

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention describes two electrochemical detection devices for the detection of ions in fluids, which use an electrochemical sensor based on liposomes and ionophore. The detection mechanism is based on the change in equilibrium potential following the formation of the [ionophore-ion]ⁿ complex that occurs upon the addition of an electrolyte containing ions. Potentiometric electrochemical sensors create a potentiometric cell in which the difference in equilibrium potential between two electrodes is determined by the activity of an analyte. Thus, following the formation of the [ionophore-ion]ⁿ complex in the vicinity of the electrode, a change in potential occurs directly proportional to the amount of ions introduced into the system, and based on this response, the calibration curve can be constructed, which correlates the increase in potential ($\sum_{n=1}^5 \Delta E_n$) with the ion concentration (the equation of the line $y = \text{intercept} + \text{slope} \cdot x$).

DESCRIEREA INVENTIEI

Se descriu în prezenta invenție două dispozitive de detecție electrochimice pentru detecția ionilor din fluide, care utilizează un senzor electrochimic pe bază de lipozomi și ionofor. Mecanismul de detecție se bazează pe modificarea potențialului de echilibru în urma formării complexului [ionofor-ion]ⁿ ce are loc la adăugarea unui electrolit cu conținut de ioni. Senzorii electrochimici potențimetrici creează o celulă potențimetrică în care diferența de potențial la echilibru dintre doi electrozi este determinată de activitatea unui analit. Astfel, în urma formării complexului [ionofor-ion]ⁿ în proximitatea electrodului apare o modificare a potențialului direct proporțională cu cantitatea de ioni introduși în sistem, și pe baza acestui răspuns se poate construi curba de calibrare, care corelează creșterea potențialului ($\sum_{n=1}^5 \Delta E_n$) cu concentrația ionilor (ecuația dreptei $y = \text{intercept} + \text{panta} \cdot x$).

FIGURI

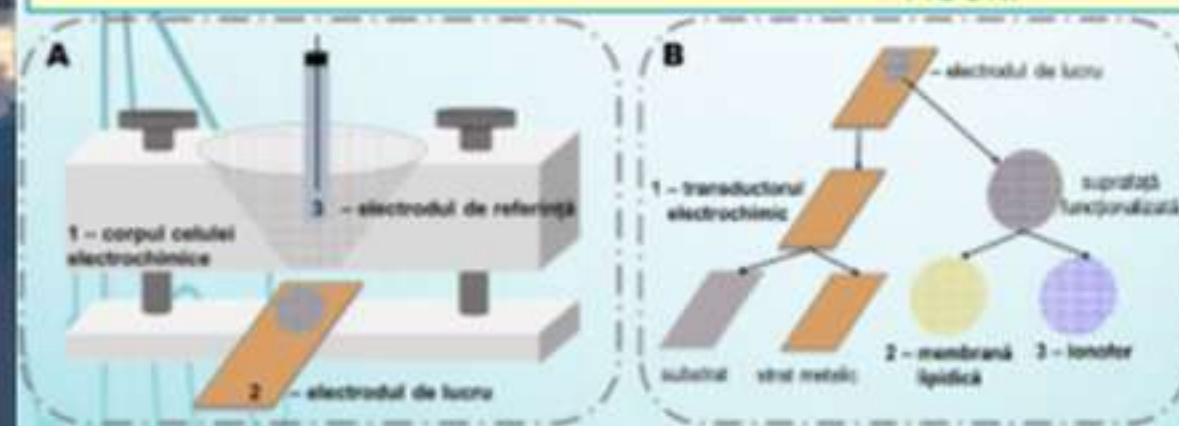
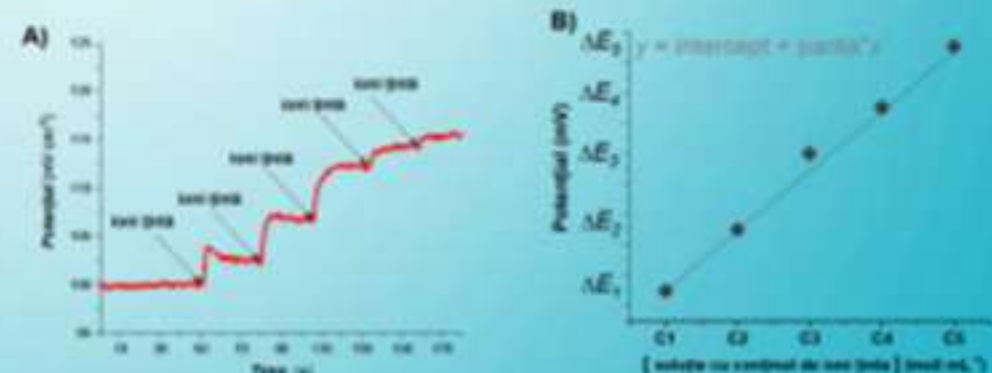


Figura 1- A) Reprezentare schematică generală a celulei electrochimice utilizată pentru efectuarea măsurătorilor electrochimice cu următoarele componente: 1-corpul celulei, 2-electrodul de lucru (senzorul Au/Lipozom-Ionofor) și 3-electrodul de referință; B) componentele senzorului Au/Lipozom-Ionofor cu 1-transductorul electrochimic, 2-membrană lipidică și 3-ionofor;

Figura 2- Metoda cronopotențimetrică de cuantificare a ionilor

A) Răspuns cronopotențimetric vs. Ag/AgCl înregistrat la senzorul Au/Lipozom-Ionofor înainte și după 5 injecții consecutive ale electrolitului cu conținut de ioni
B) Curba de calibrare corespunzătoare construită considerând valoarea variației de potențial aferentă fiecărei concentrații de electrolit cu conținut de ioni și concentrația electrolitului cu conținut de ioni.



CONCLUSIONS

This research improves the methods of immobilizing ionophores on the electrode surface and increases the sensitivity of ion detection and quantification. Furthermore, this new sensor allows real-time monitoring of changes in sweat ion concentrations, which would lead to a better understanding of the processes that occur during various daily activities.

By integrating this sensor into a wearable device, the impact on the medical field would be major, as this device would be a diagnostic modality that would allow the prevention and/or treatment of medical diseases in their early stages. Considering the costs of treatments, the manufacture of this type of sensor would also have a socio-economic impact, leading to a healthier population and lower treatment costs.

CONCLUZII

Această cercetare aduce îmbunătățiri asupra metodelor de imobilizare a ionoforilor la suprafața electrozilor și crește sensibilitatea detecției și cuantificării de ioni. Mai mult, acest nou senzor permite monitorizarea în timp real a modificărilor concentrațiilor ionilor din transpirație, ceea ce va duce la o bună înțelegere a proceselor care au loc în timpul diferitelor activități zilnice.

Prin integrarea acestui senzor într-un dispozitiv portabil, impact asupra domeniului medical ar fi unul major, acest dispozitiv fiind o modalitate de diagnosticare care va permite prevenirea și/sau tratarea bolilor medicale în stadii incipiente. Ținând cont de costurile tratamentelor, fabricarea acestui tip de senzor va avea de asemenea un impact socio-economic, ducând la o populație mai sănătoasă și la costuri mai mici pentru tratament.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention defines a method for preparing field-effect transistor devices with a split gate implemented in GeTe chalcogenide films deposited on commonly used semiconductors in modern electronics: Si, Ge, and GeSi alloys. Specifically, the invention refers to a method for manufacturing a p-type field-effect transistor with a split gate, which represents an alternative implementation for NAND logic gates. The material used for the channel is GeTe, deposited as thin films with thicknesses ranging from 10 nm to 100 μm. The deposition is performed either via magnetron plasma (50 nm - 100 μm) or using molecular beam epitaxy (10 nm - 50 nm) on Si or Ge substrates with (111) orientation, or on GeSi alloys obtained by depositing a Ge buffer layer on Si. The Source, Drain, and Gate contacts are defined lithographically on the surface of the GeTe layer with metals such as Au/Ti, Au, Pt, and Cu, in a configuration where both gates are framed by the Source and Drain electrodes. The different dimensions of the two Gate electrodes allow for simultaneous operation by applying different voltages to the Gate contacts, similar to two field-effect transistors connected in series.

DESCRIEREA INVENTIEI

Invenția definește metoda de preparare a dispozitivelor de tip tranzistor cu efect de câmp cu poartă divizată implementat în calcogenuri GeTe depuse sub forma de filme subțiri pe semiconductori folosiți în mod uzual în electronica actuală: Si, Ge și aliaje GeSi. Mai exact, invenția se referă la metoda de realizare a unui tranzistor cu efect de câmp de tip p cu poartă divizată, ce reprezintă o implementare alternativă pentru portile logice NAND. Materialul folosit drept canal este GeTe depus sub forma de straturi subțiri cu grosimi între 10 nm și 100 μm. Depunerea este realizată fie din plasma magnetron (50nm-100μm) fie folosind depunere epitaxială în fascicul molecular (10 nm-50nm) pe substraturi de Si sau Ge cu orientarea (111), fie pe aliaje de GeSi obținute din depunerea unui strat tampon de Ge pe Si. Contactele Sursa, Drenă și Poartă 1 și Poartă 2 sunt definite litografic pe suprafața stratului de GeTe din metale cum ar fi Au/Ti, Au, Pt, Cu într-o configurație în care ambele porți sunt încadrate de electrozii Sursă și Drenă. Dimensiunile diferite ale celor doi electrozi Poartă permit operarea simultană aplicând tensiuni diferite pe contactele Poartă, în mod similar cu 2 tranzistori cu efect de câmp montați în serie.

FIGURI

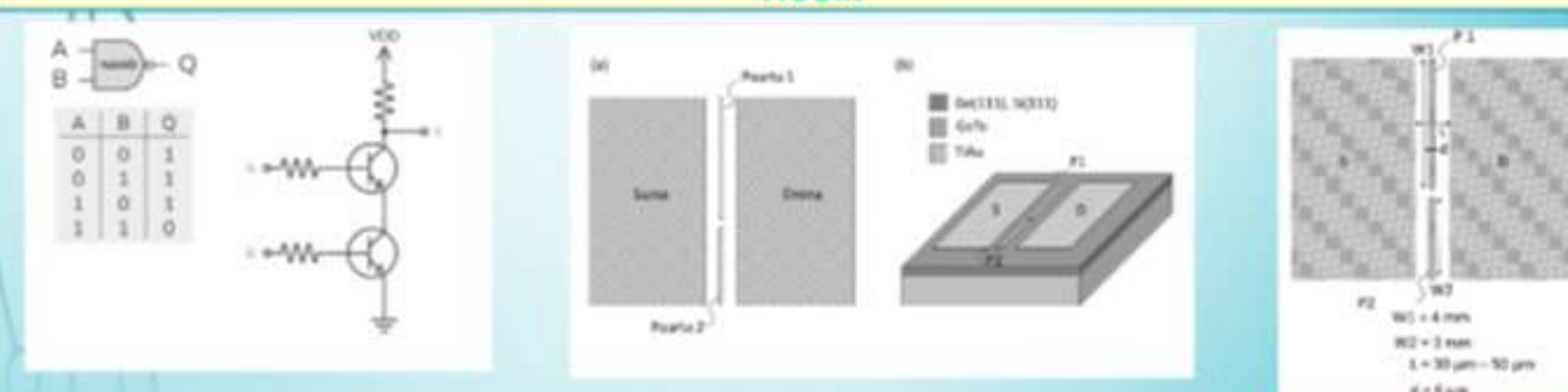


Figura 1. Tabela de adevăr și implementarea uzuală a porții NAND.

Figura 2. Tranzistor cu efect de câmp cu poartă distribuită pentru logica NAND.

Figura 3. Parametrii constructivi ai tranzistorului cu efect de câmp cu poartă distribuită.

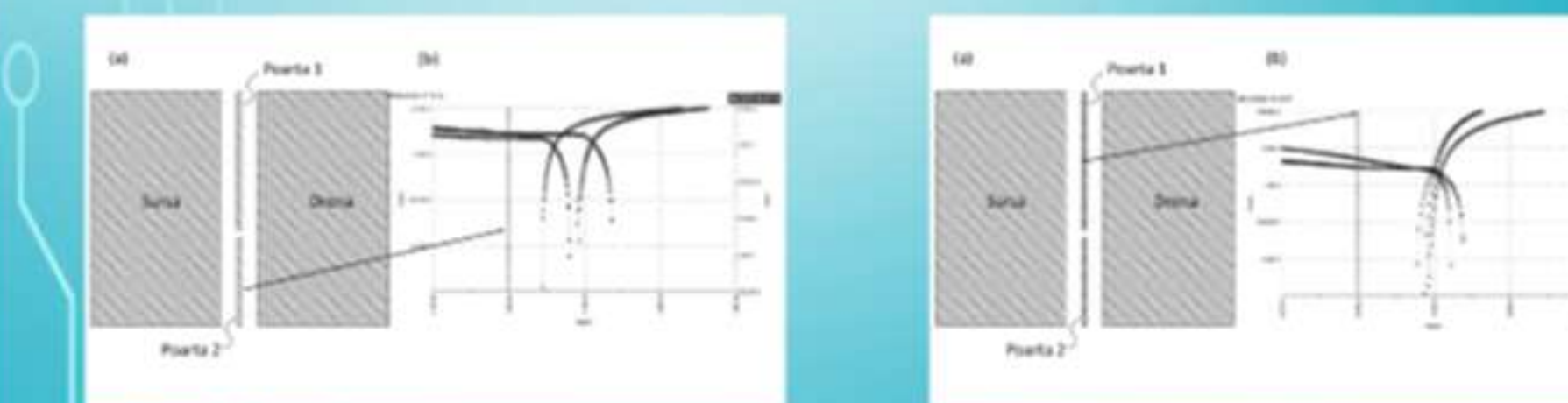


Figura 4. Curenți pe electrodul Drenă pentru diferite tensiuni aplicate electrodului Poartă 2.

Figura 5. Curenți pe electrodul Drenă pentru diferite tensiuni aplicate electrodului Poartă 1.

Composites based on Poly(ortho-toluidine) and WS₂ sheets for applications in the supercapacitor field

T. Burlanescu, I. Smaranda, A. Androne, C.S. Florica, M. Cercel, M. Paraschiv, A. Udrescu, A. Lorincz, P. Palade, A. Galatanu, C. Negrita, E. Matei, M. Dinescu, R. Cercel, M. Baibarac

National Institute of Materials Physics, Romania – barac@infim.ro (CONTACT)

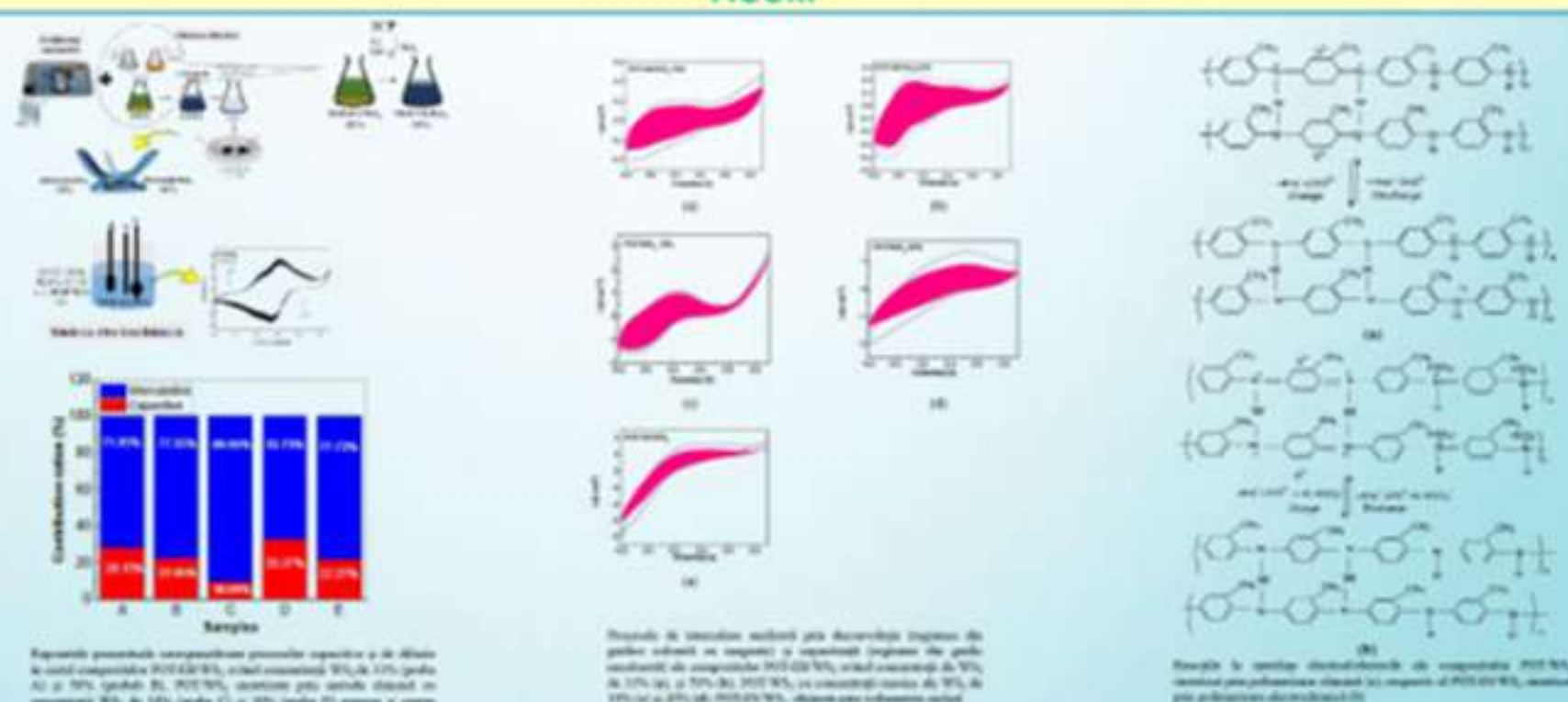
DESCRIPTION OF THE INVENTION

- The present study concentrated on methodologies for the synthesis of POT/WS₂ composites. Three distinct synthesis methods were employed: i) chemical synthesis via polymerization of o-toluidine (OT) monomers in the presence of WS₂ nanosheets exfoliated by ball-milling; ii) electrochemical synthesis of POT/WS₂ composites and iii) physical interaction between POT and WS₂ powders;
- The synthesis methods employed have a significant impact on the resulting structure of POT, as it is capable of forming different architectures that contain repeating units such as leucoemeraldine salt (LS) or emeraldine salt (ES). In this study, the characterization techniques used to investigate chemically synthesized POT/WS₂ composites indicated the presence of LS-type repeating units in the POT structure. Conversely, for electrochemically synthesized POT/WS₂ composites, ES-type repeating units were identified in the POT structure;
- The POT/WS₂ composites resulting from the three different synthesis ways were tested as electrode active materials in symmetric supercapacitors using cyclic voltammetry. The electrodes that were tested in supercapacitors contained 80% active materials (POT/WS₂ composites), 5% PVDF (polyvinylidene fluoride) and 15% super P carbon. The capacitance values of the supercapacitors containing the POT/WS₂ composites as active materials were reported to be: i) 123.5 mF/cm² using the POT-ES/WS₂ composites obtained by the mechano-physical interaction between the constituents; ii) 465.76 mF/cm² using the POT-ES/WS₂ composites synthesized via chemical polymerization; and iii) 751.6 mF/cm² in the case of the electrochemical synthesis.

DESCRIEREA INVENTIEI

- Lucrarea a avut ca subiect de interes tehnici obținerea compozitelor de tip POT/WS₂. Astfel folosind trei tipuri diferite de sinteză: i) sinteza chimică prin intermediul polimerizării monomerilor de o-toluidină (OT) în prezența nanostraturilor de WS₂; ii) sinteza electrochimică a compozitelor de tip POT/WS₂; și iii) interacția fizică dintre componentele POT și WS₂ aflate sub formă de pulbere;
- În funcție de metoda de sinteză utilizată POT poate rezulta în structuri diferite care conțin unități structurale de tip leucoemeraldină sare (LS) sau emeraldină sare (ES). În acest studiu prin sinteza chimică a compozitelor POT/WS₂, tehnicile de caracterizare folosite au indicat în structura POT prezența unităților structurale de tip LS spre deosebire de cazul compozitelor de tip POT/WS₂ obținute electrochimic la care au fost identificate în structura POT unități repetitive de tip ES;
- Compozitele rezultate prin cele trei tehnici diferite de sinteză au fost testate ca materiale active pentru electrozi în supercapacitori simetrici folosind voltmetrie ciclică. Electrozii testați în supercapacitori conțin 80% materiale active (compozitele POT/WS₂), 5% PVDF (poliviniliden fluoridă) și 15% carbon super P;
- Valoarea capacităților supercapacitorilor care conțin compozitele POT/WS₂ ca materiale active au fost raportate a fi: i) 123.5 mF/cm² utilizând compozitele POT-ES/WS₂ obținute prin interacția mecano-fizică dintre constituenți; ii) 465.76 mF/cm² utilizând compozitele POT-ES/WS₂ sintetizate prin intermediul polimerizării chimice a OT în prezența WS₂; și respectiv iii) 751.6 mF/cm² în cazul compozitelor obținute prin sinteză electrochimică.

FIGURI



CONCLUSIONS

- The scientific article under consideration focused on the synthesis techniques of POT/WS₂ composites, their optical and structural properties and applications in symmetric supercapacitors.
- The mechanical exfoliation of WS₂ obtained by ball-milling, was followed by further exfoliation in dimethyl formamide. This process induced the transformation of bulk-type WS₂ nanoparticles into nanosheets. This transformation was corroborated by means of XRD, Raman and UV-VIS spectroscopy techniques.
- Through the mechano-chemical interaction between WS₂ and POT-EB an additional exfoliation of WS₂ nanoparticles was observed. The chemical polymerization of OT in the presence of WS₂ nanostructures led to the formation of covalent bonds between the imine groups of EB and W. This process occurred in a concurrent manner with the generation of a W-sulfate binary product, thereby inducing the formation of a POT/WS₂ composite.
- Electrochemical polymerization of OT in the presence of WS₂ nanosheets implies oxidation-reduction reactions at the electrode/electrolyte interface, with irreversible character, following the formation of the POT-ES/WS₂ composite.
- It has been established that electrochemical processes at the electrode/electrolyte interface in symmetric supercapacitors are influenced to a significant degree by intercalation-controlled diffusion processes and an extra capacitive-type process.

CONCLUZII

- Articolul științific raportat s-a focalizat pe tehnici de sinteză ale compozitelor POT/WS₂, proprietățile optice și structurale ale acestora precum și aplicațiile în cadrul supercapacitorilor simetrici.
- Exfolierea mecanică a WS₂ obținută prin măcinare la mura cu bile umedă de exfoliere suplimentară în dimetil formamidă a indus transformarea nanoparticulelor de WS₂ de tip bulk în nanostraturi. Acest aspect a fost demonstrat științific prin utilizarea tehnicilor XRD, spectroscopie Raman și UV-VIS.
- Prin interacția mecano-chimică dintre WS₂ și POT-EB s-a constatat o exfoliere suplimentară a nanoparticulelor de WS₂.
- Polimerizarea chimică a OT în prezența nanostraturilor de WS₂ a indus formarea de legături covalente între grupările imină ale EB și W, atunci când are loc formarea compozitului POT/WS₂, simultan cu generarea unui produs binar de tipul sulfatului de W.
- polimerizarea electrochimică a OT în prezența nanosfolilor de WS₂ implică reacții de oxidoreducere la interfața electrod/electrolit cu un caracter ireversibil ca urmare a formării compozitului POT-ES/WS₂.
- procesele electrochimice de la interfața electrod/electrolit în cazul supercapacitorilor simetrici au indicat o contribuție semnificativă datorată proceselor de difuzie controlată prin intercalare și un proces suplimentar de tip capacitive.



Method for Separation of Cathode Components in Spent Rechargeable Lithium Batteries (RLIB)

M. Dinescu, C. S. Florica, M. Vaduva, D. Nastac, M. Baibarac
 National Institute of Materials Physics, Romania – barac@infim.ro

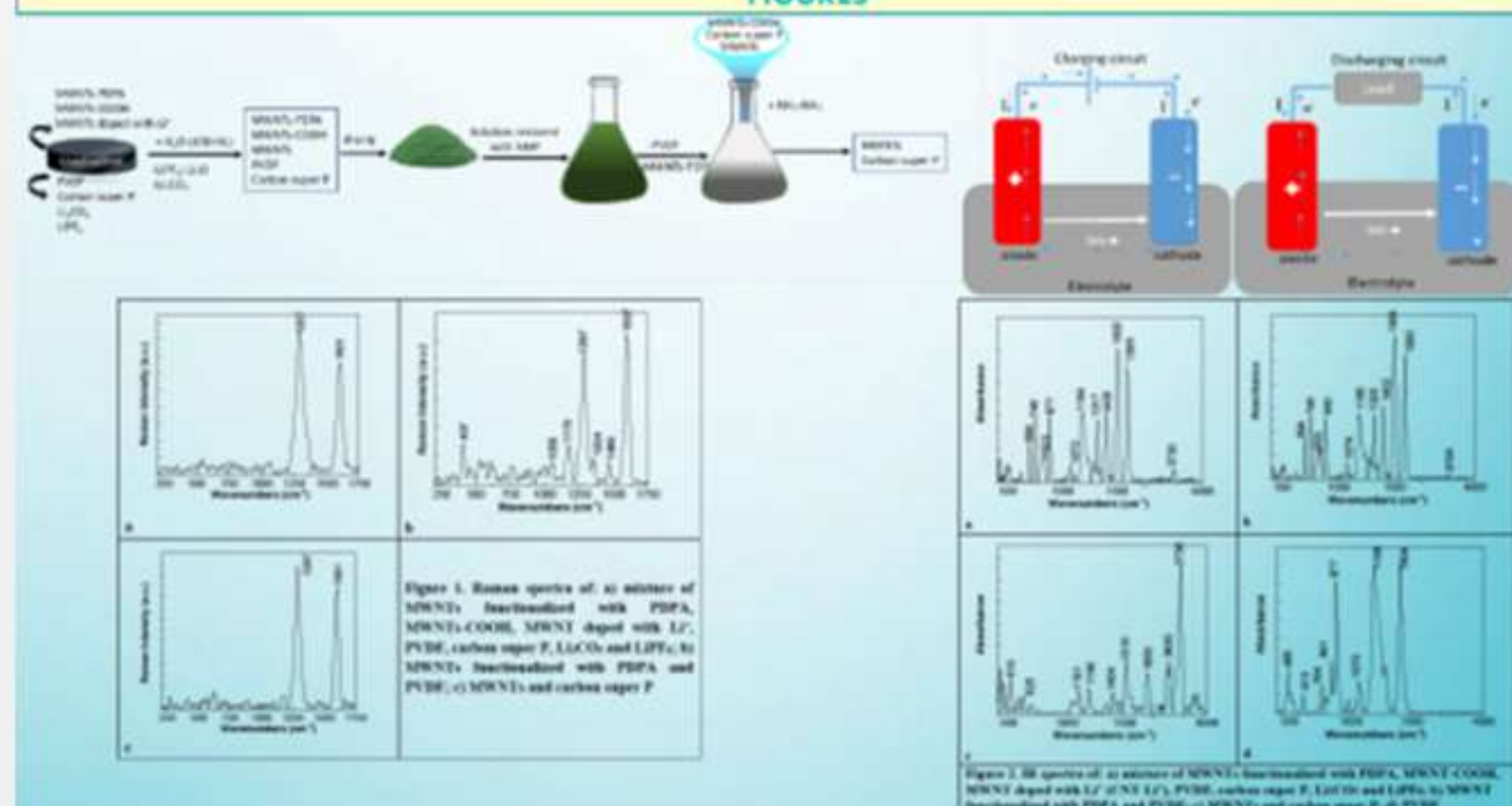
DESCRIPTION OF THE INVENTION

- The invention relates to a method of separating the constituents of cathodes having an active material poly(phenylene) (PPA) and carbon nanotubes (CNTs) from spent lithium rechargeable batteries (RLIB). These constituents include materials such as multi-walled carbon nanotubes functionalized with poly(phenylene) (MWNTs-PPA) (the active component), MWNTs-COOH, MWNTs doped with lithium ions and super P carbon, polyvinylidene fluoride (PVDF), Li₂CO₃ and LiPF₆.
- The classical methods used in the destruction and/or recovery of materials from spent batteries involve expensive technologies and generation of polluting by-products [1-3].
- The staged separation method described in this patent involves the use of simple, economical processes, eliminating the generation of polluting by-products. It involves cathode shredding, followed by successive solubilization in water and N-methylpyrrolidone (NMP), and by filtration to remove components such as PVDF, MWNTs-PPA, and completed by reduction of the acid groups of MWNTs-COOH to obtain the final products MWNTs and super P carbon.
- The utility of the invention is reflected in reducing the utilization of recycled materials from the cathodes of spent RLIB, therefore, the final products, namely MWNTs and super P carbon, are subsequently used for incorporation in other energy storage devices such as electrochemical supercapacitors.

DESCRIEREA INVENTIEI

- Invenția se referă la metoda de separare a constituenților catodului având ca material activ polifenilena (PPA) și nanotuburile de carbon (CNT) din bateriile reîncărcabile cu litiu (RLIB) uzate. Conținutul activelor include materiale precum nanotuburi de carbon cu mai multe pereți funcționalizate cu polifenilena (MWNTs-PPA) (componenta activă), MWNTs-COOH, MWNTs dopați cu Li⁺, C super P, fluorură de poliviniliden (PVDF), Li₂CO₃ și LiPF₆.
- Metodele clasice utilizate în distrugerea și/sau recuperarea materialelor componente din baterii implic tehnologii scumpe și generare de produse poluante.
- Metoda de separare în etape descrisă în acest brevet implică utilizarea unor procese simple, economice, eliminând generarea de produse secundare poluante. Aceasta presupune zdrobirea catodului uzat și solubilizarea succesivă în apă și N-metilpirrolidon (NMP), urmată de filtrare pentru îndepărtarea componentelor precum PVDF, MWNTs-PPA, proces finalizat cu reducerea grupărilor acide ale MWNTs-COOH cu obținerea produselor finale MWNTs și carbon super P.
- Utilitatea invenției se reflectă în reducerea utilizării materialelor reciclate din catodii RLIB uzate, astfel ca MWNTs și carbonul super P să poată fi aplicați prin încorporare în alte dispozitive de stocare a energiei cum ar fi supercapacitorii electrochimici.

FIGURES



CONCLUSIONS

Advantages over classical destruction and/or recovery methods, such as hydrometallurgical or pyrolytic: i) Green separation process without the generation of secondary pollutant products; ii) Inexpensive and accessible equipment to solubilize the components in the cathode from spent RLIB, which are easily separated by filtration; iii) recovery of the reusable components, namely MWNTs, and C super P, with potential use as incorporated into new energy storage devices.

Applications: from spent RLIB batteries to new energy storage devices, which have MWNTs and super P carbon in the electrodes mass.

CONCLUZII

Avantaje asupra metodelor de distrugere și/sau recuperare clasice, de tipul celor hidrometalurgice sau pirolitice: i) sunt verzi din punct de vedere al procesului de separare, nu sunt generați produși secundari poluanți; ii) echipament accesibil, costuri reduse pentru etapele de solubilizare a compoziților și eliminarea acestora din sistem prin filtrare; iii) recuperarea componentelor reutilizabile, precum MWNTs și carbon super P, cu potențial de aplicare prin încorporare în noi dispozitive de stocare a energiei.

Aplicații: de la RLIB uzate la noi dispozitive de stocare a energiei care au în masa electrozilor MWNTs și carbon super P.

M. Dinescu, C. S. Florica, M. Vaduva, D. Nastac, M. Baibarac
 The separation method of cathode constituents within the used lithium batteries
 Patent application No. A/00096/02/12/2023

Acknowledgement
 Project COFUND-LEAP-LEAP-RE-RCLIB-1, within PNCDI IV, entitled "Recycling of cathodes, based on carbon nanotubes and conducting polymers, from used rechargeable Li-ion Li batteries", funded by CNC86CCCDI-UEFI/SCDI

- References:**
- H. Ku, et al., Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching, *J. Hazard. Mater.* 313, 136, 2016
 - G. Zhang, et al., Efficient cement in Liberation of Electrode Materials Derived From Spent Lithium Ion Battery by Pyrolysis, *J. Clean. Prod.* 199, 62, 2018
 - J. Xiao, et al., Challenges to Future Development of Spent Lithium Ion Batteries Recovery from Environmental and Technological Perspectives, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 9, 2020



Process for Manufacturing Polydimethylsiloxane Sponge Structures with Variable Geometry Using Sacrificial Matrix

Monica Enculescu, Mihaela-Cristina Bunea, Mihaela Beregoi, Ionut Enculescu

National Institute of Materials Physics, Romania – mlatutcu@infim.ro

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention describes a process for manufacturing polydimethylsiloxane (PDMS) sponge structures using prepolymer, crosslinking agent, solvent and sacrificial matrix by the dissolution of which pores are created in the polymer structure. For the productive use of the manufacturing process, the present invention proposes a new technical solution that leads to the possibility of obtaining polydimethylsiloxane sponge structures with variable geometries by using different shapes of the mold in the molding process.

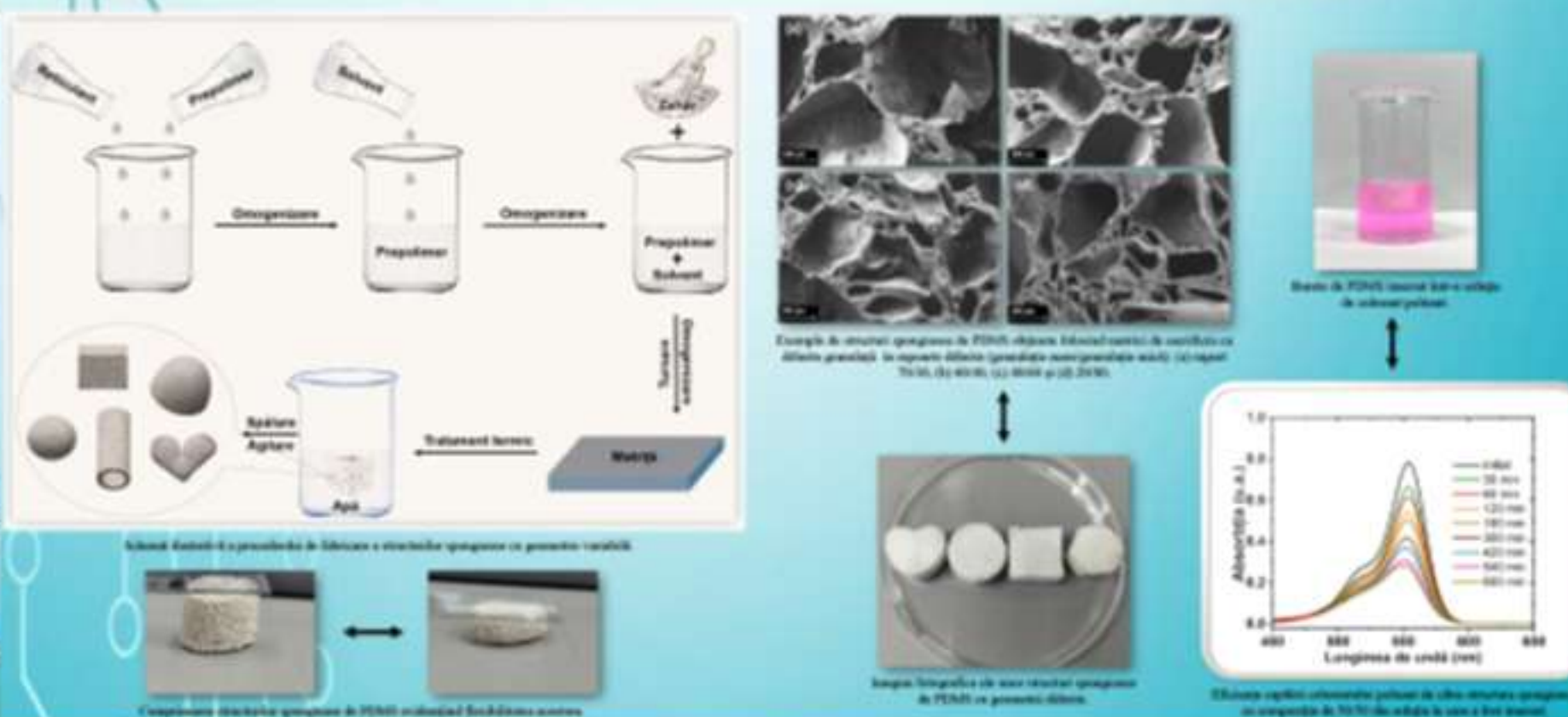
The preparation of the desired 3D porous structures using the sacrificial matrix method involves the obtaining a PDMS mixture based on 10:1 report between prepolymer and crosslinking agent, followed by adding of 60% of cyclohexane (solvent) and of 600% sugar like sacrificial matrix. The resulting mixture was homogenized and poured into silicon molds of various shapes in order to obtaining of 3D sponge structures after the crosslinking and removing of sacrificial matrix steps.

DESCRIEREA INVENTIEI

Prezenta invenție descrie un procedeu de fabricare a structurilor spongioase de polidimetilsiloxan (PDMS) folosind prepolimer, agent de reticulare, solvent precum și matrice de sacrificiu prin a cărei dizolvare să se creeze pori în structura polimerică. În scopul utilizării productive a procesului de fabricare, prezenta invenție propune o soluție tehnică nouă care duce la posibilitatea obținerii de structuri spongioase de polidimetilsiloxan cu geometrii variabile prin procedeul de molding folosind matrice cu diferite geometrii.

Procedeul de fabricare a structurilor spongioase tridimensionale de PDMS cu geometrie variabilă obținute prin metoda matricii de sacrificiu, constă în utilizarea de prepolimer și agent de reticulare în raport de 10:1 pentru obținerea amestecului de elastomer, ciclohexan ca solvent în procent de 60% și zahăr ca matrice de sacrificiu în procent de 600%, amestecul astfel obținut fiind introdus în matrice cu forme diferite pentru a obține structuri spongioase cu pori interconectați după etapele de reticulare și îndepărtare a matricii de sacrificiu.

FIGURI

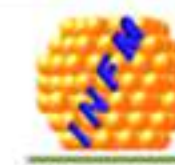


CONCLUSIONS

The applications in the water purification process have a much improved efficiency by choosing an appropriate morphology. Also, the process can be scaled in a simple and low-cost way, adapting to the process requirements. The material used as a sacrificial matrix (sugar) is abundantly available on the market, and the spongy structures can be reused, which represents an important advantage.

CONCLUZII

Utilizarea prezentei invenții conduce la îmbunătățirea randamentului procedurii de purificare a apelor reziduale prin alegerea unei morfologii adecvate. De asemenea, procedeul poate fi scalat într-un mod simplu și cu costuri reduse, adaptându-se la cerințele de proces. Materialul folosit ca matrice de sacrificiu se găsește din abundență pe piață, iar structurile spongioase pot fi reutilizate, acesta reprezentând un avantaj important, ce conduce la o amortizare rapidă a costurilor.



Telefon: +40(0)21 3690185, Fax: +40(0)21 3690177, email: director@infim.ro, http://www.infim.ro

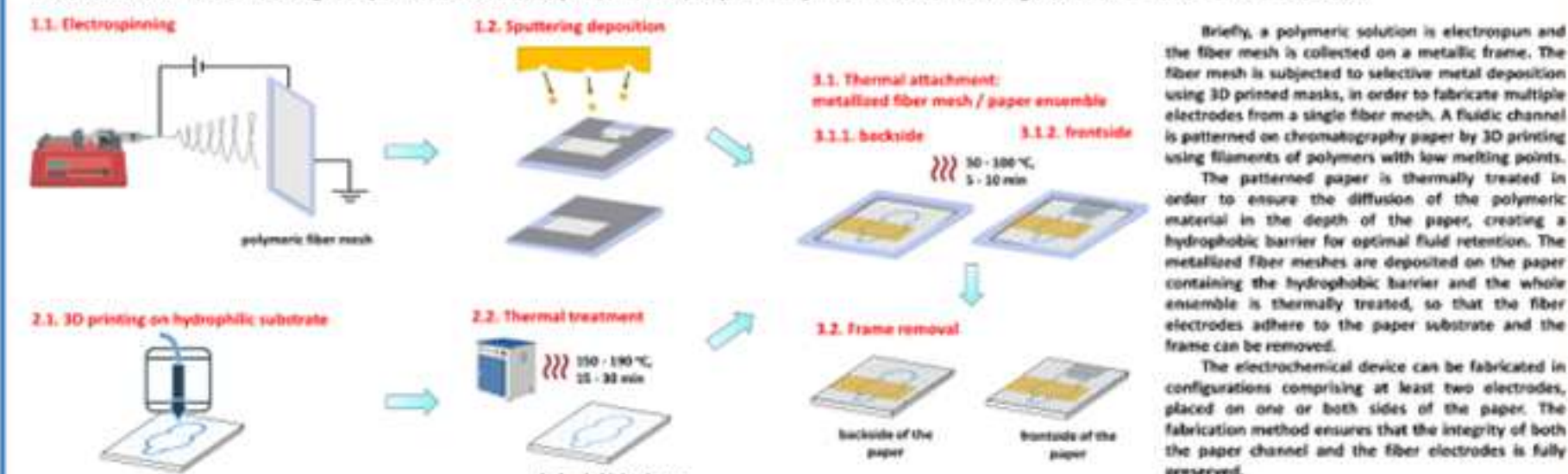
Electrochemical Device with Integrated Flexible Fibrillary Structure

Botta Oana-Daciana, Diculescu Victor Constantin,
Enculescu Ionut-Marius, Beregoi Mihaela, Evangelidis Alexandru Ionut, Matei Elena
National Institute of Materials Physics, 405A Atomistilor str., 077125, Magurele, Romania
daciana.botta@infim.ro

The invention describes an electrochemical device with integrated flexible fibrillary structure, with applicability in performing electrochemical analysis or measurements including, but not limited to, the field of sensors, which can be used with liquid electrolytes. The novelty of this invention consists in the use of submicrometer polymeric fibers as substrate for electrode fabrication, integrated with a fibrillar hydrophilic substrate. The electrochemical device, proposed by the present invention, has significant advantages such as: electrodes with high surface area provided by the geometry of the fibers, optimal contact between the electrodes and the fluid, flexibility of the whole assembly, portability and ease of use. The applicability of the proposed invention was demonstrated in laboratory conditions for the detection and quantification of glucose in artificial sweat, and PCR-amplified products of nucleic acids from human samples.

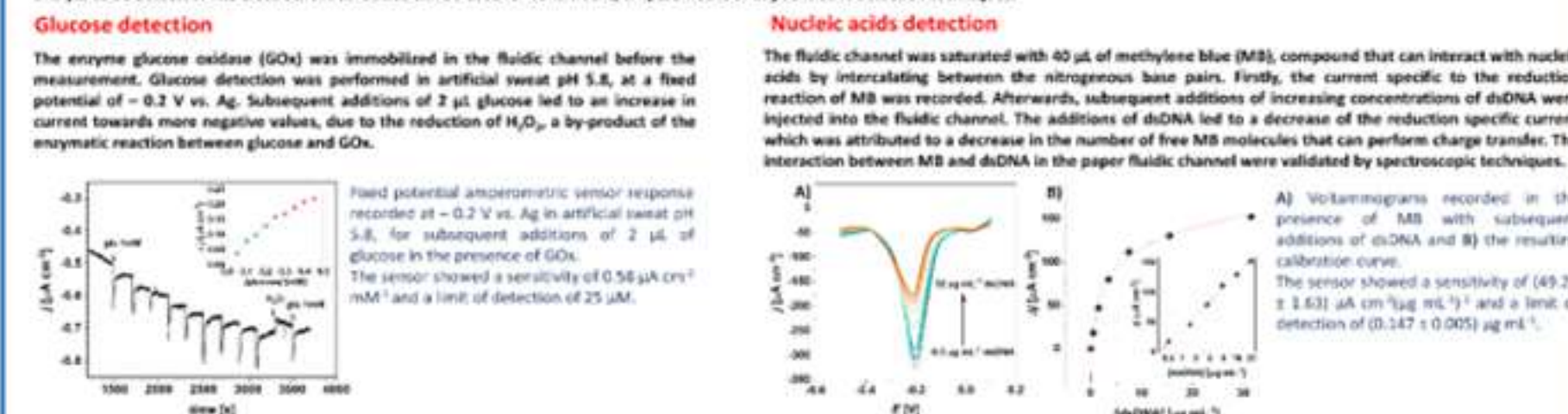
Fabrication of the electrochemical device

The electrochemical device, proposed by the present invention, employs electrodes with a flexible fibrillar structure obtained from conductive polymeric fibers, placed on the surface of a hydrophilic substrate with fibrillar structure (paper, textile or any other polymeric substrate), which has a role both in directing the flow and in storing the fluids used in the analysis, as well as redox probes or other macromolecules with a role in biorecognition (such as nucleic acids, enzymes, antibodies, etc.). An example of a method for fabricating the electrochemical device is detailed below.

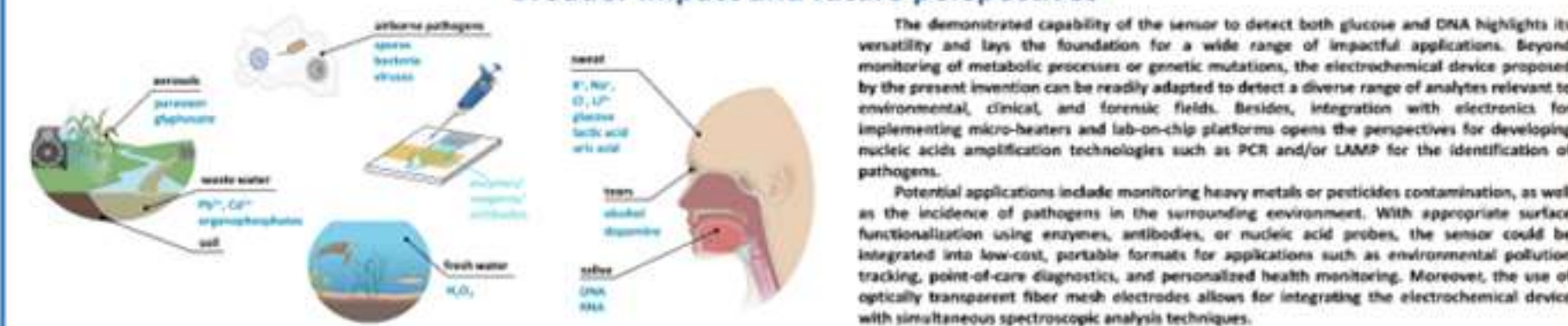


Proof-of-concept

The electrochemical device was evaluated for the detection and quantification of glucose in artificial sweat, and PCR-amplified products of nucleic acids from human samples. The electrochemical device can provide optimal response by firstly saturating the channel with 40 μ L of buffer solution containing the necessary reagent. Afterwards, detection can be performed by injecting samples of 2 μ L containing the analyte to be detected. The electrochemical device can be used for voltametric, amperometric or impedimetric detection techniques.



Broader impact and future perspectives





National Institute of Materials Physics

405 A Atomistilor Street, Măgurele, Ilfov

PROCESS FOR SYNTHESIS OF POLYCRYSTALLINE TARGETS AND THIN FILMS OF $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ TYPE BY LASER PULVERIZATION

Miclea Cornelia Florin, Vlaicu Aurel Mihai, Palade Petru, Chirilă Florentina Cristina, Giurgiu Dan, Cioanher Marius Cristian, Leonat Lucia Nicoleta, Trupina Lucian, Crișan Adrian Ioan, Nedelcu Liviu, Leca Aurel, Toma Vasilescu

National Institute of Materials Physics, Romania – miclea@infim.ro

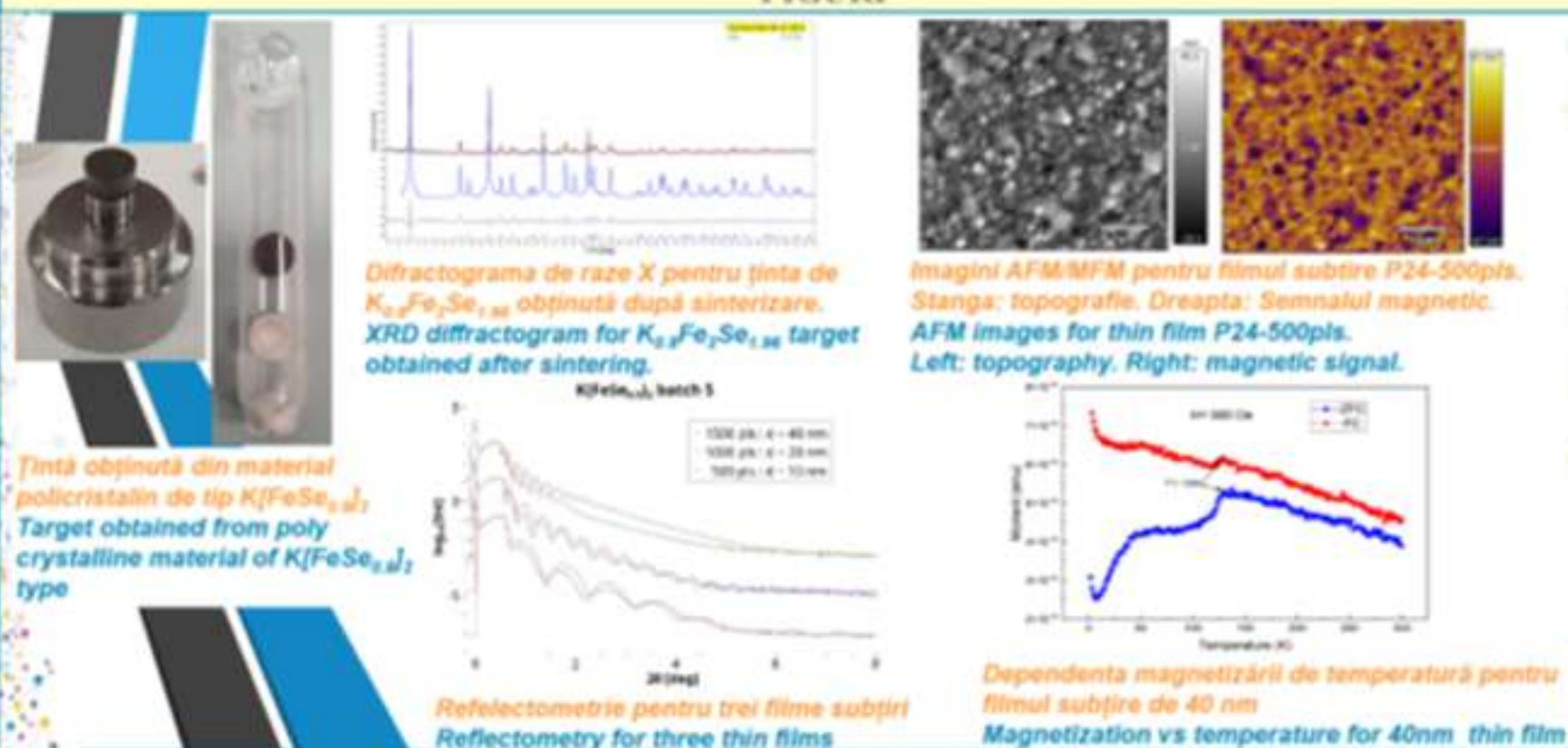
DESCRIPTION OF THE INVENTION

- The OSIM Patent request No. A00702/14.11.2024 describes a preparation process for $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ thin films on monocrySTALLINE $SrTiO_3$ (STO) substrates by pulsed laser deposition (PLD). There are no PLD methods reported in literature for this material. $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ both as bulk and thin films is relevant for fundamental research studies and has potential applications as a superconductor and in quantum computing.
- The patent request also includes a detailed method to synthesize polycrystalline targets of $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ for PLD, with controlled stoichiometry, morphology and structure. The targets are obtained in two main stages: in the first stage, $FeSe_{1-y}$ is prepared starting from Fe and Se precursors, and in the second stage $FeSe_{1-y}$ is combined with metallic K, calcined and then pressed and sintered.
- Growth condition for PLD: preliminary vacuum with pressure $p = 4 \cdot 10^{-4}$ mbar; deposition in argon with $p_{Ar} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ mbar; $T_{substrate} = 450$ °C; laser fluences of 1.2 J/cm² or 0.8 J/cm² pulses frequency $f = 5$ Hz; distance target substrate $d_{T-S} = 5$ cm; annealing treatment immediately after growth, without removing the film from the deposition chamber; heating with 10 °C/h at 470 °C, dwell for 3h followed by rapid cooling to room temperature.

DESCRIEREA INVENTIEI

- Cererea de brevet OSIM Nr. A00702/14.11.2024 descrie un procedeu de preparare de filme subțiri de $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ pe substrat monocristalin de $SrTiO_3$ (STO) prin pulverizare laser (PLD). Nu sunt raportate în literatură preparări prin metoda PLD pentru acest material. $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ atât sub formă de masiv sau de film subțire are aplicații potențiale ca supraconductor sau în calculul cuantic.
- Cererea de brevet include și o metodă detaliată de sinteză a țintelor de $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ pentru PLD, cu stoichiometrie, morfologie și structură controlate. Țintele sunt obținute în două etape principale: în prima etapă, plecând de la precursori elementari de Fe și Se se prepara $FeSe_{1-y}$ iar în etapa a doua $FeSe_{1-y}$ este combinat cu K metalic, calcinat, presat și sinterizat.
- Condițiile de creștere pentru PLD: vid preliminar cu presiunea $p = 4 \cdot 10^{-4}$ mbar; depunere în Ar cu $p_{Ar} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ mbar; $T_{substrat} = 450$ °C, fluență laser 1.2 J/cm² sau 0.8 J/cm² frecvență pulsuri $f = 5$ Hz; distanța țintă substrat $d_{T-S} = 5$ cm; tratament de călire în camera de depunere, încălzire cu 10 °C/h la 470 °C, menținere palier 3h, apoi răcire rapidă la temperatura camerei.

FIGURI



CONCLUSIONS

- Targets of $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ with controlled stoichiometry, structure and morphology were obtained and characterized.
- A process for obtaining of $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ thin films by PLD was developed. By varying total pulse number films with various thicknesses were obtained.
- To our knowledge there are no other PLD deposition methods reported in literature for this material.
- Monocrystalline substrate was characterized with AFM.
- Detailed analysis were performed on obtained thin films such as SEM-EDS, XRD, reflectometry and atomic/magnetic force microscopy (AFM/MFM).
- Magnetization measurements of thin films performed in an Quantum Design PPMS system using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) option revealed the diamagnetic signal of the samples corresponding to the transition into a superconducting state.

CONCLUZII

- A fost obținute și caracterizate ținte masive de tip $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ cu stoichiometrie, structură și morfologie controlate.
- A fost realizat un procedeu pentru obținere de filme subțiri de $K_x[FeSe_{1-y}]_2$ prin PLD. Prin varierea numărului de pulsuri au fost obținute filme de diverse grosimi.
- Din cunoștințele noastre nu au mai fost raportate în literatură metode de depunere prin PLD pentru acest material.
- A fost caracterizat cu ajutorul AFM substratul monocristalin.
- Au fost realizate analize detaliate pe filmele subțiri obținute utilizând SEM-EDS, difracție de raze X, reflectometrie și microscopie de forță atomică/magnetică (AFM/MFM).
- Măsurătorile de magnetizare a filmelor subțiri au fost realizate într-un sistem Quantum Design PPMS folosind opțiunea Vibrating Sample Magnetometer (VSM) și au dezvăluit semnalul diamagnetic al probei ce corespunde tranziției către starea supraconductoare.



National Institute of Materials Physics

405 A Atomistilor Street, Măgurele, Ilfov

REACTION CELL FOR HIGH TEMPERATURES AND VERY REACTIVE MATERIALS

Miclea Cornelia Florin, Giurgiu Dan, Cioanher Marius Cristian, Cioca Mihai

National Institute of Materials Physics, Romania – miclea@infim.ro

DESCRIPTION OF THE INVENTION

- OSIM invention No. A00701/14.11.2024 describes a reaction cell made from high temperature stainless steel (EN 1.4841) or Haynes 230 alloy.
- The reaction cell can be reused and is designed for synthesizing compounds that contain very reactive chemical elements, at high temperatures.
- For the construction of the reaction cell only standard mechanical processing are required (turning and milling).
- The reaction cell is composed from a cylindrical main part in which the chemical elements used for synthesis are introduced, in alumina crucibles and a cover with threaded cap with which it then is sealed inside the glove box in argon atmosphere.
- It is important to notice that sealing of the cell is done by a cone closing system, at angles between 30° and 45° and the thread has a large pitch (M16 with 2 mm pitch).
- Typically, the pressure of the inert gas inside the cell at 1100 °C reaches around 3 bars.

DESCRIEREA INVENTIEI

- Cererea de brevet OSIM Nr. A00701/14.11.2024 descrie o celulă de reacție realizată din oțel inoxidabil de temperaturi ridicate (EN 1.4841) sau aliaj Haynes 230.
- Celula de reacție este reutilizabilă și este destinată sintetizării la temperaturi înalte de compuși ce conțin componente chimice foarte reactive.
- Pentru realizarea celulei de reacție sunt necesare doar prelucrări standard prin așchiere (strunjire și frezare).
- Celula de reacție este compusă dintr-un corp principal de formă cilindrică în care se introduc elementele chimice folosite la sinteză, în creuzete de alumina și un capac prevăzut cu filet cu ajutorul căruia este asigurată etanșarea în cutia cu mănuși (glove box) în atmosferă de argon.
- Important, ermetizarea celulei se face printr-un sistem de închidere pe con, la unghiuri între 30° și 45° iar filetul are pasul mare (M16 cu pasul 2 mm).
- În mod uzual, presiunea gazului inert în interiorul celulei la 1100 °C ajunge la aproximativ 3 bari.

FIGURI



CONCLUSIONS

- Reaction cell was used successfully tested for the synthesis of the superconductor compounds of KFe_2Se_2 type reaching maximum temperature of 1080 °C. After thermal treatment the cell can be easily open by unscrewing with a simple key;
- The cell production process is simple, does not involve complex welding of metals or quartz an it may completely replace the necessity for using crucibles made from quartz, tantalum, titanium, molybdenum, tungsten etc.
- To test the sealing of the reaction cell, it was loaded with K, closed in argon, in a quartz tube and heated at 1080 °C. After treatment the quartz tube remained clean, demonstrating that it was not in contact with K vapors;
- Reaction cell described in this invention may be used for application in synthesis of materials that contain very reactive elements, such as superconductor compounds of chalcogenide or pnictide type, Li or Na based batteries etc.

CONCLUZII

- Celula de reacție a fost folosită cu succes pentru obținerea compușilor supraconductori de tip KFe_2Se_2 , atingând temperatura maximă de 1080 °C. După tratamentul termic celula poate fi ușor deschisă prin degurubare cu ajutorul unei chei;
- Procedeu de producere este simplu, nu necesită suduri complexe ale metalelor sau cuarțului și poate înlocui complet necesitatea utilizării creuzetelor realizate din cuarț, tantal, titan, molibden, wolfram etc.
- Pentru a testa etanșitatea celulei de reacție aceasta, încărcată cu K, a fost închisă în argon, într-un tub de cuarț și încălzită la 1080 °C. După tratament, tubul de cuarț a rămas curat demonstrând faptul că nu a intrat în contact cu vaporii de K;
- Celula de reacție descrisă în această invenție poate fi folosită pentru aplicații în sinteza de materiale ce conțin elemente foarte reactive, cum ar fi compușii supraconductori de tip calcogenizi sau pnictide, baterii pe baza de Li sau Na etc.