

Raport științific etapa 2/15.12.2013

privind implementarea proiectului Retentia de metale grele in filmele subtiri de hidrotalciti (LDH) obtinute prin ablatie laser (PLD) in perioada ianuarie – decembrie 2013

A doua parte a proiectului s-a axat pe depunerea si investigarea filmelor subtiri de Mg-Al LDH si Ni-Al LDH obtinute prin depunere laser pulsata (PLD). Tehnica PLD, structura materialelor folosite si testarea primilor parametrii de depunere au fost descrise in raportul științific al etapei 1. In cadrul etapei de faza pe 2013 s-au depus filme subtiri de Mg-Al LDH si Ni-Al LDH pe substrat de Si (100) si sticla, avand dimensiunea de 10x10 mm.

In prima parte a raportului voi discuta proprietatile structurale, morfologice si optice ale filmelor subtiri de Mg-Al LDH, precum si primele investigatii privind absorptia de Ni si Co in filme. In a doua parte a raportului voi prezenta proprietatile filmelor subtiri de Ni-Al LDH.

Depunerea si caracterizarea filmelor subtiri de Mg-Al LDH

Tintele folosite pentru depunerea de filme subtiri de Mg-Al LDH au fost obtinute prin presarea cu o presa mecanica a pulberilor de hidrotalciti cu rapoarte diferite de Mg:Al (2:1 si 3:1) timp de 2 min la o presiune de 1-2 GPa. Dupa obtinere, tintele au fost investigate prin Difractie de Raze X (XRD) si comparate cu cele ale pulberilor. Tintele si filmele de hidrotalcit cu rapoarte atomice Mg/Al diferite (HT2:Mg/Al=2 si HT3:Mg/Al=3) vor fi notate Mg2Al si Mg3Al.

Pentru obtinerea de filme subtiri de LDH am folosit urmatoorii parametrii (Tabel 1).

Tabel 1. Parametrii de depunere laser

Parametrii	Valori
Tipul de laser	Nd:YAG
Lungimea de unda	1064 nm
Rata de repetitive laser	10 Hz
Fluenta laser	3 J/cm ²
Distanta tinta-substrat	4 cm
Numar de pulsuri	20.000
Presiunea vidului	~ 10 ⁻⁴ mbar
Substrat	sticla, Si de FTIR
Temperatura substratului (°C)	temperatura camerei (20° C)

Lungimea de unda de 1064 nm s-a dovedit a fi potrivita pentru obtinerea de filme subtiri ce pastreaza stoichiometria tinteii si o orientare c-axis a acestora.

Structura filmelor obtinute a fost investigate in primul rand prin Difractie de Raze X (Fig. 1).

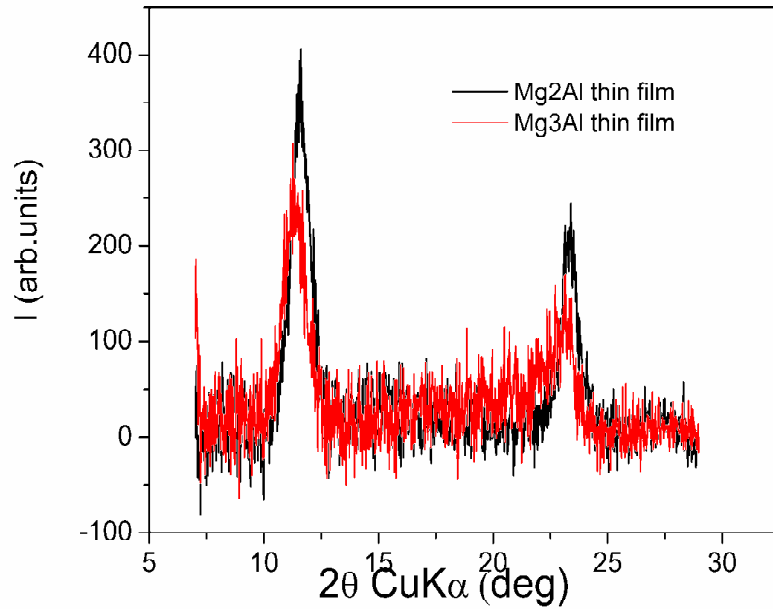


Fig. 1. Difractie de raze X pe filmele subtiri de Mg3Al si Mg2Al pe substrat de Si (100)

Difractia de raze X la incidenta razanta de 0.25° arata ca numai reflectiile bazale (003) si (006) sunt observate.

Valorile parametrilor de retea si dimensiunea medie a cristalitelor sunt prezentate in Tabelul 1.

Proba	Tratament	Date structurale	
		c (Å)	D ₀₀₃ (nm)
Tinta Mg2Al	Tinta presata	22.54	8.4
Film subtire de Mg2Al	Depus prin PLD	22.89	9.0
Tinta Mg3Al	Tinta presata	23.06	12.1
Film subtire Mg3Al	Depus prin PLD	23.40	7.3

Tabel 1. Date structurale privind tinteii si filmele de Mg2Al si Mg3Al.

S-au facut de asemenea studii de analize chimice cu ajutorul sistemului EDX privind raportul atomic de Mg/Al atat in tinte cat si in filmele obtinute (Tabelul 2).

Proba	Tratament	Mg/Al (at. ratio)
Tinta Mg ₂ Al	Tinta presata	2.26
Film subtire Mg ₂ Al	Depus prin PLD	2.07
Tinta Mg ₃ Al	Tinta presata	3.42
Film subtire Mg ₃ Al	Depus prin PLD	3.07

Tabel 2. Date EDX pe tinte si filmele de Mg₂Al si Mg₃Al

Analizele morfologice realizate prin tehnica AFM au aratat o suprafata rugoasa cu particule mari depozitate pe suprafata (Fig.2). O rugozitate mare a filmelor este favorabila pentru experimentele de absorptie.

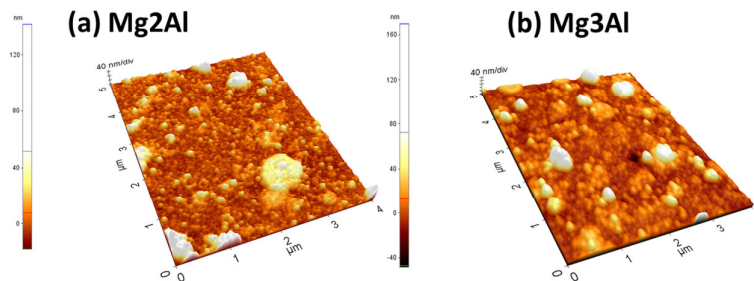


Fig. 2. Morfologia filmelor subtiri de Mg₂Al si Mg₃Al depuse pe substrat de Si (100)

Masuratorile de transmisie optica au fost facute cu un elipsometru model Woolan V-Vase.

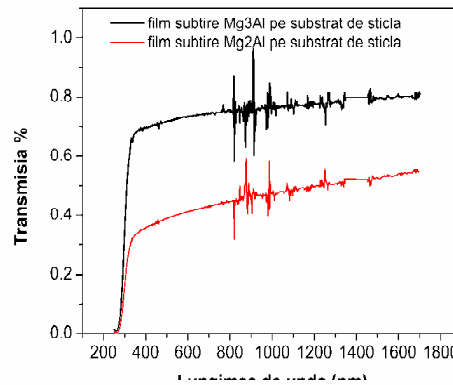


Fig. 3. Masuratori de transmisie optica pe filmele subtiri de Mg₂Al si Mg₃Al depuse pe substrat de sticla prin PLD.

Masuratorile optice au aratat o transmisie optica de peste 70% pentru filmele de Mg3Al. Acest lucru il fac util in viitoare aplicatii in domeniul senzoricicii.

Filmele subtiri obtinute au fost scufundate in solutii apoase de Ni si Co pentru perioade diferite de timp (1 ora si 3 zile). S-a observat ca in cazul absorptiei de Ni apare o crestere a fazei de LDH, observata prin XRD. In schimb parametrul c de retea nu s-a modificat. S-a observat de asemenea o substitutie a Mg de catre Ni printr-un proces cunoscut sub numele de "diadochy".

In cazul absorptiei de Co s-au observat lucruri contradictorii, cum ar fi: pierderea magneziului in filmele de Mg2Al dupa 3 zile de scufundare in solutie si o valoare mai mare a parametrului c de retea. La fel a fost cazul filmelor de Mg3Al dupa scufundarea in solutia de Co pentru o ora.

Rezultatele obtinute au fost diseminate in articolul acceptat spre publicare "Retention of heavy metals on layered double hydroxides thin films deposited by pulsed laser deposition" care e valabil online pe <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213020515>.

Depunerea si caracterizarea filmelor subtiri de Ni-Al LDH

Pulberile de NiAl, NiMgAl si MgAl LDH au fost obtinute prin coprecipitare la saturatie si pH=10 folosind solutii apoase de nitrati de Ni, Mg si Al, hidroxid de sodium si carbonat. Dupa obtinere, pudrele au fost presate sub forma de tablete rotunde si folosite ca tinte in depunerea de filme subtiri. Structura si compozitia chimica a tintelor a fost investigata prin XRD si EDX.

Tintele si filmele corespunzatoare obtinute prin PLD vor fi denumite Ni3Al, Ni2MgAl, NiMg2Al si Mg3Al. Parametrii de depunere laser folositi sunt descrisi in Tabelul 3.

Parametrii	Valori
Tipul de laser	Nd:YAG
Lungimea de unda	1064 nm
Rata de repetitive laser	10 Hz
Fluenta laser	2 J/cm ²
Distanta tinta-substrat	4 cm
Numar de pulsuri	12.000
Presiunea vidului	~ 10 ⁻⁴ mbar
Substrat	sticla, Si
Temperatura substratului (°C)	temperature camerei (20° C)

Tabel 3. Parametrii de depunere de filme subtiri de NiAl, NiMgAl si MgAl prin PLD.

Dupa depunere filmele au fost analizate structural,morfologic, optic si electric.

Fig. 4 prezinta difractia de raze X pe filmele obtinute prin PLD. Se observa formarea fazelor orientate de hidroxid dublu stratificat pentru toate filmele binare de Ni3Al si Mg3Al cat si ternare Ni2MgAl and NiMg2Al. Rezulta formarea de filme orientate.

Picul larg de Ni(Al)O (200) ce apare in filmul de Ni₃Al arata o structura cubica. In filmul ternar de Ni₂MgAl se observa un pic slab ce corespunde unei faze de Ni cubic, respectiv o faza de (Ni,Mg)AlO. In schimb in filmele de NiMg₂Al ce contin o cantitate mica de Ni, faza cubica este inexistentă.

Datele de EDX au aratat o scadere usoara a raportului de Mg/Al in film, in comparatie cu tintele corespunzatoare.

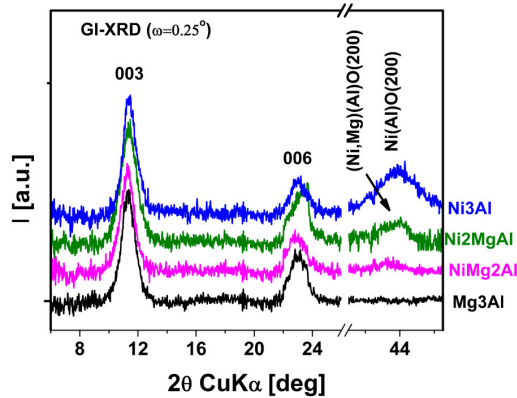


Fig. 4. Difractia de raze X pentru filmele de Ni₃Al, Ni₂MgAl, NiMg₂Al si Mg₃Al obtinute prin PLD.

Prezenta de Ni in filmele de hidroxid dublu stratificat LDH ii influenteaza proprietatile optice si electrice.

Masuratorile de transmisie ($\lambda=250-800$ nm) au aratat proprietati optice bune pentru filmele obtinute (fig. 5). Indicele de refractie al probelor a fost obtinut din spectrele de elipsometrie. Dependentele indicilor de refractie de lungimea de unda sunt reprezentate in insetul fig. 5. Valorile obtinute sunt in jur de $n=1.75-1.85$ mai mari pentru filmele cu nichel comparativ cu filmul de Mg₃Al ce nu contine Ni. Pentru coeficientul de extinctie se observa o scadere a acestuia la introducerea magneziului in filmele subtiri.

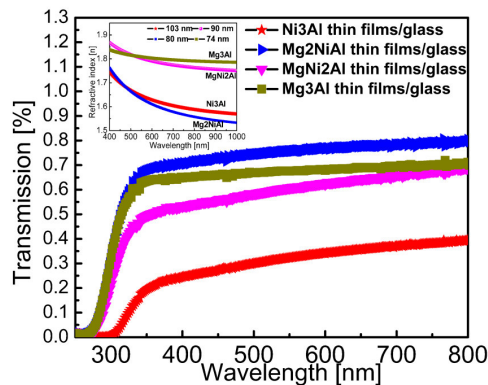


Fig. 5. Transmisia optica pe filmele de Ni₃Al, Ni₂MgAl, NiMg₂Al si Mg₃Al depuse pe sticla prin PLD. In inset este reprezentat indicele de refractive al probelor.

Masuratorile electrice au fost efectuate cu ajutorul unui analizor de impedanta marca Agilent 4294A. Au fost masurate dependentele rezistentei electrice functie de frecventa pe un interval de 1KHz-1MHz. In figura sunt reprezentate aceste dependente si se observa ca se obtin valori de 800 Kohm la frecvente joase pentru filme de NiAl, acestea scazand pana la valori de 5 kohm pentru filme de MgAl, cu valori intermediare de 10 kohm si respectiv 27 kohm pentru filme ce contin toate cele trei elemente (Mg, Ni, Al). De precizat ca datorita grosimii foarte mici si a rugozitatii mari unele dintre filme au fost masurate punctual si nu pe intreg intervalul de frecvente.

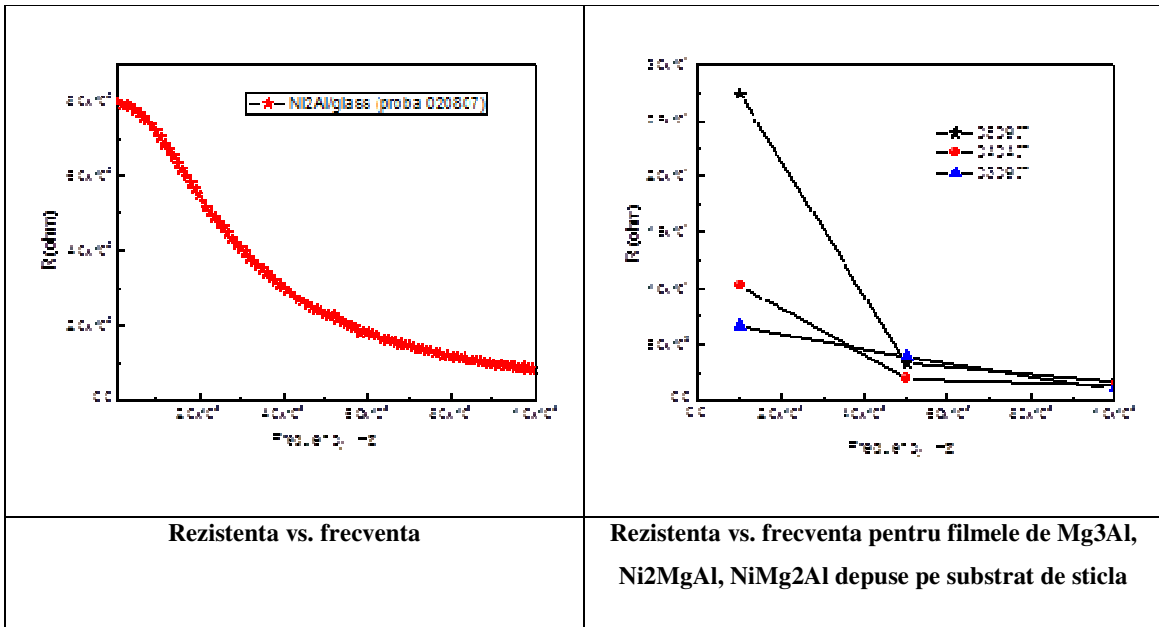


Fig. 6. Masuratori electrice pe filmele subtiri de Ni3Al, Ni2MgAl, NiMg2Al si Mg3Al.

Ca si concluzie preliminara, conductivitatea filmelor creste odata cu cresterea procentului de nichel dar numai in cazul in care in filme sunt prezente toate cele trei elemente. In cazul filmelor de NiAl rezistivitatea este mare si implicit conductivitatea este mai mica.

Rezultatele obtinute pe filmele de LDH cu Ni incorporat au fost diseminate printr-un poster la conferinta COLA2013 si s-a concretizat printr-un articol ce a fost trimis spre publicare in Applied Physics A.

Concluzii.

In cadrul acestei etape au fost depuse cu succes o serie de filme de hidroxizi dublu stratificati folosind depunerea laser pulsate (PLD). In prima parte am depus filme de Mg-Al pe substrat de Si. Filmele vor fi ulterior folosite in experimente de absorptie de Ni si Cu. In a doua parte am depus filme de Ni-Al pe substrat de Si si sticla si pentru prima oara am investigat proprietatile electrice ale acestora. Toate filmele depuse au fost investigate prin XRD, EDX, AFM, FTIR, transmisie optica.

Director proiect,

Angela Vlad