

UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" din IAȘI

www.uaic.ro

# Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași

## Facultatea de Fizică

## Ioana-Luciana PUNGĂ (căs. SURUGIU)

## REZUMAT

## STRATURI SUBȚIRI ȘI NANOCOMPOZITE PENTRU APLICAȚII AVANSATE

Conducător științific

Prof. univ. dr. Felicia IACOMI

lași - 2022

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași,

Facultatea de Fizică

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași,

RECTORAT

Vă facem cunoscut că în data de 30.09.2022, orele 15:00, în sala L1, doamna Ioana-Luciana Pungă (căs. Surugiu) va susține, în ședință publică, teza de doctorat intitulată

"STRATURI SUBȚIRI ȘI NANOCOMPOZITE PENTRU APLICAȚII AVANSATE"

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 MARDARE**, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Conducător științific, **Prof. univ. dr. Felicia IACOMI,** Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Referent, Prof. univ. dr. Viorica SIMON, Universitatea "Babeș-Bolyai" din Cluj-Napoca

Referent, Conf. Dr. Habil. Ionuț TOPALĂ, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Referent, C.S. I dr. Maria CAZACU, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

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

#### **MULŢUMIRI**

Finalizarea tezei de doctorat îmi oferă prilejul de a adresa alese mulțumiri coordonatorului științific, doamna Prof. Univ. Dr. Emeritus Felicia Iacomi, pentru statornica îndrumare științifică, pentru răbdare, pentru timpul pe care mi l-a acordat și pentru încrederea și încurajările oferite în cele mai dificile momente.

Respectuoase mulțumiri și către doamna Conf. Dr. Habil. Gabriela Borcia, domnul Conf. Dr. Habil. Ionuț Topală și domnul Conf. Dr. George Rusu, în calitate de membri ai comisiei de îndrumare, pentru sprijinul acordat pe parcursul cercetării.

Mulțumesc mult și întregului colectiv de cercetare de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, doamnei Dr. Maria Cazacu, precum și domnului Ing. Dr. Adrian Bele, în persoana căruia am găsit un sprijin de nădejde în realizarea probelor, precum și în realizarea diverselor măsurători experimentale.

Mulțumirile mele se îndreaptă, totodată, și către cei aflați la conducerea Colegiului Național Militar "Ștefan cel Mare" din Câmpulung Moldovenesc, Colonel dr. Romeo-Aurelian Popovici, comandantul colegiului și doamna profesoară Monica Buculei, director adjunct, pentru că aici am găsit înțelegere, bunăvoință și un mediu favorabil dezvoltării mele atât profesionale cât și personale.

Calde mulțumiri și ție, Mihaela Toma (Grădinariu), pentru prietenia dezinteresată și pentru toate amintirile frumoase pe care le avem împreună de la conferințe!

Sunt tare recunoscătoare și familiei mele: părinților, care știu că mă poartă mereu în gând și în rugăciune, și soțului, care mă apreciază și mă susține necondiționat.

Iar ție, fetița mea Elena, îți dedic această reușită, precum și toată viața mea!

### **CUPRINS**

	MU	LŢUMIRI	3					
	CUF	PRINS	4					
	INTRODUCERE							
Ι	STU	DII RECENTE ALE STRUCTURILOR OXIDICE DE PEROVSKIT DUBLU	7					
	ŞI A	NANOCOMPOZITELOR GRAFENĂ/POLIMER						
II	MET	TODE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A STRATURILOR SUBȚIRI	10					
	ŞI A	NANOCOMPOZITELOR						
III	STU	DIUL UNOR STRUCTURI DE PEROVSKIT DUBLU ÎN SISTEMUL	14					
	BaS	rMWO <sub>6</sub> ( M=Mg, Co, Ni)						
	3.1	Obținerea structurilor BaSrMWO6 (M=Mg, Co, Ni) sub formă de pulbere și	14					
		straturi subțiri prin metoda spin coating						
	3.2	Caracterizarea structurală, compozițională și morfologică a structurilor	16					
		BaSrMWO <sub>6</sub> (M=Mg, Co, Ni) sub formă de pulbere și straturi subțiri						
	3.3	Studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri BaSrMWO <sub>6</sub> (M=Mg, Co,	26					
		Ni)						
IV	STU	DIUL NANOCOMPOZITELOR GRAFENĂ/PDMS	31					
	4.1	Obținerea nanocompozitelor grafenă/PDMS	31					
	4.2	Investigarea structurii și morfologiei nanocompozitelor grafenă/PDMS	32					
	4.3	Studiul proprietăților funcționale ale nanocompozitelor grafenă/PDMS	36					
	4.4	Obținerea nanocompozitelor grafenă/PDMS+SiO2	39					
	4.5	Investigarea structurii și morfologiei nanocompozitelor grafenă/PDMS+SiO_2	40					
	4.6	Investigarea structurii și morfologiei nanocompozitelor grafenă/PDMS+SiO_2	41					
		(depuse ca straturi subțiri)						
	Bibl	iografie	42					
	CON	ICLUZII	47					
	LIST	ſĂ PUBLICAȚII	49					

#### **INTRODUCERE**

Straturile subțiri oxidice, organice și hibride formează un domeniu important în știința materialelor și fizica aplicată a stării solide. Cercetările în domeniul straturilor subțiri au condus la o serie de descoperiri tehnologice în domeniile ingineriei suprafețelor, microelectronicii, generării și stocării energiei, cataliză și fotocataliză, dezvoltarea calculatoarelor și a dispozitivelor avansate.

Studiul compușilor oxidici cu structură de tip perovskit a atras un deosebit interes ca urmare a flexibilității structurii și proprietăților lor dependente de compoziția chimică.

De mare interes sunt structurile nanocompozite grafenă/polimer datorită proprietăților lor electrice, mecanice și electrochimice remarcabile.

Un prim obiectiv al tezei îl constituie studiul proprietăților structurale și optice ale compușilor BaSrMWO<sub>6</sub>, unde M = Mg, Co, Ni, obținuți pentru prima dată în literatură sub formă de straturi subțiri, comparativ cu cele ale compușilor masivi obținuți prin metodele clasice. Al doilea obiectiv îl constituie studiul efectului concentrației de grafenă și adaos de silice asupra proprietăților structurale și dielectrice ale unor nanocompozite grafenă/polidimetilsiloxan.

Teza este structurată în patru capitole, primele două fiind introductive și predominant teoretice iar ultimele două conținând rezultate proprii și originale.

În primul capitol este prezentat stadiul actual al cercetărilor în ceea ce privește obținerea și investigarea structurilor de perovskit dublu AA'BWO<sub>6</sub>, precum și obținerea și investigarea nanocompozitelor grafenă/polimer.

Al doilea capitol surprinde descrierea succintă a metodelor de obținere a straturilor subțiri oxidice și a straturilor nanocompozite, insistând asupra acelora care au legătură cu studiile dezvoltate de noi.

În al treilea capitol sunt redate rezultatele originale obținute în urma depunerii și investigării structurale și funcționale ale straturilor subțiri în sistemul BaSrMWO<sub>6</sub>, unde M = Mg, Co, Ni, prin intermediul tehnicilor XRD, SEM, EDX, XPS, și a măsurătorilor de transmitanță.

În al patrulea capitol sunt prezentate rezultatele originale obținute în studiul efectului conținutului de grafenă și a silicei asupra proprietăților structurale și funcționale ale straturilor groase și subțiri nanocompozite grafenă/PDMS. S-a evidențiat îmbunătățirea compatibiliității

dintre grafenă și polidimetilsiloxan ca urmare a adaosului de silice. Nanocompozitele grafenă/PDMS s-au obținut folosind metoda amestecului în soluție și s-au obținut sub formă de straturi groase și straturi subțiri.

Unele experimente și investigații legate de structurile nanocompozite s-au efectuat la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, iar o parte din investigațiile structurale ale structurilor de tip perovskit dublu și nanocompozite s-au investigat la Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare din Cluj Napoca.

Rezultatele originale obținute au fost certificate de prezentările orale și poster din cadrul unor conferințe internaționale și de publicarea lor în cadrul unor reviste de prestigiu în domeniu.

#### **CAPITOLUL I**

## STUDII RECENTE ALE STRUCTURILOR OXIDICE DE PEROVSKIT DUBLU ȘI A NANOCOMPOZITELOR GRAFENĂ/POLIMER

#### Stadiul structurilor oxidice de tip AA'BB'X<sub>6</sub>

#### Structura de tip perovskit dublu

Materialele ce prezintă structură de perovskit au fost intens studiate datorită numeroaselor aplicații pe care le au în dispozitivele tehnologice. Stoechiometric, perovskiții sunt de tipul ABX<sub>3</sub>, unde coordonarea cationului A ( metal alcalin cu sarcină mică ) este 12, coordonarea cationului B ( mai electronegativ și cu rază mică) este 6, iar anionul X (oxigen sau alt anion) este coordonat de doi cationi B și patru cationi A [1-3].

Structurile duble de perovskit derivă din structura de perovskit atunci când jumătate din cationii din sit-urile B sunt înlocuiți de alți cationi B', dând naștere formulei A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub>. Acestea sunt interesante datorită flexibilității lor chimice, care oferă posibilitatea de control a proprietăților.

Studiile efectuate asupra oxizilor cu structură de perovskit dublu oxidici, cu formula chimică BaSrMWO<sub>6</sub> (M= Ni, Co, Mg ) au arătat că faza cristalină stabilă este cea cubică, Fm-3m [4].

#### Influența dopării asupra proprietăților optice ale perovskiților dubli

Pentru investigarea proprietăților optice ale structurilor perovskitice se apelează în general la spectrele UV-Viz. Până în prezent, nu s-au înregistrat studii asupra straturilor subțiri având formula chimică BaSrMWO<sub>6</sub> (M = Ni, Co, Mg), ci doar studii structurale ale ceramicilor obținute prin reacție în stare solidă [4]. A. Abbassi a studiat structura și proprietățile optice ale perovskitului dublu cu formula chimică BaSrMgWO<sub>6</sub> preparat prin reacție în fază solidă [5].

Deoarece aceste materiale ar putea avea aplicații în dispozitivele electronice moderne, dispozitive fotovoltaice sau senzori, în această teză sunt prezentate rezultatele preliminare obținute pentru straturile subțiri de BaSrMgWO<sub>6</sub> depuse prin metoda spin coating. Pe durata acestor studii ne-am propus să înțelegem structura și proprietățile optice, luând în considerare comparația cu studiile anterioare asupra fazei masive (bulk) și actualelor straturi subțiri.

## Stadiul actual al cercetărilor în domeniul nanocompozitelor grafenă/polimetildisiloxan

#### Nanocompozite grafenă/polimer

Proprietățile deosebite ale grafenei fac din aceasta o țintă pentru combinarea cu diferite alte materiale organice, cu scopul obținerii de proprietăți noi regăsite într-un material performant și de calitate. Proprietățile compozitelor pe bază de grafenă și polimer depind de dispersia grafenei, de legătura dintre grafenă și matricea polimerică, de raportul grafenă/polimer, precum și de calitatea interfeței celor două materiale [6].

O dispersie omogenă minimizează stresul local și contribuie la un transfer uniform al sarcinilor prin interiorul matricei polimerice [7,8]. Dar obținerea unei astfel de dispersii reprezintă o mare provocare, din moment ce grafena tinde să se aglomereze ireversibil sau chiar să se restivuiască în structuri asemănătoare grafitului în interiorul polimerului [9,10]. Din aceste motive se apelează la funcționalizarea suprafeței grafenei.

Există câteva posibilități de combinare a grafenelor cu polimeri: amestecarea soluțiilor pentru obținerea de grafene umplute cu polimer, amestecarea la temperaturi ridicate și polimerizarea in-situ sau formarea filmelor stratificate de grafene-polimer.

#### Nanocompozite grafenă/polidimetilsiloxan

În obținerea nanocompozitelor proprii, am ales un polimer din familia organominerală de siloxani, și anume polidimetilsiloxan (PDMS, -[O-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-). Acest polimer a fost folosit până în prezent în diverse domenii și sisteme precum micro și nanofluide, biomodele, analog pentru

sânge, componente electronice, membrane pentru filtrare și pervaporare, senzori, dispozitive optice și termice, etc [11].

Există numeroși cercetători care au obținut nanocompozite pe bază de PDMS și grafenă, având diverse scopuri și aplicații. De exemplu, Zhang și colab.[12] au turnat PDMS asupra unui film de grafenă aliniată vertical pentru a fabrica un nanocompozit grafenă/polimer cu o orientare superioară.

Shen și colab. au preparat nanocompozite formate din nanoparticule de grafenă, GNP/PDMS și nanoparticule de grafenă acoperite cu silice înglobate în PDMS, Silice@GNP/PDMS. Au constatat că acoperirea cu silice îmbunătățește dispersia GNP și interacțiunile interfaciale [13].

Zeranska-Chudek și colab. [14] au preparat o serie de compozite pe bază de PDMS și variate concentrații de grafenă, pentru a le investiga proprietățile optice.

Romasanta și colab. [15] au comparat permitivitatea dielectrică a compozitelor pe bază de grafenă/PDMS cu a compozitelor pe bază de nanotuburi de carbon/PDMS, la temperatura camerei.

#### **CAPITOLUL II**

## METODE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A STRATURILOR SUBȚIRI ȘI A NANOCOMPOZITELOR

## Metode de obținere a straturilor subțiri oxidice și a straturilor nanocompozite

#### **Metoda spin-coating**

Metoda spin-coating este o metodă de depunere a straturilor subțiri utilizată îndeosebi pentru a obține straturi uniforme, cu grosimi de ordinul micrometrilor/nanometrilor, cu o compoziție chimică controlată [16].

Pentru depunere se pregătesc soluții care apoi se depun pe diverse tipuri de suporturi (rezistente chimic și termic) ce se rotesc cu o anumită viteză de rotație. Pentru ca procedeul să fie complet, straturile obținute astfel sunt supuse unui tratament termic. Metoda în sine cuprinde câteva etape importante, și anume: distribuirea soluției pe suport (depunerea), spin-up, spin-off și evaporarea [17].

#### Metode de obținere a straturilor nanocompozite

Majoritatea nanocompozitelor grafenă/polimer se obțin cu ajutorul a trei strategii: amestec în soluție, amestec în topitură și polimerizare in situ [18,19].

Metoda amestecului în soluție este cea mai folosită metodă de preparare a nanocompozitelor grafenă/polimer deoarece este aplicabilă pentru probe mici și posedă condiții de vâscozitate redusă pentru dispersarea materialului de umplutură [20].

Metoda cuprinde trei etape majore: dispersarea grafenei într-un solvent adecvat pentru amestecul mecanic, agitare magnetică sau sonicare; amestecul suspensiei materialului de umplutură cu un polimer în același solvent sau într-un solvent mixt prin simpla agitare; obținerea compozitului prin îndepărtarea solventului prin simpla evaporare sau prin precipitare, folosind un nonsolvent [21].

# Metode de caracterizare a straturilor subțiri și a nanocompozitelor

#### Metoda difracției de radiații X (XRD)

Difracția de raze X este o tehnică analitică de caracterizare a materialelor solide mai mult decât binecunoscută și intens folosită, datorită rapidității cu care se pot obține informații despre probele studiate, într-un mod nedestructiv.

Radiația X interacționează elastic cu electronii atomilor din rețeaua materialului supus investigării, generând intensități de difracție diferite. Înregistrarea acestor intensități, tradusă prin înregistrarea și amplificarea radiației X împrăștiate elastic de probă în funcție de unghiul dintre sursă și detector formează o difractogramă unică [22-25]. Din pozițiile picurilor XRD se pot determina parametrii celulei elementare.

#### Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X (XPS)

Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X este o metodă analitică de studiu a suprafeței unui material . Razele X bombardează suprafața unui material și ceea ce se măsoară reprezintă energia cinetică a electronilor emiși. Astfel putem obține informații (de pe o adâncime de aproximativ 10nm) despre stările chimice ale elementelor prezente în proba de studiat.

Tehnica XPS se bazează pe efectul fotoelectric. De regulă, proba este iradiată cu raze X având energii mai mici de 6 keV, iar fotoelectronii emiși reprezintă rezultatul unui transfer complet al acestei energii către un electron aflat pe nivelele apropiate de nucleu. Înregistrarea numărului de electroni detectați în funcție de energia de legătură a acestora formează un spectru XPS.

#### Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectroscopia în infraroșu se referă la măsurătorile de absorbție sau transmisie a radiației IR de către un material, ca funcție de lungimea de undă sau frecvența acesteia [26]. Spectroscopia IR investighează spectrul termic de bază al materialelor care se datorează în principal mișcărilor de vibrație, acompaniate de rotația benzilor de absorbție ale moleculelor. Deoarece benzile de absorbție sunt asociate cu mișcări de vibrație ale unor grupări funcționale particulare dintr-o moleculă, identificarea benzii poate conduce la identificarea moleculelor care alcătuiesc un anumit material.

Tranzițiile energetice corespunzătoare anumitor moduri de vibrație corespunzătoare structurii cristaline, grupărilor funcționale și fazelor adsorbite pe suprafață sunt localizate în regiunea (4000 - 400cm<sup>-1</sup>). Spectrul IR este ca o amprentă a unui anumit material fiind folosit pentru identificarea unei anumite substanțe, a grupărilor funcționale sau fazelor adsorbite.

#### Spectroscopia Raman

Spectroscopia Raman și spectroscopia în infraroșu sunt tehnici complementare, de obicei fiind nevoie de ambele pentru a avea informații complete asupra modurilor de vibrație ale unei substanțe. Deși anumite moduri de vibrație pot fi active atât în Raman cât și în IR, aceste două modalități de spectroscopie apar în urma unor procese diferite și reguli de selecție diferite [27].

Spectroscopia Raman măsoară modificarea numărului de undă (cm<sup>-1</sup>) a radiației incidente la trecerea prin proba de investigat, măsurătorile efectuându-se în domeniul IR apropiat (NIR) și vizibil. Activitatea Raman depinde de polarizabilitatea legăturii și poate da informații atât despre substanțele anorganice cât și despre cele organice.

#### Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Microscopia electronică de scanare, SEM, furnizează informații legate de topografia suprafeței, structura cristalină și comportamentul electric al suprafeței. Metoda constă în focalizarea unui fascicul de electroni către un punct și scanarea secvențială a probei cu ajutorul acestuia.

Componentele principale ale unui microscop electronic de baleiaj sunt: tunul de electroni, lentile electrostatice sau magnetice utilizate pentru focalizarea electronilor, o cameră cu vid în care este plasată proba și o serie de detectori care colectează semnalele emise de probă [28]. Se pot obține analize chimice cantitative ale suprafeței prin calibrarea cu ajutorul standardelor și integrarea spectroscopiei cu dispersia după energie a radiației X (EDX).

#### Metode de investigare a proprietăților funcționale

#### Studiul proprietăților optice

Spectroscopia UV-Viz este o tehnică bazată pe absorbția luminii de către o substanță. Proba este iluminată cu o radiație electromagnetică cu lungimi de undă în domeniul UV și vizibil. În funcție de natura substanței, lumina poate fi parțial absorbită. Lumina rămasă , de exemplu cea transmisă, este înregistrată în funcție de lungimea de undă de un detector și se obține spectrul UV-Viz al probei.

În cadrul acestei analize se compară intensitatea luminoasă provenită de la proba de referință cu cea provenită de la proba ce este caracterizată.

Din spectrul de transmitanță se pot extrage informații legate de: coeficientul de absorbție  $(\alpha)$ , lărgimea optică a benzii interzise (E<sub>g</sub>), indicele de refracție (n), energia Urbach, etc.

#### Studiul proprietăților dielectrice

Cu ajutorul spectroscopiei de impedanță se pot determina proprietățile dielectrice ale unui material, în funcție de frecvența câmpului electric aplicat. Ca și principiu de măsură, există o celulă în care se plasează un eșantion plan de o anumită grosime (nanocompozitele cu grafenă, în cazul nostru) între doi electrozi, formându-se astfel un condensator plan.

Acestui sistem i se aplică o tensiune sinusoidală, care determină apariția unui curent (având aceeași frecvență ca tensiunea) dar care este defazat înaintea tensiunii [29-31].

Proprietățile electrice ale eșantionului (conductivitatea electrică și permitivitatea relativă), precum și forma eșantionului determină relațiile dintre tensiune, intensitatea curentului electric și defazajul dintre ele. De cele mai multe ori, se determină permitivitatea unui sistem în diferite condiții prin măsurarea capacității.

#### **CAPITOLUL III**

## STUDIUL UNOR STRUCTURI DE PEROVSKIT DUBLU ÎN SISTEMUL BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg, Co, Ni)

## 3.1 Obținerea structurilor BaSrMWO6 (M=Mg, Co, Ni) sub formă de pulbere și straturi subțiri prin metoda spin-coating

#### Sinteza perovskitului dublu BaSrMgWO<sub>6</sub> sub formă de pulbere

Ne-am propus să obținem astfel de structuri sub formă de pulberi, folosind metoda autocombustiei și sub formă de straturi subțiri folosind metoda spin-coating.

În acest studiu sintetizăm pentru prima dată în literatură o structură de perovskit dublu cu formula BaSrMgWO<sub>6</sub> folosind metoda descrisă de Siddique și colab.[32].

Pentru sinteză s-au preparat soluții apoase folosind azotați de Ba, Sr și Mg și paratungstat de amoniu, care apoi s-au amestecat astfel încât soluția rezultantă să conțină elementele necesare în rapoartele Ba:Sr:Mg:W=1:1:1:1. În soluție s-a adăugat acid citric, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> hidroxid de sodiu menținând pH-ul în jur de 10. Soluția astfel obținută s-a menținut sub nișă la 70 °C până a devenit vâscoasă, după care s-a încălzit lent până 300 °C când a avut loc autoaprinderea, reacția fiind completă în câteva minute. Pulberea rezultată s-a tratat la 800 °C, timp de 2h, pentru finalizarea reacției.

#### Depunerea straturilor subțiri în sistemul BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg, Co, Ni)

Metoda presupune următoarea tehnologie: prepararea soluțiilor preliminare de nitrați de Ba, Sr, Mg, Co, Ni( $Ba(NO_3)_2$ , Sr( $NO_3)_2$ , Mg( $NO_3)_2$ ·2H<sub>2</sub>O, Co( $NO_3)_2$ ·6H<sub>2</sub>O, Ni( $NO_3)_2$ ·6 H<sub>2</sub>O) și paratungstat de amoniu( $NH_4$ )<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>)·4H<sub>2</sub>O) în dimetilformamidă, prepararea soluțiilor de depunere prin amestecul soluțiilor preliminare pentru a obține un raport Ba:Sr:Mg:W de 1:1:1:1, curățarea uzuală a substratului, procesul de depunere și tratamentele termice post-depunere (Fig.3.1).



BSMWO-II/cuart BSMWO-II/Sip

Fig.3.1. Procesul de obținere a straturilor subțiri și codurile acestora

Pentru depunerea straturilor subtiri am utilizat un aparat spin-coater home made la o viteză de 1000rot/min, timp de 30s, pentru fiecare strat, iar după fiecare depunere probele au fost tinute la 100°C timp de 1 minut, apoi la 300°C timp de 3 minute. Procesul de depunere a fost repetat de 10, repectiv 7 ori.

S-au realizat două tratamente termice: la 800°C timp de o oră, rezultând proba BSMWO-I. Deoarece această probă a prezentat o structură amorfă, tratamentul termic a fost repetat la 850°C, de această dată, timp de 1h 45 minute, rezultând proba BSMWO-II. Aceste straturi au fost depuse pe substraturi de cuart și respectiv de Sip.

Pentru unele straturi depuse pe cuarț, după tratamentul termic realizat la 800 °C timp de 1h s-a efectuat un al doilea tratament termic la 900°C timp de 45 min, rezultând probele BSMWO-III/cuarț, BSCWO-III/cuarț și BSNWO-III/cuarț (Tabel 3.1).

## 3.2.Caracterizarea structurală, compozițională și morfologică a structurilor BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg, Co, Ni) sub formă de pulbere și straturi subțiri

#### **Studiul XRD**

Structura pulberilor și straturilor subțiri obținute a fost analizată cu ajutorul Difractometrului Shimadzu LabX XRD-6000 utilizând radiația CuK<sub>a</sub> ( $\lambda = 1.54059$  Å).

În Fig. 3.2 a) sunt prezentate difractogramele structurilor de tip perovskit dublu BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg, Co,Ni).

Pentru proba BSMWO-I/cuarţ, difractograma evidenţiază o structură amorfă, iar pentru proba BSMWO-II/cuarţ, difractograma indică o structură nanocristalină conţinând picuri XRD tipice structurii cubice texturate (cu grupul de simetrie Fm-3m) a BaSrMgWO<sub>6</sub> și câteva picuri ale unor impurități localizate la valori ale unghiurilor 20 de 26.70° și 27.49° (notate cu \*, respectiv \*\* în Fig.3.2 b). Aceste picuri sunt în general atribuite fazelor de impurități precum MeWO<sub>4</sub> și Me<sub>2</sub>WO<sub>5</sub> (Me = Ba, Sr, Mg). Oxizii de tipul BaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub> și MgO ar putea contribui la aceste picuri XRD, prezența lor putând fi cauzată de formarea unor faze sub-stoechiometrice [33-35]. Pentru parametrii celulei elementare ale fazei cubice am obținut valorile a = b = c = 8.1954Å.

Difractogramele corespunzătoare pulberii sintetizate, BSMWO, prin autocombustie și stratului subțire BSCWO-III/cuarț conțin alături de picurile corespunzătoare fazei cubice, picuri ce pot fi atribuite unei faze cu o simetrie mai joasă decât cea cubică, posibil ortorombică, sau tetragonală.

Comparând difractogramele straturilor subțiri BSMWO-III/cuarț, BSCWO-III/cuarț și BSNWO-III/cuarț (Fig. 3.2 c)), observăm diferențe în ce privește intensitatea picului XRD localizat la  $2\theta = 26,74$ °, cel mai intens corespunzând stratului subțire BSMWO-III. Se observă și



o deplasare spre valori mai mici ale lui 2θ ale picului XRD atribuit planului (211), în cazul stratului subțire BSNWO-III/cuarț.

Fig.3.2. Studiul XRD: a) comparație între probele BSMWO, BSWMO-I/cuarț și BSMWO-III/cuarț; b) comparație între difractogramele BSMWO-II/cuarț, BaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, MgO[40]; c) comparație între difractogramele BSMWO-III/cuarț și BSNWO-III/cuarț

Valorile parametrilor cristalini ai probelor sunt trecute în Tabelul 3.1. Pentru straturile subțiri BSMWO-II s-a constatat că dimensiunea calculată a cristalitelor variază între 64.90nm și 32.43nm, obținându-se o valoare medie de  $D_m = 42.70nm$ . Această valoare este mai mică comparativ cu valorile observate pentru perovskiții dubli sub formă de ceramici dar mai mare comparativ cu diametrul cristalitelor pulberii BSMWO, pentru care diametrul variază între 42,5 nm și 21,00 nm, valoarea medie fiind de 30,10 nm [36,37].

Proba	Tratament	A	V	Dm	$\delta = 1/D^2$	Simetria	Factor	3	D
	post depunere	Å	Å <sup>3</sup>	nm	linii/nm <sup>2</sup>		toleranță	%	Nm
					10-4		Т		
BSMWO-I/cuarț	800°C,1h	-	-	-		Amorf	-	-	150
BSMWO-II/cuarț	800°C,1h	8.1954±	550.436	42.70		Fm-3m	1.012	2.22±	150
	850°С,	0.0757	±15.257	±0.05			$\pm 0.005$	0.05	
	1h45min								
BSCWO-III/cuarț	800°C,1h	8,1568	542,700	40,19	6,19	Fm-3m		1,74	110
	900°C, 45min					Ortorombic			
						14,9%			
BSNWO-III/cuarț	800°C,1h	8,0960	530,650	38,69	6,68	Fm-3m		0.98	110
,	900°C, 45min								
BSMWO-III/cuart	800°C,1h	8,1590	543,138	38,58	6,72	Fm-3m		1.77	110
,	900°C, 45min								
BSMWO	800°C, 2h	8,0775	527,025	30.10	11,00	Fm-3m 77,5%		0,75	
						Ortorombic			
						22,5%			

Tabel 3.1: Caracterizarea structurală a structurilor de perovskit dublu[40]

A fost calculat și stresul de întindere, care are valoarea cea mai mare pentru stratul subțire BSMWO-II/cuarț. Straturile subțiri obținute în urma tratamentului termic efectuat la 900 °C prezintă tensiuni de întindere mai mici, valoarea minimă obținându-se pentru BSNWO-III/cuarț.

Parametrii celulei elementare ai straturilor subțiri tratate la 900°C sunt mai mici comparativ cu a celui obținut pentru stratul BSMWO-II/cuarț, valoarea minimă având-o stratul subțire BSNWO-III/cuarț. Aceste diferențe se datorează în primul rând tratamentului termic diferit și în al doilea rând naturii diferite a cationilor prezenți în structură.

#### **Studiul SEM și EDX**

Investigarea morfologiei și compoziției chimice elementale a structurilor obținute s-a efectuat cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj Verios G4 UC (Thermo Scientific, Czech Republic, Brno) echipat cu un spectrometru EDAX Octane Elite.

Imaginile SEM ale unora din probele investigate sunt prezentate în Fig. 3.3. Imaginile arată caracterul amorf al probei BSMWO-I/cuarț. Această probă prezintă o ușoară structură granulară (Fig. 3.3 a) ,c)). Crăpături sunt vizibile în imaginea SEM a probei BSMWO-I/cuarț. Acestea au apărut din cauza coeficienților de expansiune termică diferiți pentru strat și substrat. Pentru aceeași probă, depusă însă pe substrat de Sip (111), nu au fost observate crăpături pe suprafață.



Fig. 3.3: Imagini SEM: a) BSMWO-I/cuarț, b) BSMWO-II/cuarț, c) BSMWO-I/Sip(111), d) BSMWO-II/Sip(111); e) BSMWO-III/cuarț; f) BSMWO [40]

Imaginile SEM pentru proba BSMWO-II/cuarț și BSMWO-II/Sip (111), care au fost supuse la un tratament termic suplimentar la 850° timp de 1h 45minute, au arătat că majoritatea

precipitaților globulari au devenit tetragonali sau cubici și au scăzut în dimensiune, manifestând o orientare preferențială în planul stratului subțire.

Imaginea SEM a stratului subțire BSMWO-III/cuarț din Fig.3.3. e) arată modificări majore în aspectul morfologiei straturilor cu compoziția BaSrMgWO<sub>6</sub>. Se poate observa formarea de agregate nanocristaline și modificarea orientării cristalitelor în planul stratului. Pe suprafața stratului pot fi observate structuri ortorombice în conformitate cu studiile XRD.

Analiza imaginii SEM a probei BSMWO permite evidențierea amestecului fazelor cubice cu cele ortorombice, în bun acord cu rezultatele studiului XRD.

Fig. 3.4 (a,b) prezintă spectrele EDX aparținând diferitelor porțiuni de pe suprafața probei BSMWO-II/cuarț. Aceste spectre indică prezența tuturor elementelor în conținuturi asemănătoare. Tabelul 3.2 prezintă compoziția atomică a elementelor pentru ariile investigate.

Analiza EDX a evidențiat o formulă stoechiometrică posibilă pentru perovskitul dublu BaSrMgWO<sub>6</sub> și formule stoechiometrice posibile pentru oxizii de suprafață precum BaO<sub>2</sub>,SrO<sub>2</sub> și MgO. Deoarece analiza SEM susține validitatea rapoartelor Ba:Sr:Mg:W ca fiind 1:1:1:1, bănuim prezența fazelor oxidice pe suprafața stratului este rezultatul migrării unor cationi înafara structurii stoechiometrice.



Fig. 3.4: Spectrul EDX pentru 8 regiuni diferite de pe suprafața probei BSMWO-II din imaginea SEM: a) Imaginea SEM, b) Spectrul EDX. Regiunea investigată și spectrul corespunzător sunt marcate cu aceeași culoare [40]

Element e	Aria 1 Atomic	Aria 2 Atomic	Aria 3 Atomic	Aria 4 Atomic	Aria 5 Atomic	Aria 6 Atomic	Aria 7 Atomic	Aria 8 Atomic
	%	%	%	%	%	%	%	%
СК	34.6	31.1	30.4	34.1	28.5	27.8	28.7	30
O K	44.1	46.6	47	44.7	47.6	47.3	47.5	46.3
Si K	19.6	20.9	21.2	19.3	22.7	22.8	22.6	22.5
Mg K	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Sr L	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4	0.4	0.4
Ba L	0.8	0.5	0.4	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2
WL	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Pt L	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2

Tabel 3.2: Compoziția chimică a elementelor stratului subțire BSMWO-II/cuarț (EDX)[40]

#### **Studiul XPS**

Alte informații despre compoziția chimică elementală a suprafeței straturilor subțiri, precum și despre stările chimice și electronice ale elementelor aflate pe suprafață, au fost extrase din spectrele XPS înregistrate utilizând un dispozitiv SPHY-ULVAC VersaProbe 5000 (AlK<sub> $\alpha$ </sub>, 1486.6 eV).

Analiza suprafeței prin intermediul tehnicii XPS a fost folosită pentru a reuși să determinăm dacă Ba, Sr și Mg pot fi găsite în structura stoechiometrică sau sub-stoechiometrică a perovskitului dublu, precum și în oxizii de suprafață.

Deși spectrul EDX a arătat un conținut de W similar celor de Ba, Sr și Mg, spectrul XPS de înaltă rezoluție pt W4f (Fig.3.5 a) ) are o intensitate mică. Picul larg, asimetric, localizat la o energie de legătură mai mare decât cea observată pentru speciile W<sup>4+</sup>, indică neomogenități în compoziția chimică. Prezența oxizilor superficiali indică posibila existență a W<sup>5+</sup>.





Fig.3.5. Spectrele în în înaltă rezoluție ale BSMWO-II/cuarț:: a) W4f; b)Ba 3d; c) Sr 3d; linia roșie indică speciile în coordinare cubică în structura de dublu perovskit, linia albastră indică speciile de suprafață și linia roz indică speciile din structura sub-stoichiometrică [40]

Pentru deconvoluția spectrului XPS W 4f s-au utilizat doi dubleți. Picurile localizate la 37.60 și 39.73eV, au fost atribuite stării  $W^{6+}$ , tipică pentru legătura W-O în structura cubică de perovskit dublu [38-40]. Dubletul cu picurile XPS localizate la 36.53 și 38.73eV a fost atribuit stării  $W^{5+}$ .

Pentru deconvoluția spectrelor de înaltă rezoluție ale Ba 3d, Sr 3d și Mg 1s am luat în considerare formarea compușilor BaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>și MgO și stările din structura sub-stoechiometrică (evidențiate de prezența stării W<sup>5+</sup>).

Deoarece bariul este un element înalt electropozitiv, va avea în compușii oxidului de bariu întotdeauna starea  $2^+$ . Cea mai bună fitare pentru Ba 3d s-a obținut în condițile în care 61.9% din speciile existente sunt localizate în structura stoechiometrică BaSrMgWO<sub>6</sub>, 25.4% sunt localizate în structura sub-stoechiometrică de tipul Ba<sub>2-(x+y)</sub>Sr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>WO<sub>5</sub> și 12.7% pentru oxizii de suprafață (Tabel 3.3)[41-43].

Spectrul în înaltă rezoluție XPS Sr 3d a fost fitat utilizând trei dublete, restricționate de o lărgime a picurilor la jumătatea înălțimii de 2eV, o separare fixă între dublete de 1.7eV (despicarea spin-orbită) și un raport al ariilor  $d_{5/2}$  și  $d_{3/2}$  de 3:2 [44,45].



Fig.3.6. Spectrele în în înaltă rezoluție ale BSMWO-II/cuarț: a) Mg 1s; b) O1s; Linia roșie indică speciile în coordinare cubică în structura de dublu perovskit, linia albastră indică speciile de suprafață, linia roz indică speciile din structura sub-stoichiometrică și linia portocalie indică speciile adsorbite pe suprafață [40]

Ca și bariul și stronțiul, magneziul este și el un element înalt electropozitiv și în compușii oxidici are starea  $Mg^{2+}$ . Pentru deconvoluția spectrului de înaltă rezoluție XPS Mg 1s s-a considerat aceeași repartiție a speciilor  $Mg^{2+}$  (Fig.3.6 a)).

Pentru spectrul XPS O 1s a fost necesară introducerea a 5 picuri cu diferite valori pentru FWHM, în procesul de fitare (Fig. 3.6. b), Tabelul 3.3).

		Energia de legătură (eV)							
	Ba	1 3d	Sr 3d		Mg 1s	W 4f		O1 s	C1 s
Compus	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	1s	4f <sub>7/2</sub>	4f <sub>5/2</sub>	1s	1s
BaSrMgWO <sub>6</sub>	779.96	795.48	133.18	134.88	1304.27	37.60	39.90	530.11	-
Aria picului (%)	6	1.9	61	.9	61.9	61	1.9	33.3	-
Ba <sub>2-(x+y)</sub> Sr <sub>x</sub> Mg <sub>y</sub> WO <sub>5</sub>	781.48	797.02	135.12	136.73	1305.33	35.93	38.73	531.63	-
Aria picului (%)	2:	5.4	25.4		25.4	38	3.1	22.7	-
BaO <sub>2</sub> , SrO <sub>2</sub> , MgO	782.32	797.71	136.33	137.33	1306.33	-	-	531.87	-
Aria picului (%)	12	2.7	12	2.7	12.7	-	-	11.4	-
C-C		-		-	-	-	-		284.6
Aria picului (%)	-			-	-	-	-	-	46.7
OH; C-OH	-		-		-	-	-	532.68	286.27
Aria picului (%)	-		-		-	-	-	18.4	31.6
H <sub>2</sub> O; O <sub>2</sub> ; C=O		-	-		-	-	-	534.00	287.41

Tabel 3.3: Energiile de legătură ale elementelor Ba 3d, Sr 3d, Mg 1s, W 4f, O 1s și C 1s observate în spectrul de înaltă rezoluție al probei BSMWO-II (eV) și aria picurilor (%)[58]

Aria picurilor XPS atribuită diferitelor elemente prezente în cele trei specii identificate prin BaSrMgWO<sub>6</sub>, Ba<sub>2-(x+y)</sub>Sr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>WO<sub>5</sub> și oxizi de suprafață (fazele adsorbite și carbonii accidentali au fost neglijați) a fost utilizată pentru a determina compoziția elementelor chimice a stratului subțire, în procente atomice. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.4.

Compusul	Elemente, Atomic %					
	0	Ba	Sr	Mg	W	
BaSrMgWO <sub>6</sub>	40.39	5.38	5.38	5.38	5.38	
Ba <sub>2-(x+y)</sub> Sr <sub>x</sub> Mg <sub>y</sub> WO <sub>5</sub>	16.57	2.21	2.21	2.21	3.31	
BaO <sub>2</sub> , SrO <sub>2</sub> , MgO	8.29	1.10	1.1	1.10	0.00	
Total	65.25	8.69	8.69	8.69	8.69	

Tabel 3.4: Compoziția chimică a elementelor probei BSMWO-II/cuarț [19]

Un studiu asemănător s-a efectuat și pentru probele tratate la 900 °C, respectiv pentru pulberea sintetizată prin metoda autocombustiei.

În Fig. 3.7 sunt prezentate spectrele XPS largi ale BSMWO-III/cuarţ, BSCWO-III/cuarţ și BSNWO-III/cuarţ. Spectrele evidențiază prezenţa picurilor XPS ale elementelor Ba, Sr, Mg, Co, Ni, W și O, alături de picurile Auger.

Este de interes compararea spectrelor XPS în înaltă rezoluție pentru elementele comune Ba 3d, Sr 3d și W 4f ale straturilor BSNWO-III/cuarț și BSCWO-III/cuarț. Această comparație este detaliată în conținutul tezei.

Spectrele XPS ale W 4f, Ba 3d și Sr 3d ale pulberii BSMWO sintetizată prin metoda autocombustiei au fost fitate utilizând doi dubleți.

Deconvoluția XPS a spectrului W 4f a evidențiat un dublet a cărui picuri sunt localizate la energii mai mici în comparație cu cele observate pentru straturile subțiri (Fig.3.8 a)). Spectrul XPS O1s în înaltă rezoluție a necesitat 5 picuri XPS atribuite oxigenului din cele două faze , oxigenului din rețeaua cu vacanțe și oxigenului adsorbit chimic (Fig. 3.8 b)).



Fig.3.7. Spectrele XPS largi ale straturilor subțiri tratate la 900 °C

În ceea ce privește celelalte spectre în înaltă rezoluție ale pulberii, Ba 3d, Sr 3d și Mg 2p, acestea sunt deplasate spre valori mai mici comparativ cu cele observate pentru straturile subțiri și fitarea lor a necesitat introducerea unui al doilea spectru asociat celei de a doua faze evidențiate în difracția de radiație X.



Fig.3.8. Spectrele XPS în înaltă rezoluție ale pulberii, BSMWO: a)W 4f; b)O 1s

## 3.3. Studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Mg,Ni,Co)

### Studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri BSMWO-I/cuarț și BSMWO-II/cuarț

Proprietățile optice ale straturilor subțiri au fost examinate într-un domeniu al lungimilor de undă cuprinse între 200 și 1200nm, folosind un spectrofotometru Uv-Vis cu dublu fascicul, Shimadzu 2450, pentru a obține informații legate de banda interzisă, de energia Urbach, și de coada de absorbție de energie slabă.

Fig.3.9 a),b),c) și Fig.3.10 a),b) arată rezultatele obținute din măsurătorile de transmitanță. Straturile subțiri BSMWO-I/cuarț și BSMWO-II/cuarț depuse prin spin-coating și tratate la 800 °C respectiv tratate suplimentar la 850 °C prezintă o transmitanță ridicată, mai mare de 80% în domeniul UV, ajungând să fie mai mare de 90% în domeniul vizibil (Fig. 3.9 a)).

Dependența coeficientului de absorbție de energia fotonilor pentru proba BSMWO-II/cuarț prezintă valori mai mari comparativ cu coeficientul de absorbție pentru proba BSMWO-I/cuarț până la 1.9eV (650nm), când valorile devin comparabile și chiar mai mici la valori scăzute ale energiei (Fig. 3.9 b)). Ambele reprezentări grafice evidențiază o coadă care poate fi atribuită prezenței dezordinii și defectelor, iar forma reprezentărilor permite atât tranziții directe cât și indirecte.





Fig.3.13: Proprietățile optice ale probelor BSMWO-I/cuarț și BSMWO-II/cuarț: a) spectrul de transmisie; b) coeficientul de absorbție; c) determinarea energiei benzii interzise pentru o tranziție directă

Valorile obținute pentru energia benzii interzise (Tabel 3.6) sunt mai mari decât cele obținute pentru ceramica sintetizată prin metoda reacției în fază solidă, atât pentru tranzițiile directe ( $E_{gdir}$  = 3.7 eV) și cât și pentru tranzițiile indirecte ( $E_{gind}$  = 3.11 eV) [46].

Există și o coadă în zona energiei de absorbție slabe. Energia asociată cu această coadă se notează E<sub>T</sub>. Dacă energia Urbach este cauzată de dezordine, energia cozii slabe de absorbție este cauzată de defecte și stresul din rețea.





Fig. 3.10: Proprietățile optice ale probelor BSMWO-I/cuarț și BSMWO-II/cuarț : a) determinarea energiei benzii interzise pentru o tranziție indirectă, b) determinarea energiei Urbach și a energiei absorbției slabe a cozii, E<sub>t</sub> [40]

Fig. 3.10 b) prezintă reprezentarea grafică ln  $\alpha$  =f (hv) care permite determinarea energiilor E<sub>U</sub> și E<sub>T</sub> prin fitarea porțiunii liniare a curbei cu o linie dreaptă în cele două regiuni. Valorile mari ale celor două energii (Tabel 3.6) indică dezordine, în concordanță cu rezultatele XRD, SEM și XPS. Descreșterea valorilor acestora odată cu tratarea probelor la temperaturi mari se datorează îmbunătățirii cristalinității straturilor și eliminării unei părți din defecte și din stresul din rețea.

Tabel 3.6: Proprietățile optice ale straturilor subțiri: transmitanța T, coeficientul de absorbție  $\alpha$ , energia benzii interzise pentru tranziții directe și indirecte  $E_{gdir}$  și  $E_{gind}$ , energia Urbach  $E_U$  și energia cozii slabe de absorbție,  $E_T$ 

Proba	d (nm)	T (450nm) (%)	$\alpha$ (2.75 eV) (cm <sup>-1</sup> )	Egdir (eV)	$E_{gind}(eV)$	E <sub>U</sub> (eV)	E <sub>T</sub> (eV)
BSMWO-I	150	88.3	6734.6	5.21	3.90	0.756	1.433
BSMWO-II	150	83.3	9705.7	4.69	3.77	0.610	0.914

## Studiul proprietăților optice ale straturilor subțiri cu compoziția BaSrMWO<sub>6-</sub> δ (M=Mg, Ni, CO)

Un studiu asemănător s-a efectuat pentru straturile subțiri tratate suplimentar la 900°C.

Tratamentul termic la 900°C a avut ca efect micșorarea transmitanței probelor și deplasarea marginii benzii de absorție spre roșu.



Fig.3.11. Proprietățile optice ale straturilor subțiri tratate la 900 °C: a) spectrul de transmisie; b) dependența de energia fotonului a coeficientului de absorbție; c) determinarea valorii benzii interzise pentru tranziția directă



Fig.3.12. Proprietățile optice ale straturilor subțiri tratate la 900 °C: a) determinarea valorii benzii interzise pentru tranziția indirectă; b) determinarea energiilor  $E_U$  și  $E_T$ 

Analiza dependenței coeficientului de absorbție de energia fotonului a condus la concluzia că tratamentul termic efectuat la 900°C determină creșterea valorii coeficientului de absorbție în regiunea UV și micșorarea lui în domeniul vizibil comparativ cu straturile subțiri tratate la 850°C (Fig. 3.11 b)).

În Fig.3.11 c) și Fig.3.12 a) sunt prezentate modurile de determinare a energiilor benzii interzise pentru cele două tipuri de tranziții permise. Rezultatele obținute arată o dependență a energiei benzii interzise de natura cationului (Tabel 3.7).

Tabel 3.7: Proprietățile optice ale straturilor subțiri: transmitanța T, coeficientul de absorbție  $\alpha$ , energia benzii interzise pentru tranziții directe și indirecte  $E_{gdir}$  și  $E_{gind}$ , energia Urbach  $E_U$  și energia cozii absorbției slabe,  $E_T$ 

Proba	d (nm)	T (450nm)	α (2.75 eV)	Egdir (eV)	Egind(eV)	E <sub>U</sub> (eV)	E <sub>T</sub> (eV)
		(%)	(cm <sup>-1</sup> )				
BSMWO-III	150	73,0	2078,0	4,02	2,98	0.871	1.885
BSNWO-III	150	65,0	2855,0	3,57	3,02	2,727	4,167
BSCWO-III	150	60,0	32734,4	3,42	2,54	3,378	4,075

Investigarea energiilor Urbach,  $E_U$ , și a cozii absorbției slabe,  $E_T$  (Fig. 3.12 b)) a evidențiat valori mari ale acestora. Cele mai mici valori s-au evidențiat pentru stratul subțire BSMWO-III/cuarț, valorile corespunzătoare pentru straturile BSCWO-III/cuarț și BSNWO-III/cuarț fiind mult mai mari.

#### **CAPITOLUL IV**

## STUDIUL NANOCOMPOZITELOR GRAFENĂ/PDMS

#### 4.1. Obținerea nanocompozitelor grafenă/PDMS

În realizarea nanocompozitelor s-a folosit drept matrice un polidimetilsiloxan (PDMS) (-[O-Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-) cu masa moleculară de 120.000 g/mol, iar drept armătură s-a folosit pulbere de grafenă comercială.

Înainte de realizarea nanocompozitelor, grafena a fost supusă unui tratament de suprafață cu hexametildisilazan (HMDS), într-un pahar Berzelius, sub agitare mecanică, timp de 16 ore [47]. Această primă etapă are un rol important în îmbunătățirea compatibilizării grafenei cu matricea polimerică siloxanică [48]. După cele 16h, pentru eliminarea excesului de HDMS, amestecul a fost spălat prin centrifugare cu toluen (15min/ 600rpm/ 3x). După spălare, grafena a fost uscată într-o etuvă cu vid timp de 24 ore.

Obținerea nanocompozitelor cu grafenă a necesitat parcurgerea următoarelor etape:

- dizolvarea cantității de polimer necesară în toluen, sub agitare mecanică timp de 10 minute;
- adăugarea cantității de pulbere de grafenă, dispersată apoi prin ultrasonare (
   3minute, 60Hz, 0,5 cicluri), urmată de 10 minute de agitare mecanică;
- adăugarea cantității necesare de agent de reticulare, ortosilicat de tetraetil (TEOS) în cazul nostru, tot sub agitare mecanică, timp de 7 minute;
- adăugarea cantității de catalizator, dilaurat de dibutiltin (DBTDL) în cazul nostru, finalizată cu alte 4 minute de agitare mecanică.

Soluțiile obținute au fost depozitate sub formă de straturi groase pe suporturi speciale și au fost lăsate la temperatura camerei timp de 48 ore pentru evaporarea lentă a solventului, după care au fost dezlipite și păstrate între două folii transparente (Fig.4.1).

Grosimea straturilor groase este de aproximativ  $260 \pm 7\mu$ m. S-a observat că această grosime nu a fost afectată de cantitatea de grafenă adăugată.



Fig.4.1. Nanocompozite grafenă/PDMS sub formă de straturi groase

Prin modificarea cantității de grafenă, am obținut nanocompozite de diferite concentrații (0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%). De asemenea, pentru comparații ulterioare, am realizat și o probă cu 0% grafenă.

## 4.2. Investigarea structurii și morfologiei nanocompozitelor grafenă/PDMS

#### **Studiul SEM**

Investigația SEM a fost efectuată cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj Verios G4 UC și a fost utilizată pentru a evalua distribuția și gradul de exfoliere a grafenei în matricea polimerică. În figurile de mai jos (Fig. 4.2a)-d) ) se pot observa câteva imagini SEM ale grafenei comerciale, precum și ale unor probe de concentrații 0.1% și 1.5%. Nanocompozitele prezintă o morfologie omogenă pentru concentrații sub 1.5%.







Fig.4.2 Caracterizare SEM a suprafețelor: a) grafenă; b) 0.1% grafenă; c) 1,5% grafenă; d) secțiune transversală, 0,1% grafenă

Foițele de grafenă sunt dispersate la întâmplare în matricea de PDMS, în cazul concentrațiilor mici de grafenă (0,1%). Odată cu creșterea conținutului de grafenă, aceste foițe au tendința de a se alinia paralel cu suprafața matricei, suferind chiar și procese de suprapunere/îngrămădire.

#### **Studiul XRD**

Tehnica XRD a fost folosită pentru determinarea distanței interplanare a grafenei precum și gradul de exfoliere a acesteia în PDMS.

Structura nanocompozitelor obținute a fost analizată cu ajutorul Difractometrului Shimadzu LabX XRD-6000 utilizând radiația CuK<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda = 1$ . 54059 Å) în configurație Bragg-Brentano.

Difractogramele (Fig.4.3) prezintă picuri asociate difracției pe faza cristalină, impuse peste un halou amorf caracteristic structurii polimerului.

Picul ascuțit de difracție de la  $2\theta = 26.6^{\circ}$ , observat în difractograma grafenei este corespunzător planului (002) tipic pentru grafit (d = 0.337 nm).

Odată cu dispersia în PDMS, picul ascuțit caracteristic grafenei slabește, indicând faptul că foițele de grafenă sunt parțial exfoliate. Utilizând relația lui Debye-Scherrer, am calculat diametrul mediu al cristalitelor (Tabelul 4.1). Rezultatele ne arată valori de aproximativ 40nm.



Fig. 4.3 Difractogramele nanocompozitelor grafenă/PDMS

Una din concluziile acestui tip de investigație fiind faptul că grafena este parțial exfoliată, acest lucru ne-a dus cu gândul la inserarea în aceste nanocompozite a unei cantități de SiO<sub>2</sub>, ce ar putea ajuta la o mai bună exfoliere a grafenei în polimer, care reprezintă o temă de mare interes în acest domeniu.

	Peak (002)			
Proba	2θ (grade)	FWHM (grade)	D (nm)	
grafena	26.67	0.223	38.2	
0.1% grafena	26.61	0.210	40.5	
0.5% grafena	26.64	0.217	39.2	
1% grafena	26.63	0.211	40.3	
1.5% grafena	26.62	0.217	39.2	

Tabel 4.1: Calculul diametrului mediu al cristalitelor pentru nanocompozitele grafenă/PDMS

A fost calculat gradul de cristalinitate al probelor utilizând ariile de sub picul cristalin și de sub haloul amorf, iar rezultatele sunt trecute în Tabelul 4.2. Observăm că acesta se îmbunătățește odată cu creșterea concentrației de grafenă.

Tabel 4.2: Gradul de cristalinitate (Xc) al nanocompozitelor grafenă/PDMS

Proba	0.1% grafenă	0.5% grafenă	1% grafenă	1.5% grafenă
Xc	0.01	0.07	0.09	0.13

#### **Studiul FTIR**

Spectrele FTIR ale nanocompozitelor din domeniul 350 – 1500 cm<sup>-1</sup> au fost înregistrate cu ajutorul unui Spectrometru FTIR, model Bruker Vertex 70, și pot fi observate în Fig.4.6. Acestea indică benzile IR specifice matricei polimerice. Comparativ cu spectrul probei cu 0% grafenă, există doar o modificare vizibilă ce se regăsește în spectrul celorlalte nanocompozite, și anume: o diminuare a benzii IR localizată la 467 cm<sup>-1</sup> (care apare shiftată la 450 cm<sup>-1</sup>) și atribuită deformării scheletale ale Si-O-Si. Această modificare poate fi în corelație cu anumite schimbări produse în ordinea matricei polimerice. Banda IR vizibilă în spectrul PDMS-ului reflectă starea cauciucoasă (467 cm<sup>-1</sup>) iar banda IR vizibilă la 450 cm<sup>-1</sup> arată prezența unei fracții cristaline a polimerului.



Fig.4.4: Spectrul FTIR al nanocompozitelor grafenă/PDMS

#### Studiul RAMAN

Spectrele Raman ale probelor excitate cu radiația monocromatică cu  $\lambda = 633$ nm au fost înregistrate cu ajutorul unui Renishaw inVia Raman Microscope (timp de expunere 15s) și sunt prezentate în Fig. 4.7.

Toate probele conțin pic-uri similare cu cele ale PDMS. Nanocompozitele prezintă, de asemenea, și picurile asociate deplasărilor Raman reprezentative pentru grafenă. Acestea includ

banda G și banda 2D, benzi vizibile și în spectrele noastre. Aceste picuri au fost intens studiate și apar la aproximativ 1570 cm<sup>-1</sup> (1578 cm<sup>-1</sup>, în cazul nostru) și respectiv, 2700 cm<sup>-1</sup> (2680 cm<sup>-1</sup>, în cazul nostru).

Nanocompozitele pe bază de grafenă sunt caracterizate și de banda D, care apare la aproximativ 1350 cm<sup>-1</sup> (1333 cm<sup>-1</sup>, în cazul nostru), care este asociată cu defectele din grafenă și este strict legată de dimensiunea domeniilor sp<sup>2</sup>. Raportul dintre intensitățile benzilor D și G este ilustrat în Tabelul 4.3.



Fig. 4.5: Spectrul Raman al nanocompozitelor grafenă/PDMS

Tabel 4.3.: Raportul intensităților benzilor D și G din spectrul Raman

Proba	0.1% grafena	0.5% grafena	1% grafena	1.5% grafena
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	0.51	0.31	0.49	0.37

## 4.3 Studiul proprietăților funcționale ale nanocompozitelor grafenă/PDMS

#### Studiul proprietăților optice

Spectrele UV-Vis au fost înregistrate cu ajutorul unui Spectrofotometru Uv-Viz SPECORD 200 Analytica Jena. Acestea au fost măsurate în modul transmitanță și sunt prezentate în Fig.4.6. Spectrele confirmă transparența nanocompozitelor în regiunea vizibilă a spectrului (400-800nm), până la valori de 80% la 600nm pentru proba cu 0.05% grafenă. Transmitanța este, oricum redusă semnificativ odată cu creșterea cantității de grafenă.



Fig.4.6: Proprietățile optice ale nanocompozitelor grafenă/PDMS: a) spectrul de transmisie, b) determinarea energiei benzii interzise pentru o tranziție directă

Pentru determinarea lărgimii optice a benzii interzise s-au folosit reprezentările  $(\alpha hv)^2$  în funcție de hv pentru tranziții directe și  $(\alpha hv)^{1/2}$  în funcție de hv pentru tranziții indirecte (Fig. 4.6 b), Tabel 4.5).

Se observă că energia benzii interzise scade odată cu creșterea conținutului de grafenă (cu excepția probei cu 0.5% grafenă), atât pentru tranzițiile directe, cât și indirecte.

Proba	Eg (eV)- tranziții indirecte (m=2)	Eg (eV)- tranziții directe (m=1/2)
0% (PDMS)	5.49	4.96
0.05% grafena	5.40	4.80
0.1% grafena	5.32	4.60
0.5% grafena	5.55	4.91
1% grafena	5.23	4.44
1.5% grafena	4.72	3.16

Tabel 4.5: Valorile lărgimii optice ale benzii interzise pentru cele două tipuri de tranziții

#### Studiul proprietăților dielectrice

Proprietățile dielectrice au fost măsurate cu ajutorul unui Spectrometru dielectric-CONCEPT 40 (Novocontrol Technologies GmbH, Germania) în gama de frecvențe  $10^{-1}$ - $10^{6}$  Hz, la temperatura camerei și sunt ilustrate în Fig. 4.7, a)-c).

Din Fig.4.7 a) se poate vedea că partea reală a permitivității dielectrice crește la frecvențe mici datorită acumulării de sarcini electrice la interfața celor două materiale, în cazul nostru, matricea de PDMS și grafenă.



Fig.4.7: Proprietățile dielectrice ale nanocompozitelor grafenă/PDMS: a) dependența părții reale a permitivității dielectrice de frecvență, b) dependența părții imaginare a permitivității dielectrice de frecvență, c) dependența conductivității electrice de frecvență

Cum era de așteptat, partea reală a permitivității dielectrice precum și pierderile dielectrice cresc odată cu cantitatea de filler. (Fig.4.7 b)). Această îmbunătățire a constantei dielectrice a compozitelor în raport cu PDMS poate fi atribuită alinierii foițelor de grafenă în matricea polimerică și formarea unor rețele de micro-condensatori. Cea mai mare valoare a permitivității dielectrice se înregistrează la frecvențe mici ( $\varepsilon_r$ =6,33 pentru proba ce conține 1,5% grafenă, comparativ cu  $\varepsilon_r$ =3,63 pentru matricea polimerică), dar pierderile dielectrice au crescut, de asemenea.

În ceea ce privește conductivitatea probelor analizate (Fig.4.7 c)), acestea prezintă conductivități scăzute, având un caracter de izolatori.

Ca o măsură cantitativă a îmbunătățirii relative a permitivității dielectrice într-o matrice polimerică, am calculat cifra de merit a acestora. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabel 4.6 și ne arată faptul că proba cu 0.1% grafenă prezintă cea mai bună îmbunătățire a permitivității dielectrice, dar toate valorile cifrelor de merit sunt mari comparativ cu alte câteva tipuri de nanocompozite pe bază de siliconi și filleri cu constantă dielectrică mare, din literatură. Impactul nanofoițelor de grafenă asupra permitivității dielectrice a nanocompozitelor este mare comparativ cu concentrația mică de filler folosită.

Tabel 4.6: Cifra de merit calculată pentru nanocompozite grafenă/PDMS pentru frecvența de 1Hz

Proba	0.1% grafena	0.5% grafena	1% grafena	1.5% grafena
FoM (1Hz)	45.07	23.09	25.91	33.23

## 4.4 Obținerea nanocompozitelor grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub>

Pentru a obține o mai bună exfoliere a grafenei în matricea polimerică, am încercat să inserăm și o anumită cantitate de SiO<sub>2</sub> în nanocompozitele noastre, cu scopul îmbunătățirii proprietăților acestora.

Așadar, am păstrat aceleași cantități de substanțe, la care am adăugat 0,08g SiO<sub>2</sub>, pe care am supus-o aceluiași procedeu de agitare mecanică, timp de 60minute.

Am obținut astfel nanocompozite cu aceleași concentrații de grafenă (0,1%, 0,5%, 1%, 1,5%), însă având încorporate și SiO<sub>2</sub>. De data aceasta, am ales să le depozităm atât în aceleași

condiții ca primele tipuri de probe obținute (adică sub formă de straturi groase), cât și să depunem sub formă de straturi subțiri, pe substrat de sticlă, prin metoda spin coating.

Pentru obținerea straturilor subțiri, sticla a fost spălată și pregătită în prealabil. Apoi, la temperatura camerei, pentru fiecare probă au fost depuse câte 3 straturi, la o viteză de 500rotații/minut, timp de 30 secunde.

## 4.5 Investigarea structurii și morfologiei nanocompozitelor grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub>

#### **Studiul XRD**

Difractogramele (Fig.4.8) au un aspect similar celor din Fig. 4.3, adică prezintă, de asemenea, picuri asociate difracției pe faza cristalină, impuse peste haloul amorf caracteristic structurii polimerului.



Fig.4.8: Difractogramele nanocompozitelor grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub>

Cu excepția probei cu 0,1% grafenă + SiO<sub>2</sub>, se observă același pic ascuțit de difracție de la  $2\theta = 26.4^{\circ}$ , corespunzător planului (002) tipic pentru grafit (d = 0.337 nm). Dispariția picului de la  $2\theta = 26.4^{\circ}$  pentru probele cu 0,1% grafenă +SiO<sub>2</sub> (straturi groase dar si subțiri) (Fig.4.8 și Fig.4.9) indică faptul că SiO<sub>2</sub> ar putea juca un rol important în procesul de exfoliere a grafenei. Am calculat din nou diametrul mediu al cristalitelor (Tabelul 4.7). Rezultatele ne arată valori ce scad odată cu creșterea conținutului de grafenă (de la 160.7nm pentru proba cu 0.5% grafenă la 67.6nm pentru proba cu 1.5% grafenă).

Proba	Peak (002)		
	2θ (grade)	FWHM (grade)	D (nm)
0.5% grafena	26.5	0.053	160.7
1% grafena	26.5	0.075	113.6
1.5% grafena	26.45	0.126	67.6

Tabel 4.7: Calculul diametrului mediu al cristalitelor pentru nanocompozitele grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub>

Se observă, de asemenea, aceeași tendință de îmbunătățire a gradului de cristalinitate odată cu creșterea concentrației de grafenă (Tabel 4.8).

Tabel 4.8: Gradul de cristalinitate al nanocompozitelor grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub>

Proba	0,5% grafenă	1% grafenă	1,5% grafenă
X <sub>c</sub>	0.007	0.01	0.03

## 4.6 Investigarea structurii și morfologiei nanocompozitelor grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub> (depuse ca straturi subțiri)

#### Studiul XRD

Fig.4.9 prezintă difractogramele probelor ce conțin și SiO<sub>2</sub>, și care au fost depuse ca straturi subțiri prin metoda spin coating. Observăm, de asemenea, lipsa picului ascuțit de la  $2\theta = 26.4^{\circ}$  pentru proba cu 0.1% grafena. Pentru diametrul mediu al cristalitelor am găsit valori de aproximativ 20-30nm, mai mici decât cele obținute pentru filmele groase (Tabel 4.9). Valorile gradului de cristalinitate al probelor se regăsesc în Tabelul 4.10.



Fig.4.9: Difractogramele nanocompozitelor grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub> (depuse pe sticlă)

 $Tabel \ 4.9: Calculul \ diametrului \ mediu \ al \ cristalitelor \ pentru \ nanocompozitele \ grafenă/PDMS + SiO_2$ 

(depuse pe sticlă)

Proba	Peak (002)		
	2θ (grade)	FWHM (grade)	D (nm)
0.5% grafena	26.48	0.242	35.21
1% grafena	26.5	0.415	20.53
1.5% grafena	26.48	0.286	29.79

Tabel 4.10: Gradul de cristalinitate al nanocompozitelor grafenă/PDMS + SiO<sub>2</sub> (depuse pe sticlă)

Proba	0,5% grafenă	1% grafenă	1,5% grafenă
Xc	0.067	0.07	0.09

#### **Bibliografie:**

[1] F. S. Galasso, Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds, Pergamon Press, Oxford, UK, 1969

[2] C. J. Howard, H. T. Stookes, Structures and phase transitions in perovskites – A grouptheoretical approach. Acta Crystallogr. A Found. Crystallogr. 2005, 61, 93-111, https://doi.org.10.1107/S0108767304024493 [3] C. Doroftei, P. D. Popa, F. Iacomi, L. Leontie, The influence of  $Zn^{2+}$  ions on the microstructure, electrical and gas sensing properties of  $La_{0.8}Pb_{0.2}FeO_3$  perovskite, Sens. Actuators B Chem. 2014, 191, 239-245, <u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.113</u>

[4] A. Ezzahi, B. Manoun, A. Ider, L. Bih, S. Benmokhtar, M. Azrour, M. Azdou, J. M. Igartua,
P. Lazor, X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Ni, Co, Mg) double perovskite oxides, J. Mol. Struct. 2011, 985, 339-345

[5] A. Abbasi, Opto-Electronic properties of the Co-doped ZnO, Perovskites BiMO<sub>3</sub> and new cubic double perovskite BaSrMgWO<sub>6</sub> oxides: theory and experiment, Ph.D. Thesis, Faculte des Sciences, Universite Mohammed V, Rabat, Morocco, 2016

[6] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, Science 319, (2008) 1229-1232

[7] X. Liu, L. Wang, L. Zhao, H. He, X. Shao, G. Fang, Z. Wan, R. Zeng, Research progress of graphene-based rubber nanocomposites, Polym. Compos. 2016

[8] P. M. Ajayan, J.M. Tour, Materials science: nanotube composites, Nature 447 (2007) 1066-1068

[9] H. Pathangi, P. M. Vereecken, A. Klekachev, G. Groeseneken, A. Witvrouw, Quantifying the aggregation factor in carbon nanotubes dispersion by absorption spectroscopy, J. Nanosci. 2014 (2014) 13

[10] F. Inam, T. Peijs, Re-aggregation of carbon nanotubes in two-component epoxy system, J. Nanostruct. Polym. Nanocompos. 2 (2006) 86-94

[11] R. Ariati, F. Sales, A. Souza, R. A. Lima, J. Ribeiro, Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: a review, Polymers 2021, 13 (23), 4258, https://doi.org/10.3390/polym13234258

[12] Y. F. Zhang, D. Han, Y. H. Zhao, S. L. Bai, High-performance thermal interface materials consisting of vertically aligned graphene film and polymer, Carbon 2016, 109, 552-557

[13] C. Shen, H. Wang, T. Zhang, Y. Zeng, Silica coating onto graphene for improving thermal conductivity and electrical insulation of graphene/polydimethylsiloxane nanocomposites, J. Mater. Sci. Technol. 35 (2019) 36–43.https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.016

[14] K. Zeranska-Chudek, A. Lapinska, A. Wroblewska, J. Judek, A. Duzynska, M. Pawlowski,
M. Zdrojek, Study of the absorption coefficient of graphene-polymer composites. Scientific Reports, 8(1)(2018), doi:10.1038/s41598-018-27317-0

[15] L. J. Romasanta, M. Hernandez, M.A. Lopez-Manchado, R. Verdejo, Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers, Nanoscale Res Lett 2011, 6, 508/1-6
[16] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, Fundamental Understanding and Modeling of Spin Coating Process: A review, Indian J. Phys., 83 (4) 493-502 (2009)

[17] S. Middleman, An introduction to fluid dynamics, New York, John Wiley&Sons (1998)

[18] S. Perumal, R.Atchudan, I. W. Cheong, Recent Studies on Dispersion of Graphene– PolymerComposites, Polymers 2021, 13, 2375, 1-27. <u>https://doi.org/10.3390/polym13142375</u>.

[19] H.Lian, S. Li,K. Liu, L. Xu, K. Wang, W. Guo, Study on modified graphene/butyl rubbernanocomposites. I. Preparation and characterization. Polym. Eng. Sci. 2011, 51 (11), 2254-2260.

[20] V.C. Tung, M.J.Allen, Y. Yang, R.B. Kaner, High-throughput solution processing of large-scale graphene. Nat Nano 2009. 4, 25-2.

[21] S. Gangarapu, K.Sunku, P.S. Babu, P.Sudarsanam. Fabrication of Polymer-Graphene Nanocomposites. In: Hussain, C.M., Thomas, S. (eds) Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology. Springer, Cham.2021 1053-107<u>h6ttps://doi.org/10.1007/978-3-030-40513-</u> 7\_31

[22] N. Yousefi, M.M. Gudarzi, Q.Zheng, X. Lin, X. Shen, J. Jia, F. Sharif, J.-K. Kim, Highlyaligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanicalproperties and moisture permeability. Compos. Part A Appl. Sci. 2013a, 49, 42-50.

[23] J Als-Nielsen, DmcMorrow, Elements of Modern X-ray Optics, John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK (2000)

[24] C Giannini, M Ladisa, D Altamura, D Siliqi, T Sibillano, L De Caro, X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analisys of Nanomaterials, Crystals 6 (2016) 87 22pg <u>http://dx.doi.org/100.3390/cryst6080087</u>

[25] Cullity, B.D. Elements of X-ray Diffraction, 3rd ed.:Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2001

[26] Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Membrane Characterization, 3–29.doi:10.1016/b978-0-444-63776-5.00001-2

[27] P. J. Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation, 2nd Edition, <u>http://dx.doi.org./10.1016/B978-0-12-804162-8.00001-X</u>

[28] A. Złoczewska, Electrodes modified with carbon nanotubesand enzymes, PhD thesis, Institute of Physical Chemistry Polish Academy of SciencesWarsaw, Poland, 2014.

[29] N. Sharma, K. Prabakar, , S. Ilango, S. Dash, A.K.Tyag, Optical band-gap and associated Urbach energy tails in defected AlN thin films grown by ion beam sputter deposition: Effect of assisted ion energy. Adv. Matter. Proc. 2017, 2, 342–346. <u>https://doi.org/10.5185/amp.2017/511</u>.

[30] Broadband Dielectric Spectroscopy—A Practical Guide W. H. Hunter Woodward \* Core R&D, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48667, United States

[31] Novocontrol Technologies, Win DETA 5.65 – Owner's manual nr.9, 2007

[32] M. Siddiquea, S. K. Durranib, E. J. Ceram. Process. Res. 2015, 16, 5, 515~518.

[33] A. K. Opitz, C. Rameshan, M. Kubicek, G. M. Rupp, A. Nenning, T. Götsch, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, G. Rupprechter et al., The chemical evolution of the  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  surface under SOFC operating conditions and its implications for electrochemical oxygen exchange activity, Top. Catal 2018, 61, 2129-2141 https://doi.org/10.1007/s11244-018-1068-1.

[34] Zhu, Y.; Liu, D.; Jing, H.; Zhang, F.; Zhang, X.; Hu, S.; Zhang, L.; Wang, J.; Zhang, L.; Zhang, W.; et al. Oxygen activation on Ba-containing perovskite materials. Sci. Adv. 2022, 8, eabn4072.

[35] Wu, J.Y.; Bian, J.J. Structure stability and microwave dielectric properties of double perovskite ceramics—Ba2Mg1xCaxWO6 (0.0  $\Box$  x  $\Box$  0.15). Ceram. Int. 2012, 38, 3217–3225. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.027

[36]Y. C. Chen, Y. N. Wang, R. Y. Syu, Effect of sintering temperatureon microstructures and microwave dielectric properties of Ba<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub> ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron 2016, 27, 4259-4264.

[37] A. Ezzahi, B. Manoun, A. Ider, L. Bih, S. Benmokhtar, M. Azrour, M. Azdou, J. M. Igartua,
P. Lazor, X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of BaSrMWO<sub>6</sub> (M=Ni, Co, Mg) double perovskite oxides, J. Mol. Struct. 2011, 985, 339-345.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.017.

[38] Kumar, S.; Sharma, S.K.; Alimuddin; Knobel, M.; Choudhary, R.J.; Lee, C.G.; Koo, B.H.; Kumar, R. Structural and magnetic properties of bulk and thin films of Mg0.95Mn0.05Fe2O4. Curr. Appl. Phys. 2009, 9, 1009–1013. https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.11.001.

[39] Droubay, T.C.; Kong, L.; Chambers, S.A.; Hes, W.P. Work function reduction by BaO: Growth of crystalline barium oxide on Ag(001) and Ag(111) surfaces. Surf. Sci. 2015, 632, 201–206

[40] L. Punga, A. Abbassi, M. Toma, T. Alupului, C.Doroftei, M. Dobromir, D. Timpu,
F.Doroftei, L. Hrostea, G. G. Rusu, A.Razouk, F. Iacomi, Studies of the Structure and Optical
Properties of BaSrMgWO<sub>6</sub>Thin Films Deposited by a Spin-Coating Method, Nanomat. 2022,

[41] W. Wong-Ng, R. S. Roth, Single-crystal structural investigation of BaO<sub>2</sub>, Phys. C. Supercond. Appl. 1994, 233, 97-101. <u>https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)00562-1</u>.

[42] B. A. De Angelis, M. Schiavello, X-ray photoelectron spectroscopy study of nonstoichiometric tungsten oxides, J. Solid State Chem. 1977, 21, 67-72.

[43] S. Wang, H. Gao, C. Chen, Q. Li, C. Li, Y.Wei, L. Fang, Effect of phase transition on optical and photoluminescence pro-perties of nano-MgWO4 phosphor prepared by a gamma-ray irradiation assisted polyacrylamide gel method. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019, 30, 15744–15753. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01960-3.

[44] Hung, C.C.; Riman, R.E. An XPS Investigation of Hydrothermal and Commercial Barium Titanate Powders. KONA Powder Part. J. 1990, 8, 99–104.

[45] Vu, Q.T.H.; Bondzior, B.; Stefanska, D.; Miniajluk-Gaweł, N.; Winiarski, M.J.; Deren, P.J. On how the mechanochemical and co-precipitation synthesis method changes the sensitivity and operating range of the Ba2Mg1-xEuxWO6 optical thermometer. Sci. Rep. 2021, 11, 22847. https://doi.org/10.1038/s41598-021-02309-9.

[46] Cai, Z.; Kubicek, M.; Fleig, J.; Yildiz, B. Chemical heterogeneities on La0.6Sr0.4CoO3–δ thin films—correlations to cathode surface activity and stability. Chem. Mater. 2012, 24, 1116–1127. https://doi.org/10.1021/cm203501u.

[47] N. Yoshinaga, S. Kumakura, K. Kubota, T. Horiba, S. Komaba, Lithium magnesium tungstate solid as an additive into Li ( $Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  electrodes for Li-ion batteries, J. Electrochem. Soc. 2019, 166, A5430-A5436

[48] A. Bele, C.Tugui, L. Sacarescu, M. Iacob, G. Stiubianu, M. Dascalu, C. Racles, M. Cazacu, Ceramic nanotubes-based elastomers composites for applications in electromechanical transducers, Materials and Design 141, 2018, 120-131

#### CONCLUZII

Rezultatele obținute în această lucrare sunt semnificative atât pentru domeniul compușilor oxidici cu structură de tip perovskit, cât și pentru domeniul nanocompozitelor polimerice pe bază de grafenă.

Este primul studiu care investighează compușii BaSrMWO<sub>6</sub>, unde M = Mg, Co, Ni, obținuți sub formă de straturi subțiri utilizând metoda spin coating, comparativ cu compușii masivi obținuți prin metode clasice.

Contribuții importante au fost aduse în ceea ce privește influența tratamentelor post depunere asupra proprietăților structurale și optice ale compușilor BaSrMWO<sub>6</sub>, precum și influența concentrației de grafenă și a unui adaos de silice asupra proprietăților structurale și dielectrice ale unor nanocompozite grafenă/polidimetilsiloxan.

S-a constatat că tratamentul termic post depunere influențează structura și morfologia straturilor subțiri, având efect și asupra proprietăților optice.

Subliniem faptul că utilizând o metodă ieftină de depunere, precum spin coating, am reușit să obținem straturi subțiri cu transparență ridicată, având o structură cubică texturată, cu grupul de simetrie Fm-3m, cu grosimi de 150nm pentru stratul subțire de BaSrMgWO<sub>6</sub>.

Investigațiile XRD, XPS, SEM și EDX au evidențiat că un tratament termic post depunere la 800°C timp de o oră dă naștere unei structuri amorfe cu precipitați pe suprafață. Un tratament suplimentar la 850°C timp de 1h 45 de minute (sau 900°C, timp de 45 de minute) este necesar pentru demararea procesului de cristalizare și dizolvarea precipitaților.

Investigațiile asupra proprietăților optice au permis determinarea energiilor benzilor interzise și au oferit informații despre energia Urbach și despre coada de absorbție de energie slabă. Valorile obținute pentru straturile subțiri nanocristaline sunt mai mari comparativ cu valorile observate pentru compușii masivi din studiile anterioare datorită efectului cuantic de dimensiune și a conținutului de defecte.

Pentru aceste straturi ar fi interesant de studiat efectul unui tratament termic post depunere la o temperatură mai mare de 900°C asupra structurii și proprietăților optice. Totodată, merită investigate și proprietățile lor dielectrice sau fotocatalitice, pentru viitoare posibile aplicații ca și senzori.

În ceea ce privește nanocompozitele grafenă/PDMS, am demonstrat că proprietățile lor structurale, optice și dielectrice sunt dependente de concentrația de grafenă, precum și de gradul de exfoliere a acesteia.

Din investigațiile XRD am constatat o îmbunătățire a gradului de cristalinitate al nanocompozitelor odată cu creșterea concentrației de grafenă.

Am observat că încorporarea grafenei ca și filler în matricea PDMS-ului poate afecta mult transparența optică a nanocompozitelor. Determinarea energiilor benzilor interzise ne-a arătat că aceste valori descresc odată cu creșterea concentrației de grafenă.

Din studiul proprietăților dielectrice am constatat o creștere a părții reale a permitivității dielectrice odată cu creșterea concentrației de grafenă. Totodată, dependența conductivității de frecvență ne-a confirmat caracterul de izolatori al nanocompozitelor.

Studii viitoare mai aprofundate sunt necesare a fi efectuate asupra nanocompozitelor grafenă/PDMS cu adaos de silice, pentru a verifica mai buna exfoliere a grafenei în matricea polimerică, precum și proprietățile îmbunătățite ale nanocompozitelor, ce decurg ca urmare a acestui fapt.

## LISTĂ PUBLICAȚII

#### Articole publicate în reviste cotate ISI

 Studies of the structure and optical properties of BaSrMgWO<sub>6</sub> thin films deposited by a spin-coating method, <u>L.Pungă</u>, A. Abbasi, M. Toma, T. Alupului, C. Doroftei, M. Dobromir, D. Timpu, F. Doroftei, L. Hroștea, G. Rusu, A. Razouk, F. Iacomi, Nanomaterials, 2022, 12, 2756. <u>https://doi.org/10.3390/nano12162756</u>, **IF** = 5.719

#### Participări la conferințe internaționale

- L. Punga, G. G. Rusu, G. Borcia, M. Suchea, F. Iacomi, A. Bele, D. Timpu, M. Cazacu, Characterization of graphene-PDMS nanocomposite films, 2<sup>nd</sup> Autumn School on Physics of Advanced Materials, (PAMS-2), 2016, Cluj Napoca, poster
- V. Tiron, L. Pungă, G. Rusu, I. Topală, G. Borcia, TiO<sub>x</sub> and ZnO<sub>x</sub> coating on polyester fabrics using HiPIMS, 11<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials, (ICPAM-11), 2016, Cluj Napoca, poster
- F. Iacomi, L. Punga, A. Popa, D. Toloman, G. G. Rusu, A. Bele, M. Suchea, M. Cazacu, D. Timpu, T. Tropin, Hybrid nanocomposites for advanced applications, Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure, (CMSMS) 2017, Dubna, prezentare orală
- <u>F. Iacomi</u>, L. Punga, A. Amironesei, A. Hrib, R. Bosinceanu, A. Popa, D. Toloman, G. G. Rusu, A. Bele, M. Suchea, M. Cazacu, D. Timpu, S. Simon, I. Deac, T. Tropin, Studies on some emerging layered hybrid nanocomposites, The 9<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (ROCAM), 2017, București, prezentare orală
- L. Punga, A. Popa, D. Toloman, G. G. Rusu, A. Bele, M. Suchea, M. Cazacu, D. Timpu, T. Tropin, F.Iacomi, Electrical and optical properties of some hybrid nanocomposites, The 9<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (ROCAM), 2017, București, poster
- <u>F. Iacomi</u>, L. Punga, A. Hrib, R. Bosinceanu, A. Popa, D. Toloman, G. G. Rusu, A. Bele,
   M. Suchea, M. Cazacu, D. Timpu, S. Simon, I. Deac, T. Tropin, Functional hybrid

nanocomposites, International Conference on Nanotechnology: Ideas, Innovations & Initiatives (ICN:3I), 2017, Roorkee, India, prezentare orală

- <u>L. Punga</u>, A. Popa, D. Toloman, A. Bele, M. Suchea, M. Cazacu, D. Timpu, T. Tropin, F. Iacomi, Synthesis and characterization of some graphene/PDMS nanocomposites, The 12<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM), 2018, Heraklion, Grecia, prezentare orală
- M. Toma, M. Dobromir, D. Timpu, G. Rusu, F. Tudorache, V. Tiron, L. Pungă, F. Iacomi, Ni and Co doped ZnO thin films grown by spin coating, The 12<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM), 2018, Heraklion, Grecia, prezentare orală
- L. Punga, A. Bele, G. Bulai, L. Ursu, M. Toma, M. Cazacu, V. Binas, S. Kiriakidis, F. Iacomi, Structural studies on TiO<sub>2</sub>/PDMS nanocomposites, 3rd Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-3), 2018, Heraklion, Grecia, poster
- T. Alupului, G. Rusu, G. Bulai, M. Toma, L. Punga, M. Toader, F. Iacomi, Conductive thin films in the system In-Sn-ZnO, 3rd Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-3), 2018, Heraklion, Grecia, poster
- L. Punga, A. Popa, D. Toloman, A. Bele, M. Suchea, M. Cazacu, D. Timpu, T. Tropin, L. Popescu, F.Iacomi, Study on graphene-reinforced polymeric nanocomposites, Physics of Materials (PM-6), 2018, București, poster

#### Participări la școli internaționale

- 1. 2<sup>nd</sup> Autumn School on Physics of Advanced Materials, (PAMS-2), 2016, Cluj Napoca
- 3rd Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-3), 2018, Heraklion, Grecia
- International Summer School on Crystal Growth and Advanced Materials for Energy Conversion, 2018, Bucureşti

#### Membru în proiecte de cercetare

1. Oxide thin films and nanocomposite structures with tunable properties for advanced applications, JINR, Dubna, Rusia, 2017

#### SUMAR ACTIVITATE DE CERCETARE:

Scor absolut de influență total: 0.737

Factor de impact total: 5.719

Factor de impact individual: 0.476