



(11) RO 135073 A2

(51) Int.Cl.

C23C 14/18 (2006.01),

C23C 14/34 (2006.01),

C02F 9/00 (2006.01)

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00830**

(22) Data de depozit: **02/12/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI  
(INFLPR), STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

• ANDREI FLORIN, ALEEA CETĂȚUIA,  
NR.1, BL.M21, SC.3, AP.141, BUCURESTI,  
B, RO;

• SCARISOREANU NICU DOINEL,  
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,  
RO;  
• ION VALENTIN, STR.FIZICENILO 19,  
BL.M2, SC.A, ET.1, AP.5, MĂGURELE, IF,  
RO;  
• DINESCU MARIA, STR.BARCA, NR.17,  
BL.M8, AP.17, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE DE HETEROSTRUCTURI  
PEROVSKITICE INORGANICE PENTRU APLICAȚII  
FOTOELECTROCHIMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor heterostructuri perovskitice inorganice cu stabilitate fotoelectrochimică ridicată pe bază de ferită de lantan LaFeO<sub>3</sub> și ferită de bismut BiFeO<sub>3</sub> prin depunere laser pulsată pe substraturi conductoare de SrTiO<sub>3</sub> dopate cu 7% Nb. Procedeul conform inventiei constă în determinarea condițiilor experimentale optime de obținere a heterostructurilor de LaFeO<sub>3</sub> și BiFeO<sub>3</sub> pe substraturi de Nb - SrTiO<sub>3</sub> pentru obținerea unei stabilități fotoelectrochimice mari și o rezistență mărită la degradare chimică în medii alcaline extreme, testarea funcționalității acestor dispozitive într-o celulă fotoelectrochimică, conținând un electrolit puternic alcalin de NaOH cu pH = 13,7, la care a fost cuplat un sistem format din trei electrozi, iradierea realizându-se cu ajutorul unei diode laser cu lungimea de undă de 405 nm.

Revendicări: 1

Figuri: 8

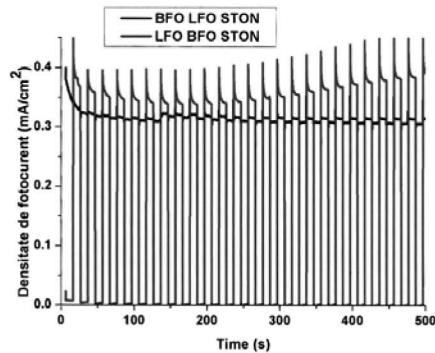


Fig. 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitivelor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările continute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 135073 A2

OFICIAL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. 2019 00830
Data depozit ....02.12.2019..

**Procedeu de obtinere de heterostructuri perovskitice inorganice pentru aplicatii fotoelectrochimice**

**Descrierea inventiei**

Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere de heterostructuri cu stabilitate fotoelectrochimica ridicata, pe baza de ferita de lantan ( $\text{LaFeO}_3$ ) abreviat LFO si ferita de bismut ( $\text{BiFeO}_3$ ) abreviat BFO, prin procesare laser - Depunere Laser Pulsata (PLD) pe substraturi conductoare de  $\text{SrTiO}_3$  dopate cu Nb (STON) in proportie de 7%.

Energia solară poate fi folosita in fotoelectrochimie ca sursa de iradiere a fotoelectrozilor. In urma iradierii, sunt generati purtatori de sarcina (electroni negativi si goluri pozitive) care au rolul deplasarii reactiei chimice in directia formarii produsilor de interes. Cu alte cuvinte, in fotoelectrochimie energia solară este convertita in energie chimica. Unul dintre cele mai studiate procese fotoelectrochimice este disocierea fotochimica a moleculei de apa ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in gazele componente ( $\text{H}_2$  si  $\text{O}_2$ ). Hidrogenul generat, poate fi utilizat mai apoi, drept combustibil cu zero emisii. Mai mult, procesele fotoelectrochimice pot fi utilizate in degradarea diferitelor poluanti organici din ape reziduale. Ferita de bismut ( $\text{BiFeO}_3$  -BFO) este un material multiferoic cu structura perovskitica, ce poseda polarizare electrica spontana ridicata ( $\sim 150 \mu\text{C/cm}^2$ ) si valoare mica a benzii interzise ( $\sim 2.69 \text{ eV}$ ) [Q. Tan, et. al., **Materials (Basel)** 11(6) (2018)] [H. Li; J. Xi; Z. Ji; **CN109473285 (A)** — 2019-03-15]. Aceste caracteristici plaseaza BFO in randul celor mai utilizate materiale perovskitice inorganice ca fotoelectrozi in reactiile fotoelectrochimice. Valoarea ridicata a polarizarii ofera o imbunatatire a eficientelor reactiilor fotoelectrochimice prin faptul ca asigura o separare mai buna a purtatorilor de sarcina fotogenerati, astfel acestia ajung in numar mai mare sa transforme reactantii in produsi de reactie. Efectul feroelectric prezent in filmele subtiri de BFO asupra proprietatilor fotoelectrochimice de descompunere a moleculei de apa este detaliat in literatura [J. Song, et. al., **Nano Res.** 11(2) (2018)]. De asemenea, T. Gao si colaboratorii au raportat un studiu detaliat cu privire la influenta metodei de preparare si a morfologiei structurilor de BFO asupra proprietatilor photocatalitice [T. Gao, et. al., **Rev. Adv. Mater. Sci.** 40 (2015)].

Director General,

Dr. Traian DASCALU

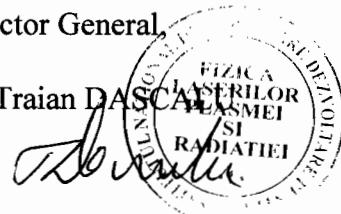


Filme subtiri de BFO cu proprietati ferroelectrice ridicate, depuse prin PLD pe substraturi avand diferite orientari cristalografice au fost obtinute pentru aplicatii fotoelectrochimice. Valori de aproximativ  $0.08 \text{ mA/cm}^2$  la 0 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl au fost raportate [J. Song, et. al., **Nano Res.** **11(2)** (2018)]. Radiatia solara este compusa dintr-un procent de 40% din radiatie in domeniul visibil, 10 % in domeniul ultraviolet, restul fiind in domeniul infrarosu. Pentru o absorbtie optima a lumintii de catre un material semiconductor, acesta trebuie sa prezinte o valoare energetica a benzii interzise de ~ 2.0-2.2 eV. De asemenea, este dovedit ca eficientele fotoelectrochimice cele mai ridicate s-au obtinut in electroliti alcalini cu valorile ale pH-ului foarte ridicate, unde s-au raportat valori ale photocurentilor generati de pana la  $0.8 \text{ mA/cm}^2$  la un potential aplicat de 1.4 V fata de electordul reversibil de hidrogen [F. Haydous, et. al., **Sci Rep.** **8(1)** (2018)].

Unul dintre dezavantajele majore ale BFO este stabilitatea chimica scazuta, bismutul (Bi) fiind un element volatil la temperaturi inalte si vid inalt. In consecinta, obtinerea filmelor subtiri de BFO necesita utilizarea unei tinte cu exces de Bi pentru a compensa pierderea acestuia la temperaturile inalte la care are loc procesul de ablatie laser [V. Anbusathaiah, et. al., **Appl. Phys. Lett.** **93** (2008)]. Mai mult, obtinerea in faza pura a BFO necesita un control riguros al parametrilor experimentali (temperatura, presiune de oxigen, fluanta laser). In caz contrar, faze secundare de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se pot forma in timpul procesului de depunere de straturi subtiri [H. Bea, et. al., **Appl. Phys. Lett.** **87** (2005)][ M. Murakami, et. al., **Appl. Phys. Lett.** **88** (2006)]. De asemenea, vacantele de oxigen care se formeaza in structura materialului conduc la un curent de scurgere ridicat. Prin urmare, instabilitatea chimica a BFO, ofera un ciclu de utilizare limitat in care eficienta photoelectrochimica se diminueaza in timp, conducand in final la deteriorarea completa a intregului dispozitiv [S. H. Lim, et. al., **Appl. Phys. Lett.** **92** (2008)][ X. D. Qi, et. al., **Appl. Phys. Lett.** **86** (2005)].

Ferita de lantan ( $\text{LaFeO}_3$ - LFO) este un material oxidic complex, ce face parte din clasa perovskitilor. Aceasta prezinta, pe langa o stabilitate chimica excelenta in medii puternic alcaline prezinta si o valoare a energiei benzii interzise de ~ 2.1 eV, ceea ce ii ofera posibilitatea absorbtiei luminii intr-un domeniu spectral mai larg [G. Weixing; J. Li; C. Wang; J. Dang; B. Huang; CN107032540 (A) — 2017-08-11].

Director General,

Dr. Traian DASCĂLĂU  


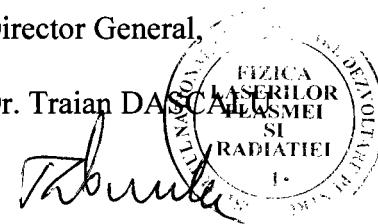
S-a demonstrat ca LFO prezinta stabilitate ridicata peste 120 de ore atunci cand este integrat intr-un dispozitiv folosit pentru masuratori photoelectrochimice. Iriderea photoelectrodulu s-a realizat cu lumina din domeniul vizibil, iar valoarea densitatii de photocurent a fost  $\sim 0.2 \text{ mA/cm}^2$  [Q. Yu, et. al., Chem. Commun. 51 (2015)]. De asemenea, May si coechipierii au raportat un studiu detaliat cu privire la efectul grosimii straturilor subtiri de LFO obtinute prin PLD asupra proprietatilor photoelectrochimice. In urma iradierii in domeniul vizibil, s-au obtinut valori ale photocurentilor generati mai mici de  $0.7 \text{ mA/cm}^2$  la tensiuni aplicate de 1.6 V fata de RHE [K. J. May, et.al., J Phys Chem Lett 6 (2015)]. Prin urmare, combinarea proprietatilor photoelectrochimice excelente ale feritei de bismut ( $\text{BiFeO}_3$ ) cu stabilitatea chimica a feritei de lantan ( $\text{LaFeO}_3$ ) conduce la obtinerea de dispozitive photoelectrochimice cu proprietati excelente si stabilitate ridicata in timp.

**Problema pe care o rezolva** inventia este stabilitatea scazuta a feritei de bismut ( $\text{BiFeO}_3$ ) in puternic alcaline, utilizate pentru masuratori photoelectrochimice, problema rezolvata prin stabilirea unui procedeu folosit pentru realizarea dispozitivelor multistrat formate din materiale perovskitice ( $\text{LaFeO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{Nb}: \text{SrTiO}_3$ ), folosind tehnica ablatiei laser pulsata (PLD), utilizate in aplicatii photoelectrochimice, care sa asigure o absorbtie eficienta a luminii in domeniul spectral vizibil si sa prezinte o stabilitate ridicata in conditii bazice extreme.

**Principalul motiv** al acestui brevet este reprezentat de posibilitatea folosirii dispozitivului pentru un numar ridicat de cicluri photoelectrochimice cu utilizarea mai eficiente a energiei solare. Depunerea unui strat de LFO peste BFO depus in prealabil pe substrat de STON conduce la generarea de noi dispozitive cu stabilitata chimica ridicata si proprietati photoelectrochimice imbunatatite. Acest dispozitiv a fost obtinut intr-un reactor inchis (camera de depunere) care este vidat inaintea inceperii procesului de preparare, astfel riscul contaminarii cu agenti din exterior fiind minim. Tehnica laser utilizata pentru obtinerea dispozitivelor, implica focalizarea unei radiatii laser pulsata pe suprafata unei tinte ceramice constituita din materialul ce se doreste a fi depus. Din interactia dintre radiatia laser cu materialul ceramic (tinta) rezulta o plasma. Fluxul de material generat in urma procesului de ablatie este depus pe un substrat sub forma de film subtire. Substratul colector este pozitionat paralel fata de tinta ceramica, distanta dintre acestea (substrat-tinta) fiind bine cunoscuta. Schema detaliata a intregului sistem este prezentata in Fig. 1.

Director General,

Dr. Traian DASCĂLA



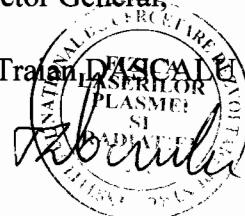
**Parametrii de depunere:** Conditii experimentale utilizate pentru producerea de heterostructuri LFO/BFO/STON au fost optimizate printr-un studiu parametric. Initial, filmul subtire de BFO/STON a fost obtinut cu ajutorul unui laser excimer ArF cu emisie la 193 nm si frecventa de 5 Hz. Materialul a fost depus dintr-o tinta ceramica comerciala de BFO pe substraturi de STON comerciale, substraturile nefiind tratate chimic sau termic inainte de inceperea procesului de depunere. Conditii experimentale diferite au fost utilizate pentru gasirea unui set de parametri optimi pentru obtinerea filmelor subtiri de BFO/STON. Ca urmare a acestor studii, fluenta optima a laserului in cazul prepararii filmelor de BFO/STON este  $1.58 \text{ J/cm}^2$ . Temperatura la care a fost incalzit substratul in timpul depunerii a fost  $700^\circ\text{C}$ , incalzirea realizandu-se cu  $50^\circ\text{ C/min}$ , iar distanta dintre substrat si tinta fiind de  $\sim 3.8 \text{ cm}$ . Depunerea filmelor subtiri de BFO s-a facut in flux continuu de oxigen, presiunea partiala din camera de depunere fiind stabilizata la 0.13 mbar. Depunerea stratului de LFO peste filmul subtire de BFO/STON s-a realizat fara deschiderea incintei de depunere, astfel nu a existat riscul contaminarii probelor. Rotirea tintelor s-a facut cu ajutorul sistemului de rotatie prezentat in Fig. 1. In cazul LFO, s-au folosit aceleasi fluenta a laserului si temperatura a substratului. Distanta dintre tinta si substrat a fost scazuta la 3.8 cm, iar presiunea de oxigen din incinta a fost tot 0.13 mbari. Racirea heterostructurii finale s-a facut cu  $10^\circ\text{ C/min}$ . Numarul de pulsuri laser a fost de 1000 pentru BFO si 1000 pentru LFO.

In plus, pe langa heterostructura prezentata anterior, pentru a putea fi realizata o comparatie adecvata, s-a produs si un dispozitiv in care straturile de perovskit au fost depuse in urmatoarea ordine : un film subtire de LFO pe substratul de STON, peste care a fost depus un strat de BFO avand aceeasi grosime. Conditii experimentale au fost identice ca in cazul obtinerii heterostructurii LFO/BFO/STON, numai ordinea in care au fost depuse cele doua straturi fiind diferita. Astfel, proprietatile fotoelectrochimice ale dispozitivele avand stratul de LFO ca material de suprafata, pot fi comparate cu succes cu cele avand LFO ca strat intermediar.

Proprietatile filmelor subtiri au fost investigate cu ajutorul diferitelor tehnici de caracterizare. Topografia suprafetei a fost studiata cu ajutorul microscopiei de forta atomica (AFM) si a microscopiei electronica de baleaj (SEM), grosimea si proprietatile optice ale filmelor subtiri au fost determinate cu ajutorul spectroelipsometriei (SE).

Director General,

Dr. Traian DASCALU

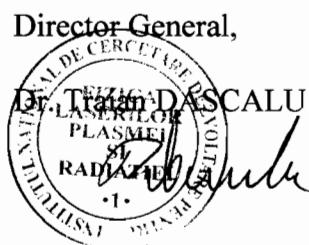


Testarile de stabilitate fotoelectrochimica in solutie electrolitica puternic alcalina au fost realizate intr-o celula de cuart cu un sistem format din 3 electrozi si o sursa de iradiere la 405 nm.

Analizele de microscopie de forta atomica pe arii mici ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) ale stratului superior de LFO, se observa ca suprafetele sunt curate, fara crapaturi sau picaturi ce ar fi putut sa se formeze in urma procelui de ablatie laser (Fig. 2a). De asemenea, se observa formarea unor nanostructuri interconectate. Atat inaltimea, cat si latimea acestora ajung la valori de aproximativ 10-15 nm. Rugozitatea RMS este relativ mica, fiind in jur de 4 nm. Pe arii mai mari ( $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) se observa o suprafata neteda lipsita de defecte (Fig. 2b). Suprafata neteda a stratului superior de LFO este confirmata si de imaginea SEM din Fig.3. In cazul analizei AFM pe heterostructura de tip BFO/LFO/STON, pe arii mici ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) (Fig. 4a) se observa aparitia unor cristalite pe suprafata filmului subtire, dimensiunea acestora fiind de  $\sim 10-20$  nm. Aparitia acestor cristalite nu este doar locala, acestea fiind prezente si pe zone mai mari ( $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ), dupa cum se poate observa in Fig. 4b. Rugozitatea suprafetei este similara cu cea obtinuta in cazul probei ce avea LFO ca material de suprafata.

Masuratorile optice au fost efectuate cu ajutorul spectro-elipsometriei. Din analiza masuratorilor experimentale, efectuate pe un interval spectral cuprins intre 250-1700 nm, a rezultat o grosime a heterostructurii LFO/BFO de 13 nm cu o rugozitate a stratului superior (LFO) de 1.3 nm. Din punct de vedere al proprietatilor optice, in Fig. 5 a. sunt reprezentate curbele de dispersie ale constantelor optice (indicele de refractie si coeficientul de extinctie). In cazul indicelui de refractie au fost obtinute valori mari ( $n \sim 2.3-2.2$ ) pe intreg spectrul masurat. Din punct de vedere al coeficientului de extinctie (sau al coeficientului de absorbtie optica) acesta prezinta o crestere usoara pe intervalul spectral cuprins intre 550 si 1000 nm. La lungimi de unda mai mici de 550 nm (sau, exprimat in energie, la energii mai mari de  $E=2.25$  eV) acesta creste foarte mult, primul maxim al absorbiei obtinandu-se la lungimea de unda de 385 nm. Pentru lungimea de unda de 405 nm, lungime folosita in cazul iradierii dispozitivului electrochimic, coeficientul de extinctie are o valoare destul de mare, de  $k=0.6$ .

In cazul heterostructurii BFO/LFO/STON (BFO depus peste LFO), se obtin constante optice diferite, cu valori mai mari ale indicelui de refractie ( $n \sim 2.3-2.4$ ) si valori mai mici ale coeficientului de extinctie la lungimea de unda folosita la iradiere (405 nm ;  $k=0.03$ ).



In cazul acestei heterostructuri maximul de absorbtie este deplasat spre lungimi de unda mai mici, acesta situandu-se la lungimea de unda de 285 nm (sau E=4.35 eV in scala energetica). Pe intervalul spectral cuprins intre 450-1700 nm (ViS-IR apropiat) valoarea coeficientului de extinctie este 0, heterostructura BFO/LFO fiind optic transparenta.

Comparand din punct de vedere optic cele doua tipuri de heterostructura (fig 5a si 5b) se observa ca pentru o absorbtie a luminii mai buna atat la lungimea de unda de 405 nm folosita in experimentele de iradiere cat si pe un spectru mai larg din domeniul vizibil – IR apropiat, heterostructura LFO/BFO/STON este calitativ superioara heterostructurii BFO/LFO/STON.

Dupa investigarea proprietatilor morfologice si optice ale heterostructurilor de LFO/BFO/STON si BFO/LFO/STON, stabilitatea acestora in medii chimice puternic alcaline a fost testata cu ajutorul voltametriei liniare. Aceasta tehnica are la baza masurarea curentului generat in urma reactiei fotoelectrochimice in functie de timp, aplicandu-se o tensiune constanta. Tensiunea a fost aplicata cu ajutorul unui potentiostat. Masuratorile au fost realizate intr-o celula de cuart la care au fost legati 3 electrozi: electrodul de referinta (Ag/AgCl), electrodul auxiliar (Pt) si electrodul de lucru (LFO/BFO/STON, respectiv BFO/LFO/STON). In cazul electrodului de lucru, contactul electric s-a realizat pe spatele substratului de STON prin lipirea unui fir conductor cu pasta de argint. Mai apoi, spatele si partile laterale ale heterostructurii au fost izolate cu ajutorul unei rasini rezistenta in mediu alcalin, astfel se elimina producerea unui scurt circuit la imersarea dispozitivului in solutia electrolitica. Electrolitul utilizat a fost o solutie puternic alcalina de NaOH (0.5 M ; pH=13.7). Iradierea dispozitivelor s-a realizat cu ajutorul unei diode laser cu lungime de unda fixa (405 nm) si putere de ~ 5 mW. Schema sistemului de masurare fotoelectrochimica este prezentata in detaliu in Fig. 6.

Masuratorile potentiostatice pentru analiza stabilitatii heterostructurilor de tip LFO/BFO/STON si BFO/LFO/STON sunt prezentate in Fig. 7. Dispozitivele au fost iradiate cu lumina taiata (oprit-10s-pornit-10s-) timp de 500 s. Tensiunea aplicata a fost de 0.4 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl. Se poate observa ca fotoelectrodul de LFO/BFO/STON prezinta stabilitata ridicata pe tot domeniul de timp studiat. De asemenea, curentul fotogenerat in urma reactiei fotoelectrochimice este in jurul valorii de 0.4 mA/cm<sup>2</sup>.

Director General,  
Dr. Traian DASCALU



Mai departe, testarea acestora in regim potentiodinamic s-a realizat (Fig 8). In cazul acestui tip de masuratoare, curentul fotogenerat este inregistrat in timp ce potentialul este crescut in timp. Cu ajutorul acestei masuratori, se poate studia efectul tensiunii aplicate asupra separarii purtatorilor de sarcina. Valoarea maxima a photocurrentului generat este de aproximativ  $1 \text{ mA/cm}^2$  la un potential aplicat de 1.8 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl. De asemenea, dispozitivul studiat prezinta stabilitate ridicata chiar si la valori mari ale difereniei de potential aplicate, ceea ce ofera utilizarea fotoelectrodului in domenii largi de potential. Valorile photocurrentilor obtinuti in cazul heterostructurii BFO/LFO/STON sunt de aproximativ 5 ori mai mici la potentialul maxim aplicat in cazul acestor masuratori.

Exemplul de realizare a inventiei reiese din comparatia prezentata in Figurile 7 si 8 intre performantele potentiodinamice si potentiostatice ale heterostructurilor cu BFO strat terminal (BFO/LFO/STON- performanta dinamica si stabilitate scazute) si cele cu LFO strat terminal (LFO/BFO/STON- performanta dinamica si stabilitate ridicate):

- Performante potentiodinamice ridicate pentru heterostructura LFO/BFO/STON :  $1 \text{ mA/cm}^2$  la un potential aplicat de 1.5 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl. fata de  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  la un potential aplicat de 1.5 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl in cazul heterostructurii BFO/LFO/STON.
- Performante potentiostatice ridicate (stabilitate in timp) pentru heterostructura LFO/BFO/STON :  $0.40 \text{ mA/cm}^2$  pentru 900s la un potential aplicat de 0.4 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl. fata de  $0.08 \text{ mA/cm}^2$  la un potential aplicat de 0.4 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl in cazul heterostructurii BFO/LFO/STON.

Heterostructurile de tip LFO/BFO/STON obtinute prin tehnici de procesare cu laser, pot fi utilizate in domeniul fotoelectrochimic cu stabilitati excelente in medii chimice puternic alcaline, chiar si la valori mari ale tensiunii aplicate. Acestea poseda proprietati fizico-chimice mult superioare heterostructurilor de tip BFO/LFO/STON datorita stratului de LFO aflat la suprafata, care ofera stabilitate ridicata si absorbtie eficienta a luminii.

Director General,

Dr. Traian DASGALU



**Prin aplicarea inventiei** se obtin heterostructuri cu stabilitate ridicata in domenii extreme de lucru pentru aplicatii fotoelectrochimice; se simplifica procesul tehnologic implicat in obtinerea acestor heterostructuri prin depunere laser folosind sisteme multitinta si parametrii de depunere similari pentru cele doua materiale utilizate; metoda de procesare laser poate fi utilizata si in cazul altor tipuri de dispozitive cu proprietati asemănătoare.

Director General,

Dr. Traian DASCALU



**Lista figurii:**

**Figura 1:** Schema detaliata a sistemului PLD folosit pentru obtinerea heterostructurilor de LFO/BFO/STON si BFO/LFO/STON; 1. Laser; 2. Atenuator; 3. Oglinzi; 4. Lentila de focalizare; 5. Fereastra de quart; 6. Capac; 7. Camera de Reactie; 8. Furtun pentru vid; 9. Pompa turbo, vid inalt; 10. Pompa mecanica, vid preliminar; 11. Interfata digitala pentru controlarea translatiei si rotatiei tintelor; 12. Interfata digitala pentru controlarea cuptorului; 13. Cuptor; 14. Suport de fixare cuptor; 15. Suport sistem de rotatie; 16. Tinte; 17. Sistem de translatie; 18. Sistem de rotatie 19. Substrat; 20. Geamuri camera de reactie.

**Figura 2:** a) Imagine AFM ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) obtinuta pe stratul superior de LFO; b) Imagine AFM ( $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) obtinuta pe stratul superior de LFO.

**Figura 3:** Imagine SEM obtinuta pe stratul superior de LaFeO<sub>3</sub>.

**Figura 4:** a) Imagine AFM ( $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) obtinuta pe stratul superior de BFO; b) Imagine AFM ( $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) obtinuta pe stratul superior de BFO.

**Figura 5:** a) Curbele de dispersie ale indicelui de refractie si coeficientului de extinctie pentru heterostructura de LFO/BFO/STON; b) Curbele de dispersie ale indicelui de refractie si coeficientului de extinctie pentru heterostructura de BFO/LFO/STON.

**Figura 6:** Schema sistemului de testare fotoelectrochimica, 1. Celula fotoelectrochimica; 2. Potentiostat; 3. Dioda laser; 4. Lentila de focalizare; 5. Chopper lumina; 6. Suport pentru celula fotoelectrochimica; 7. Electrod auxiliar; 8. Electrod de lucru (LFO/BFO/STON sau BFO/LFO/STON); 9. Electrod de referinta; 10. Film subtire de LFO/BFO/STON sau BFO/LFO/STON (electrod de lucru)

**Figura 7:** Stabilitatea heterostructurilor de tip LFO/BFO/STON si BFO/LFO/STON in timp

**Figura 8:** Masuratori fotoelectrochimice in regim potentio dinamic pe heterostructurilor de tip LFO/BFO/STON si BFO/LFO/STON

Director General,

Dr. Traian DASCALU



## Revendicari

Procedeul de obtinere de heterostructuri perovskitice inorganice pentru aplicatii fotoelectrochimice ce permite realizarea unor dispozitive formate din materiale perovskitice ( $\text{LaFeO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{Nb: SrTiO}_3$ ) folosind tehnica ablatiei laser, cuprinde o succesiune de etape, si anume: stabilirea parametrilor de lucru (temperatura substrat, presiunea gazului in timpul depunerii, lungimea de unda, fluanta laser in timpul depunerii, rampa de incalzire/racire a substratului, distanta tinta-substrat, numarul de pulsuri); pregatirea camerei de ablatie prin curatare cu reactivi (acetona, alcool, etc); curatarea substratului colector; lipirea pe suportul ce asigura variația temperaturii in timpul depunerii; introducerea in camera de ablatie a tintelor ceramice si a suportului colector; evacuarea aerului din incinta si introducerea gazului de lucru; incalzirea suportului pe care este montat substratul; ablarea consecutiva a tintelor ceramice; racirea substratului; aerisirea incintei.

Metoda de obtinere a heterostructurilor din materiale perovskitice este caracterizata prin aceea ca folosind urmatorul set de parametri se obtin dispozitive capabile sa absoarba radiatia solara din domeniul vizibil si stabile in medii bazice extreme:

- lungimea de unda a fascicului laser de 193 nm;
- Fluanta laser de  $1.58 \text{ J/cm}^2$
- distanta tinta-substrat 3.8 cm;
- temperatura de depunere  $700^\circ \text{ C}$ ;
- presiunea de oxigen din timpul depunerii de 0.13 mbar;
- numarul de pulsuri: 1000 pulsuri pentru  $\text{BiFeO}_3$  si 1000 pulsuri pentru  $\text{LaFeO}_3$ ;
- rampa de incalzire  $50^\circ \text{ C/min}$
- rampa de racire  $10^\circ \text{ C/min}$

Director General,

Dr. Traian DASCALEU

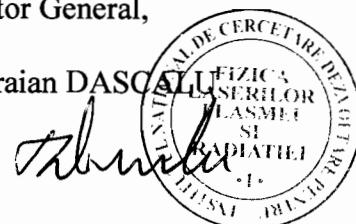
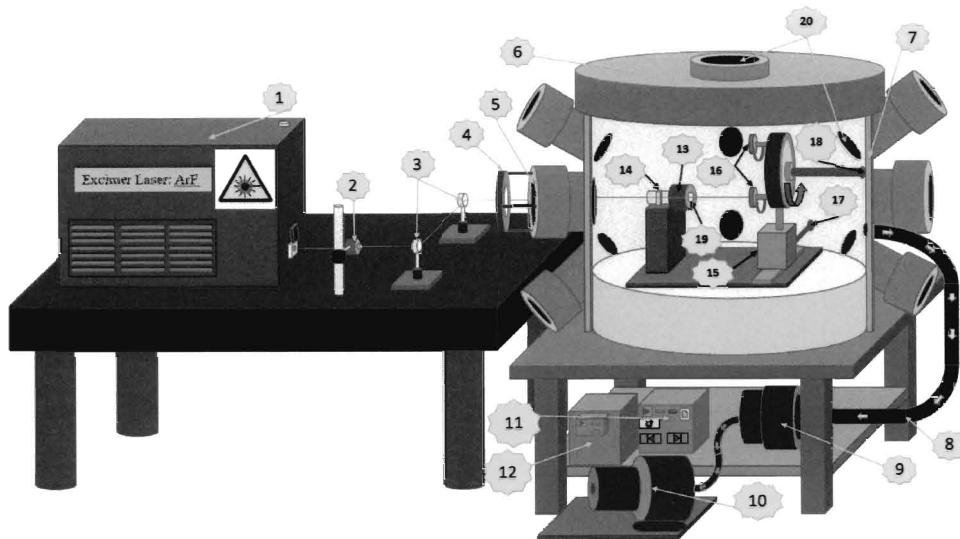


Figura 1

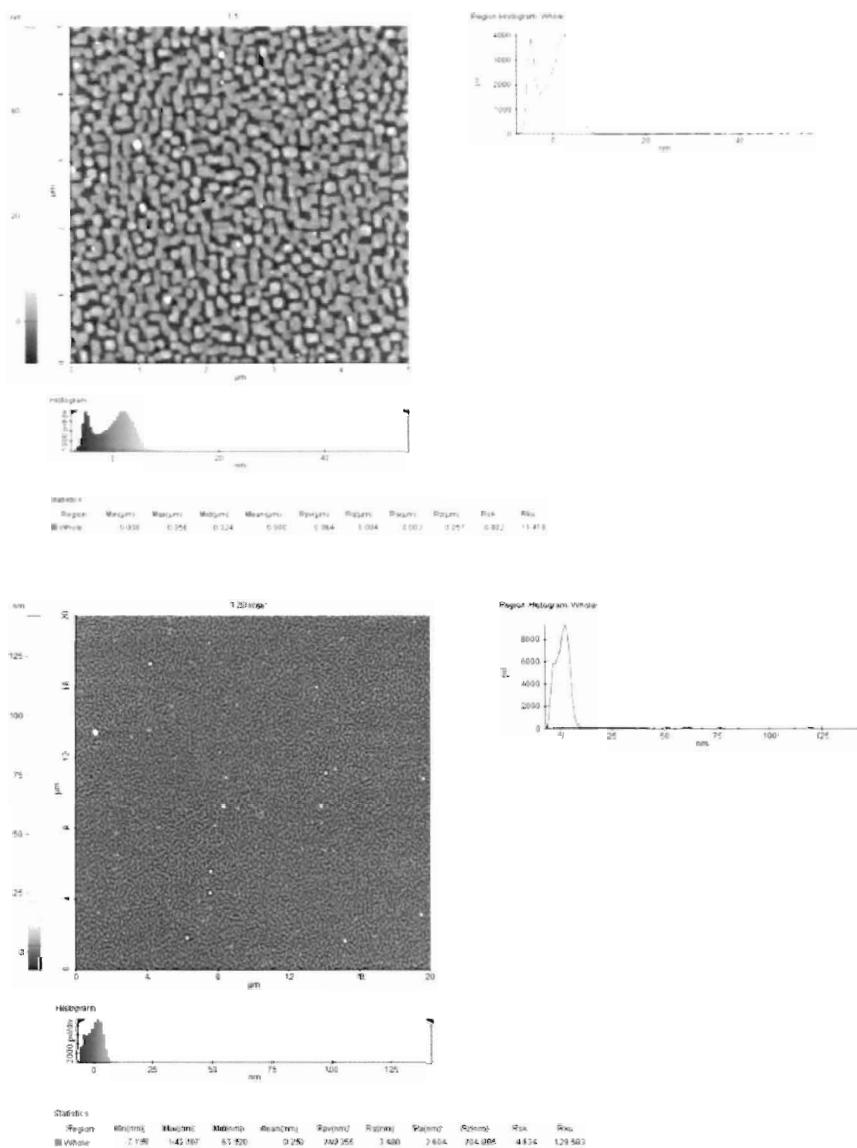


Director General,

Dr. Traian DASCALU



Figura 2



Director General,

Dr. Traian DASCALU



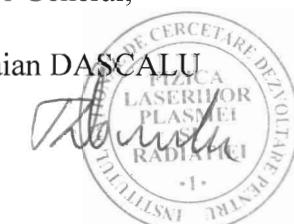
8

Figura 3



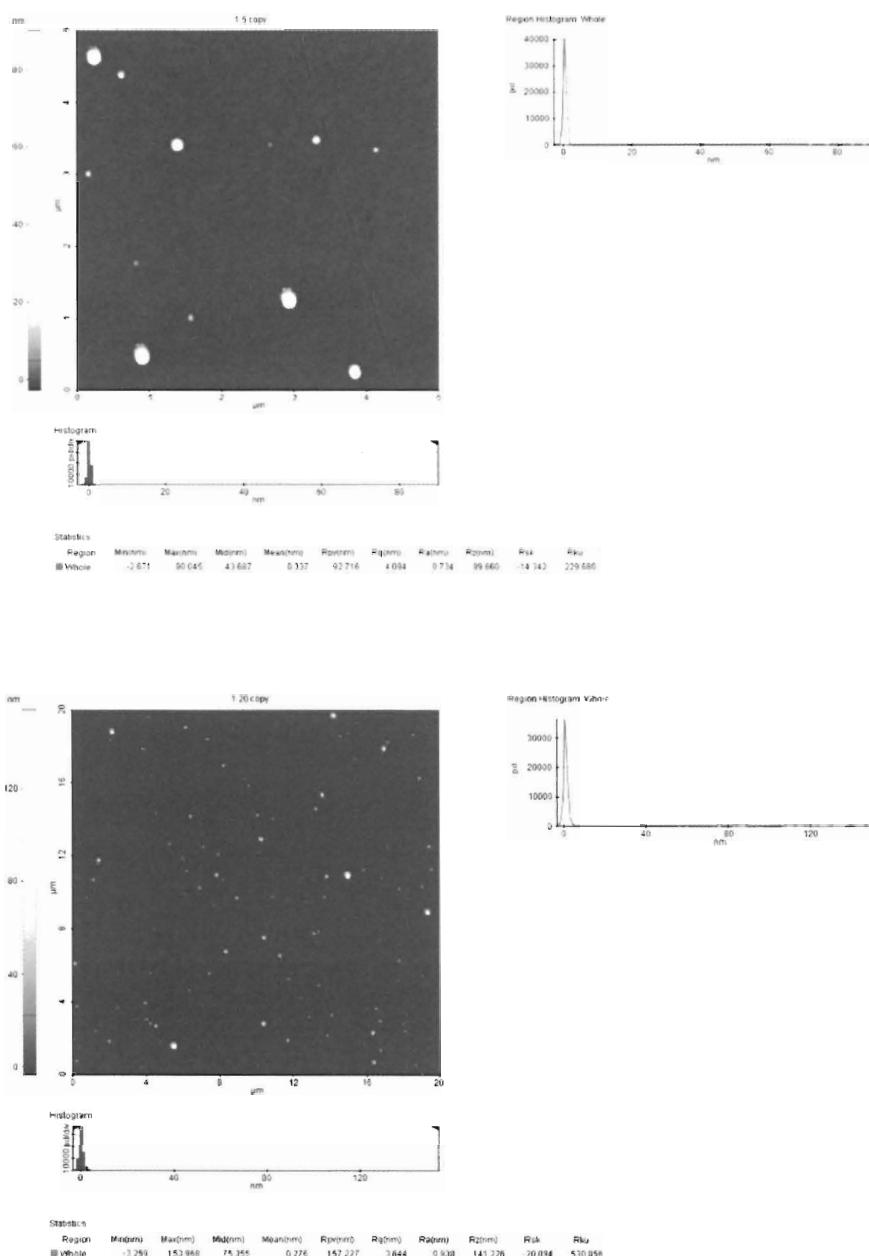
Director General,

Dr. Traian DASCALU



7

Figura 4

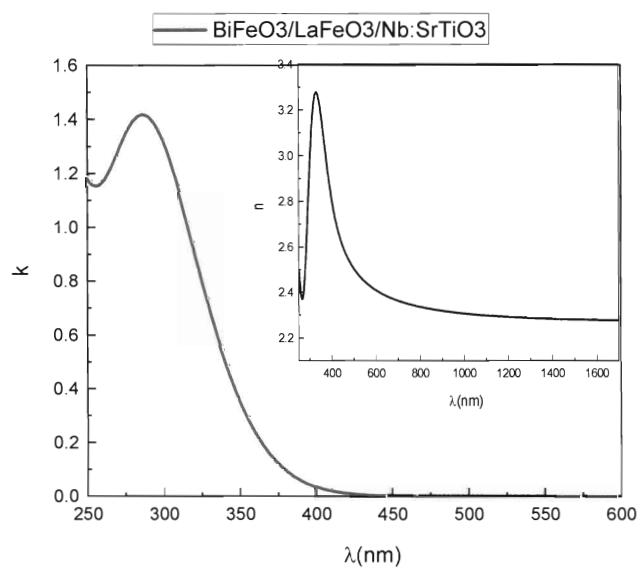
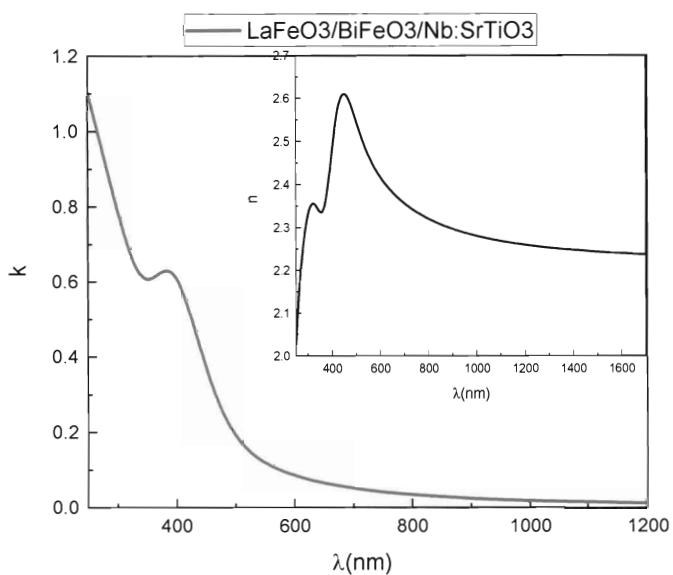


Director General,

Dr. Traian DASCALU



Figura 5



Director General,

Dr. Traian DASCALU

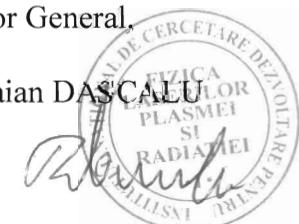
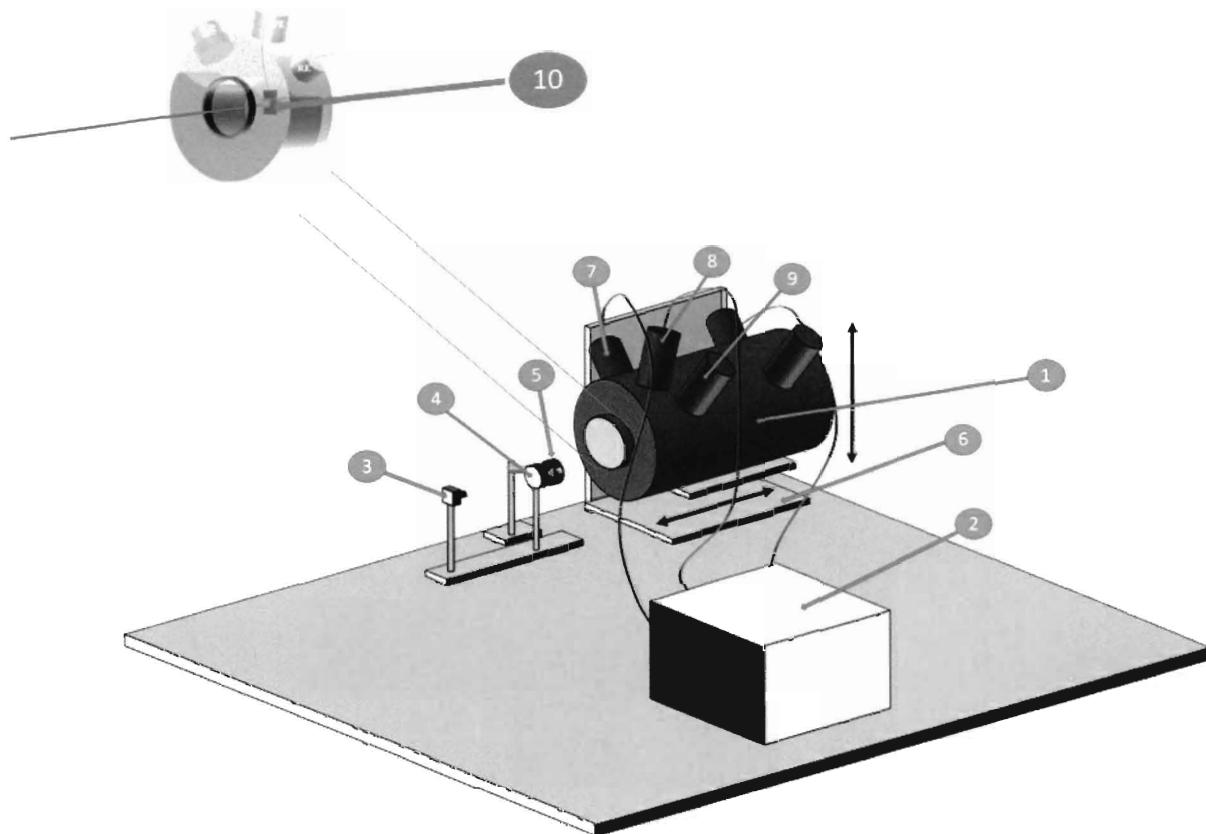


Figura 6



Director General

Dr. Traian DASCALU

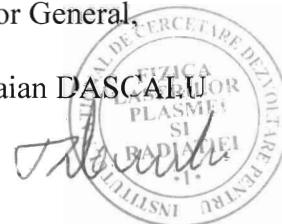
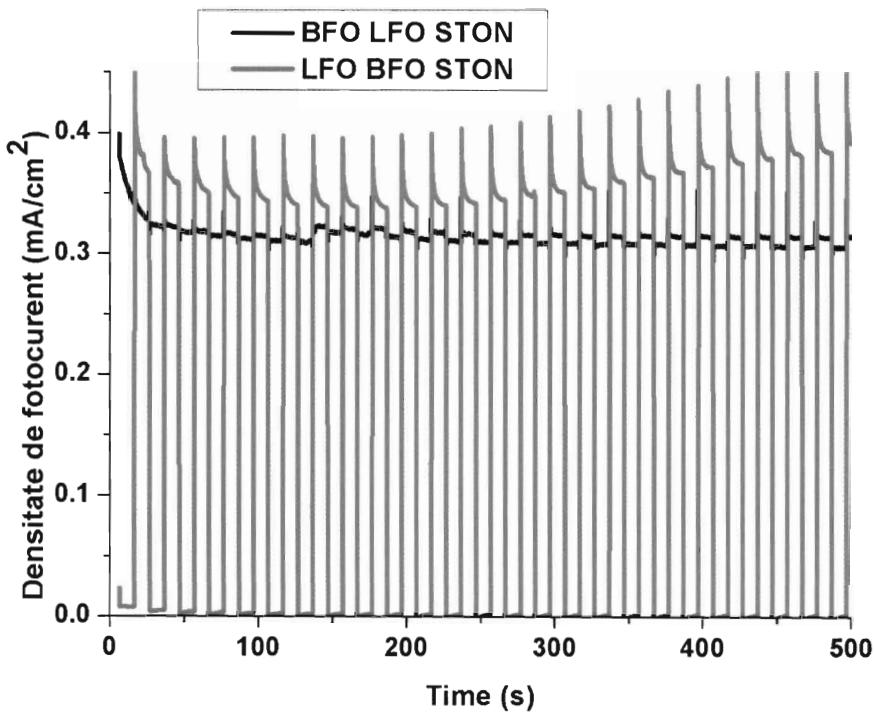


Figura 7



Director General,

Dr. Traian DASCALU

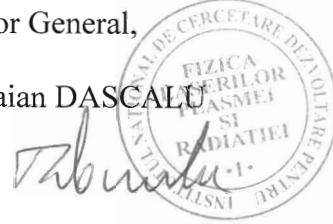
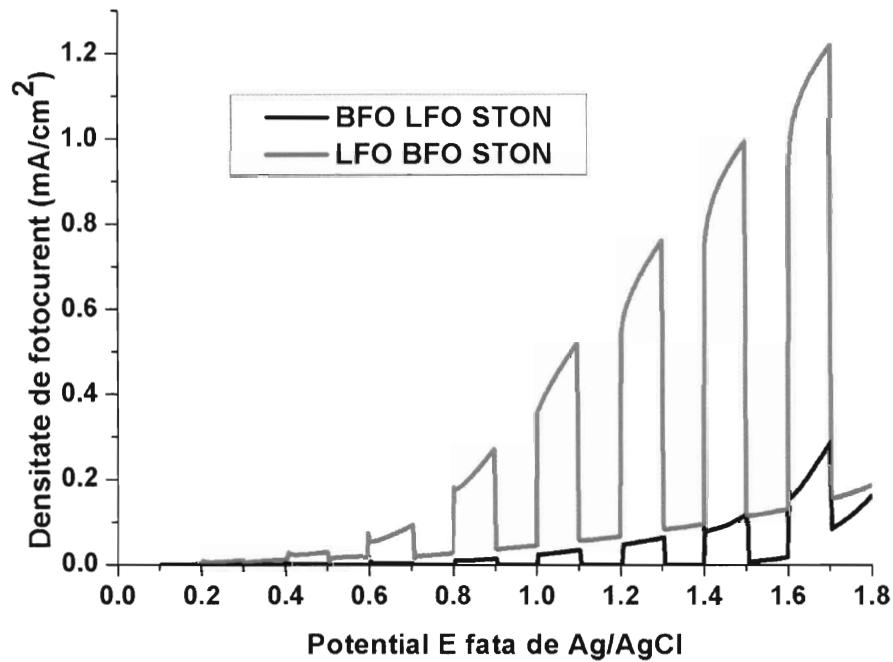


Figura 8



Director General,

Dr. Traian DASCALU

