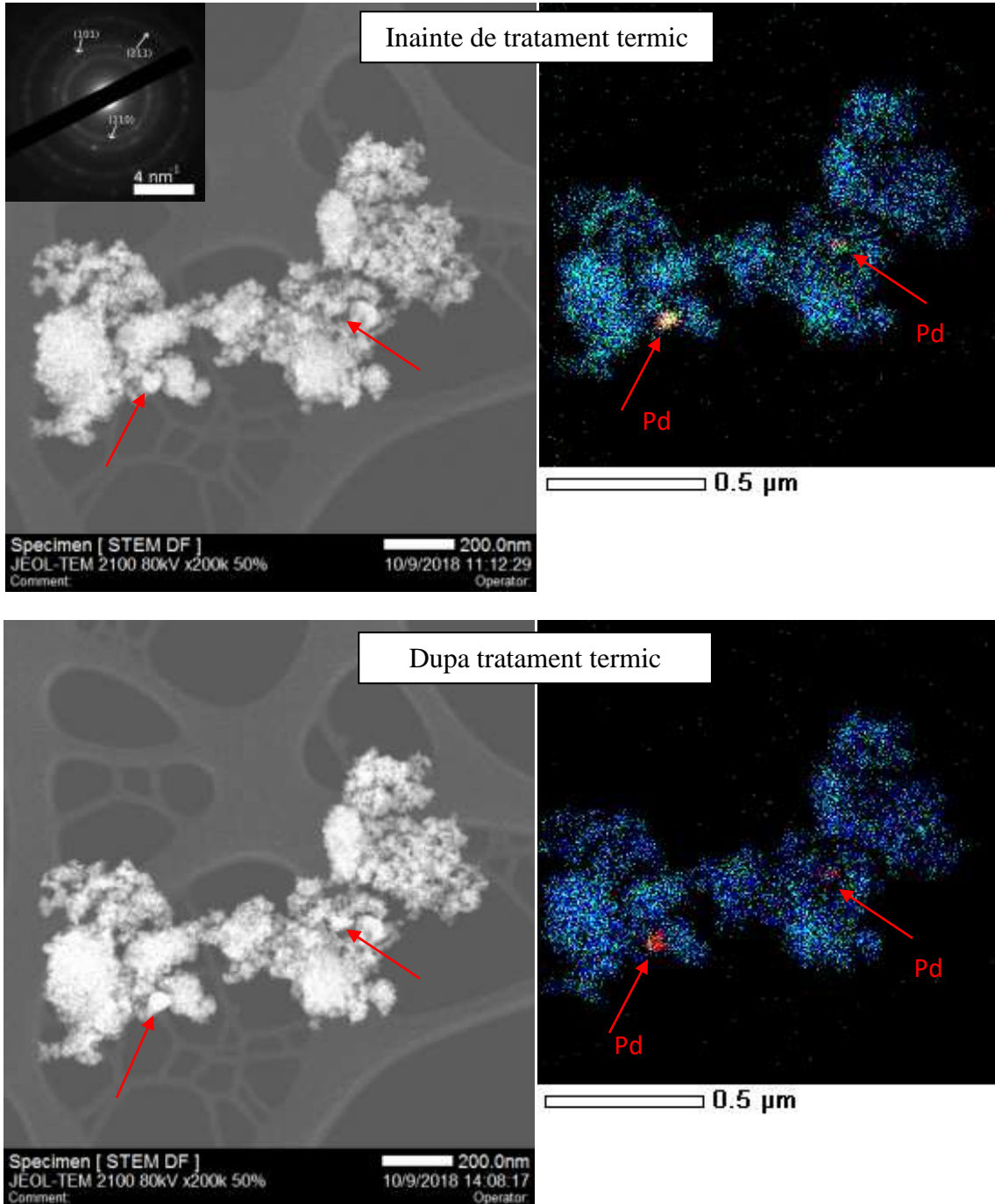


Figura 13. Imagine STEM-ADF si cartograma elementala a probei Pd₂₀InSn la temperatura camerei, inainte si dupa tratamentul termic in situ la 600 °C. Pd este ilustrat cu rosu, în timp ce semnalele de In si Sn sunt ilustrate cu verde, respectiv albastru.

respectiv RT după răcire, ilustrează evoluția morfologică în funcție de temperatura a unui cluster de nanoparticule de Pd. În timpul încălzirii, se observă o schimbare a morfologiei cluster-ului de Pd, care a fost de asemenea confirmată și de cartogramele EDS realizate după încălzire în comparație cu cea inițială. Pe imaginea înregistrată la 600 °C se constată o modificare a contrastului caracteristic cluster-ului de Pd care indică un proces de creștere cristalină cu trecerea de la o morfologie de nanoparticule aglomerate la un cristalit bine definit care prezintă fațete cristaline. De asemenea, imaginile STEM-ADF și cartogramele chimice indică o densificare locală, în special în cazul aglomerărilor bogate în Pd, marcate cu săgeți roșii în figura 13. Aceste observații sunt foarte importante, întrucât variațiile morfologice la nivelul nanoparticulelor pe baza de Pd pot avea implicații semnificative în ceea ce privește sensibilitatea senzorului de gaze, dat fiind rolul de catalizator al nanoparticulelor de Pd. Pe de altă parte trebuie menționat faptul că schimbările morfologice observate au avut loc la temperaturi mai mari decât temperatura de procesare sau cea de lucru în condiții normale a senzorului.

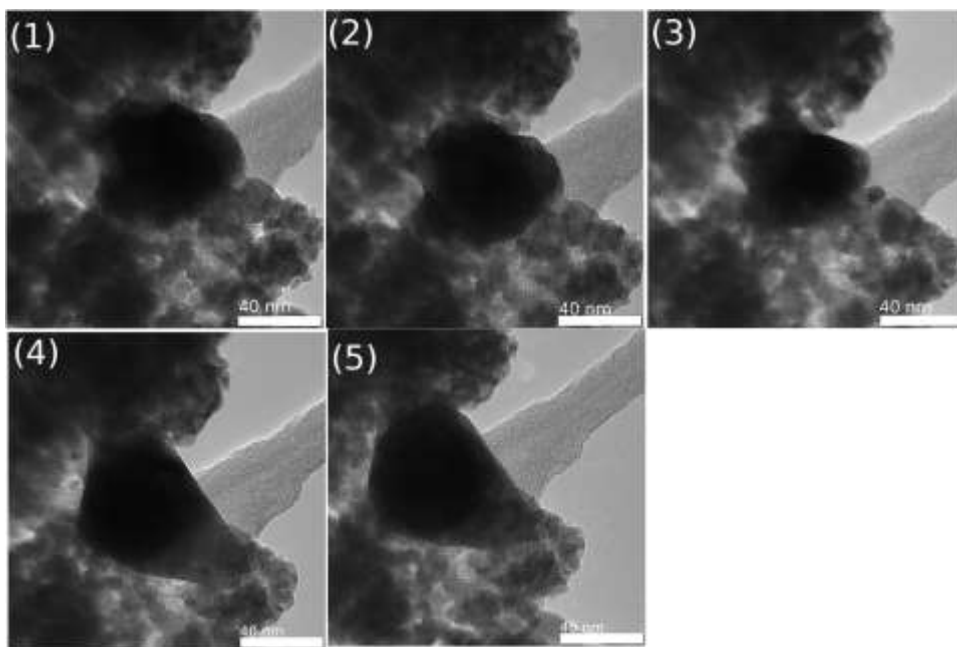


Figura 14. Serie de imagini TEM care arată evoluția morfologică a unei aglomerări de Pd în funcție de temperatura la (1) RT, (2) 200 °C, (3) 400 °C, (4) 600 °C, (5) RT după răcire.

Proba Pd₁InSn

Investigații similare întreprinse în cazul probei Pd₁InSn arată un comportament opus al aglomerărilor bogate în Pd, și anume faptul că după un tratament termic la 600°C, cluster-ul de Pd începe să se descompună (figura 15).

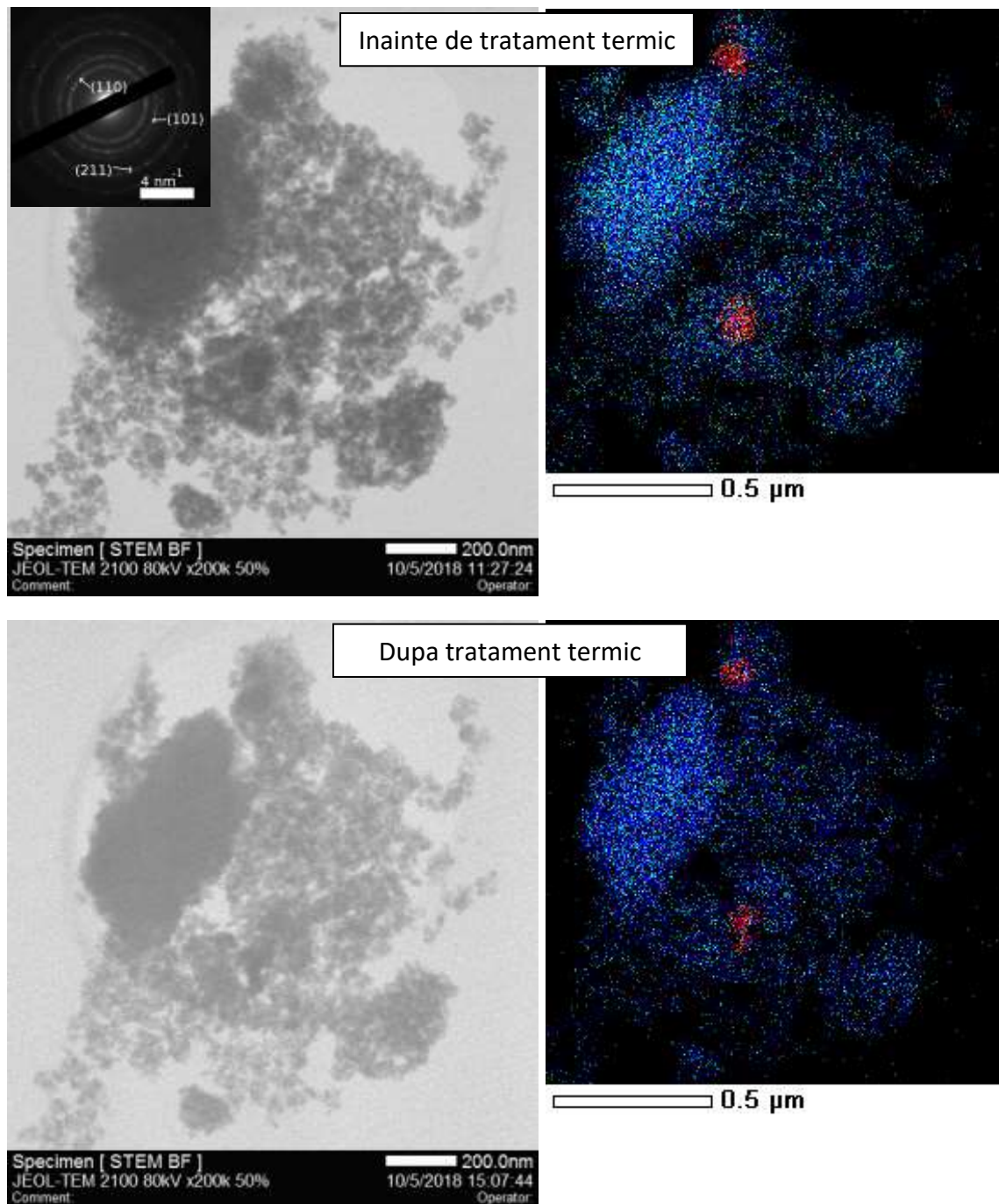


Figura 15. Imagine STEM-ADF si cartograma elementala a probei Pd₁InSn la temperatura camerei, inainte si dupa tratamentul termic in situ la 600 °C. Pd este ilustrat cu rosu, în timp ce semnalele de In si Sn sunt ilustrate cu verde, respectiv albastru.

In figura 16 este prezentata o secventa de imagini TEM ale unui cluster de SnO₂ dopat cu In, obtinute la temperaturi diferite de la RT pana la 600 °C. Cluster-ul de SnO₂ este situat in

vecinatatea unei aglomerari de Pd care se decompune. Se observa cum are loc o reorganizare a nanoparticulelor de SnO₂ odata cu cresterea temperaturii peste 400 °C, avand la baza procese de difuzie atomica urmate de „resezarea” nanoparticulelor de SnO₂ unele in raport cu altele sau chiar de crestere cristalina. Dinamica acestor procese poate avea ca rezultat ruperea unor „legaturi” existente intre nanoparticulele de SnO₂, asa cum este ilustrat in figura 16. Daca in regiunea respectiva exista si nanoparticule de Pd sau PdO ce decoreaza aglomerarea de nanoparticule SnO₂, atunci acest proces dinamic poate avea ca rezultat dispersarea aglomerarilor de Pd, asa cum evidentiaza hartile chimice elementale din figura 15.

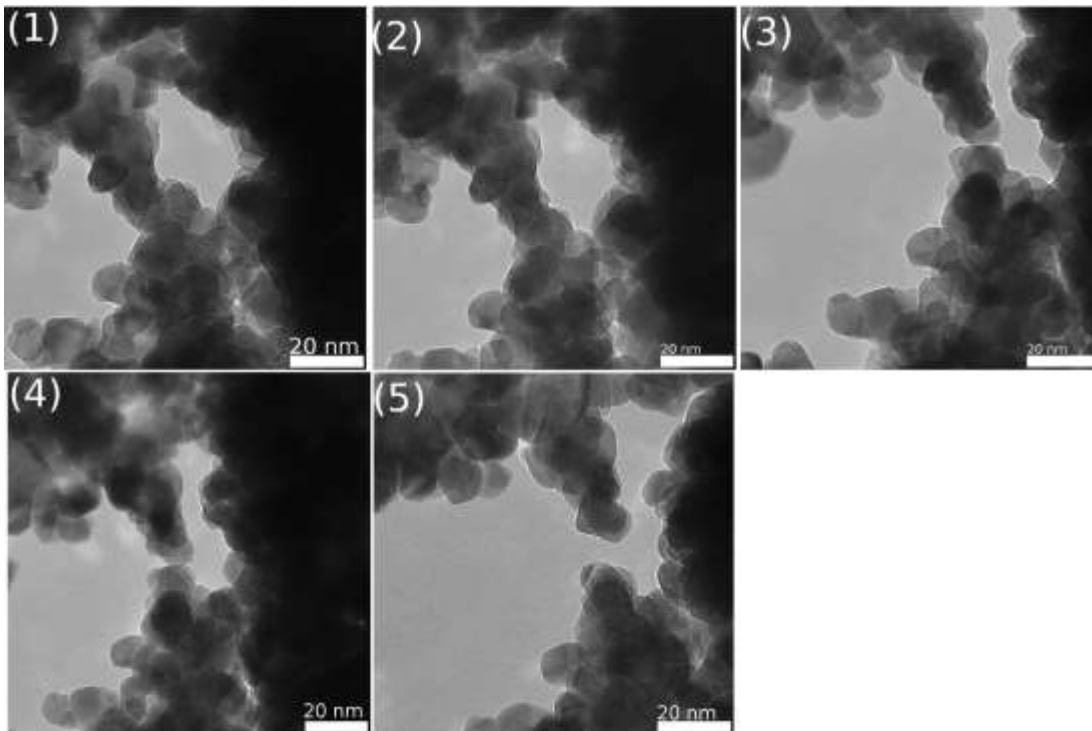


Figura 16. Serie de imagini TEM care arata evolutia morfologica a unei aglomerari de nanoparticule de SnO₂ in functie de temperatura la (1) RT, (2) 200 °C, (3) 400 °C, (4) 600 °C, (5) RT după răcire.

Proba SnO₂ 10%Fe₂O₃

Încălzirea probei in microscop a fost realizata pana la 500 °C, iar seria de imagini TEM din figura 19 a fost achizitionata la RT, 300 °C, 500 °C, respectiv la RT după răcire. In figura 17 sunt prezentate imaginea STEM-ADF a unei aglomerari de nanocristalite de SnO₂ decorate cu Fe precum si harta chimica elementala asociata, obtinuta prin STEM-EDS la temperatura camerei inainte si dupa aplicarea tratamentului termic in microscop. Difractograma SAED inserata in imaginea din figura 17 indica numai faza tetragonala SnO₂, fara sa poata fi identificata o faza cristalina asociata decorarii cu Fe, asa cum a rezultat si in urma indexarii diagramei XRD

asociate. Cu toate acestea, prezenta Fe in urma procesului de decorare este demonstrata de analiza EDS, atat in SEM, cum s-a aratat, cat si in TEM.

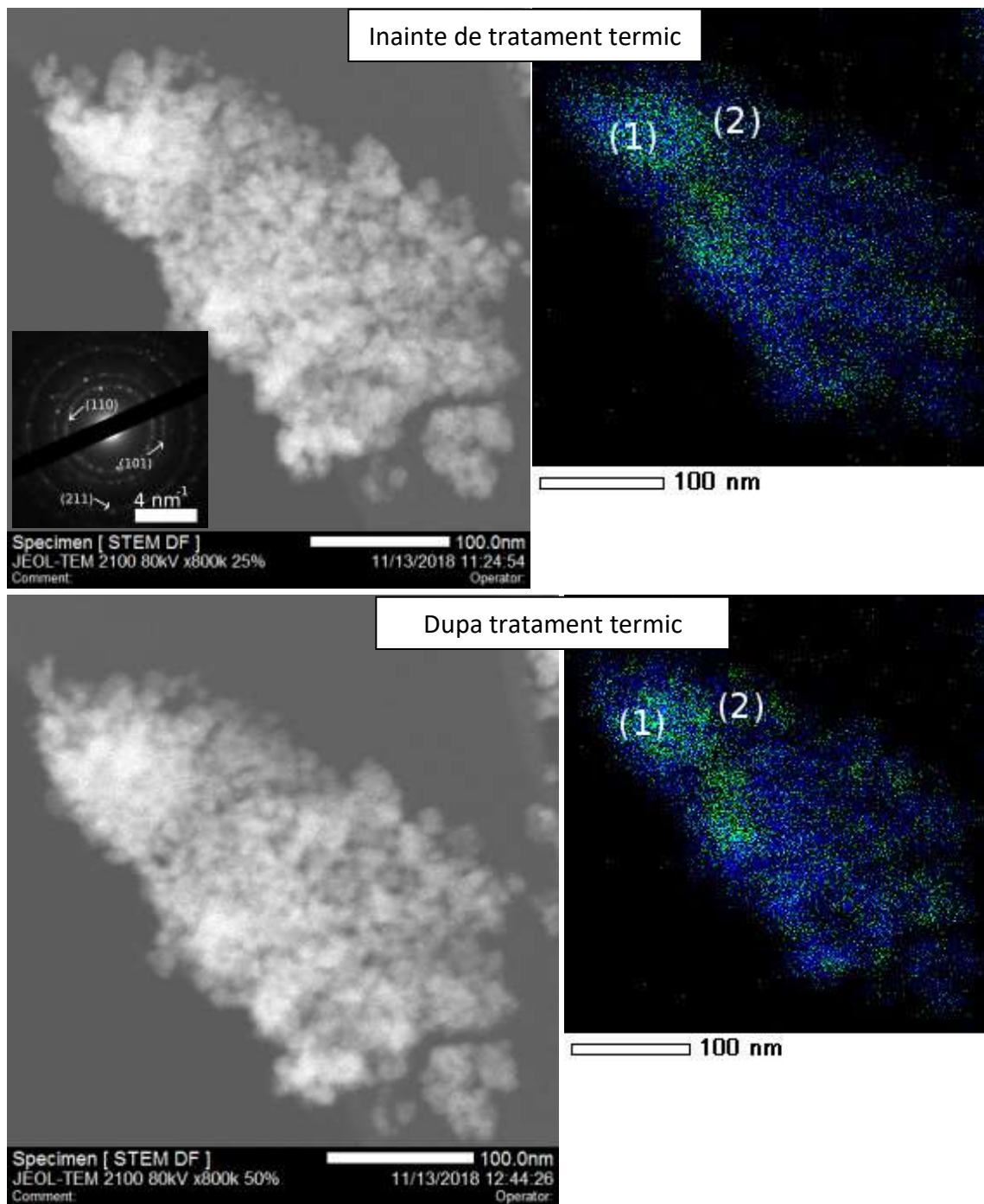


Figura 17. Imagine STEM-ADF si cartograma elementală a probei SnO₂ decorata cu Fe la temperatura camerei, inainte si dupa tratamentul termic in situ la 600 °C. Semnalele de Fe si Sn sunt reprezentate cu verde, respectiv albastru.

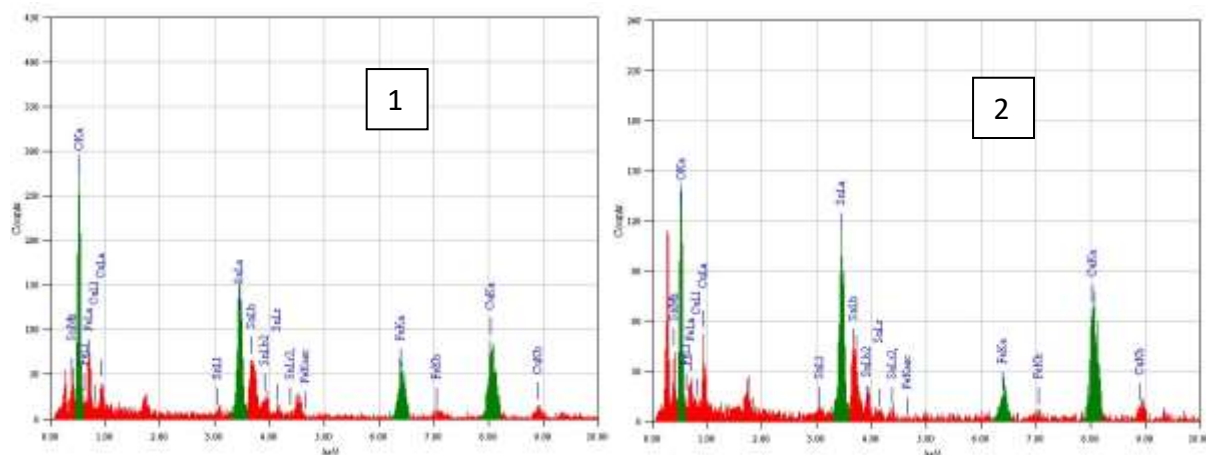


Figura 18. Spectre EDS din zonele (1) și (2) extrase din cartograma EDS după încălzire.

Spectrele EDS corespunzătoare zonelor marcate cu (1) și (2) pe harta chimică înregistrată după încălzirea în microscop sunt prezentate în figura 18. Din analiza cantitativă a celor două spectre rezultă un raport atomic Fe:Sn de 30:70 în zona marcată (1) și 17:83 în zona marcată (2) înainte de tratamentul termic in situ. Acest raport nu se modifică semnificativ după efectuarea tratamentului termic, valorile numerice ale raportului atomic Fe:Sn devenind 30:70 în zona marcată (1) și 10:90 în zona marcată (2). Cartogramele chimice EDS din figura 17, atât înainte cât și după încălzire, arată că distribuția spațială a Fe este relativ neuniformă, însă fără acumulări locale importante asociate unor cristalite mari sau unei aglomerări semnificative de cristalite. Rezultă că, spre deosebire de Pd, Fe este distribuit la o scară mai mică (poate la nivel de clusteri de atomi) și mai uniform din punct de vedere spațial, ceea ce explică lipsa semnalului de difracție în XRD și SAED. Acest mod de dispersare se păstrează și după aplicarea tratamentului termic la 500 °C. În seria de imagini TEM achiziționate la RT, 300 °C, 500 °C, respectiv la RT după răcire (figura 19) se poate observa procesul de eliminare a unor defecte structurale extinse din interiorul nanoparticulelor de SnO₂ (un defect de tip „twin” este indicat cu săgeata albă) în urma aplicării tratamentului termic.

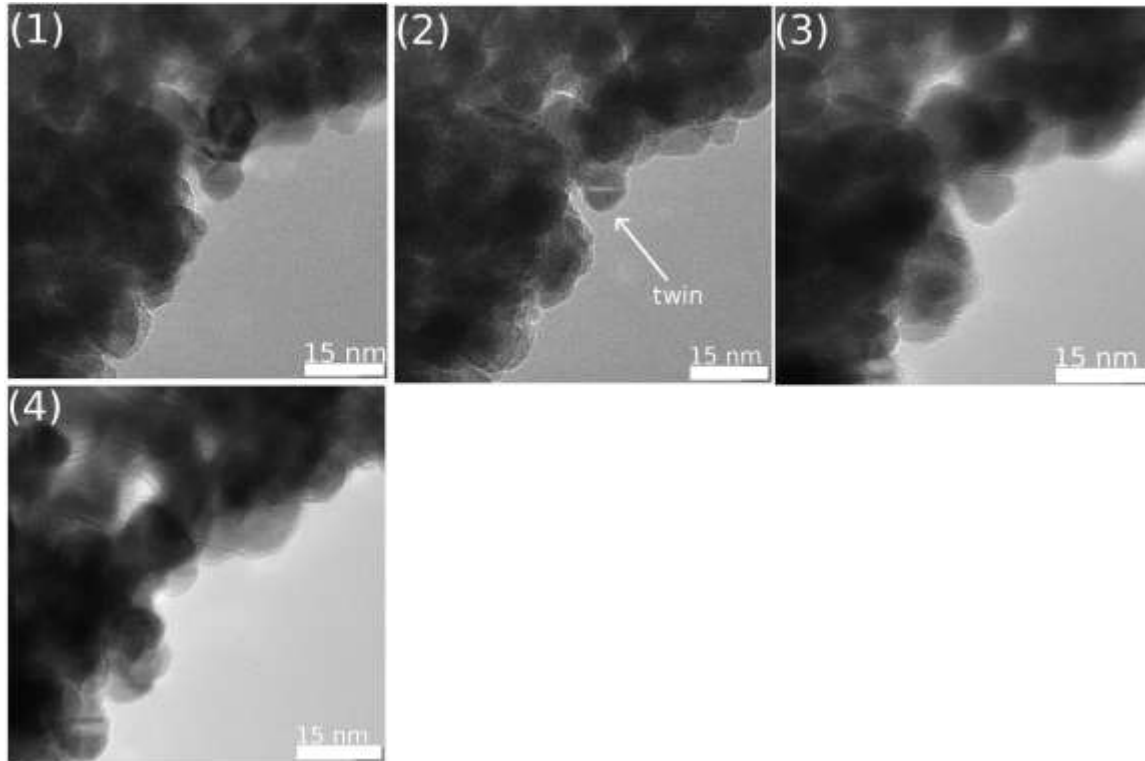


Figura 19. Serie de imagini TEM care arata evolutia morfologica in functie de temperatura a unei aglomerari de nanoparticule din proba SnO₂ decorata cu Fe la (1) RT, (2) 300 °C, (3) 500 °C, (4) RT după răcire.

5. Reconstructia 3D si modelarea la scala nanometrica prin tomografie cu electroni a sistemelor eterogene mesoporoase MOS-NP (partea1)

Cartografia EDS realizata in modul STEM pe probele decorate cu Pd a aratat o segregare a Pd in clusteri avand dimensiuni de pana la ~250 nm. Determinarea relatiei spatiale dintre cluster si matricea SnO₂ precum si morfologia intregului sistem se poate face doar folosind tehnici de imagistica 3D, iar singura tehnica ce este capabila sa distinga caracteristici morfologice la scala nanometrica este tomografia cu electroni.

Prepararea probei pentru tomografie pe o membrana de carbon, folosind metoda pulberilor, trebuie sa indeplineasca o serie de cerinte. Proba ideala pentru tomografie trebuie sa fie suficient de subtire, materialul investigat trebuie sa fie bine distribuit pe membrana de carbon (trebuie sa existe cat mai multe zone de interes, sa fie cat mai departate una de cealalta pentru a evita suprapunerea la unghiuri de inclinare mari, aproape de axa X de inclinare), trebuie sa fie ne-contaminabila (chiar si in timpul mai multor ore de achizitie), stabila din punct de vedere mecanic si trebuie sa fie inconjurata de un numar cat mai mare de markeri (de obicei nanoparticule de Au sferice cu o distributie dupa dimensiuni bine definita).

Alegerea grilei de microscopie pentru prepararea probei este un compromis între stabilitatea mecanică (grila cu ochiuri „dese”) și domeniul unghiular accesibil pentru înclinarea probei fără efecte de umbră. În cadrul experimentelor noastre am fost folosită o grilă de Ni mesh 200 (200 de ochiuri pe inch) prevăzută cu membrana de carbon de tip „holey”. Grila a fost decorată cu nanoparticule de Au, având dimensiuni de 5 nm (markeri sferici) care s-au dovedit a fi optime pentru realizarea fazei de reconstrucție. Trebuie menționat faptul că dimensiunea marker-ilor trebuie adaptată la dimensiunea detaliilor morfologice investigate și, implicit, la mărirea microscopului la care se lucrează, dimensiunea spot-ului de scanare și rezoluția imaginii. După decorare, câteva picături de suspensie lichidă pe baza de etanol conținând pulbere de Pd₃₀InSn au fost depuse pe grila prevăzută cu markeri de Au.

Înainte de introducerea în microscop, proba a fost curățată într-o plasmă RF de argon și oxigen pentru a minimiza contaminarea. Pentru achiziția seriei de imagini tomografice în intervalul unghiular de la -65 la 65 de grade, cu o rezoluție de 1 grad s-a utilizat procedura de achiziție automată folosind interfața de comandă a microscopului.

Seria de 131 de imagini a fost folosită pentru reconstrucția 3D a obiectului investigat. O suită de programe a fost folosită de-a lungul etapelor de procesare digitală a datelor: Fiji pentru procesarea individuală a imaginilor, Komposer și IMOD pentru alinierea pachetului de imagini și reconstrucția 3D, tomo3D pentru reconstrucție, Visualiser-Kay și Slicer pentru segmentarea imaginilor pe nivele de gri a tomogramei.

În ceea ce privește reconstrucția 3D din proiecțiile paralele ale obiectului 3D reprezentate de cele 131 de imagini obținute în microscop, programele de reconstrucție folosesc de obicei algoritmi denumiți Weighted Back-Projection (WBP), Simultaneous Iteration Reconstruction Technique (SIRT) și Simultaneous Algebraic Reconstruction Techniques (SART). Cel mai rapid algoritm de reconstrucție este WBP și a fost folosit pentru acest studiu. Algoritmul se bazează pe observația că fiecare imagine la un anumit unghi obținută din STEM (contrast de Z) este de fapt o transformată de tip Radon a obiectului 3D. Prin urmare, obiectul 3D poate fi reconstruit folosind transformata Radon inversă. Provocarea algoritmilor de reconstrucție constă în capacitatea de a reconstrui cu cât mai puține artefacte (raport zgomot-semnal bun) obiecte 3D pornind de la un set de imagini discrete, situate într-un domeniu unghiular limitat. În cazul cel mai simplu, o reconstrucție folosind transformata Radon inversă va induce zgomot de frecvență spațială joasă din cauza supraesantionării informației în jurul axei de înclinare. Acest lucru poate fi evitat printr-o ponderare a fiecărei imagini în spațiul Fourier și apoi realizând o reconstrucție din proiecțiile inverse ponderate. Odată ce imaginea 3D este reconstruită, poziția fiecărui punct din volumul obținut este descrisă de un voxel, cu un anumit nivel de gri, legat direct de numărul atomic Z și de grosimea materialului (contrast de masă și grosime).

Optimizarea procesului de reconstrucție 3D aplicată în cazul probei Pd₃₀InSn este ilustrată în figurile 20 și 21. În figura 20 este prezentată harta chimică elementală obținută în modul STEM-EDS pe o aglomerare de nanoparticule de SnO₂:In decorată cu Pd. Semnalul de In și Sn sunt reprezentate cu verde și albastru, iar Pd este reprezentat cu roșu. Alăturat este spectrul EDS corespunzător care atestă prezența celor 3 elemente. Pentru a determina relația morfologică

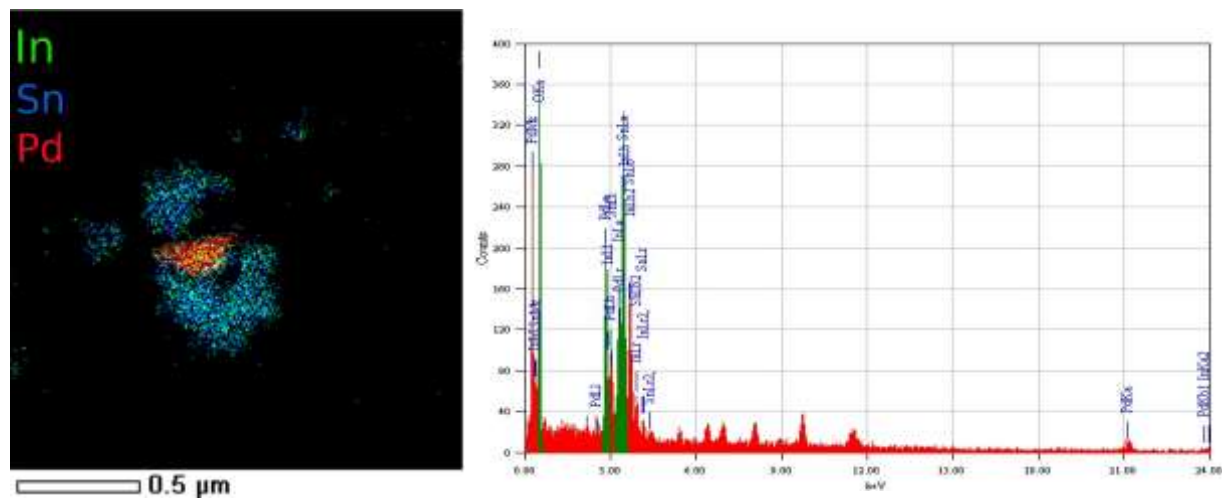


Figura 20. Cartograma si spectru EDS care arată segregarea Pd in raport cu matricea SnO₂.

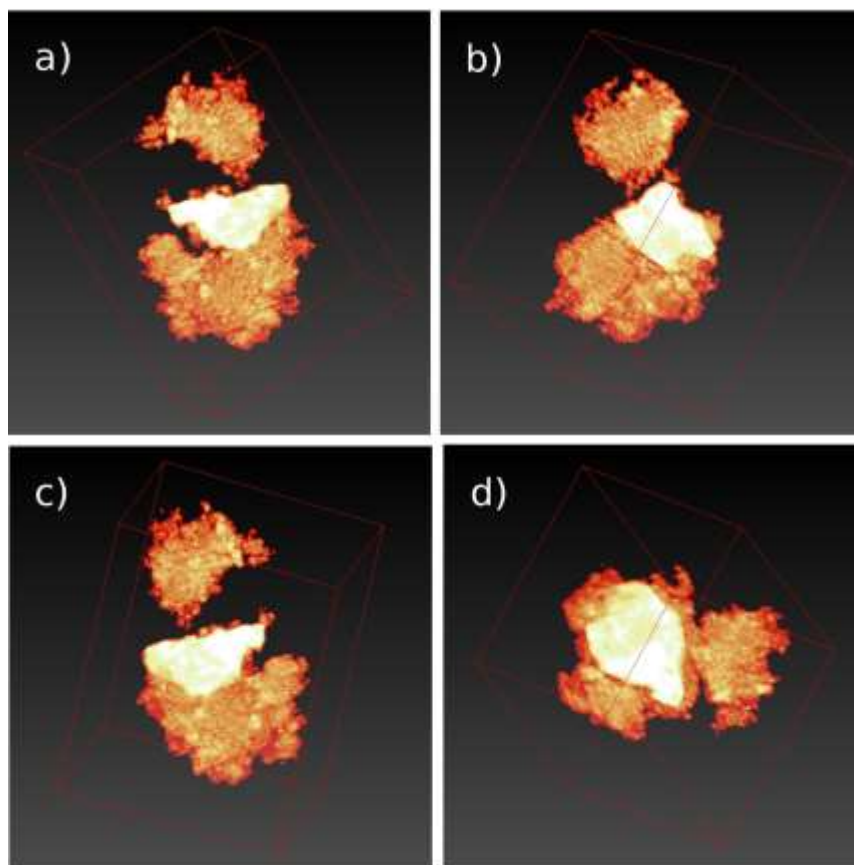


Figura 20. Serie de imagini in diverse orientari obtinute in urma procesului de segmentare a reconstrucției 3D a cluster-ului de Pd in raport cu matricea de SnO₂ dopat cu In.

dintre clusterul bogat in Pd si aglomerarea mezoporoasa de SnO₂:In, aceasta formatiune a fost analizata prin tomografie cu electroni parcurgand etapele descrise mai sus. Imaginile din figura 21 sunt proiectii in diverse orientari ale obiectului 3D reconstituit, obtinute prin procesul de segmentare cu ajutorul programului Visualizer-Kai. In reprezentarea sub forma de culori false, galbenul deschis este asociat intervalului de de intensitate a semnalului de electroni imprastiati corespunzator Pd (pe baza contrastului de masa-grosime specific STEM-ADF), iar galbenul inchis este asociat canalelor de intensitate asociate SnO₂ dopat cu In. Analiza obiectului 3D rezultat in urma procesului de reconstructie tomografica permite evidentierea clara a modului in care particulele bogate in Pd formeaza aglomerari compacte cu dimensiuni de ordinul 100-200 nm care decoreaza aglomerari mezoporoase de SnO₂. Rezultatele studiului prin reconstructie tomografica sunt deosebit de importante in ceea ce priveste intelegerea comportamentului acestui material utilizat ca senzor de gaz, in special in termeni de sensibilitate, in functie de tipul de decorare (material folosit si mod de dispersare in raport cu matricea de SnO₂). Aceste corelatii vor face subiectul etapei urmatoare de proiect.

6. Diseminare

Rezultatele obtinute pe parcursul acestei etape de proiect sunt inca in curs de procesare pentru publicare sau fac subiectul unor articole/manuscrise. Subliniez implicarea activa a tinerilor cercetatori in activitatile de achizitie si procesare a datelor precum si la activitati de diseminare prin participarea acestora la realizarea articolelor stiintifice. De asemenea, in cazul celui mai tanar membru al grupului, mentionez participarea la scoala de EELS si EFTEM (<https://www.felmi-zfe.at/teaching/III-courses/european-eels-efem-school/>) organizata de FELMI-ZFE, Graz University of Technology, Austria in perioada 6-9 Februarie 2018.

Articole publicate si manuscrise in curs de publicare

1. Networked mesoporous SnO₂ nanostructures templated by Brij (R) 35 with enhanced H₂S selective performance

A. Stanoiu, C. E. Simion, A. Sackmann, M. Baibarac, O. G. Florea, P. Osiceanu, V. S. Teodorescu, S. Somacescu,

Microporous and Mesoporous Materials **270**, 93-101 (2018)

2. Nanoclustered multi-valence Pd decorated nanocrystalline Zn doped SnO₂ co-templated by Brij 52 and TPA for ppb NO₂ detection at low temperature

S. Somacescu, C. Ghica, C. E. Simion, A. C. Kuncser, A. M. Vlaicu, M. Stefan, D. Ghica, O. G. Florea, I. F. Mercioniu and A. Stanoiu

Sensors and Actuators B Chemical (submitted)

3. Insight into the Dopant Distribution Dynamics in Mn-Doped ZnO Nanocrystals Submitted to Gentle Thermo-Chemical Treatments

I. D. Vlaicu, D. Ghica, M. Stefan, A. V. Maraloiu, A. C. Joita, C. Ghica
Scientific Reports (submitted)

Participare la scoli si conferinte nationale si internationale:

Cosmin Marian ISTRATE

6-9 Februarie 2018 - Participare la FELMI/European EELS & EFTEM School organizata de FELMI-ZFE, Graz University of Technology, Austria.

Aurel Mihai VLAICU

26-30 Noiembrie 2018 - Participare la scoala internationala "Materials Characterization by the Combined Analysis" MAUD 2018 organizata de Universitatea din Trento, Italia

Cosmin Marian ISTRATE

01.10.2018 - Doctorand la Facultatii de Fizica, Universitatea din Bucuresti, cu tematica "Informatie structurala si spectroscopica locala in materiale nanostructurate", coordonator Dr. Valentin Serban Teodorescu

Pagina web a proiectului:

<http://infim.ro/project/caracterizarea-la-scala-nanometrica-a-materialelor-functionale-avansate-de-la-2d-la-3d/>

Obiectivele si activitatile prevazute pentru aceasta etapa au fost indeplinite integral.

Director proiect,
Dr. Corneliu GHICA

Referinte

- [1] S. Stoll, A. Schweiger, "EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR", *J. Magn. Reson.* 178, 42-55 (2006)
- [2] S. Livraghi, N. Barbero, S. Agnoli, C. Barolo, G. Granozzi, F. Sauvage, E. Giamello, "A multi-technique comparison of the electronic properties of pristine and nitrogen-doped polycrystalline SnO₂", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 22617-22627 (2016)
- [3] M. Stefan, S. V. Nistor, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek, "Temperature dependence of the EPR spectra of Mn²⁺ impurity ions in PbWO₄ single crystals", *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 719-728 (2005)

- [4] S. A. Altshuler, B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance*, New York, London: Acad. Press (1964)
- [5] M. Stefan, S. V. Nistor, D. Ghica, “Correlation of Lattice Disorder with Crystallite Size and the Growth Kinetics of Mn²⁺ Doped ZnO Nanocrystals Probed by EPR”, *Cryst. Growth Des.* 13, 1350-1359 (2013)
- [6] D. Ghica, M. Stefan, C. Ghica, G. E. Stan, “Evaluation of the Paramagnetic Impurities Segregation at Grain Boundaries in Nanostructured ZnO Films”, *ACS Appl. Mater. & Interfaces* 6, 14231–14238 (2014)
- [7] Y. Mizokawa, S. Nakamura, “ESR and Electric Conductance Studies of the Fine-Powdered SnO₂”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 14, 779 (1975)