

RAPORTARE STIINTIFICA

RST - Raport stiintific si tehnic in extenso – maxim 30 pagini etapa intermediara:

Rezumatul etapei:

S-a progresat destul de mult in realizarea pompei uscate, un nou concept pentru obtinerea vidului preliminar. S-a testat exhaustiv posibilitatea obtinerii vidului ultra-inalt folosindu-se lampi UV pentru desorbtiia moleculara de pe peretii incintei. S-a proiectat, realizat si testat pasajul totaliv pentru vid inalt. S-a conceput si difuzat un pachet software pentru analiza spectrelor XPS, impreuna cu manualul de utilizare. S-a progresat in realizarea de matrici de memorii non-volatile pe baza de oxizi de zirconiu si hafniu c nanocristale de Ge sau Si. S-au pus bazele principiului selectiei nanoparticulelor separat, in functie de dimensiuni si sarcina lor. S-au depus nanoparticule pe diverse suprafete, s-au detectat nanoparticule cu incarcari diferite si au fost testate proprietatilor lor catalitice. S-au caracterizat nanodot-urile cuantice pe GaAs. S-a definitivat instalatia de force spinning si s-au obtinut o sumedenie de rezultate. S-au realizat substraturi cu structuri fatetate, apoi nanofire magnetice pe aceste substraturi, care au fost caracterizate din punct de vedere magnetic. S-au us bazele principiului modularii optice a feromagnetismului in nanofire Stoner. S-au realizat depuneri de Pt pe monocristale de Si taiate oblig, au fost caracterizate morfologic compozitional si structural, s-a testat imprastierea de raze X la incidenta razanta pe acestea. S-au sintetizat straturi ferroelectrice pe substraturi cu proprietati diferite si s-a explicat polarizarea obtinuta in functie de bariera de potential de la interfata. S-a realizat un dispozitiv de testare a proprietatilor de conductie din plan ale structurilor grafenice si s-au realizat structuri grafenice pe Pt(001) si pe substraturi ferroelectrice. S-a pus in evidenta histerezisul rezistentei pe aceste din urma straturi. S-au realizat noi interfete de tip grafena transferata pe GaAs si Si, caracterizate exhaustiv prin metode de stiinta suprafetelor si s-a testat eficacitatea detectorilor de IR obtinuti. S-au realizat metasuprafete pe substraturi semiconductoare si s-au testat caracteristicile acestora in vederea utilizarii ca memristori sau senzori IR. S-au automatizat instalatiile de crestere a cristalelor de tip Bridgman si s-au optimizat procesele de crestere a fluorurilor, precum si cresterea de semiconductori organici prin metoda Bridgman-Stockbarger.

Descrierea științifică și tehnică

Proiect 1. Noi tehnologii de producție a ultravidului și de analiză *in situ* a sistemelor de dimensionalitate redusă

Act 2.1 - Realizare repere mecanice pompă uscată. **Act 2.2** - Asamblare și testare pompă uscată.

Pompa de vid cu frecare uscata se compune din trei mari parti: carcasa, rotorul si motorul de antrenare, Fig. 2.1.1.

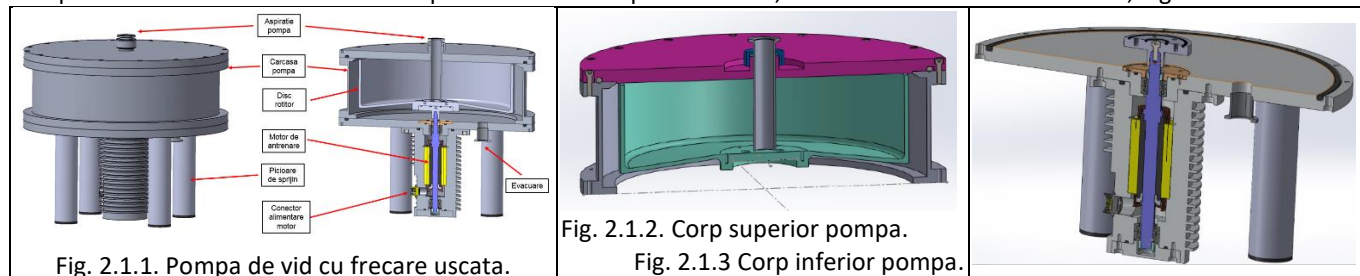


Fig. 2.1.4. Corp carcasa motor.



Fig. 2.1.5. Flansa cuplaj motor .



S-a stabilit ca la realizarea pompei cu frecare uscata sa participe ambii parteneri, in acest sens ICSI revenindu-i sarcina de aexecuta partea inferioara a pompei, fig. 2.1.2, iar IFTM sa execute partea superioara, fig. 2.1.3. Motorul de antrenare, asincron trifazat, este alimentat de la un convertor static de tensiune si frecventa. Corpul inferior al pompei se compune din: carcasa motorului, ansamblu motor si flansa de legatura cu corpul superior. In fig. 2.1.4 – 6 se prezinta partile componente principale, ale pompei cu frecare uscata, iar in fig. 2.1.7 se prezinta ansamblul realizat al corpului inferior al pompei. Partea de adaptare a piesei mobile si partile superioare ale prototipului (Fig. 2.1.8), precum si piesa mobila au fost realizate la INCDFM (Fig. 9). Dupa realizarea componentelor mecanice, partea inferioara a pompei uscate a fost asamblata, fig. 2.1.9 si s-

au realizat primele teste de casa, urmand ca apoi sa fie trimisa la conducatorul de proiect pentru cuplarea partii superioare si teste de anduranta.

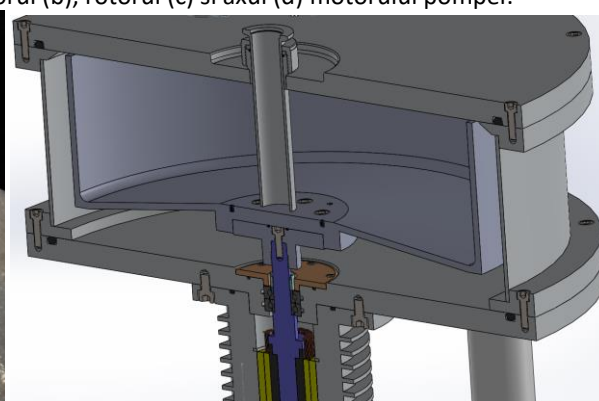
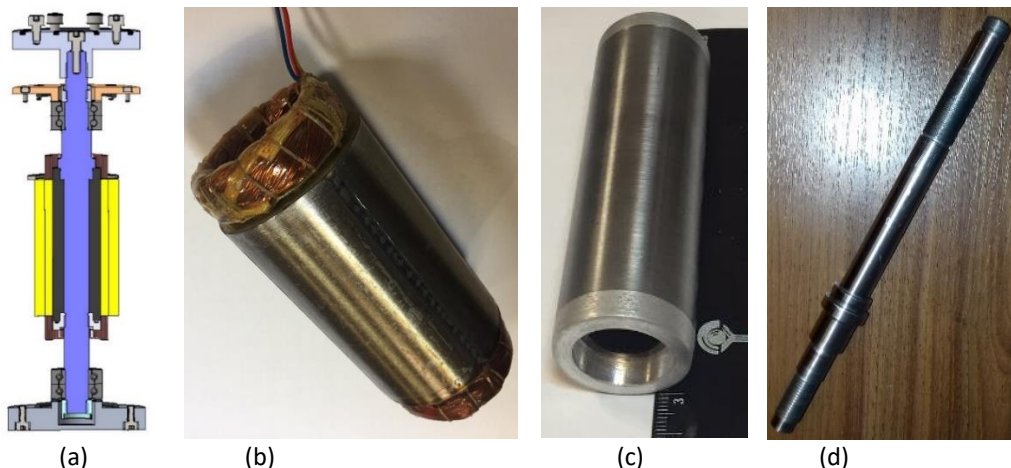


Fig. 2.1.7. Testare corp inferior pompa.

Fig. 2.1.8. Adaptare motor – piesa mobila si o vedere a pieselor superioare.

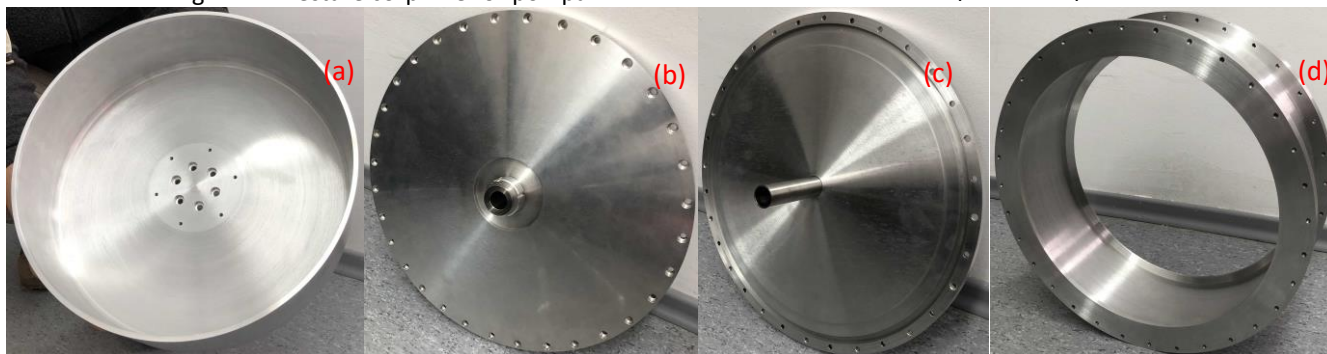


Fig. 2.1.9. (a) piesa mobila; (b, c) capacul superior; (d) corpul principal al pompei.

Act 2.3 - Testare și documentare degazare folosind desorbția indusă de lămpile UV. **Act 2.4** - Brevetarea sistemului de desorbție folosind lămpi UV.



Fig. 2.3.1. (a) Lampa UV (dreapta) montata pe incinta UHV. (b) vedere din incinta in timpul functionarii lampii UV. (c) Una din evolutiile in timp ale presiunii inregistrata dupa pornirea lampii UV.

O lampă UV produsă de RBD Instruments (descărcare în mercur) a fost montată pe o incintă UHV (Fig. 2.3.1). S-a monitorizat evoluția presiunii în timp, Fig. 2.3.1(c) prezentând un astfel de exemplu. Rezultatul net este ca în cca. 24 de ore de funcționare, se castiga un ordin de mărime în vidul măsurat, de la cca. 1×10^{-7} mbar la cca. 1×10^{-8} mbar. În 5 zile se obține o presiune de ordinul $2-3 \times 10^{-9}$ mbar, adică un ultravid corect.

Act 2.5 - Montarea, testarea și validarea bateriei de pompare (pompă criogenică + turbomoleculară). **Act 2.6** - Brevetarea bateriei de pompare. **Act 2.7** - Diseminare noi concepte de pompare și degazare incinte UHV. Montajul care a fost prezentat în Raportul anterior a fost pus în funcțiune. După ventilarea instalației și lansarea pompajului turbomolecular, pompa criogenică este pornită la un nivel al vidului de cca. $1-2 \times 10^{-8}$ mbar și după cca. 24 de ore de funcționare se câștigă aproape 2 ordine de mărime în vid, adică până la nivelul inferior 10^{-10} mbar. După funcționare de cca. o săptămână, pompa criogenică este lăsată să se regenereze, adică este oprită timp de 24-48 ore. Presiunea în incintă crește până la un maxim de ordinul 2×10^{-7} mbar, apoi scade spre valori medii în zona 10^{-9} mbar. În continuare, la fiecare pornire a pompei criogenice, vidul limită se îmbunătățește, existând șanse să ajungă în domeniul 10-11 mbar. Acest lucru se întâmplă fără a se efectua procedura de bakeout. Aceste rezultate au fost popularizate în rândul colaboratorilor noștri de la Elettra, Trieste și de la Soleil, Saclay.

Act 2.8 - Testare continuă privind duranța pompei uscate (min. 5000 ore). Omologare. Aceasta activitate este încă în curs.

Act 2.9 - Definire concept pasaj de rotație cu fluide magnetice, alegere materiale. **Act 2.10** - Proiectare pasaj de rotație. **Act 2.11** - Realizare pasaj de rotație. **Act 2.12** - Testare pasaj de rotație la scurgeri. **Act 2.13** - Testare pasaj de rotație la duranță. Apariția etansarilor rotitoare cu fluide magnetice a devenit posibilă odată cu descoperirea ferrofluidelor sau a nanofluidelor magnetice. Etansarile rotitoare cu nanofluide magnetice, cu o construcție relativ simplă, dar cu performanțe deosebite, au început să fie utilizate pe scară din ce în ce mai largă la construcția echipamentelor complexe, pentru a asigura etansarea la vid, sau la presiune, în cazul aplicațiilor care impun transmiterea unei mișcări de rotație printr-o interfață de separație dintre o incintă vidată sau presurizată și mediul ambiant. În timp ce permite efectuarea mișcării de rotație un asemenea pasaj de rotație păstrează etansarea, fără scurgeri, datorită formării unei bariere fizice în forma de inel de nanofluid, acesta fiind ținut în loc de un magnet permanent.

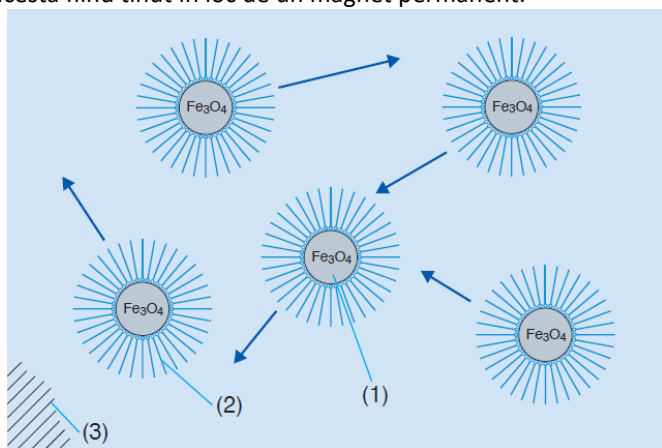


Fig. 2.9.1 Constituții fluidului magnetic

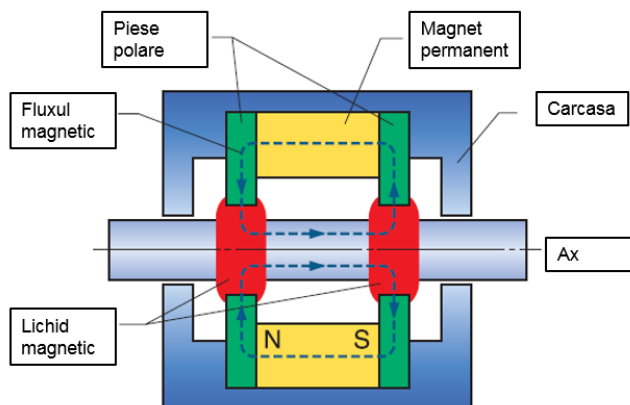


Fig. 2.9.2 Schema unui pasaj de rotație cu fluid magnetic

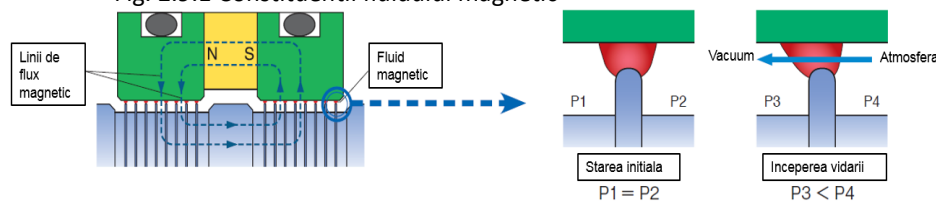


Fig. 2.9.3 Creșterea capacității de etansare prin introducerea de etaje suplimentare.

Principiul constructiv al pasajului de rotație cu fluide magnetice. Fluidul magnetic, componenta principală într-un pasaj de rotație sau etansare cu lichide magnetice, este un lichid care este atras de magneti, adică un lichid magnetizat și este compus din trei constituenți, fig. 2.9.1: (i) Particulele magnetice [1], (ii) Surfactanți (stabilizatori) [2], (iii) Lichidul de bază [3]. Performanțele etansarilor cu fluide magnetice depind foarte mult de proprietățile lichidului magnetic, în care de foarte mare importanță este surfactantul. Fără acesta micile particule de magnetită (Fe_3O_4) de dimensiuni micrometrice ($0.01 \mu m$) ar avea tendința să se separe și să se depună la baza lichidului. Surfactantul înconjoară microparticulele de magnetită, făcând ca acestea să se opună una alteia în cadrul fluidului de bază, prevenind aglomerarea acestora și favorizând astfel distribuția uniformă a acestora. O schemă principală a unui pasaj de rotație arată ca în fig. 2.9.2. Câmpul magnetic generat de magnetul permanent cu magnetizare axială face ca fluidul magnetic să se mențină în regiunea dintre piesele polare și ax, asigurând o barieră în calea trecerii gazelor, vaporilor, prafului, etc. Una dintre principalele utilizări ale pasajului de rotație este etansarea pe vid în cazul dispozitivelor care transmit o mișcare de rotație, din exterior, adică de la presiunea atmosferică, către interior, unde au diferite nivele de vid, de la vidul preliminar, până la vidul înalt și ultravalt. Un pasaj de rotație tipic are dezavantajul unei presiuni relativ mici în utilizare, iar pentru creșterea nivelului presiunii la care se poate folosi etansarea se practică realizarea unor dinți, dinți care se pot executa fie în ax, fie în piesele polare, așa cum se detaliază în fig. 2.9.3. Câmpul magnetic intens captează și reține fluidul magnetic chiar și în cazul exercitării unui soc sau în cazul aplicării unor vibrații. Capacitatea de a rezista la presiune (capacitatea de etansare), depinde direct proporțional de numărul de dinți (număr de etaje de etansare).

La proiectarea circuitului magnetic pentru un pasaj de rotatie cu fluide magnetice, un numar de factori trebuiesc luati in considerare precum marimea anvelopei, presiunea diferentiala pe etansare si compatibilitatea chimica a fluidului feromagnetic cu diversele medii de lucru. Pentru a avea o cat mai mare eficienta volumetrica trebuie utilizati magneti din pamanturi rare pe baza de cobalt sau neodim, cu (BH)max. Capacitatea de etansare, pentru un singur etaj, este data de formula [1]:

$$\Delta p = \mu_0 \int_0^{H_{max}} M dH - \int_0^{H_{min}} M dH = \mu_0 M_s (H_{max} - H_{min}) = M_s (B_{max} - B_{min}) \quad (1),$$

unde M_s reprezinta magnetizatia de saturatie a fluidului magnetic.

Intre numarul de etaje si presiunea diferentiala la care rezista etansarea exista o relatie de proportionalitate [1]:

$$\Delta p_{max_total} = n \Delta p_{max_etaj} \quad (2)$$

Rezistenta la presiune diferentiala depinde foarte mult de produsul BH in intrefier, adica in zona in care se afla ferofluidul [2].

$$BH = H_g^2 \frac{V_g}{V_m} \quad (3)$$

Unde H_g este campul magnetic in intrefier, V_g este intrefierului, V_m este volumul magnetului.

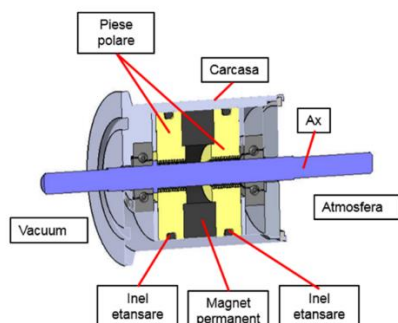


Fig. 2.9.6. Pasaj de rotatie - elemente componente.

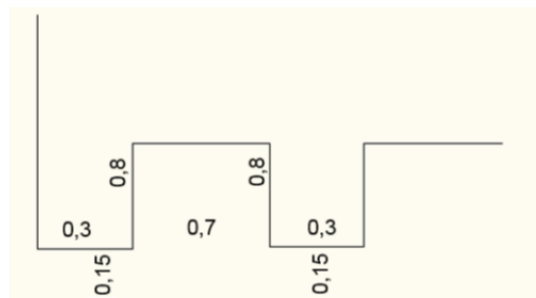


Fig. 2.9.7. Dimensiunile (mm) unui etaj de etansare.

Exista o puternica dependenta intre -intrefier- spatiul dintre ax si piesele polare [2]. Pentru maximizarea performantelor pasajului de rotatie, volumul intrefierului raportat la volumul magnetului trebuie sa fie cat mai mic. Pentru a creste capacitatea de etansare, trebuiesc introduse cat mai multe etaje de etansare, numarul acestor etaje fiind limitat din considerente de gabarit. In Ref. [2] se prezinta o nomograma care ne permite sa alegem un numar optim de etaje de etansare. Pentru realizarea pasajului de rotatie s-a ales niste magneti de tipul NdFeB, categoria N45, cu magnetizare axiala, care au urmatoarele caracteristici: $B_r = 1320$ mT, $H_c = 875$ kA/m, $(BH) = 342$ kJ/m³. Dimensiunile magnetului permanent sunt: Diametru exterior: 20 mm; Diametru interior: 15 mm; Grosime: 5 mm. Fluidul magnetic are urmatoarele caracteristici: Tip MFR – DP1; Prezentare: negru vascos; Lichid purtator: ulei hidrocarbonic; Magnetizatia de saturatie: 300 G; Vascozitatea la 27 °C: 80 mPa s; Densitatea la 20 °C: 1.04 g/ml; Temperatura de lucru: -20 °C la 130 °C. Considerand valorile caracteristice M_s 300 G si diferenta $B_{max} - B_{min} = 1$ T, pentru ferofluidul luat in considerare, cu ajutorul formulei 1, se calculeaza capacitatea de etansare pentru un etaj:

$$\Delta p [N/m^2] = 10^3 / 4\pi \Delta B [T] M [G] = 2.77 \cdot 10^4 N/m^2 = 0,277 \text{ bar.}$$

Deci pentru un pasaj de rotatie pe vid, unde avem $\Delta p = 1$ bar, sunt necesare minimum 4 etaje de etansare.

In fig. 2.9.6 se prezinta o sectiune longitudinala. Pentru obtinerea unei capacitati de etansare ridicate, in piesele polare s-au practicat un numar de 14 dinti (etaje), cu dimensiunile din fig. 2.9.7. Pasajul de rotatie se prezinta intr-o configuratie KF25, cu carcasa din otel inoxidabil austenitic 304, fig. 2.9.8, iar piesele polare si axul din inox martensitic 416.



Fig. 2.9.8. Pasajul de rotatie KF25



Fig. 2.9.9. Standul de testare a pasajului de rotatie

Act 2.12 Dupa asamblare pasajul de rotatie a fost montat pe o incinta de vid, prin intermediul unui robinet de separare, in scopul efectuării testelor de functionare, fig. 2.9.9. Incinta de vid respectiva este utilizata pentru un quadrupol spectrometru, si a fost adaptata pentru testarea pasajului de rotatie, separarea fiind realizata prin intermediul unei porti de vid de DN160. Pentru realizarea vidului in incinta s-a folosit un tren de vid format dintr-o pompa cu frecare uscata IDP-15 Agilent si o pompa turbomoleculara Agilent TV 551 Navigator. Presiunea in incinta a fost masurata prin intermediul unei joje magnetron inversat – IMG 100 Agilent, dupa 24 de ore de la pornire obtinandu-se valoarea de 4.7 E-6 torr. Pentru determinarea ratei de scapari a pasajului de rotatie s-a folosit un detector de scurgeri cu He (Varian 979), cuplat pe refularea pompei turbomoleculare, valoarea ratei de scurgeri fiind de 0.2E-9 mbar l/sec. La realizarea testelor de anduranta pasajul de rotatie a fost montat in configuratia din figura, si lasat sa functioneze timp de 5 zile, monitorizandu-se nivelul de vacuum cu o joja magnetron inversat tip IMG 100 si rata de scapari, masurata cu un detector de scurgeri Varian 979. Pentru testarea in regim dinamic pasajul de rotatie a fost antrenat la viteza de rotatie de 1000 rpm, prin intermediul unui cuplaj elastic cu ajutorul unei bormasini cu acumulatori.

Rezultatele care arata comportarea pasajului de rotatie sunt sintetizate in tabelul 1. Nu s-au observat variatii ale nivelului de vacuum sau modificarea ratei de scapari.

Tabelul 1. Determinarea ratelor de scapari.

Ziua	Tip test		Nivel vid (torr)	Rata de scurgeri (mbar l / sec)
	Static	Dinamic 1000 rpm		
1	X		4.7E-6	0.2E-9
		X	4.7E-6	0.3E-9
2	X		3.6E-6	0.3E-9
		X	3.7E-6	0.3E-9
3	X		3.1E-6	0.5E-9
		X	3.2E-6	0.6E-9
4	X		2.7E-6	0.5E-9
		X	2.8E-6	0.6E-9
5	X		2.2E-6	0.4E-9
		X	2.3E-6	0.5E-9

Bibliografie: [1] T. Borbat et al., Magnetic nanofluids and magnetic composite fluids in rotating seal systems, Published in Engineering Conferences Online, 2010. [2] K. Raj et al., Recent Advances in Magnetic Liquid Sealing, 26th Annual Design Engineering Show and Conference May 7-10, Chicago, Illinois.

Act 2.14 - Concepție software analiză XPS. Analiza spectrelor XPS se realizează printr-o procedură impropriu denumită “deconvoluție”, deoarece se presupune că este format din convoluția între spectrul “teoretic” sau “fizic” și funcția de acceptanță instrumentală. Din punct de vedere matematic, pentru două funcții $f, g : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, convoluția lor este definită ca:

$$f \otimes g(y) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x)g(y-x)dx \quad (1)$$

Transformata Fourier a convoluției a două funcții este produsul transformatelor Fourier ale funcțiilor:

$$F(f \otimes g)(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f \otimes g(x)e^{ikx} dx = F(f)(k) \cdot F(g)(k) \quad (2)$$

Dacă se dorește cu adevărat să se “deconvoluteze” un spectru experimental $E(x)$ de o funcție “instrumentală” cunoscută $I(x)$ pentru a se găsi spectrul “fizic” $P(x)$, presupunând că $E = I \otimes P$, trebuie efectuate transformate Fourier directe și inverse:

$$P(x) = F^{-1}(F(P))(x) = F^{-1}\left(\frac{F(E)}{F(I)}\right)(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E(y)e^{iky} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} I(y)e^{iky} dy} e^{-ikx} dk \quad (3)$$

Acest lucru este practic imposibil, deoarece datele “experimentale” nu sunt definite pe un interval infinit. În consecință, se vor folosi funcții convoluției-model pentru a se simula separat liniile experimentale, apoi spectrul experimental este “descompus” în aceste linii individuale. Funcțiile de lărgire care sunt întâlnite în XPS sunt următoarele:

a) lărgirea “naturală” a liniilor de raze X. Aceasta se manifestă în lărgirea liniilor de emisie folosite pentru excitare în instalațiile XPS de laborator (asociate cu lărgimea nivelului profund din materialul care constituie anoda tubului de raze X) și în fotoemisie, prin lărgirea naturală a nivelului analizat din probă. Pentru linii K și L, aceste lărgimi sunt tabelate în Ref. [1]. Profilul acestor linii este de tip Lorentz, după cum se obține din teoria perturbațiilor dependente de timp [2]:

$$L_{\Gamma}(x) = \frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + x^2)} \quad (4)$$

Lărgimea la semiînălțime (FWHM) este $W_L = 2\Gamma$. Linia (4) este normalizată în sensul că integrala ei de la $-\infty$ to $+\infty$ este 1.

b) Lărgimi instrumentale, cum ar fi: lărgimi legate de monocromatizarea razelor X incidente, lărgimi legate de rezoluția energetică limitată a analizorului de electroni, agitație termică, dezordine etc. Deși demonstrația experimentală este delicată în multe cazuri, aceste lărgimi sunt de obicei simulate cu funcții Gauss:

$$G_{\sigma}(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5)$$

Profilul (5) este și el normalizat la integrala unitate și lărgimea FWHM este $W_G = 2\sigma\sqrt{\ln 4} \approx 2.355\sigma$.

Convoluția a două lorentziene este o lorentziană a cărei lărgime totală este suma lărgimilor individuale, iar convoluția dintre două gaussiene cu lărgimi w_1 și w_2 este tot o gaussiană a cărei lărgime totală este $\sqrt{w_1^2 + w_2^2}$. Aceasta înseamnă că, indiferent câte funcții sunt convolute ca să formeze spectrul experimental, acesta poate fi descris ca fiind convoluția dintre o lorentziană “globală” și o gaussiană “globală”. Convoluția a două funcții Lorentz și Gauss se numește funcția Voigt [3]:

$$G_{\sigma} \otimes L_{\Gamma}(y) = \frac{\Gamma}{2\pi^{\frac{3}{2}}\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{\left(\frac{\Gamma}{\sigma\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{y}{\sigma\sqrt{2}} - t\right)^2} = \frac{2 W_L \ln 2}{\pi^{\frac{3}{2}} W_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{\left(\frac{\Gamma}{\sigma\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{y}{\sigma\sqrt{2}} - t\right)^2}$$

(6)

Pre-factorul este aprox. $W_L/(2W_G)^2$ iar integrala se notează cu $F(\gamma, \gamma')$, cu $\gamma = \frac{\Gamma}{(\sigma\sqrt{2})} = \frac{\sqrt{\ln 2} W_L}{W_G} \approx 0.833 W_L/W_G$ și $\gamma' = \frac{y}{(\sigma\sqrt{2})} = 2\sqrt{\ln 2} y/W_G \approx 1.665 y/W_G$. Schimbând notațiile, profilul Voigt depinzând de lărgimile FWHM W_L și W_G este:

$$V(W_L, W_G, x) \approx \frac{W_L}{4W_G^2} F\left(0.833 \frac{W_L}{W_G}, 1.665 \frac{x}{W_G}\right) \quad (7)$$

Integrala F este calculată numeric în Ref. [3] și aproximată analitic pentru ai multe valori ale parametrului γ . Rezultă o aproximație a profilului Voigt, valabilă pentru un anumit domeniu al γ ($0.1 < \gamma < 10$). S-au adus îmbunătățiri formulilor din [3] pentru extinderea validității aproximației, implementate în funcția **VoigtLine**(FWHM_Lor, FWHM_Gauss, x).

Pe baza Ref. [3] s-a dedus o formulă pentru integrala (primitiva) profilului Voigt, pentru a se simula fondul inelastic (Shirley) asociat liniilor XPS. Aceasta a fost implementată în funcția Igor **VoigtJump**(FWHM_Lor, FWHM_Gauss, x). Apoi s-a definit funcția **VoigtBackground**(W_Lor, W_Gauss, Energy, Ampli, background, x):

$$V_B(W_L, W_G, E, A, b, x) = A \left\{ V(W_L, W_G, x - E) + b \int_{-\infty}^{x-E} V(W_L, W_G, y) dy \right\} \quad (8)$$

Folosirea pentru fiecare linie fondul ei asociat este o inovație propusă de grupul nostru, care permite deducerea unei informații utile: dacă linia respectivă provine de la atomi situați pe suprafața probei, pentru că aceste linii vor avea un fond inelastic nul [4]. Funcțiile implementate permit analiza spectrelor experimentale formate din dubleți fixându-li-se raportul de intensități (branching ratio), folosindu-se **DoubletVoigt1**(W_Lor, W_Gauss, SOS, BR, Energy, Ampli, background, x):

$$D_1(W_L, W_G, \Delta E_{SOS}, R_b, E, A, b, x) = \frac{R_b}{R_b + 1} V_B(W_L, W_G, E, A, b, x) + \frac{1}{R_b + 1} V_B(W_L, W_G, E + \Delta E_{SOS}, A, b, x) \quad (9)$$

sau **DoubletVoigt2**(W_Lor1, W_Lor2, W_Gauss, SOS, BR, Energy, Ampli, background, x):

$$D_2(W_L^{(1)}, W_L^{(2)}, W_G, \Delta E_{SOS}, R_b, E, A, b, x) = \frac{R_b}{R_b + 1} V_B(W_L^{(1)}, W_G, E, A, b, x) + \frac{1}{R_b + 1} V_B(W_L^{(2)}, W_G, E + \Delta E_{SOS}, A, b, x) \quad (10)$$

unde SOS = "spin-orbit splitting" este decalajul energetic dintre cele două linii, iar BR = "branching ratio" este raportul dintre intensități. A doua formulă presupune lărgimi Lorentz diferite pentru cele două linii, ceea ce se întâmplă atunci când nivelul cu energie de legătură superioară are un canal adițional de dezexcitare [5]. Pachetul software care a fost sistematizat în cadrul acestei Etape oferă mai multe exemple de funcții, incluzând combinații de singleți, dubleți, singleți și dubleți, cu lărgimi similare sau diferite, cu posibilități de variere a cuplajului spin-orbită pentru stări cu energii de legătură diferite. De exemplu, pentru spectrele Sm 3d s-a demonstrat că despicierea spin-orbită depinde de starea de ionizare [6]. De asemenea, luarea în considerare a tuturor sateliților (parent + shake-up + shake-down, pentru stările Ce^{3+} și Ce^{4+}) în spectrul Ce 3d al CeO_2 a avut un succes considerabil [7]. O altă posibilitate este fitarea mai multor niveluri cu mai multe componente, păstrând diferențele în energie constante de la un nivel la altul, vezi Ref. [8]. S-au conceput programe (macro) de fitare pentru vizualizarea rapidă și fixarea diferiților parametri de fitare la diferite momente ale fitării (Fig. 2.14.1).

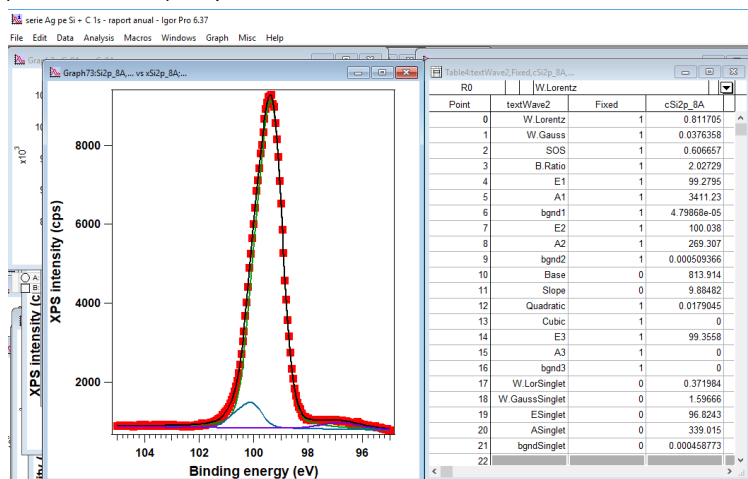


Fig. 2.14.1. Aspectul rulării programului de fitare pentru "deconvoluția" spectrului Si 2p pentru o probă formată prin depunerea unui strat de 8 Å de Ag pe Si(111) cu o funcție cu 3 componente de tip dublet cu lărgimi, despiciări spin-orbită și branching ratios similare, plus un singlet pentru linia Ag 4s care apare în aceeași regiune, dar are lărgimi diferite [9].

Bibliografie: [1] M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 329–338. [2] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, Harlow, 1983. [3] C. M. Teodorescu, J. M. Esteva, R. C. Karnatak, and A. El Afif, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 345 (1994) 141–147. [4] D. Mardare, D. Luca, C. M. Teodorescu, and D. Macovei, Surf. Sci. 601 (2007) 4515–4520. [5] D. Luca, C. M. Teodorescu, R. Apetrei, D. Macovei, and D. Mardare, Thin Solid Films 515 (2007) 8605–8610. [6] R. M. Costescu, N. G. Gheorghe, M. A. Husanu, G. A. Lungu, D. Macovei, I. Pintilie, D. G. Popescu, and C. M. Teodorescu, J. Mater. Sci. 47 (2012) 7225–7234. [7] N. Răduțoiu and C.M. Teodorescu, Dig. J. Nanomater. Biostr. 8 (2013) 1535–1549. [8] I. C. Bucur, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, C. A. Tache, G. A. Lungu, R. M. Costescu, C. F. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, and C.M. Teodorescu, Thin Solid Films 669 (2019) 440–449. [9] A. E. Bocîrnea, R. M. Costescu, N. G. Apostol, and C.M. Teodorescu, Appl. Surf. Sci. 473 (2019) 433–441.

Proiect 2. Nanoparticule și suprafețe nanostructurate: sinteză și aplicații

Act 2.15 - Fabricarea de matrici de MNV cu (ZrO₂ sau HfO₂) și cu NCs de GeSi de diverse compoziții. **Act 2.16** - Caracterizarea complexă (structură, morfologie, C-V, retenție, I-V) a structurilor test MNV– feedback la fabricare.

Matricile de MNV au fost realizate în 2 pași tehnologici: fabricarea straturilor de interes pe substrat de Si, ținând seama de rezultatele obținute în etapa anterioară, și realizarea matricii de condensatori cu celule individuale conectate în paralel. În primul pas tehnologic realizat în INCDFM plachetele de Si au fost curățate în camera albă folosind o rețetă standard, apoi oxidul nativ existent pe placheta de Si a fost îndepărtat în soluție diluată de HF – vezi detalii în RST Etapa I/2018). Substratul de Si curățat a fost introdus în echipamentul de pulverizare cu magnetron (MS) Gamma 1000C, și așezat pe suportul de probe rotitor (15 rot/min). Depunerea structurii cu trei straturi HfO₂ control/ strat intermediar GeSi - HfO₂/ HfO₂ tunel/ substrat de Si s-a realizat într-o singură etapă de depunere, în atmosferă de Ar la o presiune de lucru de 4 mTorr (vid inițial 10⁻⁷ Torr, echipamentul MS fiind de vid înalt de 10⁻⁸ Torr). Straturile de HfO₂ tunel și de control au fost depuse în regim RF (55 W), iar stratul intermediar s-a obținut prin codepunerea Ge, Si și HfO₂ din 3 ținte diferite, de Ge, Si și HfO₂, aplicând pe ținte puteri de 16 W DC, 32 W DC și respectiv 55 W RF, astfel încât rapoartele volumice între componente în strat sunt Ge:Si=50:50 și (GeSi):HfO₂=65:35. Grosimile straturilor depuse sunt de 6 nm – strat tunel, 12 nm – strat intermediar, 30 nm – oxid de poarta. Structura cu trei straturi depusă pe placheta de Si se tratează în echipamentul RTA Annelys în Ar pentru nanostructurarea GeSi în NC poziționate la distanța controlată față de substratul de Si. Testele preliminare de caracteristici de memorie pe structuri discrete indică o fereastră de memorie de ~ 4 V, simetrică, cu sensul de parcurgere a buclei de histerzis în sens invers acelor de ceasornic (Fig. 2.15.1). Caracteristici C-V la două frecvențe sunt prezentate în Fig. 2.15.2. În cel de-al doilea pas tehnologic, structura cu trei straturi a fost folosită pentru realizarea de către IMT-București a matricii de condensatori, în care celulele individuale sunt conectate în paralel, unul dintre electrozi fiind situat pe fața probei, iar cel de-al doilea pe spatele plachetei. Pentru aceasta a fost pus la punct și realizat procesul tehnologic descris mai jos, folosind mastile proiectate în etapa anterioară. S-au realizat 2 tipuri de matrici capacitive, cu celule conectate între ele în paralel, având dimensiunile de 100x100 μm², respectiv 300x300 μm². Realizarea structurilor presupune trecerea prin câțiva pași majori de procesare, pentru fiecare dintre acestea fiind necesară utilizarea unei masti fotolitografice.

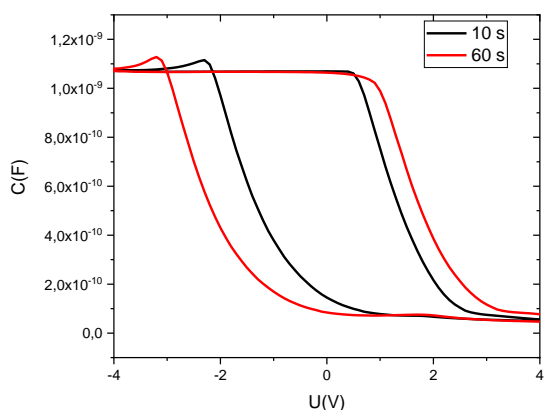


Fig. 2.15.1. Caracteristici C-V măsurate la 1 MHz, cu timpi de așteptare de 10 și 60 s la capete

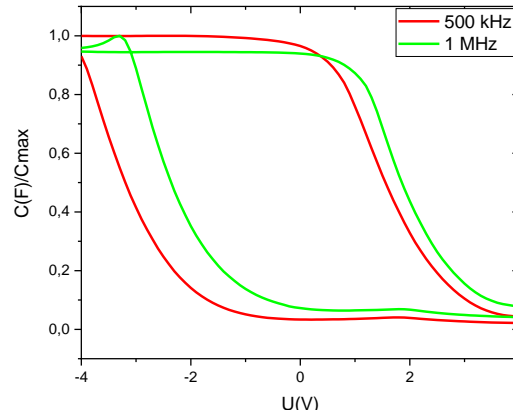


Fig. 2.15.2. Caracteristici C-V normate la maxim, măsurate la frecvențele de 500 kHz și 1 MHz

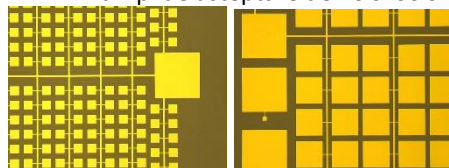


Fig. 2.15.3: Configurarea metalizării – celule cu 100x100 μm² (stanga) și 300x300 μm² (dreapta).

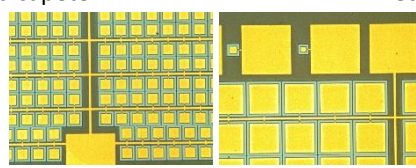


Fig. 2.15.4: Structuri obținute după corodarea stratului de SiO₂ din canalele de izolare ale celulelor.

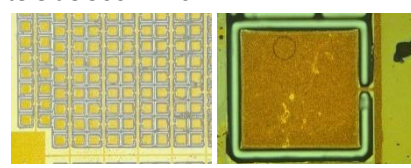


Fig. 2.15.5: Structurile finale, celule de 100x100 μm² (stanga) și un detaliu cu o celula de 300x300 μm² (dreapta).

Primul pas constă în configurarea celulelor structurilor de memorie și a liniilor de alimentare a acestora. În cazul de față a fost utilizat un proces de tip lift-off, bazat pe utilizarea a două filme diferite de fotorezist pentru a obține ruperea stratului de metal la suprafață; cele două straturi, unul dedicat procesului de lift-off (LOR 10B), cel de-al doilea fiind un fotorezist obișnuit (AZ 5214), produc în final un profil de tip “undercut” de circa 1 μm. Metalul, Ti/Au cu grosimi de 50 nm, respectiv 450 nm, a fost depus într-o instalație de evaporare cu fascicul de electroni (Physical Vapour Deposition). Configurarea celulelor de memorie în matrice a fost făcută prin îndepărtarea fotorezistului împreună cu metalul de deasupra în dezvoltantul fotorezistului. Figura 2.15.3 prezintă imagini optice realizate după configurarea metalizării pentru cele 2 matrici, cu celule cu dimensiunile de 100x100 μm², respectiv 300x300 μm². Pentru protejarea structurilor în decursul următoarelor procese este necesară depunerea unui strat de SiO₂, singurele zone care urmează să fie neacoperite fiind padurile pentru măsurători și canalele care urmează să izoleze celulele. Depunerea a fost realizată utilizând o instalație de tip MS în regim RF, stratul de SiO₂ având o grosime de 100 nm. Apoi a fost realizată corodarea canalelor de izolare prin corodare uscată într-o instalație de tip RIE (Reactive Ion Etching) prin mască de fotorezist. Fig. 2.15.4 prezintă rezultatul obținut după finalizarea acestui proces în cele 2 matrici de memorie, cu celule cu dimensiunile de 100x100 μm², respectiv 300x300 μm². În urma inspecției structurilor după finalizarea procesului se observă că doar stratul de SiO₂ a fost corodat, structura de HfO₂ / GeSiHfO₂ / HfO₂ fiind încă prezentă,

pentru îndepărtarea acestor straturi fiind necesară utilizarea unui alt tip de corodare uscată. Îndepărtarea stratului de SiO₂ de pe padurile de contact a fost realizată prin corodare umedă într-o soluție de tip buffer, prin masca de fotorezist. Corodarea stratului activ al structurilor a fost realizată tot prin masca de fotorezist, corodarea fiind realizată tot în instalația de tip RIE, însă procesul a fost gen tip Ion Milling – stratul a fost îndepărtat prin bombardament cu ioni de Ar, nefiind nici o reacție chimică în acest caz. În final, canalele de izolare a celulelor structurii au fost realizate prin corodare uscată de tip DRIE (Deep Reactive Ion Etching), utilizând o plasmă pe baza de SF₆; adâncimea canalului a fost în acest caz de circa 20 μm. În final, pentru a nu deteriora structura, fotorezistul a fost îndepărtat utilizând o plasmă de O₂ de tip Barrel (izotropă). În figura 2.15.5 sunt prezentate structurile finale obținute. Realizarea matricilor de memorie cu celule individuale cu dimensiuni de 100x100 μm², respectiv 300x300 μm², conectate între ele în paralel, s-a realizat prin punerea la punct a procesului tehnologic și realizarea următorilor pași tehnologici: i) configurarea celulelor structurilor de memorie și a liniilor de alimentare utilizând un proces de tip lift-off bazat pe utilizarea a două filme diferite de fotorezist; ii) depunerea contactului de Ti/Au într-o instalație PVD și configurarea acestuia prin îndepărtarea fotorezistului împreună cu metalul de deasupra; iii) depunerea prin PVD a unui strat de izolare de SiO₂; iv) corodarea RIE a canalelor de izolare prin masca de fotorezist; v) îndepărtarea stratului de SiO₂ prin corodare umedă, prin masca de fotorezist; vi) corodarea stratului activ al structurilor prin RIE, în proces de tip Ion Milling; vii) realizarea canalelor de izolare a celulelor prin corodare uscată DRIE; viii) îndepărtarea fotorezistului în plasmă de O₂.

Act 2.17 - Realizare sursă de nanoparticule. **Act 2.18** - Testare sursă de nanoparticule. Caracterizare nanoparticule prin spectrometrie de masă. **Act 2.19** - Caracterizare morfologică și compozițională a nanoparticulelor metalice produse (Mn, Fe, Au, Ag, Pt). **Act 2.20** - Diseminare sursă de nanoparticule.

Sursa de nanoparticule prezentată în Raportul anterior era cuplată la un spectrometru de masă de tip filtru Wien (câmpuri electrice și magnetice perpendiculare) care operează o selecție a nanoparticulelor după viteza lor. La o tensiune de accelerare constantă, selecția are loc după raportul m/q (masa împărțită la sarcina nanoparticulelor). Același lucru se întâmplă și atunci când se folosesc alte dispozitive de selecție de tip timp de zbor sau spectrometru de masă cuadrupolar. De exemplu, în Fig. 2.17.1 s-a reprezentat distribuția nanoparticulelor de Mn obținute cu această sursă.

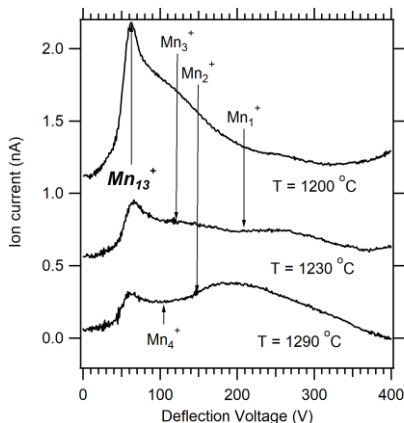


Fig. 2.17.1. Spectre de masă ale nanoparticulelor de Mn.

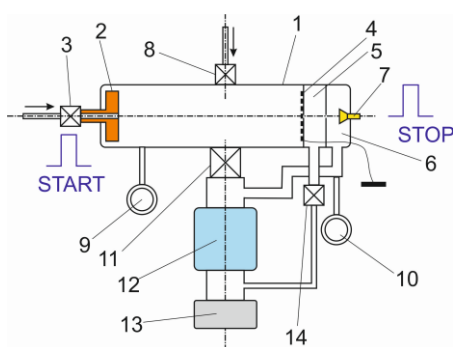


Fig. 2.17.2. Dispozitiv de analiză a nanoparticulelor / aerosolilor prin timp de zbor, care poate opera în vid și în atmosferă de gaz rarefiat.

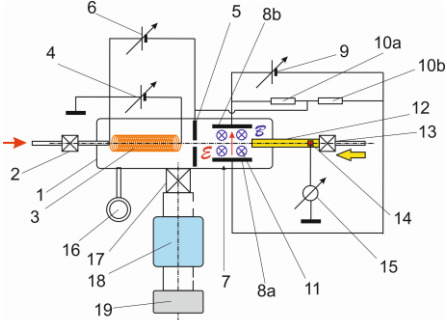


Fig. 2.17.3. Dispozitiv de analiză a nanoparticulelor prin selecție în câmpuri electrice și magnetice, perpendiculare, combinate cu frânare în gaz rarefiat.

În această etapă, s-au pus la punct două modalități de selecție a nanoparticulelor, separat, în funcție de dimensiuni și de sarcina lor. S-au elaborat teoriile de funcționare și s-au depus cereri de brevet de invenție pentru aceste dispozitive.

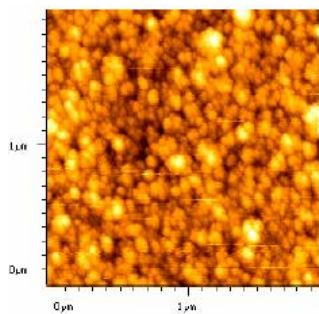


Fig. 2.17.4. Nanoclusteri de Ni depuși pe Si(001).

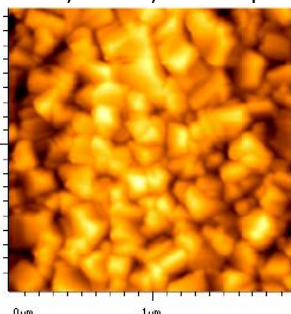


Fig. 2.17.5. Nanoclusteri de Fe pe Si(001) (acoperire 5 %).

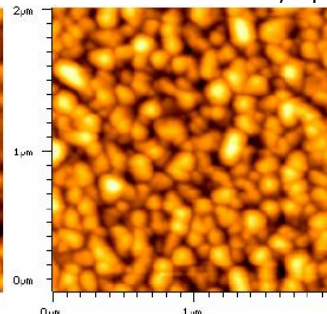


Fig. 2.17.6. Nanoclusteri de Fe pe Si(001) (acoperire 20 %).

Primul dispozitiv (Fig. 2.17.2) este de tip "timp de zbor", adică produce pulsuri de aerosoli sau nanoparticule încărcate și analizează timpul necesar străbaterii unei lungimi constante, în condiții de vid sau în atmosferă controlată, la presiuni maxime de ordinul 1–10 Pa. Timpul de zbor în vid este dependent numai de sarcina specifică. Diferența dintre cei doi timpi de zbor (în gaz rarefiat și în vid) se datorează frânării în atmosfera controlată, care este proporțională cu aria transversală a nanoparticulelor. Prin analiza care a fost dezvoltată în cadrul acestui brevet se arată cum prin tratamentul corelat al timpului de zbor în vid și al timpului de zbor în atmosferă controlată se poate deduce separat dimensiunea aerosolului sau nanoparticulei, după care se poate deduce ușor și starea de încărcare electrică. Corpul dispozitivului (1) este confecționat dintr-un material izolant. Electroda unde se aplică pulsul de tensiune de accelerare (2) este confecționată din cupru și are

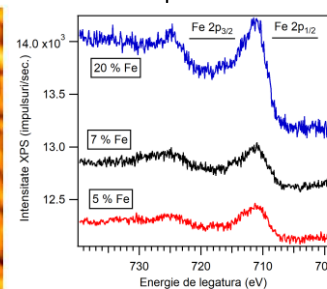


Fig. 2.17.7. Spectroscopie XPS

practicată o gaură axială, prin care se injectează nanoparticulele din atmosfera înconjurătoare, folosindu-se robinetul micrometric (3). La sosirea nanoparticulelor se află montată o grilă (4) conectată la masă, astfel încât câmpul electric din zona de zbor este determinat de electroda repulsivă (2) și această grilă. Urmează o incintă (5) separată printr-un orificiu central cu diametru de 1 – 2 mm de incinta principală, unde în timpul operării în atmosferă rarefiată se realizează un pompaj suplimentar. În incinta următoare (6), separată de cea anterioară tot printr-un orificiu central cu diametru de 1–2 mm, se află montat detectorul de tip channeltron (7), această incintă fiind și ea pompată independent. Prin robinetul micrometric (8) se introduce gazul de lucru, iar presiunea din incinta principală se citește cu manometrul (9). Presiunea din incinta detectorului channeltron se citește cu manometrul (10). Vana serrar (11) poate separa incinta principală de bateria de pompaj formată dintr-o pompă turbomoleculară (12) și o pompă de vid preliminar (13). Robinetul (14) asigură eventuala pompare independentă a incintei intermediare (5). Incinta (6) este pompată permanent cu pompa turbomoleculară. Al doilea dispozitiv (Fig. 2.17.3) operează prin frânarea într-o atmosferă de gaz rarefiat după accelerare în vid și selecționare într-un filtru de viteze cu câmpuri electrice și magnetice perpendiculare. Spectrometrul de masă și sarcină propus funcționează în regim continuu și poate fi folosit pentru depunere de nanoparticule de dimensiuni controlate. Frânarea în gaz rarefiat nu implică în niciun fel sarcina electrică a nanoparticulelor, însă implică aria lor transversală, deci efectul poate fi cuantificat în funcție de aria transversală specifică (S/m). Din cunoașterea (q/m) și (S/m), precum și a compoziției chimice a nanoparticulelor, se pot deduce separat dimensiunile, masele și sarcinile acestor nanoparticule. Corpul dispozitivului (1) este confecționat dintr-un material izolant. Prin robinetul micrometric (2) sunt injectate nanoparticulele în sistem și sunt ionizate prin trecerea în interiorul filamentului (3) alimentat de sursa (4). Accelerarea nanoparticulelor ionizate se produce folosindu-se electroda perforată (5) alimentată de sursa de tensiune de accelerare (6). În regiunea de deflexie (7) se află montate plăcile de deflexie electrică (8a, 8b) alimentate de sursa de tensiune (9), iar prin rezistențele (10a, 10b) se asigură potențialul constant pe direcția axei sistemului. La extremitatea acestei zone, în direcția perpendiculară pe planul figurii, se află montați magneții permanenți (11), care produc un câmp magnetic perpendicular atât pe direcția de propagare a nanoparticulelor, cât și pe direcția câmpului electric. La ieșire din zona de selecție nanoparticulele intră într-un tub confecționat tot din material izolator (12), unde se introduce gazul de frânare prin robinetul micrometric (13). La extremitatea acestui tub se află și electroda de detecție a nanoparticulelor (14), iar curentul este citit de electrometrul (15). Manometrul (16) citește presiunea, (17) este o vană de tip "serrar" sau "fluture" al cărei rol este nu numai să izoleze uneori complet incinta, dar și să reducă viteza de pompare pentru a putea varia presiunea gazului de frânare. Dispozitivul este pompat de o pompă turbomoleculară (18) și de o pompă de vid preliminar (19). Fig. 2.17.4–6 prezintă imagini AFM obținute pe nanoclusteri magnetici depuși pe Si(001). Fig. 2.17.7 prezintă exemple de spectre XPS obținute pe nanoparticule de Fe depuse pe Si(001).

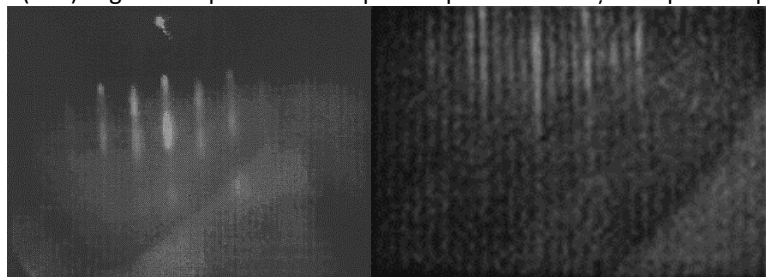


Fig. 2.21.1 Imagini de difracție de electroni rapizi (RHEED) pentru o suprafață curată de GaAs(001) (stânga) și InAs(001) (dreapta).

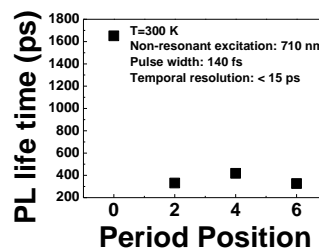


Fig. 2.21.2. Timpi de viață PL rezolvată în timp pentru probe formate din dot-uri AllnGaAs auto-asamblate.

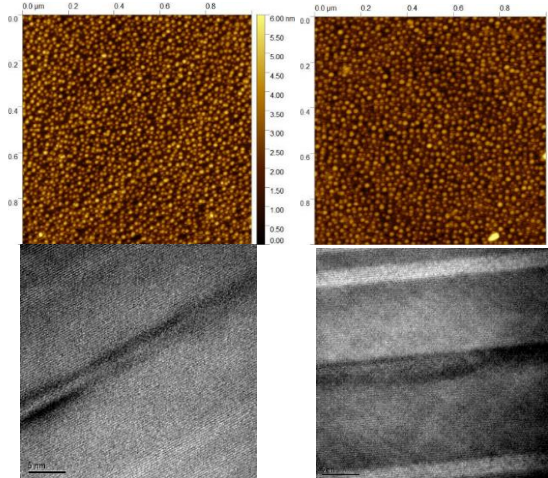


Fig. 2.21.3. Imagini AFM și imagini TEM în câmp întunecat g_{002} înregistrate pentru dot-uri cuantice neacoperite (linia din stânga) și acoperite (linia din dreapta).

Act 2.21 - Sinteză și caracterizare *in situ* de substraturi GaAs atomic curate. **Act 2.22** - Creștere și caracterizare *in situ* de dot-uri cuantice InGaAs/GaAs. **Act 2.23** - Caracterizare dot-uri cuantice prin STM și STS. **Act 2.24** - Caracterizări electrice și galvanomagnetice ale dot-urilor cuantice. **Act 2.25** - Disseminare rezultate dot-uri cuantice.

Straturile atomic curate au fost sintetizate prin tratamente termice controlate cu difracție de electroni rapizi RHEED (Fig. 2.21.1). Ulterior, s-au sintetizat probe formate din dot-uri cuantice autoasamblate conținând $In_{0.55}Ga_{0.45}As$, formate prin depuneri succesive prin MBE a 7 perioade, fiecare constând din depunerea alternată a 0.103 nm InAs și 0.133 nm $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ unde sub-monstratul $In_{0.55}Ga_{0.45}As$ a fost înlocuit cu un sub-monstrat $In_{0.55}Ga_{0.30}Al_{0.15}As$ cu grosimea 0.244 nm după a doua, a patra și a 6-a perioadă în timpul depunerii materialului pentru dot-uri cuantice. Fig. 2.21.2 prezintă rezultatele fotoluminescenței rezolvate în timp în funcție de locul unde s-a introdus InGaAlAs, iar Fig. 2.21.3 reliefează morfologia straturilor depuse.

Act 2.26 - Sinteză nanoparticule cu încărcare electrică pe suport izolatori cu lucru de extracție diferit. Caracterizare XPS.

S-au depus nanoparticule (NP) de Au și Ag pe substraturi de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) cu dopaje diferite și deci lucru mecanic de extracție diferit. Fig. 2.26.1 prezintă imagini de microscopie de baleiaj cu efect tunel (STM) ale acestor nanoparticule. Se observă o tendință de conservare a stării NP mult mai ridicată în cazul Ag, în timp ce în cazul Au acesta se “întinde” pe suprafață, astfel încât se pot distinge atomii din substrat. În Fig. 2.26.2 se prezintă spectrele XPS obținute pe aceste probe. Din aceste spectre s-a dedus faptul că există o componentă datorată NP ionizate: negativ în cazul depunerii de Au și pozitiv în cazul depunerii de Ag. De asemenea, există mult mai mult Au ionizat negativ decât Ag ionizat pozitiv, ceea ce este oarecum în contradicție cu agregarea mult mai importantă a argintului, obținută din STM. De asemenea, merită notat și faptul că NP de Au nu mai prezintă nicio pierdere plasonică, pe când aceasta este foarte vizibilă în spectrele Ag.

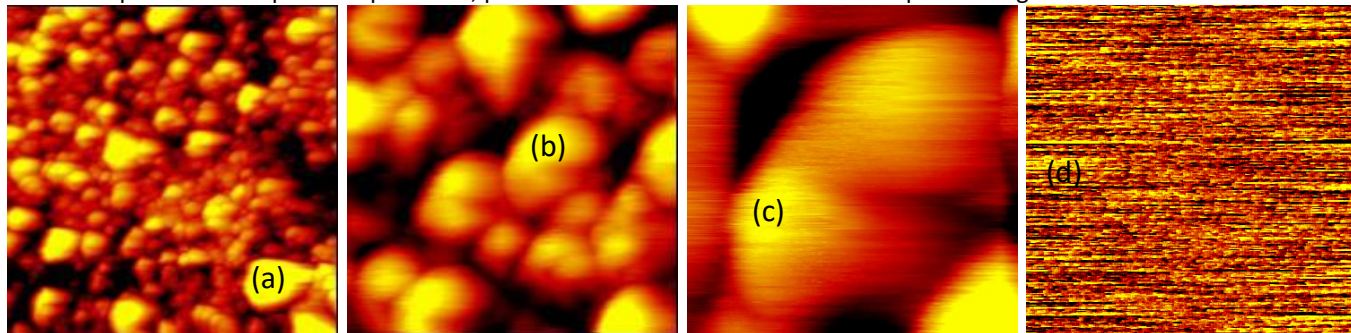


Fig. 2.26.1. (a–c) Imagini STM ale NP de Ag depuse pe PZT dopat n cu polarizare $P^{(+)}$ ($\Phi = 4,2$ eV) (a) scara $100 \times 100 \text{ nm}^2$; (b) scara $30 \times 30 \text{ nm}^2$; (c) scara $10 \times 10 \text{ nm}^2$. (d) Imagine STM la scara de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ a NP de Au/PZT(001).

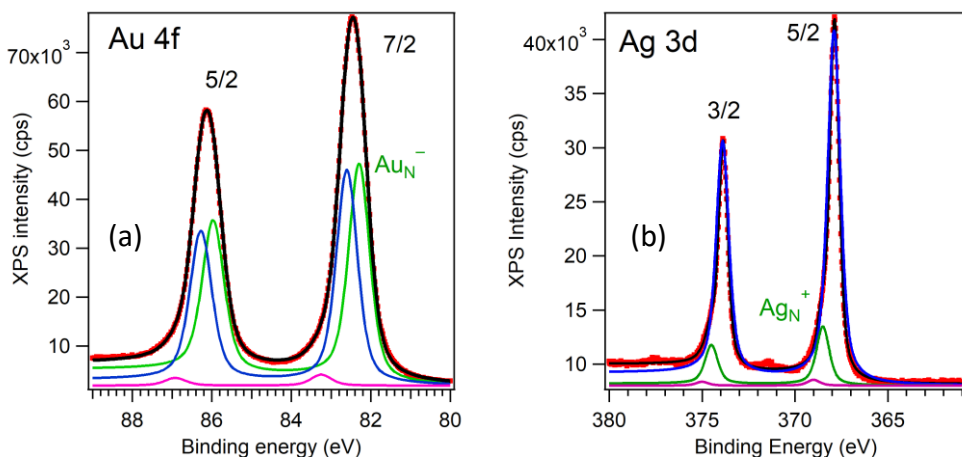


Fig. 2.26.2 (a) Spectrul Au 4f, cu punerea în evidență a componentea corespunzătoare nanoparticulelor încărcate negativ; (b) spectrul Ag 3d, deconvoluat astfel încât să pună în evidență componenta datorată nanoparticulelor încărcate pozitiv.

Proiect 3. Noi tehnologii bazate pe sisteme unidimensionale, nanofibre și nanofire

Act 2.27 - Realizare reperi instalație forcespinning. **Act 2.28** - Asamblare instalație forcespinning. **Act 2.29** - Testare parametri constructivi instalație forcespinning.

Act 2.27 Pentru realizarea instalației de filare prin forța centrifugă, a fost întocmită o specificație tehnică ținând cont de tema de proiectare și cerințele tehnicii și ale mediului de lucru. Astfel ca a fost necesară proiectarea unei incinte în care va avea loc filarea prevăzută cu un sistem de evacuare având în vedere că soluțiile polimerice cu care se va lucra vor avea în componență diferiți solvenți dar și pentru o protecție față de fibrele care nu se vor așeza pe colector și vor fi ejectate în cameră. În afara de componentele achiziționate în etapa precedentă a fost necesară proiectarea și realizarea unora în cadrul atelierului din INCFM. În figura 2.27.1 este prezentat ca exemplu, proiectul pentru capul de filare.

Act 2.28 Pentru realizarea instalației a fost întocmit un proiect de execuție în care au fost specificate componentele instalației și modul în care se face asamblarea. În figura 2.27.2 este prezentat proiectul și imaginea foto a instalației prototip, compusă din: *sistemul de comandă și control (1)* care asigură: afișarea turatiei setate, realizate, setare turatie motor și timp de funcționare, afișare timp de funcționare, control evacuare exces umiditate, alimentare controlată motor, control rampa accelerare motor, control rampa franare motor, oprire de urgență, inversare sens de rotație motor; *sistemul de evacuare controlat (2)* format dintr-un ventilator de curent continuu cu turatie variabilă și filtru împotriva evacuării fibrelor de polimer; *capul de filare (3)* din material nemagnetic, prevăzut cu orificii de evacuare ce asigură ejectarea fibrelor de polimer și este alimentat constant dintr-un rezervor cu soluție; *incinta de centrifugare (4)* transparentă care asigură protecția împotriva scapării în cameră a fibrelor de polimer și asigură poziționarea suporturilor colectori de fibre polimerice; *ansamblul de centrifugare (5)* compus din: un motor cu turatie variabilă, maxim 20000 rpm, controlat cu procesor, cadru de susținere motor, plăci exterioare protecție; *sistemul de alimentare cu polimer (6)* format din: rezervor polimer din sticlă cu volumul de 100 ml; pompa peristaltică cu debit variabil și o teavă din inox pentru alimentarea capului de centrifugare cu soluție polimerică.

Act 2.29 Pentru instalația prototip realizată, au fost efectuate teste legate de cerințele electrice, necesare procesului de obținere fibre polimerice ca fiind admise, unitatea de control și comanda execută afișare informații și comenzi, dar și mecanice rezultând faptul că parametrii constructivi corespund cu cerințele tehnologiei de fabricare de fibre prin centrifugare. În plus, testele realizate folosind soluții polimerice diferite la viteze de rotație diferite pun în evidență faptul că acest prototip poate fi

folosit pentru obtinerea de material fibrilar polimeric. Mai sunt necesare optimizari legate de capul de filare pentru cresterea eficientei si uniformitatii diametrului fibrelor, o mai usoara decuplare pentru curatare, etc. In tabelul 1 sunt prezentate cateva rezultate ale testelor realizate pe prototip, dovedind fezabilitatea instalatiei de filare prin centrifugare realizata.

Rezultate: (i) realizarea si avizarea reperelor unor componente inclusiv capul de filare (spinareta); (ii) fabricarea acestora, (iii) o instalatie prototip pentru obtinerea prin centrifugare a straturilor fibrilare pentru care s-au intocmit documentele de executie, documentatie tehnologica, memorii de prezentare produs, cartea tehnica, fise de testare din punct de vedere al parametrilor constructivi. Aceasta instalatie a fost testata si din punct de vedere al fezabilitatii pentru obtinerea de material fibrilar polimeric si omologata in cadrul INCDFM. Pentru acest prototip a fost depusa la OSIM o cerere de model de utilitate. Tabel 1. Material fibrilar polimeric obtinut in urma testelor parametrilor de constructie ai prototipului.

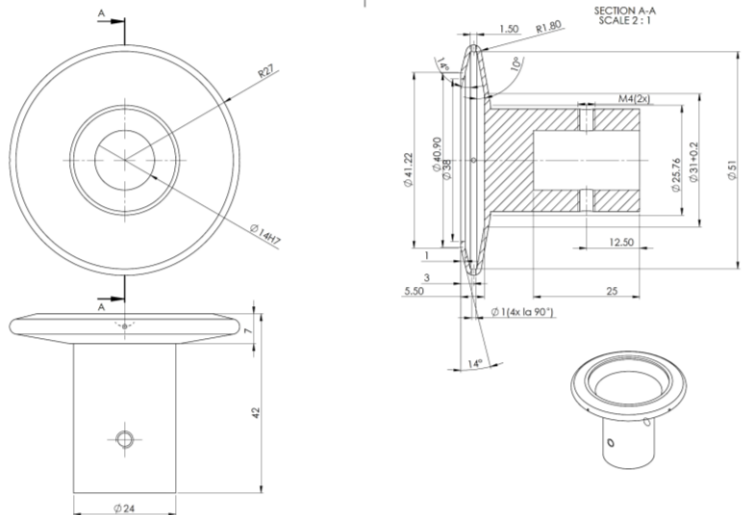


Figura 2.27.1. Cap de filare

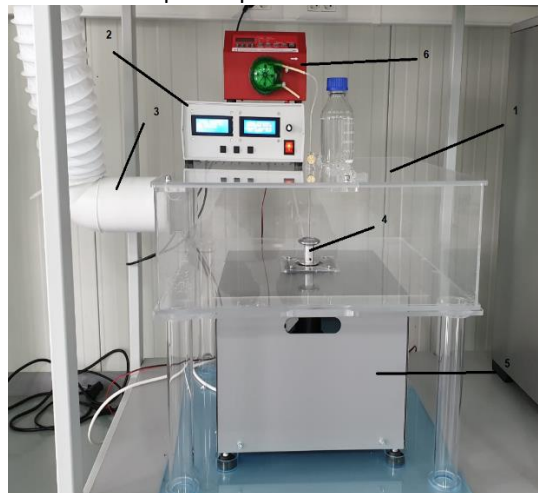


Figura 2.27.2. Instalatie pentru obtinerea prin centrifugare a straturilor fibrilare din polimeri.

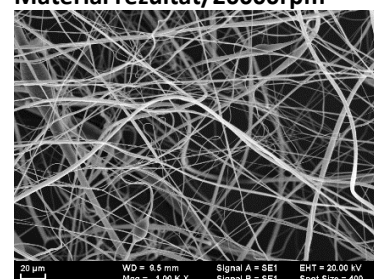
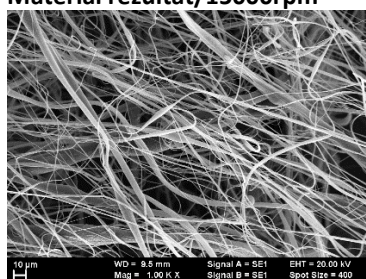
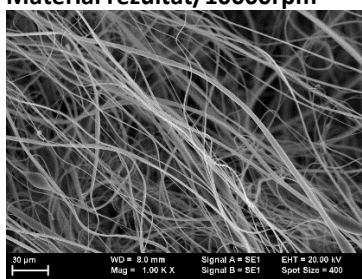
Sol. polimerica

Material rezultat/10000rpm

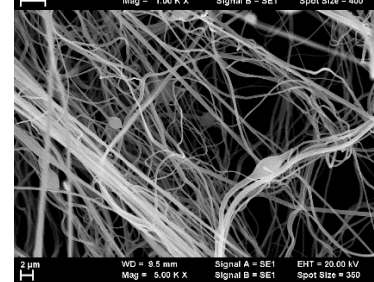
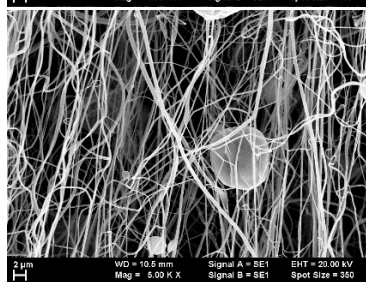
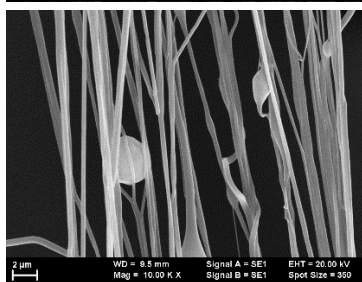
Material rezultat/15000rpm

Material rezultat/20000rpm

Nylon 22%



Gelatina 22%



Act 2.30 - Realizare de substraturi (Mo sau W) cu structuri fațetate (tranșee) liniare. Testare calitate, structură și morfologie suprafață. **Act 2.31** - Realizarea de depuneri de Fe și FeCo pe substrat structurat (protejarea firelor magnetice cu patură protectoare). Testare morfologică și stoichiometrică. **Act 2.32** - Caracterizări magnetice vectoriale prin MOKE și SQUID la temperaturi variabile pe sistemele magnetice obținute.

Prepararea de sisteme și structuri 1D magnetice prin auto-asamblare și/sau auto-organizare prin depunere pe suprafețe prestructurate au ca principal avantaj în raport cu metodele chimice și litografice posibilitatea atingerii cu ușurință a dimensiunilor atomice și nanometrice [1]. Aici am folosit ca șablon o suprafață nanostructurată cu tranșee fațetate liniare preparate prin homoepitaxie a unui metal refractar (W sau Mo) cu structură cristalină cubică cu volum centrat depuse pe o suprafață nominală plană. Periodicitatea laterală a tranșeeelor orientate majoritar în direcția cristalină [001] poate fi controlată cinetic prin reglarea temperaturii de depunere [2]. Sistemele magnetice liniare de Fe și FeCo au fost obținute prin depunere în adâncul tranșeeelor fațetate ale substratului, urmărindu-se controlul proprietăților magnetice, în special al anizotropiei magnetice, prin compoziție și efecte de formă, similar Ref. [3]. Controlul proprietăților magnetice e elementul definitoriu în vederea folosirii nanostructurilor magnetice în diverse aplicatii tehnologice [4]. Prepararea probelor s-a realizat in vid ultra inalt (presiunea de bază 10^{-9} Torr) prin depunere folosind pulverizarea de tip Magnetron Sputtering pe substraturi monocristaline de safir (Al_2O_3) orientate in planul (11-20). Grosimea materialelor depuse a fost estimată cu ajutorul unei microbalanțe cu cristale de cuarț, disponibilă in-situ și prin coroborare cu măsurători de interferometrie și profilometrie realizate post preparare

(ex-situ). Pentru obținerea parametrilor optimi de depunere în vederea realizării structurilor dorite s-a variat: presiunea gazului de bombardare Ar⁺, valoarea puterii folosite, modul de aplicare a tensiunii RF sau DC, temperatura substratului în timpul depunerii sau temperatura de tratare termică după depunere. Au rezultat 25 de probe de filme de Mo structurate. Mai concret, similar procedurii folosit în [2] s-a recurs la prepararea prin homoepitaxie a structurilor fațetate liniare de Mo cu orientare majoritară în direcția cristalină [001], direcție favorizată la interfețele Mo/Fe ca axă de ușoară magnetizare a Fe [2, 3]. Astfel, pe substratul de safir s-a depus un strat de 5 nm de Mo, tratat termic după depunere pentru a obține o suprafață atomic plană. Structurile cu tranșee s-au obținut prin auto-organizare cinetică prin redepunere de Mo cu o grosime nominală de aproximativ 15 nm pe suprafața de Mo plană variind temperatura de depunere. Pentru varierea periodicității tranșeelor s-au folosit două seturi de intervale de temperatură a substratului în timpul depunerii, de 500°C-280°C și respectiv 300°C-180°C.

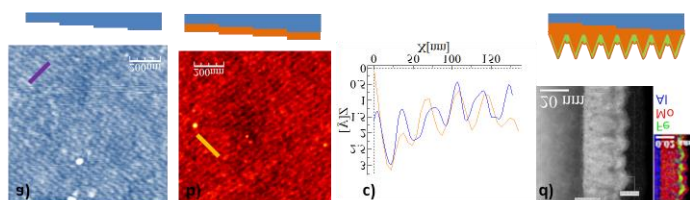


Fig. 2.30.1. (a) Microscopie AFM a suprafeței plane a substratului de safir (Al₂O₃) cu terase atomice de periodicitate medie de 35 nm. b) AFM a suprafeței de Mo urmand structura substratului de safir.. c) Profile topografice realizate de-a lungul liniilor marcate in (a si b). d) Imagine microscopica TEM cu analiza spectroscopica elementală in planul de profil al unei probe de Fe preparate prin depunere pe suprafata structurata cu tranșee de Mo.

Probele magnetice (peste 50 probe) cu diferite grosimi nominale (intre 1-5 nm) s-au realizat prin depunere de Fe sau FeCo la o temperatura de 175°C. Pentru protejare impotriva oxidarii toate probele magnetice s-au acoperit in-situ cu un strat de 2-5 nm de Mo. Pentru caracterizare morfo-structurală și compozițională s-au realizat în principal măsurători microscopice folosind Atomic Force Microscopy (AFM) și Transmission Electron Microscopy (TEM) folosit și în modul de determinare chimică prin contrast de masă (mass thickness contrast), dar s-au mai folosit și difracția de raze X (XRD) sau spectroscopia de fotoelectroni de raze X (XPS). Măsurători magnetice vectoriale s-au realizat folosind efectul Kerr magneto-optic longitudinal având astfel acces la proprietățile magnetice în diferite direcții în planul probei la temperatura camerei. Proprietățile magnetice dependente de temperatura au fost analizate între 10K și 300K prin magnetometrie SQUID, aplicând campul magnetic extern în doua direcții în planul probei și perpendicular pe probă.

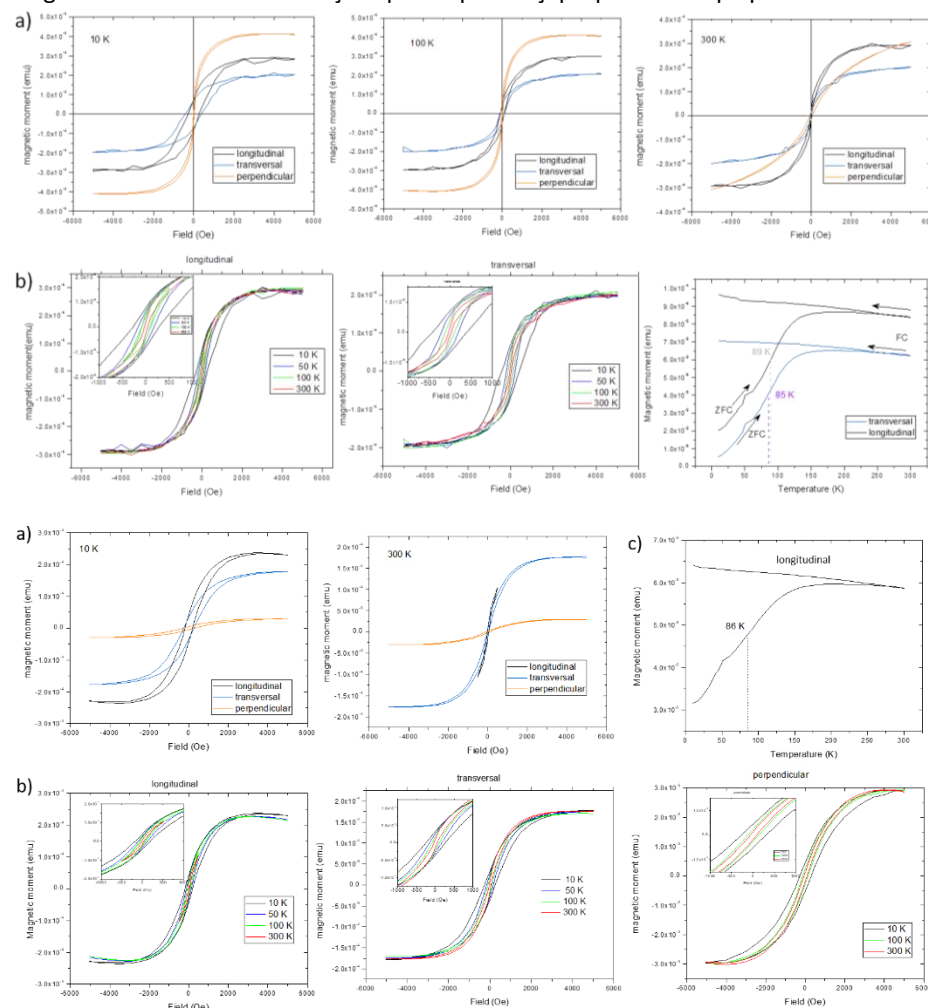


Fig. 2.30.2. Proprietăți magnetice a unei probe de Fe depus pe structurile liniare cu tranșee prin măsurători folosind magnetometrul SQUID, la temperaturi și orientări diferite a câmpului magnetic aplicat. a) Cicluri de histereză la 10 K, 100 K, 300 K în comparație pentru orientarea câmpului magnetic în plan longitudinal și transversal cât și perpendicular pe plan. b) Variația curbelor de histereză cu temperatura în direcțiile de ușoară magnetizare longitudinală și transversală. Ultimul panel, curbe ZFC-FC pentru direcțiile respective.

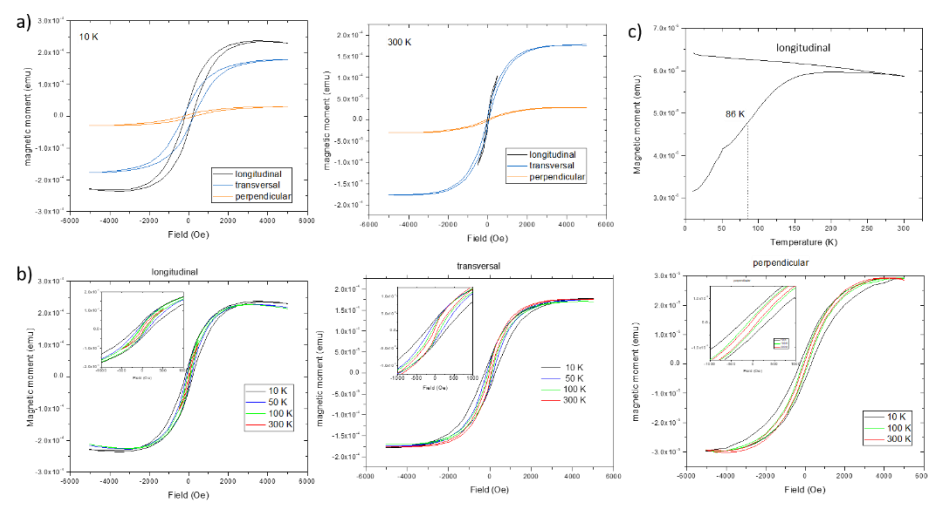


Fig. 2.30.3. Proprietăți magnetice ale unei probe de FeCo depus pe structurile liniare cu tranșee prin măsurători folosind magnetometrul SQUID, la temperaturi și orientări diferite a câmpului magnetic aplicat. a) Cicluri de histereză la 10 K și 300 K în comparație pentru orientarea câmpului magnetic în plan longitudinal și transversal cât și perpendicular pe plan. b) Variația curbelor de histereză cu temperatura în direcțiile longitudinală, transversală și perpendiculară. c) Curba ZFC-FC cu câmpul magnetic aplicat în direcția longitudinală.

În Figura 2.30.1 sunt prezentate imagini microscopice și schemele structurilor corespunzătoare. Imaginile microscopice AFM prezentate corespund suprafețelor atomic plane ale substratului de safir (Figura 2.30.1a) și a primului strat de Mo (Figura

2.30.1b), folosit ca substrat pentru creșterea structurilor fațetate prin homoepitaxie. Formațiunile liniare ce se pot observa în direcția aproximativ diagonală a imaginilor reprezintă terasele atomice ale safirului, cu o periodicitate medie de 35 nm, urmate de primul strat de molibden, tratat termic. În Figura 2.30.1c sunt reprezentate profilurile structurilor, de-a lungul liniilor prezentate în cele două imagini. Sub limita rezoluției AFM, evidențierea tranșelor și a structurilor liniare magnetice s-a realizat prin microscopie TEM. În Figura 1d sunt prezentate imaginile TEM în planul de profil al unei probe cu depunere de Fe (cu o grosime nominală de aproximativ 3 nm), observându-se periodicitatea laterală a tranșelor liniare de aproximativ 15 nm. Fe se mulează pe suprafața structurată de Mo și apoi se acumulează în adânciturile tranșelor.

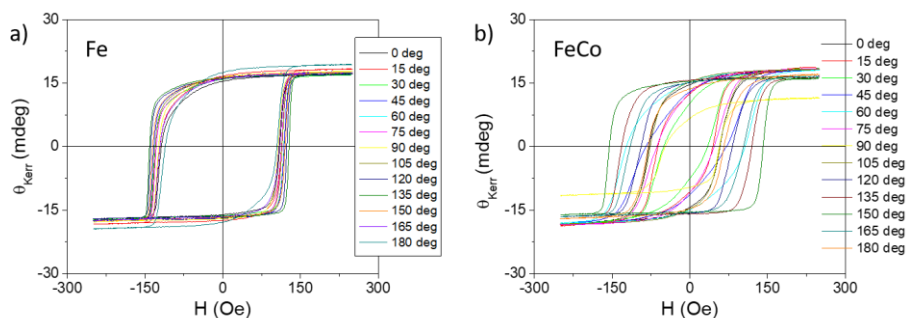


Fig. 2.30.4. Caracterizare a proprietăților magnetice vectoriale folosind efectul Kerr magneto-optic a două probe de Fe (a) și respectiv FeCo (b) cu grosimi similare depuse pe structurile liniare cu tranșee.

Prin studiul proprietăților magnetice ale nanostructurilor de Fe, precum cele ale probei caracterizată prin TEM (Figura 2.30.1d), s-a observat o puternică dependență a comportamentului magnetic (inclusiv a energiei de anizotropie magnetică), adică a valorii momentului magnetic și a axei de ușoară magnetizare, de direcția câmpului magnetic aplicat și de temperatură. În Figura 2.30.2 sunt reprezentate curbele magnetice măsurate prin SQUID pentru diferite orientări ale probei de Fe în câmpul magnetic extern și diferite temperaturi. Din evoluția ciclurilor de histereză cu temperatura (Figura 2.30.2(a, b)) se observă o puternică dependență a proprietăților magnetice de temperatură și de direcția câmpului aplicat în raport cu diversele axe specifice filmului. Conform acestor date există o distribuție unghiulară elipsoidală de axe de ușoară magnetizare, care poate fi interpretată astfel: există o fracție majoritară de formațiuni care au o axă de ușoară magnetizare în planul probei de-a lungul structurilor liniare (axa longitudinală) cu un moment magnetic mai mare și o fracțiune mai mică de formațiuni cu un moment magnetic mai mic și cu axa ușoară în direcția transversă. Ambele tipuri de formațiuni prezintă o magnetizare remanentă similară și câmp coercitiv de 280 Oe și respectiv 390 Oe la temperatura de 10 K. La ridicarea temperaturii ciclurile se îngustează, comportament caracteristic nanostructurilor superparamagnetice. La temperatura camerei ciclurile nu se închid în totalitate, se poate măsura un câmp coercitiv de aproximativ 30 Oe, confirmat și prin măsurători de efect Kerr. Pentru estimarea temperaturii de blocaj s-au realizat măsurători de tip zero-field-cooling – field-cooling (ZFC-FC) pentru ambele orientări (Figura 2b – panel dreapta jos), cu un comportament similar pentru cele două orientări. Astfel s-a măsurat semnalul magnetic la încălzire, după răcirea probei în câmp magnetic 0, aplicându-se un câmp magnetic extern de 200 Oe. Pe măsură ce crește temperatura se observă o creștere progresivă, datorită unei distribuții a mărimii formațiunilor magnetice (și implicit a momentului magnetic) prin deblocarea și orientarea lor în direcția câmpului. O temperatură de blocaj medie poate fi estimată în punctul de inflexiune pe partea de deblocare a curbei ZFC de aproximativ 89 K și respectiv 85 K, pentru cele două orientări iar maximul curbelor e la aproximativ 200 K, coincidând aici cu punctul de separare a celor două segmente ZFC și FC. Momentul magnetic măsurat la temperatura camerei e o dovadă în plus a existenței formațiunilor cu un comportament feromagnetic la temperatura camerei. În direcția perpendiculară se regăsește un comportament specific unor formațiuni feromagnetice 1D cu axa de anizotropie perpendiculară pe direcția câmpului magnetic aplicat. Un comportament magnetic foarte asemănător a fost observat pentru o probă de FeCo, preparată în aceleași condiții experimentale. În Figura 3 sunt prezentate curbele magnetice măsurate folosind magnetometrul SQUID la diferite temperaturi și orientări ale câmpului magnetic aplicat. În comparație cu proba de Fe, comportamentul magnetic în planul probei pentru direcțiile longitudinală și transversală e foarte asemănător, cu o temperatură medie de blocaj de 86 K (în direcția longitudinală). O diferență o reprezintă semnalul mai ridicat în direcția perpendiculară pe probă.

Probele magnetice de Fe și FeCo cu grosimi mai mari (de exemplu de 5 ori față de exemplele de mai sus) și ambele preparate în aceleași condiții experimentale, prezintă semnal magnetic și o coercivitate semnificativă la temperatura camerei. În Figura 2.30.4 sunt reprezentate curbele magnetice vectoriale măsurate folosind efectul Kerr magneto-optic longitudinal. Proba de Fe prezintă o lejeră variație a formei curbelor de histereză, semn al unei mici distribuții a axei de ușoară magnetizare în planul probei, pe când proba de FeCo prezintă o variație amplă a formei ciclurilor de histereză, caracteristică unei orientări magnetice uniaxiale, în direcția structurilor liniare cu tranșee a substratului.

Bibliografie: [1] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone, *Nature* **416**, 301–304 (2002). [2] B. Borca, O. Fruchart, Ph. David, A. Rousseau, C. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 142507 (2007). [3] B. Borca, O. Fruchart, E. Kritsikis, F. Cheynis, A. Rousseau, Ph. David, C. Meyer, J. C. Toussaint, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 257-264 (2010). [4] A.P. Guimarães, A.P. Guimaraes, *Principles of Nanomagnetism. NanoScience and Technology*, Springer, Berlin (2009). [5] B. Borca, O. Fruchart, and C. Meyer, *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q514 (2006). [6] A. E. Stanciu, A. Kuncser, G. Schinteie, P. Palade, A. Leca, S. G. Greculeasa, A. Catrina, V. Kuncser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 275004-1-9 (2017).

Act 2.33 - Testarea posibilității de modulare optică a feromagnetismului nanofirelor magnetice.

Criteriul lui Stoner [1–3] leagă energia Hubbard de repulsie Coulombiană a electronilor cu spin opus pe același sit atomic U de densitatea de stări la nivelul Fermi (normalizată pentru un electron) $g(\varepsilon_F)$ și de apariția feromagnetismului, în cazul $g(\varepsilon_F)U > 1$. Pentru cazul unidimensional, în aproximația electronilor liberi, densitatea de stări prezintă o singularitate la energie cinetică nulă a electronilor din banda de conducție:

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^*}}{nh\sqrt{\varepsilon}} \quad (1)$$

unde n este densitatea liniară de electroni, iar m^* masa lor efectivă. În unități convenabile de măsură:

$$g(\varepsilon)[\text{eV}^{-1}] = 8,14 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{m^*/m_e}}{n[\text{\AA}^{-1}]\sqrt{\varepsilon[\text{eV}]} \quad (2)$$

Parametrul Hubbard pentru fier, cobalt și nichel este de ordinul unității [4], deci pentru o densitate de stări la nivelul Fermi cât mai ridicată ar trebui ca masa efectivă să fie cât mai ridicată, densitatea liniară și/sau energia Fermi să fie cât mai scăzute. Un caz promițător este nichelul, unde masa efectivă este de cca. 28 mase electronice. De asemenea, dacă stările 3d sunt complet ocupate, nichelul nu are decât un electron 4s care contribuie la nivelul Fermi, deci pentru $n = 0,5$ electroni / \AA , densitatea de stări se apropie de unitate (cca. 0,86) pentru $\varepsilon = 1$ eV. Lărgimea totală benzii 4s, în aproximația legăturilor tari, este de 6 ori mai îngustă în cazul unidimensional față de cazul tridimensional [6], unde este de cca. 12 eV [7]. În consecință, pentru nanofirele de Ni, ne putem aștepta ca energia cinetică Fermi să fie de cca. 1 eV, deci $g(\varepsilon_F) \approx 0,86 \text{ eV}^{-1}$. Cu $U \approx 1$ eV, rezultă că nanofirele 1D de Ni sunt foarte aproape de apariția feromagnetismului de bandă. La o sărăcire a populației 4s la 86 % din populația de echilibru, prin iradiere optică, criteriul Stoner se satisface și apare ordonarea feromagnetică.

Coeficientul de absorbție în domeniul UV-Vis. al metalelor este de ordinul a 10^{-8} m^{-1} , densitatea de electroni de ordinul a 10^{29} m^{-3} , deci secțiunea eficace de absorbție este de ordinul 10^{-21} m^2 . Pentru o radiație incidentă intensă, de 10^7 W/m^2 cu fotoni cu energia de 5 eV, rezultă că fiecare atom va efectua $1,25 \times 10^4$ tranziții pe secundă. Cu un timp de dezexcitare de ordinul a 1 ns, rezultă că se va crea un dezechilibru staționar de ordinul a $1,25 \times 10^{-4}$ pentru un electron. Pentru a se ajunge la o sărăcire a populației electronice de ordinul a 0,15 per electron, ar trebui fie ca timpul de viață să fie mai ridicat cu 3 ordine de mărime, fie fluxul cu tot atâtea ordine de mărime mai intens. Folosind laseri puternici de ordinul a 10 kW, procesul este fezabil, însă atunci și riscul de a se distruge proba crește considerabil. Ar fi și posibilitatea ca în nanofire timpul de viață al electronilor liberi să fie mai ridicat, însă problema aceasta ar trebui tratată printr-un teoria câmpurilor. În schimb, evaluarea dinainte oferă posibilitatea creșterii $g(\varepsilon_F)$ prin aplicarea unei tensiuni negative pe firele depuse pe un substrat izolator, astfel încât densitatea liniară de electroni să scadă. Scăderea energiei cinetice Fermi de la 1 la 0,74 eV, deci cu numai 0,26 eV poate conduce la satisfacerea criteriului Stoner. Apare deci posibilitatea modulării comportării magnetice a nanofirelor prin aplicarea unor tensiuni relativ scăzute. Acest principiu va fi verificat experimental în etapa următoare.

Referințe: [1] C. M. Teodorescu and G. A. Lungu, J. Optoelectr. Adv. Mater. **10**, 3058–3068 (2008). [2] G. A. Lungu and C. M. Teodorescu, J. Optoelectr. Adv. Mater. **11**, 369–379 (2009). [3] G. A. Lungu, N. G. Apostol, M. Morariu, and C. M. Teodorescu, Digest J. Nanomater. Biostruct. **7**, 1615–1626 (2012). [4] E. P. Wohlfarth, Handbook of ferromagnetic materials **1**, 1–70 (1980). [5] S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, 3rd Edition, McGraw-Hill, Boston, 2011. [6] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th Edition, Wiley, Hoboken, 2005. [7] C. Tannous, J. Gieraltowski, in: Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, S. Kasap, P. Capper P. (eds), pp. 85–101, Springer Handbooks, Springer, Cham, 2017.

Act 2.34 - Realizare depuneri Pt/Si(001) tăiat oblic. Compoziție și stoichiometrie, caracterizări in situ. **Act 2.35** - Realizare depuneri Pt/Si(111) tăiat oblic. Compoziție și stoichiometrie, caracterizări in situ. **Act 2.36** - Evaluare candidat optim pentru continuarea lucrului în vederea fabricării unei rețele de difracție pentru raze X moi.

Proba a fost preparată în vid ultra-înalt ($10^{-8} - 10^{-10}$ mbar). S-a depus platina pe Si(111), tăiat oblic după cum s-a demonstrat în etapa anterioară [1], la temperatura de 1820 °C cu o rată de depunere de 1 $\text{\AA}/330$ s. Substratul de Si(111) a fost curățat înainte de depuneri, prin flash-uri la temperaturi de cca. 1200 °C. După fiecare strat depus, proba a fost analizată prin XPS cu scopul urmăririi reacțiilor la interfață, formarea de oxizi metalici sau carbonați și curbură de bandă, ceea ce duce la formarea de bariere Schottky sau la un contact Ohmic. A fost urmărită și structura cristalină a fiecărui strat depus prin LEED (Fig. 2.34.1). S-a investigat împrăștierea de raze X prin reflectometrie de raze X (X-ray reflectometry, XRR, Fig. 2.34.2). Se obțin două minime corelate ale variației intensității în funcție de grosimea stratului sondat, iar distanța între minime succesive este de cca. 3,8 \AA . Revenind la XPS, într-un model de curbură rigidă a benzilor energetice, nivelul de vid suferă același tip de curbură ca banda de valență sau banda de conducție, deci energia cinetică a fotoelectronului detectat va arăta mici variații în funcție de poziția nivelului de vid din regiunea atomului care a emis fotoelectronul. În mod alternativ, se poate spune că energiile de legătură se deplasează rigid împreună cu energia maximului benzii de valență [2]. Semnalele de interes pentru această depunere au fost Si 2s, Si 2p și Pt 4f (Fig. 2.34.3–4). Au rezultat pentru despiciările spin-orbită (SOS- Spin Orbit Splitting) de 0.6 eV (Si 2p) și 3.3 eV (Pt 4f), iar BR (= Branching Ratio) s-au obținut valorile 1.8 (Si 2p) respectiv 1.26 (Pt 4f). Spectrul general al Si(111) nu prezintă urme de O 1s și un pic de relativ mică intensitate a C 1s. Calculând raportul C/Si folosind faptul că cele două elemente au factori de sensibilitate atomică aproximativ egali, se obține o estimare a contaminării de cca. 5 % dintr-un strat monoatomic, aceasta contaminare putând fi indusă de fasciculul de electroni în timpul analizei LEED [3]. În momentul în care se depune Pt, nivelurile de contaminare care se înregistrează (C 1s și O 1s) sunt sensibil mai ridicate. Interpretarea datelor experimentale s-a făcut prin intermediul “deconvoluțiilor”, după procedura descrisă la Act. 2.14. Luând în considerare

diferența dintre lucrul mecanic de extracție al Si $\Phi_{Si} = 4.6$ eV și cel al platinei $\Phi_{Pt} = 5.65$ eV, se așteaptă apariția unei bariere Schottky print-o scădere energiei de legătură (BE) a nivelelor profunde ale Si, dar se observă contrariul în cazul Fig. 2.34.5 (a,b), BE scăzând doar pentru primii 2 Å depuși în ceea ce privește componenta de energie de legătură mai scăzută. Acest lucru poate fi interpretat ca apariția unor compuși la interfața dintre Pt și Si(111), unde Pt transferă electroni către Si [1]. În sprijinul acestei ipoteze stă și neconcordanța între grosimea 'nominală' și cea corectată în urma măsurătorilor de

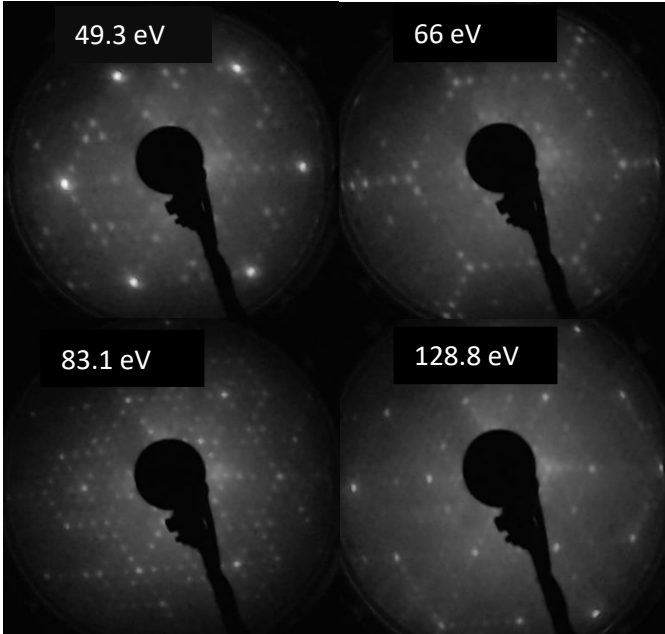


Fig. 2.34.1. LEED la diferite energii cinetice ale electronilor, Si(111) 7 × 7, atomic curat.

reflectometrie de raze X. Energia de legătură a componentei principale a Pt (curba roșie din 2.34.5(c)) nu se schimbă prea mult la depunerea de Pt, în schimb energia de legătură a componentei secundare variază mai pronunțat. Aceasta ne conduce la ipoteza că a doua componentă a Pt, cea de energie de legătură mai ridicată, este Pt care a reacționat cu Si la interfață [4]. În continuare, s-a fitat variația intensităților integrale ale Si 2s, Si 2p și Pt 4f în funcție de grosimea de Pt depusă (grosimea 'nominală'). Rezultatele sunt prezentate în Fig. 2.34.6. Fitarea s-a făcut cu funcția $a + b \exp(-g/\lambda)$, unde g este grosimea stratului de Pt și λ este parcursul liber mediu datorat ciocnirilor inelastice. Pentru nivelurile din substrat, ar trebui ca $a = 0$. Pentru Pt, ar trebui ca $a = -b > 0$. În realitate, nu se obține $a = 0$ pentru Si 2s și Si 2p; raportul a/b variază între 17,6 % pentru Si 2s și 24,6 % pentru Si 2p. Deci cca. 21 ± 4 % din suprafața Si(111) rămâne neacoperită de Pt. Formarea de nanofire de Pt a fost raportată după tratamente termice în domeniul 250 – 750 °C [5], însă în cazul de față observăm suprafețe de Si(111) neacoperite de Pt chiar și la depunere la temperatura ambiantă.

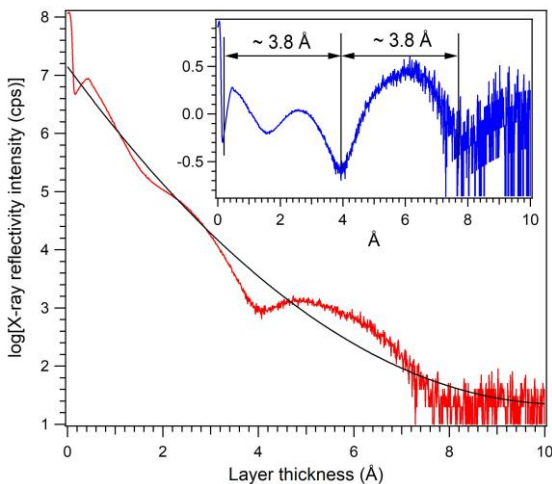


Fig. 2.34.2. Variația intensității radiației Cu K_{α} reflectate de probă la unghiuri mici, funcție de adâncimea sondată.

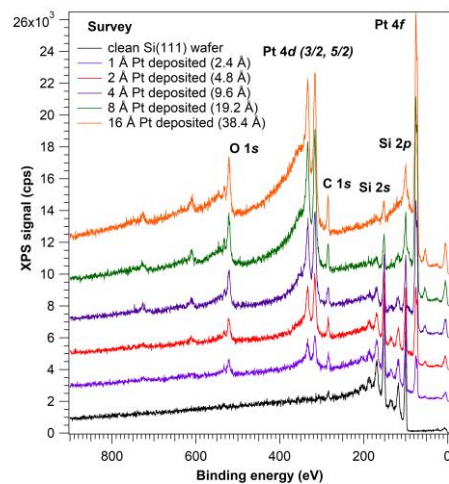


Fig. 2.34.3. Spectrele XPS de tip 'survey' ale probei, suprapuse pe măsură ce s-a depus Pt pe Si(111).

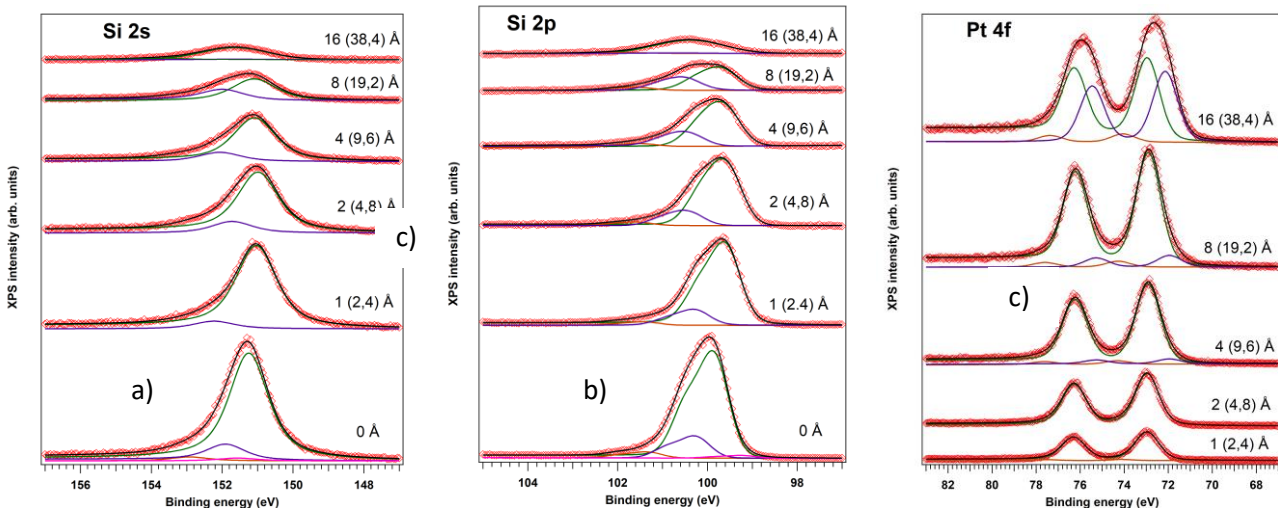


Fig. 2.34.4. Spectrele XPS ale Si 2s (a), Si 2p (b) și Pt 4f (c), împreună cu analiza prin profile Voigt.

Pe de altă parte, în cazul Pt 4f, se obține cu o bună aproximație $a = -b$ ($a = 1202$ și $b = -1181$) pentru componenta principală, ceea ce denotă faptul că Pt formează un strat aproximativ continuu și destul de omogen. Parametrul important care se deduce din acest tip de analize este parcursul liber mediu datorat ciocnirilor inelastice, λ . Acest parametru este mai redus cu un factor 2 față de valorile estimate din ‘curba universală’. O explicație posibilă a acestor valori ar putea fi datorate straturilor de contaminanți (carbon și oxigen) care se depun odată cu Pt pe suportul de Si(111). Experimente în care să se elimine complet prezența contaminanților sunt necesare pentru a se putea vedea dacă se pot realiza contacte Schottky pornindu-se de la Pt depusă pe Si(111). În același timp, sistemul este promițător pentru împrăștierea razelor X în incidență razantă.

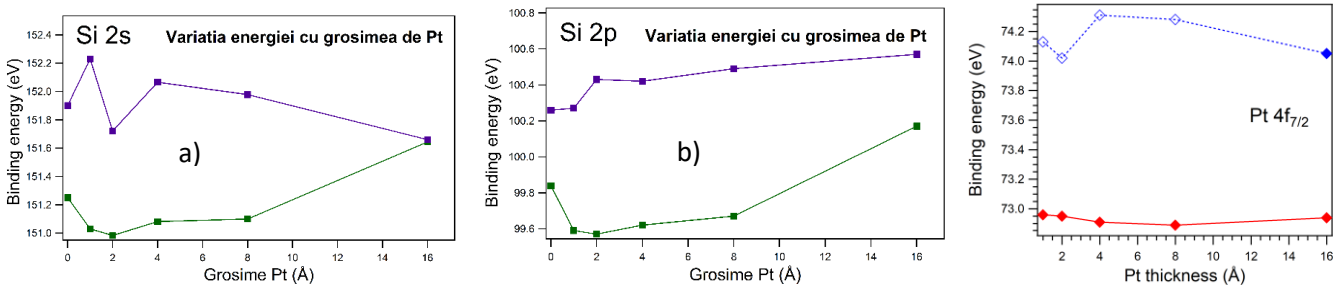


Fig. 2.34.5. Evoluția energiilor de legătură ale principalelor componente pentru Si 2p (a), Si 2s (b) și Pt 4f (c) în funcție de stratul de platină depus (grosimi ‘nominale’).

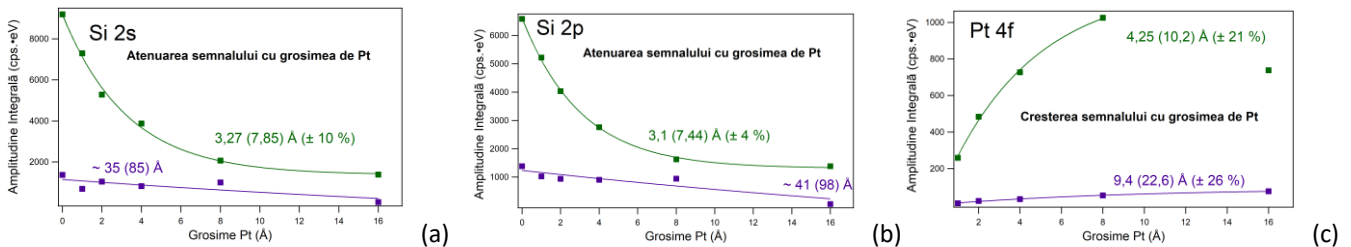


Fig. 2.34.6 Evoluția amplitudinilor în funcție de stratul de Pt depus pentru componentele ale Si 2s (a), Si 2p (b) și Pt 4f (c). Referințe: [1] A.E. Bocîrnea, R.M. Costescu, N.G. Apostol, C.M. Teodorescu, Appl. Surf. Sci. **473**, 433–441 (2019). [2] N.G. Apostol, C.M. Teodorescu, in Surface Science Characterization Techniques for Nanomaterials, C. Kumar (Ed.), Springer, Berlin, pp. 405-461 (2015). [3] N. G. Gheorghe, G. A. Lungu, R. M. Costescu, C. M. Teodorescu, Phys. Stat. Solidi B **248**, 1919-1924 (2011). [4] L. Ley, Y. Wang, V. Nguyen Van, S. Fisson, D. Souche, G. Vuye, J. Rivory, Thin Solid Films **270**, 561-566 (1995). [5] A. Wawro, S. Suto, A. Kasuya, Phys. Rev. B **72**, 205302 (2005).

Proiect 4. Materiale 2D, suprafețe și interfețe: dezvoltări tehnologice

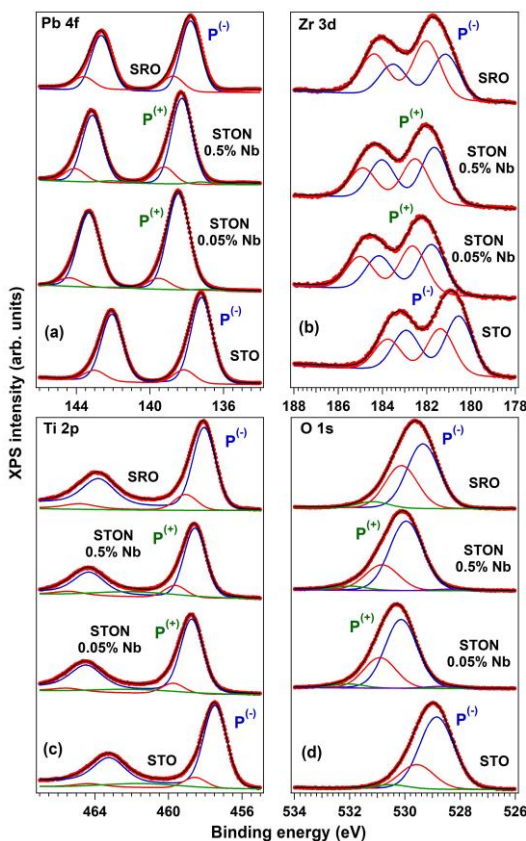


Fig. 2.37.1. XPS PZT(001) pe diferite substraturi.

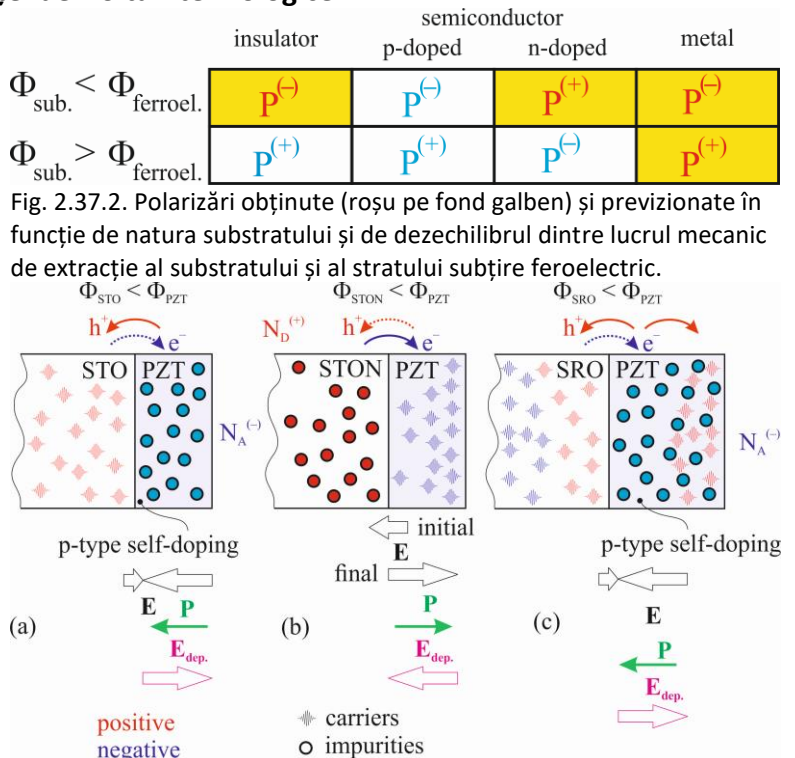


Fig. 2.37.2. Polarizări obținute (roșu pe fond galben) și previzionate în funcție de natura substratului și de dezechilibrul dintre lucrul mecanic de extracție al substratului și al stratului subțire ferroelectric.

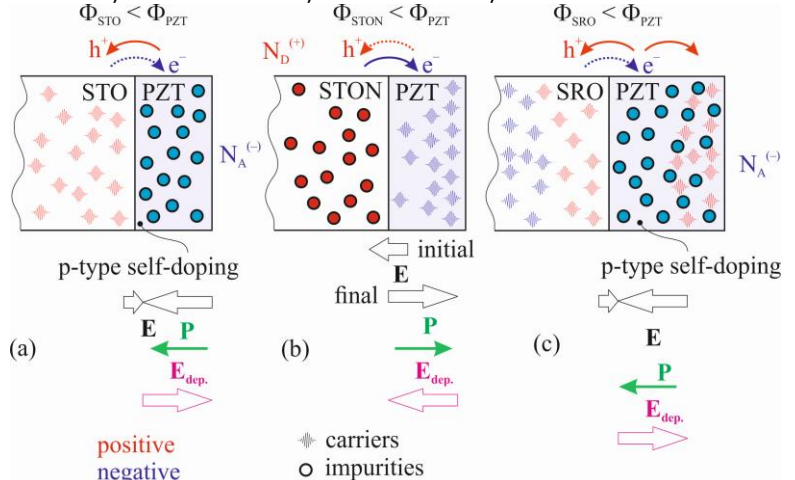


Fig. 2.37.3. Mecanismul de transfer de sarcină la interfața cu substratul și modul cum câmpul de interfață generează injecția de purtători, fenomenul de autodopare și orientarea polarizării stratului ferroelectric.

Act 2.37 - Sinteza straturi feroelectrice pe substraturi metalice și semiconductoare diferite. **Act 2.38** - Caracterizare a stării de polarizare a straturilor feroelectrice prin PFM și XPS. **Act 2.39** - Caracterizarea stoichiometrică, structurală și morfologică a straturilor feroelectrice. S-au depus straturi de zirco-titanat de plumb PZT(001) pe diferite substraturi: (a) titanat de stronțiu STO izolator; (b) titanat de stronțiu dopat cu Nb în concentrații diferite (dopaj n) STON; (c) rutenat de stronțiu, SRO, depus pe STO, cu proprietăți metalice și lucru de extracție inferior aceluia al PZT; (d) Pt(001), cu lucru de extracție superior aceluia al PZT. Măsurătorile XPS (Fig. 2.37.1) au permis deducerea unei stoichiometriei acceptabile, cu mici dopaje atribuite fenomenului de 'self-doping' [1], precum și deducerea stării de polarizare a substratului, după procedura pusă la punct în ultimii ani în INCDFM [2] (Fig. 2.37.2). A fost pus la punct un model teoretic care ia în considerare toate posibilele efecte la interfață: bariere de potențial, injecție de purtători, formarea regiunilor de sarcină spațială, totul concurând la determinarea câmpului electric de la interfață, care va dicta orientarea polarizării feroelectrice în stratul subțire FE [3]. O schemă sintetică a acestor procese este reprezentată în Fig. 2.37.3. De exemplu, în cazul depunerii pe STON, electronii din STON sunt propulsați în PZT lăsând sarcini spațiale pozitive, deci câmpul la interfață va fi orientat dinspre STON spre PZT, inducând polarizarea P(+), orientată spre exteriorul stratului FE. La depunerea pe STO, acest substrat (izolator) nu dispune de purtători de sarcină pe care să-i injecteze, astfel încât stratul FE se auto-dopează p, pentru a genera goluri pe care să le injecteze în materialul cu lucrul de extracție mai scăzut. La interfață vor apărea în PZT sarcini negative datorate impurităților (vacanțelor de cationi) ionizate, iar orientarea polarizării va fi dinspre suprafață spre interfață, adică P(-). Pentru cazul metalelor, explicația este mai complicată dar, din nou, implică auto-doparea stratului feroelectric. Procedura de simulare care a fost elaborată permite și evaluarea valorii câmpului electric de interfață, precum și prezicerea orientării polarizării pentru cazurile care încă nu au fost analizate experimental. Din punct de vedere aplicativ, rezultă că se poate controla orientarea polarizării unui strat subțire feroelectric prin controlul proprietăților de conducție și/sau naturii purtătorilor de sarcină din substrat. Măsurătorile PFM au confirmat polarizările deduse din analiza XPS (Fig. 2.37.4–5).

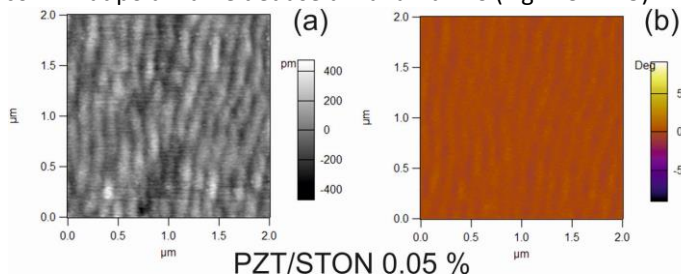


Fig. 2.37.4. AFM (a) și PFM (b) pentru un strat de 10 nm PZT depus pe SrTiO₃(001) dopat cu Nb.

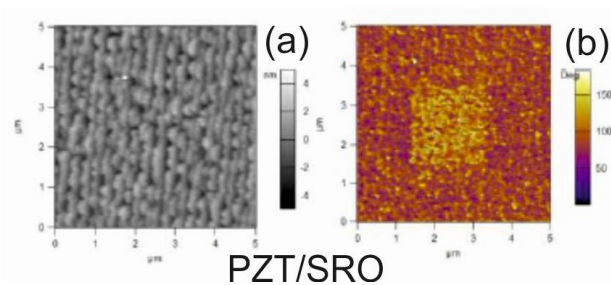
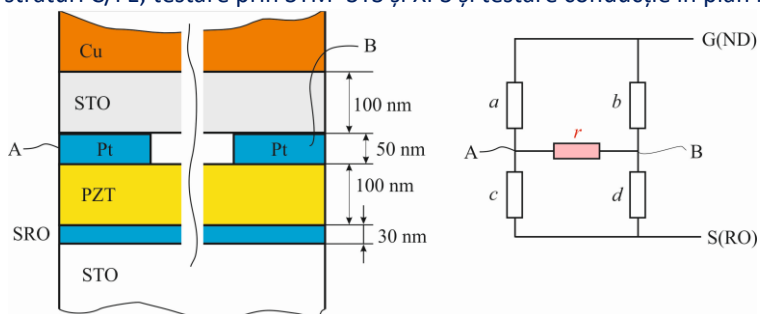


Fig. 2.37.5. AFM (a) și PFM (b) după polare pe un strat de 10 nm PZT depus pe SrRuO₃(001).

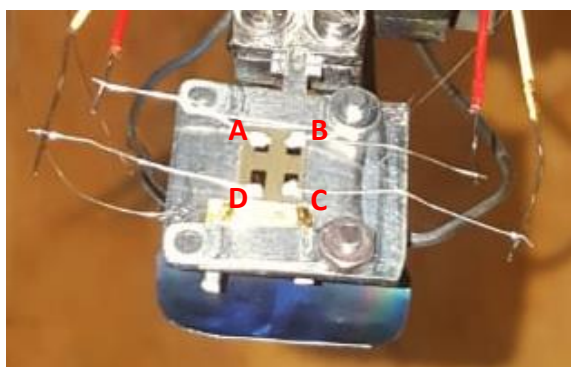
Referințe: [1] L. Pintilie, C. Ghica, C.M. Teodorescu, I. Pintilie, C. Chirila, I. Pasuk, L. Trupina, L. Hrib, A.G. Boni, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, R. Negrea, M. Stefan, D. Ghica, *Sci. Rep.* **5**, 14974(1–14) (2015). [2] N.G. Apostol, L.E. Stoflea, G.A. Lungu, C. Chirila, L. Trupina, R.F. Negrea, C. Ghica, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* **273**, 415–425 (2013). [2] L.C. Tănase, L.E. Abramiuc, D.G. Popescu, A.-M. Trandafir, N.G. Apostol, I.C. Bucur, L. Hrib, L. Pintilie, I. Pasuk, L. Trupină, C.M. Teodorescu, *Phys. Rev. Applied* **10**, 034020(1–19) (2018).

Act 2.40 - Construire dispozitiv de sinteză și testare in situ a structurilor de tip carbon pe feroelectrici. **Act 2.41** - Sinteza straturii C/FE, testare prin STM–STS și XPS și testare conducție în plan in situ (I)



↑ Fig. 2.40.1. Schema dispozitivului de polare și măsurare in situ.

Fig. 2.40.2. Fotografia montajului →



Dispozitivul este schematizat în Fig. 2.40.1, iar o fotografie este prezentată în Fig. 2.40.2. În Fig. 2.40.3 am reprezentat curbele de variație a rezistenței în funcție de tensiunea de poartă, pentru straturi grafenice de diferite grosimi și măsurate între două perechi de contacte diferite. Se constată că la grosimi mici ale straturilor grafenice (sub 1 strat atomic continuu) curbele prezintă o rezistență "anti-histeretică". În Fig. 2.40.4–5 s-au prezentat exemple de spectre XPS, pentru proba atomică curată și după depunerea a cca. 0,6 monostraturi (ML) de carbon. Se observă că se formează plumb metallic prin depunerea de carbon; de asemenea, se constată o sărăcire puternică în plumb a substratului după depunerea grafenului. De asemenea, se constată că polarizarea substratului rămâne orientată spre exterior, P(+). În Fig. 2.40.6 se prezintă imagini STM ale straturilor de grafenă obținute. Se observă că se formează insule de 3–6 nm dimensiune laterală. Pe baza informațiilor obținute prin XPS, STM și din măsurătorile electrice s-a elaborat un model pentru explicarea comportamentului anti-histeretic prin

influența combinată a purtătorilor de sarcină din grafenă și dinspre suprafața feroelectrică. Acest model este expus în manuscrisul trimis la publicare la RSC Advances (listat la nr. 3 la articole trimise la sfârșitul Raportului).

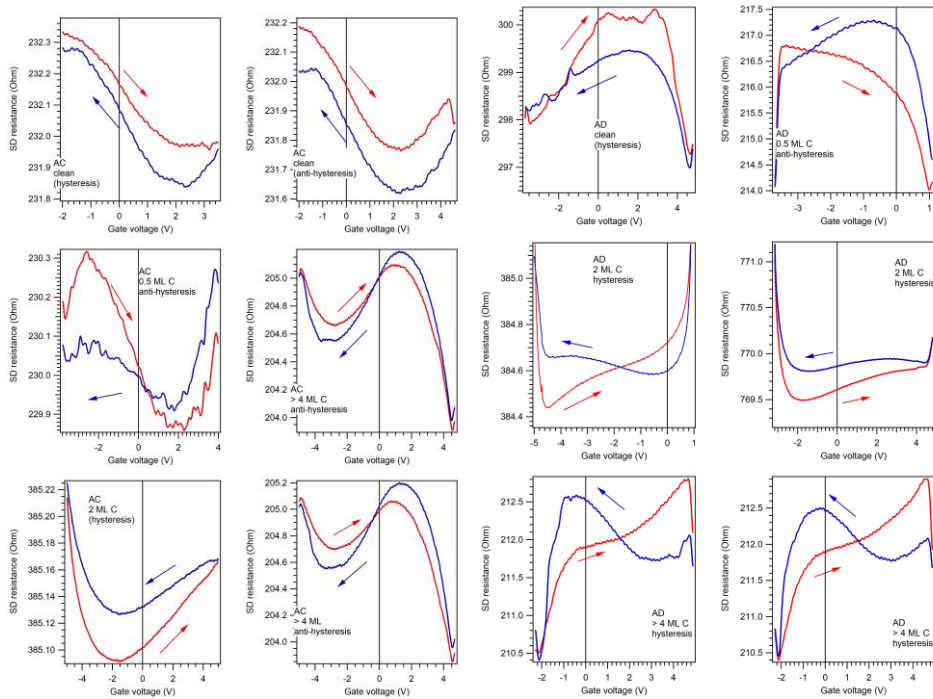


Fig. 2.40.3. Curbe de variație a rezistenței între contactele A și C (stânga) și între A și D (dreapta) pentru probe constând în diferite grosimi ale straturilor grafenice pe zirco-titanat de plumb (001).

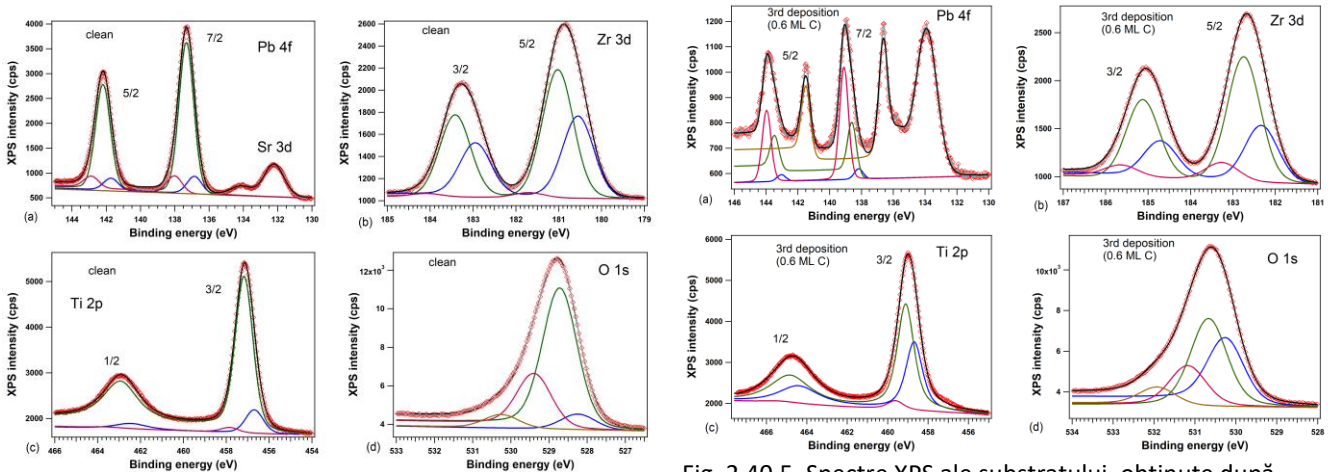


Fig. 2.40.4. Spectre XPS ale substratului atomic curat.

Fig. 2.40.5. Spectre XPS ale substratului, obținute după depunerea echivalentului a 0,6 monostraturi de grafenă.

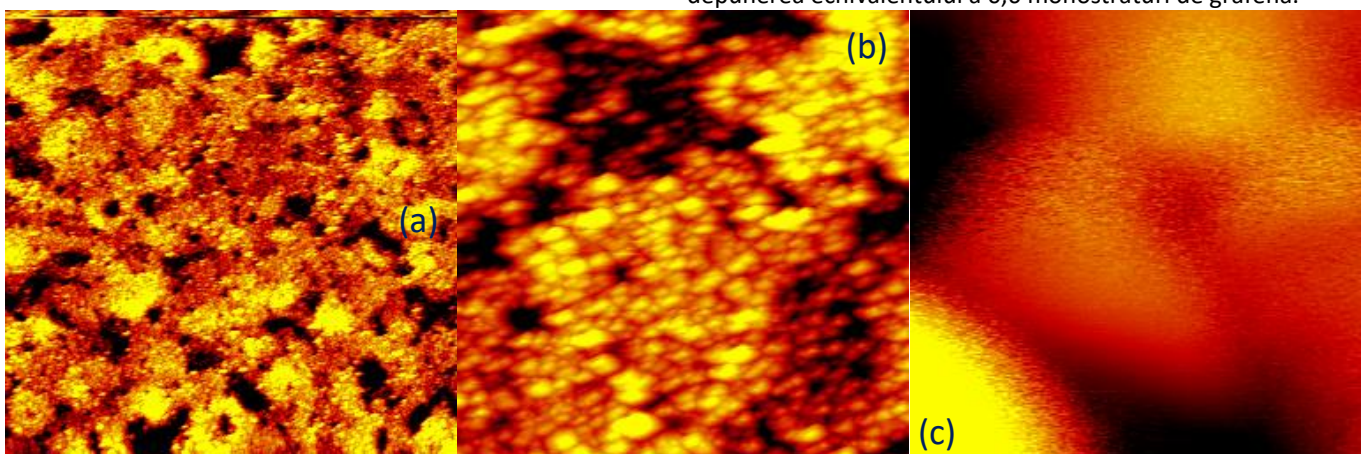


Fig. 2.40.6. Imagini STM pentru 0,6 ML C depuse pe Pb(Zr,Ti)O₃(001): (a) 500 x 500 nm², (b) 100 x 100 nm², (c) 5 x 5 nm².

Act 2.42 - Proceduri alternative de obținere de suprafețe atomic curate GaAs (clivare, sputtering, tratamente termice), caracterizare prin LEED, STM și XPS-UPS. **Act 2.43** - Depunere de grafenă prin C-MBE pe GaAs, caracterizare prin LEED, STM și XPS-UPS. **Act 2.44** - Depunere de grafenă prin CVD pe Si hidrogenat, caracterizare prin STM și XPS-UPS. **Act 2.45** - Depunere de grafenă prin CVD pe GaAs, caracterizare prin STM și XPS-UPS.

2.42 Compusul GaAs este un compus semiconductor cu benzi directe cu proprietati optoelectronice evidente (mobilitate a electronilor $8000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, largimea benzii interzise de 1.42eV , coeficient mare de absorbtie al radiatiei in infrarusul apropiat). Pregatirea suprafetelor este definitorie pentru obtinerea de structuri opto-electronice de calitate datorita unor impedimente specifice GaAs: instabilitatea oxidurilor ce se formeaza la suprafata (Ga_2O_3 , As_2O_3 , As_2O_5 , GaAsO_4), prezenta dislocatiilor, a precipitatilor, a unor granule insulare policristaline ce pot depasi 20\AA in dimensiune. Toate acestea duc la o densitate mare de stari de suprafata de aprox. $10^{12}\text{-}10^{13}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ cu o distributie in forma de U si cu minimul situat la aprox $0.4\text{-}0.5\text{eV}$ deasupra benzii de valenta. Acest lucru duce la fixarea nivelului Fermi la jumatatea benzii interzise (fenomenul de "pinning") si aduc ca efect nedorit parametri slabi ai structurilor opto-electronice (starile de suprafata actioneaza ca centri de captura a purtatorilor, marind rata de recombinare a acestora, a timpilor de raspuns, marirea zgomotului – mai ales a zgomotului flicker (de tip $1/f$). In prezentul studiu s-au stabilit metode de obtinere a suprafetelor de GaAs de tip (100) si (110) cu stoichiometrie dorita foarte curate prin corodare ionica cu ioni de Ar, tratamente termice in ultravid si clivare in vid inalt sau in atmosfera de gaz inert (N_2). Suprafata de GaAs(110) este singura suprafata ce se poate obtine prin clivarea GaAs (clivajul natural este doar in planul (110)). Astfel de suprafete s-au obtinut prin clivare in vid, cu stoichiometrie 1:1, determinata prin masuratori de tip XPS. Suprafata prezinta un fenomen de relaxare (reconstructie de tip 1×1 , legatura As-Ga se roteste cu 27° , atomii de As ridicandu-se cu aprox. 0.65\AA) si nu exista stari donoare sau acceptoare in banda interzisa, datorita unui transfer de sarcina de la Ga la As care duce la autocompensarea legaturilor nesatisfacute (dangling bonds). Acelasi tip de reconstructie este observabil si in cazul corodarii cu ioni de Ar ($2\text{-}4\text{keV}$) urmata de tament termic in domeniul $300\text{-}400^\circ\text{C}$ in vid inalt. A fost intreprins un studiu de evaluare a contaminarii a unor astfel de suprafete prin expunere in aer pentru perioade determinate de timp. Prin masuratori XPS s-au determinat cantitatile de C si de O depuse pe suprafata (sub 5% at. dupa expunere de 1 minut, Fig 2.42.1–2). Analiza spectrelor C1s si O1s indica prezenta doar a hidrocarburilor, lipsa legaturilor C-O si doar prezenta O adsorbit (fizisorbtie) la suprafata. Dupa o expunere mai indelungata (peste 10 minute) apare chemisorbtia O si formarea unor legaturi cu Ga si As. Obtinerea suprafetelor de tip (100) curate s-a facut prin tratamente termice la temperaturi maxime de aprox. 700°C in vid si prin corodare ionica (Ar^+ $2\text{-}4\text{keV}$) urmata de reconstructie prin tratamente termice la temperaturi de $300\text{-}400^\circ\text{C}$. Suprafata nativa prezinta un raport stoichiometric usor in favoarea Ga (52% Ga, 48% As). Aceasta se datoreaza formarii unor insule de Ga_2O_3 sub care apar straturi de As elemental ce nu poate difuza usor prin oxid. Dupa tratarea in vid a suprafetei la 700°C , suprafata apare redusa in oxizi, iar cantitatea de Ga creste (Ga- 58% , As- 42%). Se remarca scaderea legaturilor C-O, si eliberarea C la suprafata semiconductorului. Desi C amfoteric are tendinta de a inlocui As in retea GaAs si introduce un nivel acceptor foarte apropiat de banda de valenta. Corodarea ionica arata eliminarea oxigenului si cea a carbonului de la suprafata dar o suprafata saracita in As. Raportul stoichiometric creste si mai mult in favoarea Ga (61% at. comparativ cu As 39% at.). Reconstructiunea suprafetei dupa o incalzire la $300\text{-}400^\circ$ ajuta la imbunatirea stoichiometriei cu valori de sub 60% at. pentru concentratia de Ga.

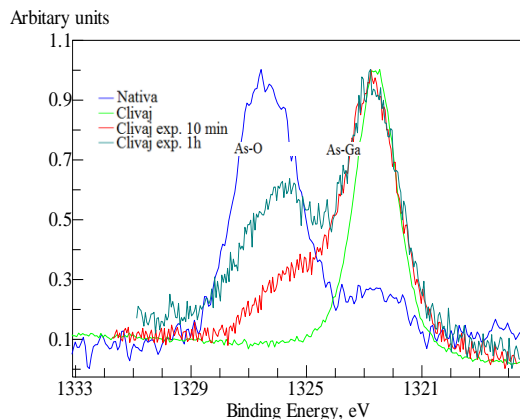


Fig. 2.42.1. Spectre XPS As2p pentru o suprafata de GaAs(110) dupa clivare si expunere in aer

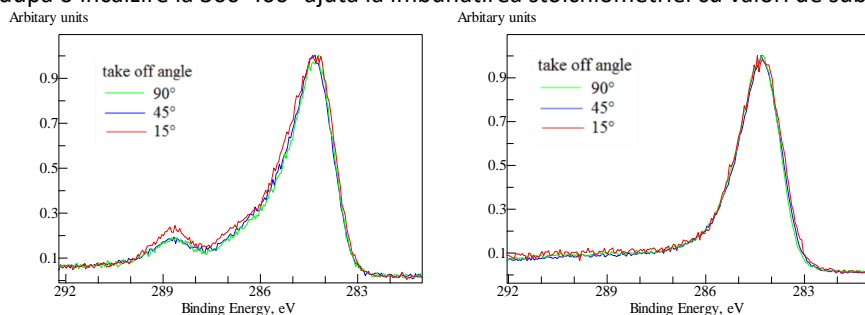


Fig. 2.42.2. Experiment ARXPS C 1s pe structura grafena/SiO₂/Si inainte si dupa bombardament electronic.

2.44 - 2.45 Structurile de tip Grafena/Si si Grafena/GaAs reprezinta jonctiuni de tip Schottky (Fig. 2.42.3) cu proprietati remarcabile ca dispozitive de detectie a radiatiei electromagnetice sau ca dispozitive electronice de viteza. Mecanismul curentului intr-o astfel de jonctiune este dat de miscarea purtatorilor majortari, astfel ca timpii de raspuns ai dispozitivelor sunt dati de timpul de tranzit intre electrodul de grafena si marginea regiunii de sarcina spatiala din semiconductor si de constanta RC a circuitului electric echivalent. Mobilitatea mare a electronilor in grafena si transparenta ridicata a acesteia asigura marirea eficientei cuantice externe si reducerea timpilor de raspuns. Problemele acute care pot aparea insa sunt datorate transferului grafenei pe substratele semiconductoare si prezenta unei densitati mari de stari de suprafata, ce actioneaza ca centri de "trapping" si "detrapping", reducand performantele dispozitivelor. De aceea implementarea unei metode de transfer cat mai acurate si studiul interfetelor de tip grafena/semiconductor a reprezentat principalul scop al acestui studiu. Suprafetele semiconductoare au fost obtinute corespunzator cu metodele determinate anterior- prin corodare chimica, clivare, tratament termic sau corodare ionica urmata de reconstructie in vid prin tratament termic. Depunerea grafenei s-a facut prin transfer prin metoda chimica "uda" sau prin depunere prin metoda MAPLE a oxidului de grafena (GO) din matrice de apa, urmata de reducerea oxidului de grafena prin alte tehnici – reducere prin tratamente termice in vid, bombardament

cu electroni, reducerea sub actiunea luminii a unor lampi flash cu Xe de putere. Studiul interfetelor si determinarea proprietatilor structurale si electrice s-a facut prin STM si metode de spectroscopie de fotoelectroni (XPS, ARXPS, UPS). Pentru implementarea metodei de transfer s-a folosit grafena monolayer depusa pe Cu prin metoda CVD protejata cu PMMA (60nm) cu granulatie de 300 μ m. Prima etapa a metodei o reprezinta corodarea stratului de Cu in solutie de FeCl₃:H₂O (1:1) minim 3h, urmata de spalare in H₂O. Etapa a doua consta in transferul grafenei pe suprafata semiconductorului si incalzirea pentru aprox. 30 min. la 100-120°C. Acest lucru asigura aderenta sporita datorita tranzitiei sticloase a PMMA-ului la temperaturi peste 85°C. Etapa finala consta in corodare chimica a PMMA in solutii de acetona si alcool izopropilic si uscarea probelor, de regula, in vid.

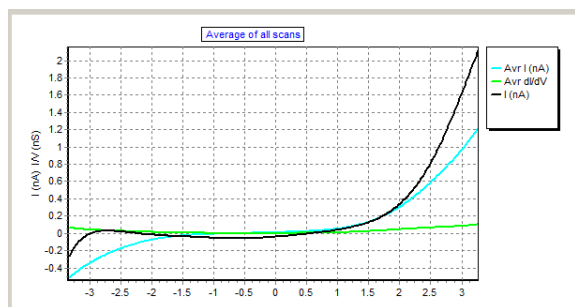


Fig. 2.42.3. Caracteristica I-V pentru o structura Schottky pe GaAs

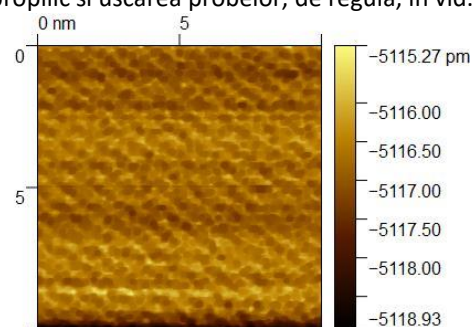


Fig. 2.42.4. Imagine STM pe structura grafena/SiO₂/Si.

Experimentele ARXPS arata obtinerea uni monostrat de grafena pe substrat de SiO₂/Si dupa transferul prin metoda chimica. Legaturile cu O dispar dupa un bombardament cu electroni in vid ultraintalt. Mai multe metode de reducere a GO si de curatare a monostratului de grafena au fost investigate si testate. Tratamentul termic in vid reduce eficient cantitatea legaturilor C-O, dar crearea unei presiuni datorata CO₂ intre grafena si substrat duce la ruperi in strat. In plus, eficienta creste la temperaturi mari (la 1000°C se obtin rapoarte de concentratii C:O de peste 12), insa acest lucru duce la evaporarea unor compusi mai volatili de pe suprafata semiconductorului (As in cazul GaAs) si la tensiuni si ruperi suplimentare ale stratului de grafena. Expunerea la flashuri de lumina ale lampilor de Xe este de asemenea o metoda foto-termica, pulsuri de putere mare fiind adsorbite in stratul de grafena sau GO iar prin incalzire locala apare reducerea legaturilor C-O. Totusi rapoartele de concentratii C:O nu au depasit valoarea de 4 atat pentru Si cat si pentru GaAs. Cea mai utila metoda de reducere a legaturilor C-O s-a dovedit a fi bombardamentul cu electroni de energie 300-500 eV in vid ultraintalt. Metoda are la baza interactiunea electronilor energetici cu moleculele de apa. Practic apar electroni in urma ionizarii moleculelor de apa, ce se hidrateaza cu cate alte 4 molecule de apa si se formeaza electroni hidratati (solvatati), care difuzeaza pe suprafata si devin agenti reducatori foarte puternici ai gruparilor functionale ce contin O. Timpii de expunere au variat in functie de curentul de electroni aplicat (zeci de μ A/cm²) si de grosimea straturilor de GO. Metoda STM (Fig. 2.42.4) a permis determinarea morfologiei suprafetelor obtinute, in cazul suprafetelor stabile, pasivate, chiar cu rezolutie atomica. Prin STM s-au obtinut in-situ caracteristicile I-V ale structurilor. Determinarea barierelor Schottky s-a facut prin folosirea spectroscopiilor de fotoelectroni (XPS-UPS, Fig. 2.42.5), masurand spectrele nivelelor adanci si ale benzii de valenta. Daca $\Phi_B = E_g - (E_{core}^G - E_{VC})$, unde E_g este largimea benzii interzise a semiconductorului, E_{core}^G este energia de legatura a liniei spectrale considerate (Si2p_{3/2} sau Ga3d_{5/2}) masurata dupa depunerea grafenei, iar E_{VC} este distanta intre energia liniei spectrale si maximul benzii de valenta al semiconductorului (E_{BV}), masurata inainte de depunerea grafenei. E_{VC} are valori de aprox. 99.1eV pentru Si2p_{3/2} si 18.83eV pentru Ga3d_{5/2} in GaAs, valori similare fiind obtinute si in studiile noastre. Valoarea E_{BV} a fost calculata din spectrul benzii de valenta. In acest caz $\Phi_B = 0.69$ eV si reprezinta valoarea inaltimii barierei Schottky a unei structuri Grafena/GaAs depusa prin metoda de transfer si tratata prin bombardament cu electroni de 300 eV. S-au obtinut inaltimi ale barierelor cu valori de 0.6-0.85eV atat pentru Si cat si pentru GaAs, valori usor crescute si implicit depinning-ul nivelului Fermi fiind observate pentru suprafete pasivate de Si (cu SiO₂ nativ).

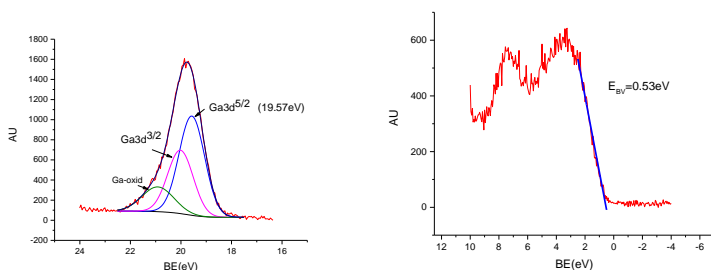


Fig. 2.42.5. Experiment XPS de determinare a inaltimii barierei Schottky pe o structura Grafena/GaAs.

Schottky grafena/semiconductor. Montajul a cuprins doua ansambluri de masurare: unul dedicat caracterizarilor electrice si optice la iluminare si polarizare cuasicontinua si unul dedicat masuratorii raspunsului electro-optic la pulsuri scurte de lumina. O serie de caracteristici electrice trebuie determinate-inaltimea barierei Schottky, rezistenta serie, coeficientul de idealitate, curentul de intuneric invers de saturatie, tensiunea de breakdown, capacitatea echivalenta a structurii, modificari ale

Act 2.46 - Proiectare montaj specific de măsurători ultrarapide a eficacității de detecție IR. **Act 2.47** - Realizare montaj specific de măsurători ultrarapide a eficacității de detecție IR. **Act 2.48** - Testări electrice și optice structuri grafene pe semiconductori pentru detecția IR (I).

Proiectarea si realizarea montajului de masuratori ultrarapide a eficacitatii de detectie IR a presupus identificarea parametrilor electro-optici specifici si estimarea domeniului de variatie a valorilor acestora in functie de dispozitivele ce urmeaza a fi caracterizate, in cazul nostru – structuri de tip

mecanismului de curent la polarizare inversa si directa, densitatea de stari la interfata grafena/semiconductor. Primul ansamblu este dedicat unor astfel de caracterizari si este schitat in Fig. 2.46.1.

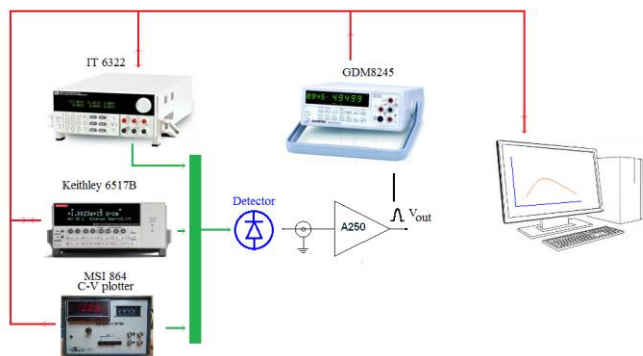


Fig. 2.46.1. Montaj pentru masurarea caracteristicilor electrice ale structurilor Schottky

C-V si $1/C^2=f(V)$. Acesta asigura tensiuni de polarizare de 20V si poate masura capacitati de 2000pF utilizand un semnal de 1MHz. Prin urmare mai multi parametri pot fi determinati prin metode alternative si valorile comparate intre ele. Sursa IT6322 poate asigura curenti mari de pana la 3A si tensiuni de 30V(zgomot<3mV rms). Cu ajutorul acesteia se studiaza functionarea la tensiuni apropiate de cea de breakdown si mecanismul de gain al structurii la astfel de tensiuni. O serie de parametri electro-optici sunt obtinuti tot in montajul schitat mai sus, prin iluminarea detectorilor cu surse de lumina continue: led-uri cu lungime de unda stabilita (de la UV la NIR), lampa cu Xe (200W) si prin folosirea unui monocromator adecvat. Fluxul radiativ se masoara cu powermetrul Thor Labs PM120. Se determina astfel responsivitatea, exprimata in A/W (curentul la iluminare), detectivitatea (determinand curentii de zgomot) si raspunsul spectral. Pentru amplificarea curentilor mici dar si pentru studiul curentilor de zgomot se foloseste amplificatorul Amptek A250, de inalta performanta (zgomot ultramic < 100 electroni rms), racit cu element Peltier intern, si intrare pe tranzistori FET. Este implementat intr-un circuit de tip transimpedanta, dupa schema din Fig. 2.46.2.

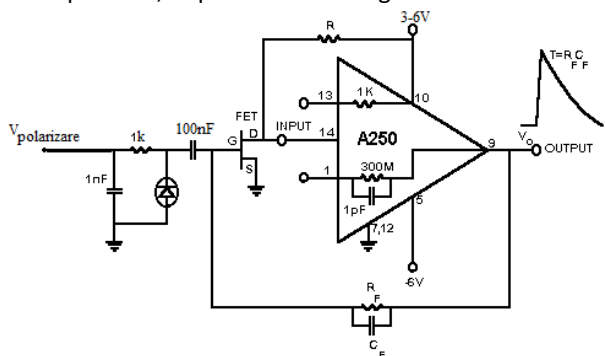


Fig. 2.46.2. Circuit pe baza de Amptek A250 pentru studii de curenti de zgomot si al fotocurentilor foarte mici.

Caracteristicile I-V sunt masurate cu electrometru Keithley 6517B ce dispune de o sursa de tensiune foarte stabila (zgomot<2.6mV rms) de 1000V, avand o rezolutie de $6^{1/2}$ digiti, pe domenii de masurare de la 20pA la 20mA. Pentru determinarea inaltimei barierei Schottky, a rezistentei serie si a factorului de idealitate se utilizeaza metoda Cheung considerand caracteristica I-V la polarizare directa. Masuratorile I-V la diferite temperaturi pot furniza densitatea de stari de la interfata grafena/semiconductor, de asemenea inaltimea barierei si constanta Richardson. Curentul invers de saturatie si inaltimea barierei pot fi calculate utilizand caracteristica I-V la polarizare inversa. Determinarea inaltimei barierei si capacitatea jonctiunii sunt masurate prin intermediul C-V plotterului MSI 864 prin studiul caracteristicii

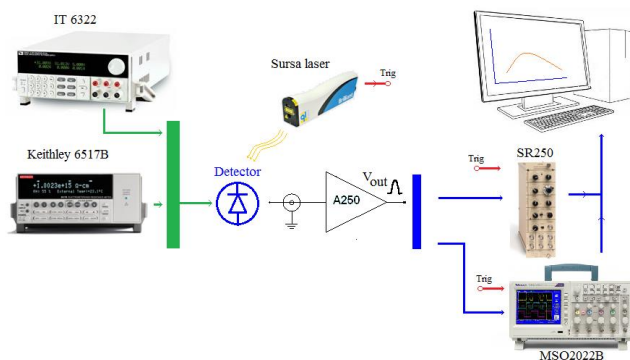


Fig. 2.46.3. Montaj pentru masuratori ultrarapide a eficacitatii de detectie a structurilor Schottky.

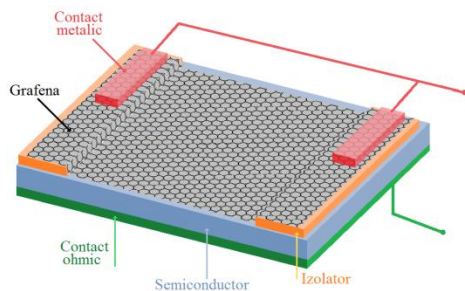


Fig. 2.46.4. Structura de tip grafena/semiconductor

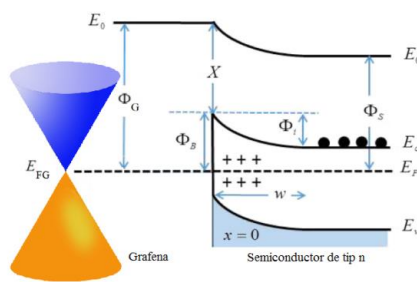


Fig. 2.46.5. Diagrama de benzi a unei structuri grafena/semiconductor de tip n

Ansamblul pentru studiul timpilor de raspuns si al responsivitatii la pulsuri scurte de lumina este schitat in Fig. 2.46.3. Pentru polarizarea structurilor se folosesc cele doua surse foarte stabile: IT6322 si sursa electrometrului Keithley6517B. Sursa de pulsuri de lumina este un laser YAG:Nd cu $\lambda=1064\text{nm}$ de tip Brilliant B sau un laser Continuum ND6000 cu colorant, pompat de laserul Brilliant B. Astfel se pot obtine pulsuri cu lungimi de unda din UV pana in IR, largimi de 6ns si energie maxima de aprox. 200mJ/puls la o rata de repetitie de 20Hz. Pulsurile de lumina genereaza pulsuri electrice in detector. Semnalul amplificat al detectorului este achizitionat fie de un osciloscop Tektronix MSO 2022B (1Gsamples/sec.) fie de un integrator cu poarta de tip Stanford SR250. Cele doua dispozitive sunt sincronizate cu laserul, acesta din urma oferind la iesire un semnal de triggerare (de tip TTL, lungime 10ns, delay 0-500ns pana la Q-Switch) tocmai in acest scop. Integratorul SR250 permite integrarea pulsurilor (pana la 10000 de pulsuri) pe distante temporale foarte scurte (fereastra de achizitie poate fi setata de la 2ns la 15 μs cu o

rezolutie de 1ns). Raportul Semnal/Zgomot este astfel crescut, in cazul zgomotului alb cu un factor de 100. Are de asemenea un dispozitiv de amplificare intern si ofera la iesire tensiunea proportionala cu sarcina integrata a pulsurilor. Se poate extrage astfel responsivitatea structurilor. Osciloscopul MSO 2022B ofera studiul direct al pulsurilor electrice. Imediat dupa triggerare poate achizitiona 100ksamples, acoperind o durata de 100μs, pe care le salveaza intr-un buffer de memorie. Din forma pulsurilor se pot determina timpzii de raspuns ai structurilor. Din analiza inaltimii in tensiune se poate de asemenea determina din nou responsivitatea. La tensiuni de polarizare inversa mari se poate renunta la modulul de preamplificare cu Amptek A250.

2.48 Structuri grafena/GaAs si grafena/Si au fost produse pentru studiul proprietatilor electrice si de detectie a radiatiei luminoase in domeniul IR. O astfel de structura este reprezentata ca in Fig. 2.46.4.

Structurile au fost obtinute prin depunerea de contacte ohmice (Au-Ge-Ni, Pd-Ge-Au pe n-GaAs si Al pe p-Si) si respectiv de straturi grafenice (depunere si reducere de GO si metoda de transferare de monostrat de grafena) pe suprafete semiconductoare curate. Peste grafena s-au depus contacte de Au si Ag. Inaltimea barierei Schottky, factorul de idealitate si rezistenta serie au fost determinate prin metoda Cheung folosind caracteristica I-V la polarizare directa. Functiile Cheung

$$\text{considerate: } \frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s, \quad H(I) = V - \frac{nkT}{q} \ln \frac{I}{AA^*T^2} \quad \text{si} \quad H(I) = n\Phi_B + IR_s.$$

Structurile pe baza de n-GaAs au dat cele mai bune rezultate in domeniul NIR (Infrarosu apropiat), lucru asteptat, datorita caracteristicilor opto-electrice care recomanda acest semiconductor in acest rol. Responsivitatea este mare pentru domeniul de frecvente pentru care $h\nu > E_g$ caz in care se genereaza perechi electron-gol usor colectati din stratul de sarcina spatiala.

Pentru domeniul de frecvente $\Phi_B < h\nu < E_g$, grafena devine elementul fotoactiv, electronii excitati din aceasta trecand peste bariera de potential in semiconductorul n-GaAs, insa eficienta cuantica incepe sa scada considerabil datorita absorbtiei reduse. Principala masura ce a fost identificata ca trebuind luata pentru imbunatatirea proprietatilor de detectie ale structurilor este pasivarea eficienta a suprafetelor semiconductoare inainte de depunerea grafenei cu staturi nanometrice.

Tabel Parametri opto-electrici ai structurilor obtinute

Parametru	Domeniu valori structuri pe baza de n-GaAs	Domeniu valori structuri pe baza de p-Si	Observatii
Inaltimea barierei Φ_B	0.6-0.85eV	0.6-0.85eV	Valori mai mari pentru suprafete pasivate
Rezistenta serie R_s	10Ω-10kΩ ~20M	10Ω-10kΩ	Depinde de nivelul de dopaj al semiconductorului si de dimensiunile geometrice ale structurilor
Factorul de idealitate n	1.4-4	1.2-3	Suprafetele de n-GaAs sunt mai instabile si densitatea de stari este mare
Raspuns spectral	UV, Vizibil, NIR	UV, Vizibil, NIR	
Responsivitate	50μA/W- 1mA/W	50μA/W- 1mA/W	Responsivitatea maxima a structurilor pe baza de n-GaAs in zona NIR (750-900nm)
Timp de raspuns (rise time)	50-100ns	80ns-1μs	
Timp de raspuns (fall time)	300ns-1μs	400ns-30μs	
Curent invers de saturatie	10^{-9} - 10^{-5} A	10^{-7} - 10^{-5} A	Valorile cele mai mici pentru GaAs intrinsec(Semiizolator)
Capacitatea la polarizare inversa	100-700pF	100-700pF	Deinde de dopaj, de aria jonctiunii si de tendiunea de plarizare

Act 2.49 - Realizarea de metasuprafete pe bază de acoperiri metalice pe semiconductori atomic curati. **Act 2.50** - Studiu comparativ reliefand potentialul tehnologic al metasuprafetelor, multistraturilor feroelectrice si a straturilor grafenice formand structuri de tip memristor sau senzori IR. Metasuprafetele (MTS) cu caracteristici exploatabile in analizori de stari de polarizare, superlentile sau modulatori electrooptici au fost realizate pe substrat de Si curatat prin corodare cu ioni de Ar⁺ si tratamente termice. In Fig. 2.49.1-2 sunt prezentate schematic structurile corespunzatoare proiectate. La IMT Bucuresti a fost utilizata o instalatie de litografie electronica (EBL) de tip "converted SEM". SEM-ul implicat este un TESCAN VEGA II LMU cu emisie termoelectronica, dotat cu un intrerupator de fascicul incorporat in coloana electronica, deasupra primei lentile condensoare. In scopuri litografice generatorul de baleiaj al SEM-ului a fost inlocuit cu un PG (generator de configuratii) de tip RAITH Elphy Plus. Structurile din Fig. 2.49.3 au fost proiectate cu ajutorul softului aferent PG-ului (GDS II) Fisierile obtinute au fost incarcate in PG si electronorezistul depus pe substratul de Si a fost expus fasciculului de electroni. Modul de lucru este numit scanare vectoriala. Developarea probelor iradiate s-a efectuat intr-un amestec 3:1 IPA:MIBK (trei parti de alcool izopropilic si o parte izobutilcetona) timp de 45 sec. Au urmat metalizarea si lift-off-ul.

Studiu comparativ reliefand potentialul tehnologic al metasuprafetelor Metasuprafetele (MTS) ca un caz bidimensional de metamateriale (MTM) au fost dezvoltate din 2001, pentru componente de implementare a fenomenelor optice exotice (Fig. 2.49.4), prin ciclul Gartner (Fig. 2.49.5).

Straturi feroelectrice pe bază de oxid de hafniu Straturile feroelectrice pe bază de HfO_2 sunt candidați puternici pentru aplicații în memoriile feroelectrice și în dispozitive nanoelectronice bazate pe grafena. O metoda de obtinere a straturilor ultra-subtiri este depunerea de straturi atomice prin ALD - *Atomic Layer Deposition*, tehnica adecvata pentru un riguros control al rugozității și grosimii straturilor. În cadrul IMT București pentru straturi ultra-subtiri de HfO_2 feroelectric prin ALD s-a folosit un echipament - OpAl/Oxford Instruments Plasma Technology. Filmele de HfO_2 feroelectric au fost dezvoltate prin doparea HfO_2 cu Zr sau cu Al. Precursorii ALD utilizați sunt: pentru Hf – TDMAH; pentru Zr – TDMAZ; pentru Al – TMA. Apa ultra-pură a fost utilizată ca agent oxidant, iar azotul de puritate ultra-înaltă (Azot 6.0, 99.9999 vol.%) a fost utilizat pentru purjare și gaz purtător. Creșterea filmelor de HfO_2 feroelectric a fost făcută în două moduri: în primul mod, cei doi precursori au fost mixați secvențial pe suprafața și apoi oxidați, pentru a produce un oxid binar omogen în volum, iar în al doilea mod, oxidul binar a fost crescut într-un mod laminar, prin alternarea într-o secvențialitate definită a ciclurilor ALD. Imagini AFM 2D ale suprafeței filmelor ultra-subtiri de HfO_2 ; Al:HfO₂ și HfZrO₂ crescute prin tehnica ALD prezintă o suprafață continuă și omogenă, fără cavități (Fig. 2.49.6). Rugozitatea medie măsurată prin AFM este sub 0.25 nm pentru toate suprafețele dezvoltate. Topografia foarte uniformă și rugozitatea foarte mică a suprafeței arată că structura și compoziția filmului sunt relativ constante în volum. Răspunsul piezoelectric local a fost evaluat prin PFM (Fig. 2.49.7). S-au determinat și caracteristicile I-V, Fig. 2.49.8.

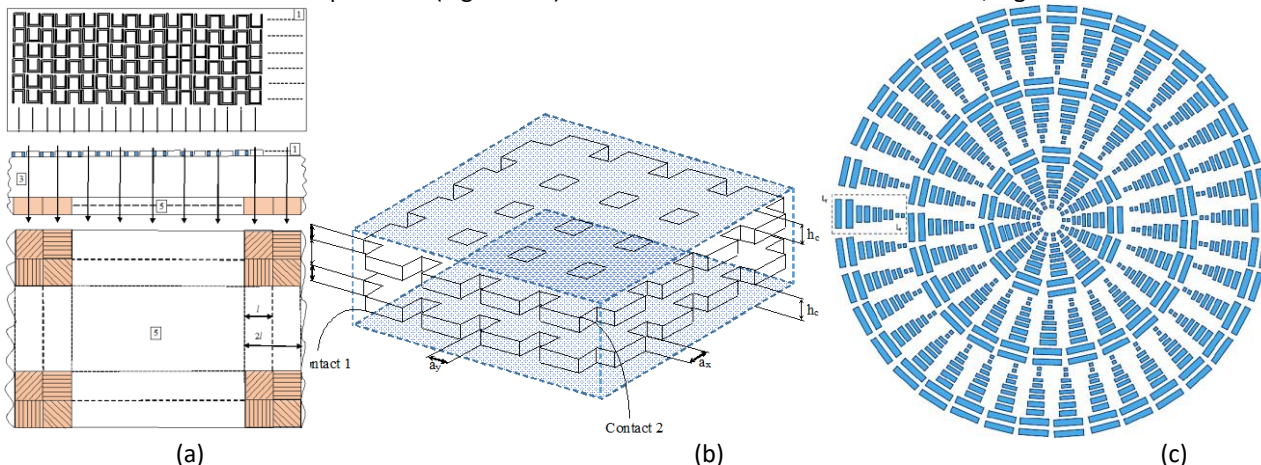


Fig. 2.49.1 (a) **Analizorul de stari de polarizare** integreaza MTS superioara ca lamela retardoare în $\lambda/4$ și MTS inferioara ca arie de micropolarizori liniari cu: $T_{(perioada)}=0,8 \mu\text{m}$, rezoluția $d=0,4 \mu\text{m}$, $h_{(inaltimea\ liniiilor)}=0,20\mu\text{m}$, $l=10 \mu\text{m}$; (b) **modulatorul electrooptic** ca MTS activa integreaza într-un colorant fotoluminescent două rețele metalice transparente pentru radiatia de lucru cu: $h_m=450 \text{ nm}$, $h_d=675 \text{ nm}$, $h_c=675 \text{ nm}$, $a_x=1350\text{nm}$, $a_y=900 \text{ nm}$; (c) **superlentila plasmonica** este descrisa în cererea de brevet OSIM (a2019 00578).

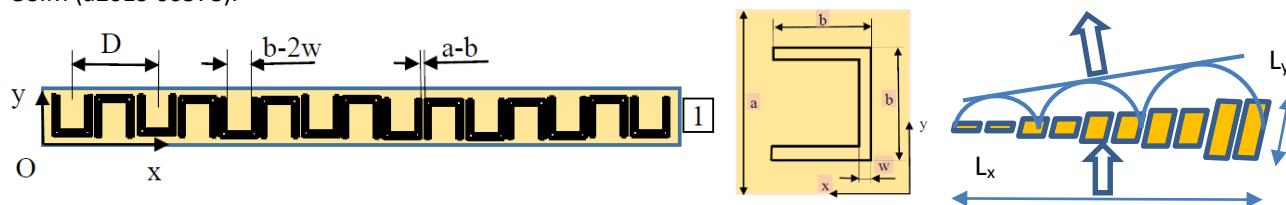


Fig. 2.49.2. Antenele plasmonice pentru lamela au fost realizate pentru domeniul spectral $8\div 10\mu\text{m}$ cu următoarele dimensiuni: $a=2,6 \mu\text{m}$, $b=1,6 \mu\text{m}$, $w=0,26 \mu\text{m}$, $h=0,2 \mu\text{m}$, $D=5,34 \mu\text{m}$, iar superlentila MTS pentru conversia și focalizarea undelor de suprafață în unde de propagare are $L_x=\sqrt{2}\lambda$, $L_y=\sqrt{2}\lambda/4$.

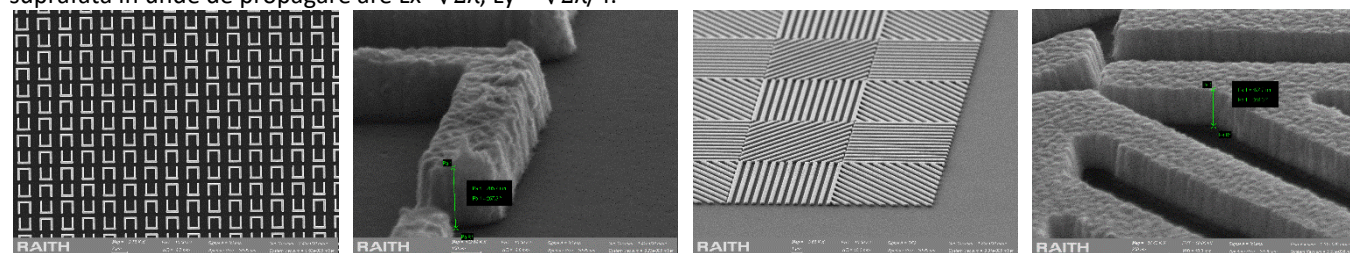


Fig. 2.49.3 Imaginile SEM obținute în IMT ale antenelor plasmonice (rezonatorii) pe substratul de Si obținute după structurarea unui strat de Au cu grosimea de 190 nm pe un strat de aderență din Cr cu grosimea de 10nm.

Pentru HfO_2 caracteristica I-V este una tipică structurilor care prezintă fenomenul de tunelare a electronilor. La polarizare directă la tensiuni cu puțin peste 2 V, electronii tunelează prin bariera creată de stratul dielectric. Se observă că în cazul în care tensiunea aplicată crește, apare efectul de rezistență negativă, caracteristic diodelor tunel. Pentru HfO_2 feroelectric caracteristica I-V este una tipică materialelor care prezintă fenomenul de histererezis. Filmele ultra-subtiri de HfO_2 și HfO_2 feroelectric pot fi utilizate ca dielectric, izolator poartă în tranzistori cu efect de câmp (FET), acoperiri optice, condensatori cu memorie dinamică cu acces aleatoriu (DRAM). Tehnica ALD cu reacțiile sale secvențiale și autolimitate este în măsură să îndeplinească cerințele noilor tehnologii pentru obținerea de filme ultra-subtiri cu proprietăți acordabile. Datorită evidentelor

avantaje procesele ALD sunt dezvoltate pentru o gamă largă de materiale, de la metale la oxizi metalici, mergând până la materiale ternare complexe. Astfel ALD poate să devină o parte integrată în procesele industriale.

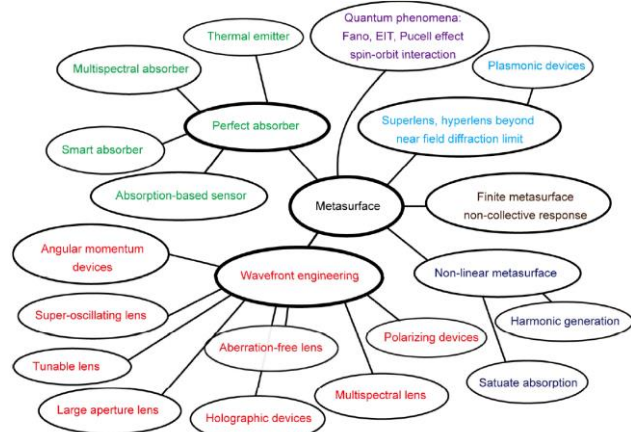


Fig. 2.49.4.

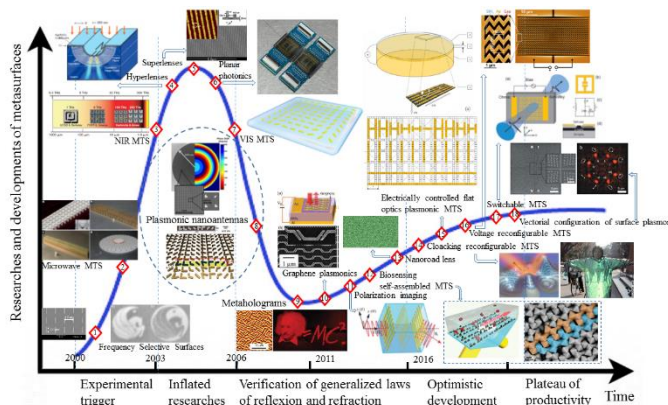


Fig. 2.49.5.

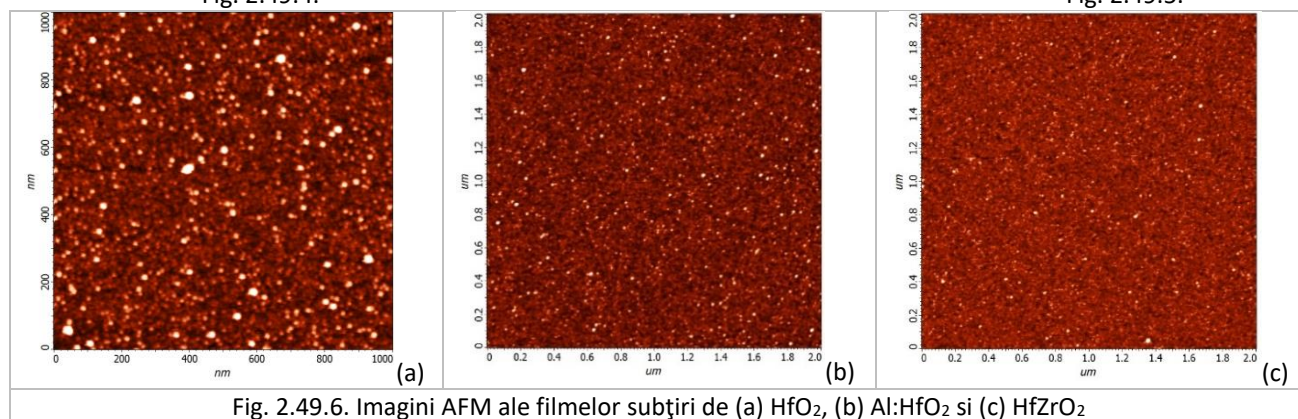


Fig. 2.49.6. Imagini AFM ale filmelor subțiri de (a) HfO₂, (b) Al:HfO₂ și (c) HfZrO₂

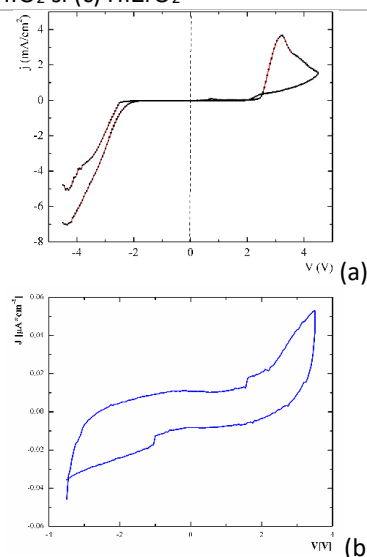
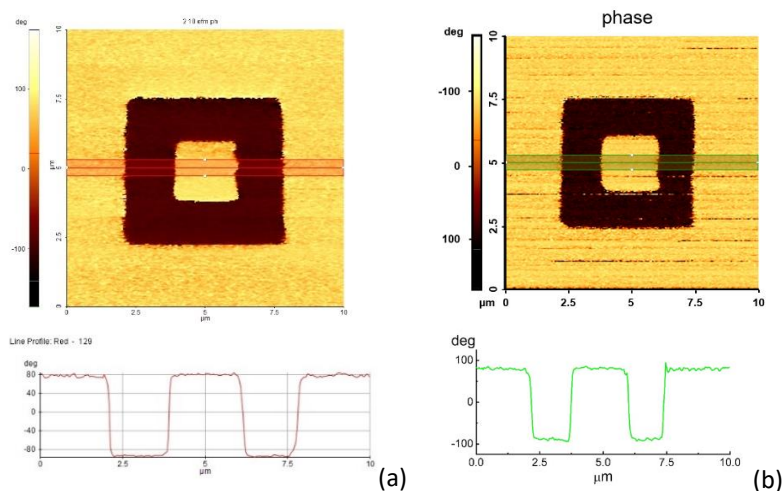


Fig. 2.49.7. Răspunsul piezoelectric local prin microscopie de răspuns piezo (PFM) pentru: (a) Al:HfO₂ și (b) HfZrO₂ scriere pe 5 μm × 5 μm, 10V; scriere pe 2 μm × 2 μm, -10V ; citire pe 10 μm × 10 μm, 3V

Fig. 2.49.8. Caracteristica I-V pentru (a) HfO₂ și (b) HfO₂ feroelectric.

Straturi grafenice - grafena nanocrystalină (GNC) GNC este un material care poate fi crescut pe o varietate de substrat izolatoare (necatalitice) - SiO₂, Si, cuarț, safir etc., și care prezintă conducție ohmică foarte bună și de asemenea proprietăți mecanice, chimice și optice utilizabile în aplicații pentru electronică, optoelectronică și electrozi transparenti, structuri memristor, senzori piezorezistivi sau IR. Straturile de GNC sunt depuse prin tehnologia RF-PECVD în cuplaj capacitiv, utilizând ca precursori metanul, hidrogenul, cu sau fără conținut de gaz inert (Ar). La temperatura camerei, conducția este ohmică. Conducțiile tipice măsurate la GNC crescut pe substrat Si/SiO₂-termic sunt de 70-100 S/cm.

Grafena nanocrystalină reprezintă o creștere compactă de nanocrystalite carbonice cu structură de rețea hexagonală, cu hibridizare sp²: nanodomenii grafenice, grafenice - de dimensiuni (2-10 nm) și forme variate (planare, curbate, fibrilare, fragmente fulerenice) și orientări dezordonate, înconjurate de o matrice relativ nesemnificativă cantitativ de carbon amorf (Fig. 2.49.9(a, b)). Spectrul FT-IR al GNC (Fig. 2.49.9(c)) evidențiază posibilitatea existenței unor radicali liberi la suprafața filmului de GNC (prin prezența unor picuri în regiunea spectrală 3000-2800 cm⁻¹). Este evidențiată prezența benzilor atribuite

absorbției apei din aer, conducând la ideea obținerii unor filme puternic absorbante. Mecanismul de conducție în filmele de nanografenă este încă neelucidat. În ipoteza unui model morfologic care implică cristalite de grafenă de concentrație mare într-o matrice carbonică amorfă, contribuția dominantă la rezistența electrică în filmele GNC vine de la rezistența interconexiunilor între aceste cristalite sp^2 , ceea ce le conferă un potențial semnificativ pentru senzorică.

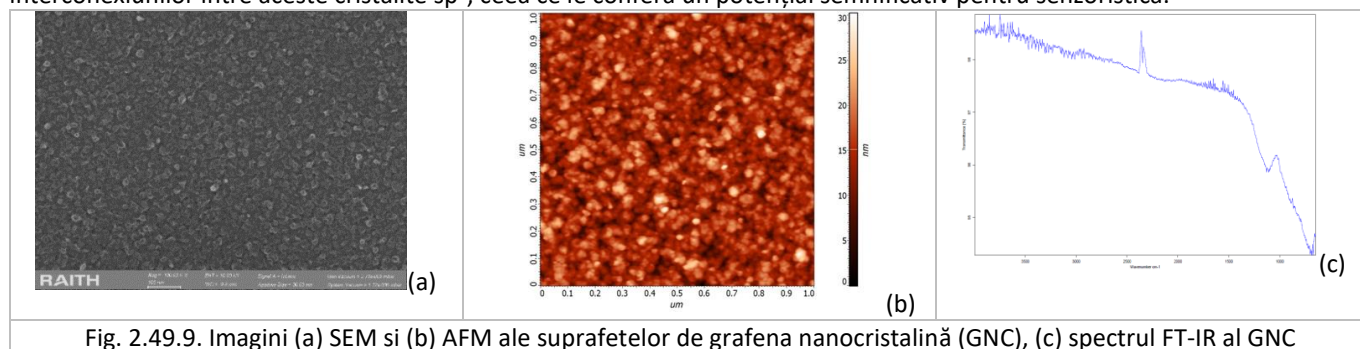


Fig. 2.49.9. Imagini (a) SEM și (b) AFM ale suprafețelor de grafena nanocristalină (GNC), (c) spectrul FT-IR al GNC

Proiect 5. Optimizarea unor tehnologii de creștere a monocristalelor pentru diverse aplicații

Act 2.51 - Automatizarea sistemului de deplasare a creuzetului în instalația Bridgman de creștere a cristalelor de fluoruri. **Act 2.52** - Optimizarea sistemului de încălzire în instalația Bridgman pentru obținerea cristalelor de LiF și BaF₂. **Act 2.53** - Obținerea monocristalelor de LiF și BaF₂ dopate cu Ce. **Act 2.54** - Caracterizarea optică și compozițională a monocristalelor de LiF și BaF₂ dopate cu Ce.

Act 2.51 Modernizarea sistemului de deplasare a creuzetului pentru instalația Bridgman de creștere a cristalelor a constat în înlocuirea sistemului de acționare electrică și de deplasare pe verticală existente. În figura 2.51. 1 este prezentată instalația Bridgman (a) înainte și (b) după automatizarea sistemului de deplasare pe verticală a creuzetului. Sistemul de acționare electrică și de deplasare pe verticală a creuzetului au următoarele componente: *Motor electric sincron*, cu magneti permanenți, fără perii (Fig. 2.51.2b); *Sursă electrică variabilă de c.c.*, cu regulator digital de turație incorporat, cu referință de putere externă (semnal 4-20 mA și interfață serială de comunicație - MODBUS); *Sistem digital de comandă a vitezei verticale de avans creuzet*, bidirecțional în turație, permite funcționarea în regim de avans rapid (regim pregătire creștere) și regim de avans lent (regim creștere cristal). (Fig. 2.52.2a); *Extensie software tip SCADA-PC existentă*, care permite controlul și monitorizarea acționării

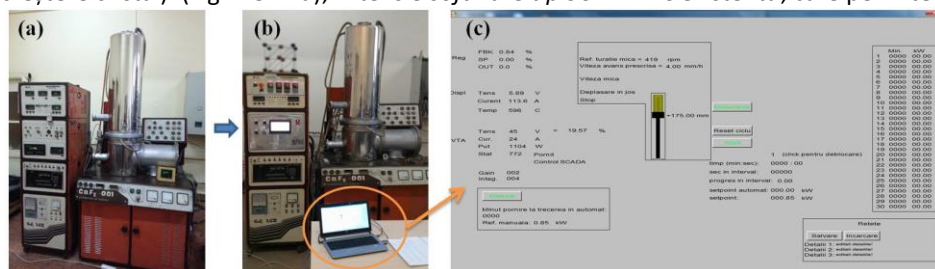


Figura 2.51.1. Instalația Bridgman (a) înainte și (b) după etapa de automatizare a sistemului de deplasare pe verticală a creuzetului; (c) aplicație software de tip SCADA-PC pentru controlul și monitorizarea sistemului de încălzire, respectiv de deplasare a creuzetului.



Figura 2.51.2. (a) Sistem digital de comandă; (b) Motor electric sincron.

electrice, precum și realizarea unor cicluri de funcționare automate, programabile (rampe, paliere, etc.) (Figura 2.52.1c.). Funcționalitatea acestui ansamblu se bazează într-o anumită măsură pe structura de echipare a mașinii existente, după cum urmează: (i) s-a refolosit reductorul de turație tip melc-roată melcată existent; (ii) s-a refolosit laptop-ul și aplicația SCADA-PC existente, inclusiv interfețele seriale existente; (iii) sistemul digital de comandă a vitezei verticale de avans asigură viteza de avans prescrisă, indiferent de perturbațiile externe (variații ușoare ale tensiunii de alimentare, variații ale sarcinii mecanice, etc.). Întregul ansamblu asigură stabilitatea turației/vitezei de avans la valoarea prescrisă, realizarea automată a unor cicluri automate de putere funcție de timp, prescrise de către operator prin aplicația SCADA-PC și controlul, monitorizarea și stocarea datelor relevante (referința de turație, turația efectiv realizată, etc.). Echipamentele hardware s-au montat pe corpul instalației, fără a interfera în nici un fel cu restul componentelor acesteia (sistem electro-alimentare, etc.).

Act 2.52 Pentru stabilirea condițiilor optime de creștere a cristalelor de LiF și BaF₂ este necesară: (i) cunoașterea poziției inițiale a creuzetului în interiorul încălzitorului (măsurată de la baza rezistenței de grafit până la vârful creuzetului de grafit) ca punct de pornire a procesului de cristalizare; (ii) viteza optimă de tragere; (iii) puterea electrică pe rezistența de grafit pentru obținerea temperaturii de topire a materiei prime și a gradientului de temperatură din interiorul acesteia. În tabelul 1 sunt prezentați acești parametri pentru cele două tipuri de cristale care urmează a fi obținute, respectiv gradientul de temperatură folosit. Rampa de încălzire, rampa de răcire și gradientul de temperatură folosite pentru obținerea cristalelor de LiF sunt prezentate în figura 2.52.1, respectiv în figura 2.52.2 pentru cristalele de BaF₂:Ce³⁺. Pentru realizarea condițiilor de creștere a cristalelor s-a folosit un sistem de ecrane termice în jurul rezistenței din grafit. Acesta este conceput ca o succesiune de tuburi

concentrice, dintre care primul, o folie din molibden așezată în imediata vecinătate a rezistenței, are rol de reflector și este perfect centrat prin 2 inele de grafit; după acest ecran de molibden urmează un ecran din grafit. La partea exterioară a acestui sistem de ecranare sunt dispuși doi cilindri concentrici, unul din nichel și unul din oțel inoxidabil. Ecranele din grafit, nichel și inox au fost prevăzute la partea superioară cu capace de închidere.

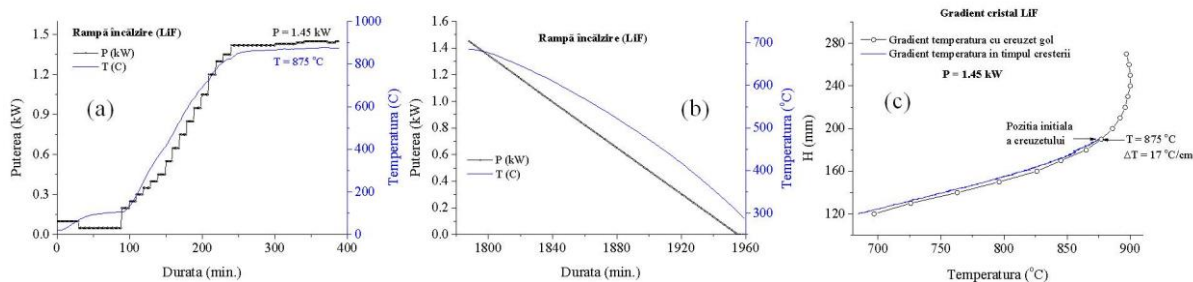


Figura 2.52.1. (a) Rampa de încălzire, (b) rampa de răcire și (c) gradientul de temperatură pentru obținerea cristalului LiF.

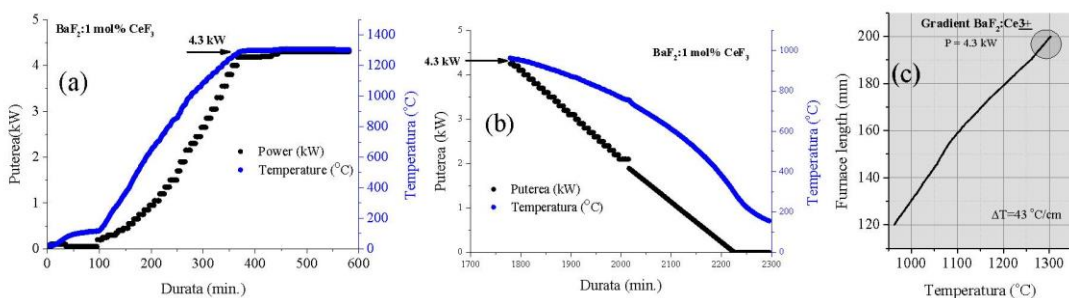


Figura 2.52.2. (a) Rampa de încălzire, (b) rampa de răcire și (c) gradientul de temperatură folosite pentru obținerea cristalului de BaF₂:1 mol% CeF₃.

Crystal	Position of the crucible (mm)	pulling rate (mm/h)	P (kW)	Gradient (°C/cm)
LiF	190	3	1,45	17
BaF ₂ :CeF ₃	200	4	4,30	43

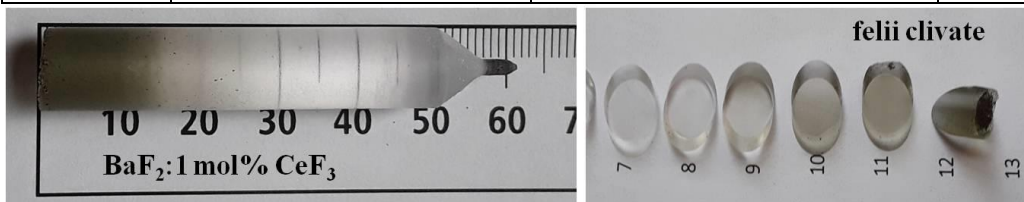


Fig. 2.53.1. Cristal de BaF₂:1 mol% CeF₃.

În figura 2.53.3a se arată cristalul de LiF crescut folosind condițiile prezentate în Activitatea 2.52. Cristalul de aproximativ 3,5 cm, la fel ca în cazul celor de BaF₂:CeF₃, a fost crescut în creuzet de grafit spectral pur. S-a constatat că acesta nu a aderat la creuzet, este transparent și nu prezintă incluziuni de grafit. Feliile clavate (figura 2.53.3b) au fost folosite pentru caracterizarea optică prevăzută la Activitatea 2.54.

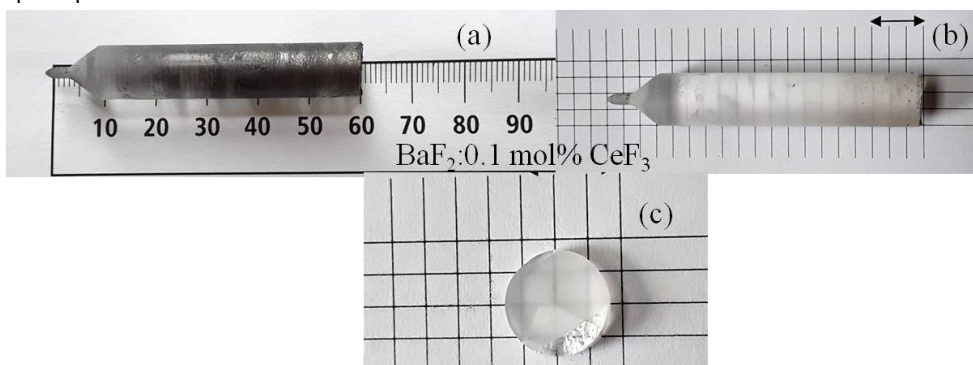


Fig. 2.53.2. Cristal de BaF₂:0.1 mol% CeF₃ (a) imediat după ce a fost scos din creuzetul de grafit și (b) după șlefuirea suprafeței; (c) Felie tăiată din cristal.

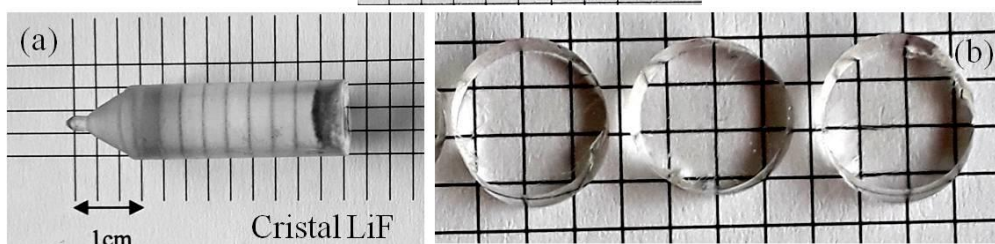


Fig. 2.53.3. (a) Cristal de LiF; (b) feliile clavate din cristalul de LiF.

Act 2.53 Folosind condițiile de creștere pentru cristalele de LiF pure, respectiv cele pentru BaF₂: CeF₃ au fost obținute două cristale de BaF₂ dopate cu 0.1 și 1 mol% CeF₃ și un cristal de LiF. În figura 2.53.1 se arată cristalul de BaF₂:1 mol% CeF₃ de bună

calitate și care clivează. Transparența acestuia se modifică de la vârf spre capătul cristalului. În figura 2.53.2 este prezentat cristalul de BaF₂ dopat cu o concentrație de CeF₃ de 10 ori mai mică. Cristalul obținut este transparent, dar prezintă macl (figura 2.53.2c). Studiul proprietăților optice ale acestor furnizează informații suplimentare cu privire la defectelor de impuritate care ar putea fi prezente în cristalul crescut și care, în mare parte, ar putea fi datorate materiei prime din care s-a crescut cristalul.

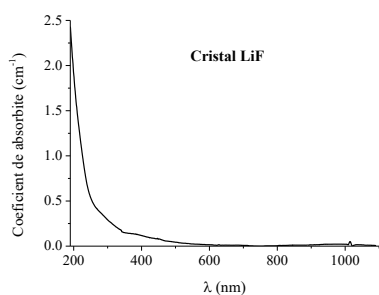


Figura 2.54.1. Spectrul de absorbție la temperatura camerei pentru cristalul LiF.

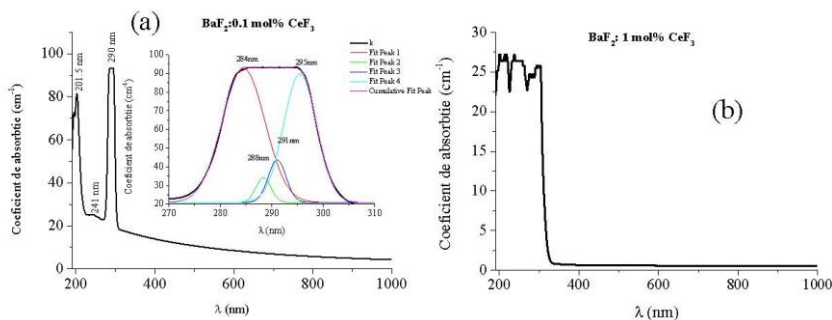


Figura 2.54.2. Spectrele de absorbție optică la temperatura camerei pentru cristalele de BaF₂:x mol% CeF₃: (a) x = 0.1; (b) x = 1.

Act 2.54 Caracterizarea cristalelor s-a făcut separat pentru cele două tipuri de cristale, studiind spectrul de absorbție optică la temperatura camerei. Spectrul de absorbție optică, pe domeniul 200-1000 nm pentru cristalul de LiF se arată în figura 2.54.1. Spectrul de absorbție înregistrat este caracteristic cristalelor de LiF care sunt transparente în regiunea UV-VIS-IR a spectrului. Lipsa unor benzi de absorbție datorate diferitelor posibile impurități ne arată că cristalul obținut este de bună calitate. În figura 2.54.2a este arătat spectrul de absorbție pentru cristalul de BaF₂ dopat cu 0.1 mol% CeF₃. Benzile de absorbție la temperatura camerei în regiunea UV (200-360 nm) sunt atribuite tranzițiilor de dipol permise 4f-5d ale ionilor Ce³⁺. Banda de absorbție în jurul a 290 nm se compune din 4 benzi centrate la: 284, 288, 291 și 295 nm, așa cum rezultă din descompunerea Gaussiană a acestei benzi. A doua bandă observată în jurul a 201 nm, de intensitate mai mică, este de asemenea structurată. O bandă de intensitate mai mică se poate observa în jurul a 241 nm. Această bandă a mai fost observată atât în cazul cristalelor de BaF₂:Ce³⁺, cât și al ceramicelor și a fost pusă pe seama pierderilor prin reflexie pe suprafața probei analizate. Benzile centrate la 201 și 290 nm sunt asociate tranzițiilor pe nivelele despicate 5d (t_{2g}) și 5d (e_g) ale ionului de Ce³⁺ care substituie în rețea ionul de Ba²⁺. Despicarea provine de la cuplajul spin-orbită și câmpul electric creat de ionul interstițial de F⁻ situat în poziție NNN (next-nearest neighbour) care compensează excesul de sarcină pozitivă al ionului de Ce³⁺. O astfel de compensare de sarcină generează un câmp cu simetrie C_{3v}.

Act 2.55 - Optimizarea proceselor de obținerea a compușilor organici de interes cu o puritate ridicată prin topire zonală. **Act**

2.56 - Caracterizarea structurală, elementală și optică a cristalelor din compuși organici, feedback la condițiile de preparare.

Act 2.57 - Optimizarea sistemului de încălzire în instalația Bridgman-Stockbarger de creștere a cristalelor organice pure din derivați aromatici.

A.2.55. Pentru creșterea cristalelor organice sunt necesari compuși de o puritate cât mai ridicată deoarece impuritățile au o influență mare atât asupra proprietăților materialelor organice cât și asupra mecanismului de creștere a cristalului, prin efectul asupra interfeței topitura-solid. Dintre metodele de purificare (reacții chimice, distilarea in vid, topirea zonală), ultima a fost selectată pentru purificarea compusilor de interes, meta-dinitrobenzenul (m-DNB), benzil (Bz) și 4-aminobenzofenona (4-ABP) deoarece asigură un nivel ridicat de puritate pornind de la o puritate inițială bună. Aceasta metodă constă în aplicarea unor etape succesive de topire și recristalizare, realizate prin trecerea repetată a unor zone topite înguste de-a lungul lingoului. Eficiența procesului depinde de coeficientul de segregare a impurității (k) definit ca raportul dintre concentrația impurității în faza solidă și lichidă. Impuritățile cu k < 1 se acumulează la capătul lingoului iar cele cu k > 1 la începutul acestuia, zona centrală fiind cea mai pură. În sistemele diluate, interacțiile dintre impurități sunt neglijabile în comparație cu interacțiile dintre



Fig. 2.55.1

fiecare moleculă de impuritate cu moleculele "gazda" și de aceea se consideră numai coeficienții de segregare binari. Există un număr optim de treceri (n) pentru a se atinge puritatea maximă (calculat în funcție de lungimea zonei topite și de cea a lingoului) după care puritatea nu se mai îmbunătățește. Pentru optimizarea procesului au fost parcurse următoarele etape: 1) controlul sistemului de încălzire pentru a asigura temperatura de topire a compusului (89 °C: m-DNB, 92 °C: Bz și 125 °C: 4-ABP) și constantă acesteia pe durata

procesului pentru a evita incorporarea impurităților în lingou prin înghețarea zonei topite; 2) verificarea/setarea vitezei de tragere a caruselului pe care este montat cuptorul; închiderea sub vid (10⁻² torr) a materialului sursă (Aldrich 98 %); 3) stabilirea parametrilor de zonare: i) lungimea zonei topite (2.5 cm) controlată prin modificarea vitezei de deplasare și a intensității curentului prin încălzitor; ii) numărul optim de treceri (lungime lingou=45 cm). Zonele de acumulare a impurităților au o culoare mai închisă (Fig. 2.55.1).

A2.56. Impuritățile incorporate în număr mare, pot duce la modificarea difractogramelor de raze X, inclusiv prin deplasarea semnificativă a liniilor de difracție. Atât materialul nepurificat cât și esanțioane din cele 5 zone, în care a fost împărțit lingoul în funcție de culoarea materialului, au fost analizate prin difracție de raze X (Fig. 2.55.2). Nu s-au remarcat deplasări semnificative ale liniilor de difracție, ci mai mult o schimbare în intensitatea lor. Deoarece difractograma ultimei zone este asemănătoare cu a materialului nepurificat rezultă că aceasta este caracterizată de prezența unui număr mare de impurități.

Analiza plachetelor de Bz (m-DNB) dopat cu iod a evidentiat incorporarea interstitiala a acestuia confirmata de o crestere in parametrii retelei (a,b,c) atat pentru Bz (m-DNB) dopat comparativ cu Bz (m-DNB) nedopat si substitutionala a m-DNB in Bz confirmata de o descrestere in parametrii a si b, si o usoara crestere in parametru c (Fig. 2.55.3). Prelucrarea Tauc a datelor de transmisie pentru plachete cristaline de Bz si m-DNB pur si dopat ofera o metoda de evaluare a benzii interzise a materialului si a efectului dopantului asupra acesteia, crestere pentru m-DNB si descrestere pentru Bz, atat pentru dopant organic cat si anorganic (Fig. 2.55.4). Dependenta exponentiala dintre absorbanta si $h\nu$ la energii $<$ energia benzii interzise este o metoda pentru a investiga gradul de dezordine din materialul cristalin si energia Urbach dedusa a evidentiat ca: 1) un dopant anorganic induce o dezordine mai mare decat unul organic in cristalul de Bz; 2) cristalul de m-DNB crescut in aceleasi conditii cu cel de Bz prezinta o dezordine mai mare. De asemenea unele impuritati pot fi ele insele active influentand si proprietatile de emisie ale matricei. Astfel m-DNB in benzil determina aparitia unui maxim asociat emisiei m-DNB-ului pur, datorita nivelului mai coborat al starii excitate de singlet in m-DNB comparativ cu benzilul (Fig. 2.55.5). pentru a determina modificari importante in spectrul FTIR. Analiza EDX a evidentiat prezenta C si O in Bz si a C, O si N in m-DNB si 4-ABP.

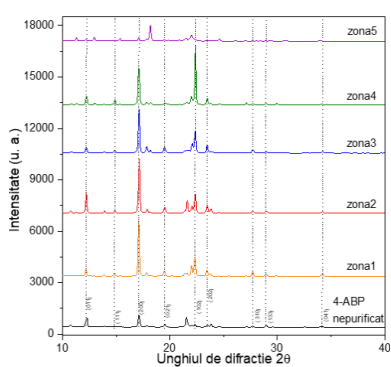


Fig. 2.55.2

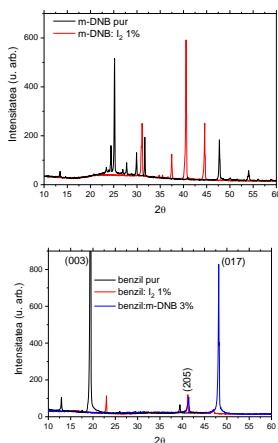


Fig. 2.55.3

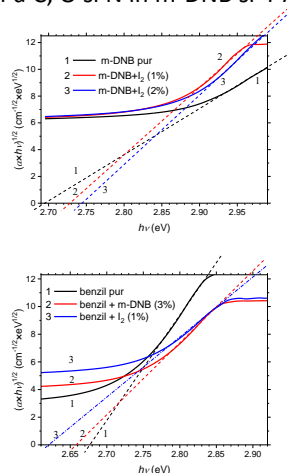


Fig. 2.55.4

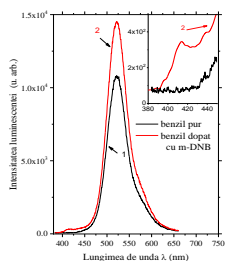


Fig. 2.55.5

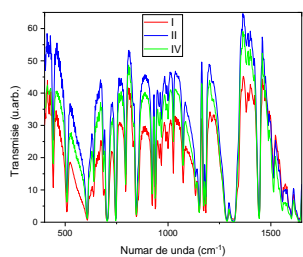


Fig. 2.55.6

Spectrele FTIR (Fig. 2.55.6) ale probelor realizate din topirea 4-ABP intre doua plachete de Si au prezentat picurile caracteristice compusului. Nu au fost evidentiate modificari semnificative intre spectrele probelor realizate cu material din diferite zone ale lingoului, datorita puritatii ridicate a materialului de pornire sau/si prezentei unor impuritati in concentratii prea mici.

A.2.57. Metoda care poate asigura initierea cresterii din topitura fara a folosi germene si propagarea

cristalizarii in intregul volum de material este metoda Bridgman-Stockbarger. In realizarea instalatiei s-au avut in vedere urmatoarele: 1) temperatura de topire a materialului; 2) controlul temperaturii; 3) evitarea pierderilor termice; 4) gradientul abrupt de temperatura intre cele doua zone pentru a compensa suparacirea; 5) viteza mica de deplasare a incintei in cuptor pentru a asigura eliminarea caldurii. Materialul este inchis sub un vid de 10^{-4} torr intr-o fiola din sticla prevazut cu o zona ingustata favorizand initierea cresterii, pentru a evita efectul oxigenului si apei asupra compusului organic la incalzire. O temperatura uniforma in sectiunea cuptorului si un gradient de temperatura vertical cat mai abrupt, duc la o forma bine definite, cat mai apropiata de cea plana, a interfetei topitura-solid. Procesul de crestere este caracterizat de o constanta de crestere (α) care devine neliniara o data cu cresterea gradientului (ΔT) (Fig. 2.55.7a). Prima faza de 1-2 ore (Fig. 2.55.7b), incluzand si faza de nucleatie/initierea cresterii, este caracterizata de o viteza de crestere liniara (evaluata din grosimea de crestere X raportata la timp) mare (Fig. 2.55.7b). Faza urmatoare este mai stabila si implica o viteza de crestere mai mica.

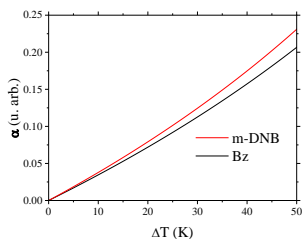


Fig. 2.55.7a

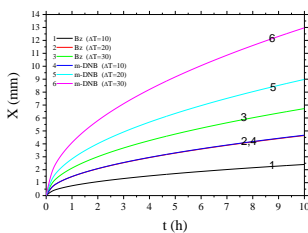


Fig. 2.55.7b

impuritate poate fi inlaturata de la interfata de crestere. Practic, este foarte dificil sa se creasca un cristal dopat omogen prin metoda Bridgman-Stockbarger din cauza distributiei neomogene longitudinale si radiale a impuritatilor. Pentru fiole avand

Au fost realizate testari preliminare de cristalizare ($\Delta T=25$ °C/cm, $v=1.7$ mm/h) folosind compusii m-DNB si Bz puri pentru a stabili conditiile cele mai bune pentru incercarile de cristalizare din etapa urmatoare ale 4-ABP. Impuritati/dopantul pot fi introduse prin intercalare sau substitutional, iar cand potrivirea dintre "gazda" și molecula de impuritate nu este destul de buna, molecula de

aceeasi raza, viteza de crestere creste cu gradientul deci, daca avem un gradient la interfata abrupt este posibil sa folosim o viteza de deplasare a fiolei mai mare.

Rezultate:

Articole publicate / acceptate: [1] Room temperature ferromagnetism and its correlation to ferroelectricity of manganese embedded in lead zirconate-titanate, I. C. Bucur, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, C. A. Tache, G. A. Lungu, R. M. Costescu, C. F. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, and C. M. Teodorescu, *Thin Solid Films* **669**, 440–449 (2019). [2] Growth of Ag(111) on Si(111) with nearly flat band and abrupt interface, A. E. Bocîrnea, R. M. Costescu, N. G. Apostol, and C. M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* **473**, 433–441 (2019). [3] Impact on ferroelectricity and band alignment of gradually grown Au on BaTiO₃, D. G. Popescu, M. A. Husanu, C. Chirila, L. Pintilie, and C. M. Teodorescu, *Phys. Stat. Solidi – Rapid Res. Lett.* 1900077(1–5) (2019). [4] The interplay of work function and polarization state at the Schottky barriers height for Cu/BaTiO₃ interface, D. G. Popescu, M. A. Husanu, C. Chirila, L. Pintilie, and C. M. Teodorescu, *Appl. Surf. Sci.* **502**, 144101(1–7) (2020). [5] Orthorhombic HfO₂ with embedded Ge nanoparticles in nonvolatile memories used for the detection of ionizing radiation, C. Palade, A. Slav, A. M. Lepadatu, I. Stavarache, I. Dascalescu, A. V. Maraloiu, C. Negrila, C. Logofatu, T. Stoica, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, and S. Lazanu, *Nanotechnology* **30**, 445501 (1–9) (2019). [6] Distribution of Yb³⁺ and Yb²⁺ ions along YbF₃-doped BaF₂ crystals, M. Stef, I. Nicoara, and D. Vizman, *Cryst. Res. Technol.* **53**, 1800186(1–6) (2018). [7] Influence of growth conditions on the optical spectra of gamma irradiated BaF₂ and CaF₂ crystals, I. Nicoara, M. Stef, and D. Vizman, *J. Cryst. Growth* **525**, 125188(1–7) (2019). [8] Influence of Pb²⁺ ions on the optical properties of gamma irradiated BaF₂ crystals, I. Nicoara, M. Stef, and D. Vizman, *Radiat. Phys. Chem.* **168**, 108565(1–8) (2020). [9] Spectroscopic properties of gamma irradiated CeF₃ doped BaF₂ crystals, M. Stef, I. Nicoara, and G. Buse, *AIP Conf. Proc.*, in press (2020).

Articole trimise / în evaluare: [1] CO adsorption, reduction and oxidation on Pb(Zr,Ti)O₃(001) surfaces decorated with negatively charged gold nanoparticles, N. G. Apostol, M. A. Huşanu, D. Lizzit, I. A. Hristea, C. F. Chirilă, L. Trupină, and C. M. Teodorescu, *Catal. Today*, submitted (2019). [2] CO adsorption and oxidation at room temperature on graphene synthesized on atomically clean Pt(001), N. G. Apostol, I. C. Bucur, G. A. Lungu, C. A. Tache, and C. M. Teodorescu, *Catal. Today*, submitted (2019). [3] Resistance hysteresis in atomic layers of carbon synthesized on ferroelectric (001) lead zirconate titanate in ultrahigh vacuum, N. G. Apostol, D. Lizzit, G. A. Lungu, P. Lacovig, C. F. Chirilă, L. Pintilie, S. Lizzit, and C. M. Teodorescu, *RSC Advances*, submitted (2019). [4] Development of optical metasurfaces and their testing for spectroscopic and imaging techniques, C. Cotîrlan-Simioniu, A. M. Dinescu, and C. Logofatu, *Appl. Surf. Sci.*, submitted (2019). [5] Effect of dopants on the properties of aromatic derivatives crystals, F. Stanculescu, M. Socol, O. Rasoga, N. Preda, I. Ionita, G. Petre, C. Breazu, and A. Stanculescu, *J. Crystal Growth*, submitted (2019). [6] Characterization of thermally grown oxide layers on n-GaSb(100), C. C. Negrila, C. Logofatu, C. Cotîrlan-Simioniu, R. V. Ghita, M. I. Rusu, L. Trupina, and C. Palade, *Surf. Interf. Anal.*, submitted (2019). [7] From zero-dimensional to quasi one-dimensional and back: solid-state morphology transformation of NiFe₂O₄ nanotextured material, D. Ghercă, Ş. Cojocaru, S. Cucu-Man, D.-D. Herea, G. Stoian, N. Lupu, M.N. Palamaru, A.R. Iordan, T. Roman, and A. Borhan, *J. Alloys Compds.*, submitted (2019). [8] One-pot self-assembled ferromagnet-biopolymer nanobeads for effective magnetic solid-phase extraction of cadmium heavy metal, G. Buema, A.I. Borhan, D.-D. Herea, G. Stoian, M.-A. Lungu, H. Chiriac, N. Lupu, and D. Ghercă, *Appl. Surf. Sci.*, submitted (2019). [9] Effective removal of Cadmium (II) ions from aqueous solutions using adsorbents based on layered double hydroxides, D. Ghercă, A.I. Borhan, D.-D. Herea, G. Stoian, H. Chiriac, N. Lupu, and G. Buema, *J. Cleaner Prod.*, submitted (2019).

Conferințe: [1] Three dimensional modelling of melt convection in solar silicon grown by Czochralski and Direct Solidification method, D. Vizman, *International Symposium on Modeling of Crystal Growth Processes and Devices*, 26–28 February 2019, Chennai, India (invited talk). [2] Advances in Ge nanocrystals-based structures for SWIR sensors and non-volatile memories, C. Palade, A. Slav, A. M. Lepadatu, I. Stavarache, I. Dascalescu, O. Cojocaru, I. Lalau, S. Lazanu, C. Logofatu, T. Stoica, V. S. Teodorescu, and M. L. Ciurea, *IBWAP 2019*, 16–19 June 2019, Constanta, Romania (invited talk). [3] Carbon monoxide adsorption, dissociation and oxidation on ferroelectric surfaces decorated with nanoparticles of noble metals, A. Nicolaev, M. A. Husanu, N. G. Apostol, R. M. Costescu, A. E. Bocîrnea, I. A. Hristea, D. Lizzit, C. F. Chirila, L. Trupina, and C. M. Teodorescu, 4th edition of the International Workshop of Materials Physics, 28–29 May 2019, Magurele, Romania (oral presentation). [4] Coupling ferroelectric PZT(001) surfaces with noble metals (Ag) for dissociation or adsorbed molecules (CO), A. Nicolaev, N. G. Apostol, R. M. Costescu, A. E. Bocîrnea, I. A. Hristea, C. F. Chirilă, and C. M. Teodorescu, *RomCat*, The 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, 5–7 June 2019, Bucharest, Romania (oral presentation). [5] CO adsorption, photodesorption and associated charge transfer on atomically clean graphene synthesized on atomically clean Pt(001), I. C. Bucur, N. G. Apostol, G. A. Lungu, C. A. Tache, and C. M. Teodorescu, *RomCat*, The 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, 5–7 June 2019, Bucharest, Romania (oral presentation). [6] Graphene-like carbon layers grown on ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃(001), N. G. Apostol, G. A. Lungu, C. Dragoi, D. Lizzit, P. Lacovig, S. Lizzit, L. Pintilie, and C. M. Teodorescu, *GraFOx Summer School*, 3–9 June, 2019, Centro Italo-Tedesco per l'Excellenza Europea, Villa Vigoni, Lovenjo di Menaggio, Italy (oral presentation). [7] Tuning the emission of InGaAs quantum dots by controlled insertion of Al submonolayer in self-assembly molecular beam epitaxy, E.-M. Pavelescu, P.-E. Vullum, E. Luna, S. Kadkhodadeh, G. Sek, A. Trampert, O. Ligor, R. Gavrilă, and J. P. Reithmaier, *EMRS Spring Meeting*, 27–31 May 2019, Nice, France (poster). [8] Metasurfaces with available characteristics for polarization state analyzers, superlenses or electro-optical modulators, C. Cotîrlan-Simioniu, C. C. Negrilă, and C. Logofătu, 19th International Balkan Workshop on Applied Physics, 16–19 iulie 2019, Constanta, Romania (poster). [9] New advanced materials based on SiGeSn nanocrystals in oxides for SWIR photodetectors and non-volatile memory devices, C. Palade, I. Stavarache, A. M. Lepadatu, A. Slav, S. Lazanu, T. Stoica, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, F. Comanescu, A. Dinescu, R. Muller, G. Stan, A. Enuica, M. T. Sultan, A. Manolescu, and H. G. Svavarsson, *EuroNanoForum 2019*, 12–14 iunie 2019, Bucharest, Romania (poster). [10] Non volatile memory trilayers with floating gate of GeSi nanocrystals in HfO₂ and SiO₂, I. Lalau, I. Stavarache, and C. Palade, *GraFOx Summer School on Oxide Semiconductors for Smart Electronic Devices*, 3–9 iunie 2019, Lago di Como, Italy (poster). [11] Spectroscopic properties of gamma irradiated CeF₃ doped BaF₂ crystals, M. Stef, I. Nicoara, G. Buse, and D. Vizman, *Physics Conference, TIM-19*, 29–31 May 2019, Timisoara, Romania (poster). [12] Influence of growth conditions on the optical spectra of gamma irradiated BaF₂ and CaF₂ crystals, I. Nicoara, M. Stef, and D. Vizman, *The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19)*, 27 July – 3 August 2019, Keystone, CO, USA (poster). [13] Influence of the Pb²⁺ ions on the optical properties of gamma irradiated BaF₂ and CaF₂ crystals, I. Nicoara, M. Stef, and D. Vizman, *The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19)*, 27 July – 3 August 2019, Keystone, CO, USA (poster). [14] Yb³⁺ and Yb²⁺ ions distribution along the YbF₃ doped BaF₂ and CaF₂ crystals, I. Nicoara, M. Stef, and D. Vizman, *The 19th International Conf. on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19)*, 27 July – 3 August 2019, Keystone, CO, USA (poster). [15] Surface spin disorder induced by wet milling in Fe/Fe_xO_y core-shell nanoparticles: the influence of the milling agent, M. Lostun, M. Porcescu, M. Grigoras, G. Ababei, G. Stoian, and N. Lupu, 14th Joint MMM-

Intermag Conference, 14-18 January 2019, Washington, DC, SUA (Oral contribution). [16] Surface spin disorder in Fe/Fe_xO_y core-shell nanoparticles and its influence on the macroscopic behavior, M. Lostun, M. Porcescu, M. Grigoraș, G. Ababei, G. Stoian, and N. Lupu, 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19), 3-7 June 2019, Košice, Slovacia (invited talk). [17] Nanoclusters formation and their influence on the superferromagnetic behavior of Fe-Cr-Nb-B magnetic particles, H. Chiriac, M. Lostun, M. Grigoraș, G. Ababei, G. Stoian, T.A. Óvári, and N. Lupu, 64th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2019), 4-8 November 2019, Las Vegas, Nevada, SUA (oral presentation). [18] Advanced magnetic nanostructures. Challenges and opportunities, N. Lupu, T.-A. Óvári, S. Corodeanu, G. Ababei, G. Stoian, O.-G. Dragoș-Pînzaru, C. Gheș, M. Lostun, M. Grigoraș, D.-D. Herea, H. and Chiriac, The First International Conference on Electrical Engineering ICPE-CA, 20-22 November 2019, Predeal, Romania (invited talk).

Brevete: [1] Structură de superlentilă cu metasuprafață pentru conversia undelor de interfață în unde de propagare și focalizarea acestora în câmp îndepărtat, C. Cotîrlan-Simioniuc, CBI a2019 00578/20.09.2019. [2] Instalatie pentru obtinerea prin centrifugare a straturilor fibrilare din polimeri incluzand biopolimeri, M. Cioca, A. M. Ighigeanu, G. Dobrescu, A. Evanghelidis, E. Matei, I. M. Enculescu, C. Jelea, model de utilitate U/00027/17.09.2019. [3] Sistem de analiză de timp de zbor în gaz rarefiat, cu determinarea separată a dimensiunilor și sarcinii nanoparticulelor și aerosolilor, C. M. Teodorescu, CBI a2019 00705/04.11.2019. [4] Sistem de selecție nanoparticule în funcție de dimensiuni și sarcină, separat, folosind un filtru electric și magnetic funcționând în vid împreună cu o secțiune de frânare într-o zonă cu gaz rarefiat, funcționând în regim continuu, C. M. Teodorescu, CBI a2019 00706/04.11.2019.

Dizertație: Study of GeSi nanocrystals based trilayers with memory properties, I. Lalau, coordonatori M.L. Ciurea și V. Antohe, Lucrare de dizertație prezentată în sesiunea iunie 2019 (28 iunie), Facultatea de Fizică, Universitatea din București.

Teze de doctorat: [1] Catalizatori pe bază de noi suporturi poroase pentru reacții de hidrogenare selectivă, Mihaela M. Trandafir, conducător științific Prof. Vasile I. Pârvulescu, Facultatea de Chimie, Universitatea București, susținută pe data de 28.06.2019. [2] Studiul acumulării de sarcină și a reactivității suprafețelor cu polarizare feroelectrică, Laura E. Abramiuc, conducător științific Dr. Lucian Pintilie, Facultatea de Fizică, Universitatea București, susținută pe data de 27.09.2019.

Prezentarea structurii ofertei de servicii de cercetare și tehnologice cu indicarea link-ului din Erris:

INCDFM: sinteze materiale: bulk prin spark plasma sintering, metode solvotermale, tehnologii ceramice; straturi subțiri prin pulverizare magnetron, depunere din pulsuri laser, epitaxie din fascicul molecular; analize prin microscopie electronica de transmisie de înalta rezoluție, microscopie electronica de baleiaj, spectroscopii de fotoelectroni, microscopie cu efect tunel, microscopie atomica și piezoresponsivă de forță, spectroscopii optice, Raman, caracterizări electrice și magnetice, rezonanța electronica de spin, difracție de raze X, absorbție de raze X <https://erris.gov.ro/INCDFM>

ICSI: expertiza în criogenie, vid ultraintal, analize mediu (apa, sol, aer), analize combustibili și biocombustibili, testare / verificare butelii și amestecuri de gaze, consultanța tehnică, proiectare instalații, imbuteliere/certificare gaze și amestecuri de gaze, producere de lichide criogenice (heliu lichid) <https://erris.gov.ro/INSTITUTUL-NATIONAL-DE-CERCE-23>

UVT: Creșteri de cristale, simulare procese de creștere, cristalografie <https://erris.gov.ro/UNIVERSITATEA-DE-VEST-TIMISO>

IMT: producere microdispozitive, nanolitografie, epitaxie din fascicul molecular, caracterizare la nivel nanometric, dispozitive cu microunde, microscopii de baleiaj, caracterizări optice, difracție de raze X, spectroscopie Raman, spectroscopii optice, caracterizări electrice, simulare microdispozitive, depuneri de straturi subțiri <https://erris.gov.ro/IMT-Bucharest>

IFT: sinteza materiale magnetice, sinteza micro/nanoparticule și nanofire cu proprietăți magnetice și catalitice, fire magnetice acoperite, difracție de raze X, microscopii de baleiaj, microscopie electronica de transmisie, analiza dimensională, caracterizări electrice și magnetice, defectoscopie, procesare mecanică, tratamente termice și cu ultrasunete <https://erris.gov.ro/INSTITUTUL-NATIONAL-DE-CERCE-31>

Locuri de muncă susținute prin program, inclusiv resursa umană nou angajată:

Personal existent: CO (INCDFM): 24; P1 (ICSI): 2; P2 (UVT): 6; P3 (IMT): 10; P4 (IFT): 15;

Personal nou angajat:

Poz.	Pr.	Instit.	Nume prenume	grad	Poz.	Pr.	Instit.	Nume prenume	grad
90	1	INCDFM	Borcan Larisa	ACS	97	3	INCDFM	Botta Daciana	ACS
91	1	INCDFM	Bancu Elena Izabela	ACS	82	3	IFT	Buema Gabriela	ACS
101	1	ICSI	Brill Cătălin	ACS	92	4	INCDFM	Pătru Roxana	CS
102	1	ICSI	Sirosh Oleksandr	ACS	98	4	INCDFM	Trandafir Mihaela	ACS
79	1	IMT	Șucăea Mirela	ACS	81	4	IMT	Gavrilă Orlando	ACS
94	2	INCDFM	Hristea Ioana	ACS		5	UVT	Cordoș Andrei	ACS
95	2	INCDFM	Pena Adrian	ACS	93	5	INCDFM	Nicolaev Adela	CS3
80	2	IMT	Crăciun Gabriel	ACS	99	5	INCDFM	Petre Gabriela	ACS
96	3	INCDFM	Barză Alexandru	ACS	83	5	IFT	Nistor Ioan Cristian	ACS

Prezentarea valorificării/ îmbunătățirii competențelor/ resurselor existente la nivelul consortului (cecuri): nu s-au folosit.

Director Proiect Complex,
CS1 Dr. abil. Teodorescu Cristian Mihail