RAPORTARE STIINTIFICA

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

Rezumatul etapei:

În cadrul Proiectului 1 (tehnici experimentale), au fost definitivate toate dispozitivele propuse în cadrul acestui Proiect: (i) pompa uscată; (ii) pasajul de rotație cu fluide magnetice; (iii) sistemul de bake-out cu lămpi UV; (iv) bateria de pompare cu pompă turbomoleculară / criogenică, precum și dezvoltările software propuse, unde sa adăugat față de dezvoltările stipulate inițial și un program pentru eliminarea "ghost lines" din spectrele XPS atunci când se lucrează cu radiație X nemonocromatizată.

În cadrul Proiectului 2 (sisteme OD), au fost optimizate procesele tehnologice de fabricare a structurilor de memorii nevolatile, în acord cu caracterizările lor funcționale. Au fost dezvoltate noi concepte be bază de nanoparticule magnetice și de nanoparticule electric încărcate, cu aplicații în cataliză și în științele mediului (adsorbție de metale în compuși înglobând nanoparticule magnetice sau cu încărcare). Au fost, de asemenea, sintetizate și caracterizate substraturi pentru spectroscopia Raman amplificat de suprafață (SERS) pornind de la aglomerări de nanoparticule pe suport perovskitic.

În cadrul Proiectului 3 (sisteme unidimensionale), în această etapă au fost realizate fibre polimerice prin metoda centrifilării și analizate morfologic, prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și compozițional prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS), AES si Raman. În acest scop au fost preparte soluții de polimetilmetacrilat (PMMA), polivinilpirolidonă (PVP), nylon 6,6, acetat de celuloză (CA) și colagen/gelatină. Pentru fiecare dintre acestea, procesul a fost optimizat prin alegerea solvenților și concentrațiilor potrivite. De asemenea, s-a ținut cont și de parametrii experimentali precum debitul de injeție a polimerului în rezervor, viteza de rotație și diametrele acelor folosite, dar și de variația condițiilor de mediu (temperatură și umiditate). De asemenea, s-a identificat cel mai bun candidat pentru monocromatizarea razelor X moi, acesta fiind constituit din straturi subțiri monocristaline de Pt cu orientare (001) și reconstrucție hexagonală.

În cadrul Proiectului 4 (sisteme 2D) au fost sintetizate structuri feroelectrice verticale integrabile în tehnologia CMOS, unele dintre ele prezentând 4 stări de memorie. A fost fabricat un transistor cu efect de câmp cu poartă feroelectrică. S-au sintetizat heterostructuri formate din grafenă depusă pe suporturi feroelectrice și s-au testat abilitățile acestor structuri de a media reacții chimice de suprafață, precum și efectul adsorbaților moleculari asupra histerezisului rezistenței. De asemenea, s-au continuat aceste studii și pentru un alt material 2D, nitrura de bor hexagonală (hBN). Structuri formate din depuneri grafenice pe semiconductori elementari au fost certificați pentru detecția de radiație IR. În fine, au fost realizate metasuprafețe pe bază de acoperiri de oxizi conductori transparenți și nitruri pe semiconductori atomic curați și s-au evaluat caracteristicile superlentilelor obținute.

În cadrul Proiectului 5 (sisteme 3D cristaline) au fost finalizate dezvoltările experimentale (automatizări ale sistemelor de tragere) și s-au obținut cu aceste sisteme cristale de BaF₂ dopate cu Er, iar aceste cristale au fost caracterizate prin multiple tehnici. S-au obținut, de asemenea, noi monocristale organice din derivati aromatici puri (benzil, meta-dinitrobenzen) si dopate cu Ag, N, iod (benzil) si iod (meta-dinitrobenzen) prin metoda Bridgman-Stockbarger, s-a optimizat instalația de purificare, iar monocristalele obținute au fost caracterizate prin multiple metode, dovedind calități care pot sugera folosirea lor ulterioară pentru aplicații în optică neliniară și optoelectronică, în particular la generare de armonici superioare.

Până în prezent, prezentul Proiect a condus la publicarea/acceptarea la publicare a 23 articole în reviste cotate ISI, alte 6 articole au fost trimise, s-a participat la 55 conferințe internaționale, au fost acordate 2 brevete de invenție și există în momentul de față încă 6 cereri de brevet depuse la OSIM.

Descrierea științifică și tehnică

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

A 3.1. Brevetarea pompei uscate; A 3.2. Diseminarea pompei uscate; A 3.3 Valorificarea pompei uscate.

S-a sistematizat informația privind brevetarea europeană a pompei uscate (Fig. 1.1), prin intermediul Compartimentului de Aplicații și Valorificare al INCDFM. S-a sistematizat informația necesară brevetului. În cursul validării performanței invenției, s-a constatat o deficiență a motorului de antrenare (asimetrie puternică a curenților pe cele 3 faze) și s-au oprit testările, urmând a fi reluate după înlocuirea motorului. Pompa uscată și performanțele ei stabilite până în prezent au fost diseminate în comunitatea utilizatorilor naționali de sisteme de vid. A fost contactată și o firmă pentru promovări ulterioare la târguri și expoziții, care însă n-au mai avut loc anul acesta, din cauza pandemiei de Covid-19.



Figura 1.1. Pompa uscată, detalii de proiectare (stânga) și pompa asamblată (dreapta).





A 3.4. Brevetarea pasajului de rotație cu fluide magnetice; A 3.5. Diseminarea pasajului cu fluide magnetice. S-a depus cererea de brevet de invenție. Pasajul de rotație cu fluide magnetice (Fig. 1.2) a fost diseminat în comunitatea utilizatorilor de dispozitive în vid înalt și ultra-înalt. A fost contactată și în acest caz aceeași firmă pentru promovări ulterioare la târguri și expoziții, care însă n-au mai avut loc anul acesta, din cauza pandemiei de Covid-19.

A 3.6. Configurare analizor de electroni "cylindrical mirror analyzer" (CMA); A 3.7. Testare comparativă analizor CMA față de analizoarele tradiționale semisferice; A 3.8. Diseminarea soluției CMA, configurare soluție XPS de cost scăzut.

S-a montat analizorul de electroni de tip CMA într-o incintă de vid standard (Fig. 1.3), împreună cu un manipulator de probe proiectat și fabricat în institut (Fig. 1.4). S-au efectuat teste privind intensitatea spectrelor XPS și s-a obținut un factor 5–6 în intensitate în favoarea analizoarelor semisferice. De asemenea, acestea au și rezoluție mai ridicată, $\Delta E/E \sim 1/1000$, pe când la analizorul cilindric $\Delta E/E \sim 1/500$. Aceasta înseamnă o rezoluție medie absolută de 1.5 – 2 eV, de comparat cu rezoluția de 0.6 – 0.9 eV care se obține în instalațiile performante ale INCDFM. Însă trebuie luat în considerare faptul că analizorul CMA costă cca. 20 000 EUR, pe când analizorul HSA costă cca. 150 000 EUR. În Tabelul 1 se detalizază prețul componentelor unei instalații miniaturale de spectroscopie de fotoelectroni. Se presupune că atât manipulatorul de probe, cât și sistemul de introducere rapidă a probelor, împreună cu sistemul de transfer, pot fi realizate mulțumitor într-un atelier mecanic modern.



Tabel 1. Componente XPS miniatural

Componentă	Preț est (EUR)
Incintă de vid principală + ferestre + flanșe	7000
Sistem pompare (uscat + turbo)	10000
Jojă presiune	2000
Manipulator probe (componente)	4000
Load-lock + pompare + sistem transfer	10000
Analizor CMA	20000
Tun Raze X	25000
Tun de ioni	9000
Batiu, chiller, amenajare exterior	4000
Total	91000



Fig. 1.4.

Rezultă așadar că o instalație XPS de performanțe medii poate fi produsă (parțial în regie proprie) la un preț de sub 100 000 EUR. Acest preț trebuie comparat cu prețul unei instalații XPS cu sursă de raze X nemonocromatizată, care este de cel puțin 250 000 EUR. Rezultă că instalația XPS de cost scăzut este o opțiune valabilă pentru grupurile de cercetare mai mici (de ex. din Universități) care doresc să aibă o asemenea instalație la îndemână. Pentru spectre XPS cu statistică mai bună și/sau cu rezoluție mai bună se poate apela la IOSIN "Rețea națională de instalații complexe de tip XPS/ESCA" a INCDFM sau se pot face cereri de timp de fascicul la radiație de sincrotron.

A 3.9. Testarea soluției software noi pentru XPS; A 3.10. Valorificarea soluției software pentru XPS. S-au mai dezvoltat câteva concepte software:

1) Nou profil de linie asimetric, integrabil, pentru analiza spectrelor XPS

În cazul metalelor, de multe ori liniile XPS sunt asimetrice din cauza fenomenelor de relaxare a electronilor de conducție (ecranarea vacanței profunde) care intră în concurență cu relaxarea vacanței profunde datorată dezexcitărilor Auger, principala cauză de lărgire a spectrelor XPS. Acest lucru este până în prezent luat în calcul de profilul Doniach – Šunjić, care are următoarele dezavantaje:

a) Nu este integrabil, deci este greu de folosit pentru analize cantitative;

b) Poate da valori ale secțiunii eficace negative pe anumite intervale, ceea ce în mod evident este fără semnificație fizică

c) Teoria Mahan – Nozières – de Dominicis care este aplicată este foarte complicată și nu oferă o semnificație fizică imediată pentru parametrul de asimetrie introdus.

Profilul 'standard' de tip Lorentz rezultă din teoria perturbațiilor dependente de timp, considerându-se perturbația datorată câmpului electromagnetic oscilant și faptul că popularea stării excitate inițiale (electron excitat + vacanță profundă) scade cu un factor exponențial $e^{-t/\tau}$, τ fiind timpul de viață al vacanței profunde în raport cu dezexcitările Auger, considerat independent de energia de excitare și de energia stării finale. Probabilitatea de tranziție $a \rightarrow b(\tau)$ se calculează ca fiind:

$$|c_b^{(1)}(\infty)|^2 = \frac{\hbar^2 |M_{ba}|^2}{\gamma^2 + (\hbar\omega_{ba} - \hbar\omega)^2} \equiv \frac{\hbar^2 |M_{ba}|^2}{\gamma^2 + (x - \varepsilon_B^{(0)})^2}$$

unde

$$\hbar\omega_{ba} = \hbar\omega_b - \hbar\omega_a = \varepsilon_K + \varepsilon_B^{(0)}$$

este energia de excitare, suma dintre energia cinetică și energia de legătură, M_{ba} este elementul de matrice al tranziției, considerat de asemenea constant pe domeniul unui spectru XPS, iar $\gamma = \hbar/\tau$ și $x = \varepsilon_B^{(0)} + \hbar\omega_{ba} - \hbar\omega$.

S-a dezvoltat un nou profil pornindu-se de la teoria perturbațiilor dependente de timp, presupunând că relaxarea datorată electronilor de conducție are loc după un interval τ_0 , iar diferența în energie dintre starea înainte de acest interval și starea de după acest interval este $\hbar\Delta\omega = \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = \hbar\omega_b^{(2)} - \hbar\omega_b^{(1)} \equiv \delta$. Se notează $\gamma_0 = \hbar/\tau_0$ și $x = \hbar\omega - \hbar\omega_b^{(1)}$, $\hbar\omega_1 = \varepsilon_B - x$, $\hbar\omega_2 = \varepsilon_B - x + \delta$. Față de profilul Lorentz, apar

așadar doi noi parametri: diferența în energie înainte și după relaxare și timpul după care are loc ecranarea de către electronii de conducție (sau lărgime energetică asociată). Acest profil este dat în formula de mai jos, iar exemple sunt reprezentate în Fig. 1.5. Deși formula matematică este mai complicată decât aceea a profilului 'standard', ea este ușor de implementat într-un program de calculator. Folosirea acestui profil poate oferi surprize, în sensul că de multe ori 'componente' diferite ale spectrelor XPS, care erau atribuite unor stări chimice diferite, își au originea în procese de relaxare electronică a stării finale. Acest profil are următoarele caracteristici:

a) este integrabil;

b) este pozitiv definit, în afara cazurilor nefizice când $\gamma_0 \ll \delta$, adică incertitudinea în energie datorată relaxării electronilor din banda de conducție nu trebuie să fie mult mai mică decât diferența în energie dintre cele două stări, înainte și după relaxare.

c) toți parametrii suplimentari introduși au o semnificație fizică imediată.





2) Program de eliminare a sateliților prezenți în spectrele XPS obținute cu radiație X nemonocromatizată Radiația X nemonocromatizată emisă de anodele de tip "dual" (de regulă Al/Mg K_{α}) conține, pe lângă fotonii produși de fluorescența 2p \rightarrow 1s pentru atomii neutri, aceeași radiație de fluorescență produsă de speciile

ionizate, care este reflectată prin doi sateliți cu intensități de cca. 8, respectiv 4 procente din linia principală și cu energii mai ridicate cu cca. 8,5 și 10,2 eV față de linia principală (aceste valori estimative sunt date pentru radiația Mg K_{α}). Aceste linii de emisie induc structuri în spectrul de fotoelectroni situate la energii de legătură mai scăzute. Este indicat ca din spectrele măsurate de fotoelectroni excitațiile produse de aceste linii "fantomă" (*ghost lines*) să fie eliminate.

Problema devine critică în special în cadrul dubleților cu despicare spin-orbită între 3 și 15 eV, atunci când ne putem aștepta ca linia componentei de energie de legătură mai ridicată (de exemplu Ag 3d_{3/2} din Figura 2), excitată cu liniile fantomă, să apară la o energie de legătură mai scăzută și să se suprapună cu componenta de energie de legătură mai scăzută (Ag 3d_{5/2} din Figura 2), generând o componentă artificială care nu are niciun corespondent în stările chimice din material.

"Curățarea" spectrelor de aceste linii se realizează experimental folosindu-se monocromatoare ale radiației X incidente, cu următoarele dezavantaje:

a) Intensitatea incidentă scade cu două sau chiar trei ordine de mărime, atât din cauza faptului că proba se află la o distanță mare de sursa de radiații X, cât și a pierderilor de intensitate la reflexia pe cristalul monocromator. În ciuda faptului că monocromatorul "adună" sau "refocalizează" o parte din radiația emisă, cea mai mare parte a radiației emise în unghiul solid de 22 se pierde.

b) Monocromatorul de raze X, constând într-un sistem fie cu un cristal curb de cuarţ, fie cu un ansamblu de cristale mici de cuarţ montate pe un profil sferic, este relativ scump, prezenţa lui creşte preţul instalaţiei cu cca. 150 000 Euro.

Așadar, s-a dezvoltat un pachet software pentru eliminarea sateliților prezenți în spectrele XPS obținute cu radaiație X nemonocromatizată. Pentru utilizarea acestui pachet software, este necesar ca în prealabil spectre "standard" (un bun exemplu fiind spectrul Ag 3d, Figura 2) să fie înregistrate în condițiile în care se vor efectua spectrele ulterioare. Condițiile se referă la energia de trecere a electronilor (*pass energy*) prin analizorul de electroni, precum și la condițiile de funcționare ale anodei de raze X (tensiune aplicată, curent de emisie). După înregistrarea acestor spectre "standard", se aplică următoarea procedură pe aceste spectre:



Figura 1.6. Procedura de "curățare" a unui spectru XPS obținut cu radiație X neomonocromatizată.

a) Se fitează cu un polinom de gradul 2 regiunea nestructurată de la energii de legătură mai ridicate, după liniile de interes.

b) Se generează spectre mai extinse în regiunea nemăsurată de la energii de legătură mai ridicate, prin extrapolare, folosindu-se formula care s-a obținut la procedura anterioară. Această generare de date artificiale (regiunea extinsă de după spectrul măsurat, la energii de legătură mai ridicate) va fi necesară în pasul următor.
c) Din spectrul măsurat se scad spectre obținute numeric prin deplasare la energii de legătură mai scăzute, înmulțite cu factorii menționați înainte de câteva procente. Se obține un spectru corectat. Acest procedeu depinde de 4 parametri: două deplasări și doi factori de reducere a intensității. Trebuie așadar determinați acești 4 parametri pentru fiecare condiție de funcționare a sursei de raze X.

d) Aşadar, se reia procedeul de la punctul anterior pentru foarte multe iterații (1–10 milioane), varindu-se cei 4 parametri menționați anterior în intervale destul de largi, apoi restrânse progresiv. De fiecare dată, se selecționează setul de parametri care au produs cel mai "neted" spectru corectat. Netezimea unui spectru corectat se apreciază prin fitarea cu un polinom de gradul 3 a regiunii de la energii de legătură mai scăzute decât prima linie din spectru (Ag $3d_{5/2}$ din Figura 2) și prin evaluarea testului de χ^2 al fitului. Acest procedeu Monte-Carlo, care durează cca. o zi pentru un spectru, conduce la definirea celor 4 parametri pentru fiecare condiție de funcționare a anodei. Fig. 1.6 prezintă rezultatul procedurii pentru spectrul Ag 3d, măsurat cu 12,5 kV / 10 mA și pass energy 5 eV. Tabelul de mai jos prezintă parametrii obținuți prin Monte-Carlo.

Condiții	PE = 5 eV	PE = 10 eV	PE = 20 eV	PE = 40 eV
Parametru				
Deplasare 1 (eV)	8.41981	8.40443	8.43035	8.42673
Factor amplitudine 1	0.0771743	0.0771201	0.0787191	0.0799074
Deplasare 2 (eV)	10.1582	10.1753	10.2383	10.2354
Factor amplitudine 2	0.039996	0.0399943	0.0399944	0.0399827

e) Odată determinați acești 4 parametri pe spectrul 'standard', ei vor putea fi folosi la orice alt spectru măsurat în aceleași condiții experimentale.

Evident, pentru radiația Al K_{α} nemonocromatizată parametrii dinainte vor fi deosebiți, însă deocamdată nu sa aplicat procedura și pentru această anodă, deoarece:

a) Radiația Mg K $_{\alpha}$ este mai intensă decât Al K $_{\alpha}$;

b) Radiația Al K $_{\alpha}$ are lărgimea inerentă a liniei spectrale mai ridicată, deci spectrele obținute au rezoluție mai slabă.

Per ansamblu, aplicarea acestui program permite reducerea cu 30 % a costului unei instalații XPS și permite o creștere cu un factor 10–20 a eficienței de achiziție. Spectre cu aceeași statistică vr putea fi obținute în timpi de 4–5 ori mai scurți. Prețul unei ore de măsurători la Instalația de Interes Național "Rețea Națională de Instalații complexe XPS/ESCA" ar putea scădea de la 50 la cca. 20 Euro fără TVA.

Soluțiile software dezvoltate au fost prezentate în 3 seminarii INCDFM (unul în 2019 și două în 2020), au fost difuzate în cadrul comunității naționale de utilizatori de spectroscopie de fotoelectroni și la partenerii externi de la Elettra Trieste (Italia) și Soleil Saint-Aubin (Franța).

Proiect 2. Nanoparticule și suprafețe nanostructurate: sinteză și aplicații

A 3.11. Optimizarea proceselor tehnologice de fabricare a matricilor de structuri de memorii capacitive pentru atingerea nivelului TRL5; A 3.12. Caracterizarea funcțională a matricilor de memorii capacitive și validarea parametrilor în acord cu TRL5; A 3.13. Brevetare concept MNV.

In Etapa 3 am continuat sa fabricam si sa caracterizam structuri de matrici de memorii nevolatile (MNV) cu poarta flotanta formata din nanocristale de GeSi (NC GeSi) imersate in HfO₂. Structurile cu 3 straturi HfO_2 de poarta/ strat intermediar cu NC GeSi in HfO_2/HfO_2 tunel/ substrat de Si au fost depuse prin pulverizare cu magnetron (MS) si tratate termic rapid (RTA) pentru nanostructurare, iar apoi au fost configurate in matrici de MNV (celule accesabile individual).



Fig. 2.2 Mastile de fotogravura M1-M4; M1-M4 suprapuse

In scopul imbunatatirii proprietatilor de memorie a MNV, in aceasta etapa **s-au optimizat** parametrii de fabricare a structurilor cu 3 straturi (depunere si tratament RTA) precum si mastile de fotogravura necesare pentru configurarea structurilor. Pentru depunerea structurilor cu 3 straturi am utilizat urmatorii parametri optimizati de depunere: pentru HfO₂ s-a utilizat puterea de 50 W rf, iar pentru GeSi s-a utilizat o tinta cu

compozitia Ge:Si de 95:5 pe care s-a aplicat puterea de 30 W dc. Dimensiunile optimizate ale straturilor din structura sunt de 24 nm HfO₂ poarta / 12 nm GeSi-HfO₂ strat intermediar / 12 nm HfO₂ tunel. Structurile cu 3 straturi au fost tratate termic la temperatura de 600 oC pentru 8 min si respectiv 5 min in flux de N₂ (100 sccm). S-au efectuat **masurari de imprastiere Raman** pe structurile MNVcu 3 straturi proaspat depuse si pe structurile tratate RTA la 600 °C pentru 5 si respectiv 8 min. Spectrele obtinute (Fig. 2.1) au fost masurate folosind o dioda laser cu lungimea de unda de 325 nm pentru minimizarea efectului substratului de Si. Astfel, se observa ca structura proaspat depusa este amorfa si se evidentiaza modul de vibratie Ge–Ge. Tratamentul RTA produce deplasarea maximului catre energii mici, aceasta deplasare crescand cu cresterea timpului de tratament RTA. Astfel, maximul corespunzator legaturii Ge–G se deplaseaza de la 275 cm⁻¹ – corespunzatoare probei proaspat depuse la 282 cm⁻¹ si 287 cm⁻¹ pentru probele tratate timp de 5 min si respectiv 8 min. Acest fapt se explica prin initierea procesului de cristalizare a Ge (in faza amorfa), adica prin formarea de clusteri si NC mici (in structurile tratate RTA).

Pentru proiectarea mastilor optimizate, necesare realizarii matricii de capacitori cu poartă flotantă s-a utilizat programul dedicat CleWin 5. Layoutul a fost gândit asftel încât să permită măsurători independente pentru pe structurile MNV din matrice (25 celule de memorie) aranjate matriceal într-un cip. Setul de masti este format din 4 măști pentru procesele de fotogravură necesare realizării dispozitivului final (Fig. 2.2).

Au fost masurate caracteristicile C - V pe cele 2 structuri MNV cu 3 straturi. Astfel, in Fig. 2.3 se prezinta rezultatele obtinute pe structura tratata RTA la 600 °C timp de 8 min.Curbele C - V prezinta histerezis cu fereastra de memorie $\Delta V = 3.5$ V pentru frecventele de 100 si 500 kHz, iar pentru 1 MHz fereastra de memorie este mai mica, $\Delta V = 3.1$ V datorita prezentei starilor lente pozitionate la interfata strat tunel / substrat Si (Fig. 2.3 stanga). Largimea ferestrei de memorie depinde de timpul de incarcare (Fig. 2.3 dreapta), timpul de 300 s fiind suficient pentru incarcarea completa a NC GeSi (pentru timpi mai mari, fereastra de memorie ramane la aceeasi valoare). Pentru timpi de incarcare de 100 s, fereastra de memorie $\Delta V = 1.5$ V.





(stanga) dependenta de frecventa (timp incarcare 300 s); (dreapta) dependenta de timp de incarcare Structura MNV tratata RTA la 600 °C pentru 5 min prezinta bucla de histerezis C - V masurata la 1 MHz, avand fereastra de memorie mai mica, si anume $\Delta V = 2.1$ V pentru 300 s timp de incarcare si respectiv $\Delta V \approx 1$ V pentru 100 s (Fig. 2.4). Acest lucru se explica prin faptul ca in aceasta structura densitatea de NC GeSi formate in stratul intermediar este mai mica. Oricum si aceasta structura prezinta proprietati bune de memorie.



Fig. 2.4 Caracteristicile C - V masurate la 1 MHz pe structura MNV cu 3 straturi, RTA 600 °C, 5 min; dependenta de timp de incarcare

S-au laborat două lucrări științifice: (1) I. Stavarache, C. Logofatu, M.T. Sultan, A. Manolescu, H.G. Svavarsson, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, "SiGe nanocrystals in SiO₂ with high photosensitivity from visible to short-wave infrared", *Sci. Rep.* **10**, 3252 (2020); (2) I. Stavarache, O. Cojocaru, V.A. Maraloiu, V.S. Teodorescu, T. Stoica, M.L. Ciurea, "Effects of Ge-related storage centers formation in Al₂O₃ enhancing the performance of floating gate memories", *Appl. Surf. Sci.*, manuscris revizuit incarcat. **Cerere de brevet:** in curs de finalizare.

A 3.14. Configurare instalație pulverizare magnetron pentru depuneri și tratamente în câmp magnetic; A 3.15. Sinteze de probe nanostructurate cu nanoparticule magnetice; A 3.16. Caracterizare morfologică sisteme de nanoparticule magnetice.

Prezentul studiu evidențiază un fenomen rar întâlnit în procesul de auto-asamblare în prezența sării de sodiu a acidului 4-[4-(dimetilamino)fenilazo]benzensulfonic (MO) a nanoparticulelor magnetice. Suprafața catalizatorului (NiFe₂O₄) este încărcată cu sarcini pozitive, fapt care favorizează adsorbția moleculelor de colorant MO încărcate negativ la valori scăzute ale pH-ului. Mai mult, este posibil ca nu numai atracția electrostatică să fie responsabilă pentru adsorbția inițială foarte rapidă, ci și interacțiunea prin legaturi de hidrogen promovate de grupările funcționale de pe suprafața nanoparticulelor de ferită. Fenomenul poate fi pus pe seama moleculelor de colorant care au tendința de a forma dimeri, care ulterior se constitue în agregate care vor fi atașate la suprafața catalizatorului, ducând la morfologia fibroasă observată (Fig. 2.5).



Fig. 2.5. Imaginile SEM corespunzătoare nanoparticulelor de NiFe₂O₄ înainte și după adsorbția colorantului și după tratament termic la 500°C timp de 3h.

Morfologia sferică a nanoparticulelor obținute imediat după sinteză (Fig. 2.5 – stânga) se schimbă odată cu utilizarea acestora în procesul de fotocataliză a moleculelor de MO. Nanofibrele devin vizibile (Fig. 2.5 - centru) în momentul în care o cantitate mare de molecule organice este adsorbită pe suprafața nanoparticulelor. Fibrele astfel obținute au dimensiuni și lungimi uniforme, în domeniul nanometric. O analiză mai aprofundata a imaginilor arată că materialul posedă fibre bine definite, interconectate, care formează o structură asemănătoare unui burete. Pentru a evalua reversibilitatea fenomenului, am efectuat un tratament termic suplimentar în aer, la 500°C timp de 3 ore (Fig. 2.5 - dreapta). În mod surprinzător, imaginile SEM arată că morfologia particulelor revine la aspectul materialului inițial. Evoluția morfologiei nanoparticulelor este așadar determinată de adsorbția rapidă a colorantului (85% în întuneric), care inițial funcționează ca model promotor, este ulterior îndepărtat prin procesul de fotocataliză, cu conservarea morfologiei fibroase, și, în final, revenirea la forma inițială se realizează printr-un tratament termic. Capacitatea nanoparticulelor magnetice de NiFe₂O₄ de a funcționa ca un foarte bun adsorbant al coloranților este deja cunoscută în literatura de specialitate, dar în cadrul acestui studiu raportăm pentru prima dată o schimbare a morfologiei nanoparticulelor în prezența moleculelor organice.

Nanoparticule magnetice auto-asamblate în matrice macromoleculară biopolimerică de tip CoFe₂O₄@CMC În cadrul proiectului, am dezvoltat și am evaluat fezabilitatea unui nou sistem hibrid format prin autoasamblarea materialelor macromoleculare (carboximetil celuloză sau CMC) în prezența nanoparticulelor magnetice CoFe₂O₄ (CF@CMC) - ca tehnologie eficientă pentru îndepărtarea ionilor metalelor tranziționale din apă. Utilizarea unei astfel de matrici macromoleculare (carboximetil celuloză) poate avea un potențial ridicat datorită multifuncționalității derivate prin combinația de nanoparticule de oxid magnetic catalitic activ, dar și datorită procesării rapide a acestora, cu proprietăți speciale de acoperire. În același timp, inovația adusă prin formularea de noi nanocompozite hibride împiedică eventualele scurgeri de nanoparticule magnetice în apă, limitând astfel puternic amenințarea asociată cu dispersia acestora în mediu.

Nanoheterostructurile magnetice de tip CoFe₂O₄@CMC au fost ulterior utilizate în adsorbția ionilor metalici de Cd. Experimentele de adsorbție au fost efectuate în diferite condiții, cum ar fi doza de adsorbant, concentrația ionilor metalici, timpul de contact, pentru a evalua parametrii cinetici și de echilibru ce descriu procesul de adsorpție. Rata de absorbție este destul de rapidă, așa după cum se poate observa din Fig. 2.6. Rezultatele experimentale arată că izoterma Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorpție al ionilor metalici de Cd de către materialele sintetizate CoFe₂O₄@CMC, cu o capacitate maximă de absorbție determinată de 44,05 mg/g. Datele obținute demonstrează foarte clar posibilitatea de utilizare a nanoheterostructurilor CF@CMC ca o modalitate alternativă pentru îndepărtarea ionilor de cadmiu dintr-o soluție apoasă.



Fig. 2.6. Rata de absorbție a ionilor de Cd de către nanoheterostructuri CF@CMC.

Potențialul aplicativ în domeniul biomedical al nanoheterostructurilor magnetice sintetizate a fost de asemenea studiat. În acest sens, au fost efectuate o serie de experimente având ca scop evaluarea biocompatibilității nanoheterostructurilor CF@CMC. Pentru măsurătorile de viabilitate celulară, s-au utilizat fibroblaști dermici umani proveniți de la donatori adulți (PromoCell Heidelberg, Germania), peste care s-au adăugat concentrații crescătoare de particule magnetice (0,01 mg/mL, 0,02 mg/mL, 0,04 mg/mL, 0,08 mg/mL, 0,16 mg/mL și 0,32 mg/mL. Celulele au fost cultivate în plăci cu 96 de godeuri, la o densitate de aproximativ 1x10⁴ celule/godeu. Toate probele au fost cultivate în triplicat și incubate timp de 24h la 37°C și 5% CO₂, umiditate 95%. Viabilitatea celulară a fost evaluată cu ajutorul testului de proliferare a celulelor (5-dimetilthiazol-2-il-2, 5-difeniltetrazoliu bromură (MTT) - Vybrant TermoFisher Scientific), conform recomandărilor producătorului, folosind dimetilsulfoxid (DMSO) ca agent de diluare. Rezultatele obținute *in-vitro* (Fig. 2.7) arată că particulele magnetice nu produc modificări de viabilitate semnificative asupra culturilor de fibroblaști umani, indicând faptul că sunt biocompatibile pentru domeniul de concentratii cuprins între 0,01÷0,32 mg/mL.



Fig 2.7. Dependența viabilității fibroblaștilor după 24 de ore de incubare cu nanoheterostructuri CF@CMC, în funcție de concentrația acestora.

A 3.17. Caracterizare chimică și catalitică in situ sisteme de nanoparticule cu încărcări diferite.

Au fost dezvoltate mai multe metode convenționale pentru tratarea apelor uzate care conțin Cd. Printre aceste metode, adsorbția este o alternativă fiabilă, datorita simplității sale și a eficienței ridicate. "Cheia fundamentală" a procesului de adsorbție este găsirea unui adsorbant *low-cost*, cu suprafață specifică mare, respectiv capacitate mare de adsorbție. Din datele prezentate în literatura de specialitate, se poate observa că hidroxizii dubli lamelari (LDHs), cunoscuți ca argile anionice, prezintă aceste proprietăți și, prin urmare, ar putea fi utilizați cu succes în procesul de tratare a apelor uzate.Cea mai utilizată metodă de sinteză a hidroxizilor dublu lamelari este metoda coprecipitării directe la pH constant, care presupune amestecarea a două soluții, una formată din săruri precursoare, iar cealaltă din agenți de precipitare (Na₂CO₃, NaOH). După coprecipitarea acestor două soluții, prin adăugarea lor concomitent în vasul de reacție, urmează etapa de maturare a probei. Separarea se poate face prin filtrare, iar uscarea se realizează în etuvă. De asemenea, literatura de specialitate arată că nanoparticulele de oxid de fier au fost utilizate pe scara largă ca adsorbant magnetic pentru decontaminarea apelor uzate. Utilizarea nanoparticulelor magnetice ca material adsorbant este determinată de faptul ca adsorbantul magnetic poate fi ușor separat prin utilizarea unui câmp magnetic extern, după utilizarea acestuia.

În cadrul proiectului, hidroxizi dublu lamelari conținând Mg²⁺ și Al²⁺, cu un raport cationic de 2:1, au fost obținuți prin metoda coprecipitării. O parte din materialul LDH 1 a fost tratat termic timp de 3 ore la temperatura de 550°C. Această procedură de tratament termic a condus la formarea materialului MgAl-LDH calcinat, notat LDH 2. Compozitul LDH-nanoparticule magnetice a fost notat LDH 3. Datele experimentale obținute în urma testelor de evaluare a capacității de reținere a metalelor grele sunt prezentate în Fig. 2.8.



Fig. 2.8. (a) Influența pH-ului; (b) influența dozei de adsorbant; (c, d) influența concentrației inițiale; (e) influența timpului de contact.

Capacitatea de adsorbție a cadmiului a crescut o dată cu creșterea pH-ului soluției de la 2,5 la 5. Acest lucru poate fi atribuit suprafeței adsorbanților, care conține un număr mare de site-uri active (Fig. 4a). Variația dozei de adsorbant de la 1,4 g/L la 4,2 g/L conduce la o scădere a capacității de adsorbție a Cd (II) (Fig. 4b). În cazul materialului LDH 1, eficiența adsorbției crește de la 35,76% (25 mg/g) pentru o concentrație inițială de 100 mg/L la 39,79% (56,05 mg/g) pentru 200 mg/L și scade la 28,95% pentru 350 mg/L (71,35 mg/g). Pe de altă parte, adsorbția ionilor Cd (II) pe LDH 2 crește o dată cu creșterea concentrației inițiale, iar saturația nu se obține nici la cea mai mare concentrație inițială a ionilor Cd (II) (350 mg/L). Capacitatea bună de adsorbție a materialului LDH 3 pentru Cd (II) este demonstrată de variația capacității de adsorbție, care crește de la 63 la 107 mg/g, comparativ cu Fe₃O₄ (de la 28 la 67,75 mg/g) (Fig. 2.8c și 2.8d). Rezultatele experimentale obținute arată că timpul de contact necesar pentru atingerea echilibrului este de 60 min. Rezultatele studiilor de adsorbție relevă faptul că aceste categorii de materiale prezintă o bună aplicabilitate în protecția mediului, în procese precum adsorbția ionului Cd(II) din apele uzate.

Diferiti cercetători au studiat și posibilitatea materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari (LDH), respectiv a cenușilor de la termocentrale de fi utilizate în procese de tratare a apelor contaminate cu metale grele. Analiza datelor din literatură a evidențiat faptul că proprietățile hidroxizilor dublu lamelari (LDH) îi recomandă ca adsorbanți pentru reținerea nichelului. <u>Studiul de adsorbție a ionilor Ni (II) a fost realizat folosind material adsorbant de tip MgAl-LDH.</u> Rezultatele prezentate în Fig. 2.9 demonstrează că se obține o capacitate maximă de adsorbție după 60 min. Numărul mare de site-uri de adsorbție disponibile și difuzarea rapidă a metalului din soluție la suprafețele externe ale materialului contribuie la rata de adsorbție rapidă.





Fig. 2.9. Evaluarea capacității de reținere a Ni (II) de către MgAl-LDH, în funcție de timpul de contact.

Fig. 2.10. Rata de adsorbție a Cu(II) folosind cenușă tratată cu magnetită.

<u>Adsorbția ionului Cu (II) din apele uzate folosind un adsorbant pe bază de cenușă tratată cu Fe_3O_4 (Fig. 2.10).</u> Adsorbantul a fost obținut prin măcinarea a 9 g de cenușă zburătoare brută (FA) cu 1 g de Fe_3O_4 într-o moară cu bile planetare, timp de 4h la 300 RPM. Materialul magnetic obținut, notat ca FA/Fe₃O₄, a fost spălat cu apă deionizată și uscat la 60°C timp de 24 de ore. Rezultatele obținute confirmă că materialul FA/Fe₃O₄ reprezintă un potențial adsorbant pentru reținerea ionului Cu (II). În continuare ne vom concentra atenția pe optimizarea procesului legat de raportul FA-Fe₃O₄ și timpul de contact, dar și pe evaluarea influenței ultrasunetelor aplicate în anumite momente de timp pentru a dispersa particulele agregate în timpul procesului de absorbție și evaluarea capacității compozitului magnetic de a fi separat magnetic de apele uzate sintetice prin utilizarea câmpurilor magnetice cu intensități și geometrii diferite.

Adsorbția ionului Cd (II) folosind un adsorbant pe bază de cenușă tratată cu acid sulfuric. Cenușa tratată are o capacitate de adsorbție mult mai mare decât cenua netratate, ca urmare a suprafeței specifice BET de 2 până la de 17 ori mai mare. Doza de adsorbant are un efect important asupra procesului de adsorbție, o doză mai mare determinând scăderea capacității de adsorbție. De asemenea, s-a constatat că procesul de adsorbție depinde de concentrația inițială. Echilibrul de adsorbție a fost atins după 60 min. de contact. Utilizarea acestui tip de adsorbant poate rezolva efectele asociate mediului și sănătății.

A 3.18. Optimizare sinteză nanoparticule din metale nobile. Alegere suporturi pentru sinteză substraturi SERS. A 3.19. Depunere nanoparticule, sinteză suporți nanostructurați. Formulare tehnologie. Caracterizare morfologică.







Figura 2.12. (stânga) Spectre de fotoelectroni ale Pb 4f pe substratul curat, după depunerea de Au și adsorbția de monoxid de C; (dreapta) Spectrele Au 4f.

Optimizarea a luat în calcul și depunerea pe diferite substraturi. Cele mai bune rezultate s-au obținut la depunerea pe perovskiți conținând Pb (de exemplu, zirco-titanat de plumb PZT). În Fig. 2.11 se prezintă imaginile de microscopie de baleiaj cu efect tunel (STM) pentru structurile obținute. Se observă formarea unor "bazine" înconjurate de pereți formați dintr-un aliaj Au-Pb, după cum apare și din spectrele de fotoelectroni (Fig. 2.12). Dimensiunea acestor bazine este de ordinul 50 nm, iar pereții au o înălțime de cca. 30 nm, deci se pot aproxima ca niște cavități sferice cu raza de cca. 25 nm. Aplicându-se teoria amplificării efectului SERS (C.

M. Teodorescu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 21302), molecule care sunt plasate la d = 10 nm de fundul cavității vor prezenta un efect de amplificare $[2R/(2R - d)]^4 \approx 7,7$. Un calcul mai sofisticat operează medierea pe molecule plasate la diferite distanțe de la fundul cavității, de la 0 la R și în acest caz prin integrare se obține un factor de amplificare $14/3 \approx 4,7$. Aceste rezultate sunt promițătoare pentru sinteza de noi suporturi SERS. Așadar, s-a formulat tehnologia de preparare a acestor suporți. În linii mari, aceasta cuprinde: (a) curățarea mecanică (cu ultrasunete) a substraturilor perovskitice; (b) degazarea (si calibrarea, dacă este cazul) evaporatorului de Au; (c) introducerea substraturilor, caracterizare prin XPS a stării de contaminare inițială; (d) curățarea substraturilor prin recoacere în atmosferă de oxigen (2×10^{-5} mbar, 3 ore); (e) caracterizarea prin XPS a substraturilor după curățare; dacă gradul de contaminare depășește un strat atomic, procedura de curătare se reia (în general, timpul de tratament a fost determinat astfel încât să se evite această situatie); (f) depunerea unei grosimi medii echivalente de 10 nm de Au; (g) caracterizare finală prin XPS și STM. Cu dispozitivele existente, se pot face tratamente și depuneri simultane pe 4 suporți cu arie fiecare de 1 cm². Cea mai importantă componentă a prețului este manopera (o zi-om) care, împreună cu regia aferentă (necesară pentru plata utilitătilor), pentru personal calificat (de la CS sau IDT în sus), costă minim 100 EUR. Rezultă un preț de 25 EUR pentru un substrat SERS, ceea ce este de același ordin de mărime cu prețul existent pe piață (https://sersitive.eu/about-substrates/), însă în cazul de față intensitatea crește cu un factor 4–8.

A 3.22. Alte activități de diseminare. Identificare parteneri industriali.

Diseminarea s-a făcut prin realizarea de publicații în reviste cotate ISI (Nanotechnology, Scientific Reports, Applied Surface Science, Catalysis Today, Materials, Journal of Solid State Chemistry, vezi lista de la sfârșitul raportului), prin seminarii de grup / laborator / institut și prin participarea la conferințe internaționale. Pentru matricile nevolatile, parteneri industriali identificați ar fi Honeywell sau Cyber Swarm. Pentru suporți SERS, am identificat partenerii SERSitive, Silmeco, StellarNet sau Hamamatsu.

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

A 3.23. Realizare nanofibre din polimeri sintetici (PMMA, PVP, Nylon) folosind instalația forcespinning; A 3.24. Caracterizare compozițională și morfologică nanofibre PMMA, PVP, Nylon; A 3.25. Realizare nanofibre din biopolimeri (colagen, celuloză) folosind instalația forcespinning; A 3.26. Caracterizare compozițională și morfologică nanofire colagen și celuloză; A 3.27. Testare sinteză fibre compozite de polimeri conductori imersați în polimeri purtători.

Pentru obtinerea de material fibrilar polimeric prin centrifilare (forcespinning) s-au folosit solutii polimerice si testati anumiti parametri. In cazul fibrelor din PMMA, au fost analizate doua solutii cu dimetilformamidă ca solvent si concentrațiile 12.5 și respectiv, 20%. Pentru ambele soluții s-a folosit un debit de 1 mL/min în condiții de 21°C și 39% umiditate. Pentru soluția de 12.5% s-au utilizat pentru centrifilare, ace cu diametrul de 0.4 mm și vitezele de rotație de 5000 și 7000 rpm iar pentru cea deconcentratie 20%, acele au avut diametrul de 0.8 mm, concentrația ridicată a soluției permitand filarea la un domeniu mai larg de viteze de rotație, acestea fiind: 5000, 7500, 10000 și 15000 rpm.

În cazul fibrelor de PVP, au fost preparate soluții de concentrație 10 și 20% în etanol. Pentru ambele debitul de injecție a fost de 1 mL/min, iar acele folosite au avut diametrul de 0.4 mm. Ambele soluții au fost testate la 7500 și 10000 rpm, în plus, soluția de 20% a fost testată și la 5000 rpm. In ceea ce privește condițiile de mediu, soluția de 10% a fost testată la 21°C, 39% umiditate, în timp ce soluția de 20% a fost testată la 22.5°C și 52% umiditate.

Fibrele de nylon 6,6 au fost obtinute din soluții de concentrații 17 și 30%, solventul folosit fiind acidul formic, la vitezele de rotație 10000, 15000, 20000 rpm, in plus, soluția de 17% a permis testarea și la 25000 rpm. Pentru ambele soluții s-a folosit un ac cu diametrul de 0.4 mm, debitul de injecție a fost 1 mL/min, iar condițiile de mediu au fost 23 °C și 52% umiditate.

Analiza morfologica a fost realizata prin microscopie electronica de baleiaj (SEM). În cazul fibrelor de PMMA, cele mai mici diametre ce au putut fi obținute au fost de 1.0 μ m. Diferitele concentrații sau viteze de rotație testate nu au influențat semnificativ diametrul sau aspectul fibrelor. Din punct de vedere al uniformității dimensiunilor, cele mai bune rezultate s-au obținut folosind soluția de 20%, centrifilată la viteza de 15000 rpm, care a produs fibre cu diametre cuprinse între 1.2 si 7.4 μ m (**Fig. 3.1**). Fibrele de PVP obținute prezintă un grad ridicat de ordonare, iar dimensiunile obținute variază între 0.20 si 1.3 μ m. Soluția optimă pentru acest polimer este cea de 10% centrifilată la 7500 rpm deoarece permite obținerea de fibre cu diametre chiar și sub 300 nm (**Fig. 3.2**). Dimensiunile fibrelor de nylon 6/6 obținute din soluția de 17%, sunt cuprinse între 140 și 1000 nm iar formele sunt bine definite.





Figura 3.1. Fibre de PMMA; 20%, 15000 rpm.Figura 3.2. Fibre de nylon; 17%, 20000 rpm.Pentru caracterizarea compozitionala, suprafata materialelor au fost analizate folosind un tun de raze Xnemonocromatizat Mg K $_{\alpha}$ cu energie de 1254 eV, atât pentru obținerea spectrelor XPS de înaltă rezoluție, câtși pentru punerea în evidență a tranzițiilor Auger pentru elementele de interes.



Figura 3.3. Spectrele XPS de înaltă rezoluție pentru C 1s, O 1s, si N 1 s.

În **Fig. 3.3** sunt prezentate spectrele XPS pentru C 1s, O 1s și N 1s, deconvolutate cu profile Voigt iar tranzițiile Auger C KLL; O KLL si N KLL în Fig. 3.4 atat pentru polimerii sintetici cat si pentru colagen denaturant (gelatina) si celuloza (obtinuti in activitatea urmatoare). Corecțiile energiilor de legătură datorate fotoionizării s-au făcut după energia legăturii C=C (284.6 eV) din spectrele C 1s. Carbonul prezintă multe contribuții pentru fiecare dintre fibre, cu energii de legătură între 284.6 eV pentru C=C, CH3 și CH2, și 295.8 eV pentru tranziția π - π * (Fig. 3.3). Fiecare componentă reprezintă contribuția uneia sau mai multor posibile legături. Atribuirea aproximativă este după cum urmează: la energii de legătură~285.6 regăsim legături de tipul C-OH, C-NH3, la energii de aproximativ 285.6 eV regăsim C-CH3, C-CH2 și respectiv C-N, la energii de circa 288.3 eV sunt legături de tipul O-CH3, urmează C=O la energii de ~289.6 eV, O-C=O la ~291.2 și tranziția π - π *. Concentrațiile relative si tipul acestora sunt sintetizate în Tabelul 1. Pentru O1s, nu s-a reușit gasirea unei contribuții clare pentru a componentelor aflate la energii de legătură mai mari de 536 eV, dar restul componentelor sunt atribuite astfel: ~530 eV O-C=O, ~532 eV C=O, ~533.5 eV C-O, și ~535.3 eV H₂O absorbită din atmosferă. Tabelul 2 prezintă concentrațiile relative ale componentelor, în funcție de probă. Contribuțiile componentelor individuale la spectrele XPS ale O 1s sunt prezentate in **Tabelul 2**. Spectrele de N 1s pentru probele în care acesta există: gelatin (collagen denaturant), PVP si nylon 6,6, prezinta contribuții până la energii de legătură mai mari de 415 eV. Nici în acest caz nu s-a reusit atribuirea tuturor provenientelor azotului, desi sunt semnificative cantitativ, cu ultima energie de legătura clară, la aproximativ 409 eV. Componentele atribuite reprezintă prezintă totuși granițe neclare, dat fiind lărgimile mari. Aufost identificate legături N-(C=O) la ~400 eV, la ~402 eV regăsim grupări NH, împreună cu C-N, C-NH la energii de aproximativ 404.5 eV. Componentele N 1s cu energii apropiate de 407 eV au fost atribuite C=NH, iar legăturile N-inel aromatic se regăsesc la ~409 eV. Tabelul 3 sintetizează rezultatele. Figura 3.4 prezintă spectrele Auger ale C KLL, O KLL și N KLL. Așa cum se poate vedea și în spectrele XPS, intensitatea azotului este mult mai mica decât cele ale carbonului și oxigenului. Datorită intensității mici N KLL a nu a putut fi pus în evidență în regiunea restrânsă. Ultima figură prezintă toate energiile Auger, și este

vizibilă prezența azotului în probele de gelatină, nailon și PVP cu un salt la energii cinetice de aproximativ 330 eV. Energia radiației este mică, iar peakurile sunt largi, astfel că nu se observă diferențe între cele 5 probe.

Tabelul 2	gelatină	PVP	CA	nailon	PMMA
O-C=O	2.6	5.2	1.3	2.7	0.8
C=O	54.1	58.6	69.1	59.9	59.5
C-0	32.3	29.9	0	27.7	33
H ₂ O	7.4	6.3	14.3	5.8	4.8
neidentifi-	3.6	0	15.3	3.8	1.9
cate					



Tabelul 3	Gelatină	PVP	nailon
N-(C=O)	5.3	27.2	32.8
NH	5	0	4.9
C-N	0	9.2	15.1
C=NH	14.8	22.4	18
N-inel	33.9	23	18.4
neidentificate	41	18.2	10.9



Figura 3.4. Spectrele Auger pentru C KLL, O KLL și N KLL

Pentru testarea colagenului, s-au preparat două soluții folosind două tipuri de colagen (colagen din tendon de vacă și colagen din piele de vițel) cu concentrația de 2 și 2.5% în 4:1 acid acetic: apă. Indiferent de soluția folosită și de parametrii experimentali utilizați, a avut loc o puverizare a soluției, fără să se obțină fibre. În consecință, s-au preparat două soluții de gelatină (colagen denaturat) cu concentrația de 15 și 22% în acid formic. Vitezele de rotație testate în acest caz au fost de 10000, 15000 și 20000 rpm. Pentru obtinerea de material fibrilar de acetat de celuloză (CA) au fost testate două soluții 18% CA în 3:2 acetonă:dimetilsulf oxid și 21% CA în 3:1 acetonă:dimetil acetamidă. Cele două soluții au fost testate folosind aceiași parametrii experimentali (ace cu diametrul de 0.4 mm, debit de 1 ml/min) și în aceleași condiții de mediu (25°C și 37% umiditate). Pentru prima soluție vitezele de rotație folosite au fost 7000, 8500, 10000 rpm, iar pentru a doua 5000 și 7000 rpm. Pentru acetatul de celuloză, dimensiunile fibrelor obținute sunt cuprinse între 0.29 ÷ 3.3 μm. Fibre cu diametre sub 300 nm au fost generate folosind soluția de concentrație 18%, prin centrifilarea la o viteză de 8500 rpm (**Fig. 3.5**). În cea ce privește fibrele de gelatina (colagen denaturat), acestea au forme bine definite cu dimensiuni cuprinse între 0.3 si 0.5 μm (**Fig. 3.6**).

Au fost preparate fibre de nylon 6/6 și polianilină (PANI) plecând de la o soluție de 1% PANI în acid formic lăsată peste noapte sub agitare energică, peste care s-a adăugat nylon 6/6 astel încât soluția finală să aibă concentrația de 17%. PANI s-a depus electrochimic pe substrat de Pt, plecând de la o soluție apoasă de 0.1M anilină și 1M H₂SO₄, prin aplicarea unui potențial în pulsuri de 0 și 1V, cu lungimea pulsului de 0,5s. Dupa depunere, PANI a fost lăsată să se usuce si apoi exfoliată mecanic de pe substrat. Vitezele de rotatie utilizate au fost: 10000, 15000 și 20000 rpm. Dimensiunile fibrelor obținute se regăsesc între 0.25 si 1.3 μm, preponderent sub 500 nm. Acestea sunt partial aliniate și nu apar aglomerări de PANI (**Fig. 3.7**). Viteza de rotație optimă pentru această soluție a fost de 20000 rpm, o viteză mai mică favorizând apariția aglomeratelor de PANI (**Fig. 3.8**). Formarea fibrelor cu polianilină s-a evidențiat prin înregistrarea spectrelor Raman pe fibre

de nylon cu polianilina, fibrele de nylon și polianilina depusă pe substrat de Pt (**Fig. 3.9**). Astfel că în spectrul Raman se pot identifica benzile de absorție specifice polianilinei sare, dar și cele specific nylonului.



Figura 3.5. Imagini SEM ale fibrelor de CA; 18%, 8500 rpm.



ritina, **Figura 3.7**. Fibre de nylon cu PANI; 17% nylon și 1% PANI, 20000 rpm.



Figura 3.8. Aglomerarea PANI la viteze mai reduse.



1200

1600

800

400

A 3.28. Elaborare tehnologie de laborator pentru sinteză de nanofire autoasamblate pe suporți monocristalini cu tranșe; A 3.29. Sinteză monocristale tăiate oblic cu nanofire egal distanțate, imersate, pentru monocromatizarea radiației X moi; A 3.30. Experiențe de împrăștiere de raze X moi realizate în laborator. Aplicație în vederea folosirii radiației de sincrotron; A 3.31. Elaborare tehnologie de laborator pentru sinteză de nanofire autoasamblate pe cristale tăiate oblic.

Aceasta s-a verificat prin analiza prin microscopie de baleiaj cu efect tunel (STM) a straturilor depuse pe Pt(001) care prezintă reconstrucția *hex* (Fig. 3.10). Se observă că la depunerea de carbon se realizează o suprafață corugată, inertă, ideală pentru împrăștierea de radiații X moi (Fig. 3.11). Parametrul de rețea al corugării este identic egal cu acela al reconstrucției Pt(001), cca. 1,6 nm. Aceasta înseamnă că lungimea de undă maximă a radiației X monocromatizate este de ordinul dublului acestui parametru de superrețea, $I_{max.} \approx 2d \approx 3,2$ nm, ceea ce corespunde unei energii minime pentru monocromatizare de 390 eV. Cu alte cuvinte, straturile monocristaline de Pt(001), curățate astfel încât să prezinte reconstrucția hexagonală, sunt ideale pentru monocromatizarea radiației X la energii din domeniul sutelor de eV spre 1 keV. Acest domeniu este complet deficitar privind monocromatizarea cu structuri cristaline. După cum s-a arătat în propunerea de proiect, în acest domeniu se utilizează rețele de difracție realizate prin nanolitografie pe arii mari, extrem de scumpe. De la energii de cca. 900 eV încep să fie utilizate monocristalele de Beryl, apoi, la energii și mai ridicate, cele de cuarț etc. Studiile întreprinse în cadrul acestui proiect vor conduce la soluții mult simplificate pentru monocromatizarea razelor X moi, în special în cazul liniilor de fascicul a facilităților de radiație de sincrotron. Este mult mai ușoară prepararea unui strat de Pt(001) monocristalin cu reconstrucție *hex* decât realizarea de rețele de difracție uniforme, nanolitografiate pe arii mari.

Tehnologia de laborator care s-a formulat implică pașii standard ai sintezei de straturi subțiri metalice: (a) curățarea mecanică a substratului (SrTiO₃(001) sau MgO(001)) cu ultrasunete, înaintea introducerii; (b) curățarea în condiții de ultravid prin încălzire (500 °C, 2 ore); (c) în paralel, degazarea și, dacă este nevoie, (re)calibrarea celulei de evaporare pentru Pt; (d) caracterizarea prin XPS a gradului de curățenie a substratului; (e) depunerea de Pt pe substratul încălzit la 175 °C, grosimea stratului depus 30–50 nm; (f) tratament termic scurt la 800 °C timp de câteva minute, pentru recristalizare și formarea suprastructurii hex; (g) caracterizare prin XPS, STM sau LEED pentru a verifica puritatea Pt depuse și formarea supraf=structurii; (h) realizarea

stratului grafenic prin depunere chimică din vapori, pornindu-se de la etilenă (2 × 10⁻⁷ mbar), pe substratul (+ film Pt) încălzit la 700 °C; (i) caracterizarea prin XPs și STM a calității stratului obținut.

Pentru monocromatoarele de raze X, sunt necesare cristale cu dimensiuni de câțiva cm, spre deosebire de dimensiunile necesare atunci când se folosesc rețele de difracție în incidență razantă. Așadar, echipamentele de care dispunem sunt în măsură să sintetizeze cristale reconstruite monocromatoare de raze X gata de a fi utilizate. Testarea lor implică, însă, o adaptare specială a unei linii de fascicul sincrotron și acest lucru nu s-a putut realiza în condițiile pandemiei. Echipa coordonatoare a proiectului a ratat 3 sesiuni programate de experimente la Elettra Trieste (martie, septembrie și decembrie 2020) din cauza pandemiei.



Figura 3.10. Imagini STM cu rezoluție atomică pentru Figura 3.11. Imagini STM cu rezoluție atomică pentru un strat monocristalin Pt(001) cu reconstrucția *hex.* un monostrat de grafenă depus pe Pt(001)–*hex. A 3.32. Diseminare; A 3.33. Identificare posibili beneficiari.*

Diseminarea s-a efectuat prin seminarii de laborator / institut, prin participarea la conferințe internaționale și prin elaborarea de articole în reviste cotate ISI (Applied Surface Science, Catalysis Today, Physical Review Letters – vezi lista de lucrări anexată). Posibilii beneficiari au fost identificați ca fiind companii de accesorii medicale (Sanimed International, GEMedica, Marste Nova) pentru nanofirele sintetizate prin force spinning și fabricanți de monocromatoare de raze X (Horriba Jobin Yvon, Carl Zeiss).

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

A 3.34. Sinteză structuri feroelectrice verticale integrabile în tehnologia CMOS; A 3.35. Caracterizarea funcțională a straturilor subțiri feroelectrice texturate sau heteroepitaxiale; A 3.36. Sinteză de multistraturi feroelectrice cu 4 stări independente de memorie; A 3.37. Sinteză și caracterizare tranzistor cu efect de câmp cu poartă feroelectrică.

Structuri feroelectrice de tip strat subtire au fost realizate prin depunere in fascicul de laser pulsat (PLD). Ca material ferroelectric a fost folosit PbZrTiO₃ (PZT) ce a fost depus in urmatoarele conditii: Temperatura substratului in timpul depunerii 575 deg C, fluenta laser 2J/cm², rata de repetitive 5Hz, atmosfera de depunere 0.2mbar de oxigen. Au fost realizate structuri de tip multi-strat prin depunere PLD, prin intercalarea unui strat intermediar cu proprietati izolatoare SrTiO₃ (STO). Stratul intermediar de SrTiO₃ a fost depus in urmatoare conditii: temperature de depunere 600 deg C, fluenta 1.5J/cm², rata de repetitive 5Hz, atmosfera 0.14mbar oxigen Pentru realizarea unor structuri feroelectrice, posibil integrabile in tehnologie CMOS, a fost folosit ca substrat Si acoperit cu un strat subtire de SrTiO₃ depus anterior prin Molecular Beam Epitaxy (MBE). Cresterea

epitaxiala este favorizata de relatia dintre parametrii de retea: $a_{STO} \approx a_{Si} / \sqrt{2}$ ($a_{STO} = 3.905$ Å, $a_{Si} = 5.4307$ Å).

Structurile au fost analizate structural folosint tehnicile de difractie de raze X (XRD, Fig. 4.1) si microscopie de electroni prin transmisie (TEM, Fig. 4.2) si prin microscopie de forta atomica (AFM/PFM, Fig. 4.3). Pentru caracterizarea electrica au fost realizate structuri ferolectrice de tip capacitor prin integrarea structurii intre doi electrozi. Ca electrod inferior a fost depus SrRuO₃ prin PLD, iar pentru realizarea electrodului superior s-a folosit o masca avand aria golurilor de 0.01mm² depunandu-se SrRuO₃ prin PLD si apoi fiind acoperit cu un strat de Au depus prin sputtering.

Pentru caracterizarea XRD s-a folosit un difractometru Bruker D8 Advance cu fascicul paralel cu tub de raze X cu anod de Cu. Scanari in configuratie $2\theta \cdot \omega$ de la 15 la 110 grade au fost efectuate si mapari in spatiul reciproc(RSM) in geometrie coplanara, in jurul nodurilor -103 ale structurilor pseudocubice iar rezultatele sunt reprezentate in Figura 4.1. Parametrii de retea in-plane si out-of-plane a straturilor depuse au fost determinati din aceste scanari si sunt prezentati in Tabelul 1.

	STO1		SRO		PZT Bulk ICDD:01-070- 4260: a=3.9539 c =4.1319 c/a=1.045		STO2 ~cubic		STO2 tetrag.			
							Vcell=64.60 A ³					
	in-	out-	in-	out-of	in-	out-of	in-	out-	in-	out-		
	plane	of	plan	plan plane e		plane	plane	of	pla	of		
		plane	e					plane	ne	plane		
PZT/STO/PZT/SRO	3.917	3.923	Not seen		3.955	4.115	3.955	3.960	3.98	3.88		
/STO/Si(001)	c/a=1.0	015					c/a=1.040 Vcell=64.37		c/a=1.0013		c/a=1.026	

Tabel 1 Constantele de retea calculate pentru diferitele straturi componente ale structurii din rezultatele de XRD si RSM



Figura 4.1. Difractograma XRD in geometrie 2θ-ω si Scanarea RSM in jurul nodului -103 filmului perovskite cu structura pseudo-cubica.



Figura 4. 2. (a) Imagine TEM si (b) difractograma corespunzatoare SAED c)d) Imagini HRTEM ce prezinta interfetele dintre diferite straturi ale structurii.

Prepararea sectiunilor de proba pentru analiza TEM a fost efectuata prin subtiere mecanica urmata de un process de Ar⁺ ion milling folosind un dispozitiv Gatan PIPS la 4kV tensiune de accelerare si 6 grade unghi de incidenta. Imaginea TEM prezentata in Figura 4.2a) evidentiaza structura de tip multistrat a probei PZT/STOPZT/SRO/STO/Si. Grosimile straturilor componente de PZT, SRO si STO sunt: 90nm, 25nm si respective 27nm. Al doilea strat de PZT are o grosime medie de 90cm si o rugozitate mai mare de 30nm. Figura SAED (4.2b) a fost inregistrata selectand o suprafata ce include substratul si straturile constituente si determina cristalinitatea straturilor depuse si relatia de orientare intre acestea si Si. Spoturile de difractie au fost notate cu indicii Miller corespunzatori straturilor. Astfel se evidentieaza o ordonare de tip single-crystal intre STO, SRO si PZT. Relatia de orientare cristalografica determinate astfel, este: (100)_{STO} || (100)_{Si} si(110)_{STO} || (111)_{Si}.

In Figura 4.3 sunt prezentate scanarile AFM/PFM pe suprafata structurii PZT/STO/PZT obtinute folosind MFP-3D-SA produs de Asylum Research. Se observa ca aceasta structura are o suprafata compacta cu o rugozitate sub 7nm. In aceste scanari se evidentieaza structuri de domenii cu pereti de domenii la 90° cat si pereti de domenii la 180° distribuiti uniform. Imaginea PFM obtinute dupa polari ale suprafetei (suprafete polate la -15V si la +15V) demonstreaza caracterul ferrolectric, dar si faptul ca aceste structuri prezinta o polarizare spontana orientate inspre electrodul inferior.



Figura 4.3, de la stânga la dreapta: amplitudinea și faza obținute pe suprafețe după depunere, faza obținută după aplicarea unei hărți de polare cu ± 15 V.



Figura 4.4 a) Rezultatul unui ciclu complet de histerezis: PV si IV; b) Caracteristicile IV rezultate in urma unui puls de citire cu amplitudine unipolara de +18V pentru diferite stari de polarizare; c) exemplu de scriere a diferitelor stari de polarizare.

În contextul creșterii densității memoriei, prin obținerea mai multor stări de polarizare în filme subțiri feroelectrice multistrat separate prin straturi de materiale analizat izolatoare, am proprietătile de histerezis ale unei structuri PZT-STO-PZT depuse pe substratul de Si. Rezultatele sunt prezentate in Figura 4.4. Similar cu rezultatele noastre anterioare pe o structură similară depusă pe substratul STO, comutarea este treptată, prezentând 4 vârfuri de curent de comutare și creșteri de polarizare in scari. Maximele multiple in curentul de comutare sunt asociate cu inversarea succesivă a polarizării în fiecare strat feroelectric, determinând astfel 4 stări de polarizare diferite. Fiecare stare de polarizare poate fi accesată separat prin aplicarea de



Figura 4.5. a) Caracteristica I_{DS} in functie de tensiune DS pentru diferite tensiuni applicate pe poarta. b), c) Caracteristica I_{DS} in functie de tensiunea pe poarta pentru 0.1V tensiune DS si 1V tensiune DS.

impulsuri cu amplitudini și polarități diferite, iar curentul de comutare măsurat în timpul acestei tranziții este reprezentat în Figura 4.4c), iar in Figura 4.4b) este reprezentat curentul obtinut in timpul unui puls de citire unipolar +18V, pentru a evidentia diferentele intre starile de polarizare. În comparație cu structurile studiate anterior depuse pe substratul STO, structura PZT-STO-PZT depusă pe Si prezintă un răspuns rapid, cu posibilitatea de a fi operațională la frecvențe mai mari (1 kHz comparativ cu 100 Hz) și la tensiuni mai mici.

Tranzistor cu poartă feroelectrică: Pentru realizarea unui transistor cu effect de camp (FET) feroelectric a fost realizata urmatoarea structura: un strat subtire de PZT a fost depus pe un substrat de sticla acoperit cu Ti/Au folosind ca tehnica depunere sol-gel. Grosmiea stratului de PZT fiind de aproximativ 200-250nm. Acest strat avand rolul de poarta cu proprietati feroelectrice. Pentru realizarea canalului semiconductor, un strat subtire de aproximativ 40nm de indium-gallium-zinc oxide (IGZO) folosind ca tehnica radio-frequency magnetron sputtering (RF-MS). Contactele pentru sursa si drena au fost depuse prin MS folosind ca metal TI/Au. Caracteristicile rezultate pentru aceste structure de FEFET sunt prezentate in Fig. 4.5.

A 3.38. Sinteză straturi C/FE, testare prin STM–STS și XPS și testare proprietăți de conducție în plan in situ (II), după optimizări; A 3.39. Testare abilități de descompunere a apei pentru structuri C/FE, spectroscopie XPS și spectrometrie de masă; A 3.40. Sinteză și caracterizare h-BN pe suporti feroelectrici monocristalini; A 3.41. Sinteză și caracterizare straturi de tip grafenă pe h-BN/FE monocristalini.



Figura 4.6 Evaporator de carbon cu bombardament electronic.

in situ. (jos) Spectre C 1s obținute pentru diferite depuneri.

Figura 4.8 (sus) Absorbție de raze X a evidențiat formarea de legături sp² în plan (jos) Măsurători electrice in situ.



Figura 4.9. Imagini STM cu rezoluție atomică ale straturilor de h-BN depuse. Dimensiuni imagini: Stânga: $3 \times 3 \text{ nm}^2$, dreapta: $30 \times 30 \text{ nm}^2$.

A fost dezvoltat un evaporator de carbon care operează în incinta de epitaxie din fascicul molecular (MBE) pentru depunerea de straturi uniforme de carbon, pentru protectia structurilor existente (Figura 4.6), deoarece procedura de depunere prin CVD menționată anterior nu funcționează în asemenea cazuri: (a) substratul nu poate fi încălzit la temperaturi mai ridicate de 550 °C; (b) de asemenea, procedura de depunere prin CVD nu este eficientă pentru depunerea a mai mult de un strat atomic de grafenă. De asemenea, a fost îmbunătățit sistemul de testare in situ a proprietăților de conducție în plan, împreună cu analize prin spectroscopie de fotoelectroni (Figura 4.7). În plus, s-a folosit dependența unghiulară a spectrelor de absorbție X (NEXAFS) pentru a se determina în ce măsură legăturile dintre atomii de carbon sunt de tip sp² și sunt orientate în planul suprafeței (Figura 4.8). Măsurătorile electrice in situ au pus în evidență o schimbare a sensului de parcurgere a ciclului de histerezis al rezistenței în funcție de tensiunea de poartă aplicată. Pentru straturi groase de grafenă (peste 2 straturi atomice, ML) sensul parcurgerii histerezisului este cel așteptat pentru sarcina localizată în grafenă care compensează câmpul de depolarizare. Pentru grosimi inferioare 1 ML, sensul este inversat, deoarece intră în competiție conducția prin grafenă cu conducția prin putătorii de sarcină mobili din materialul feroelectric, acumulați la suprafață, aceasta deoarece mecanismul de compensare este mixt (intrinsec-extrinsec) în acest caz. A fost elaborat un model semicantitativ pentru a explica acest comportament.

Depunerea de h-BN s-a realizat prin descompunerea termică a borazinei (B₃N₃H₆) pe substratul încălzit. Imaginile STM (Figura 4.9) au confirmat ordonarea atomică 2D a acestui material. De asemenea, spectroscopia de fotoelectroni din banda de valență i-a confirmat caracterul izolator. Experimentele privind depunerea de grafenă pe h-BN sunt în curs.

A 3.42. Testări electrice și optice structuri grafene pentru detecția IR (II), după optimizări.

Optimizarea performantelor electro-optice ale structurilor de tip grafena/semiconductor a presupus abordarea a doua directii principale de cercetare si anume – 1.obtinerea unor detectori cu parametri inalti de peformanta: factor de idealitate apropiat de 1, curent invers de saturatie mic, timpi de raspuns mici, responsivitate mare - 2.obtinerea unor structuri stabile in timp cu fiabilitate sporita in functionare si reproductibilitate ridicata. Pentru aceasta, testarile optice si electrice au fos dublate de masuratori ale structurii suprafetelor si interfetelor dispozitivelor investigate prin metode specifice de analiza de suprafata-spectroscopii de electroni si AFM. Au fost identificate si abordate urmatoarele aspecte:

-Cresterea inaltimii barierei in timp a structurilor de tip grafena/GaAs si grafena/Si cu aprox. 0.1-0.15V; cauza principala a fost identificata ca fiind excesul de oxigen de la interfata si aparitia unor specii de oxizi de Ga, As si respectiv suboxizi de Si. Chiar daca se obtine un factor de idealitate mai bun, ceilalti parametri- mecanismul de curent, timpii de raspuns - sunt afectati in sens negativ. Efectul a fost combatut prin aplicarea unor tratamente de pasivare chimica a suprafetelor semiconductoare inainte de procesul depunerii de straturi grafenice. Astfel, pentru GaAs s-a recurs la pasivarea cu solutii de (NH4)₂S₂ si S₂Cl₂, mecanismul pasivarii fiind

dat de formarea legaturilor As-S si Ga-S stabile, evidentiate prin masuratori XPS. S-au obtinut straturi pasivante de 2-10nm, impermeabile pentru oxigen si fara efecte secundare distructive asupra suprafetelor. Pentru Si s-a abordat cresterea controlata a unui strat de oxid prin tratament termic in aer dar si pasivarea cu solutie de S_2Cl_2 .

-Din masuratorile I-V (Fig. 4.10) se evidentiaza un "shift catre stanga" al caracteristicii (cresterea curentului mai agresiv cu tensiunea aplicata, la polarizarea directa) dar si o scadere drastica in timp a tensiunii de "breakdown", efect prezumabil asociat unei cresteri a concentratiei de purtatori la interfata. Shift-ul catre stanga este raportat si in literatura si este asociat cu un mecanism de degradare datorat defectelor la interfata-descarcari electrice localizate ce duc la volatilizarea de material, aliere, propagarea unor defecte mecanice in bulkul semiconductor. Este mai pregnant la structurile ce lucreaza in impulsuri, sau la curenti mari.

-Contactele ohmice sunt stabile in timp, in majoritatea cazurilor obtinandu-se valori ale rezistentei de contact in domeniul $10^{-5}\Omega/cm^2$. In cazul structurilor pe baza de GaAs, contactarea Pd-Ge-Au este calitativ de dorit. Degradarea contactelor ohmice survine doar in timpul functionarii la temperaturi ridicate sau la curenti mari in polarizare diecta.





20mA/W

-Timpii de raspuns au fost imbunatatiti vizibil prin pasivarea suprafetelor, obtinandu-se valori de 50ns (rise time) si 300ns (Fall time); pasivarea reduce drastic densitatea de centri de recombinare la suprafata.

-Masuratorile de tip C-V si $1/C^2=f(V)$ au permis monitorizarea unor caracteristici precum densitatea de purtatori la interfata; structurile cu Si au fost cele mai stabile din acest punct de vedere, posibil si datorita formarii unui strat pasivant din oxid nativ, in timp ce structurile cu GaAs au aratat fluctuatii determinate de procesul de obtinere.

-Masuratorile de suprafata arata ca, in timp, straturile grafenice devin permeabile pentru contaminantii atmosferici degradand interfata cu semiconductorul; caracteristicile electrice suferind variatii importante; efectul se reduce printr-o incapsulare adecvata- preferabil in vid sau in atmosfera de gaz inert.



Fig. 4.11 (a) Nanoantenele plasmonice realizate pe Si pentru o lamela retardoare in $\lambda/4$: T_(perioada)=540 nm, dist. intre nanoantene d=37÷40 nm, h_(inaltimea liniilor)=40 nm, grosimea liniilor=40 nm; (b) MTS pe o structura activa de superlentilă controlată electric pentru modificarea continuă a directiei sau focalizarii fasciculului optic reflectat sau refractat

A 3.42. Realizarea de metasuprafețe pe bază de acoperiri de oxizi conductori transparenți pe semiconductori atomic curați; A 3.43. Realizarea de metasuprafețe pe bază de acoperiri de nitruri pe semiconductori atomic curați.

Oxizii conductori transparenti si respectiv nitrurile metalice au castigat teren in realizarea metasuprafetelor (MTS), pentru ca in aplicatiile de imagistica cu superrezolutie au pierderile optice si permitivitatea electrica mai mici decat metalele utilizate in mod traditional pentru structuri plasmonice. S-au realizat MTS pe bază de ZnO cu transmitanta si reflectivitatea optica optime in domeniul 400-800 nm, cu caracteristici exploatabile in lamele retardoare in $\lambda/4$ pentru analizori de stari de polarizare prin reflexie si modulatori electrooptici pe substrat de Si curatat prin corodare cu ioni de Ar⁺ si tratamente termice.

In Fig. 4.11(a) si (b) sunt prezentate detaliile structurilor (nanoantenelor plasmonice) de ZnO realizate pe Si atomic curat.

Superlentila este structurată conform cererii de brevet a2020 00386 pe un substrat dielectric plan (1) (ex. Si), pe care sunt depuse succesiv un strat continuu (3) de Au sau alt material plasmonic cu grosimea de 20 nm pentru contactul electric (2) de polaritate pozitiva, un strat izolator (4) de SiO2 cu grosimea de 100 nm, un strat semiconductor (5) nedegenerat sau degenerat in functie de aplicatie (superimagistica sau focalizare controlata), (5) **ITO** cu grosimea de 300 nm cu conductie tip n, (6) o suprafata configurată din nanoantene plasmonice (ex. ZnO) cu grosimea de 40 nm, dispuse pe toata suprafața substratului optic si patru contacte din ZnO de forma unor benzi sectoriale pentru potentiale negative, care permit modularea confinarii locale a campului electromagnetic si a raportului de conversie a undelor evanescente in unde de propagare prin aplicarea unor tensiuni electrice de maxim 2,5V intre contacte, in scopul obținerii unei rezoluții optice sub limita de difracție, fără aberațiile optice clasice pentru radiatia de lucru (Fig. 4.12).



Fig. 4.12 Superlentila cu MTS activă, unde (1) este substratul, (2) contactul de polaritate pozitiva, (3) stratul de Au, (4) SiO₂, (5) ITO cu conductie de tip n, (6) metasuprafata, (7) si (8) contactele pentru potentiale negative

La Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie (IMT) Bucuresti, pentru realizarea expunerilor litografice cu fascicul de electroni, 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. 4.11 si 4.13 au fost proiectate cu ajutorul softului aferent PG-ului (GDS II). Fisierele obtinute au fost incarcate in PG, iar 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 depunerea de 5 nm de Cr si 40 nm ZnO prin evaporarea cu fascicul de electroni (in atmosfera de O₂), respectiv 40 nm TiN in atmosfera corespunzatoare de N₂ pentru urmatoarea proba si lift-off-ul. Lift-off-ul s-a facut in acetona la 40°C, in baie de ultrasunete. in urma caruia rezulta nanoantenele.

S-au realizat MTS pe bază de **TiN** cu permitivitatea ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) si pierderile optice optime in domeniul 400÷2000 nm, mai extins decat pentru oxizii conductori transparenti.

Diseminare: C. Cotirlan-Simioniuc, C.C. Negrilă, C. Logofătu, M.A. Dinescu, "The recent developments of coatings based on transparent conductive oxides and nitrides for plasmonic metamaterials in optical applications", CAS 2020, Sinaia, 7-9 octombrie 2020;

"Superlentila cu metasuprafață controlată electric pentru modificarea continuă a direcției sau focalizării fasciculului optic refractat" este descrisa in cererea de brevet OSIM a2020 00386, respectiv Fig. 2.

Potentiali utilizatori sunt: Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie (www.imt.ro), Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Optoelectronica (INOE2000), ProOptica S.A. (https://prooptica.ro), Electro Optic Components SRL (https://electro-optic.ro/en).



Fig. 4.13 Antenele plasmonice din TiN au fost realizate pentru domeniul spectral 400÷2000 nm cu dimensiunile nanoantenelor precizate la Fig. 1.



Fig. 4.14 Partea reala (ϵ') a permitivitatii electrice si pierderile optice (ϵ'') pentru un strat de TiN comparativ cu cele de Ag si Au, metale clasice pentru senzori plasmonici.

A 3.44. Diseminare rezultate, identificare de potențiali utilizatori; A 3.45. Activități de brevetare noi structuri compozite (grafene, metasuprafete).

Rezultatele au fost diseminate prin seminarii și participare la conferințe internaționale. Au fost elaborate articole publicate în Physical Review Applied, Thin Solid Films, Applied Surface Science, Physica Status Solidi – RRL, RSC Advances, Catalysis Today, Scientific Reports, Physical Review Letters, Physical Chemistry Chemical Physics. S-au brevetat o parte din rezultate. Operatorii economici pe care-i țintește activitatea unui grup de Suprafețe și Interfețe provin mai degrabă de spațiul țărilor dezvoltate economic, care-și pot permite implementarea de tehnologii avansate. După cum s-a menționat anterior, industria românească are în continuare o componentă majoritară manufacturieră în ramuri precum industria ușoară sau alimentară, iar ramurile industriale mai "tehnologizate" care activează în România sunt, de regulă, filiale ale unor mari concerne străine (Renault, Continental, Bosch etc.). Aceste concerne dispun, evident, de propriile entități de cercetare, iar activitățile de cercetare-dezvoltare pe care le derulează sunt supuse secretului industrial. În consecință, va fi foarte greu să se câștige încrederea unor asemenea entități, care întotdeauna vor prefera "furtul de creiere" din domeniul cercetării publice (dacă ar fi cazul) în locul unor parteneriate comerciale cu entități publice, unde riscul de a-și vedea deconspirate noile tehnologii către concurenți este mai ridicat.

Pentru un grup de cercetare din domeniul public, probabil că posibilitatea cea mai la îndemână pentru a atrage atenția marilor concerne industriale rezidă tot în excelența științifică, concretizată prin publicații în reviste cu factor de impact cât mai ridicat a unor articole care să aibă și un număr ridicat de citări. Există în lume destul de multe grupuri care, în urma *leadership*-ului pe care și l-au adjudecat pe anumite domenii de cercetare prin publicații de impact considerabil, s-au văzut ulterior angrenate în consorții serioase de cercetare împreună cu parteneri industriali importanți. Astfel, în mod paradoxal, reușita unor activități de cercetare fundamentală poate conduce la atragerea de colaborări viabile cu parteneri economici serioși, mai degrabă decât axarea întregului grup pe așa-numite activități de cercetare industrială și inovare, în condițiile în care sunt aproape absente și baza materială corespunzătoare (linii tehnologice de producție) și cultura tehnologică a personalului (inclusiv structură, ierarhie, pondere de absolvenți de facultăți cu profil tehnic).

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

A 3.46. Automatizarea sistemului de încălzire pentru tehnologia EFG de creștere a cristalelor; A 3.47. Automatizarea sistemului de tragere a instalației EFG.

Sistemul dezvoltat si implementat de electro-alimentare pentru incalzirea instalatiei EFG are urmatoarele caracteristici tehnice:

Descriere echipamente: Sursa electrica variabila de c.a., tip REVO-CL cu alimentare trifazata, cu regulator de putere incorporat, cu referinta de putere externa (semnal 4-20 mA), inclusiv protectie prin fuzibile ultra-rapide, avand urmatoarele date electrice nominale: (i) tensiune de alimentare Uin: 3~400 Vac, 50 Hz, single phase; (ii) tensiune de iesire (reglabila) Uout = : 0...Uin (functie de referinta externa de tensiune, curent sau putere), pana la un curent maxim in secundar de 650 A; Modul regulator digital de temperatura, cu citirea temperaturii de la o sonda de tip termocupla, cu referinta externa de temperatura, si cu regulator tip PID incorporat; Aplicatie software tip SCADA-PC care permite controlul si monitorizarea sursei de putere, precum si realizarea unor cicluri de functionare automate, programabile (rampe, paliere, etc.), inclusiv PC si accesoriile hardware necesare pe care va rula aceasta aplicatie.

Functionalitatea acestui ansamblu se bazeaza pe structura de echipare a masinii existente, dupa cum urmeaza: - sursa variabila de c.a. se va monta pe primarul transformatorului de putere existent (60 kVA, 380/53 Vac, 50 Hz); acesta alimenteaza rezistenta de putere care incalzeste topitura, cu un curent maxim Imax = 350 A;

- rezistorul de putere din grafit folosit pt. incalzire topiturii (existent) va fi alimentat de aceasta sursa cf. regimului de putere prescris (semnal 4-20 mA) de operator (regim manual, folosind display-ul si tastele proprii) sau de aplicatia SCADA-PC (regim automat, de catre aplicatia tip SCADA-PC);

- sursa de putere va asigura puterea prescrisa, indiferent de perturbatiile externe (variatii usoare ale tensiunii de alimentare, variatii usoare ale valorii rezistentei alimentate cu temperatura, etc.);

- intreg ansamblul va asigura: stabilitatea puterii la valoarea prescrisa; realizarea automata a unor cicluri automate de putere functie de timp, prescrise de catre operator prin aplicatia SCADA instalata pe PC (laptop) pus la dispozitie de Beneficiar; controlul, monitorizarea si stocarea datelor relevante (referinta de putere, putere realizata, etc.), in aplicatia SCADA mentionata.

Echipamentele hardware sunt montate in dulapul electric care alimenteaza masina EFG-CRISTAL-04, cf. pozelor de mai jos. Sunt incluse si elemente de protectie la scurt-circuit a sursei de putere.



Sistemul de actionare electrica si de deplasare pe verticala a cristalului in instalatia EFG dezvoltat si implementat are urmatoarele caracteristici tehnice:

Descriere echipamente:

a. Transmisie mecanica (pinion dintat si banda metalica fara alunecare, cu dilatare redusa, cu functionare pana la temperaturi de 200 C), pt. conversia miscarii de rotatie in miscare liniara;

b. Motor electric sincron, cu magneti permanenti, fara perii, Un = 36 Vcc, Pn = 180 W, n = 4300 rpm, cu traductoare Hall pe fiecare infasurare, encoder potic rotativ 1024 ppr si reductor planetar incorporat cu raport de transmisie i = 3.5;

c. Sursa electrica variabila de c.c., cu regulator digital de turatie incorporat, cu referinta de putere externa (semnal 4-20 mA si interfata seriala de comunicatie - MODBUS), avand urmatoarele date electrice nominale: - alimentare Uin = 48 Vcc;

- iesire (reglabila) Uout = 0 - Uin (functie de referinta externa de tensiune, curent sau putere), lout = 0 - 15 Acc; d. Sistem digital de comanda a vitezei verticale de avans safir, bidirectional in turatie, care permite functionarea in regim de avans rapid (regim pregatire turnare) si regim de avans lent (regim turnare safir). Sistemul de comanda va include o interfata digitala de tip "touch-panel" pt. afisarea turatiei realizate, care sa permita fie preluarea referintei de viteza direct de la operator (regim MANUAL), fie preluarea referintei de viteza printr-o interfata seriala, de la aplicatia software tip SCADA-PC (regim AUTOMAT);

e. Extensie aplicatie software tip SCADA (pe PC – laptop existent), care permite controlul si monitorizarea actionarii electrice, precum si realizarea unor cicluri de functionare automate, programabile (rampe, paliere, etc.), inclusiv extensia hardware necesara pt. realizarea acestei aplicatii.

Sistemul digital de comanda al vitezei verticale de avans asigura viteza de avans prescrisa (0...3000 rpm), indiferent de perturbatiile externe (variatii usoare ale tensiunii de alimentare, variatii ale sarcinii mecanice, etc.). Intreg ansamblul de echipamente asigura: stabilitatea turatiei/vitezei de avans la valoarea prescrisa; realizarea automata a unor cicluri automate de putere functie de timp, prescrise de catre operator prin aplicatia SCADA-PC; controlul, monitorizarea si stocarea datelor relevante (referinta de turatie, turatia efectiv realizata, etc.).

Echipamentele hardware sunt montate pe un contrapanou metalic care va este inglobat in batiul masinii EFG.



Folosind condițiile de creștere pentru cristalele de BaF₂ a fost obtinut un cristal de BaF₂ dopat cu 0.2 mol% ErF₃. În figura 5.1a și b se pot observa panta de încălzire, respectiv cea de răcire folosită, iar în figura 5.1c este prezentat gradientul de temperatură. Cristalul obținut este de bună calitate, este transparent și clivează (figura 5.1d).





Monocristalelor de BaF₂ dopate cu ErF₃ au fost studiate atât din punct de vedere experimental cât și teoretic (folosind formalismul Judd-Ofelt) proprietățile spectroscopice ale ionului Er³⁺ în matricea cristalului de BaF₂.

Spectrul de absorbție UV-VIS-IR relevă benzile de absorbție caracteristice ionului Er³⁺ (figura 5.2a). Benzile de emisie exprimare în secțiune eficace de emisie au fost obținute în urma excitării de la 290 nm, respectiv 378 nm. În inset-ul din figura 5.2b este prezentatat mecanismul de absorbție și de luminescență pentru excitarea în banda de la 378 nm.



Figura 5.2. Spectrul de absorbție (a), respecitv de emisie (b) al cristalului de BaF₂:0.2 mol% ErF₃ la temperatura camerei.

Folosind formalismul Judd-Ofelt au fost calculate probabilitățile de emisie radiativă, rapoartele de branșament și timpii de viață a stărilor excitate. De asemena, a fost calculat câștigul optic pentru emisiile din verde și roșu. Valorile calculate ale timpilor de viață sunt în bună concordanță cu cele măsurate. Pe lângă cele două emisii din verde și roșu, a fost observată pentru prima dată emisia UV de la 321 nm ce corespunde tranziției ${}^{2}P_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ în urma excitării în banda de absorbție de la 290 nm.

Nivel energetic	λ _{em.} nm	τ _{calc} (ms)	τ _{exp} (ms)	
⁴ F _{9/2}	653	2.297	2.21	
⁴ S _{3/2}	539	0.962	1.14	
² H(2) _{11/2}	522	0.958	0.04	
² G(1) _{9/2}	410	0.762	1.42	
² P _{3/2}	321	0.487	-	

Tabelul 1. Comparație între valorile timpilor de viață calculați și cei măsurați.

A 3.50. Obținerea de monocristale organice pure din derivați aromatici prin metoda Bridgman-Stockbarger; A 3.51. Caracterizarea monocristalelor organice obținute; A 3.52. Brevetare solutii cu monocristale organice. Monocristale pure din derivati aromatici substituiti [benzil (Bz) si meta-dinitrobenzen (m-DNB]) au fost obtinute in configuratia Bridgman-Stockbarger (Fig. 5.3a,b) in aceleasi conditii experimentale, gradient termic la interfata de crestere, ΔT = 25 K, viteza de deplasare a fiolei in cuptor, v = 1.7 mm/h, deoarece criteriul de stabilitate a interfetei identifica limite compatibile privind stabilitatea interfetei pentru sistemele de crestere bazate pe acesti doi compusi mic moleculari. In plus, aceeasi configuratie de crestere a fost utilizata pentru a obtine cristale dopate din cei doi derivati aromatici continand atat dopanti organici cat si anorganici. Acelasi criteriu de stabilitate a interfetei de crestere a indicat ca: 1) se pot creste cristale de Bz si m-DNB dopate in aceleasi conditii experimentale (in configuratia de crestere utilizata: $\Delta T = 30$ K, v = 2 mm/h; 2) se pot creste atat cristale pure cat si dopate din acelasi derivat aromatic (exemplu: Bz) in aceleasi conditii experiementale (in configuratia de crestere utilizata: $\Delta T = 30$ K, v = 1 mm/h. Analiza datelor experimentale obtinute privind caracteristicile cristalelor in corelatie cu particularitatile sistemului de crestere a dus la stabilirea unor conditii optime pentru obtinerea cristalelor din derivati aromatici prezentand zone extinse de monocristalinitate, conditii caracterizate de: ΔT = 30 K, v = 1 mm/h. Aceste conditii sunt adevate si pentru cresterea monocristalelor altor derivati aromatici cu molecula mica, de tipul 4-aminobenzofenonei (4-ABP).



In experimentarile de crestere a fost folosit material purificat prin topire zonala. O analiza privind compozitia a fost realizata pentru materialul (ex. 4-ABP) provenind din diferite zone ale lingoului purificat (zonele 1-5, unde zona 2 este cea mai pura si zonele 1,4 cele mai impure) prin metoda Differential Scanning Calorimetry

Fig. 5.3: Instalatia Bridgman-Stockbarger de crestere a cristalelor din derivati aromatici (a,b); lingou 4-ABP obtinut prin topire zonala (c); Monocristal de Bz (d); plachete din Bz monocristalin (e); plachete de m-DNB prezentand fisuri (f).

(DSC) cuplata cu Quadrupole Mass spectrometry (QMS). Am evidentiat o singura tranzitie de faza la temperatura de 123 °C, picul endotermic corespunzand punctului de topire a 4-ABP (Fig. 5.4a).



Cele mai importante pierderi de masa de 44 % si 37 % au fost evidentiate in zonele 3 si 4 ale lingoului, iar cea mai mica in zona 2, de 5,3 %, presupusa cea mai curata dupa purificare. Analiza QMS a evidentiat diferite fragmente produse atunci cand ionul molecular se sparge.

Fig. 5.4: Curba DSC/TE (a) si spectrul QMS (b) pentru 4-ABP, zona 2. ionu

Picurile situate la z/m 17, 18, 20, 28, 32, 36, 40 sunt prezente in toate spectrele provenind din diferite zone ale lingoului, iar dintre acestea 18, 28, 36 si 40 sunt cele mai intense. Cele mai multe fragmente au fost identificate in zonele 1 si 4 care prezinta si un grad semnificativ de impurificare asociat si cu modificarea de culoare, iar cele mai putine (m/z=17, 18, 20, 28, 32, 36, 40) in zonele 2, 3 si 5 (Fig. 5.4b).

Monocristalele crescute au fost prelucrate in plachete avand grosimi intre 2 si 2,5 mm folosind masina cu fir si au fost apoi lustruite folosind un amestec de pulbere de alumina si etilenglicol. Dependenta exponentiala dintre absorbanta si energia fotonului poate fi asociata cu existenta unui semnificativ grad de dezordine in placheta asociat prezentei unor diferite tipuri de defecte. O masura a gradului de dezordine este data de energia Urbach (E_u), care poate fi determinata din panta liniei obtinute prin fitarea punctelor situate intre 2.5-3 eV, in regiunea liniara a graficului mentionat. A fost analizat efectul dopantului asupra gradului de dezordine din cristal. Cu cresterea concentratiei de Ag si Na creste si E_u, dezordinea indusa de Ag fiind mai mare datorita valorii ridicate a primei energii de ionizare. Cea mai mare valoare a lui E_u a fost obtinuta la doparea cu iod care prezinta de asemenea o tendinta de a forma clusteri din cauza valorii ridicate a primei energii de ionizare. In plus datorita similaritatii geometrice, naftalina induce o dezordine mai mica decat m-DNB la introducerea in matricea de Bz.

Mostra	Bz pur	Bz+Ag	Bz+Ag	Bz+Na	Bz+Na	Bz+iodine	Bz+naph	Bz+m-DNB
		1.2 %	2.4%	1%	6 %	1%	1.5%	3%
E _u (eV)	0.081	0.095	0.102	0.086	0.098	0.102	0.085	0.113

Fenomenele optice neliniare prezentate de cristalele organice din derivati aromatici substituiti si care au fost investigate sunt generarea armonicii a doua (SHG/Second Harmonic Generation) si fluorescenta determinate de absorbtia a doi fotoni (TPF/Two Photon Fluorescence). Au fost trasate spectrele care dau intensitatea emisiei functie de lungimea de unda pentru cristale pure (Fig. 5.5a) si dopate (Fig. 5.5b). S-a constatat reducerea asimetriei curbei prin adaugarea atat de dopant organic (m-DNB, naftalina) cat si anorganic (Ag, iod, Na) (Fig.3b). De asemenea a fost evidentiat faptul ca TPF domina in cristalul de benzil (Fig. 5.5c), SHG fiind

mai importanta in zona situata in jurul mijlocului grosimii plachetei. Cu cat ne apropiem de suprafetele plachetei TPF este dominant, fiind mult mai puternic la suprafata de intrare a fascicolului.



(a) Fenomene optice
neliniare in cristale de Bz
pur: SHG, picul situat la
400 nm; TPF picul situat la
525 nm cu un umar in
jur de 560 nm.



(b) Fenomene optice
 neliniare in cristale de
 Bz dopat: TPF, picul larg
 centrat pe 525 nm.



(c) Dependenta fenomenelor optice neliniare SHG si TPF de pozitia in adancimea probei, obtinuta focalizand fascicolul in diferite pozitii pornind de la suprafata plachetei de Bz pur de intrare a fascicolului laser, spre suprafata opusa (z-scan).

Fig. 5.5: Fenomene optice neliniare in cristale din derivati aromatici (Bz).

Cele doua tipuri de cristale se comporta diferit. In timp ce in m-DNB domina SHG (Fig. 5.5a, Fig. 5.6a) in benzil domina TPF (Fig. 5.5b, Fig. 5.6b) care scade o data cu adaugarea dopantului, in concordanta cu gradul crescut de dezordine din cristal. In plus, este de remarcat ca semnalul slab SHG (Fig. 5.7a) nu apare indifferent de pozitia plachetei in raport cu fascicolul, limitarea fiind introdusa de gradul de satisfacere a conditiei de "potrivire de faza" necesara pentru aparitia unei armonici a doua semnificative ca intensitate.



Fig. 5.6: (a) Imaginea semnalului optic neliniar in cristal din derivati aromatici; (b) Fenomene optice neliniare prezentate comparative in doua tipuri de cristale din derivati aromatici (m-DNB si Bz0 pure si dopate cu acelasi dopant.

Intensitatea fenomenului optic neliniar depinde de gradul de dezordine din cristal. Intensitatea emisiei SHG (Fig. 5.7) creste in m-DNB dopat cu iod, in concordanta cu gradul mai redus de dezordine din cristal. Toate cristalele de benzil dopate au prezentat fenomenul de SHG a carui aparitie este favorizata de delocalizarea sarcinii pe distante mari, de-a lungul a doua nuclee aromatice. O masura a coeficientului optic neliniar al



Fig. 5.7: Intensitatea armonicii a doua functie de puterea fascicolului laser pentru cristale de Bz pur si dopat: dopant unic(a) ; dublu dopat (b).

cristalului este data de panta (p) a graficului: intensitatea armonicii a doua, I, functie de puterea medie a laserului, P_{ω}^2 . Interpolarea liniara este permisa pentru Bz pur si dopat cu iod pe un interval mai larg de puteri laser medii (0-300 mW), spre deosebire de Bz dopat cu alti dopanti (0-160 mW). Dopanti ca Ag (p=57), Na (p=2.4), iod (p=3.4) modifica proprietatile optice neliniare ale matricei de Bz (p=7), lucru reflectat de

schimbarile in panta liniei de interpolare. O crestere in concentratia de Na duce la o crestere a coeficientului optic neliniar de ordinul doi al BZ (p=18), iar o crestere in concentratia de Ag duce la o descrestere a acestuia (p=4.5), din cauza procesului de aglomerare (clustering) care domina la concentratii mai mari de Ag. Pe de alta parte, in cazul dopantilor organici, coeficientul mai mare pentru Bz dopat cu naftalina (p=16.5) in comparatie cu Bz dopat cu m-DNB (p=3) poate fi determinat de o mai buna potrivire geometrica intre molecula de Bz si aceea de naftalina. Este important de subliniat ca SHG se poate obtine si in materiale prezentand dezordine, deoarece dezordinea poate sa faciliteze un mecanism aleatoriu de cvasi-potrivire de faza care poate sa creasca eficienta conversiei neliniare a frecventei.

Concluzii. Au fost obtinute rezultatele estimate: 1) Au fost obtinute diferite cristale organice (6) din derivati aromatici puri (benzil, meta-dinitrobenzen) si dopate cu Ag, N, iod (benzil) si iod (meta-dinitrobenzen). Exact in aceeasi configuratie de crestere se pot obtine mono(cristale) si din alti derivati aromatici, cum ar fi 4-

aminobenzofenona. 2) A fost analizat gradul de dezordine asociat cu prezenta defectelor structurale, morfologice, etc. 3) Au fost investigate proprietatile optice neliniare ale monocristalelor obtinute: generarea armonicii a doua (SHG) si fluorescenta determinata de absorbtia dublu fotonica (TPF).

Au fost atinsi indicatorii privind stabilirea unei tehnologii de laborator pentru cresterea monocristalelor organice din derivati aromatici, pure si dopate cu dopanti anorganici/organici, prin metoda Bridgman-Stockbarger si au fost caracterizate din punct de vedere optic si compozitional. <u>Articolul</u> trimis la Journal of Crystal Growth in 2019 se afla, in continuare, "*under review*". Cererea de brevet continand detalii privind metoda si instalatia folosite pentru cresterea de monocristale din derivati aromatici este in lucru.

A 3.53. Diseminare, căutare de potențiali beneficiari.

Diseminarea s-a efectuat prin publicarea de articole științifice în Crystal Research and Technology, Journal of Crystal Growth (3), Radiation Physics and Chemistry (2), precum și participare la conferințe internaționale. Principalul beneficiar pe care-l întrevedem pentru această activitate este Thales (ELI-NP) pentru monocristalele de safir, precum și pentru alte medii laser, monocristale de fluoruri dopate cu ioni de pământuri rare.

Rezultate:

Articole publicate / acceptate:

1. 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, Polarization orientation in lead zirco-titanate (001) thin films driven by the interface with the substrate, Physical Review Applied 10, 034020(1-19) (2018).

2. M. Stef, I. Nicoara, D. Vizman, Distribution of Yb^{3+} and Yb^{2+} ions along YbF_3 -doped BaF_2 crystals, Crystal Research and Technology 53, 1800186(1–6) (2018).

3. 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, C. M. Teodorescu, Room temperature ferromagnetism and its correlation to ferroelectricity of manganese embedded in lead zirco-titanate, Thin Solid Films 669, 440–449 (2019).

4. A. E. Bocîrnea, R. M. Costescu, N. G. Apostol, C. M. Teodorescu, Growth of Ag(111) on Si(111) with nearly flat band and abrupt interface, Applied Surface Science 473, 433–441 (2019).

5. D. G. Popescu, M. A. Husanu, C. Chirila, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, Impact on ferroelectricity and band alignment of gradually grown Au on BaTiO₃, Physica Status Solidi – Rapid Research Letters 1900077(1–5) (2019).

6. 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, Orthorhombic HfO₂ with embedded Ge nanoparticles in nonvolatile memories used for the detection of ionizing radiation, Nanotechnology 30, 445501 (1–9) (2019).

7. I. Nicoara, M. Stef, D. Vizman, Influence of growth conditions on the optical spectra of gamma irradiated BaF₂ and CaF₂ crystals, Journal of Crystal Growth 525, 125188(1–7) (2019).

8. P. Pascariu, D. Vernardou, M. P. Suchea, A. Airinei, L. Ursu, S. Bucur, I. V. Tudose, O. N. Ionescu, E. Koudoumas, Tuning electrical properties of polythiophene/nickel nanocomposites via fabrication, Materials & Design 182, 108027 (2019).

9. D. G. Popescu, M. A. Husanu, C. Chirila, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, The interplay of work function and polarization state at the Schottky barriers height for Cu/BaTiO₃ interface, Applied Surface Science 502, 144101(1–7) (2020).

10. I. Nicoara, M. Stef, D. Vizman, Influence of Pb^{2+} ions on the optical properties of gamma irradiated BaF_2 crystals, Radiation Physics and Chemistry 168, 108565(1–8) (2020).

11. N. G. Apostol, D. Lizzit, G. A. Lungu, P. Lacovig, C. F. Chirilă, L. Pintilie, S. Lizzit, C. M. Teodorescu, Resistance hysteresis in atomic layers of carbon synthesized on ferroelectric (001) lead zirconate titanate in ultrahigh vacuum, RSC Advances 10, 1522–1534 (2020).

12. E.-M. Pavelescu, O. Ligor, J. Occena, C. Ticoş, A. Matei, R. L. Gavrilă, K. Yamane, A. Wakahara, R. S. Goldman, Influence of electron irradiation and rapid thermal annealing on photoluminescence from GaAsNBi alloys, Applied Physics Letters 117, 142106 (2020).

13. G. Buema, N. Lupu, H. Chiriac, G. Ciobanu, O. Kotova, M. Harja, Modeling of solid-fluid non-catalytic processes for nickel ion removal, Revista de Chimie, 71(7) (2020) 4-15.

14. G. Buema, N. Lupu, H. Chiriac, T. Roman, M. Porcescu, G. Ciobanu, D.V. Burghilă, M. Harja, Eco-friendly materials obtained by fly ash sulphuric activation for heavy metals removal, Materials 13(16) (2020) 3584.

15. D. Gherca, S. Cojocaru, T. Roman, D. D. Herea, G. Stoian, N. Lupu, M. N. Palamaru, A. R. Iordan, A. I. Borhan, Reversible thermo-driven solid-state morphological transformation of nanotextured spinel material, Journal of Solid State Chemistry 289 (2020) 121521.

16. I. Nicoara, M. Stef, G. Buse, A. Racu, D. Vizman, Growth and characterization of ErF3-doped BaF₂ crystals, Journal of Crystal Growth 547, 125817 (2020).

17. M. Stef, I. Nicoara, A. Racu, G. Buse, D. Vizman, Spectroscopic properties of the gamma irradiated ErF₃-doped BaF₂ crystals, Radiation Physics and Chemistry 176, 109024 (2020).

18. I. Stavarache, C. Logofatu, M. Taha Sultan, A. Manolescu, H. G. Svavarsson, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, SiGe nanocrystals in SiO₂ with high photosensitivity from visible to short-wave infrared, Scientific Reports 10, 3252 (2020).

19. T. Walther, J. Nutter, J. P. Reithmaier, E. M. Pavelescu, X-ray mapping in a scanning transmission electron microscope of InGaAs quantum dots with embedded fractional monolayers of aluminium, Semicond. Sci. Technol. 35, 084001 (10 pp.) (2020).

20. P. Pascariu, C, Cojocaru, P. Samoila, A. Airinei, N. Olaru, D. Rusu, I. Rosca, M. Suchea, Photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun ZnO: Ag nanostructures, Journal of Alloys and Compounds 834, 155144 (2020).

21. N. G. Apostol, I. C. Bucur, G. A. Lungu, C. A. Tache, C. M. Teodorescu, CO adsorption and oxidation at room temperature on graphene synthesized on atomically clean Pt(001), Catalysis Today, accepted (2020). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.006.

22. N. G. Apostol, M. A. Huşanu, D. Lizzit, I. A. Hristea, C. F. Chirilă, L. Trupină, C. M. Teodorescu, CO adsorption, reduction and oxidation on Pb(Zr,Ti)O₃(001) surfaces decorated with negatively charged gold nanoparticles, Catalysis Today, accepted (2020). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.042.

23. P. Pascariu, I. V. Tudose, D. Vernardou, E. Koudoumas, O. N. Ionescu, S. Bucur, M. Suchea, SnO_2 and Ni doped SnO_2 /polythiophene nanocomposites for gas sensing applications, Solid State Electronics Letters, accepted (2020). DOI: 10.1016/j.ssel.2020.11.003.

Articole trimise / în evaluare:

1. I. Stavarache, O. Cojocaru, V. A. Maraloiu, V. S. Teodorescu, T. Stoica, M. L. Ciurea, Effects of Ge-related storage centers formation in Al_2O_3 enhancing the performance of floating gate memories, Applied Surface Science, revised version in review (2020).

2. M. Harja, G. Buema, N. Lupu, H. Chiriac, D. D. Herea, G. Ciobanu, Fly ash coated with magnetic materials with improved adsorption capacities, Materials (manuscript ID: materials-999007), in review (2020).

3. C. M. Teodorescu, Band ferromagnetism of 3d metals, Scientific Reports, in review (2020).

4. N. G. Apostol, D. Lizzit, G. A. Lungu, A. Nicolaev, C. A. Tache, A. C. Pena, C. M. Teodorescu, Spin polarization in graphene grown on Pt(001) and its quenching by hydrogenation, Physical Review Letters, in review (2020).

5. C.M. Teodorescu, Ferroelectricity in thin films driven by charges accumulated at interfaces, Physical Chemistry Chemical Physics, under review (2020).

6. K. Mouratis, I. V. Tudose, A. Bouranta, C. Pachiu, C. Romanitan, O. Tutunaru, S. Couris, E. Koudoumas, M. Suchea, Annealing effect on the properties of electrochromic V2O5 thin films grown by spray deposition technique, Nanomaterials, under review (2020).

Conferințe:

1. I. C. Bucur, L.C. Tănase, L.E. Abramiuc, D.G. Popescu, N.G. Apostol, M.A. Huşanu, G.A. Lungu, C.F. Chirilă, L.M. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, and C.M. Teodorescu, Photoelectron spectroscopy and spectro-microscopy techniques in studies of surfaces of ferroelectric materials, Sixth European Conference on Crystal Growth, September 16–20, 2018, Varna, Bulgaria (invited talk).

2. D.G. Popescu, M.A. Husanu, Spectroscopic signature of depletion state in buried hole-doped manganite, The 6th International Colloquium "Physics of Materials", November 15–16, 2018, Bucharest, Romania (invited talk).

3. M.A. Husanu, D.G. Popescu, Band bending at Au/BaTiO3 and Cu/BaTiO3 interfaces investigated by XPS, The 6th International Colloquium "Physics of Materials", November 15–16, 2018, Bucharest, Romania (poster).

4. A. Cordos, A. Popescu, D. Vizman, R. Negrila, Scale-up effects in directional solidification of silicon under the combined influence of electrical current and magnetic field, 6th European Conference on Crystal Growth, September 16–20, 2018, Varna, Bulgaria (poster).

5. I. Nicoara, M. Stef, S. Arjoca, C. Negut, D. Vizman, Influence of growth conditions on the optical properties of gamma irradiated BaF2 crystals, 6th European Conference on Crystal Growth, September 16–20, 2018, Varna, Bulgaria (poster).

6. D. Vizman, Multiscale Modeling of Crystal Growth, 2nd European School on Crystal Growth, September 13– 16, 2018, Varna, Bulgaria (invited talk).

7. D. Vizman, Control of Melt Convection Using Magnetic Fields, 10th Jubilee Conference of the Balkan Physical Union, August 26–30, 2018, Sofia, Bulgaria (oral).

8. A. Popescu, M. Bellmann, D. Vizman, 3D Numerical Studies of Thermal Convection and Impurities Transport in a Czochralski Process for Solar Silicon Growth, 9th International Workshop on Modelling in Crystal Growth, October 21–24, 2018, Kona, USA (oral).

9. S. Arjoca, O. Puscas, M. Stef and D. Vizman, Influence of Growth Conditions on the Structural Defects-Dislocations of YbF3 doped CaF2 Crystals, TIM18 Physics Conference, May 24–26, 2018, Timisoara, Romania (poster).

10. C. C. Negrila, S. L. Iconaru, M. Motelica-Heino, Regis Guegan, G. Predoi, F. Barbuceanu, R. V. Ghita, C. C. Petre, G. Jiga, M. L. Badea, A. M. Prodan, D. Predoi, Commercial hydroxyapatite powders for lead removal from aqueous solution, 9th International Conference on Times of Polymers and Composites-From Aerospace to Nanotechnology, June 17-21, 2018, Ischia, Naples, Italy (poster).

11. R.V. Ghita, D. Predoi, S.L. Iconaru, Titanium, GaSb and GaAs substrates in biomaterial coating application, EMN Greece Meeting, May 14-18, 2018, Heraklion, Crete (invited talk).

12. C.C. Negrila, S.L. Iconaru, A. Groza, R.V. Ghita, C.M. Chifiriuc, P. Chapon, S. Gaiaschi, D. Predoi, Structural and biological characterization of antimicrobial layers obtained by magnetron sputtering technique, EMN Greece Meeting, May 14–18, 2018, Heraklion, Crete (poster).

13. R. Ivan, C. Popescu, A. Perez del Pino, C. Logofatu, E. György, Reduced graphene oxide/transition metal oxide/ urea composite materials for photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous medium, 7th International Symposium on Transparent Conductive Materials – TCM 2018, October 14–19, 2018, Platanias – Chania, Crete, Greece (poster).

14. M. Florea, G. Postole, F. Matei-Rutkovska, A. Urda, F. Neaţu, L. Massin, P. Gelin, Steam reforming of methane in the presence of H2S on doped ceria materials, 4th International Conference on Advanced Complex Inorganic NanoMaterials (ACIN2018), July 14–21, 2018, Namur, Belgium (poster).

15. M. Florea, F Neatu, S. Neatu, A. Urda, F. Matei-Rutkovska, G. Postole, L. Massin, P. Gelin, Doped ceria materials prepared by modified precipitation route for fuel cells fed with biogas, 7th EuCheMS Chemistry Conference, August 26–30, 2018, Liverpool, UK (oral).

18. M. Florea, F. Neatu, S. Neatu, C. Mozaceanu, S. Derbali, C. Bartha, L. N. Leonat, A. G. Tomulescu, V. Stancu, V. Toma, I. Pintilie, Synthesis and properties of C3N2H5PbI3 powders as precursors for hybride perovskite based solar cells, 7th EuCheMS Chemistry Conference, August 26–30, 2018, Liverpool, UK (poster).

19. F. Neatu, M. Trandafir, S. Neațu, M. Florea, Selective oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of heterogeneous Mn and Co-based catalysts, 7th EuCheMS Chemistry Conference, August 26–30, 2018, Liverpool, UK (poster).

20. S. Neatu, F. Neatu, M. Florea, M. M. Barsan, N. G. Apostol, T. A. Enache, V. C. Diculescu, Ternary composites as excellent (photo)electrocatalysts for water splitting reaction, 7th EuCheMS Chemistry Conference, August 26–30, 2018, Liverpool, UK (poster).

21. S. Neatu, World War I - The Beginning of the Chemical Warfare Agents Era and their Impact on Mankind along the last 100 Years, Humboldt Kolleg, September 17–19, 2018, Bucharest, Romania (oral).

22. V. Musat, M. Purica, A. Dinescu, N Tigau, ZnO-based nanostructures grown by hydrothermal method in preselected areas for direct integration into gas sensing and fotodetection devices, 12th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-12), September 22–28, 2018, Heraklion, Crete, Greece (oral).

23. C. Cotirlan-Simioniuc, C.C. Negrila, C. Logofatu, Functional metasurfaces for localized surface plasmon resonance enhanced angle-resolved evanescent-wave cavity ring-down spectroscopy, I18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, July 11–14, 2018, Constanta , Romania (poster).

24. I. V. Tudose, P. Pascariu, C. Pachiu, F. Comanescu, M. Danila, R. Gavrila, E. Koudoumas, M. Suchea, Comparative study of Sm and La doped ZnO properties, International Semiconductor Conference 2018 (CAS 2018), October 10–12, 2018, Sinaia, Romania, CAS 2018 Proceedings, ISSN: 1545-827X, pp. 245–248 (poster).

25. A. Stanculescu, M. Socol, O. Rasoga, N. Preda, F. Stanculescu, I. Ionita, C. Breazu, G. Petre, Effect of dopants on the properties of aromatic derivatives crystals, ECCG6 (Sixth European Conference on Crystal Growth), September 16–20, 2018, Varna, Bulgaria (poster).

26. F. Neatu, S. Neatu, M. Florea, Materiale catalitice pentru celulele de combustie- surse de energie alternative, Workshop INCDFM "Oferta INCDFM in domeniul materialelor multifunctionale cu aplicatii in domeniul energetic (Metode neconventionale de productie, stocare, transport, economisire)", 27–28 Februarie 2018, Magurele, Ilfov, Romania (oral).

27. F. Neatu, M. Trandafir, S. Neatu, M. Florea, Efficient manganese and cobalt based materials for catalytic selective oxidation reactions, Workshop INCDFM, 6–8 iunie 2018, Magurele, Ilfov, Romania (oral).

28. N. Lupu, S. Corodeanu, G. Ababei, G. Stoian, T.-A. Óvári, H. Chiriac, Ultrathin nanocrystalline magnetic wires, 15th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN WAKATE 2018) & Symposium of 30th Anniversary of Nano Crystalline Soft Magnetic Alloys (FINEMET 30), Institute for Materials Research, Tohoku University, Japonia, 29-31 august 2018 (Invited Talk).

29. D. Vizman, Three dimensional modelling of melt convection in solar silicon grown by Czochralski and Direct Solidification method, International Symposium on Modeling of Crystal Growth Processes and Devices, 26–28 February 2019, Chenai, India (invited talk).

30. C. Palade, A. Slav, A. M. Lepadatu, I. Stavarache, I. Dascalescu, O. Cojocaru, I. Lalau, S. Lazanu, C. Logofatu, T. Stoica, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, Advances in Ge nanocrystals-based structures for SWIR sensors and non-volatile memories, IBWAP 2019, 16–19 June 2019, Constanta, Romania (invited talk).

31. A. Nicolaev, M. A. Husanu, N. G. Apostol, R. M. Costescu, A. E. Bocirnea, I. A. Hristea, D. Lizzit, C. F. Chirila, L. Trupina, and C. M. Teodorescu, Carbon monoxide adsorption, dissociation and oxidation on ferroelectric surfaces decorated with nanoparticles of noble metals, 4th edition of the International Workshop of Materials Physics, 28–29 May 2019, Magurele, Romania (oral presentation).

32. A. Nicolaev, N. G. Apostol, R. M. Costescu, A. E. Bocîrnea, I. A. Hristea, C. F. Chirilă, C. M. Teodorescu, Coupling ferroelectric PZT(001) surfaces with noble metals (Ag) for dissociation or adsorbed molecules (CO), RomCat, The 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, 5–7 June 2019, Bucharest, Romania (oral presentation).

33. I. C. Bucur, N. G. Apostol, G. A. Lungu, C. A. Tache, C. M. Teodorescu, CO adsorption, photodesorption and associated charge transfer on atomically clean graphene synthesized on atomically clean Pt(001), RomCat, The 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, 5–7 June 2019, Bucharest, Romania (oral presentation).

34. N. G. Apostol, G. A. Lungu, C. Dragoi, D. Lizzit, P. Lacovig, S. Lizzit, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, Graphenelike carbon layers grown on ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃(001), GraFOx Summer School, 3–9 June, 2019, Centro Italo-Tedesco per l'Eccellenza Europea, Villa Vigoni, Loveno di Menaggio, Italy (oral presentation).

35. E.-M. Pavelescu, P.-E. Vullum, E. Luna, S. Kadkhozadeh, G. Sek, A. Trampert, O. Ligor, R. Gavrila, J. P. Reithmaier, Tuning the emission of InGaAs quantum dots by controlled insertion of Al submonolayer in self-assembly molecular beam epitaxy, EMRS Spring Meeting, 27–31 May 2019, Nice, France (poster).

36. C. Cotîrlan-Simioniuc, C. C. Negrilă, C. Logofătu, Metasurfaces with available characteristics for polarization state analyzers, superlenses or electro-optical modulators, 19th International Balkan Workshop on Applied Physics, 16-19 iulie 2019, Constanta, Romania (poster).

37. 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, H. G. Svavarsson, New advanced materials based on SiGeSn nanocrystals in oxides for SWIR phototodetectors and non-volatile memory devices, EuroNanoForum 2019, 12-14 iunie 2019, Bucharest, Romania (poster).

38. I. Lalau, I. Stavarache, C. Palade, Non volatile memory trilayers with floating gate of GeSi nanocrystals in HfO_2 and SiO_2 , GraFOx Summer School on Oxide Semiconductors for Smart Electronic Devices, 3-9 iunie 2019, Lago di Como, Italy (poster).

39. M. Stef, I. Nicoara, G. Buse, and D. Vizman, Spectroscopic properties of gamma irradiated CeF₃ doped BaF₂ crystals, Physics Conference, TIM-19, 29–31 May 2019, Timisoara, Romania (poster).

40. I. Nicoara, M. Stef, D. Vizman, Influence of growth conditions on the optical spectra of gamma irradiated BaF₂ and CaF₂ crystals, The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), 27 July – 3 August 2019, Keystone, CO, USA (poster).

41. I. Nicoara, M. Stef, D. Vizman, Influence of the Pb^{2+} ions on the optical properties of gamma irradiated BaF_2 and CaF_2 crystals, The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), 27 July – 3 August 2019, Keystone, CO, USA (poster).

42. I. Nicoara, M. Stef, D. Vizman, Yb³⁺ and Yb²⁺ ions distribution along the YbF₃ doped BaF₂ and CaF₂ crystals, The 19th International Conf. on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), 27 July – 3 August 2019, Keystone, CO, USA (poster).

43. M. Lostun, M. Porcescu, M. Grigoraș, G. Ababei, G. Stoian, N. Lupu, Surface spin disorder induced by wet milling in Fe/Fe_xO_y core-shell nanoparticles: the influence of the milling agent, 14th Joint MMM-Intermag Conference, 14-18 January 2019, Washington, DC, SUA (Oral contribution).

44. M. Lostun, M. Porcescu, M. Grigoraș, G. Ababei, G. Stoian, N. Lupu, Surface spin disorder in Fe/Fe_xO_y coreshell nanoparticles and its influence on the macroscopic behavior, 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'19), 3–7 June 2019, Košice, Slovacia (invited tak).

45. H. Chiriac, M. Lostun, M. Grigoraș, G. Ababei, G. Stoian, T.A. Óvári, N. Lupu, Nanoclusters formation and their influence on the superferromagnetic behavior of Fe-Cr-Nb-B magnetic particles, 64th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2019), 4–8 November 2019, Las Vegas, Nevada, SUA (oral presentation).

46. N. Lupu, T.-A. Óvári, S. Corodeanu, G. Ababei, G. Stoian, O.-G. Dragoș-Pînzaru, C. Ghemeș, M. Lostun, M. Grigoraș, D.-D. Herea, H. Chiriac, Advanced magnetic nanostructures. Challenges and opportunities, The First International Conference on Electrical Engineering ICPE–CA, 20–22 November 2019, Predeal, Romania (invited talk).

47. C. Pachiu, M. Carp, A. Radoi, R. Popa, M. Suchea, O. Tutunaru, Direct writing of Prussian blue patterns down to micrometer scale: preliminary tests results, 2019 International Semiconductor Conference : 42nd edition, October 9-11, Sinaia, Romania.

48. P. Pascariu, I. V. Tudose, D. Vernardou, E. Koudoumas, O. N. Ionescu, M. Suchea, SnO₂ and Ni doped SnO₂ /polithiophene nanocomposites for gas sensing applications, 2019 International Semiconductor Conference : 42nd edition, October 9-11, Sinaia, Romania.

49. P. Pascariu, M. Suchea, Photocatalytic activity of rare earth (La, Er, Sm) doped ZnO nanostructures under UV irradiation for Congo-Red dye degradation, EuroNanoForum 2019, June 12-14, 2019, Bucharest, Romania. 50. I. V. Tudose, C. Pachiu, P. Pascariu, S. Mihaila, M. Popescu, O. N. Ionescu, E. Koudoumas, M. Suchea, Novel graphene/TiO₂/PVDF composite nano and micro fibers fabrication and properties, Symposium U "Hybrid composites incorporating low dimension materials for sensors and clean energy applications" in Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS), held from May 27 to 31, 2019, in Nice, France.

51. O. T. Nedelcu, M. Suchea, T. Sandu, I. V. Tudose, M. Popescu, P. Pascariu, C. Tibeica, Modelling and characterization of Al-doped zinc oxide as electrode material for microfluidic systems, Symposium O "Synthesis, processing and characterization of nanoscale multi functional oxide films VII" in Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS), held from May 27 to 31, 2019, in Nice, France.

52. G. Buema, N. Lupu, H. Chiriac, L. Favier, G. Ciobanu, M. Harja, Kinetic study for Congo Red dye adsorption from wastewater", 23rd International Symposium "The Environment and the Industry, E-SIMI 2020, București, România, 24-25 septembrie 2020 (Poster).

53. G. Buema, M. Harja, N. Lupu, H. Chiriac, L. Favier, D. Coadă Nenciu, Influence of adsorbent type and contact time on cadmium ions adsorption, International Congress: "Life sciences today for tomorrow", Iași, România, 22-23 octombrie 2020 (Poster).

54. G. Buema, N. Lupu, H. Chiriac, T. Roman, Cadmium adsorption by MgAl-LDH, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor "Chimia - Frontieră Deschisă spre Cunoaștere", Ediția a XI-a, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Facultatea de Chimie, Iași, România, 29-30 octombrie 2020 (Poster).

55. M. Curuia, C. Brill, Design of rotating feethrough based on magnetic fluids, EnerGen 2020 rescheduled for 2021, Râmnicu Vâlcea, România (poster).

56. F. Neatu, S. Neatu, V.C. Diculescu, M. M. Trandafir, N. Petrea, S. Somacescu, F. Krumeich, A.J. Knorpp, J.A. van Bokhoven, M. Florea, Cost efficient oxygen generation through alkaline water electrolysis using Ni on SnO2 mesoporous support-based electrocatalysts, 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 26-31 ianuarie 2020 (prezentare orală).

57. F. Neatu, M. M. Trandafir, S. Neatu, M. Florea, Ternary and quaternary modified silica with transition metal for ethanol transformation, 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 26–31 ianuarie 2020 (poster).

58. M. Florea, Revealing the catalytic features of MAX phase, 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 26–31 ianuarie 2020 (prezentare orală).

59. M. M. Trandafir, S. Neatu, F. Neatu, A. Stanoiu, O. G. Florea, C. E. Simion, C. Cobianu, M. Gheorghe, L. N. Leonat, M. Florea, La₂O₃-doped alumina as active catalytic support in CH4 combustion, 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 26–31 ianuarie 2020 (prezentare orală).

60. S. Neatu, K. Belfaa, A. Gardi, M. M. Trandafir, M. Florea, F. Neatu, Copper-nickel nanoalloys supported on mesoporous TiO2 as efficient photocatalysts for H2 production through water splitting reaction, 44th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 26–31 ianuarie 2020 (prezentare orală).

61. P. Pascariu, I. V. Tudose, D. Vernardou, E. Koudoumas, O. N. Ionescu, M. Suchea, SnO₂ and Ni Doped SnO₂/Polithiophene Nanocomposites for Gas Sensing Application, NANOPOSTER 2020 - 9th Virtual Nanotechnology Conference, on line event 20-26 April 2020.

Brevete:

Obținute:

1. Procedeu de pasivare a suprafetei de n-GaSb(100), R. Ghita, C. Logofatu, C. C. Negrila, F. Frumosu, D. Predoi, Brevet OSIM Nr. 132453, 28.08.2020

2. Procedeu de realizare a unei structuri fotoactive, R. Ghita, C. Logofatu, C. C. Negrila, M. D. Mihai, D.

Predoi, M. Stoicu, Brevet OSIM Nr. 133228, 28.02.2020

Cereri de brevet de invenție:

1. Structură de superlentilă cu metasuprafață pentru conversia undelor de interfață în unde de propagare și focalizarea acestora în câmp indepărtat, 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.

5. Sistem telescopic de pozitionare in vid de mare precizie cu pasaj de rotatie cu fluid magnetic, M. Curuia, S. Soare, C. Jianu, C. Brill, M. Varlam, CBI a2020 100683/30.10.2020.

6. Superlentila cu metasuprafata controlata electric pentru modificarea continua a directiei sau focalizarii fasciculului optic refractat, C. Cotirlan-Simioniuc, CBI a2020 00386/06.07.2020.

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

INCDFM: sinteze materiale: bulk prin spark plasma sintering, metode solvotermale, tehnologii ceramice; straturi subtiri prin pulverizare magnetron, depunere din pulsuri laser, epitaxie din fascicul molecular; analize prin microscopie electronica de transmisie de inalta rezolutie, microscopie electronica de baleiaj, spectroscopii de fotoelectroni, microscopie cu efect tunel, microscopie atomica si piezoresponsiva de forta, spectroscopii optice, Raman, caracterizari electrice si magnetice, rezonanta electronica de spin, difractie de raze X, absorbtie de raze X <u>https://erris.gov.ro/INCDFM</u>

ICSI: expertiza in criogenie, vid ultrainalt, analize mediu (apa, sol, aer), analize combustibili si biocombustibili, testare / verificare butelii si amestecuri de gaze, consultanta tehnica, proiectare instalatii, imbuteliere/certificare gaze si amestecuri de gaze, producere de lichide criogenice (heliu lichid) <u>https://erris.gov.ro/INSTITUTUL-NATIONAL-DE-CERCE-23</u>

UVT: Cresteri de cristale, simulare procese de crestere, crstalografie <u>https://erris.gov.ro/UNIVERSITATEA-DE-VEST-TIMISO</u>

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

IFT: sinteza materiale magnetice, sinteza micro/nanoparticule si nanofire cu proprietati magnetice si catalitice, fire magnetice acoperite, difractie de raze X, microscopii de baleiaj, microscopie electronica de transmisie, analiza dimensionala, caracterizari electrice si magnetice, defectoscopie, procesare mecanica, tratamente termice si cu ultrasunete https://erris.gov.ro/INSTITUTUL-NATIONAL-DE-CERCE-31

Locuri de munca sustinute prin program, inclusiv resursa umana nou angajata: 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	Șuchea Mirela	ACS	81	4	IMT	Gavrilă Orlando	ACS
94	2	INCDFM	Hristea loana	ACS	83	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 valorificarii/ imbunatatirii competentelor/ resurselor existente la nivelul consortului (cecuri): nu s-au folosit.

Director Proiect Complex,

CS1 Dr. abil. Teodorescu Cristian Mihail

Teodore