



**“Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi
Faculty of Physics**

Cristina POSTOLACHI (cas. CEBAN)

Rezumatul tezei de doctorat

Contributions to the study of physico-chemical processes and phenomena developed during the pulsed laser production of sustainable functionalized materials for applications in materials engineering and the environment

Contribuții la studiul proceselor și fenomenelor fizico-chimice dezvoltate în timpul producerii cu laser pulsant de materiale funcționalizate sustenabile pentru aplicații în ingineria materialelor și mediu

Conducător științific

Prof. PhD. Habil. **Silviu-Octavian GURLUI**

Iași - 2026

**Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași,
Facultatea de Fizică**

În atenția:

Vă facem cunoscut că în ziua de **30.10.2026**, orele **12.00**, în Sala **Laboratorul de Optica**, drd. **Cristina I. Postolachi (căs. Ceban)** va susține, în ședință publică, teza de doctorat intitulată:

Contributions to the study of physico-chemical processes and phenomena developed during the pulsed laser production of sustainable functionalized materials for applications in materials engineering and the environment

Contribuții la studiul proceselor și fenomenelor fizico-chimice dezvoltate în timpul producerii cu laser pulsant de materiale funcționalizate sustenabile pentru aplicații în ingineria materialelor și mediu

în vederea obținerii titlului științific de Doctor în domeniul fundamental Științe Exacte, domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana-Mihaela MARDARE

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Conducător științific:

Prof. univ. dr. habil. Silviu-Octavian GURLUI

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Referenți:

Prof. univ. dr. Marius PAULESCU

Universitatea de Vest din Timișoara

Prof. univ. dr. Nicanor CIMPOEȘU

Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași

Prof. univ. dr. Felicia IACOMI,

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei de doctorat. Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică.

Mulțumiri

Doresc să îmi exprim sincera apreciere și profunda recunoștință față de coordonatorul științific al tezei de doctorat, Prof. univ. dr. habil. Silviu-Octavian GURLUI, pentru îndrumarea permanentă, sprijinul academic și observațiile constructive oferite pe parcursul desfășurării acestei cercetări. Expertiza și îndrumarea domniei sale au avut un rol fundamental în dezvoltarea și finalizarea acestei lucrări.

Adresez sincere mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, respectiv Prof. univ. dr. habil. emerit Liviu LEONTIE, Prof. univ. dr. habil. Dan-Gheorghe DIMITRIU și Prof. univ. dr. habil. Emilia-Dorina CREANGĂ, pentru monitorizarea activității de cercetare, evaluarea critică și îndrumarea academică permanentă, care au contribuit la asigurarea rigurozității și integrității științifice a acestei cercetări.

Îmi exprim aprecierea față de colegul meu, Dr. Alexandru COCEAN, pentru colaborarea și sprijinul acordat în colectarea datelor și în realizarea diferitelor etape ale acestei cercetări.

De asemenea, îi sunt profund recunoscător doamnei Dr. Iuliana COCEAN pentru contribuția științifică valoroasă, explicațiile detaliate și sfaturile practice oferite, care au contribuit în mod semnificativ la calitatea și aprofundarea cercetării.

Totodată, menționez că activitatea experimentală a fost desfășurată în cadrul LOASL – Laboratorul de Optică a Atmosferei, Spectroscopie și Laser, ale cărui facilități și resurse tehnice au fost esențiale pentru realizarea cu succes a acestei cercetări.

Cuprins

Introducere	8
Referințe	12
Capitolul I. Interacțiunea laser de mare putere cu materia și investigarea spectroscopică a straturilor subțiri obținute prin ablație laser	24
1.1. Studiul interacțiunii impulsului laser de mare putere cu materialele	24
1.1.1. Sisteme laser de mare putere (sistem laser YG 981E/IR 10HZ)	24
1.1.2. Mecanismul de interacțiune a impulsului laser de mare putere cu materiale în fază solidă și gazoasă	26
1.2.2. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	29
1.2.3. Reflexia totală atenuată (ATR) în spectroscopia în infraroșu	29
1.2.4. Difracția de raze X (XRD)	30
1.2.5. Profilometru contact	31
1.2.6. Microscop cu forță atomică (AFM)	32
1.2.7. Microscop optic	33
1.2.8. Spectroscopia de masa	33
1.2.9. Spectrometrie UV-VIS	34
1.3. Tehnici utilizate pentru caracterizarea straturilor subțiri	34
Referințe	36
Capitolul II. Investigarea interacțiunii dintre straturile subțiri metalice de argint și cupru și soluțiile apoase de bicarbonat de sodiu-Reactive Blue 21	42
2.1. Metodă de lucru și materiale pentru acest studiu	42
2.1.1. Investigarea straturilor subțiri	43
2.2.2. Concluzii	49
2.3.1. Metode de analiză	50
2.3.2. Rezultate și discuții	50
2.3.3. Concluzii	55
Referințe	57

Capitolul III. Contaminarea cu aerosoli urbani și impactul acesteia asupra conservării suprafețelor arhitecturale istorice	60
3.3.1. Compoziția chimică și morfologia probelor colectate.....	63
3.3.3. Condiții meteorologice și de mediu atmosferic	68
3.3.4. Efectele spălării străzilor cu soluții apoase care conțin agenți de legare a prafului	69
3.4. Concluzii.....	70
Referințe	72
Capitolul IV. Observații de încheiere	74
Lista publicațiilor.....	76

Introducere

Interacțiunea radiației laser cu materia a fost intens studiată de-a lungul timpului, încă de la începuturile dezvoltării tehnologiei laser. Aceste cercetări au contribuit, în paralel, la dezvoltarea unor metode de analiză spectroscopică, precum spectroscopia de emisie optică indusă de laser (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS), dezvoltată în 1963, și fluorescența indusă de laser (Laser-Induced Fluorescence – LIF), dezvoltată în 1968 [1–38].

Tehnica depunerii cu laser pulsant (Pulsed Laser Deposition – PLD) a contribuit la dezvoltarea unor materiale noi sub forma straturilor subțiri, care și-au găsit numeroase aplicații în domenii precum electronica, optoelectronica, medicina și industria farmaceutică. Unele dintre aceste straturi subțiri au fost ulterior supuse unor tratamente post-depunere, în vederea funcționalizării lor [39–73]. Un număr considerabil de studii au contribuit la înțelegerea fenomenelor fizice și chimice care au loc în timpul ablației, precum și pe parcursul formării și deplasării plasmei de ablație de la țintă către substratul pe care se realizează depunerea, aducând astfel o contribuție importantă cercetării fundamentale din acest domeniu [74–126].

În cadrul metodei PLD au fost utilizate o varietate de materiale drept ținte, precum metale (Ag, Cu), oxizii acestora (TiO_2 , ZnO etc.) sau compuși organici, incluzând biocompozite naturale și compuși sintetici. Caracteristicile straturilor subțiri obținute au fost investigate în funcție de aplicația urmărită, iar rezultatele au contribuit la progrese științifice semnificative în domeniul utilizării și controlului tehnologiei laser [127–159].

Studiile privind interacțiunea radiației luminoase din diferite domenii spectrale cu compuși chimici au permis dezvoltarea unor tehnici spectroscopice utilizate atât pentru analiza materialelor, cât și pentru investigații avansate de mediu. Aceste metode contribuie la monitorizarea și la o mai bună înțelegere a influenței diferiților compuși asupra calității mediului [160–170].

În același timp, tehnologiile bazate pe sisteme laser, considerate metode „curate” și sustenabile, prezintă un potențial important pentru dezvoltarea unor tehnologii de producere a nano- și microcomponentelor destinate electronicii și microelectronicii, precum și pentru fabricarea de straturi subțiri, nanoinsule și nanofire cu diverse aplicații, în special în domeniul medical [170–186].

Elementul de noutate al studiului constă în abordarea integrată a următoarelor direcții: (1) fabricarea de straturi subțiri metalice prin depunere cu laser pulsant și investigarea chimiei interfaciale mediate de bicarbonat și colorant; (2) studiul comportamentului catalitic și al proceselor de atac chimic ale sistemelor pe bază de cupru și argint; și (3) investigarea dinamicii chimice asociate mediului înconjurător, în special în ceea ce privește agenții de fixare a prafului și strategiile de diminuare a poluării.

Prin această abordare multidisciplinară, lucrarea urmărește să contribuie atât la dezvoltarea cercetării în domeniul straturilor subțiri, cât și la o mai bună înțelegere a interacțiunilor chimice relevante pentru mediul înconjurător.

Lucrarea de față este structurată în trei capitole complementare, care integrează concepte din domeniul fizicii straturilor subțiri, al interacțiunii laser–materie și al științei mediului. Cel de-al patrulea capitol reunește principalele rezultate și idei prezentate în capitolele anterioare și este dedicat concluziilor generale ale lucrării.

Primul capitol, intitulat **„Interacțiunea laser de mare putere cu materia și investigarea spectroscopică a straturilor subțiri obținute prin ablație laser”**, prezintă fundamentele teoretice și experimentale necesare pentru înțelegerea proceselor de formare și caracterizare a straturilor subțiri obținute prin tehnici bazate pe laser. Capitolul este structurat în trei subcapitole interconectate, care descriu atât mecanismele fizice implicate în interacțiunea laser-material, cât și metodele analitice utilizate pentru investigarea straturilor subțiri.

Primul subcapitol, **„Studiul interacțiunii impulsului laser de mare putere cu materialele”**, se concentrează asupra proceselor fundamentale care au loc atunci când radiația laser de intensitate ridicată interacționează cu materiale solide. Sunt analizate fenomene precum absorbția energiei, formarea plasmei, topirea, evaporarea și ablația, procese esențiale pentru depunerea straturilor subțiri și modificarea suprafețelor. Sunt analizate, în mod particular, efectele parametrilor laser, precum durata impulsului, lungimea de undă și densitatea de energie, asupra morfologiei și proprietăților structurale ale straturilor depuse.

Al doilea subcapitol, **„Tehnici spectroscopice pentru caracterizarea straturilor subțiri obținute prin ablație laser. Instrumente și metode de investigare”**, prezintă metodele spectroscopice utilizate pentru analiza compoziției și comportamentului optic al straturilor subțiri obținute prin tehnici laser. Este evidențiat rolul caracterizării precise a straturilor subțiri, întrucât dezvoltarea cu succes a unor materiale destinate aplicațiilor tehnologice avansate depinde nu numai de procesul de depunere, ci și de posibilitatea de a evalua cu precizie proprietățile structurale, morfologice, optice și dimensionale ale straturilor rezultate. Sunt prezentate principiile de funcționare ale principalelor tehnici de caracterizare. Informațiile structurale obținute prin difracția de raze X (XRD) și microscopia electronică de baleiaj (SEM), corelate cu caracterizarea optică realizată prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopia de reflectanță totală atenuată (ATR) și microscopia optică (OM), precum și cu analiza grosimii și a profilului suprafeței prin profilometrie, permit realizarea unei caracterizări complete și fiabile a proprietăților straturilor subțiri. De asemenea, subcapitolul evidențiază rolul analizelor spectroscopice în înțelegerea transformărilor chimice, a compoziției elementale și a modificărilor structurale care apar în interiorul și la suprafața straturilor. Aceste metode furnizează informații privind rugozitatea suprafeței, microstructura, grosimea, cristalinitatea și distribuția elementelor.

Al treilea subcapitol, **„Tehnici utilizate pentru caracterizarea straturilor subțiri”**, prezintă tehnicile și modelele utilizate pentru caracterizarea morfologică și structurală a straturilor subțiri investigate în cadrul acestei teze. Acest subcapitol constituie fundamentul științific pentru studiile experimentale prezentate ulterior și scoate în evidență importanța combinării procesării laser cu metode avansate de caracterizare în vederea dezvoltării unor materiale funcționale sub formă de straturi subțiri. Totodată, este realizată o analiză amplă a literaturii științifice referitoare la tehnicile de ablație laser pulsant și de depunere cu laser pulsant utilizate pentru fabricarea straturilor subțiri, împreună cu fundamentarea teoretică a metodelor analitice și de caracterizare aplicate pe parcursul studiului.

Al doilea capitol, intitulat **„Investigarea interacțiunii dintre straturile subțiri metalice de argint și cupru și soluțiile apoase de bicarbonat de sodiu-Reactive Blue**

21”, prezintă un studiu experimental al interacțiunii dintre straturile subțiri metalice și un mediu apos reactiv care conține bicarbonat de sodiu și colorantul Reactive Blue 21 (RB21). Capitolul este structurat în trei subcapitole principale: 1. „Materiale și metodă de lucru”; 2. „Studiul interacțiunii straturilor subțiri de argint, depuse fără încălzirea substratului, cu soluția apoasă de bicarbonat de sodiu și Reactive Blue 21”; 3. „Studiul interacțiunii straturilor subțiri de cupru cu soluția apoasă de bicarbonat de sodiu și Reactive Blue 21”. Aceste subcapitole analizează separat comportamentul straturilor subțiri de argint și cupru în condiții chimice identice. Studiul urmărește înțelegerea transformărilor chimice, catalitice și morfologice care au loc la interfața solid-lichid.

Primul subcapitol prezintă materialele utilizate în cadrul studiului și procedurile experimentale de depunere a straturilor subțiri. Probele obținute au fost expuse aceleiași soluții apoase reactive.

Al doilea subcapitol analizează straturile subțiri de argint depuse fără încălzirea substratului și interacțiunea acestora cu soluția de bicarbonat de sodiu și colorant RB21. Straturile subțiri de argint prezintă o activitate catalitică ridicată și capacitatea de a favoriza reacțiile la suprafață, proprietăți asociate morfologiei lor nanostructurate. Această secțiune reprezintă una dintre componentele centrale ale lucrării și prezintă rezultatele și discuțiile privind interacțiunea straturilor subțiri de argint cu soluția apoasă care conține bicarbonat de sodiu și colorant Reactive Blue 21. Investigația se concentrează asupra modificărilor structurale, morfologice și chimice care au loc la suprafața straturilor subțiri de argint în timpul expunerii la mediul reactiv.

Pentru caracterizarea complexă a sistemului au fost utilizate mai multe tehnici analitice, respectiv difracția de raze X (XRD), microscopia de forță atomică (AFM), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), microscopia optică (OM), profilometria, spectrometria de masă și spectroscopia UV-Vis. Aceste metode au permis evaluarea detaliată a structurii cristalografice, a morfologiei suprafeței, a legăturilor chimice și a produșilor de reacție formați în timpul procesului de interacțiune. Rezultatele oferă informații importante privind comportamentul și reactivitatea straturilor subțiri de argint într-un mediu alcalin care conține colorant. În această parte a studiului, analiza urmărește modul în care suprafețele de argint influențează degradarea moleculelor de colorant organic în mediu apos. Absența încălzirii substratului în timpul depunerii conduce la formarea unor caracteristici specifice ale suprafeței, precum creșterea rugozității și apariția unor structuri de tip nanoparticule. Se estimează că aceste caracteristici morfologice pot favoriza eficiența catalitică a materialului. Colorantul RB21 este utilizat ca poluant organic model pentru evaluarea capacității suprafeței de argint de a favoriza degradarea acestuia. Bicarbonatul de sodiu asigură un mediu slab alcalin, care poate participa la reacțiile de suprafață și poate influența mecanismele de reacție.

Al treilea subcapitol este dedicat straturilor subțiri de cupru și prezintă rezultatele și discuțiile privind interacțiunea acestora cu soluția apoasă de bicarbonat de sodiu și colorant Reactive Blue 21. Investigația urmărește modificările structurale, morfologice și chimice care apar la suprafața straturilor subțiri de cupru în timpul expunerii la mediul reactiv. Pentru caracterizarea sistemului a fost utilizat un ansamblu de tehnici analitice, incluzând difracția de raze X (XRD), microscopia de forță atomică (AFM), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), microscopia optică (OM), microscopia electronică de baleiaj (SEM) și profilometria. Aceste metode au furnizat

informații detaliate privind structura cristalografică, topografia suprafeței, natura legăturilor chimice și evoluția rugozității suprafeței, ca urmare a interacțiunii chimice. Rezultatele oferă informații relevante asupra reactivității, comportamentului în procesul de degradare și transformărilor morfologice ale straturilor subțiri de cupru într-un mediu alcalin care conține colorant.

Straturile subțiri de cupru sunt utilizate pe scară largă în electronică și în știința materialelor datorită conductivității electrice ridicate și disponibilității acestui material. Cu toate acestea, cuprul este mai reactiv din punct de vedere chimic decât argintul și poate suferi procese de dizolvare și oxidare în condiții favorabile.

Studiul investighează modul în care suprafețele de cupru interacționează cu bicarbonatul de sodiu și felul în care această interacțiune influențează degradarea colorantului RB21. Sunt investigate, în mod particular, posibilele procese de atac chimic al suprafeței, în cadrul cărora are loc îndepărtarea controlată a materialului de pe suprafața stratului de cupru. Rezultatele permit, de asemenea, realizarea unei comparații între comportamentul cuprului și cel al argintului în condiții experimentale identice.

Al treilea capitol, intitulat **„Contaminarea cu aerosoli urbani și impactul acestora asupra conservării suprafețelor arhitecturale istorice”**, extinde studiul către o perspectivă de mediu și aplicativă, abordând impactul aerosolilor urbani de origine antropică asupra materialelor de patrimoniu istoric.

În particular, capitolul investighează migrarea și depunerea poluanților sub formă de particule și a compușilor utilizați pentru fixarea prafului pe suprafețele arhitecturale, evidențiind efectele activităților de curățare a străzilor, ale agenților de coagulare și ale particulelor în suspensie asupra degradării și conservării pe termen lung a clădirilor istorice. Studiul își are originea în observarea unor fenomene asociate poluării și a unor efecte neobișnuite de spumare generate de activitățile antropice, în special de operațiunile de curățare a străzilor. Fenomenul a devenit evident în momentul în care a fost observată apă spumată curgând pe străzile municipiului Iași după desfășurarea activităților de spălare realizate cu ajutorul unor vehicule specializate. Acest fenomen neașteptat a ridicat întrebări cu privire la impactul asupra mediului al agenților de fixare a prafului utilizați în cadrul activităților de întreținere urbană.

Concluziile studiului se bazează pe analize experimentale efectuate asupra unor probe colectate de pe străzile municipiului Iași la data de 10 martie 2021. Probele au fost prelevate la scurt timp după observarea fenomenului de spumare, pentru a asigura o reprezentare cât mai fidelă a fenomenului investigat. Pentru investigarea compoziției chimice și structurale a materialelor colectate au fost utilizate metode spectroscopice și microscopice. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) a fost utilizată pentru identificarea grupărilor funcționale organice și anorganice prezente în probe. Microscopia electronică de baleiaj combinată cu analiza dispersivă în energie a razelor X (SEM-EDX) a furnizat informații detaliate privind morfologia suprafeței și compoziția elementală. Utilizarea complementară a acestor tehnici a permis o înțelegere mai amplă a mecanismelor de poluare implicate. Capitolul prezintă, de asemenea, materialele utilizate, procedurile experimentale și tehnicile de caracterizare aplicate în cadrul studiului.

Ultimul capitol este dedicat concluziilor generale ale lucrării și sintetizează principalele rezultate prezentate în capitolele anterioare, având titlul **„Concluzii”**.

Referințe

- [1] Augusta Syty 1973 Anal. Chem. 45(9) 1744-1747
- [2] Burduhos-Nergis D -P, Vizureanu P, Sandu A V and Bejinariu C 2020 Applied Sciences 10(8) 2753 doi:10.3390/app10082753
- [3] Zohora N, Kandjani A E, Orth A, Brown H M, Hutchinson M R and Gibson B C 2017 Sci Rep 7 16905
- [4] Vizureanu P, Perju MC, Galusca DG, Nejneru C and Agop M 2010 Metalurgia international 15(12) 59-64
- [5] Sharma S and Uttam K N 2017 Vibrational Spectroscopy 92 135-150
- [6] Cocean I, Cocean A, Postolachi C, Pohoata V, Cimpoesu N, Bulai G, Iacomi F and Gurlui S 2019 Applied Surface Science 488 418-426
- [7] Tsuboi Y, Kimoto N, Kabeshita M and Itaya A 2001 J. Photochem. Photobiol. A Chem. 145 209-214
- [8] Ionescu D, Mățășaru D, Radu V 2013 UPB Scientific Bulletin Series A- Applied Mathematics and Physics 75(4) 265-274
- [9] Irimiciuc S A, Agop M, Nica P, Gurlui S, Mihaileanu D, Toma S and Focsa C 2014 Japanese Journal Of Applied Physics 53(11) 173-179
- [10] Sharma S and Uttam K N 2017 Vibrational Spectroscopy 92 135-150
- [11] Syty A 1973 Anal. Chem. 45(9) 1744-1747
- [12] Zohora N, Kandjani A E, Orth A, Brown H M, Hutchinson M R and Gibson B C 2017 Scientific
- [13] Cocean I, Cocean A, Postolachi C, Pohoata V, Cimpoesu N, Bulai G, Iacomi F and Gurlui S
- [14] 2019 Applied Surface Science 488 418-426
- [15] Tsuboi Y, Kimoto N, Kabeshita M and Itaya A 2001 J. Photochem. Photobiol. A Chem. 145
- [16] 209-214
- [17] Achitei DC, Vizureanu P, Minciuna MG, Sandu AV, Buzaianu A and Dana DI 2015 Materiale
- [18] Plastice 52(2) 165-167
- [19] Tarnita D, Berceanu C and Tarnita C 2010 Materiale plastice 47(3) 328-334
- [20] Irimiciuc S A, Agop M, Nica P, Gurlui S, Mihaileanu D, Toma S and Focsa C 2014 Japanese
- [21] Journal Of Applied Physics 53(11) 173-179
- [22] Anabitarte, F.; Cobo, A.; Lopez-Higuera, J.M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. Int. Sch. Res. Notices 2012, 2012, 285240. <https://doi.org/10.5402/2012/285240>
- [23] Tango, W.J.; Link, J.K.; Zare, R.N. Spectroscopy of K2 Using Laser-Induced Fluorescence. J. Chem. Phys. 1968, 49, 4264-4268. <https://doi.org/10.1063/1.1669869>
- [24] Aguilera, J.A.; Aragón, C.; Peñalba, F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. Appl. Surf. Sci. 1998, 127-129, 309-314. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00648-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00648-X)

- [25] Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S.; Iacomi, F. Study of the pulsed laser deposition phenomena by means of Comsol Multiphysics. Univ. Politeh. Buchar. Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys. 2017, 79, 263–274.
- [26] Thirumal, S.; Duraikannu, G. Fourier-transform Infrared Analysis and In Vitro Antibacterial Activity of *Ormocarpum cochinchinense* (Elumbotti). Int. J. Pharm. Biol. Arch. 2019, 10, 78–82. <https://doi.org/10.22377/IJPBA.V10I02.1779>.
- [27] Blanchard, M.; Meheut, M.; Delon, L.; Poirier, M.; Pierre Micoud, Christophe Le Roux, François Martin Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. Phys. Chem. Miner. 2018, 45, 843–854. <https://doi.org/10.1007/s00269-018-0966-x>.
- [28] Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data, 4th ed.; Revised and Enlarged Edition; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2009; ISBN 978-3-540-93810-1. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>.
- [29] Hussien, S.S.; Biosynthesis, Extraction and Characterization of Extracellular Polymeric Substances (EPSs) from *Aspergillus clavatus*. Adv. Environ. Stud. 2019, 3, 216–228. <https://doi.org/10.36959/742/219>.
- [30] De Pascale, M.; De Angelis, M.G.; Boi, C. Mixed Matrix Membranes Adsorbers (MMAs) for the Removal of Uremic Toxins from Dialysate. Membranes 2022, 12, 203. <https://doi.org/10.3390/membranes12020203>.
- [31] 31. Cocean, A.; Pelin, V.; Cazacu, M.M.; Cocean, I.; Sandu, I.; Gurlui, S.; Iacomi, F. Thermal effects induced by laser ablation in nonhomogeneous limestone covered by an impurity layer. Appl. Surf. Sci. 2017, 424, 324–329. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.172>.
- [32] Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S.; Iacomi, F. Study of the pulsed laser deposition phenomena by means of Comsol Multiphysics. Univ. Politeh. Buchar. Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys. 2017, 79, 263–274.
- [33] Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S. Influence of the Impurities to the Composite Materials in Laser Ablation Phenomena. Univ. Politeh. Buchar. Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys. 2021, 83, 225–238.
- [34] Kawamoto, H. Lignin pyrolysis reactions. J. Wood Sci. 2017, 63, 117–132. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1606-z>.
- [35] Buschmann, C.; Langsdorf, G.; Lichtenthaler, H.K. Imaging of the blue, green, and red fluorescence emission of plants: An overview. Photosynthetica 2000, 38, 483–491. <https://doi.org/10.1023/A:1012440903014>.
- [36] Ndolo, V.U.; Beta, T.; Fulcher, R.G. Ferulic acid fluorescence intensity profiles and concentration measured by HPLC in pigmented and non-pigmented cereals. Food Res. Int. 2013, 52, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.02.031>.
- [37] Garcia-Sanchez, F.; Carnero, C.; Heredia, A. Fluorometric determination of p-coumaric acid in beer. J. Agric. Food Chem. 1988, 36, 80–82. <https://doi.org/10.1021/jf00079a020>. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3892 18 of 18
- [38] Putschögl, M.; Zirak, P.; Penzkofer, A. Absorption and emission behaviour of trans-p-coumaric acid in aqueous solutions and some organic solvents, Chem. Phys. 2008, 343 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.10.031>.

- [39] Cook, M.M.; Lander, J.A. Use of Sodium Borohydride to Control Heavy Metal Discharge in the Photographic Industry. *J. Appl. Photogr. Eng.* 1979, 5, 144–147.
- [40] Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed.; Interscience: New York, NY, USA, 1980.
- [41] Alonso, J.; Diamant, R.; Castillo, P.; Acosta-García, M.; Batina, N.; Haro-Poniatowski, E. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 4933–4937. [CrossRef]
- [42] Gurlui, S.; Pompilian, G.O.; Nemec, P.; Nazabal, V.; Ziskind, M.; Focsa, C. Plasma Diagnostics in Pulsed Laser Deposition of GaLaS Chalcogenides. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 278, 352–356.
- [43] Bechtel, J.H. Heating of solid targets with laser pulses. *J. Appl. Phys.* 1975, 46, 1585–1593. [CrossRef]
- [44] Kuznetsov, I.A.; Garaeva, M.Y.; Mamichev, D.A.; Grishchenko, Y.V.; Zhanaveskin, M.L. Formation of ultrasmooth thin silver films by pulsed laser deposition. *Crystallogr. Rep.* 2013, 58, 739–742. [CrossRef]
- [45] König, J.; Nolte, S.; Tünnermann, A. Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses. *Opt. Express* 2005, 13, 10598. [CrossRef]
- [46] Stafe, M.; Negutu, C.; Puscas, N.N.; Popescu, I.M. Pulsed laser ablation of solids. *Rom. Rep. Phys.* 2010, 62, 758–770.
- [47] Mercadier, L.; Hermann, J.; Grisolia, C.; Semerok, A. Analysis of deposited layers on plasma facing components by laser-induced breakdown spectroscopy: Towards ITER tritium inventory diagnostics. *J. Nucl. Mater.* 2011, 415, S1187–S1190. [CrossRef]
- [48] Stafe, M.; Vladoiu, I.; Negutu, C.; Popescu, I.M. Experimental investigation of the nanosecond laser ablation rate of aluminum.
- [49] *Rom. Rep. Phys.* 2008, 60, 789–796.
- [50] Gurlui, S.; Sanduloviciu, M.; Strat, M.; Strat, G.; Mihesan, C.; Ziskind, M.; Focsa, C. Dynamic space charge structures in high fluence laser ablation plumes. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2006, 8, 148–151.
- [51] Gurlui, S.; Agop, M.; Nica, P.; Ziskind, M.; Focsa, C. Experimental and Theoretical Investigations of a Laser Produced Aluminum. *Plasma Phys. Rev. E* 2008, 78, 026405. [CrossRef]
- [52] Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S.; Iacomì, F. Study of the pulsed laser deposition phenomena by means of Comsol Multiphysics. *Univ. Politeh. Buchar. Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys.* 2017, 79, 263–274.
- [53] Ernő Pretsch, Philippe Bühlmann, Martin Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*, Fourth, Revised and Enlarged Edition, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2009, <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1> ISBN 978 – 3 – 540 – 93810 – 1.
- [54] Prachi Kakkar, Balaraman Madhan, Ganesh Shanmugam, *Extraction and characterization of keratin from bovine hoof: a potential material for biomedical applications*, SpringerPlus (2014), <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-596> October.
- [55] Yoxkin Estévez-Martínez, Carlos Velasco-Santos, Guadalupe Delgado Ana-Laura Martínez-Hernández, Erick Cuevas-Yáñez, Daniel Alaníz-Lumbreras, Sergio

Duron-Torres, VíctorM. Castaño, Grafting of multiwalled carbon nanotubes with chicken feather keratin, *J. Nanomater.* (2013), <https://doi.org/10.1155/2013/702157> March.

[56] Warnes S L, Little Z R and Keevil C W 2015 *mBio* 6(6) e01697-15

[57] van Doremalen N, et al. 2020 *The New England Journal of Medicine* 2004973

[58] Cocean A, Cocean I, Gurlui S, Iacomi F 2017 *U.P.B. Sci. Bull., Series A* 79(2)

[59] R.; Castillo, P.; Acosta-García, M.C.; Batina, N.; Haro-Poniatowski, E. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 4933-4937. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.040>

[60] Stafe, M.; Vladoiu, I.; Negutu, C.; Popescu, I.M. Experimental investigation of the nanosecond laser ablation rate of aluminum. *Rom. Rep. Phys.* 2008, 60, 789-796.

[61] Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S.; Iacomi, F. Study of the pulsed laser deposition phenomena by means of Comsol Multiphysics. *U.P.B. Sci. Bull. A* 2017, 79, 263-274.

[62] Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S. Influence of the impurities to the composite materials in laser ablation phenomena, *U.P.B. Sci. Bull. A* 2021, 83, 225-238.

[63] Yang, Y.; Long, C.-L.; Yang, Z.-G.; Li, H.-P.; Wang, Q. Characterization and Determination of Silver Nanoparticle Using Single Particle-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Chinese J. Anal. Chem.* 2014, 42, 1553-1560. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(14\)60777-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(14)60777-5)

[64] Becker, J.S.; Becker, J.S. Imaging of metals, metalloids, and non-metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in biological tissues. *Methods Mol Biol.* 2010, 656, 51-82. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-746-4_3

[65] Wu, B.; Zoriy, M.; Chen, Y.; Becker, J.S. Imaging of nutrient elements in the leaves of *Elsholtzia splendens* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Talanta* 2009, 78, 132-137. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.061>

[66] Pisonero, J.; Günther, D. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: fundamentals and capabilities for depth profiling analysis. *Mass Spectrom. Rev.* 2008, 27, 609-623. <https://doi.org/10.1002/mas.20180>

[67] Seaman, C. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Imaging of Plant Metabolites. *Methods Mol. Biol.* 2017, 1618, 125-135. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7051-3_11

[68] Gurlui, S.; Agop, M.; Nica, P.; Ziskind, M.; Focsa, C. Experimental and theoretical investigations of a laser produced aluminum plasma, *Phys. Rev. E* 2008, 78, 026405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.026405>

[69] Preprints.org (www.preprints.org) | NOT PEER-REVIEWED | Posted: 28 March 2024 doi:10.20944/preprints202403.1717.v1

[70] Andrei, F.; Vlad, A.; Birjega, R.; Tozar, T.; Secuc, M.; Urzica, I.; Dinescu, M.; Zavoianu, R. Hybrid layered double hydroxides curcumin thin films deposited via

Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-MAPLE with photoluminescence properties. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 478, 754–761. [CrossRef]

[71] Abramov, E.; Garti, N. Incorporation of curcumin in liquid nanodomains embedded into polymeric films for dermal application. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2021, 198, 111468. [CrossRef]

[72] Carvalho, D.D.M.; Takeuchi, K.P.; Geraldine, R.M.; De Moura, C.J.; Torres, M.C.L. Production, solubility and antioxidant activity of curcumin nanosuspension. *Food Sci. Technol.* 2015, 35, 115–119. [CrossRef]

[73] Suresh, K.; Nangia, A. Curcumin: Pharmaceutical solids as a platform to improve solubility and bioavailability. *CrystEngComm* 2018, 20, 3277–3296. [CrossRef]

[74] Milton Harris, Effect of Alkalies on Wool, Research Paper RP810, Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. Volume 15, (1935) July 1935, February 25.

[75] David R. Goddard, Leonor Michaelis, A study of keratin, *J. Biol. Chem.* 106 (1934) 605–614 16 May.

[76] [Richard J. Block, Diana Bolling, Florence C. Brand, Arnold Schein, The composition of keratins the amino acid composition of hair, wool, horn, and other eukeratins, *J. Biol. Chem.* 128 (1934) 181 23 January.

[77] Francesca Selmin, Francesco Cilurzo, Annalisa Aluigi, Silvia Franze, Paola Minghetti, Regenerated keratin membrane to match the in vitro drug diffusion through human epidermis, *Results Pharm. Sci.* 2 (2012) 72–78 1 October 2012 <https://doi.org/10.1016/j.rinphs.2012.10.001>.

[78] [Bibi Safia Haq, Hidayat Ullah Khan, Abdul Shakoar, Shahnaz Attaullah, Ishrat Rahim, Projection etching of keratin thin films for fabrication of skin structure using ARF excimer laser, *J. Eng. Appl. Sci.* 35 1 January–July 2016, (ISSN 1023-862X).

[79] Yasuyuki Tsuboi, Naohisa Kimoto, Masashi Kabeshita, Akira Itaya, Pulsed laser deposition of collagen and keratin, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 145 (2001) 209–214 (2 May 2001).

[80] Kaili Song, Helan Xu, Kongliang Xie, Yiqi Yang, Keratin-based biocomposites reinforced and cross-linked with dual-functional cellulose nanocrystals, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (7) (2017) 5669–5678, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00085>.

[81] Hermann H. Bragulla, Dominique G. Homberger, Structure and Functions of Keratin Proteins in Simple, Stratified, Keratinized and Cornified Epithelia, Copyright Journal compilation © 2009 Anatomical Society of Great Britain and Ireland (2009), <https://doi.org/10.1111/j.1469-7580.2009.01066.x> January 30.

[82] Xiujuan J. Dai, Jeffrey S. Church, Mickey G. Huson, Pulsed plasma polymerization of hexamethyldisiloxane onto wool: control of moisture vapor transmission rate and surface adhesion, *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 139–147, 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI:<https://doi.org/10.1002/ppap.200800090>.

[83] M. Mahbul Hassan, J. Robert McLaughlin, Formation of poly(methyl methacrylate) thin films onto wool fiber surfaces by vapor deposition polymerization, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (5) (2013) 1548–1555 February 13, 2013 <https://doi.org/10.1021/am302601u>.

- [84] Ailan Wan, Xiujuan J. Dai, Kevin Magniez, Johan du Plessis, Weidong Yu and Xungai Wang, Reducing the pilling propensity of wool knits with a three-step plasma treatment, *Text. Res. J.* 83(19) 2051–2059, doi:<https://doi.org/10.1177/0040517513478459>.
- [85] Frost R L, Jagannadha R B and Keeffe E C 2010 *Journal of Molecular Structure* 977(1-3) 90-99
- [86] Etalo A S 1988 *CAN. I. CHEM.* 66
- [87] Chertihin GV andrews L and Bauschlicher CW Jr. 1997 *J. Phys. Chem. A* 101(22) 4026
- [88] Miller FA and Wilkins C H 1952 *Anal. Chem.* 24 (8) 1253–1294
- [89] Pretch E, Bülmann P and Badertscher M 2009 *Structure Determination Of Organic Compounds. Tables Of Spectral Data, Fourth, Revised and Enlarged Edition* (Berlin:Springer – Verlag)
- [90] Frost RL, Reddy B J and Keeffe E C 2010 *Journal of Molecular Structure* 977(1-3) 90-99
- [91] Girotto S, Cendron L, Bisaglia M, Tessari I, Mammi S, Zanotti G and Bubacco L 2014 *J. Biol.Chem.* 289 10887-10899
- [92] Hazra M, Dolai T, Pandey A, Dey S K and Patra A 2017 *Journal of Saudi Chemical Society* 21(1) S240-S247
- [93] Taylor, G.I. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. I. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1950, 201, 192-196. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0052>
- [94] Chavaraddi, K.B.; Chandaragi, P.I.; Gouder, P.M.; Marali, G.B. Effect of Electromagnetic field on Rayleigh-Taylor instability in a power-law fluid in presence of boundary roughness. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021, 1849, 012019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1849/1/012019>
- [95] Abarzhi, S.I.; Herrmann, M. New type of the interface evolution in the Richtmyer-Meshkov instability. Available online: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20040027954/downloads/20040027954.pdf> (accessed on 19 March 2024).
- [96] Pretch, E.; Bülmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*, 4th ed.; Springer: Berlin, Germany, 2009.
- [97] Miller, F.A.; Wilkins, C.H. *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis.* *Anal. Chem.* 1952, 24, 1253–1294. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>
- [98] Cocean, I.; Gurlui, S. Dual-Pulsed Laser Ablation of Oyster Shell Producing Novel Thin Layers Deposited to *Saccharomyces cerevisiae*. *Polymers* 2023, 15, 3953. <https://doi.org/10.3390/polym15193953>
- [99] Said, R.B.; Kolle, J.M.; Essalah, K.; Tangour, B.; Sayari, A. A Unified Approach to CO₂- Amine Reaction Mechanisms. *ACS Omega* 2020, 5, 26125-26133. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03727>
- [100] El Sayed, S.; De La Torre, C.; Santos-Figueroa, L.E.; Pérez-Payá, E.; Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F.; Costero, A.M.; Parra, M.; Gil, S. A new fluorescent “turn-on” chemodosimeter for the detection of hydrogen sulfide in water and living cells. *RSC Adv.* 2013, 3, 25690. [CrossRef]

- [101] Boom, A.F.J.V.D.; Pujari, S.P.; Bannani, F.; Driss, H.; Zuilhof, H. Fast room-temperature functionalization of silicon nanoparticles using alkyl silanols. *Faraday Discuss.* 2020, 222, 82–94. [CrossRef] [PubMed]
- [102] Tsuboi, Y.; Kimoto, N.; Kabeshita, M.; Itaya, A. Pulsed laser deposition of collagen and keratin. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2001, 145, 209–214. [CrossRef]
- [103] Donaldson, L.; Radotic, K.; Kalauzi, A.; Djikanovic, D.; Jeremic, M. Quantification of compression wood severity in tracheids of *Pinus radiata* D. Don using confocal fluorescence imaging and spectral deconvolution. *J. Struct. Biol.* 2010, 169, 106–115. [CrossRef]
- [104] Radoti'c, K.; Kalauzi, A.; Djikanovi'c, D.; Jeremi'c, M.; Leblanc, R.M.; Cerovic, Z.G. Component analysis of the fluorescence spectra of a lignin model compound. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2006, 83, 1–10. [CrossRef]
- [105] José Lima Ribeiro, S.J.; Édison Pecoraro, E.; Trovatti, E. Bacterial cellulose skin masks-Properties and sensory tests, Review. *J. Cosmet. Dermatol.* 2018, 17, 840–847. <https://doi.org/10.1111/jocd.12441>.
- [106] Tang, J.; He, H.; Wan, R.; Yang, Q.; Luo, H.; Li, L.; Xiong, L. Cellulose Nanocrystals for Skin Barrier Protection by Preparing a Versatile Foundation Liquid. *ACS Omega* 2021, 6, 2906–2915. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05257>.
- [107] Pilar Vinardell, M.; Montserrat Mitjans, M. Lignins and Their Derivatives with Beneficial Effects on Human Health. *Int. J. Mol.Sci.* 2017, 18, 1219. <https://doi.org/10.3390/ijms18061219>.
- [108] Shena, Y.; Song, X.; Lic, L.; Sun, J.; Jaiswal, Y.; Huang, J.; Liu, C.; Yang, W.; Williams, L.; Zhang, H.; et al. Protective effects of p-coumaric acid against oxidant and hyperlipidemia-an in vitro and in vivo evaluation. *Biomed. Pharmacother.* 2019, 111, 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.074>.
- [109] Chool Boo, Y. p-Coumaric Acid as An Active Ingredient in Cosmetics: A Review Focusing on its Antimelanogenic Effects. *Antioxidants* 2019, 8, 275. <https://doi.org/10.3390/antiox8080275>.
- [110] Aldaba-Muruato, L.R.; Ventura-Juárez, J.; Perez-Hernandez, A.M.; Hernández-Morales, A.; Muñoz-Ortega, M.H.; Martínez-Hernández, S.L.; Alvarado-Sánchez, B.; Macías-Pérez, J.R. Therapeutic perspectives of p-coumaric acid: Anti-necrotic, anti-cholestatic and anti-amoebic activities. *World Acad. Sci. J.* 2021, 3, 47. <https://doi.org/10.3892/wasj.2021.118>.
- [111] Zeng, J.; Tao, J.; Li, W.; Grant, J.; Wang, P.; Zhu, Y.; Xia, Y. A Mechanistic Study on the Formation of Silver Nanoplates in the Presence of Silver Seeds and Citric Acid or Citrate Ions. *Chem.-Asian J.* 2010, 6, 376–379. [CrossRef]
- [112] Bera, R.K.; Raj, C.R. A facile photochemical route for the synthesis of triangular Ag nanoplates and colorimetric sensing of H₂O₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2013, 270, 1–6. [CrossRef]
- [113] Butch, C.; Cope, E.D.; Pollet, P.; Gelbaum, L.; Krishnamurthy, R.; Liotta, C.L. Production of Tartrates by Cyanide-Mediated Dimerization of Glyoxylate: A Potential Abiotic Pathway to the Citric Acid Cycle. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 13440–13445. [CrossRef]

- [114] 4. Homan, K.A.; Souza, M.; Truby, R.; Luke, G.P.; Green, C.; Vreeland, E.; Emelianov, S. Silver Nanoplate Contrast Agents for In Vivo Molecular Photoacoustic Imaging. *ACS Nano* 2012, 6, 641–650. [CrossRef]
- [115] Zhang, L.V.; Brunet, P.; Eggers, J.; Deegan, R.D. Wavelength selection in the crown splash. *Phys. Fluids* 2010, 22, 122105. [CrossRef]
- [116] Jyoti, K.; Baunthiyal, M.; Singh, A. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2016, 9, 217–227. [CrossRef]
- [117] Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th ed.; Revised and Enlarged Edition;
- [118] Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2009. [CrossRef]
- [119] Miller, F.A.; Wilkins, C.H. *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*. *Anal. Chem.* 1952, 24, 1253–1294. [CrossRef]
- [120] Durdureanu-Angheluta, A.; Mihasan, C.; Doroftei, F.; Dascalu, A.; Ursu, L.; Velegrakis, M.; Pin-teala, M. Formation by laser ablation in liquid (lal) and characterization of citric acid-coated iron oxide nanoparticles. *Rev. Roum. Chim.* 2014, 59, 151–159.
- [121] Galazzi, R.; Santos, E.; Caurin, T.; Pessoa, G.; Mazali, I.; Arruda, M.A.Z. The importance of evaluating the real metal concentration in nanoparticles post-synthesis for their applications: A case-study using silver nanoparticles. *Talanta* 2016, 146, 795–800. [CrossRef]
- [122] Li, Y.; Ye, Y.; Fan, Y.; Zhou, J.; Jia, L.; Tang, B.; Wang, X. Silver Nanoprism-Loaded Eggshell Membrane: A Facile Platform for In Situ SERS Monitoring of Catalytic Reactions. *Crystals* 2017, 7, 45. [CrossRef]
- [123] Choi, B.-H.; Lee, H.-H.; Jin, S.; Chun, S.; Kim, S.-H. Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films. *Nanotechnology* 2007, 18, 075706. [CrossRef]
- [124] Jia, H.; Xu, W.; An, J.; Li, D.; Zhao, B. A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation. *Spectrochim. Acta* 2006, 64, 956–960. [CrossRef]
- [125] Paramelle, D.; Sadovoy, A.; Gorelik, S.; Free, P.; Hobley, J.; Fernig, D. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst* 2014, 139, 4855–4861. [CrossRef]
- [126] Maillard, M.; Huang, P.; Brus, L. Nano-Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag⁺]. *Nano Lett.* 2003, 3, 1611–1615. [CrossRef]
- [127] Bagherzade, G.; Tavakoli, M.M.; Namaei, M.H. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (*Crocus sativus* L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017, 7, 227–233. [CrossRef]
- [128] Karthik, L.; Kumar, G.; Kirthi, A.V.; Rahuman, A.A.; Rao, K.V.B. *Streptomyces* sp. LK3 mediated synthesis of silver nanoparticles and its biomedical application. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2013, 37, 261–267. [CrossRef] [PubMed]

- [129] Dao, V.-D.; Choi, H.-S. Highly-Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells Created by Means of Dry Plasma Reduction. *Nanomaterials* 2016, 6, 70. [CrossRef]
- [130] Dao, V.-D.; Tran, C.Q.; Ko, S.-H.; Choi, H.-S. Dry plasma reduction to synthesize supported platinum nanoparticles for flexible dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 4436. [CrossRef]
- [131] Mohan, J.C.; Praveen, G.; Chennazhi, K.; Jayakumar, R.; Nair, S. Functionalised gold nanoparticles for selective induction of in vitro apoptosis among human cancer cell lines. *J. Exp. Nanosci.* 2013, 8, 32–45. [CrossRef]
- [132] Dao, V.-D.; Vu, N.H.; Yun, S. Recent advances and challenges for solar-driven water evaporation system toward applications. *Nano Energy* 2019, 68, 104324. [CrossRef]
- [133] Zduńska, K.; Dana, A.; Kolodziejczak, A.; Rotsztein, H. Antioxidant Properties of Ferulic Acid and Its Possible Application. *Ski. Pharmacol. Physiol.* 2018, 31, 332–336. <https://doi.org/10.1159/000491755>.
- [134] Li, Y.; Fu, Q.; Yu, S.; Min Yan, M.; Berglund, L. Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance. *Biomacromolecules* 2016, 17, 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00145>.
- [135] Alipoormazandarani, N.; Fokink, R.; Fateh, P. Deposition behavior of lignin on solid surfaces assessed by stagnation point adsorption reflectometry. *RSC Adv.* 2021, 11, 16980. <https://doi.org/10.1039/d1ra02248b>.
- [136] Chen, J.; Liu, C.; Wu, S.; Liang, J.; Lei, M. Enhancing the quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of kraft black liquor lignin. *RSC Adv.* 2016, 6, 107970. <https://doi.org/10.1039/c6ra18923g>.
- [137] Puiu, M.; Bala, C. Affinity Assays for Cannabinoids Detection: Are They Amenable to On-Site Screening? *Biosensors* 2022, 12, 608. <https://doi.org/10.3390/bios12080608>.
- [138] Herreros, F.O.C.; Cintra, M.L.; Adam, R.L.; De Moraes, A.M.; Metze, K. Remodeling of the human dermis after application of salicylate silanol. *Arch. Dermatol. Res.* 2007, 299, 41–45. [CrossRef]
- [139] Jyoti, K.; Baunthiyal, M.; Singh, A. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2015, 9, 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.10.002>
- [140] Bagherzade, G.; Tavakoli, M.M.; Namaei, M.H. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (*Crocus sativus* L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017, 7, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2016.12.014>
- [141] Karthik, L.; Kumar, G.; Vishnu Kirthi, A.; Rahuman, A.A.; Bhaskara Rao, K.V. Streptomyces sp. LK3 mediated synthesis of silver nanoparticles and its biomedical application. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2014, 37, 261–267. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0994-3>

- [142] Hajakbari, F.; Ensandoust, M. Study of Thermal Annealing Effect on the Properties of Silver Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering, *Acta Phys. Pol. A* 2016, 129, 680-682. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.680>
- [143] Imen K, Benoît M and Raja Ben A 2010 *Chemical Engineering Journal* 156 121–133
- [144] Amani-Ghadima A R, Aber S, Olad A and Ashassi-Sorkhabi H 2013 *Chemical Engineering and Processing* 64 68– 78
- [145] Alinsafi A, Khemis M, Pons M N, Leclerc J P, Yaacoubi A, Benhammou A and Nejmeddine A 2005 *Chemical Engineering and Processing* 44 461–470
- [146] Ma Q and Wang L 2015 *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 50 229–235
- [147] Sanz J F, Monllor P, Vicente R, Amat AM, Arques A and Bonet M 2013 *Textile Research Journal* 83(13) 1327–1334
- [148] Cleto M, Ribeiro M, Clara M, Starling V M, Maria M, Leão D and de Amorim C C 2017 *Environ Sci Pollut Res* 24:6165–6175
- [149] Shin C-H, Bae J-S and Rudolph V 2014 *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 710–716
- [150] Xu Q, Tao J, Sun C, Zhao J, Wang Z, Du L, Niu C, Li X, Huang W 2020 *Optics Communications*, 454 124424
- [151] Yang H, Ou K, Cao G, Shang X, Liu Y and Deng Y 2019 *Optics Communications* 443 104 –109
- [152] Fedaouchea A, Badaouia H A and Abri M 2018 *Optik* 157 1300-1305
- [153] Zhou R, Huang T, Chen L, Chen S, Lin S and Zhuo Y 2017 *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 12(2) 2017
- [154] Floegel-Delor U, Riedel T, Wippich D, Goebel B, Rothfeld R, Schirrmeister P, Werfel F N, Usoskin A and Rutt A 2011 *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 21(3) 2984-2987
- [155] R. Starczak, J. Was-Gubala, UV-vis microspectrophotometric study of wool and polyamide fibres dyed with analogous gryfalan dyes, *Dyes Pigments* 132 (2016) 58–63, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.041>.
- [156] S. Barbache, T. Lamhasni, A. El Bkkali, S.A. Lyazidi, M. Haddad, A. Ben-ncer, M. Hnach, Dyes and pigments optical analyses of wool dyeing materials in ancient Moroccan carpets “Zarbia (s)”: combination of UV-vis diffuse reflectance, 3D fluorescence and Raman spectroscopies, *Dye. Pigment. J.* 153 (2018) 256–265, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.033>.
- [157] X. Zhi, Y. Wang, P. Li, J. Yuan, J. Shen, Preparation of keratin/chlorhexidine complex nanoparticles for long-term and dual stimuli- responsive release, *RSC Adv.* 5 (2015) 82334–82341, <https://doi.org/10.1039/C5RA16253J>.
- [158] C. Neal Stewart Jr., Reginald J. Millwood, Matthew D. Halfhill, Mentewab Ayalew, Vinitha Cardoza, Mitra Kooshki, Gene A. Capelle, Kevin R. Kyle, David Piaseki, Gregory McCrum, John Di Benedetto, Laser-induced fluorescence imaging and spectroscopy of GFP transgenic plants, *J. Fluoresc.* 15 (5) (2005), <https://doi.org/10.1007/s10895-005-2977-5> September. (© 2005), July 26, 2005.

- [159] Shahid Nazir, Muhammad Sarwar Khan, Microscopic detection of chloroplast transgenic plastids using fluorescent probe, *Advancements in Life Sciences – International Quarterly Journal of Biological Sciences*, 2018 25/05/.
- [160] Dong Poh Chin, Ikuro Shiratori, Akihisa Shimizu, Ko Kato, Masahiro Mii, Iwao Waga, Generation of brilliant green fluorescent petunia plants by using a new and potent fluorescent protein transgene, *Sci. Rep.* 8 (2018) 16556 08 November 2018 <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34837-2>.
- [161] Lloyd Donaldson, Ksenija Radotic, Aleksandar Kalauzi, Daniela Djikanovic, Milorad Jeremic, Quantification of compression wood severity in tracheids of *Pinus radiata* D. Don using confocal fluorescence imaging and spectral deconvolution, *J. Struct. Biol.* 169 (2010) 106–115 4 September 2009 <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2009.09.006>.
- [162] Ksenija Radotic', Aleksandar Kalauzi, Daniela Djikanovic, Milorad Jeremic, Roger M. Leblanc, Zoran G. Cerovic, Component analysis of the fluorescence spectra of a lignin model compound, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 83 (2006) 1–10 4 December 2005 <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2005.12.001>.
- [163] S.S. Harilal, N.L. Lahaye, M.C. Phillips, High-resolution spectroscopy of laser ablation plumes using laser-induced fluorescence, *Opt. Express* (2017), <https://doi.org/10.1364/OE.25.002312> February.
- [164] Iain S. Burns and Clemens F. Kaminski, Diode laser induced fluorescence for gas phase diagnostics, *Z. Phys. Chem.* 225 (2011) 1343–1366, November 14, 2011, DOI <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0182>.
- [165] Feifei Wang, Li Cao, Anlian Pan, Ruibin Liu, Xiao Wang, Xing Zhu, Shiquan Wang, Bingsuo Zou, Synthesis of tower-like ZnO structures and visible photoluminescence origins of varied-shaped ZnO nanostructures, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7655–7660 (January 17, 2007).
- [166] Kassim A, Min H S, Haron M J and Nagalingam S 2011 *Int. J. of Pharm. & Life Sci. (IJPLS)* 2(11) 1190-1194
- [167] Aravinda C L, Mayanna S M and Muralidharan V S 2000 *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 112(5) 543–550
- [168] Zhang Y, Aslan K and Previte M J R 2007 *Appl. Phys. Lett.* 90 173116
- [169] Seiler W, Millon E, Perriere J, Benzerga R and Boulmer-Leborgne C 2009 *Journal of Crystal Growth* 311 3352–3358
- [170] Umesh Chandra Bind U C, Dutta R K, Sekhon G K, Yadav K L, Krishna J B M, Menon R and Nabhiraj P Y 2015 *Superlattices and Microstructures* Volume 84 24-35
- [171] Grindea M, Forst T and Hanganu A 1983 *Dyeing and Printing Technology of Textiles* (Bucharest: Technical Publishing)
- [172] Ojstršek A, Doliška A and Fakin D 2008 *Analytical Sciences* 24 1581-1587
- [173] Wang P, Ma Q, Hu D and Wang L 2015 *Reactive & Functional Polymers* 91–92 43–50
- [174] Srivastava P, Goyal S and Tayade R 2014 *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 92 41-51
- [175] Brijpuriya D, Jamdarker M, Agrawal P and Nandy T 2013 *International Journal of Scientific & Engineering Research* 4(11) 1893-1897

- [176] Kumar, A.; Singh, A.K.; Kaushik, M.S.; Mishra, S.K.; Raj, P.; Singh, P.K.; Pandey, K.D. Interaction of turmeric (*Curcuma longa* L.) with beneficial microbes: A review. *3 Biotech* 2017, 7, 357. [CrossRef]
- [177] Niranjana, A.; Prakash, D. Chemical constituents and biological activities of turmeric (*Curcuma longa* L.)—A review. *J. Food Sci. Technol.* 2008, 45, 109–116.
- [178] Subhaweesin, C.; Woraharn, W.; Taokaew, S.; Chiaoprakobkij, N.; Sereemasun, A.; Phisalaphong, M. Characteristics of Curcumin-Loaded Bacterial Cellulose Films and Anticancer Properties against Malignant Melanoma Skin Cancer Cells. *Appl. Sci.* 2018, 8, 1188. [CrossRef]
- [179] Abu-Rizq, H.A.; Mansour, M.H.; Safer, A.M.; Afzal, M. Cyto-protective and immunomodulating effect of *Curcuma longa* in Wistar rats subjected to carbon tetrachloride-induced oxidative stress. *Inflammopharmacology* 2008, 16, 87–95. [CrossRef] [PubMed]
- [180] Alok, A.; Singh, I.D.; Singh, S.; Kishore, M.; Jha, P.C. Curcumin—Pharmacological Actions and its Role in Oral Submucous Fibrosis: A Review. *J. Clin. Diagn. Res.* 2015, 9, ZE01–ZE03. [CrossRef] [PubMed]
- [181] Sood, S.; Nagpal, M. Role of curcumin in systemic and oral health: An overview. *J. Nat. Sci. Biol. Med.* 2013, 4, 3–7. [CrossRef]
- [182] Hosseini, A.; Hosseinzadeh, H. Antidotal or protective effects of *Curcuma longa* (turmeric) and its active ingredient, curcumin, against natural and chemical toxicities: A review. *Biomed. Pharmacother.* 2018, 99, 411–421. [CrossRef]
- [183] Shoba, G.; Joy, D.; Joseph, T.; Majeed, M.; Rajendran, R.; Srinivas, P.S.S.R. Influence of Piperine on the Pharmacokinetics of Curcumin in Animals and Human Volunteers. *Planta Med.* 1998, 64, 353–356. [CrossRef] [PubMed]
- [184] Cullity, B.D.; Stock, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 2001.
- [185] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed.; Brooks Cole: Belmont, CA, USA, 2006.
- [186] Horowitz, H.H. *Spectroscopic Methods in Materials Science*. Springer Series in Materials Science, Springer: Berlin, Germany.

Capitolul I. Interacțiunea laser de mare putere cu materia și investigarea spectroscopică a straturilor subțiri obținute prin ablație laser

1.1. Studiul interacțiunii impulsului laser de mare putere cu materialele

1.1.1. Sisteme laser de mare putere (sistem laser YG 981E/IR 10HZ)

Dezvoltarea laserului a început cu teoria emisiei stimulate a lui Einstein din 1917, conducând la realizarea primului laser funcțional de către Theodore Maiman în 1960[1-12].



Figura 1.1. Cronologia dezvoltării traseului laserului.

Laserele se caracterizează printr-o mare diversitate a mediilor active și a proprietăților lor, ceea ce permite utilizarea acestora într-o gamă largă de domenii, precum medicina, industria prelucrătoare și cercetarea științifică. Laserul Nd:YAG, demonstrat pentru prima dată în anul 1964, a dobândit o importanță deosebită odată cu dezvoltarea tehnicii de comutare Q (Q-switching), care a permis obținerea unor impulsuri laser de mare energie, cu aplicații atât în prelucrarea materialelor, cât și în domeniul medical [14–28]. Laserele Nd:YAG au devenit, de asemenea, utile în procesul de depunere a straturilor subțiri, oferind o alternativă la utilizarea laserelor excimer prin generarea de armonici corespunzătoare unor lungimi de undă diferite. Tehnicile bazate pe utilizarea radiației laser permit obținerea unor materiale avansate, inclusiv sub forma straturilor subțiri metalice, biopolimerice și de origine biologică, cu aplicații în domenii precum biomedicina, protecția mediului și producerea și stocarea energiei [29].

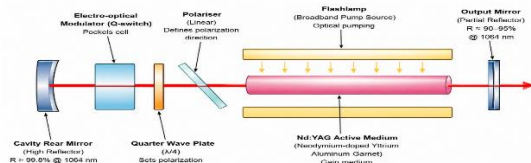


Figura 1.2. Diagrama unui laser Nd:YAG cu comutare de factor de calitate (Q-switched)

Un sistem laser este alcătuit, în principal, din trei componente: mediul activ, sursa de energie pentru excitare (pompare) și cavitatea optică. Mediul activ este excitat de sursa de pompare, ceea ce conduce la realizarea inversiei de populație, condiție esențială pentru amplificarea radiației electromagnetice. În interiorul cavității optice, fotonii sunt reflectați în mod repetat între oglinzi, interacționând succesiv cu mediul activ și stimulând emisia de noi fotoni. Prin acest proces de amplificare optică se obține, în final, un fascicul laser intens și coerent [30].

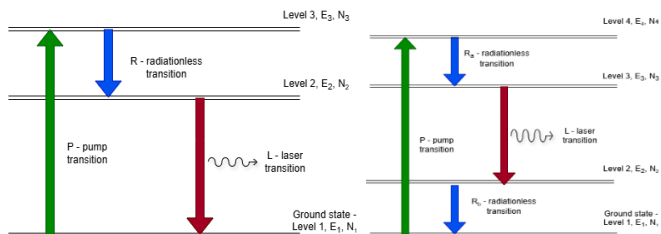


Figura 1.3. Reprezentarea schematică a unui sistem cu trei niveluri (a) și a unui sistem cu patru niveluri (b)

Funcționarea unui laser de mare putere presupune îndeplinirea a trei condiții esențiale (Figura 1.3): existența unei stări metastabile, realizarea inversiei de populație și confinarea fotonilor în interiorul cavității optice. Îndeplinirea simultană a acestor condiții permite menținerea procesului de emisie stimulată și amplificarea continuă a radiației laser, conducând la generarea unui fascicul laser de intensitate ridicată [31,32].

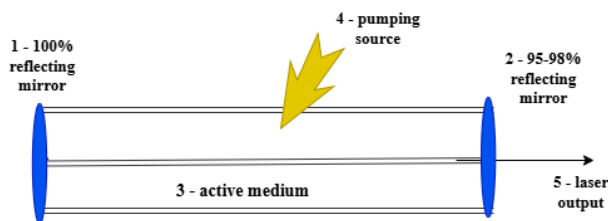


Figura 1.4. Geometria de bază a cavității laser

The Nd:YAG laser used in this study consists of an optical head and a power supply, cooling, communication, and control system connected by a three-meter umbilical.

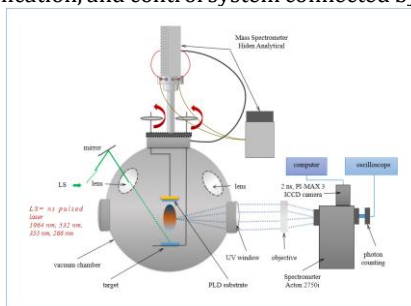


Figura 1.5. Configurația experimentală a instalației PLD cu sistemul laser YG 981E/IR-10 (LS), incinta de vid, camera ICCD PI-MAX 3 și spectrometrul de masă pentru monitorizarea plasmei de ablație (Laboratorul de Optică Atmosferică, Spectroscopie și Laseri).

Sistemul laser utilizează lămpi liniare cu descărcare în gaz, alimentate la tensiune înaltă, fiecare lampă fiind dimensionată pentru o energie de 20–30 J per impuls. Laserul Nd:YAG YG980 poate genera radiație la lungimea de undă fundamentală de 1064 nm, precum și armonicile acesteia, respectiv 532, 355 și 266 nm, prin utilizarea unor cristale neliniare. Sistemul permite, de asemenea, funcționarea cu o lățime spectrală redusă prin intermediul opțiunilor SLM (Single Longitudinal Mode) sau LNE, în timp ce unitatea CE900 asigură controlul temperaturii, al obturatoarelor optice, al rotației cristalelor și al procesului de generare a armonicilor [29]. Cabinetul electronic al sistemului laser Nd:YAG YG980 include principalele componente necesare pentru controlul, alimentarea și răcirea capetelor optice. Sursa principală de alimentare (Master Power Supply – MPS) gestionează sistemele de siguranță, semnalele de sincronizare, funcționarea comutatorului Q (Q-switch), precum și principalii parametri de operare ai sistemului. Sursa auxiliară de alimentare (Auxiliary Power Supply – APS) furnizează energia electrică necesară lămpilor de descărcare ale amplificatorului, funcționarea acestora fiind controlată de unitatea MPS. Sistemul de răcire (Cooling Group – CG) asigură răcirea lămpilor de descărcare și a barelor laser prin intermediul unui circuit închis cu apă deionizată. Utilizarea unui circuit de răcire închis permite menținerea controlată a temperaturii componentelor optice și asigură condiții stabile de funcționare pe durata procesului de generare a radiației laser.

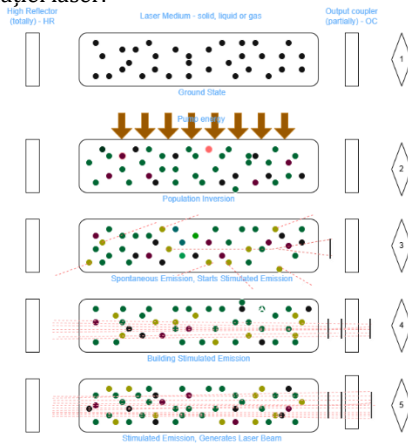


Figura 1.6. Funcționarea de bază a laserului (unde cercurile reprezintă atomi, ioni sau molecule, în funcție de tipul de laser – roșu: nivelul de energie 1; verde: nivelul de energie 2; galben: emisie spontană; verde deschis: emisie stimulată; negru: stare fundamentală).

1.1.2. Mecanismul de interacțiune a impulsului laser de mare putere cu materiale în fază solidă și gazoasă

Prelucrarea laser a materialelor studiază răspunsul acestora la încălzirea controlată, în funcție de condițiile de procesare și de aplicația urmărită. Temperatura necesară depinde de natura procesului: atingerea punctului de topire este necesară în cazul operațiilor de

sudare sau aliere, transformările în stare solidă sunt specifice tratamentelor termice, în timp ce procesele de tăiere și găurire presupun atingerea unor temperaturi mai ridicate. Proprietățile optice ale materialului determină proporția din energia laser incidentă care este reflectată și, respectiv, absorbită de suprafață. Totodată, rugozitatea suprafeței poate influența procesele de emisie electronică și de încălzire a materialului. Interacțiunea dintre radiația laser și material reprezintă un proces complex, care implică o succesiune de fenomene fizice, precum absorbția radiației, încălzirea materialului, topirea, evaporarea, formarea plamei și deplasarea sau curgerea materialului [33].

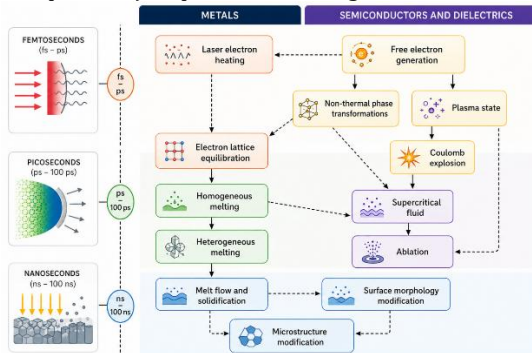


Figura 1.7. Procese asociate impulsurilor laser de mare putere în semiconductori, dielectrici și metale.

Pulsurile laser de mare putere pot excita rapid electronii, determinând transformări de fază neechilibru, formarea plamei, topirea materialului sau, în anumite materiale și în condiții specifice, chiar explozii Coulomb [34]. Transferul de energie de la electroni către rețeaua cristalină conduce la o încălzire extrem de rapidă, în timp ce vitezele ridicate de răcire pot favoriza formarea unor structuri metastabile, nanocristaline sau amorse, cu proprietăți diferite de cele ale materialului în stare de echilibru [35].

Pulsurile laser de mare putere pot produce ionizarea gazelor și formarea plamei atunci când intensitatea radiației atinge valori suficient de ridicate. Procesul de interacțiune este influențat de o serie de parametri, precum natura gazului, presiunea acestuia, lungimea de undă a radiației laser, diametrul fasciculului și frecvența de repetiție a pulsurilor [36–47]. Absorbția energiei laser are loc în principal prin procesul de frânare inversă (inverse Bremsstrahlung), prin care electronii liberi preiau energie de la câmpul electromagnetic al laserului și o transferă atomilor prin intermediul ciocnirilor.

1.2. Tehnici spectroscopice pentru caracterizarea straturilor subțiri obținute prin ablație laser. Instrumente și metode de investigare.

Nanotehnologia a apărut la începutul anilor 1980 și este un domeniu interdisciplinar axat pe obținerea, controlul și studiul materialelor la scară nanometrică, cu aplicații în domenii precum fizica, chimia, biologia și ingineria. Caracterizarea nanomaterialelor și a filmelor subțiri presupune analiza compoziției chimice, a fazelor, a suprafețelor și a structurii acestora, utilizând tehnici precum microscopia electronică, analiza cu raze X și metodele spectroscopice [48–50]. Metodele de caracterizare de înaltă

rezoluție, precum microscopia electronică cu scanare tunel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) și microscopia de forță atomică (Atomic Force Microscopy, AFM), permit investigarea individuală a nanostructurilor și contribuie la o înțelegere aprofundată a proprietăților acestora.

1.2.1. Microscopie electronică cu baleiaj și spectroscopie de dispersie a electronilor

Microscopia electronică cu scanare (SEM) utilizează un fascicul de electroni focalizat pentru scanarea suprafeței unei probe și generarea unei imagini mărite pe baza electronilor secundari emiși și a electronilor reflectați [51]. Fasciculul de electroni este controlat cu ajutorul lentilelor și bobinelor electromagnetice, în timp ce semnalele detectate depind de caracteristicile suprafeței investigate, precum rugozitatea, compoziția chimică și potențialul electric [52–54].

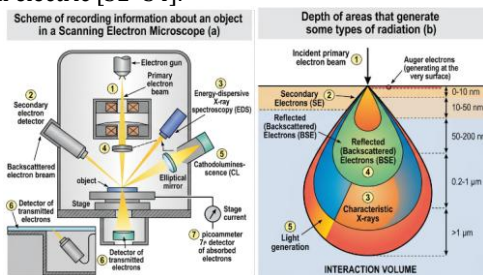


Figura 1.8. Schema înregistrării informațiilor despre un obiect într-un microscop electronic cu baleiaj (a) și adâncimea zonelor care generează anumite tipuri de radiații (b).

Microscopia electronică cu scanare (SEM) se bazează pe analiza radiațiilor generate în urma interacțiunii unui fascicul de electroni cu proba investigată. Principalele semnale utilizate sunt electronii secundari, care furnizează informații detaliate privind topografia suprafeței; electronii reflectați sau retrodifuzați (*backscattered electrons*), care oferă informații referitoare la morfologia suprafeței și compoziția materialului; precum și razele X caracteristice, care permit determinarea compoziției elementare a probei [55–57].

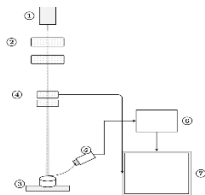


Figura 1.9. Diagrama schematică a unui microscop electronic cu baleiaj (raster): 1 – tun electronic; 2 – bloc de lentile electromagnetice; 3 – obiect de studiu; 4 – bobină de deflexie; 5 – detector; 6 – fotomultiplicator; 7 – tub catodic

1.2.2. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectroscopia optică reprezintă o metodă nedistructivă utilizată pentru investigarea interacțiunii dintre materiale și radiația electromagnetică, cu un interes deosebit pentru regiunea infraroșie (IR). Absorbția radiației IR are loc atunci când lumina excită vibrațiile moleculare, determinând o modificare a momentului dipolar al moleculei [58]. Spectrometrele IR au evoluat de la instrumentele bazate pe prisme la sistemele care utilizează rețele de difracție și, ulterior, la spectrometrele în infraroșu cu transformată Fourier (*Fourier-Transform Infrared*, FTIR), care au la bază un interferometru Michelson. Într-un spectrometru cu transformare Fourier, divizorul de fascicul separă radiația în două fascicule care se propagă pe traiectorii distincte către o oglindă fixă și una mobilă. Interferența rezultată este înregistrată sub forma unui semnal interferometric, care este ulterior prelucrat matematic prin transformata Fourier pentru a obține spectrul optic al probei [59–61].

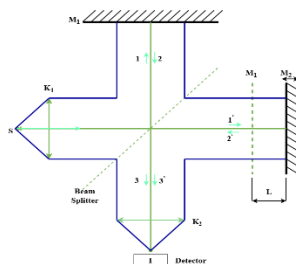


Figura 1.10. Schema optică principală a spectrometrului Fourier.

1.2.3. Reflexia totală atenuată (ATR) în spectroscopia în infraroșu

ATR (Attenuated Total Reflectance – reflectanță totală atenuată) este o tehnică de prelevare utilizată pe scară largă în spectroscopia FTIR, datorită rapidității, simplității și caracterului său nedistructiv, precum și faptului că necesită o pregătire minimă sau chiar nu necesită pregătirea probei [62]. Principiul de funcționare se bazează pe reflexia internă totală a radiației infraroșii în interiorul unui cristal cu indice de refracție ridicat, fenomen care generează o undă evanescentă ce pătrunde pe o adâncime redusă în suprafața probei [63]. Radiația absorbită de probă este utilizată pentru obținerea spectrului în infraroșu, oferind informații privind compoziția și structura materialului analizat. Tehnica ATR este deosebit de utilă pentru caracterizarea suprafețelor, a acoperirilor și a filmelor subțiri, inclusiv în cazul filmelor depuse pe substraturi opace, pentru care metodele convenționale de transitanță pot fi dificil de aplicat [64–70].

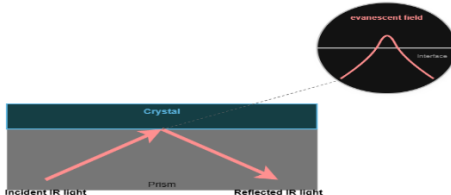


Figura 1.11. Principiul ATR și interacțiunea luminii IR cu proba

ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE (ATR)

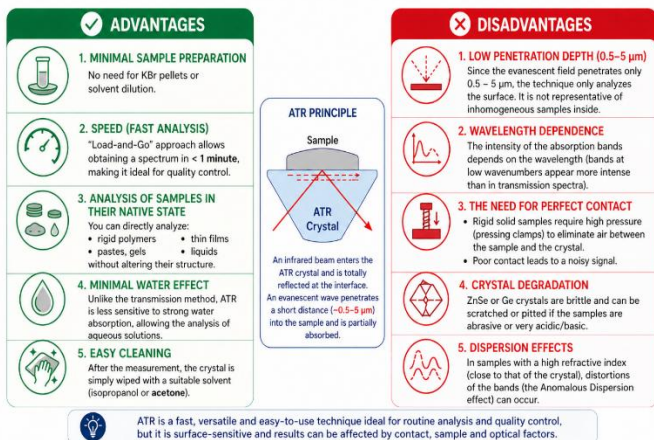


Figura 1.12. Reprezentare schematică a avantajelor și dezavantajelor tehnicii ATR.

ATR vs FTIR

CRITERIA	ATR	FTIR
Preparation Time	Seconds 	10-20 minutes
Sample Amount	Very Small 	Milligrams (diluted)
Repeatability	Excellent 	Variable (depends on pellet thickness)
Consumable Cost	Zero (cleaning only) 	High (KBr pellets, windows)
Sensitivity	Good for surfaces 	Higher for trace substances

Figura 1.13. Avantajele metodei ATR comparativ cu FTIR

1.2.4. Difracția de raze X (XRD)

Topografia prin difracție de raze X reprezintă o tehnică nedistructivă utilizată pentru investigarea structurii interne și a defectelor cristalelor. Metoda poate fi aplicată cristalelor relativ mari și opace optic și permite identificarea unor imperfecțiuni precum dislocațiile, microfisurile, defectele de împachetare, limitele dintre domenii gemene, limitele de domeniu și distribuția impurităților [71-73]. De asemenea, această tehnică este utilă pentru investigarea structurilor domeniilor feromagnetice și feroelectrice, precum și a cristalelor care prezintă structuri microelectronice [74-82]. Cu toate acestea, metoda

prezintă două limitări principale: durată relativ mare a măsurătorilor, care poate ajunge uneori la câteva ore, și rezoluția spațială relativ redusă, de aproximativ 1–5 μm [74, 75, 83–86].

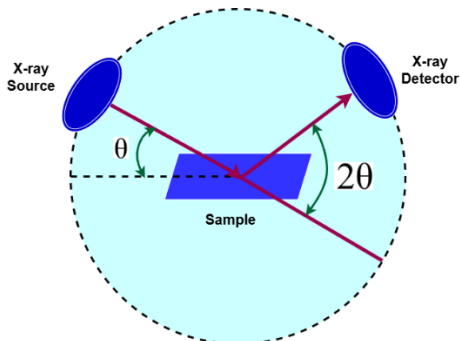


Figura 1.13. Reprezentarea schematică a metodei XRD.

1.2.5. Profilometru contact

În industria electronică modernă, ca urmare a complexității crescânde a produselor și a proceselor tehnologice [87–89], rolul metodelor de testare nedistructivă a microstructurii materialelor și produselor, în diferite etape de prelucrare și fabricație, este în continuă creștere [90, 91]. Extinderea funcționalității și îmbunătățirea caracteristicilor tehnice și operaționale ale produselor dezvoltate conduc la creșterea cerințelor privind calitatea materiilor prime și a proceselor de fabricație aferente. Aceste cerințe stimulează perfecționarea metodelor tradiționale de testare nedistructivă, precum și dezvoltarea unor metode noi, capabile să răspundă necesităților tot mai complexe ale proceselor moderne de fabricație.

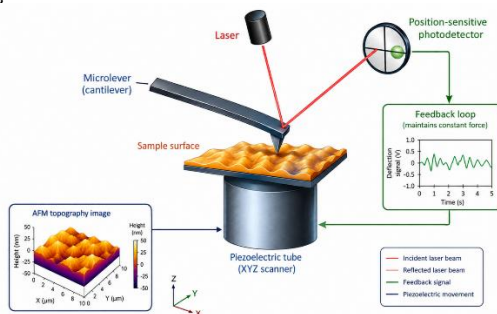


Figura 1.15. Principiul de funcționare al unui profilometru contact

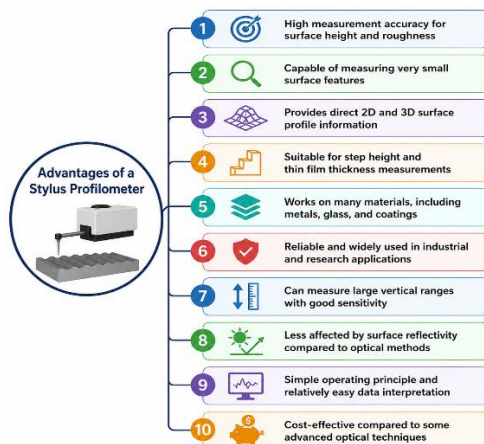


Figura 1.16. Avantajele unui profilometru cu contact

1.2.6. Microscop cu forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică (Atomic Force Microscopy, AFM) se bazează pe măsurarea forțelor de interacțiune dintre o sondă foarte ascuțită și suprafața probei investigate. Sonda este prevăzută cu un vârf cu o rază de curbura de ordin nanometric și poate fi utilizată pentru caracterizarea unei game variate de materiale, inclusiv metale, semiconductori și materiale izolatoare, spre deosebire de microscopia cu scanare prin efect tunel. Interacțiunea dintre sondă și suprafața probei este determinată în principal de forțele van der Waals, care pot fi descrise, în mod aproximativ, prin intermediul potențialului Lennard-Jones.

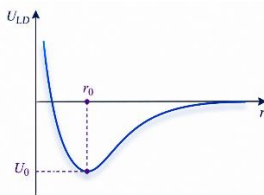


Figura 1.17. Dependențe Lennard-Jones [92].

AFM permite obținerea imaginilor topografice ale suprafeței prin detectarea unor deformări extrem de mici ale microconsolei, generate de forțele de interacțiune dintre vârful ascuțit al sondei și suprafața probei. AFM permite măsurarea unor forțe de intensitate foarte redusă, în mod obișnuit în intervalul 10^{-8} – 10^{-13} N, iar în cazul unor aplicații specializate pot fi detectate și forțe de ordinul unor valori mai mici. Investigarea suprafeței se realizează prin scanarea probei cu ajutorul unui vârf foarte fin, cu o lungime de ordinul câtorva micrometri și un diametru al vârfului mai mic de 10 nm [93]. Acesta este montat la capătul liber al unei microconsole flexibile, fixată pe un cip de siliciu.

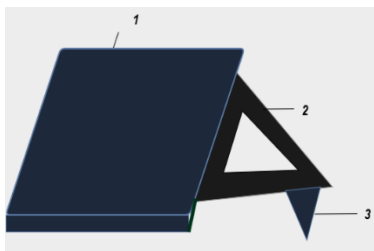


Figura 1.18. Imagine a consolei și a sondei

1.2.7. Microscop optic

Microscopia (Figura 1.19) reprezintă domeniul științific dedicat studiului și vizualizării obiectelor ale căror dimensiuni sunt prea mici pentru a putea fi observate în mod clar cu ochiul liber, prin utilizarea tehnicilor de mărire a imaginii [94]. Microscopul optic (OM), denumit și microscop cu lumină, utilizează radiația din domeniul vizibil și un sistem de lentile pentru obținerea unor imagini mărite ale obiectelor de dimensiuni reduse [95–97].

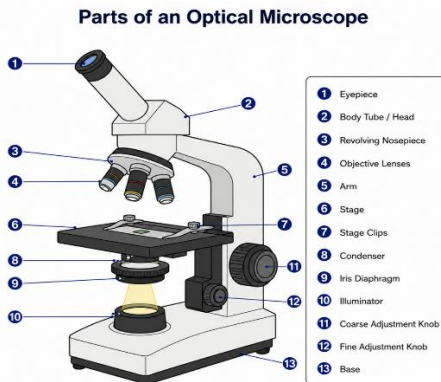


Figura 1.19. Componentele principale ale microscopului optic

1.2.8. Spectroscopia de masa

Spectrometrul de masă (Figura 1.20) este un instrument analitic avansat utilizat pentru identificarea compușilor chimici necunoscuți, cuantificarea substanțelor cunoscute și determinarea proprietăților structurale și chimice ale moleculelor [98]. Principiul de bază al spectrometriei de masă constă în transformarea moleculelor în ioni, separarea acestora în funcție de raportul masă/sarcină electrică (m/z) și măsurarea intensității semnalului generat de fiecare tip de ion [99–101].

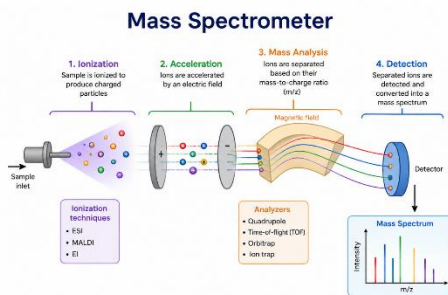


Figura 1.20. Rolurile funcționale ale componentelor unui spectrometru de masa

1.2.9. Spectrometrie UV-VIS

Spectroscopia (Figura 1.21) este o ramură a fizicii care se ocupă cu studiul radiației absorbite, reflectate, emise sau împrăștiate de un corp. Deși termenul de radiație se referă, în sens strict, la fotoni, care reprezintă cuantele radiației electromagnetice, spectroscopia include și studiul interacțiunilor dintre fotoni și alte tipuri de particule [102, 103], precum neutroni, electroni, protoni sau fononi.

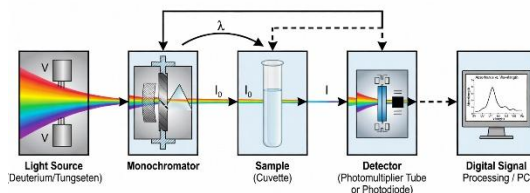


Figura 1.21. Configurația standard pentru un spectrofotometru cu fascicul unic

1.3. Tehnici utilizate pentru caracterizarea straturilor subțiri

În concluzie, probele investigate în cadrul acestei lucrări au fost caracterizate prin utilizarea unui set complex de tehnici complementare, în vederea determinării compoziției chimice, morfologiei, structurii, proprietăților de suprafață și proprietăților optice ale acestora [104, 105]. Structura chimică și grupele funcționale au fost investigate prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), prin înregistrarea spectrelor de absorbție în infraroșu sub forma transmitanței în funcție de numărul de undă (cm^{-1}). Măsurătorile au fost realizate cu ajutorul unui spectrometru ABB Group Bomem MB154S, la o rezoluție de 4 cm^{-1} , probele fiind preparate sub formă de pastile de KBr obținute prin presare la presiune ridicată. În plus, analiza Micro-FTIR în configurație ATR a fost efectuată cu ajutorul unui spectrometru LUMOS II (Bruker), permițând investigarea directă a filmelor subțiri.

Morfologia suprafeței și compoziția elementală au fost investigate prin microscopia electronică cu scanare cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (SEM-EDS), utilizând un microscop Vega Tescan LMH II (Brno, Republica Cehă). Imaginile SEM au fost obținute în condiții de vid înalt, în modul de detecție a electronilor secundari (SE), la o tensiune de accelerare de 30 kV și o distanță de lucru de 15,5 mm. Analiza elementală a fost realizată cu ajutorul unui detector EDS Bruker XFlash 6/30. Înaintea analizei, probele neconductive au fost acoperite cu un strat subțire de aur, cu grosimea de 7 nm, utilizând un sistem de depunere Luxor, pentru îmbunătățirea conductivității electrice și a calității imaginilor SEM.

Topografia suprafeței la scară nanometrică a fost investigată prin microscopia de forță atomică (AFM), utilizând un sistem Nanosurf EasyScan 2 (Liestal, Elveția), operat în modul de contact, cu o microconsolă din siliciu având constanta de forță în intervalul 0,02–0,77 N/m. Structura cristalină a probelor sub formă de pulbere a fost determinată prin difracție de raze X (XRD), utilizând un difractometru Shimadzu LabX XRD-6000 și radiație Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Măsurătorile au fost efectuate într-un domeniu unghiular 2 θ cuprins între 10° și 80°, la o viteză de scanare de 2°/min.

Măsurătorile rugozității suprafeței filmelor subțiri au fost realizate cu ajutorul unui profilometru cu stilus DektakXT (Bruker Nano Surfaces Division, SUA), care a permis obținerea unor informații cantitative privind topografia suprafeței. Proprietățile optice au fost investigate prin spectroscopie de absorbție UV-VIS, în domeniul de lungimi de undă 200–1100 nm, utilizând o sursă de lumină UV-VIS-NIR Ocean Optics (DT-MINI-2-GS, Ocean Insight), cuplată cu un spectrometru AvaSpec 2048 (Avantes).

Observarea microstructurii filmelor depuse a fost realizată prin microscopie optică (OM), utilizând un microscop metalografic inversat, echipat cu o cameră digitală de înaltă rezoluție și software pentru achiziția și analiza imaginilor. Investigațiile prin microscopie optică au fost efectuate cu ajutorul unui microscop metalografic trinocular inversat Namicon ISMM1000 (INSIZE), echipat cu o cameră MotiCam 10+ de 10,0 MP pentru achiziția și analiza imaginilor microscopice. Achiziția și prelucrarea imaginilor au fost realizate cu ajutorul software-ului Motic Images Plus 3.0 (×86), versiunea 3.0.12.41 (Motic).

Analiza spectrometrică de masă a fost realizată cu ajutorul unui spectrometru de masă Mass Spectrometer HAL RC9 (2U) (Hiden Analytical), care a permis detectarea și analiza cu precizie a speciilor ionizate pe baza raportului masă/sarcină (m/z). Utilizarea acestui instrument a furnizat informații de înaltă sensibilitate privind compoziția și caracteristicile de suprafață ale probelor, completând rezultatele obținute prin tehnicile spectroscopice, microscopice și de difracție.

Integrarea tehnicilor de spectroscopie vibrațională, analiză optică UV-VIS, microscopie electronică, microscopie cu sondă de scanare, difracție de raze X, profilometrie, microscopie optică și spectrometrie de masă a permis realizarea unei caracterizări complexe și corelate a filmelor subțiri. Ansamblul acestor metode a furnizat informații privind legăturile chimice, compoziția elementală, fazele cristaline, comportamentul optic, morfologia și topografia suprafeței, precum și rugozitatea filmelor, oferind astfel o imagine de ansamblu asupra proprietăților acestora.

Referințe

- [1] Amoruso, S. Laser Ablation and Thin Film Deposition. In Handbook of Laser Technology and Applications, CRC Press 2003.
- [2] Bäuerle, D. Laser Processing and Chemistry, 4th ed.; Springer: Berlin, Germany, 2011.
- [3] Phipps, C.R. (Ed.) Laser Ablation and Its Applications; Springer: Berlin, Germany, 2007.
- [4] von Allmen, M.; Blatter, A. Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications; Springer: Berlin, Germany, 1995.
- [5] Ready, J.F. Effects of High-Power Laser Radiation; Academic Press: New York, NY, USA, 1971.
- [6] Eason, R. (Ed.) Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, USA, 2007.
- [7] Vig, J.R.; LeBus, J.W. Thin Film Characterization Techniques. In Vacuum Technology & Coating Science, 1999.
- [8] Einstein, A. (1917). Zur Quantentheorie der Strahlung. **Physikalische Zeitschrift**, 18, 121–128.
- [9] Schawlow, A. L., & Townes, C. H. (1958). Infrared and optical masers. **Physical Review**, 112(6), 1940–1949.
- [10] Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, 187(4736), 493–494.
- [11] Javan, A., Bennett, W. R., & Herriott, D. R. (1961). Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture. **Physical Review Letters**, 6(3), 106–110.
- [12] Hecht, J. (2010). **A Short History of Laser Technology**. **Optical Engineering**, 49(9), 091002.
- [13] Minmin Hana,b, Hongjian Guoa,b, Bo Lia, Junhong Jiaa,* , Wenzhen Wang, Controllable coverage of Bi2S3 quantum dots on one-dimensional TiO2 nanorod arrays by pulsed laser deposition technique for high photoelectrochemical properties, *New Journal of Chemistry*, DOI: 10.1039/C7NJ00213K
- [14] Geusic, J. E., Marcos, H. M., & Van Uitert, L. G. (1964). Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets. **Applied Physics Letters**, 4(10), 182–184.
- [15] Smith, H. M. & Turner, A. F. (1965). "Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser." **Applied Optics**, 4(1), 147–148.
- [16] Dijkkamp, D., Venkatesan, T., Wu, X. D., Shaheen, S. A., Jisrawi, N., Min-Lee, Y. H., McLean, W. L. & Croft, M. (1987). Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material. **Applied Physics Letters**, 51(8), 619–621.
- [17] Chaluvadi, Sandeep Kumar, Shyni Punathum Chalil, Federico Mazzola, Simone Dolabella, Piu Rajak, Marcello Ferrara, Regina Ciancio, Jun Fujii, Giancarlo Panaccione, Giorgio Rossi and Pasquale Orgiani, Nd:YAG Infrared Laser as a Viable Alternative to Excimer Laser: YBCO Case Study. *Scientific Reports* 2023, 13, 3882. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-30887-3> (areasciencepark.it)

- [18] I. Cocean, A. Cocean, C. Postolachi, V. Pohoata, N. Cimpoesu, G. Bulai, F. Iacomi, S. Gurlui, Alpha keratin amino acids behavior under high fluence laser interaction. Medical applications, Applied Surface Science 499 (2020) 142487, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.207
- [19] Cocean, A.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Bulai, G.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Pelin, V.; Ababei, R. V.; Dimitriu, D.-G.; Cocean, I.; Silviu Gurlui, S., High Energy Pulsed Laser Beam to Produce a Thin Layer of Crystalline Silver without Heating the Deposition Substrate and Its Catalytic Effects. Quantum Beam Sci. 2024, 8, 16. <https://doi.org/10.3390/qubs8020016>
- [20] Alexandru Cocean, Georgiana Cocean, Maria Diaconu, Silvia Garofalide, Francisca Husanu, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Iuliana Motrescu, Ioan Puiu, Cristina Postolachi, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Nano-Biocomposite Materials Obtained from Laser Ablation of Hemp Stalks for Medical Applications and Potential Component in New Solar Cells, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3892. <https://doi.org/10.3390/ijms24043892>
- [21] Georgiana Cocean, Alexandru Cocean, Cristina Postolachi, Silvia Garofalide, Georgiana Bulai, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. Polymers 2022, 14, 1537. <https://doi.org/10.3390/polym14081537>
- [22] Alexandru Cocean, Iuliana Cocean, Georgiana Cocean, Cristina Postolachi, Daniela Angelica Pricop, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu and Silviu Gurlui, Study of Physico-Chemical Interactions during the Production of Silver Citrate Nanocomposites with Hemp Fiber, Nanomaterials 2021, 11, 2560. <https://doi.org/10.3390/nano11102560>
- [23] A Cocean, I Cocean, C Postolachi, N Cimpoesu, F Husanu, B Munteanu and S Gurlui, Copper Sulfate Pentahydrate Target Behavior During Pulsed Laser Deposition to Produce Dichroic Coatings for Beam Splitters, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 877 (2020) 012005, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012005
- [24] A. Cocean, I. Cocean, N. Cimpoesu, G. Cocean, R. Cimpoesu, C. Postolachi, V. Popescu and S. Gurlui, Laser Induced Method to Produce Curcuminoid-Silanol Thin Films for Transdermal Patches Using Irradiation of Turmeric Target, Appl. Sci. 2021, 11(9), 4030. <https://doi.org/10.3390/app11094030>
- [25] A Cocean, I Cocean, C Postolachi, D Pricop, F Husanu and S Gurlui, Laser Induced Dyeing (LID) with Reactive Blue 21 on Hemp Fibers, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 877 (2020) 012022, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012022
- [26] Silvia Garofalide, Cristina Postolachi, Alexandru Cocean, Georgiana Cocean, Iuliana Motrescu, Iuliana Cocean, Bogdanel Silvestru Munteanu, Marius Prelipceanu, Silviu Gurlui and Liviu Leontie, Saharan Dust Storm Aerosol Characterization of the Event (9 to 13 May 2020) over European AERONET Sites, Atmosphere 2022, 13, 493. <https://doi.org/10.3390/atmos13030493>
- [27] I Cocean, M Diaconu, A Cocean, C Postolachi and S Gurlui, Landfill Waste Fire Effects Over Town Areas Under Rainwaters, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 877 (2020) 012048, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012048

- [28] Alexandru Cocean, Cristina Postolachi, Georgiana Cocean, Georgiana Bulai, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, The Origin and Physico-Chemical Properties of Some Unusual Earth Rock Fragments, *Applied Surface Science* 2022, 12, 983. <https://doi.org/10.3390/app12030983> nano11102560
- [29] QUANTEL -YG980 Q-switched Nd:YAG laser. User Manual
- [30] Gunjan Purohit, Overview of Lasers, *Applied Innovative Research*, Vol. 2, September 2020, pp. 193-203
- [31] Department of Physics. (n.d.). Laser Physics (Unit-IV lecture notes). Retrieved from JSSCACS website.
- [32] S C Singh, H Zeng, C Guo, W Cai, Lasers: Fundamentals, Types, and Operations, in *Laser-Based Nanofabrication and Nanomanufacturing*, Wiley-VCH, 2013, doi:10.1002/9783527677979.ch1.
- [33] I A Zahid, Fundamentals of Laser, Preparatory School on Fibre Optics, Fibre Lasers and Sensors, Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pakistan, 5 February 2007.
- [34] Olga Yalukova, Interaction Mechanisms of Pulsed Laser Beams at Different Wavelengths with Matter, Licentiate Thesis, Luleå, June 2004
- [35] Ch. Prat, J. Montagne, M. Autric, Mechanical effects of high power laser radiation on solid materials, *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*, HAL Id: jpa-00252685 <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00252685> Submitted on 1 Jan 1994
- [36] Ettore Carpene, Daniel Höche, and Peter Schaaf, Chapter 3 Fundamentals of Laser-Material Interactions
- [37] [Matthew S. Brown and Craig B. Arnold, Chapter 4 Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification, *Laser Precision Microfabrication*, Springer Series in Materials Science 135, DOI 10.1007/978-3-642-10523-4_4
- [38] Maxim V. Shugaev Chengping Wu , Oskar Armbruster , Aida Naghilou , Nils Brouwer , Dmitry S. Ivanov , Thibault J.-Y. Derrien , Nadezhda M. Bulgakova , Wolfgang Kautek , Baerbel Rethfeld, and Leonid V. Zhigilei, Fundamentals of ultrafast laser-material interaction, doi:10.1557/mrs.2016.274, <https://www.cambridge.org/core/terms>. <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.274>
- [39] L. Zhou, K. Park, H. M. Milchberg, and M. R. Zachariah, Understanding the Interaction of an Intense Laser Pulse with Nanoparticles: Application to the Quantification of Single Particle Mass Spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, 41:818-827, 2007, DOI: 10.1080/02786820701484955
- [40] L. Torrisia, Laser-matter interaction and plasma production: methodologies, radiation emission, diagnostics and applications, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 2015, Vol. 170, No. 4, 239-240, <http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2015.1046720>
- [41] A.J. Mackinnon, M. Borghesi, A. Iwase, M.W.Jones, and O. Willi., INTERACTION OF INTENSE LASER PULSES WITH NEUTRAL GASES AND PREFORMED PLASMAS, 10 April 2008, <https://doi.org/10.1063/1.56549>
- [42] StephanWieneke, Stephan Bruckner and Wolfgang Viol, Interaction of Short Laser Pulses with Gases and Ionized Gases, ResearchGate, November 2010, DOI: 10.5772/13102 · Source: InTech
- [43] Y. P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer, 1991

- [44] P. Mulser and D. Bauer, High Power Laser-Matter Interaction, Springer, 2010
- [45] P. Gibbon, Short Pulse Laser Interactions with Matter: An Introduction, Imperial College Press, 2005
- [46] O. Svelto, Principles of Lasers, 5th ed., Springer, 2010
- [47] T. Brabec and F. Krausz, Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics, Reviews of Modern Physics, vol. 72, no. 2, pp. 545–591, 2000, doi:10.1103/RevModPhys.72.545
- [48] F. Krausz and M. Ivanov, Attosecond physics, Reviews of Modern Physics, vol. 81, no. 1, pp. 163–234, 2009, doi:10.1103/RevModPhys.81.163
- [49] Eckertová, L. (1977). Methods of Preparation of Thin Films. Physics of Thin Films, 14–51. doi:10.1007/978-1-4615-7589-4_2
- [50] Charles E. Lyman, Dale E. Newbury, Joseph I. Goldstein, David B. Williams, Alton D. Romig, Jr., John T. Armstrong, Patrick Echlin, Charles E. Fiori, David C. Joy, Eric Lifshin, Klaus-Ruediger Peters, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy. A Laboratory Workbook, Plenum Press, New York and London, 1990
- [51] Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов /Справочник. – К.: Наукова думка, 1982.
- [52] Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – М.: Мир, 1972.
- [53] Г. Томас, М.Дж. Гориндж. Просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Наука, 1983.
- [54] Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учеб. пособие / Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И. и др. – М.: АгроПрессДизайн, 2007.
- [55] Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси: пер. с японск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
- [56] George-Ionuț CRISTEA, Aplicații cu SEM (Scanning Electron Microscopy), Universitatea Politehnica din București
- [57] K. Malaichamy, Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications, in A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology, Daya Publishing House, 2018.
- [58] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd ed., Wiley-Interscience, 2007.
- [59] E. Hecht, Optics, 5th ed., Pearson, 2017.
- [60] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, 7th ed., Cambridge University Press, 1999.
- [61] P. Hariharan, Basics of Interferometry, 2nd ed., Academic Press, 2007.
- [62] Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy*. Wiley (Interscience), 1967.
- [63] Harrick, N. J. Surface chemistry from spectral analysis of totally internally reflected radiation. *Journal of Physical Chemistry*, 64(9), 1110–1114, 1960.
- [64] Fahrenfort, J. Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta*, 17(7), 698–709, 1961.
- [65] Milosevic, M. *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*. Wiley, 2012

- [66] Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [67] Griffiths, P. R., and de Haseth, J. A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed., Wiley-Interscience, 2007.
- [68] Mirabella, F. M., Jr., *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*, Marcel Dekker, 1993
- [69] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [70] Bruker ATR FT-IR Spectroscopy Overview
- [71] B.K.Tanner, M.A.Phil, *X-Ray Diffraction Topography*, Pergamon Press, New York, 1966, p.763.
- [72] Уманский Я.С., *Рентгенография металлов*, Москва, Металлургия, 1967, p.236.
- [73] С.Амелинкс, *Методы прямого наблюдения дислокаций*, Москва, Мир, 1968.
- [74] A.Authier, Contrast of Dislocation images in X-ray Transmission Topography, *Adv. X-Ray Analysts*, 10,9-31, 1967.
- [75] В.Л.Инденбом, Ф.Н.Чуховский, Проблема изображения в рентгеновской оптике, *УФН*, 107,2,126 229-265 (1972)
- [76] S.Takagi, Dynamical Theory of Diffraction Applicable to Crystals With Any Kind of Small Distortion, *Acta Cryst.*15,10,1311-1312, 1962.
- [77] D.Toupin, Prevision de Quelques Images de Dislocations Par Transmission des Rayons X (Cas de Laue Symetrique), *Acta Cryst.*23,1,25-35, 1967.
- [78] F.Balibar, A.Authier, Etude Theorique et Experimentale du Contraste des Images de Dislocations, *Phys.Stat.Sol.*21,2,413-422, 1967.
- [79] Y.Epelboin, Problem in the Numerical Calculation of the Contrast of Defects in X-ray Traverse Topographs, *Acta Cryst.*A33,1,758-767, 1979.
- [80] Y.Epelboin, Contribution of Diffraction to the Contrast of Dislocation in X-ray Topography, *Acta Cryst.*A35,1,38-44, 1979.
- [81] J.R.Patel, Computer-Simulation Methods in X-ray Topography, *Acta Cryst.*A35,1,21-28, 1979.
- [82] F.N.Chukovskii, A.A.Shtolberg, On the Dynamical Theory of X-ray Images of Real Crystals, *Phys.Stat.Sol.*,41,2,815-825, 1970.
- [83] A.Authier, Etude de la Transmission Anomale des Rayons X Dans des Cristaux de Silicium, *Bull.Soc.Franc.Mineral.Cryst.*,84,51-89, 1961.
- [84] A.Authier, F.Balibar, Y.Epelboin. Theoretical and Experimental Study of Interbranch Scattering Observed near a Dislocation Line in X-ray Topography, *Phys.Stat.Sol.*41,3,225-238, 1970.
- [85] A.Authier, A.D.Milne, M.Sauvaga. X-ray Dynamical Contrast of a Planar Defect, *Phys.Stat.Sol.*,26,2,469-484, 1968.
- [86] A.Authier, J.R.Patel, X-ray Topography Determination of the Intrinsic or Extrinsic Nature of Stacking Faults, *Phys.Stat.Sol.(a)*,27,1,213-222, 1975.
- [87] "Profilometry." ScienceDirect Topics, Elsevier, <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/profilometry>. Accessed 15 May 2026.

- [88] T R Thomas, Rough Surfaces, Imperial College Press (1999)
- [89] D J Whitehouse, Surfaces and their Measurement, CRC Press (2010).
- [90] Bhushan, B. (Ed.). (2013). Springer handbook of nanotechnology (3rd ed.). Springer.
- [91] KLA Instruments, Stylus-Based Surface Profilers – General Information Application Note, KLA Corporation (2022), https://www.kla-instruments.cn/wp-content/uploads/2022/06/KLA_AppNote_Stylus_General_Info.pdf
- [92] В. А. Мошников, Ю. М. Спивак, П. А. Алексеев, Н. В. Пермьяков А92 Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 144 с.
- [93] [50] Victor Bellitto, Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale, March 23, 2012 under CC BY 3.0 license, DOI: 10.5772/2673.
- [94] D J Goldstein, Optical Microscopy and Analysis, Springer (2018).
- [95] E H Kaye, Principles of Light Microscopy, Cambridge University Press (2010).
- [96] M Born and E Wolf, Principles of Optics, Cambridge University Press (1999).
- [97] M Pluta, Advanced Light Microscopy, Elsevier (1989).
- [98] P. L. Urban, Quantitative mass spectrometry: an overview, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 374(2079) (2016) 20150382, DOI: 10.1098/rsta.2015.0382. (ir.lib.nycu.edu.tw)
- [99] M. Mihășan, Spectrometria de masă – principii și instrumente, curs Proteomică, Facultatea de Biologie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.
- [100] J H Gross, Mass Spectrometry: A Textbook, Springer (2017).
- [101] R J C Brown and J V Gilbert, Analytical Techniques in the Sciences: Mass Spectrometry, Wiley (2010).
- [102] Кулаковой И.И., Фёдоровой О.А., Хорошуткина А.В, МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, Москва 2015
- [103] Dr. Marius Stef, Spectroscopie si Laseri - Notite de Curs, 14 Decembrie 2017
- [104] Challa S. S. R. Kumar, UV-VIS and Photoluminescence. Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer Heidelberg New York Dordrecht London, DOI 10.1007/978-3-642-27594-4
- [105] Heinz-Helmut Perkampus, UV-VIS Spectroscopy and Its Applications, DOI: 10.1007/978-3-642-77477-5.

Capitolul II. Investigarea interacțiunii dintre straturile subțiri metalice de argint și cupru și soluțiile apoase de bicarbonat de sodiu-Reactive Blue 21

2.1. Metodă de lucru și materiale pentru acest studiu

Straturile de cupru depuse prin metoda ablației laser pulsate (PLD) pe substraturi dielectrice au demonstrat o dependență semnificativă a proprietăților optice și structurale de condițiile de depunere [1–4]. Procesul de depunere prin PLD a fost realizat în condiții experimentale identice cu cele raportate de Cocean et al. [5], utilizând subsistemul laser integrat în instalația din Figura 2.1. Depunerea prin PLD a fost efectuată cu ajutorul unui laser cu lungimea de undă $\lambda = 532$ nm, raza spotului laser $r = 336$ μm , durata pulsului $\tau = 10$ ns și frecvența de repetiție $\nu = 10$ Hz. Fluenta laserului a fost $F = 50$ J/cm², corespunzătoare unei densități de putere $P = 5 \times 10^{13}$ W/m² și unei energii de 180 mJ/puls. Fasciculul laser a fost incident pe suprafața țintei sub un unghi $\alpha = 45^\circ$. Procesul de depunere a fost realizat la o presiune în camera de lucru de $p = 3 \times 10^{-2}$ Torr, distanța dintre țintă și substrat $d = 2$ cm, iar durata depunerii $t = 30$ min. În timpul procesului de ablație, ținta a fost deplasată continuu pe o traiectorie spiralată controlată computerizat, pentru a asigura o eroziune uniformă a materialului, a reduce redepunerea materialului ablat și a îmbunătăți omogenitatea și reproductibilitatea filmelor subțiri obținute.

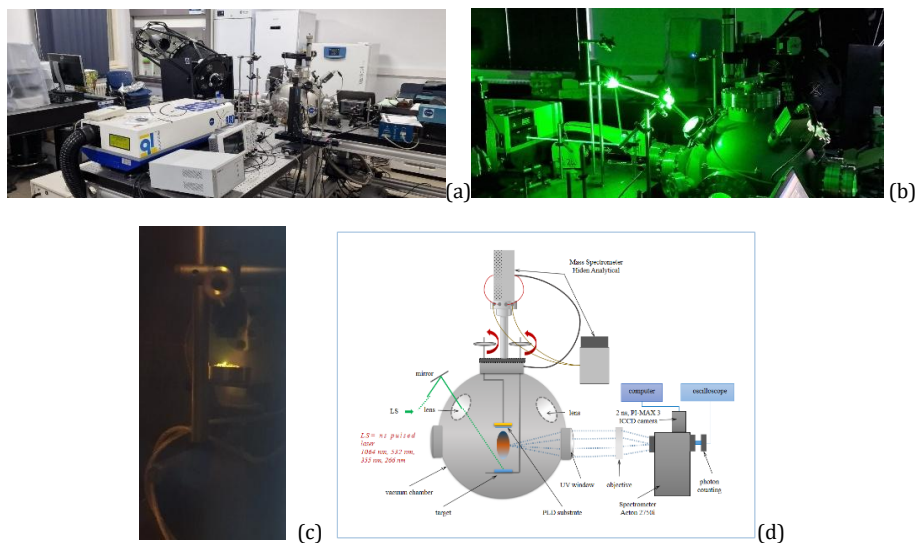


Figura 2.1. Configurația experimentală a instalației PLD cu sistemul laser YG 981E/IR-10 (LS), incinta de vid, camera ICCD PI-MAX 3 și spectrometrul de masă pentru monitorizarea plasmei de ablație (Laboratorul de Optică Atmosferică, Spectroscopie și Laseri) (a); instalația în timpul funcționării (b), cu vizualizarea țintei în timpul ablației în incinta de vid (c) și reprezentarea schematică (d).

Au fost preparate prin metoda ablației laser pulsate (PLD) trei tipuri de filme subțiri: Ag, Cu și Ag/Cu. Filmul de Ag a fost depus utilizând o țintă de argint care conținea urme de impurități de Fe și Ni, în timp ce filmele de Cu și Ag/Cu au fost obținute utilizând ținte de cupru și argint de înaltă puritate [5–7]. Procesul de depunere prin PLD a fost realizat cu ajutorul unui laser Nd:YAG Q-switched YG 981E/IR-10, operat la lungimile de undă de 532, 355, 266 și 1064 nm, cu durata pulsurilor de 9–10 ns, frecvența de repetiție de 10 Hz și energii ale pulsurilor cuprinse între 1 și 150 mJ.

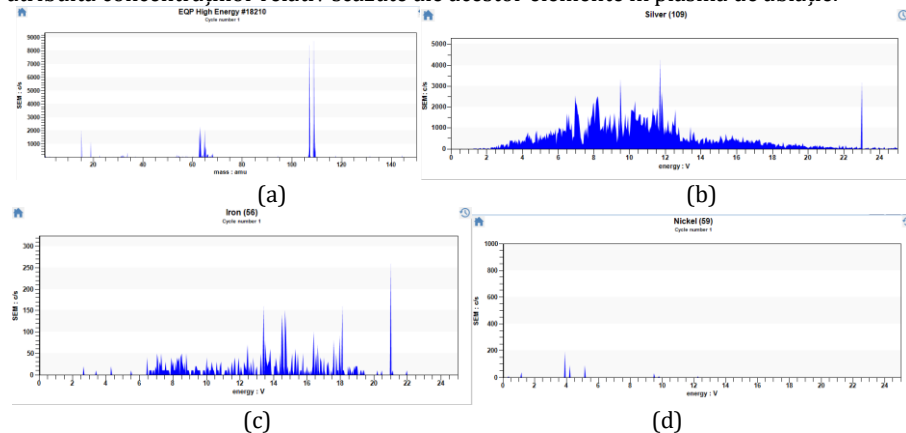
Pentru studiile catalitice și de interacțiune au fost preparate o soluție apoasă de C.I. Reactive Blue 21 (RB21) și o soluție de bicarbonat de sodiu cu concentrația de 10 g/L. Volume egale din cele două soluții au fost amestecate, iar alicote de 0,5 mL din amestecul obținut au fost depuse pe filmele de Ag, Cu și Ag/Cu, precum și pe substraturi de sticlă utilizate ca referință. După uscarea probelor și interacțiunea reziduurilor cu suprafețele metalice, acestea au fost denumite R-Ag, R-Cu și R-Ag/Cu, în timp ce materialele provenite din soluția reziduală scursă au fost notate Q-Ag, Q-Cu și Q-Ag/Cu. Probele de sticlă și probele de RB21 în stare inițială au fost utilizate drept probe martor.

2.2. Studiul straturilor subțiri de argint fără încălzire în urma interacțiunii cu soluția apoasă care conține bicarbonat de sodiu și Reactive Blue 21

2.2.1. Investigarea straturilor subțiri

A. Spectroscopia de masă

Pluma de ablație a fost analizată cu ajutorul unui spectrometru de masă conectat direct la instalația de depunere, în vederea identificării speciilor prezente în plasmă, precum atomii, ionii și clusterele cristaline de dimensiuni reduse. Pentru ablație și ionizare a fost utilizat un laser pulsant cu lungimea de undă de 532 nm, energia pulsului de 30 mJ, durata pulsului de 10 ns și frecvența de repetiție de 100 Hz. Analiza a permis identificarea speciilor Ag, Fe, Ni și B pe baza semnalelor spectrale caracteristice ale acestora [5]. Intensitatea mai redusă a semnalelor corespunzătoare speciilor Ni și Fe a fost atribuită concentrațiilor relativ scăzute ale acestor elemente în plasma de ablație.



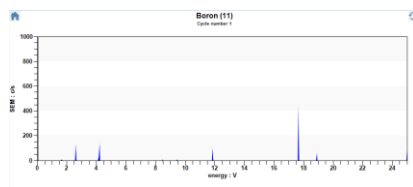


Figura 2.2. Compoziția elementară a plasmei de ablație determinată prin spectrometrie de masă [1]

La energii comparabile, semnalele ionilor de Fe, Ni și B sunt de aproximativ 20 de ori mai slabe decât cele de Ag, în timp ce semnalele din intervalele 63–65 și 66–68 u.m.a. pot indica prezența ionilor de Cu, proveniți probabil din pătrunderea fasciculului laser în suportul de cupru sau din ioni de tip cluster.

B. Analiza difracției de raze X

Difractograma (XRD) a stratului subțire de Ag a confirmat formarea unei structuri policristaline bine definite, de tip cubic cu fețe centrate (fcc), caracterizată prin maxime de difracție intense corespunzătoare planurilor cristalografice (111), (200), (220) și (311).

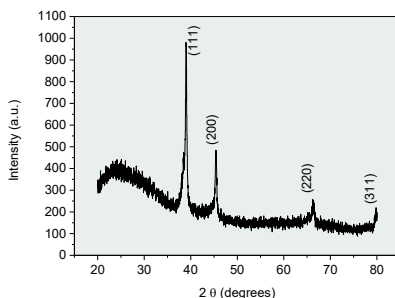


Figura 2.3. Difractogramă XRD a stratului de argint. [5]

Picurile XRD pronunțate și intense indică o cristalinitate ridicată și o ordine structurală, cu o orientare preferențială (111), în timp ce formarea fazelor cristaline pe un substrat neîncălzit sugerează că nucleația și creșterea cristalelor au avut loc în principal în cadrul jetului PLD de înaltă energie – posibil sub influența impurităților din țintă –, confirmând astfel sinteza cu succes a unor filme subțiri policristaline de Ag bine structurate.

C. Analiza SEM și AFM

Analizele SEM și AFM au evidențiat o morfologie eterogenă a suprafeței filmului subțire de Ag depus. Suprafața prezintă structuri de tip inelar, picături și particule aglomerate, cu dimensiuni cuprinse de la scara nanometrică până la câțiva micrometri. Structurile inelare au dimensiuni de aproximativ 0,801–2,9 μm , în timp ce picăturile prezintă dimensiuni cuprinse între aproximativ 0,133 și 2,403 μm .

Particulele și clusterelor de dimensiuni mai mici au fost atribuite proceselor de nucleație, condensare și agregare care au loc în interiorul plumei de ablație, în timp ce

picăturile de dimensiuni mai mari sunt asociate, cel mai probabil, cu ejectarea materialului topit. Coexistența structurilor la scară nanometrică și micrometrică reflectă caracterul dinamic și puternic neechilibrat al procesului de depunere prin ablație laser pulsată (PLD).

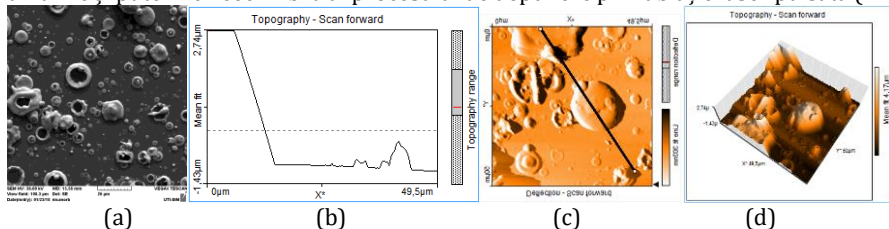


Figura 2.4. Topografia și morfologia straturilor subțiri de Ag: imagini cu picături și inele pe suprafața stratului subțire de Ag, obținute prin SEM (a) și AFM (b, c, d). [5]

Analiza AFM (Figura 2.4) a confirmat prezența unor structuri neregulate la scară micro- și nanometrică, precum și o rugozitate pronunțată a suprafeței filmului subțire de Ag. Rezultatele obținute prin corelarea analizelor SEM și AFM au evidențiat o morfologie ierarhică complexă, generată de procesele de nucleație, condensare, agregare și ejectare a materialului topit în timpul depunerii prin PLD.

Structurile de formă inelară (Figura 2.5) au fost atribuite fenomenului de împrăscare de tip coroană (crown splash), determinat de impactul picăturilor de material topit asupra substratului. Împrăscarea de tip coroană indusă cinetic (kinetic crown splash) conduce la formarea unor structuri inelare proeminente prin împrăștierea radială a picăturilor cu energie cinetică ridicată. În schimb, împrăscarea de tip coroană asociată instabilității Rayleigh-Taylor (RTI crown splash), care apare la interfața dintre două faze lichide, conduce la formarea unor structuri de tip crater sau a unor regiuni adâncite. Aceste efecte evidențiază rolul important al topirii tranzitorii, al dinamicii picăturilor și al interacțiunilor laser-materie în determinarea morfologiei finale a filmului. Suprafața micro- și nanostructurată astfel obținută prezintă o arie efectivă crescută și un număr ridicat de situsuri active, ceea ce poate favoriza procesele de adsorbție și activitatea catalitică.

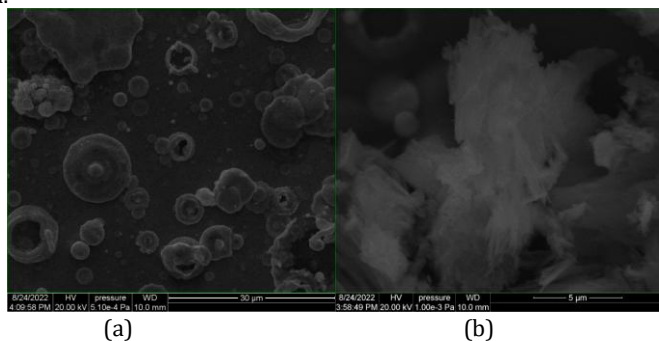


Figura 2.5. Imagini SEM care prezintă stratul subțire de Ag după tratamentul cu soluția RB21.

Analiza SEM a evidențiat o distribuție relativ uniformă a materialului provenit din RB21 pe suprafața filmului subțire de Ag, cu formarea unui strat organic care a determinat diminuarea luminozității și a contrastului suprafeței. Structurile inițiale de tip picătură au rămas vizibile, însă au devenit mai puțin distincte ca urmare a acoperirii mai omogene a suprafeței. La măriri mai mari au fost observate structuri cristaline de dimensiuni mari, atribuite interacțiunilor chimice dintre RB21 și NaHCO_3 , urmate de procese de precipitare sau recristalizare.

În ansamblu, rezultatele obținute prin analizele SEM și AFM indică faptul că suprafața texturată a filmului de Ag favorizează procesele catalitice, influențând totodată adsorbția, distribuția și transformarea compușilor organici.

D. Analiză prin spectroscopie FTIR

Analiza FTIR prezentată în Figura 2.7 a evidențiat o descompunere semnificativă a colorantului RB21 atât în probele Q-Ag, cât și în probele R-Ag, în urma interacțiunii acestuia cu filmul subțire de Ag. Modificările benzilor de absorbție caracteristice indică transformări structurale și chimice semnificative ale moleculelor de colorant. Dispariția, deplasarea și diminuarea intensității unor benzi de absorbție, precum și apariția unor noi benzi vibraționale sugerează desfășurarea unor reacții chimice și rearanjări moleculare. Grupele funcționale modificate au fost identificate prin compararea datelor spectrale cu informațiile disponibile în literatura de specialitate și cu structura chimică inițială a RB21. Aceste modificări spectrale confirmă degradarea și transformarea anumitor grupe funcționale din structura moleculelor de colorant.

Rezultatele demonstrează că filmul subțire de Ag interacționează activ cu moleculele de RB21 și determină modificarea acestora în timpul procesului catalitic. În ansamblu, analiza FTIR confirmă descompunerea semnificativă a RB21 și evidențiază potențialul filmelor subțiri de Ag pentru degradarea catalitică a poluanților organici de tip colorant.

Analiza FTIR indică faptul că descompunerea RB21 începe imediat după interacțiunea cu filmul subțire de Ag, aspect evidențiat de modificările semnificative ale benzilor vibraționale din probele Q-Ag și R-Ag.

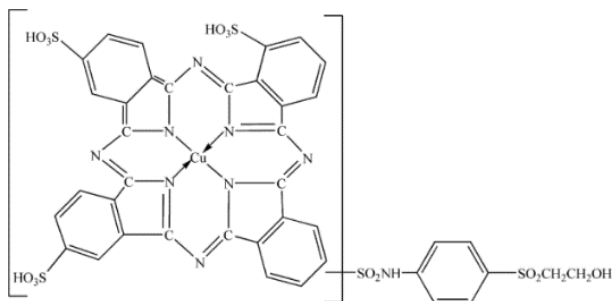


Figura 2.6. Formula structurală a colorantului Reactive Blue 21

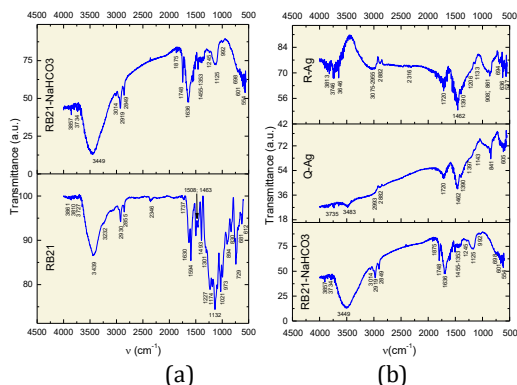


Figura 2.7. Spectrele FTIR ale colorantului inițial CI: RB21 (RB21), ale soluției apoase de RB21 uscate conținând NaHCO_3 (RB21- NaHCO_3), ale soluției de RB21 uscate după reacția survenită în urma tratamentului catalitic cu pelicula subțire de Ag (R-Ag) și ale rezidului soluției de RB21 uscate după interacțiunea cu pelicula subțire de Ag.

Grupele carbonat sunt identificate prin benzile situate la 1748 și 1462 cm^{-1} , în timp ce creșterea liniei de bază observată pentru proba Q-Ag sugerează formarea unor compuși cristalini care conțin grupe carbonat. Grupele sulfonice se mențin într-o măsură relativ ridicată, fiind evidențiate prin banda caracteristică de la 1390 cm^{-1} , în timp ce structurile aromatice sunt încă detectabile în proba R-Ag în regiunea de aproximativ 3075 cm^{-1} . Benzile de întindere C-H alifatică sunt prezente în toate probele, poziția acestora suferind deplasări în urma interacțiunii cu filmul de Ag.

Inelele heteroaromatice care conțin azot și grupele sulfonamidice N-H prezintă o degradare semnificativă, evidențiată prin atenuarea pronunțată sau dispariția benzilor din regiunile $3438\text{--}3483\text{ cm}^{-1}$ și 1590 cm^{-1} . Reducerea intensității și dispariția benzilor din regiunea $3438\text{--}3483\text{ cm}^{-1}$ indică, de asemenea, degradarea structurilor care conțin grupe hidroxil.

În ansamblu, rezultatele FTIR confirmă transformarea moleculară extinsă a RB21, caracterizată prin degradarea semnificativă a grupelor care conțin azot, a grupelor sulfonamidice și hidroxilice, în timp ce grupele sulfonice și alifatică se mențin parțial.

În cazul analizei XRD, vârfurile de difracție intense și bine definite indică un grad ridicat de cristalinitate și o bună ordonare structurală a filmului, cu orientare preferențială pe direcția (111). Formarea fazelor cristaline pe un substrat care nu a fost încălzit sugerează că nucleația și creșterea cristalelor au avut loc în principal în interiorul plumei de ablație PLD, caracterizată printr-un conținut energetic ridicat, procesul putând fi influențat și de impuritățile prezente în țintă. Aceste rezultate confirmă obținerea cu succes a unor filme subțiri de Ag policristaline, bine structurate.

E. Profilometrie

Măsurătorile profilometrice (Figura 2.8) au confirmat rugozitatea pronunțată a suprafeței filmului subțire de Ag, caracterizată prin vârfuri neregulate și variații topografice semnificative, generate de ejectarea picăturilor, agregarea particulelor și

apariția fenomenelor de împrăscare de tip coroană asociate procesului PLD. După interacțiunea cu soluția de RB21, filmul de Ag a prezentat o reducere evidentă a grosimii, însoțită de diminuarea numărului de vârfuri de pe suprafață și de apariția unor cavități și discontinuități.

Aceste modificări indică apariția unui proces de degradare sau corodare a suprafeței, determinat de interacțiunea dintre filmul de Ag și soluția de RB21-NaHCO₃. Procesul de corodare poate fi asociat cu desprinderea unor particule de Ag cu dimensiuni submicrometrice sau cu interacțiunile dintre speciile de Ag și grupele funcționale rezultate în urma degradării colorantului, precum grupele sulfonat și carboxilat.

În ansamblu, rezultatele demonstrează că filmul subțire de Ag participă activ la procesul de degradare catalitică, suferind modificări semnificative ale grosimii, rugozității și integrității suprafeței. Difractograma XRD a filmului subțire de Ag a confirmat formarea unei structuri policristaline bine definite, de tip cubic cu fețe centrate (fcc), caracterizată prin prezența unor maxime de difracție intense, corespunzătoare planelor cristalografice (111), (200), (220) și (311).

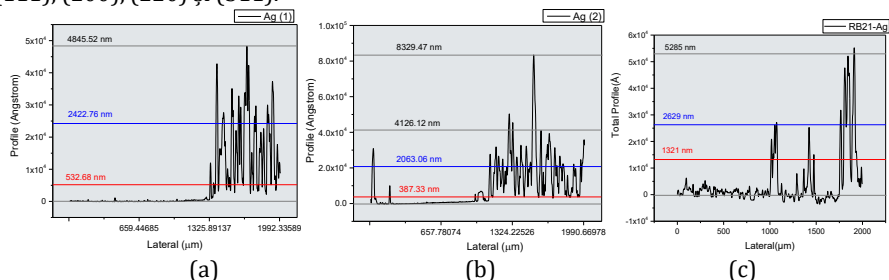


Figura 2.8. Profilul suprafeței stratului subțire de argint înainte (a, b) și după (c) expunerea la soluția RB21.

Măsurătorile profilometrice ale suprafeței au evidențiat valori pozitive ale asimetriei (Rsk) pentru ambele probe, indicând o suprafață dominată de văi în raport cu vârfurile. Filmul subțire de Ag a prezentat o valoare a curtosisului de $Rku = 7$, care a crescut la 12,95 după tratamentul cu soluția RB21-NaHCO₃, în comparație cu valoarea de referință de 3 corespunzătoare unei distribuții gaussiene. Valorile ridicate ale curtosisului indică prezența unor neregularități pronunțate ale suprafeței, caracterizate prin vârfuri ascuțite și cavități adânci. Creșterea valorii Rku în urma tratamentului confirmă apariția unor modificări morfologice semnificative și susține desfășurarea unui proces de corodare, care a condus la creșterea eterogenității suprafeței.

F. Microscopia optică

Microscopia optică (Figura 2.9) a evidențiat faptul că filmul subțire de Ag prezenta inițial o morfologie relativ compactă și continuă, indicând o distribuție omogenă a materialului depus, cu un număr redus de discontinuități la scară microscopică. După interacțiunea cu soluția RB21-NaHCO₃, pe suprafață au apărut regiuni mai întunecate, asociate cel mai probabil cu acumularea produșilor de reacție sau cu formarea unor compuși modificați chimic, care au determinat modificarea reflectivității optice a filmului. Suprafața investigată a avut dimensiuni de aproximativ $1,4 \times 1,1$ mm, permițând evaluarea

distribuției spațiale și a extinderii modificărilor survenite la nivelul suprafeței. Aceste observații sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin SEM, AFM și profilometrie, confirmând apariția unor modificări morfologice și compoziționale semnificative ale filmului subțire de Ag în timpul procesului de degradare catalitică.

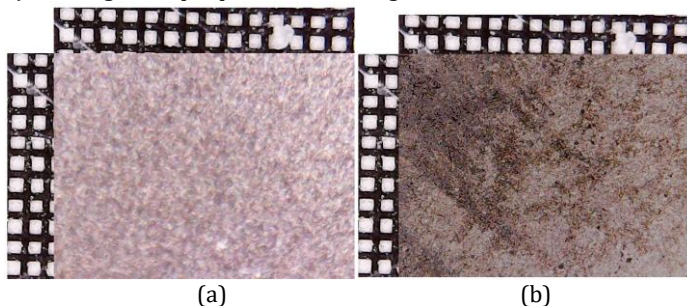


Figura 2.8. Imagini de microscopie optică ale peliculei subțiri de argint înainte (a) și după (b) contactul cu soluția RB21, raportate la o rețea de $0,1 \times 0,1$ mm.

2.2.2. Concluzii

Rezultatele obținute în cadrul prezentului studiu demonstrează activitatea catalitică semnificativă a filmelor subțiri de argint cu suprafețe puternic rugozificate în procesele de descompunere a compușilor organici caracterizați prin structuri moleculare complexe. Investigațiile experimentale confirmă faptul că morfologia suprafeței obținute, caracterizată printr-o rugozitate crescută și prin prezența unor structuri micro- și nanometrice, intensifică interacțiunea dintre suprafața metalică și speciile organice, favorizând astfel reacțiile catalitice și procesele de degradare moleculară.

Analizele structurale, morfologice și spectroscopice corelate indică faptul că filmele subțiri de Ag favorizează în mod activ transformările chimice care implică modificarea grupelor funcționale, fragmentarea moleculelor și degradarea compușilor organici complecși. În plus, eficiența catalitică pare să fie puternic influențată de arhitectura texturată a suprafeței filmelor depuse, care asigură o suprafață activă extinsă și o densitate mai mare de situsuri reactive.

În ansamblu, rezultatele evidențiază potențialul aplicativ al filmelor subțiri de argint cu suprafață rugozificată ca materiale catalitice eficiente pentru degradarea și tratarea poluanților organici, în special a moleculelor complexe de coloranți provenite din apele uzate industriale.

2.3. Studiul interacțiunii straturilor subțiri de cupru cu soluția apoasă care conține bicarbonat de sodiu și Reactive Blue 21

Acest studiu investighează interacțiunea filmelor subțiri de Cu și a filmelor bilayer Ag/Cu, fabricate prin metoda ablației laser pulsate (PLD), cu o soluție apoasă de NaHCO_3 -Reactive Blue 21 (RB21), în vederea evaluării potențialului acestora pentru corodarea controlată a cuprului și ingineria suprafeței [21,22]. Filmele subțiri de cupru sunt utilizate pe scară largă în electronică, optoelectronică, materiale conductoare, senzori

și tehnologii energetice avansate, datorită proprietăților lor electrice, optice și structurale excelente [23–25]. Cuprul poate reacționa cu soluțiile care conțin bicarbonat prin procese de dizolvare și coroziune, în timp ce anodizarea poate conduce la formarea unor compuși nanostructurați, precum Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ și malachit, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, cu potențial pentru aplicații catalitice și în domeniul energiei. În cadrul acestui studiu, RB21 a fost introdus ca un compus reactiv capabil să coordoneze cuprul și ca indicator al transformărilor interfaciale, pornind de la rezultatele anterioare privind activitatea catalitică a filmelor subțiri de Ag în sisteme RB21-NaHCO_3 [26,27].

2.3.1. Metode de analiză

Morfologia suprafeței și compoziția elementală a filmelor subțiri au fost investigate prin microscopia electronică cu scanare cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (SEM-EDS), utilizând un sistem Vega Tescan LMH II. Imaginile SEM au fost obținute cu ajutorul unui detector de electroni secundari, la o tensiune de accelerare de 30 kV și o distanță de lucru de 15,5 mm, în timp ce analiza EDS a furnizat informații calitative și semi-cantitative privind compoziția elementală. Microscopia optică a fost realizată cu ajutorul unui microscop metalografic inversat Namicon ISMM1000, echipat cu o cameră MotiCam 10+ de 10,0 MP și software-ul Motic Images Plus 3.0, pentru examinarea caracteristicilor suprafeței și a modificărilor morfologice.

Spectroscopia FTIR a fost utilizată pentru identificarea grupelor funcționale și a modificărilor chimice din probele R-Cu, R-Ag/Cu, Q-Cu și Q-Ag/Cu, amestecul RB21-NaHCO_3 și RB21 în stare inițială fiind utilizate ca probe martor. Măsurătorile FTIR au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru Bomem MB154S, la o rezoluție de 4 cm^{-1} . Probele au fost omogenizate în aproximativ 280 mg de KBr și presate sub formă de pastile cu diametrul de 12 mm, la o presiune de 100 atm. Profilometria suprafeței a fost realizată utilizând un profilometru cu stilus DektakXT, pentru evaluarea modificărilor topografiei și rugozității filmelor în urma tratamentului chimic. Înaintea măsurătorilor, filmele tratate au fost clătite cu apă distilată, iar profilele acestora au fost comparate cu cele înregistrate înainte de expunere, în vederea evaluării modificărilor morfologice și structurale induse de interacțiunea cu sistemul RB21-NaHCO_3 .

2.3.2. Rezultate și discuții

A. Microscopie electronică cu baleiaj și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (SEM-EDS)

Analiza SEM prezentată în Figura 2.10 a evidențiat diferențe morfologice clare între filmul subțire de Cu și filmul subțire bilayer Ag/Cu. Filmul de Cu a prezentat o suprafață mai netedă, mai omogenă și mai uniformă în comparație cu structura Ag/Cu. Morfologia filmului bilayer a fost determinată în principal de stratul superior de Ag și a prezentat caracteristici similare celor raportate anterior în literatura de specialitate. Filmul de Cu a prezentat particule cvasisferice, de tip „perlă”, cu diametre de până la aproximativ 3 μm , deși majoritatea particulelor au avut dimensiuni mai mici de 1 μm . Aceste structuri submicrometrice și nanometrice sunt în concordanță cu morfologiile raportate anterior pentru filmele subțiri de Cu obținute prin PLD în condiții diferite de depunere laser [31].

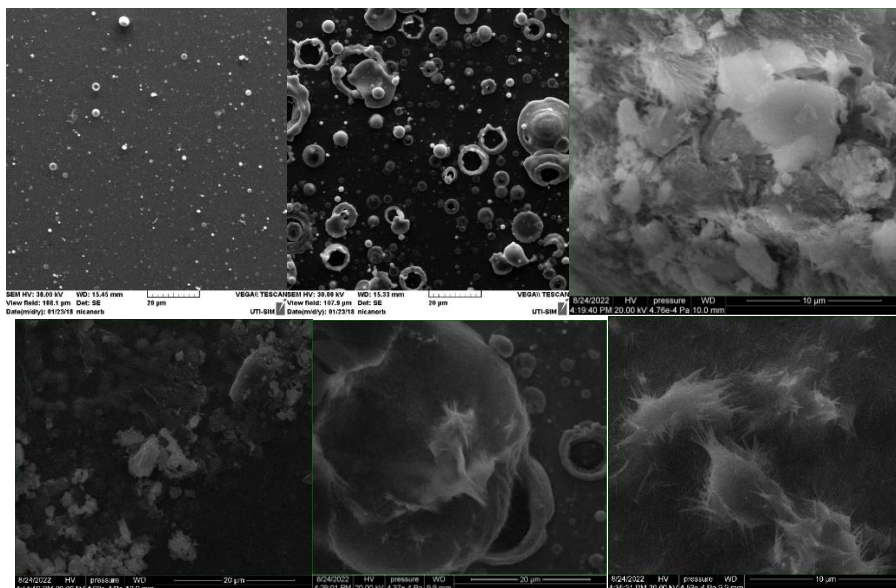


Figura 2.10. Micrografii SEM ale stratului subțire de Cu (a), ale subțirului strat subțire Ag/Cu (b) și ale straturilor după tratamentul cu soluția apoasă de RB21-NaHCO₃: RB21-NaHCO₃ pe straturi de Cu (c, d) și RB21-NaHCO₃ pe straturi de Ag/Cu (e, f).

Stratului bilayer Ag/Cu i-a fost caracteristică o morfologie a suprafeței semnificativ mai complexă decât cea a filmului de Cu, cu structuri variind de la dimensiuni submicrometrice până la aproximativ 10–20 μm . Aceste structuri au inclus formațiuni inelare de tip împrôșcare în coroană (crown splash), picături de tip „perlă” și clustere de particule agregate, deși majoritatea neregularităților au avut dimensiuni de aproximativ 5 μm sau mai mici [24]. După interacțiunea cu soluția RB21-NaHCO₃, filmul de Cu a prezentat depuneri cristaline distribuite pe suprafața analizată, indicând o împrăștiere și o dispersie eficientă a soluției. Această dispersie accentuată poate fi asociată cu dizolvarea parțială a cuprului în mediul bicarbonat și formarea ionilor de Cu, în timp ce morfologia mai netedă a filmului de Cu favorizează, de asemenea, depunerea și cristalizarea mai uniformă [30].

În schimb, suprafața Ag/Cu a prezentat o dispersie mai redusă și depuneri predominant aciculare, de tip cristale sub formă de ace, sugerând faptul că interfața Ag/Cu influențează diferit mecanismele de nucleație și cristalizare [25]. Analiza EDS (Figura 2.11) a evidențiat un conținut foarte ridicat de oxigen, de aproximativ 95,5 % mas., în cazul filmului de Cu, indicând o oxidare semnificativă a suprafeței, datorată reactivității chimice ridicate a cuprului. Filmul bilayer Ag/Cu a prezentat un conținut de oxigen considerabil mai redus, de aproximativ 52 % mas., demonstrând că stratul superior de Ag asigură o protecție parțială împotriva oxidării și prezintă o rezistență mai ridicată la oxidarea atmosferică în comparație cu cuprul.

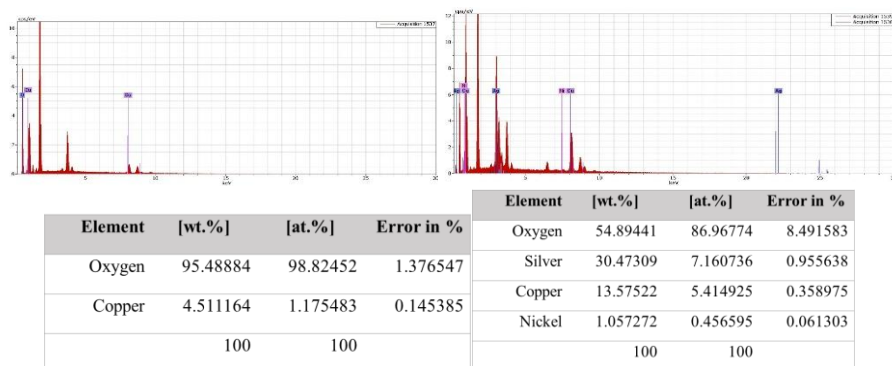


Figura 2.11. Spectrele EDS ale stratului subțire de Cu (a) și ale stratului subțire bicomponent Ag/Cu (b), împreună cu analizele corespunzătoare ale compoziției elementale pentru stratul de Cu (c) și stratul Ag/Cu (d), evidențiind prezența impurităților de Ni.

B. Spectroscopia FT-IR

Spectrele FTIR prezentate în Figura 2.12, împreună cu atribuirea benzilor vibraționale, evidențiază modificări structurale și chimice semnificative în sistemul de colorant RB21 în urma interacțiunii acestuia cu NaHCO_3 și cu filmele subțiri de Cu și Ag/Cu. Analiza spectrală evidențiază modificări importante atât la nivelul componentelor cromofore, cât și al celor cromogene ale moleculei de colorant, indicând desfășurarea unor procese extinse de degradare și transformare moleculară.

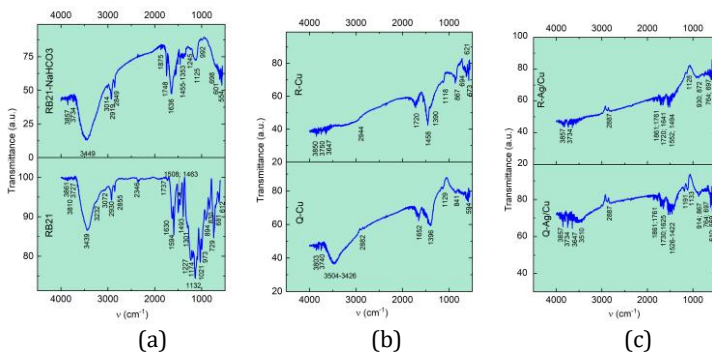


Figura 2.12. Spectrele FTIR înregistrate pentru probele martor RB21 și RB21- NaHCO_3 (a), probele Q-Cu și R-Cu (b) și probele Q-Ag/Cu și R-Ag/Cu (c).

Modificările spectrale FTIR observate pentru colorantul RB21 în urma interacțiunii cu NaHCO_3 devin considerabil mai pronunțate atunci când soluția apoasă RB21- NaHCO_3 este pusă în contact cu filmele subțiri de Cu și Ag/Cu. Spectrele corespunzătoare probelor R-Cu, Q-Cu, R-Ag/Cu și Q-Ag/Cu demonstrează că ambele sisteme metalice induc transformări chimice intense, care conduc la descompunerea

avansată a structurii colorantului RB21. Tiparele de degradare sunt comparabile cu cele raportate anterior pentru filmele subțiri de Ag [30], confirmând astfel activitatea catalitică a filmelor subțiri de Cu și Ag/Cu în promovarea proceselor de descompunere structurală și de transformare chimică a moleculelor de RB21.

C. Profilometrie

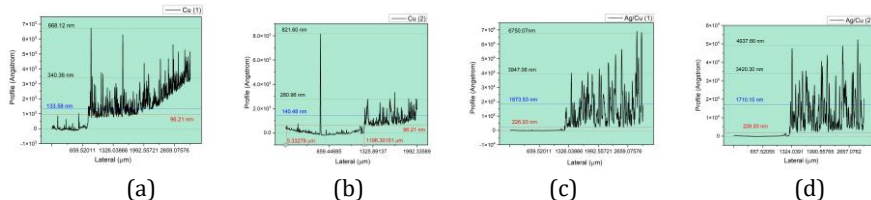


Figura 2.13. Profilurile de suprafață ale stratului subțire de Cu măsurate în zona 1 (a) și zona 2 (b), împreună cu profilurile corespunzătoare ale stratului subțire bicomponent Ag/Cu înregistrate în zona 1 (c) și zona 2 (d).

Profilele suprafeței filmelor subțiri de Cu (Figura 2.13), fabricate prin tehnica depunerii prin ablație laser pulsată (PLD), evidențiază neregularități topografice de amplitudine relativ redusă, cu înălțimi maxime ale vârfurilor de aproximativ 668,12 nm și 821,60 nm, după cum este ilustrat în Figura 2.12a. Aceste caracteristici profilometrice indică o morfologie a suprafeței straturilor de Cu comparativ mai netedă și mai uniformă. În schimb, înălțimile maxime ale vârfurilor măsurate pentru filmele subțiri bilayer Ag/Cu sunt de aproximativ un ordin de mărime mai mari, evidențiind creșterea semnificativă a rugozității suprafeței și a complexității morfologice induse de stratul superior de Ag [35]. Această diferență pronunțată de topografie sugerează că depunerea stratului de Ag contribuie semnificativ la formarea unor structuri microstructurale de dimensiuni mai mari și a unor neomogenități ale suprafeței în sistemul Ag/Cu.

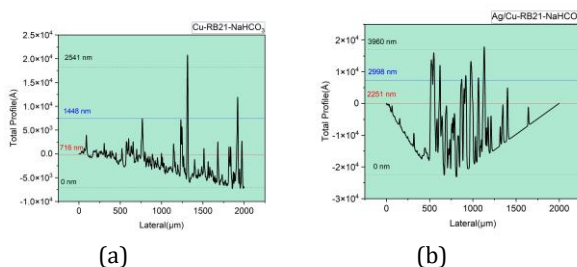


Figura 2.14. Profilurile de suprafață ale straturilor subțiri după expunerea la soluția apoasă de colorant RB21 și NaHCO_3 : proba Cu-RB21- NaHCO_3 (a) și proba Ag/Cu-RB21- NaHCO_3 (b).

Profilele suprafeței înregistrate după tratamentul cu soluția RB21- NaHCO_3 (Figura 2.14) evidențiază o degradare morfologică semnificativă atât a filmului subțire de Cu, cât și a filmului subțire bilayer Ag/Cu. Analiza profilometrică indică faptul că expunerea la soluția de tratament induce efecte corozive și erozive pronunțate asupra

straturilor metalice depuse, conducând la modificări considerabile ale topografiei suprafeței și ale integrității structurale.

D. Microscopia optică (OM)

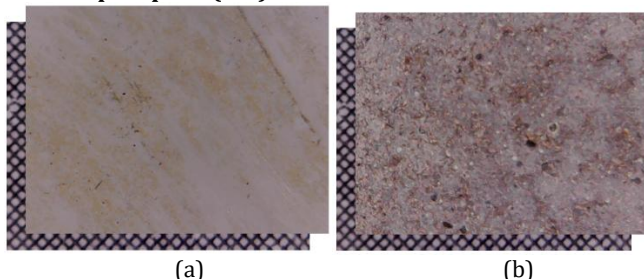


Figura 2.15. Imagini de microscopie optică (OM) ale peliculei subțiri de cupru după tratamentul cu soluție apoasă de RB21- NaHCO_3 (Cu-RB21- NaHCO_3) (a) și ale peliculei subțiri bicomponentă Ag/Cu după tratamentul cu soluție apoasă de RB21- NaHCO_3 (Ag/Cu-RB21- NaHCO_3) (b)

Imaginile obținute prin microscopia optică (OM) (Figura 2.15) evidențiază o coroziune accentuată a filmului subțire de Cu după tratamentul cu soluția apoasă RB21- NaHCO_3 (Cu-RB21- NaHCO_3), prezentată în Figura 2.14(a), în comparație cu filmul subțire bilayer Ag/Cu după tratamentul cu soluția apoasă RB21- NaHCO_3 (Ag/Cu-RB21- NaHCO_3), prezentat în Figura 2.14(b), care prezintă o structură mai compactă, asociată unei degradări mai reduse. Imaginile OM sunt în concordanță cu imaginile SEM și cu măsurătorile profilometrice, care indică, de asemenea, o coroziune mai avansată în cazul filmului subțire de Cu decât în cazul filmului subțire bilayer Ag/Cu. Nivelul diferit de coroziune al straturilor în urma tratamentului cu RB21- NaHCO_3 permite dezvoltarea unor materiale stratificate cu arhitecturi controlate, obținute prin procedee de corodare.

E. Spectroscopia UV-Vis

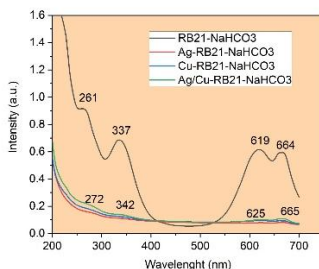


Figura 2.16. Spectre UV-Vis care indică un grad ridicat de descompunere a colorantului RB21 în NaHCO_3 la contactul cu diferite pelicule metalice subțiri: argint (spectrul Ag-RB21- NaHCO_3), cupru (spectrul Cu-RB21- NaHCO_3) și pelicula subțire bicomponentă Ag/Cu (spectrul Ag/Cu-RB21- NaHCO_3), comparativ cu proba martor RB21- NaHCO_3 .

Spectrele UV-VIS prezentate în Figura 2.16 evidențiază o descompunere accentuată a colorantului RB21 în comparație cu proba martor. Maximele de absorbție din domeniul vizibil, situate la 625 nm și 665 nm în spectrele Ag-RB21-NaHCO₃, Cu-RB21-NaHCO₃ și Ag/Cu-RB21-NaHCO₃, comparativ cu maximele de la 619 nm și 664 nm din spectrul probei martor RB21-NaHCO₃, indică faptul că nuanța corpului absorbant, respectiv a soluției după interacțiunea cu filmele subțiri, se menține în regiunea albastru-verzuie, însă este deplasată către valori mai mari ale lungimii de undă, fenomen cunoscut sub denumirea de efect batocromic.

Maximele de absorbție din domeniul UV, situate la 261 nm și 337 nm în spectrul probei martor RB21-NaHCO₃, prezintă, de asemenea, o deplasare către lungimi de undă mai mari și o diminuare pronunțată a intensității. Aceste modificări reflectă alterarea sistemului de conjugare π al moleculei, fenomen asociat efectului de conjugare. Scăderea intensității maximelor de absorbție, denumită efect hipocromic, indică o reducere a absorbției ca urmare a diminuării numărului de grupe cromofore din materialul investigat.

Prin urmare, descompunerea colorantului RB21 este evidențiată în mod clar prin reducerea intensității semnalelor de absorbție, iar grupele cromofore rămase nu mai corespund integral celor prezente în structura inițială a colorantului. Efectul batocromic observat indică faptul că și grupele auxochrome (metil, hidroxil și amino) din molecula colorantului au fost afectate, modificând modul în care acestea interacționează cu sistemul de conjugare al electronilor π .

2.3.3. Concluzii

Studiul prezent demonstrează diferențe semnificative în ceea ce privește morfologia suprafeței și caracteristicile structurale ale filmelor subțiri pe bază de cupru și argint depuse prin tehnica ablației laser pulsate (PLD), în ciuda utilizării unor parametri laser și a unor condiții experimentale de lucru identice. Rezultatele obținute evidențiază influența puternică a proprietăților fizico-chimice intrinseci ale materialelor țintă asupra proceselor de nucleație, dinamicii de creștere și topografiei finale a straturilor depuse. Între filmul subțire de Cu și sistemul bilayer Ag/Cu au fost observate variații distincte ale rugozității suprafeței, formării picăturilor și organizării microstructurale, confirmând caracterul dependent de material al procesului PLD.

Interacțiunea atât a filmului subțire de Cu, cât și a filmului subțire bilayer Ag/Cu cu soluția apoasă RB21-NaHCO₃ a indus transformări chimice intense în mediul de reacție. Filmele subțiri metalice au acționat ca interfețe catalitice și reactive, intensificând semnificativ reacțiile chimice dintre colorantul Reactive Blue 21 și bicarbonatul de sodiu și conducând la degradarea și descompunerea avansată a structurii moleculare a RB21. Activitatea catalitică pronunțată observată pentru ambele sisteme metalice indică un potențial de aplicare a acestor filme subțiri în tratarea și remedierea apelor uzate industriale reziduale care conțin coloranți. În particular, această abordare ar putea constitui o strategie eficientă pentru decontaminarea directă a băilor de vopsire reziduale din instalațiile industriale, contribuind la reducerea impactului asupra mediului asociat poluanților proveniți din industria textilă.

În plus, acțiunea corozivă puternică exercitată de soluția RB21-NaHCO₃ asupra filmelor subțiri de Cu indică un potențial de aplicare în procesele de modificare controlată

a suprafeței și în tehnologiile de microfabricație. Fenomenele de dizolvare și degradare observate pot fi optimizate și adaptate în continuare pentru utilizarea în tehnologii de imprimare și în procese de corodare de precizie. Un astfel de mecanism ar putea constitui baza dezvoltării unor noi metode de corodare chimică aplicabile în fabricarea dispozitivelor electronice și optoelectronice, inclusiv a celulelor fotovoltaice și a tehnologiilor bazate pe ferestre solare transparente, considerate în prezent direcții promițătoare pentru dezvoltarea sistemelor energetice durabile și a materialelor avansate multifuncționale.

Referințe

- [1] Adeloju, Samuel & Duan, Y.Y.. (1994). Influence of Bicarbonate Ions on the Stability of Copper Oxides and Copper Pitting Corrosion. *British Corrosion Journal*. 29. 315-320. [10.1179/000705994798267520](https://doi.org/10.1179/000705994798267520).
- [2] Giziński, D.; Brudzisz, A.; Alzahrani, M.R.; Wang, K.-K.; Misiótek, W.Z.; Stepniowski, W.J. Formation of CuOx Nanowires by Anodizing in Sodium Bicarbonate Solution. *Crystals* 2021, 11, 624. <https://doi.org/10.3390/cryst11060624>
- [3] Anna Brudzisz, Damian Giziński, Malwina Liszewska, Ewa Wierzbicka, Urša Tiringier, Safeya A. Taha, Marcin Zajac, Sylwia Orzechowska, Bartłomiej Jankiewicz, Peyman Taheri, Wojciech J. Stepniowski, Low-voltage anodizing of copper in sodium bicarbonate solutions, *Electrochimica Acta*, Volume 443, 2023, 141918, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141918>.
- [4] Cocean, A.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Bulai, G.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Pelin, V.; Razvan Vasile Ababei, R.V.; Dimitriu, D.G.; Cocean, I.; Gurlui, S. High Energy Pulsed Laser Beam to Produce a Thin Layer of Crystalline Silver without Heating the Deposition Substrate and Its Catalytic Effects. *Quantum Beam Sci.* 2024, 8, 16. <https://doi.org/10.3390/qubs8020016>
- [5] Cocean, A.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Bulai, G.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Pelin, V.; Ababei, R. V.; Dimitriu, D.-G.; Cocean, I.; Silviu Gurlui, S., High Energy Pulsed Laser Beam to Produce a Thin Layer of Crystalline Silver without Heating the Deposition Substrate and Its Catalytic Effects. *Quantum Beam Sci.* 2024, 8, 16. <https://doi.org/10.3390/qubs8020016>
- [6] Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S. Influence of the impurities to the composite materials in laser ablation phenomena, *U.P.B. Sci. Bull. A* 2021, 83, 225-238.
- [7] Cocean, A.; Cocean, I.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Gurlui, S. Study of Physico-Chemical Interactions during the Production of Silver Citrate Nanocomposites with Hemp Fiber. *Nanomaterials* 2021, 11, 2560. <https://doi.org/10.3390/nano11102560>
- [8] Cook, M.M.; Lander, J.A. Use of Sodium Borohydride to Control Heavy Metal Discharge in the Photographic Industry. *J. Appl. Photogr. Eng.* 1979, 5, 144-147.
- [9] Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed.; Interscience: New York, USA, 1980.
- [10] Cocean, A.; Pelin, V.; Cazacu, M.M.; Cocean, I.; Sandu, I.; Gurlui, S.; Iacomî, F. Thermal Effects Induced by Laser Ablation in Non-Homogeneous Limestone Covered by an Impurity Layer. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 424, 324-329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.172>
- [11] Jyoti, K.; Baunthiyal, M.; Singh, A. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2015, 9, 217-227. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.10.002>
- [12] Bagherzade, G.; Tavakoli, M.M.; Namaei, M.H. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (*Crocus sativus* L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017, 7, 227-233. <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2016.12.014>

- [13] Karthik, L.; Kumar, G.; Vishnu Kirthi, A.; Rahuman, A.A.; Bhaskara Rao, K.V. Streptomyces sp. LK3 mediated synthesis of silver nanoparticles and its biomedical application. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2014, 37, 261-267. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0994-3>
- [14] Hajakbari, F.; Ensandoust, M. Study of Thermal Annealing Effect on the Properties of Silver Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering, *Acta Phys. Pol. A* 2016, 129, 680-682. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.680>
- [15] Pretch, E.; Bülmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds. *Tables of Spectral Data*, 4th ed.; Springer: Berlin, Germany, 2009.
- [16] Miller, F.A.; Wilkins, C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis. *Anal. Chem.* 1952, 24, 1253-1294. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>
- [17] Cocean, G.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. *Polymers* 2022, 14, 1537. <https://doi.org/10.3390/polym14081537>
- [18] Cocean, G.; Cocean, A.; Garofalide, S.; Pelin, V.; Munteanu, B.S.; Pricop, D.A.; Motrescu, I.; Dimitriu, D.G.; Cocean, I.; Gurlui, S. Dual-Pulsed Laser Ablation of Oyster Shell Producing Novel Thin Layers Deposited to *Saccharomyces cerevisiae*. *Polymers* 2023, 15, 3953. <https://doi.org/10.3390/polym15193953>
- [19] Said, R.B.; Kolle, J.M.; Essalah, K.; Tangour, B.; Sayari, A. A Unified Approach to CO₂-Amine Reaction Mechanisms. *ACS Omega* 2020, 5, 26125-26133. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03727>
- [20] 1. Pana, I.; Parau, A.C.; Dinu, M.; Kiss, A.E.; Constantin, L.R.; Vitelaru, C. Optical Properties and Stability of Copper Thin Films for Transparent Thermal Heat Reflectors. *Metals* 2022, 12, 262. <https://doi.org/10.3390/met12020262>
- [21] 2. Wei, C., Wu, G., Yang, S. et al. Electrochemical deposition of layered copper thin films based on the diffusion limited aggregation. *Sci Rep* 6, 34779 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep34779>
- [22] Luis G. Mendoza-Luna, Cesar A. Guarin, Estefania Castañeda de la Vega, Felipe Neri Navarro Sánchez, Emmanuel Haro-Poniatowski, José L. Hernández-Pozos, Experimental and computational investigation on the surface plasmon resonance of copper thin-films produced via pulsed laser deposition, *Results in Optics*, Volume 19, 2025, 100803, ISSN 2666-9501, <https://doi.org/10.1016/j.rio.2025.100803>.
- [23] Lorusso A, Kovács Z, Gilicze B, Szatmári S, Perrone A, Szörényi T. Sub-ps Laser Deposited Copper Films for Application in RF Guns. *Materials* (Basel). 2023 Feb 2;16(3):1267. doi: 10.3390/ma16031267. PMID: 36770274; PMCID: PMC9920883.
- [24] Tomotoshi, D.; Kawasaki, H. Surface and Interface Designs in Copper-Based Conductive Inks for Printed/Flexible Electronics. *Nanomaterials* 2020, 10, 1689. <https://doi.org/10.3390/nano10091689>
- [25] Kaluzhina, S.A., Sieber, I.V. Copper passivity and its breakdown in sodium bicarbonate solutions: A scanning electron microscopy and x-ray photoelectron and auger spectroscopy study. *Russ J Electrochem* 42, 1352-1357 (2006). <https://doi.org/10.1134/S1023193506120135>

- [26] Adeloju, Samuel & Duan, Y.Y.. (1994). Influence of Bicarbonate Ions on the Stability of Copper Oxides and Copper Pitting Corrosion. *British Corrosion Journal*. 29. 315-320. 10.1179/000705994798267520.
- [27] Giziński, D.; Brudzisz, A.; Alzahrani, M.R.; Wang, K.-K.; Misiołek, W.Z.; Stepniowski, W.J. Formation of CuOx Nanowires by Anodizing in Sodium Bicarbonate Solution. *Crystals* 2021, 11, 624. <https://doi.org/10.3390/cryst11060624>
- [28] Anna Brudzisz, Damian Giziński, Malwina Liszewska, Ewa Wierzbicka, Urša Tiringner, Safeya A. Taha, Marcin Zajac, Sylwia Orzechowska, Bartłomiej Jankiewicz, Peyman Taheri, Wojciech J. Stepniowski, Low-voltage anodizing of copper in sodium bicarbonate solutions, *Electrochimica Acta*, Volume 443, 2023, 141918, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141918>.
- [29] Cocean, A.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Bulai, G.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Pelin, V.; Razvan Vasile Ababei, R.V.; Dimitriu, D.G.; Cocean, I.; Gurlui, S. High Energy Pulsed Laser Beam to Produce a Thin Layer of Crystalline Silver without Heating the Deposition Substrate and Its Catalytic Effects. *Quantum Beam Sci.* 2024, 8, 16. <https://doi.org/10.3390/qubs8020016>
- [30] Pretch, E.; Bülmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds. *Tables of Spectral Data*, 4th ed.; Springer: Berlin, Germany, 2009.
- [31] Miller, F.A.; Wilkins, C.H. *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis*. *Anal. Chem.* 1952, 24, 1253–1294. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>.
- [32] Cocean, G.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. *Polymers* 2022, 14, 1537. <https://doi.org/10.3390/polym14081537>.
- [33] Cocean, G.; Cocean, A.; Garofalide, S.; Pelin, V.; Munteanu, B.S.; Pricop, D.A.; Motrescu, I.; Dimitriu, D.G.; Cocean, I.; Gurlui, S. Dual-Pulsed Laser Ablation of Oyster Shell Producing Novel Thin Layers Deposited to *Saccharomyces cerevisiae*. *Polymers* 2023, 15, 3953. <https://doi.org/10.3390/polym15193953>.
- [34] Cocean, A.; Cocean, G.; Garofalide, S.; Cimpoesu, N.; Alexa, D.; Cocean, I.; Gurlui, S. Laser-Induced Ablation of Hemp Seed-Derived Biomaterials for Transdermal Drug Delivery. *Int. J. Mol. Sci.* 2025, 26, 7852. <https://doi.org/10.3390/ijms26167852> (Supplementary Material)

Capitolul III. Contaminarea cu aerosoli urbani și impactul acesteia asupra conservării suprafețelor arhitecturale istorice

Tehnicile de depunere, precum ablația laser pulsată (PLD), sunt abordate în contextul unor practici științifice responsabile față de mediu. Tehnologiile bazate pe filme subțiri pot contribui la protecția mediului prin dezvoltarea unor acoperiri cu proprietăți de autocurățare, anticorozive și fotocatalitice, care reduc efectele poluării și prelungesc durata de viață a materialelor utilizate în patrimoniul cultural și în aplicațiile industriale. Integrarea compușilor organici în fabricarea filmelor subțiri este, de asemenea, investigată ca o posibilitate de dezvoltare a unor materiale mai sustenabile și de reducere a utilizării substanțelor periculoase.

Contextul de mediu mai larg al studiului include poluarea urbană cu particule în suspensie, în special PM₁₀ și PM_{2,5}, generate de traficul rutier, activitățile de construcții și resuspensia prafului depus pe suprafața carosabilului. Tehnologiile de fixare a prafului abordează această problemă prin favorizarea coagulării și floculării particulelor fine, care se agregă în structuri mai mari și mai stabile, ce pot fi îndepărtate mai eficient prin metode de curățare mecanică.

Cu toate acestea, factori de mediu precum umiditatea, variațiile de temperatură, radiația UV și abraziunea mecanică pot destabiliza aceste agregate și pot conduce la regenerarea particulelor fine în suspensie. Prin urmare, sistemele de fixare a prafului trebuie asociate cu metode eficiente de îndepărtare și cu monitorizarea condițiilor de mediu, pentru a preveni poluarea secundară și a minimiza impactul asupra ecosistemelor [1,2]. Un studiu de caz realizat în Iași, România, la 10 martie 2021, a evidențiat apariția unor fenomene de spumare urbană asociate utilizării agenților de curățare chimică, analizele FTIR și SEM-EDX identificând coagulanți pe bază de aluminiu, săruri de cloruri și compuși organici în interiorul agregatelor de particule. Cercetarea prezintă conectează aceste probleme de mediu cu știința materialelor și chimia suprafețelor prin investigarea interacțiunii filmelor subțiri de Cu și Ag/Cu fabricate prin PLD cu soluții de NaHCO₃ și Reactive Blue 21, în vederea studierii proceselor de corodare asistată chimic și a reactivității interfaciale.

În ansamblu, studiul corelează procesele care au loc la scară nanometrică în filmele subțiri cu fenomenele de mediu observabile la scară macroscopică, oferind o perspectivă mai largă asupra sistemelor chimic active, reducerii poluării și cercetării materialelor sustenabile.

3.1. Identificarea problemei

Praful rutier reprezintă o sursă importantă de poluare a aerului urban prin generarea și resuspensia particulelor fine în suspensie, precum PM₁₀ și PM_{2,5}, care pot prezenta riscuri semnificative pentru mediu și sănătatea publică. Agenții de fixare a prafului, pe bază de substanțe cu proprietăți coagulante și floculante, sunt utilizați pentru agregarea particulelor fine în structuri mai mari și mai stabile, mai puțin susceptibile la resuspensie atmosferică.

Eficiența acestei abordări depinde nu numai de agregarea particulelor, ci și de îndepărtarea mecanică ulterioară a aglomeratelor, în special prin utilizarea unor sisteme asistate de vacuum. În cazul în care nu sunt îndepărtate, agregatele se pot fragmenta sub acțiunea traficului, a activității pietonale și a condițiilor de mediu, regenerând astfel

particule în suspensie în aer [3]. Stabilitatea acestora pe termen lung este influențată de temperatură, umiditate, radiație solară și precipitații, fiind necesară monitorizarea continuă pentru prevenirea riscurilor de mediu secundare și a deteriorării infrastructurii sau a structurilor istorice [8].

Printre substanțele utilizate în mod obișnuit pentru fixarea prafului se numără compușii pe bază de aluminiu, precum aluminatul de sodiu și hidroxidul de aluminiu, precum și clorurile de calciu și magneziu, utilizate pe scară largă și în tratarea apei și în întreținerea rutieră pe timp de iarnă. Studiul prezent investighează dispersia și depunerea reziduurilor provenite din agenții de fixare a prafului, utilizând aluminiul ca traser [4,7], incinta zidului Mănăstirii Golia constituind un studiu de caz pentru evaluarea potențialelor efecte fizico-chimice asupra suprafețelor aparținând patrimoniului cultural.

3.2. Procedeele experimentale și analiza problemei

În urma observării repetate a unor scurgeri de apă și a persistenței fenomenului de spumare în timpul operațiunilor de curățare a străzilor din Iași, au fost prelevate probe de mediu la data de 10 martie 2021 și analizate în vederea identificării compușilor chimici asociați materialelor utilizate pentru fixarea prafului și prevenirea alunecării. Persistența fenomenului de spumare a ridicat semne de întrebare cu privire la dispersia, transportul și persistența în mediu a acestor substanțe în mediul urban.

O investigație complementară, realizată la 14 aprilie 2021, a vizat analiza depunerilor de particule de pe zidul de incintă al Ansamblului Mănăstirii Golia, situat în apropierea unei artere rutiere afectate. Analizele spectrale comparative ale probelor prelevate de pe carosabil și ale depunerilor de pe zidul Mănăstirii Golia au evidențiat similitudini semnificative în ceea ce privește compoziția chimică, sugerând existența unei surse comune. Aceste rezultate au susținut ipoteza conform căreia substanțele utilizate în cadrul activităților de întreținere a străzilor pot migra către suprafețele istorice din vecinătate prin transport aerosol, împrăscare, scurgere de suprafață sau depunere atmosferică. Prin urmare, cele două investigații au fost integrate pentru evaluarea căilor de migrare și a potențialelor efecte pe termen lung ale compușilor utilizați pentru fixarea prafului și dezghețarea carosabilului asupra clădirilor istorice și a altor structuri urbane expuse.

3.2.1. Materiale și metode experimentale

Probele de apă colectate de pe străzile din Iași în urma operațiunilor de spălare au prezentat o spumă persistentă, atât fracția de spumă, cât și cea lichidă fiind uscate în condiții ambientale controlate, în vederea izolării reziduurilor solide. Depunerile de particule de pe zidul de incintă al Mănăstirii Golia au fost colectate din mai multe puncte de prelevare prin răzuire delicată și utilizarea unor perii moi, probele fiind depozitate individual pentru prevenirea contaminării încrucișate.

Reziduurile rezultate și probele prelevate de pe zid au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR și EDX, în vederea identificării compoziției moleculare și elementale, în timp ce microscopia electronică cu scanare (SEM) a fost utilizată pentru investigarea morfologiei particulelor, a proceselor de agregare și a caracteristicilor microstructurale. Analizele FTIR au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru Bomem MB154S, la o rezoluție de 4 cm^{-1} , iar analizele SEM-EDX au fost realizate utilizând un sistem Vega Tescan LMH II. În plus, măsurătorile colorimetrice au fost efectuate direct pe zidul Mănăstirii Golia, utilizând un analizor universal cromatic pentru măsurarea diferențelor

de culoare NR10QC, în vederea evaluării posibilelor modificări ale culorii suprafeței cauzate de depunerea particulelor și de interacțiunile chimice.

Parametrii meteorologici au fost obținuți din baze de date istorice [24], în timp ce datele privind particulele atmosferice și încărcarea cu aerosoli au fost furnizate de rețeaua AERONET [25], permițând interpretarea proceselor de transport, dispersie și depunere a particulelor asociate operațiunilor de fixare a prafului.

3.3. Rezultate și discuții

Locurile de prelevare au fost selectate atât pe latura vestică, cât și pe latura sudică a zidului de incintă al Mănăstirii Golia, după cum este ilustrat în Figurile 1(a), 1(b), 2(a) și 2(b). Criteriile de selecție s-au bazat în principal pe nivelurile diferite de expunere la emisiile provenite din traficul urban, la depunerea particulelor atmosferice și la condițiile locale de mediu. Fațada vestică a prezentat un interes deosebit datorită proximității imediate față de o arteră rutieră intens circulată, în timp ce fațada sudică a fost aleasă ca zonă de comparație, caracterizată printr-o influență directă redusă a activității vehiculelor.



Figura 3.1. Imagine care ilustrează zidul incintei Mănăstirii Golia din Iași și amplasarea zonei de prelevare de vest (a), împreună cu o vedere detaliată a zonei de prelevare de vest și punctele de prelevare marcate Wst-b, Wd-d și Wm (b).

Secțiunea vestică a zidului de incintă al Mănăstirii Golia a fost identificată ca fiind cea mai vulnerabilă la acumularea particulelor atmosferice, ca urmare a traficului intens de pe strada George Enescu și a proximității acesteia față de monument, după cum este prezentat în Tabelul 1 și în Figurile 3.1(a) și 3.21(b). Distanțele reduse favorizează depunerea prafului rutier resuspendat, a aerosolilor proveniți din procesele de combustie și a reziduurilor rezultate în urma operațiunilor de întreținere a străzilor. Zona de prelevare Wst-b, situată la numai 190 cm de carosabil, a prezentat modificări cromatice pronunțate și o contaminare semnificativă a suprafeței, geometria înclinată a contrafortului favorizând suplimentar depunerea particulelor. În schimb, zonele de prelevare Wd-d și Wm, situate la aproximativ 300 cm de carosabil, au prezentat o acumulare mai redusă de particule și modificări vizibile mai puțin pronunțate. Aceste observații demonstrează că atât distanța față de sursele de trafic, cât și morfologia arhitecturală a monumentului influențează în mod semnificativ distribuția depunerilor de poluanți pe suprafețele istorice.

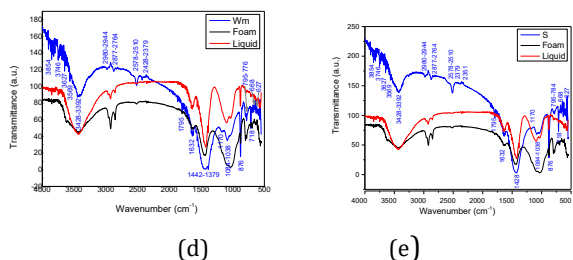


Figura 3.3. În (a) sunt prezentate spectrele FTIR ale reziduurilor solide obținute după uscarea fracțiunii de spumă (linie neagră) și a fracțiunii lichide (linie roșie). Panourile (b)–(e) prezintă comparația între probele Golia (Wst-b, Wd-d, Wm și S) și probele de spumă și lichid provenite de pe carosabil.

Spectrele FTIR corespunzătoare reziduurilor solide obținute în urma evaporării probelor de spumă și de lichid de spălare (Figura 3.3a) indică prezența unui amestec complex de compuși chimici anorganici. Identificarea acestor compuși prezintă o importanță deosebită, deoarece substanțele care conțin aluminiu sunt utilizate pe scară largă ca agenți de coagulare și floculare în aplicații de mediu și industriale, datorită capacității ionilor de aluminiu de a forma complexe de coordonare atât cu specii organice, cât și cu specii anorganice [3, 8].

Interpretarea spectrelor FTIR a fost susținută suplimentar de datele privind compoziția elementală obținute prin spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (EDX), prezentate în Figura 3.4. Analiza EDX a evidențiat prezența simultană a calciului și clorului în rapoarte atomice corespunzătoare compoziției stoichiometrice a clorurii de calciu (CaCl_2). Această observație confirmă prezența clorurii de calciu în reziduurile analizate. Clorura de calciu este un alt compus utilizat frecvent în operațiunile de control al prafului și în aplicarea materialelor antiderapante, datorită caracterului său higroscopic și capacității de a favoriza coeziunea particulelor atât în condiții uscate, cât și în dispersii apoase. Prin reținerea umidității și intensificarea aderenței dintre particule, clorura de calciu contribuie la formarea unor agregate compacte de particule, mai puțin susceptibile la resuspensie atmosferică.

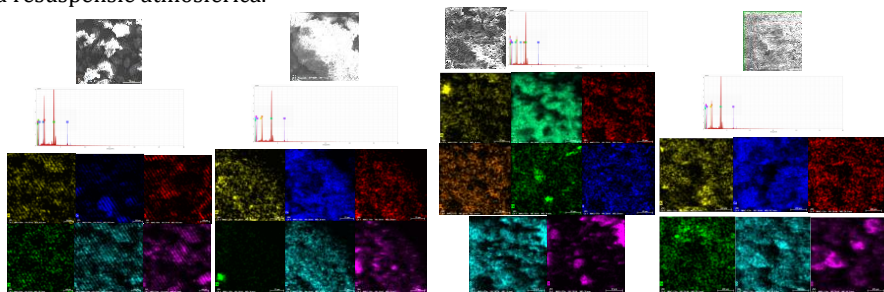


Figura 3.4. Maparea elementală obținută din imaginile SEM ale zonelor de prelevare de pe Zidul Golia: Wst-b (a), Wd-d (b), Wm (c) și S (d).

Analizele FTIR și EDX corelate au identificat cel puțin trei categorii de compuși chimici capabili să favorizeze procesele de coagulare, floculare și agregare, acționând astfel ca agenți de fixare a prafului, formarea aglomeratelor fiind confirmată prin analiza SEM. Micrografiile SEM prezentate în Figura 3.5 evidențiază aglomerări compacte de particule și structuri agregate eterogene în reziduurile de spumă uscată și în reziduurile provenite din lichidul de spălare contaminat, furnizând dovezi directe ale desfășurării proceselor de coagulare și agregare. Benzile FTIR situate la 3854 și 3615 cm^{-1} , atribuite legăturilor Al-OH-Al, împreună cu banda de la 614 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor de deformare Al-O, confirmă prezența agenților de coagulare pe bază de aluminiu [8, 9, 17]. Benzile suplimentare situate la 1627 și 1631 cm^{-1} indică prezența unor compuși care conțin sulfați, inclusiv sulfat de aluminiu și sulfat feros, compuși asociați în mod frecvent proceselor de coagulare și floculare [16].

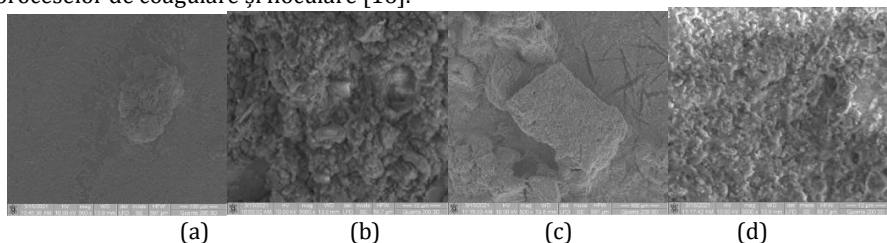


Figura 3.5. Imagini SEM înregistrate la mărituri de 500 $\times$ (a, c) și 5000 $\times$ (b, d) pentru materialele solide obținute după uscarea fracțiunii lichide (a, b) și a fracțiunii de spumă (c, d).

Spectrele FTIR indică prezența unor compuși tensioactivi proveniți din produsele de curățare pe bază de detergenți, cu benzi caracteristice situate la 1424–1430 cm^{-1} și 1376 cm^{-1} , asociate grupelor funcționale sulfonate, în timp ce benzile suplimentare care conțin sulf, situate la 877, 798–775, 712, 698 și 557 cm^{-1} , confirmă prezența unor structuri S-O, S-S și C-S diverse [15]. Regiunea 1424–1430 cm^{-1} poate include, de asemenea, contribuții suprapuse ale grupelor carbonat [16]. Coexistența compușilor tensioactivi cu agenți anorganici de coagulare, precum alumații, sulfatul de aluminiu, sulfatul de calciu și clorura de calciu, favorizează agregarea particulelor prin reducerea tensiunii superficiale și prin interacțiuni de tip van der Waals, legături de hidrogen și legături de coordonare. Corelarea spectrelor FTIR din Figura 3.3 cu rezultatele EDX din Figura 3.4 indică, de asemenea, prezența unor compuși asociați aminoacizilor și a unor structuri organice care conțin grupe hidroxil, amină și carbonil, aspect susținut de benzile situate la 3431 și 3413 cm^{-1} . Compușii organici alifatici sunt indicați de benzile de întindere C-H situate la 2956, 2920 și 2852 cm^{-1} în reziduul lichid și la 2960, 2924 și 2852 cm^{-1} în reziduul de spumă, în timp ce benzile de la 1874 și 1796 cm^{-1} susțin suplimentar prezența amidelor și a derivaților acizilor carboxilici [15, 18]. Compușii care conțin siliciu au fost, de asemenea, identificați prin benzile caracteristice situate la 3746, 2352, 1093 și 1029 cm^{-1} în reziduul lichid și la 2352, 1084 și 1036 cm^{-1} în reziduul de spumă, corespunzătoare vibrațiilor Si-OH, Si-H și Si-Si asociate silicaților și SiO₂ [14, 15]. În

ansamblu, coexistența compușilor organici, a substanțelor tensioactive, a agenților anorganici de coagulare și a particulelor minerale de tip silicat demonstrează compoziția complexă și eterogenă a reziduurilor provenite din operațiunile de curățare a străzilor, precum și multitudinea de interacțiuni fizico-chimice responsabile de agregarea și depunerea particulelor.

Rezultatele corelate FTIR, EDX și SEM indică faptul că agenții de fixare a prafului favorizează formarea unor agregate eterogene de particule prin interacțiuni electrostatice, de coordonare, prin legături de hidrogen și forțe de tip van der Waals, analiza SEM evidențiind aglomerate poroase cu dimensiuni care depășesc 100 μm (Figura 3.4a,c). Analizele FTIR și EDX sugerează, de asemenea, prezența unor compuși de tip ferocianură, în timp ce agentul de coagulare pe bază de aluminiu este identificat cel mai probabil ca fiind sulfatul de aluminiu, a cărui reacție cu speciile carbonat poate genera $\text{Al}(\text{OH})_3$ și CO_2 , contribuind la formarea spumei observate și a structurii poroase a agregatelor [8, 15–18]. Procesul de spălare a străzilor poate, prin urmare, mobiliza, redistribui și ulterior reintroduce contaminanții particulați în aer, sol, vegetație, infrastructură și, potențial, în sistemele acvatice, atunci când efluenții de spălare contaminați nu sunt îndepărtați imediat [8, 19–22]. Spectrele FTIR ale probelor prelevate de pe zidul Mănăstirii Golia, respectiv Wst-b, Wd-d, Wm și S (Figurile 3.3(b)–3.3(e)), prezintă semnături chimice compatibile cu cele ale probelor provenite de pe stradă din Figura 3.3(a), inclusiv alumați, sulfat de aluminiu, clorură de calciu și diferiți compuși organici, în timp ce aluminiul detectat prin EDX furnizează un trasor elemental al materialelor utilizate pentru fixarea prafului (Tabelele 3.2 și 3.4). Similaritatea spectrală pronunțată dintre probele prelevate de pe zidul Mănăstirii Golia și cele provenite de pe stradă, coroborată cu observațiile SEM privind prezența unor particule fine cu dimensiuni mai mici de 10 μm și a unor agregate care depășesc 100 μm , demonstrează că resuspensia indusă de traficul rutier și transportul atmosferic favorizează migrarea și depunerea reziduurilor provenite din agenții de fixare a prafului pe suprafața monumentului istoric.

3.3.2. Analiza colorimetrică a punctelor de prelevare a probelor de pe Zidul Golia și localizarea acestora în raport cu strada și condițiile de trafic.

Evaluarea colorimetrică a zidului Mănăstirii Golia și a zonelor de referință adiacente a utilizat spațiul de culoare CIELAB ($L^*a^*b^*$) pentru cuantificarea variațiilor culorii suprafeței și a abaterilor parametrilor de luminozitate și ale coordonatelor cromatice (Figurile 3.6a–3.6d). Parametrii Δa^* și Δb^* descriu deplasările de-a lungul axelor roșu-verde și, respectiv, galben-albastru, permițând caracterizarea detaliată a modificărilor cromatice asociate contaminării și transformării materialului. Diferența totală de culoare ΔE , calculată pe baza variațiilor luminozității (ΔL^*) și ale coordonatelor cromatice, furnizează o măsură cantitativă integrată a modificării globale perceptibile a culorii. Această metodologie permite detectarea și evaluarea unor modificări subtile ale suprafeței care pot să nu fie ușor observabile vizual, oferind un indicator obiectiv al impactului factorilor de mediu și al degradării materialului la nivelul suprafețelor istorice ale Mănăstirii Golia.

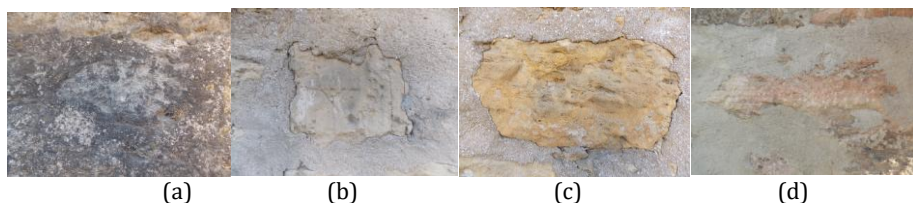


Figura 3.6. Amplasarea zonelor de prelevare a probelor pe zidul incintei Mănăstirii Golia (Iași): Wst-b (a), Wd-d (b), Wm (c) și S (d).

Suprafețele investigate ale zidului Mănăstirii Golia au prezentat o eterogenitate spațială pronunțată în ceea ce privește colorarea și starea de degradare a materialului, reflectând expunerea diferențiată la factorii de stres ambiental și la depunerea particulelor. Aceste variații cromatice sunt influențate de umiditatea relativă, temperatură și depunerea continuă a particulelor de materie antropică asociate operațiunilor de întreținere a străzilor și de fixare a prafului din municipiul Iași. Pentru comparație, zona Wd-d a fost selectată ca locație de referință datorită condițiilor sale relativ uscate, în timp ce Figurile 3.7(a) și 3.7(b) ilustrează distribuții cromatice distincte în cadrul zonelor de prelevare. Zona Wst-b a prezentat nuanțe gri și violet închis, asociate unui nivel mai ridicat de contaminare, zona Wd-d a evidențiat nuanțe mai deschise de gri și galben, indicând un grad mai redus de degradare, zona Wm a prezentat predominant o colorare galben-portocalie, iar zona S a evidențiat nuanțe galben-brun, compatibile cu un nivel mai redus de contaminare și cu o alterare naturală mai accentuată.

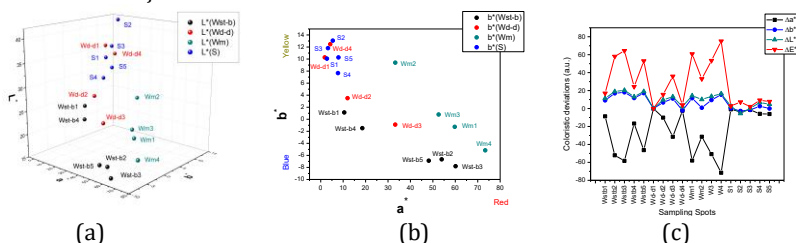


Figura 3.7. Analiza colorimetrică a punctelor de prelevare și a locațiilor adiacente acestora: reprezentarea 3D a parametrilor de culoare $L^*a^*b^*$ (a); reprezentarea 2D a coordonatelor de culoare a^*-b^* (b); și graficele diferențelor de culoare (Δa^* , Δb^* , ΔE^*) (c).

Analiza cantitativă a parametrilor Δa^* , Δb^* și ΔE^* a confirmat faptul că zona sudică (S) a prezentat cele mai reduse modificări cromatice, în timp ce fațada vestică a fost cea mai afectată, în concordanță cu diferențele de expunere la particulele provenite din trafic și la poluanții atmosferici. Dintre parametrii evaluați, Δa^* a avut cea mai importantă contribuție la variația totală a culorii, absența valorilor negative ale parametrului a^* indicând deplasări predominant către nuanțe de roșu, posibil asociate compuşilor care conțin fier, identificați prin analiza EDX (Figurile 3.7a–3.7b; Tabelul 4).

Colorația violet pronunțată observată pe fațada vestică poate fi asociată prezenței Fe_2O_3 în particulele mai grosiere provenite de pe stradă, a căror agregare și depunere pot fi favorizate de agenții de fixare a prafului. Conținutul relativ ridicat de carbon, de 43,87 % mas. (54,04 % at.), sugerează, de asemenea, o contribuție semnificativă a funinginii provenite din trafic, favorizând închiderea la culoare a suprafeței și modificarea parametrilor de luminozitate și cromaticitate. În ansamblu, analiza colorimetrică furnizează dovezi relevante privind alterarea suprafeței asociată poluării și reprezintă un instrument util pentru planificarea activităților de conservare și restaurare, în concordanță cu rezultatele anterioare referitoare la degradarea materialului și pierderea calității litice a zidului de incintă al Mănăstirii Golia, în absența unor intervenții de conservare țintite [23].

3.3.3. Condiții meteorologice și de mediu atmosferic

Condițiile meteorologice, în special viteza și direcția vântului, precum și stabilitatea atmosferică, influențează în mod semnificativ procesele de aglomerare, fragmentare, resuspensie, dispersie și transport al particulelor în mediile urbane. La data de 10 martie 2021, vânturile proveneau predominant din sectorul est–sud-est și depășeau frecvent 6 m/s, viteza medie fiind de aproximativ 5,2 m/s, în condițiile unei atmosfere predominant instabile până la foarte instabile, favorabile unei turbulențe intense, amestecului vertical și transportului particulelor fine pe distanțe mari. În schimb, la data de 14 aprilie 2021, vânturile au avut predominant direcție vestică pe parcursul a aproape 30% din zi și, în general, viteze cuprinse între 1 și 2 m/s, viteza medie fiind de aproximativ 2,8 m/s, în condiții atmosferice de asemenea instabile. Aceste caracteristici indică un regim atmosferic considerabil mai calm și, în consecință, tipare diferite de transport și depunere a particulelor [24].

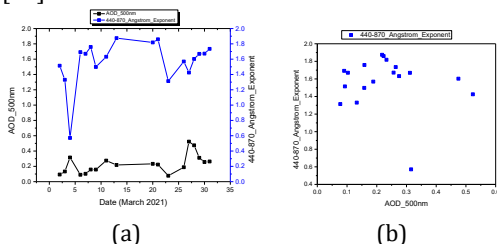


Figura 3.8. Grosimea optică a aerosolilor (AOD) și exponentul Ångström (440–870 nm) în luna martie 2021 (a); și relația dintre AOD la 500 nm și exponentul Ångström (440–870 nm) pentru aceeași perioadă (b).

Observațiile privind aerosolii efectuate în perioada 9–10 martie 2021 au evidențiat o creștere a adâncimii optice a aerosolilor (AOD) la 500 nm, de la 0,15 la 0,27, în condițiile unor viteze ridicate ale vântului, indicând o încărcare atmosferică mai mare cu particule în suspensie. Creșterea concomitentă a exponentului Ångström (AE), de la 1,4983 la 1,6317 în domeniul 440–870 nm, indică predominanța particulelor din fracția fină, în concordanță cu prezența aerosolilor proveniți din procesele de combustie și a particulelor fine de praf generate mecanic. În ansamblu, viteza vântului a prezentat o corelație mai pronunțată cu AOD decât temperatura sau umiditatea relativă, în timp ce

solul uscat și cantitățile reduse de precipitații au favorizat antrenarea, încărcarea atmosferică și transportul particulelor provenite din praf.

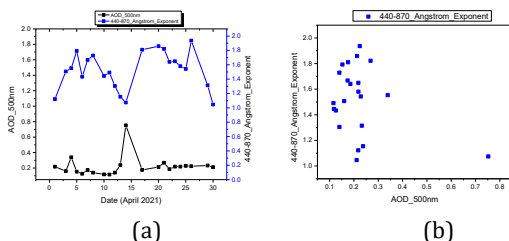


Figura 3.9. Grosimea optică a aerosolilor (AOD) și exponentul Ångström (440–870 nm) în luna aprilie 2021 (a); și relația dintre AOD la 500 nm și exponentul Ångström (440–870 nm) pentru aceeași perioadă (b).

A fost observată o corelație slabă între temperatură, umiditatea relativă și AOD, în timp ce viteza vântului a prezentat o relație mai pronunțată cu AOD, iar solul uscat și cantitățile reduse de precipitații au favorizat antrenarea și transportul aerosolilor proveniți din praf. La data de 14 aprilie 2021, creșterea AOD la 500 nm, însoțită de o scădere a exponentului Ångström (AE) în intervalul 440–870 nm, a indicat o deplasare către particule de dimensiuni mai mari și predominanța aerosolilor din fracția grosieră [25] (Figura 3.9).

3.3.4. Efectele spălării străzilor cu soluții apoase care conțin agenți de legare a prafului

Aluminiul a fost utilizat ca traser pentru investigarea impactului asupra mediului al proceselor de fixare a prafului, succesiunea transformărilor chimice, agregarea particulelor, transportul atmosferic și depunerea acestora pe zidul Mănăstirii Golia fiind prezentate în Figura 3.10. În soluția de curățare, $\text{Al}(\text{OH})_3$ se formează în urma reacției dintre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ și speciile carbonat, cu eliberare de CO_2 , care favorizează formarea spumei, amestecarea și încorporarea particulelor în suspensie în agregate flocculate instabile, cu dimensiuni variind de la particule fine de tip PM până la microagregate de dimensiuni mai mari. Solicitățile mecanice generate de traficul rutier fragmentează aceste agregate în particule mai fine, care sunt ulterior transportate și depuse pe monument sub acțiunea combinată a vântului, turbulenței atmosferice și precipitațiilor, precum și ca urmare a distanței reduse dintre carosabil și zidul Mănăstirii Golia.

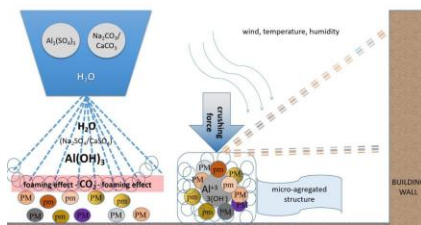


Figura 3.10. Ilustrarea proceselor fizico-chimice care guvernează reținerea prafului și acumularea particulelor pe fațadele clădirilor.

3.4. Concluzii

Aplicarea agenților de fixare a prafului în diverse contexte operaționale, inclusiv, dar fără a se limita la, procedurile de curățare a străzilor urbane, poate genera consecințe de mediu cuantificabile, în special prin depunerea pe suprafețele construite a unor particule cu caracteristici chimice și morfologice similare. Aceste particule, generate și mobilizate în timpul proceselor de tratare, prezintă similitudini semnificative din punct de vedere compozițional și structural cu compușii prezenți în formulările utilizate pentru controlul prafului, indicând o legătură directă între intervenția antropică și contaminarea ulterioară a elementelor arhitecturale.

Parametri meteorologici precum viteza vântului, stabilitatea atmosferică, umiditatea și variațiile de temperatură joacă un rol important în modularea atât a dinamicii transportului, cât și a eficienței depunerii particulelor în suspensie. Acești factori de mediu nu numai că favorizează redistribuirea particulelor aflate în suspensie, ci contribuie și la menținerea acestora în stratul limită atmosferic urban, exercitând astfel o influență continuă asupra condițiilor locale de calitate a aerului. În special, perioadele caracterizate prin activitate eoliană intensă și stratificare atmosferică instabilă favorizează resuspensia particulelor fine și grosiere, determinând dispersia acestora pe suprafețe extinse ale mediului urban.

În urma episodului de poluare documentat și asociat operațiunilor de fixare a prafului, a fost observată o creștere a încărcării atmosferice cu particule, ceea ce a generat preocupări privind posibilele implicații asupra sănătății publice. Concentrațiile ridicate de particule în suspensie, în special cele din fracțiile fine (PM_{2,5}) și grosiere (PM₁₀), sunt bine cunoscute pentru asocierea lor cu efecte adverse respiratorii și cardiovasculare, în special în cazul grupurilor vulnerabile de populație. Persistența acestor poluanți în mediul urban evidențiază importanța evaluării critice a echilibrului de mediu pe termen lung al strategiilor de control al prafului.

Aceste observații evidențiază faptul că aplicarea insuficient controlată sau insuficient evaluată a tehnologiilor de fixare a prafului poate genera efecte secundare de mediu neintenționate care, în anumite circumstanțe, pot depăși beneficiile urmărite inițial. În loc să contribuie la reducerea poluării, astfel de intervenții pot favoriza redistribuirea acesteia și amplificarea secundară prin intermediul unor căi complexe de interacțiune atmosferică și superficială. Aceste procese includ nu numai dispersia atmosferică și depunerea pe suprafețele clădirilor, ci și infiltrarea potențială în materialele de construcție poroase și, în situații mai critice, migrarea posibilă către infrastructura subterană, inclusiv către componente ale rețelelor urbane de distribuție a apei.

În acest context, este evidentă necesitatea dezvoltării și perfecționării unor cadre sistematice de evaluare destinate determinării atât a impactului asupra mediului, cât și a sustenabilității pe termen lung a unor astfel de intervenții. O atenție deosebită trebuie acordată utilizării tehnicilor analitice avansate — precum metodele spectroscopice, microscopice și colorimetrice — pentru monitorizarea acumulării poluanților, a degradării materialelor și a proceselor de transformare chimică în cazul structurilor urbane istorice și moderne.

În plus, utilizarea continuă a unor tehnologii și proceduri care contribuie în mod inadvertent la introducerea unor încărcări chimice suplimentare în atmosfera urbană, favorizând simultan depunerea acestora pe suprafețele arhitecturale sau infiltrarea în

materialele de construcție, poate conduce la o deteriorare progresivă a calității mediului. Aceste procese includ căi potențiale de contaminare care se extind către sol și resursele de apă subterană, amplificând astfel complexitatea dinamicii poluării urbane.

În consecință, în absența unor măsuri adecvate de control și a unei evaluări de mediu cuprinzătoare, astfel de practici riscă să amplifice, în loc să reducă, nivelul poluării urbane, contribuind în cele din urmă la degradarea cumulativă a calității aerului, a integrității patrimoniului construit și a stării generale de sănătate a mediului urban.

Referințe

- [1] Männikkö J-P, Niemi J, Ritola R, Kupiainen K, Pirjola L, Väkevä O and Virtanen T 2014 REDUST: Best practices in winter maintenance to reduce respirable street dust, (Report based on reports published during the REDUST (EU LIFE+) project during years 2011–2014), Helsinki, December 2014, ISBN 978-952-272-794-7; ISBN (PDF) 978-952-272-795-4
- [2] Reyier J A, Comparison between Calcium Chloride and Magnesium Chloride as Dust-binding Agents on Gravel Roads; Ex-amination Project, The Institute for Road-building, Royal Technical College, Stockholm, 1972
- [3] S Garofalide, M Diaconu, I Cocean, A Cocean, V Pelin, S Gurlui, L Leontie, Study of physico-chemical characteristics of some major urban air pollutants, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 877 (2020) 012049, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012049
- [4] Dominguez J R, Gonzalez Teresa, Garcia H M, Sanchez-Lavado F and de Heredia J B 2007 Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter, Journal of Hazardous Materials, 06 May 2007, 148(1-2):15-21, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.003
- [5] Matilainen A, Vepsäläinen M and Sillanpää M 2010 Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, Advances in Colloid and Interface Science 159 (2010) 189–197
- [6] Jiang J-Q, The role of coagulation in water treatment, 2015 Elsevier Ltd.
- [7] Contreras C A, Sugita S and Ramos E 2006 Preparation of Sodium Aluminate From Basic Aluminium Sulfate, 2 (August 2006), <https://doi.org/10.2240/azojomo0220> AZojomo (ISSN 1833-122X).
- [8] I. Cocean, A. Cocean, F. Iacomi and S Gurlui 2020 City water pollution by soot-surface-active agents revealed by FTIR spec-troscopy, Applied Surface Science, Applied Surface Science 499 (2020) 142487 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.179>
- [9] Ravindra Reddy T, Kaneko S, Endo T and Lakshmi Reddy S, Spectroscopic Characterization of Bentonite, J Laser Opt Photonics 2017, 4:3, DOI: 10.4172/2469-410X.100017
- [10] Blanchard, M.; Méheut, M.; Delon, L.; Poirier, M.; Micoud, P.; Le Roux, C.; Martin, F. Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. Phys. Chem. Miner. 2018, 45, 843–854.
- [11] Ozkan, S.A.; Ahmed, R. (Eds.) Novel Developments in Pharmaceutical and Biomedical Analysis; Bentham Science Publishers: Sharjah, United Arab Emirates, 2018.
- [12] Van Steen, E.; Callanan, L.H. Part 3, Studies in Surface Science and Catalyzes. In Recent Advances in the Science and Tech-nology of Zeolites and Related Materials, Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, 25–30 April 2004; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004; Volume 154.
- [13] Hamdan, H.; Endud, S.; He, H.; Muhid, M.N.M.; Klinowski, J. Alumination of the purely siliceous mesoporous molecular sieve MCM-41 and its hydrothermal conversion into zeolite Na-A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998, 24, 3527–3780.
- [14] A. Cocean, I. Cocean, N. Cimpoesu, G. Cocean, R. Cimpoesu, C. Postolachi, V. Popescu and S. Gurlui, Laser Induced Method to Produce Curcuminoid-Silanol Thin Films

for Transdermal Patches Using Irradiation of Turmeric Target, Appl. Sci. 2021, 11(9), 4030. <https://doi.org/10.3390/app11094030>

[15] Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of spectral data. Struct. Determ. Org. Compd. 2009, 10, 978–1007.

[16] F. A. Miller and C. H. Wilkins 1952 Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis, Anal. Chem., 1952, 24 (8), pp 1253–1294.

[17] Senthilkumar S, Rajendran A (2017) Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Nano Metal and Metal-Oxide Doped with Conducting Polymer Composites by in-Situ Chemical Polymerization. MOJ Poly Sci 1(6): 00031. DOI: 10.15406/mojps.2017.01.00031

[18] I. Cocean, A. Cocean, C. Postolachi, V. Pohoata, N. Cimpoesu, G. Bulai, F. Iacomi, S. Gurlui, Alpha keratin amino acids behavior under high fluence laser interaction. Medical applications, Applied Surface Science 488 (2019) 418–426, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.207

[19] A Cocean, I Cocean, M M Cazacu, G Bulai, F Iacomi and S Gurlui 2018 Atmosphere self-cleaning under humidity conditions and influence of the snowflakes and artificial light, Applied Surface Science 443 (2018) 83–90, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.156

[20] W.N. Téllez-Salazar, O. Ovalle-Encinia, D. Ramírez-Rosales, Xiaoli Ma, H.J. Dorantes-Rosales, H.A. Lara-García, J. Ortiz-Landero, Chemical synthesis and evaluation of Co₃O₄/Ce_{0.9}Zr_{0.05}Y_{0.05}O₂-dmixedoxides for the catalytic-assisted combustion of soot, Chemical Engineering Science 234 (2021) 1164432, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116443>

[21] Silvia Garofalide, Cristina Postolachi, Alexandru Cocean, Georgiana Cocean, Iuliana Motrescu, Iuliana Cocean, Bogdanel Silvestru Munteanu, Marius Preliceanu, Silviu Gurlui and Liviu Leontie, Saharan Dust Storm Aerosol Characterization of the Event (9 to 13 May 2020) over European AERONET Sites, Atmosphere 2022, 13, 493. <https://doi.org/10.3390/at-mos13030493>

[22] Georgiana Cocean, Alexandru Cocean, Cristina Postolachi, Silvia Garofalide, Georgiana Bulai, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. Polymers 2022, 14, 1537. <https://doi.org/10.3390/polym14081537>

[23] Vasile Pelin, Bogdan Răţoi, Bobi Apăvăloaei, Viorica Vasilache, Ion Sandu, Mihai Brânzilă, Conservation State Assessment Of The Golia Monastery Enclosure Wall, In The Volume Stone 2020. Monument Future: Decay And Conservation Of Stone. Proceedings Of The 14th International Congress On The Deterioration And Conservation Of Stone , Editors Siegfried Siegesmund & Bernhard Middendorf, MITTELDEUTSCHER VERLAG, Halle an der Saale City, GERMANY (2020), 1089 – 1904

[24] <https://www.wunderground.com/history/monthly/ro/ia%C8%99i/LRIA/date/2021-3>

[25] https://aeronet.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/webtool_aod_v3

Capitolul IV. Observații de încheiere

Rezultatele generale ale acestui studiu demonstrează rolul important al filmelor subțiri metalice, în special al straturilor pe bază de argint și cupru obținute prin tehnici de depunere prin ablație laser pulsată, în aplicații catalitice, chimice și de mediu. Filmele subțiri de argint cu suprafață puternic rugozificată au prezentat o performanță catalitică remarcabilă în degradarea compușilor organici complecși, în special a moleculelor de coloranți caracterizate prin structuri moleculare stabile. Suprafețele lor texturate, cu structuri micro- și nanometrice, au crescut aria activă de contact și au intensificat interacțiunea dintre stratul metalic și speciile participante la reacție, conducând la accelerarea transformărilor chimice, a fragmentării moleculare și a proceselor de descompunere.

În același timp, analiza comparativă a filmelor subțiri de cupru și a sistemelor bilayer Ag/Cu a evidențiat faptul că proprietățile intrinseci ale fiecărui material influențează puternic morfologia, rugozitatea și organizarea structurală a straturilor depuse, chiar și în condiții identice de depunere. Interacțiunea acestor filme cu soluția apoasă RB21-NaHCO_3 a generat efecte catalitice și corozive intense, confirmând capacitatea acestora de a favoriza degradarea colorantului și sugerând aplicații promițătoare în tratarea apelor uzate industriale și în remedierea mediului. În particular, comportamentul de dizolvare și corodare observat în cazul filmelor subțiri de cupru evidențiază potențialul acestora pentru utilizarea în procese controlate de prelucrare a suprafețelor, tehnologii de microfabricație și fabricarea unor dispozitive electronice sau fotovoltaice avansate.

Rezultatele obținute pentru straturile subțiri de argint, cupru și pentru straturile mixte, în urma tratamentului cu un colorant organic caracterizat printr-o structură moleculară complexă, care prezintă în structura cromogenă un sistem de electroni π la care sunt atașate auxochrome reprezentate de grupe hidroxil și un cromofor reprezentat atât de catena laterală, cât și de coordonarea cu un atom de cupru, colorantul fiind prezent într-o soluție amestecată cu bicarbonat de sodiu, au evidențiat interacțiuni interesante, atât din perspectiva unor posibile aplicații în industria componentelor electronice și optoelectronice, cât și pentru dezvoltarea unor sisteme destinate corectării calității apelor uzate. Posibilitatea corodării straturilor subțiri printr-o metodă cu impact minim asupra mediului este, de asemenea, promițătoare și necesită cercetări suplimentare pentru integrarea acestei metode în sisteme tehnice adecvate, precum imprimantele inkjet care utilizează un amestec de colorant și bicarbonat de sodiu. Pentru evaluarea posibilității de aplicare a metodei de corodare, este necesară investigarea comportamentului soluției de colorant amestecată cu bicarbonat de sodiu în calitate de cerneală, precum și a dozării acesteia și a altor parametri și caracteristici necesare asigurării unei funcționări eficiente. Aplicarea unui astfel de procedeu de corodare asupra structurilor multistrat ar putea conduce la obținerea unor componente electronice și optoelectronice prin expunerea unor porțiuni dintr-un strat sau altul, în conformitate cu un proiect tehnic destinat realizării circuitului sau a sistemelor de circuite dorite. Datorită dimensiunilor reduse, astfel de sisteme ar putea fi integrate în dispozitive de măsurare și analiză, detectoare, senzori etc.

Dincolo de investigațiile asupra filmelor subțiri, observațiile de mediu referitoare la tehnologiile de fixare a prafului evidențiază impactul mai larg pe care materialele active din punct de vedere chimic și intervențiile industriale îl pot avea asupra

ecosistemelor urbane. Studiul a demonstrat că particulele generate în timpul operațiunilor de control al prafului pot fi redistribuite prin intermediul proceselor atmosferice și depuse pe clădiri, infrastructură și, potențial, chiar în sistemele de sol și apă. Condițiile meteorologice amplifică suplimentar aceste mecanisme de transport și depunere, contribuind la persistența poluării atmosferice și la apariția unor posibile riscuri pentru sănătatea publică.

Dacă măsurătorile de mediu sunt și trebuie să reprezinte o parte integrantă a activității industriale, analiza și interpretarea fenomenelor de poluare trebuie să contribuie la dezvoltarea unor tehnologii care conduc la reducerea poluării, la creșterea sustenabilității prin utilizarea cât mai eficientă a resurselor materiale și energetice, prin conservarea construcțiilor existente și prin reducerea cantității de deșeuri evacuate, precum și prin diminuarea emisiilor de substanțe nocive în atmosferă. Dezvoltarea de noi materiale, funcționalizarea acestora și miniaturizarea anumitor componente tehnice reprezintă domenii de cercetare care au la bază cercetarea fundamentală.

Privite în ansamblu, aceste rezultate subliniază importanța corelării științei avansate a materialelor cu o evaluare riguroasă a impactului asupra mediului. Deși filmele subțiri metalice oferă oportunități semnificative pentru aplicații catalitice, tratarea poluanților și inovarea tehnologică, rezultatele demonstrează, de asemenea, că aplicațiile industriale și de mediu trebuie evaluate într-un mod sustenabil și controlat. Integrarea metodelor de analiză microscopică, spectroscopică și structurală oferă informații valoroase atât asupra funcționalităților benefice, cât și asupra posibilelor consecințe asupra mediului asociate acestor procese. În cele din urmă, studiul evidențiază necesitatea dezvoltării unor tehnologii eficiente și responsabile din punct de vedere ecologic, capabile să îmbunătățească performanța industrială, minimizând în același timp impactul ecologic și atmosferic pe termen lung.

Lista publicațiilor

1. Articole științifice publicate in extenso în reviste cotate Web of Science cu factor de impact

Web of Science ResearcherIDFPZ-9607-2022

H-index: 5

9 articole indexate Web of Science

TOTAL AIS = 5.317

1. Cocean, I.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Pohoata, V.; Cimpoesu, N.; Bulai, G.; Iacomi, F.; Gurlui, S. Alpha keratin amino acids BEHAVIOR under high FLUENCE laser interaction. Medical applications. Appl. Surf. Sci. 2019, 488, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.207>. [IF = 6.182; AIS = 0.773]
2. Cocean, A.; Cocean, I.; Cimpoesu, N.; Cocean, G.; Cimpoesu, R.; Postolachi, C.; Popescu, V.; Gurlui, S. Laser Induced Method to Produce Curcuminoid-Silanol Thin Films for Transdermal Patches Using Irradiation of Turmeric Target. Appl. Sci. 2021, 11, 4030. <https://doi.org/10.3390/app11094030> [IF= 2.838 (Q2); AIS=0.409 (Q3)]
3. Cocean, A.; Cocean, I.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Gurlui, S. Study of Physico-Chemical Interactions during the Production of Silver Citrate Nanocomposites with Hemp Fiber. Nanomaterials 2021, 11, 2560. <https://doi.org/10.3390/nano11102560>. [IF=5.719 (Q1); AIS = 0.737 (Q2)]
4. Cocean, A.; Postolachi, C.; Cocean, G.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. The Origin and Physico-Chemical Properties of Some Unusual Earth Rock Fragments. Appl. Sci. 2022, 12, 983. <https://doi.org/10.3390/app12030983> [IF= 2.7 (Q2); AIS=0.413 (Q3)]
5. Garofalide, S.; Postolachi, C.; Cocean, A.; Cocean, G.; Motrescu, I.; Cocean, I.; Munteanu, B.S.; Prelipceanu, M.; Gurlui, S.; Leontie, L. Saharan Dust Storm Aerosol Characterization of the Event (9 to 13 May 2020) over European AERONET Sites. Atmosphere 2022, 13, 493. <https://doi.org/10.3390/atmos13030493> [IF=2.9 (Q3); AIS=0.586 (Q3)]
6. Cocean, G.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. Polymers 2022, 14, 1537. <https://doi.org/10.3390/polym14081537>. [IF=5 (Q1); AIS=0.604 (Q1)]
7. Cocean, A.; Cocean, G.; Diaconu, M.; Garofalide, S.; Husanu, F.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Puiu, I.; Postolachi, C.; Cocean, I. and Gurlui, S. Nano-Biocomposite Materials Obtained from Laser Ablation of Hemp Stalks for Medical Applications and Potential Component in New Solar Cells. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3892. <https://doi.org/10.3390/ijms24043892> [IF=4.9 (Q1); AIS=1.053 (Q2)]
8. Cocean, A.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Bulai, G.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Pelin, V.; Ababei, R. V.; Dimitriu, D.-G.; Cocean, I.; Silviu Gurlui, S., High Energy Pulsed Laser Beam to Produce a Thin Layer of Crystalline Silver without Heating the Deposition Substrate and Its Catalytic Effects. Quantum Beam Sci. 2024, 8, 16. <https://doi.org/10.3390/qubs8020016> [IF=1.7 (Q3); AIS=0.341 (Q2)]
9. Postolachi, C.; Garofalide, S.; Cocean, G.; Pricop, D.A.; Motrescu, I.; Cimpoesu, N.; Dobromir, M.; Cocean, I.; Cocean, A.; Gurlui, S. Reactive Blue 21 Dye Degradation and Surface Modification of Cu and Ag/Cu Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition.

2. Articole științifice publicate in extenso în reviste fără factor de impact

1. A Cocean, I Cocean, C Postolachi, D Pricop, F Husanu and S Gurlui, Laser Induced Dyeing (LID) with Reactive Blue 21 on Hemp Fibers, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 877 (2020) 012022, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012022
2. A Cocean, I Cocean, C Postolachi, N Cimpoesu, F Husanu, B Munteanu and S Gurlui, Copper Sulfate Pentahydrate Target Behavior During Pulsed Laser Deposition to Produce Dichroic Coatings for Beam Splitters, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 877 (2020) 012005, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012005
3. I Cocean, M Diaconu, A Cocean, C Postolachi and S Gurlui, Landfill Waste Fire Effects Over Town Areas Under Rainwaters, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 877 (2020) 012048, doi:10.1088/1757-899X/877/1/012048
4. Cristina Postolachi, Alexandru Cocean, Silvia Garofalide, Bogdanel Silvestru Munteanu, Georgiana Cocean, Nicanor Cimpoesu, Vasile Pelin, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Urban Exotic Pollution: The Harmful Environmental Footprint for Health and Historical Architecture. Int. J. Environ. Res. Public Health 2023, 20, 4715. <https://doi.org/10.3390/ijerph20064715>

3. Conferințe

1. A Cocean, I Cocean, C Postolachi, N Cimpoesu, F Husanu, B Munteanu and S Gurlui, Copper sulfate pentahydrate target behavior during pulsed laser deposition to produce dichroic coatings for beam splitters, International Conference on Innovative Research, May 21st to 22nd, 2020, Iași, Romania - Oral presentation Alexandru Cocean
2. I Cocean, M Diaconu, A Cocean, C Postolachi and S Gurlui, Landfill waste fire effects over town areas under rainwaters, International Conference on Innovative Research, May 21st to 22nd, 2020, Iași, Romania - Oral presentation Iuliana Cocean
3. A Cocean, I Cocean, C Postolachi, D Pricop, F Husanu and S Gurlui, Laser induced dyeing (LID) with Reactive Blue 21 on hemp fibers, International Conference on Innovative Research, May 21st to 22nd, 2020, Iași, Romania - Oral presentation Iuliana Cocean
4. Alexandru Cocean, Dorin Botoc, Monica Siroux, Cristina Postolachi, Iuliana Cocean, Silviu Gurlui, AMC-COMSOL: the new finite element technique to increase solar cell conversion, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Alexandru Cocean
5. Cristina POSTOLACHI, Mirela SUCHEA, Ioan-Valentin TUDOSE, Alexandru COCEAN, Iuliana COCEAN, Bogdanel Silvestru MUNTEANU, Nicanor CIMPOESU and Silviu GURLUI, CdSe Quantum Dots insertion effect on the alpha-keratin PLD-thin films, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Cristina Postolachi
6. Daniela Angelica PRICOP, Alexandru COCEAN, Florin BRANZA, Cristina POSTOLACHI, Iuliana COCEAN, Adina COROABA, Dorina Emilia CREANGA, Felicia IACOMI,

Silviu GURLUI, Chemical processes induced by light on the AuNP-citrate surface, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Daniela Angelica PRICOP

7. Iuliana COCEAN, Alexandru COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Bogdanel Silvestru MUNTEANU, Nicanor CIMPOESU and Silviu GURLUI, High pulsed-laser effect on the hemp composite - advanced materials, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Iuliana COCEAN

8. Alexandru COCEAN, Iuliana COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Georgiana COCEAN and Silviu GURLUI, Laser induced chitin deacetylation- cutting-edge technology for "natural biological waste", The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Alexandru Cocean

9. Alexandru Cocean, Iuliana Cocean, Georgiana Bulai, Cristina Postolachi, Bogdan Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Silviu Gurlui, Trace elements Photo-Analysis for environmental applications: a case study, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Invited Speaker Silviu Gurlui

10. Alexandru Cocean, Cristina Postolachi, Iuliana Cocean, Silviu Gurlui, Quantum Dots Pulsed Laser Deposition – a new simulation technique, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Alexandru Cocean

11. Vasile PELIN, Alexandru COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Silvia GAROFALIDE, Francisca HUSANU, Iuliana COCEAN and Silviu GURLUI, Photochemical effects on heritage asset because environmental stress, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Vasile PELIN

12. Iuliana COCEAN, Daniela Angelica PRICOP, Alexandru COCEAN, Francisca HUSANU, Nicanor CIMPOESU, Bogdanel MUNTEANU, Maria DIACONU, Cristina POSTOLACHI and Silviu GURLUI, Huge ice lump fell from the atmosphere: effect of complex cumulative pollution phenomenon, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Silviu GURLUI

13. Iuliana COCEAN, Maria DIACONU, Alexandru COCEAN, Cristina POSTOLACHI and Silviu GURLUI, Photo-degradation of some landfill contaminants on the surrounding waters, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Iuliana COCEAN

14. Iuliana COCEAN, Maria DIACONU, Silvia GAROFALIDE, Alexandru COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Vasile PELIN and Silviu GURLUI, Washing municipal streets – the origin of some photo-contaminants pollution, The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Oral presentation Iuliana COCEAN

15. Alexandru COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Silvia GAROFALIDE, Diana PATA, Maria DIACONU, Francisca HUSANU, Georgiana BULAI, Bogdan MUNTEANU, Nicanor CIMPOESU, Dan- Gheorghe DIMITRIU, Iuliana COCEAN, Silviu GURLUI, Dual-pulse ns-laser-induced Raman and breakdown spectroscopy to enhance performance on atoms and molecular detection
16. Alexandru COCEAN, Iuliana COCEAN, Georgiana COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Bogdanel Silvestru MUNTEANU, Nicanor CIMPOESU and Silviu GURLUI, Keratin-based polymer nanofilm membranes for medical applications
17. Cristina POSTOLACHI, Alexandru COCEAN, Iuliana COCEAN, Georgiana COCEAN, Bogdanel Silvestru MUNTEANU, Nicanor CIMPOESU, and Silviu GURLUI, Study of Si/SiO₂ core/shell Quantum Dots produced by Pulsed Laser Deposition. – Oral Presentation Cristina Postolachi
18. C. Postolachi, M. Sucheai, I.-V. Tudose, A. Cocean, G. Cocean, B.S. Munteanu, N. Cimpoesu, G. Bulai, I. Cocean, S. Gurlu, "Study of the Behavior of CdSe Nanoparticles in Hexane Suspension at the Interaction with the Thin Layer of Keratin Deposited on the Glass", "XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar", 21-24 Septembrie 2021 – Oral presentation Cristina Postolachi
19. Alexandru Cocean, Silvia Garofalide, Vasile Pelin, Georgiana Cocean, Cristina Postolachi, Iuliana Motrescu, Liviu Leontie, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Study of the efficiency of solar cells in polluted environments advanced analysis techniques in vivo and in the laborayory, through COMSOL type simulation, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), September 8 – 15, 2022, in Dubrovnik, Croatia.

4. Membru în proiecte de cercetare

ENIAN: („Accelerarea ionică intensificată prin iradiere cu laser a straturilor speciale de polimeri subtiri care conțin nanoparticule”), contract de finanțare nr. FAIR_09/2020A), 2020-2023/ 1.600.000 lei, (Director Proiect Conf. Univ. Dr. Habil. Silviu GURLUI)AM-RARE-2024.pdf.