

ETAPA 2 - CERCETARE INDUSTRIALA SI ACTIVITATI SUPT/ELABORARE MODEL EXPERIMENTAL PRELIMINAR Credit de angajament

OBIECTIVELE GENERALE

Proiectul concentreaza efortul unui grup multidisciplinar de cercetatori romani, cu scopul de a dezvolta cunoasterea stiintifica in domeniul materialelor nanostructurate micro si nanotehnologiilor pe o **directie de cercetare** prioritara, "Modalitati si mecanisme pentru reducerea poluarii mediului" fiind abordata o tematica importanta a cercetarii romanesti – "Tehnologii cu grad scazut de poluare, in mod special in transporturi si producerea energiei". Contributia proiectului este de completare si dezvoltare a cunostiintelor cu privire la tehnologia de realizare a celulelor solare cu pret de cost scazut prin dezvoltarea a noi tehnologii de procesare pentru filme de TiO_2 nanostructurate, sensibilizate, obtinute prin procese electrochimice de oxidare anodica a unui strat subtire de Ti depus in vid cu viteza redusa.

Obiectivul general al acestui proiect este obtinerea si caracterizarea unor materiale oxidice nanostructurate de TiO_2 , obtinute prin oxidare anodica si sensibilizarea materialului printr-o tehnica de oxidare catodica, pentru aplicatii in realizarea fotocelulelor solare din generatia a treia (dispozitive fotovoltaiice organice si anorganice cu heterojonctiune mesoscopica) si integrarea acestei tehnologii in tehnologia celulelor solare pe siliciu. Se urmareste realizarea unor dispozitive performante care pot fi dezvoltate ulterior pana la introducerea in fabricatie.

Obiectivele specifice:

O.1. Dezvoltarea de tehnologii cu grad scazut de poluare pentru obtinerea celulelor solare utilizând procese tehnologice avansate de oxidare anodica a straturilor subtiri de Ti depuse in vid inalt

O.2. Identificarea si implementarea tehnologica a tehnicii de senzitivizare a statului nanostructurat de TiO_2 anatase

O.3. Realizarea demonstratorului experimental

O.4. Interpretarea rezultatelor si validarea tehnologiei

O.5. Diseminarea rezultatelor

O.6. Brevetarea rezultatelor originale

O.7. Formarea si dezvoltarea resursei umane inalt specializate, implicata in realizarea proiectului

OBIECTIVELE ETAPEI DE EXECUTIE, ETAPA II – CERCETARE INDUSTRIALA SI ACTIVITATI SUPTOR/ELABORARE MODEL EXPERIMENTAL PRELIMINAR:

A). OBIECTIVELE SI ACTIVITATILE REALIZATE

O.1. - Activitate II.1 - Experimente preliminarii de realizare a materialului nanostructurat de TiO_2 forma anatase din Ti depus in vid pe specificul tehnologiei planare a siliciului

O.1. - Activitate II.2 - Investigarea prin spectrometrie de fotoelectroni XPS a straturilor depuse

O.5. - Activitate II.3 - Diseminarea rezultatelor

- Comunicari la conferinte de specialitate
- Actualizarea paginii web a proiectului

B). REZULTATELE OBTINUTE IN CADRUL ETAPEI, IN CONFORMITATE CU OBIECTIVELE SI ACTIVITATILE PROPUSE, POT FI SINTETIZATE ASTFEL:

 **Activitate II.1 – precedee tehnologice de:** depunere a Ti pe Si, obtinere a dioxidului de titan (forma anatase) prin anodizarea unui film subtire (90 nm) de Ti depus pe Si, dopare cu fosfor a oxidului de titan

- **date de caracterizare a straturilor obtinute** prin: SEM, X – ray; XRF; FTIR; Spectroscopie Ramman; pe baza acestor rezultate si a celor obtinute la activitatea II.2, in etapa urmatoare se va face optimizarea proceselor tehnologice dezvoltate in aceasta etapa

- **cerere de brevet (rezultat suplimentar, neplanificat pentru aceasta etapa)** - *Dispozitiv pentru prinderea si realizarea unui contact electric pe suprafata unei plachete de siliciu*”, **autori:** C. Oobreja, **E. Manea**, L. Staicu, **OSIM nr.** A/00940 / 17.11.2009

 **Activitate II.2 – biblioteca date de caracterizare** prin spectrometrie de fotoelectroni XPS a straturilor depuse

 **Activitate II.3 – 2 comunicari** prezentate la conferinte de specialitate si actualizarea paginii web a proiectului:

1. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOPOROUS TiO_2 FILMS ON SILICON SUBSTRATES FOR SOLAR CELLS APPLICATIONS; *autori - E. Manea, A. Popescu, C. Podaru, M. Purica, F. Comanescu, V. Schiopu, M. Danila, C. Parvulescu, E. Budianu; prezentata la 216 th ECS Meeting, sectiunea B7 - Photovoltaics for the 21st Century 5 - Energy Technology/Dielectric Science and Technology/Electronics and Photonics; 4 – 9 octombrie 2009, Viena.*

2. EELECTROCHEMICAL PROCESSES AND CHARACTERISATION FOR DOPED TiO_2 THIN FILMS; RELATIONSHIP BETWEEN PREPARATION CONDITIONS AND NANOSTRUCTURE; *autori - E. Manea, L. Staicu, A. Popescu, C. Obreja, A. Dinescu, V. Schiopu, M. Purica; prezentata la CAS 2009 – International Semiconductor Conference, 12 – 14 octombrie 2009, Sinaia.*

- **Actualizarea paginii web a proiectului** – In etapa precedenta a fost creata o prima versiune a paginii de web, care se afla la adresa: <http://www.imt.ro/nanomatcell>. Site a fost actualizat, prin adaugarea unei pagini care cuprinde rezultate stiintifice de interes, conform planificarii facute prin contract. *Obiectivele planificate au fost realizate integral, iar rezultatele obtinute sunt prezentate detaliat in Descrierea stiintifica si tehnica a proiectului.*

REZUMATUL ETAPEI

Proiectul are ca scop principal dezvoltarea a noi tehnologii de realizare a unor materiale oxidice nanostructurate de TiO_2 prin oxidare anodica si sensibilizare a acestuia printr-o tehnica de oxidare catodica, pentru aplicatii la realizarea dispozitivelor fotovoltaice cu eficienta crescuta si integrarea acestora in tehnologia de realizare a celulelor solare pe substrat de siliciu. *Performantele celulelor solare depind de o serie de factori cheie: forma sub care se prezinta materialul, compozitia chimica a acestuia, structura si morfologia stratului nanoporos oxidic.*

Semiconductorii nanostructurati, ansamblele (hibride) organice anorganice si ansamble moleculare prezinta oportunitati noi pentru a proiecta a **treia generatie de** dispozitive de conversie a energiei luminoase. Oxizii semiconductori au o stabilitate chimica foarte buna, dar energia de banda ingusta foarte ridicata limiteaza utilizarea acestora pentru transformarea energiei luminoase. Un material oxidic cu un urias potential aplicativ in foarte multe domenii, printre care si cel fotovoltaic, este TiO_2 , datorita rezistentei chimice sporite, fotostabilitatii si proprietatilor ecologice ale acestuia. *Pentru sinteza filmelor nanostructurate de TiO_2 , in literatura de specialitate sunt raportate o serie intreaga de metode: metoda electrochimica (anodizarea unui film subtire de Ti sau anodizarea foliei de Ti); sinteza hidrotermala; metoda sol – gel.* Frecvent, pentru imbunatarirea performantelor celulelor solare realizate pe TiO_2 nanoporos, se adauga substante sensibilizante, din gama complexilor cu Rh.

Celulele Gratzel sunt bazate pe electrozi porosi nanocristalini de TiO_2 care au o suprafata specifica interna foarte mare. Electrocul consta din particule de TiO_2 de dimensiuni coloidale (5-50nm) care sunt unite in etapa de sinterizare la temperatura joasa. Un monostrat de pigment depus pe un astfel de electrod este suficient pentru a absorbi cea mai mare parte a radiatiei din spectrul lumini solare. Dezavantajul acestora este electrolitul lichid care se evaporata in timp si duce la scaderea timpului de viata. O alternativa la aceasta tehnologie este utilizarea electrozilor nanoporosi de tip oxizi care au pret de cost scazut si timp de viata lung.

Din punctul de vedere al structurii materialului sunt importante pentru aplicatii practice, doua din cele trei forme in care cristalizeaza TiO_2 – anatase si rutil . **Factorul cheie** care influenteaza obtinerea filmelor subtiri de TiO_2 prin metode electrochimice este reprezentat de **conditiile de sinteza** (*pH-ul, concentratia ionilor de F^- din electrolit, modul de aplicare a tensiunii*). Prin modificarea acestor parametri se pot obtine diferite tipuri de nanostructuri. In functie de conditiile de procesare si cele in care are loc tratamentul post – anodizare, se pot obtine diverse forme polimorfice. Aceasta metoda are avantajul unei reproductibilitati foarte mari pe scara larga si costuri de productie foarte mici.

In aceasta etapa, au fost obtinute si caracterizate straturi subtiri nanoporoase de dioxid de titan, cu scopul de a obtine o heterojonctiune de tip n-TiO₂/Si, utilizand procese de anodizare ale straturilor subtiri de titan depus prin sputtering pe plachete de siliciu. *Scopul lucrarii a fost elaborarea modelului experimental preliminar.* Pentru aplicatii in domeniul celulelor solare realizate pe siliciu, fabricatia directa a retelelor de nanotuburi impune depunerea de straturi subtiri de titan. In acest scop, pe plachete de siliciu tip p, cu rezistivitate 1-2 Ω*cm, s-au depus prin DC sputtering straturi subtiri de titan de puritate 99,9%, cu grosime de aproximativ 90 nm. Prin *activitatea experimentală desfășurată s-a urmărit evaluarea și caracterizarea procesului de anodizare electrochimică prin variația diversilor parametri: compoziția electrolitului, temperatura, pH-ul, timpul de anodizare, potențialul și intensitatea curentului de anodizare.*

Pentru determinarea proprietatilor straturilor de oxid de titan obtinute si in vederea selectarii celor mai bune variante tehnologice pentru a fi optimizate in etapa urmatoare, am folosit diferite tehnici de caracterizare:

🧪 *Fazele cristaline ale filmului si existenta vacantelor de oxigen au fost puse in evidenta prin spectroscopie **FTIR** (Transformata Fourier in Infra Rosu) si **Raman**.* Spectrometria FTIR permite estimari de natura cantitativa, putandu-se studia natura legaturilor ce apar in timpul procesului de obtinere a TiO₂ pe substrat de Si.

🧪 *Morfologia filmului (forma particulelor, densitatea stratului precum si marimea “grauntelor” de material) este observata folosind microscopia electronica de baleaj – **SEM**.*

*Analiza elementara a filmului a fost facuta folosind **spectrometria fotoelectron de raze X –XPS**, (furnizeaza date despre compozitia filmului si starea sa chimica) si **fluorescenta de raze X – XDR** (Energia ficarui pic din spectrul de raze X permite identificarea elementului (analiza calitativa), iar intensitatea picului da informatii cantitative). Analizele XPS au fost efectuate de partenerul 2 – INCDFM.*

🧪 *Coductivitatea filmelor de TiO₂ se determina prim metoda celor patru sonde (**FPP**).*

Cele mai bune rezultate pentru procesul de anodizare au fost obtinute pentru un potential de 5-10 V pastrand pH-ul intr-un domeniu 6.4-7.4, preferabil usor acid. Cantitatea de apa in electrolit trebuie sa fie suficient de mare pentru a obtine o buna disociere a sarii (NH₄F) in cationi si anioni; limita maxima a concentratiei partiale pentru NH₄F/H₂O fiind pentru anodizare de 40% (solutie saturata). Pentru obtinerea formei anatase de TiO₂ tratamentul termic post anodizare este optim a fi facut la 450°C.

Datele experimentale obtinute in aceasta faza constituie premise valabile pentru derularea etapelor ulterioare.