

Raport științific

2018

Titlul proiectului:

„Nanostructuri particulare de tip multistrat cu constanta dielectrică ridicată cu aplicații pentru stocarea energiei și dispozitive nanoelectronice - HIGHkDEVICE”

Perioada de raportare: 10 Octombrie 2018 – 31 Decembrie 2018

Cod Proiect: PN-III-P4-ID-PCCF-2016-0175

Nr. Contract: PCCF18/2018

Structura Consorțiului:

(Co) Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava (USV) - Coordonator

(P1) Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași (UAIC) - Partener

(P2) Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM) - Partener

(P3) Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (INFLPR) - Partener

DIRECTOR DE PROIECT,
conf. univ. dr. Aurelian ROTARU

- Suceava 2018 -

Introducere:

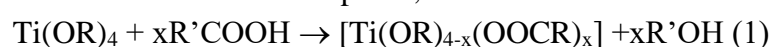
Obiectivul principal prevazut in acest an a constat in *Fabricarea si caracterizarea straturilor dielectrice folosind solutii coloidale de nanoparticule.*

In prima faza a acestui proiect activitatile de cercetare ale acestui partener s-au axat pe dezvoltarea unui protocol de sinteza a nanocristalelor de tip perovskita $ATiO_3$ ($A = Sr, Ba, etc.$), folosind $BaTiO_3$ ca sistem model. Alegerea $BaTiO_3$ din seria titanatilor de tip perovskit s-a datorat in mare parte faptului ca este cunoscut ca monocristalele si blocuri masive de $BaTiO_3$ prezinta o tranzitie de faza cubic-tetragonal la temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$, valoare cunoscuta drept temperatura Curie (T_c). Aceasta valoare a temperaturii Curie este cea mai apropiata de temperatura camerei in seria titanatilor cu o structura de tip perovskita $ATiO_3$ iar structura tetragonala este asociata cu existenta proprietatilor feroelectrice, care fac acesti compusi foarte important in aplicatii tehnologice de varf, cum ar fi stocarea informatiei, conversia de energie, cataliza, etc. Deoarece este binecunoscut ca in apropierea temperaturii Curie, constanta dielectrica a unui material feroelectric creste exponential iar temperatura Curie in acesti oxizi scade odata cu scaderea marimii graunilor cristalini/nanoparticulelor din care aceste pulberi sunt formate, o ipoteza de lucru in acest proiect este legata de: **(1) fabricarea de pulberi de $BaTiO_3$ formate din nanoparticulare a caror marime poate fi controlata intr-un interval de valori relativ mare si, in consecinta, (2) aducerea temperaturii Curie a acestor nanocristale cat mai aproape de temperatura ambienta ($25\text{ }^\circ\text{C}$) prin controlul formei, marimii si compozitiei chimice a suprafetei nanoparticulelor si (3) controlul constantei dielectrice a acestor nanocristale si cresterea valorii constantei dielectrice a acestor nanoparticule cat mai mult posibil.**

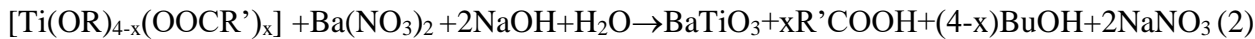
Sinteza chimica de nanopulberi de $BaTiO_3$ a fost descrisa in detaliu in literatura de specialitate si implica, in general metoda sol-gel, o metoda care a fost folosita extensive in ultimii 20 de ani pentru fabricarea de ceramic oxidice [1-2].

In metoda sol-gel propusa pentru fabricarea $BaTiO_3$, sinteza chimica se realizeaza prin amestecarea a doi precursori: unul continand ioni de Ba^{2+} (in general obtinuti prin dizolvarea unei saruri de $Ba(II)$ in apa) si un precursor continand ioni de Ti^{4+} . Aceasta metoda, relativ simpla, este insa limitata de: (1) faptul ca cei doi precursori nu sunt miscibili (sarurile de $Ba(II)$ sunt compusi ionici care se dizolva usor in apa, in timp ce majoritatea precursorilor de Ti^{4+} stabili la temperatura camerei sunt alcoxizi metalici, compusi preponderent covalenti care se prezinta sub forma unor lichide clare) si (2) din cauza instabilitatii mari a alcozilor amestecul celor doi precursori rezulta intr-un atac nucleofilic instantaneu al moleculelor de apa asupra ionilor de Ti^{4+} (care sunt foarte sensibili fata de apa datorita unei valori extrem de ridicata a densitatii de sarcina (362 C/mm^3), dupa un mecanism classic de substitutie nucleofila SN_2 , ceea ce duce la precipitarea imediata a unor pulberi amorfe de $BaTiO_3$. Datorita lipsei cristalinitatii in aceste pulberi, un tratament termic, in general la temperaturi de peste $500\text{ }^\circ\text{C}$, este necesar in majoritatea cazurilor pentru stabilizarea unei structuri cristaline (de obicei cubica) si asigurarea unei omogeneitati ridicate a acestor pulberi. Tratamentul termic la temperaturi ridicate nu este, insa benefic pentru morfologia acestor pulberi cristaline deoarece grauntii cristaloni rezultati fuzioneaza cu cei vecini si nu prezinta o forma si marime controlabile, ceea ce va influenta in mod negativ proprietatile macroscopice ale acestor materiale.

Incercand sa rezolvam sa aceste probleme legate de sinteza titanatilor de tip perovskite cu o structura nanocristalina, am dezvoltat in colaborare cu Central Michigan University (USA) o metoda economica dar foarte reproductibila pentru sinteza controlata de nanocristale coloidale de $BaTiO_3$. [3-5] Aceasta metoda consta in sinteza *in-situ* a oleatului de $Ti(IV)$ prin reactia unui alcoxid de titan (IV) cu acid oleic, in loc de precipitarea directa a ionilor de Ti^{4+} cu o solutie apoasa, ca in metoda traditionala sol-gel:



urmat de reactia chimica dintre oleatul de titan (IV) si $Ba(NO_3)_2$ in conditii solvotermale la temperatura sub $200\text{ }^\circ\text{C}$, ceea ce duce direct la obtinerea de nanopulberi de $BaTiO_3$:



Ionii de OH⁻ existenti in solutie au rol nu numai in deprotonarea moleculelor de acid oleic, dar si in exercitarea unui effect catalytic favorizand conversia legaturilor Ba-OH in BaTiO₃ cu o cristalinitate ridicata.[6] **Moleculele de acid oleic** inlocuiesc gruparile alcoxid si, deoarece catena hidrocarbonata a moleculelor de acid oleic este relative lunga, acestea vor impiedica moleculele de apa sa ajunga la centrii pozitivi reprezentati de ionii Ti⁴⁺, impiedicand hidroliza acestor ioni si precipitarea lor sub forma de hidroxid. Acidul oleic este adaugat la precursorul de titan intr-o solutie alcoolica, ceea ce va facilita amestecarea solutiiei rezultate cu solutia apoasa continand ionii Ba²⁺ cu formarea unei microemulsii foarte fine care, in urma unui tratament solvotermal, va duce la formarea directa de nanopulberi de BaTiO₃ cu o cristalinitate foarte ridicata, in acelasi timp permitand reducerea drastica a temperaturii de sinteza sub 200 °C. In aceste conditii reactiile chimice au loc la interfetele solid-lichid din amestecul de reactie, ceea ce va permite difuzia diferitelor specii chimice si formarea unor nanocristale cu o morfologie care poate fi controlata prin varierea parametrilor de reactie (temperatura, timp de sinteza, polaritatea solventului, etc.). Moleculele de acid oleic nu numai ca au un rol in formarea unui compus intermediar care limiteaza atacul nucleofil al moleculelor de apa asupra centrilor Ti⁴⁺ puternic incarcati pozitiv, dar, pe de alta parte ajuta la mentinerea unei separari a nanocristalelor coloidale prin absorbtia la suprafata acestora.

Aceasta ipoteza a fost verificata experimental prin **spectroscopie vibrationala IR**, spectrul caracteristic al nanopulberilor de BaTiO₃ comparat cu cel al acidului oleic fiind prezentat in Figura 1(a). Analiza celor doua spectre arata similaritati intre benzile de absorbtie ale moleculelor de acid oleic si celor ale nanoparticulelor de BaTiO₃ (in special benzile de la 3007 cm⁻¹, specifica vibratiei de intindere a legaturii =C-H) si cele situate la 2934, 2924, 2854 si 2845 cm⁻¹, corespunzand vibratiilor de intindere simetrice si asimetrice ale legaturii C-H. Este interesant de remarcat faptul a banda de absorbtie identificata la frecventa 1714 cm⁻¹ in spectrul IR al acidului oleic corespunzand vibratiilor de intindere a gruparii -C=) este deplasata catre valori mai mari ale frecventei in spectrul nanopulberilor de BaTiO₃, ceea ce indica faptul ca gruparile carboxil din acidul oleic (cu formula chimica H₃C-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH) au fost transformate in ioni carboxilat COO⁻ care vor forma legaturi chimice cu ionii metalici situati la suprafata nanoparticulelor de BaTiO₃ [5], confirmand, asadar faptul ca moleculele de acid oleic sunt chemisorbite pe suprafata nanocristalelor (1) protejandu-le fata de procesul de agregare si (2) permitand ca aceste nanocristale sa fie dispersate in solvent cu o polaritate similara celei a moleculelor de acid oleic (solvent nepolari).

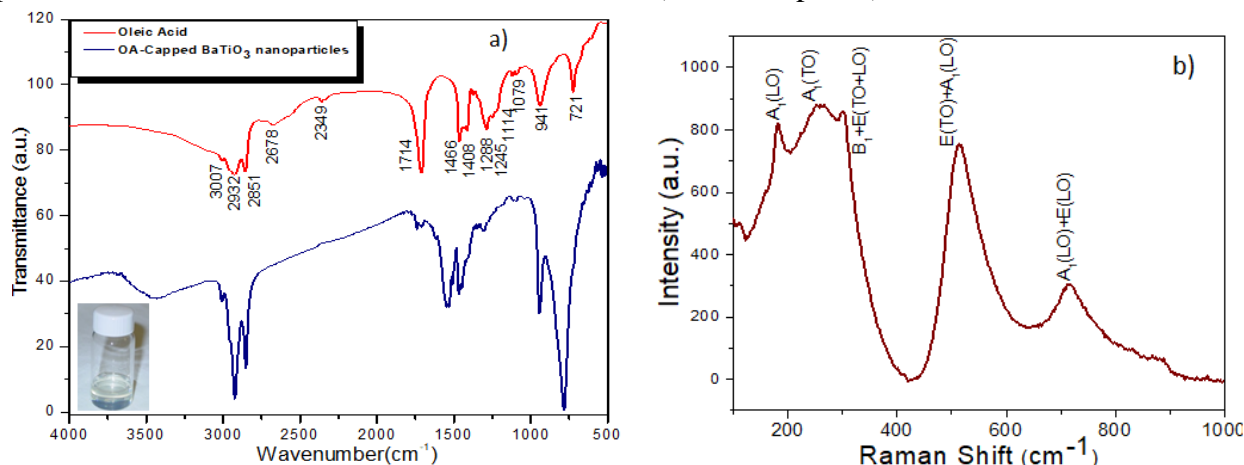


Figura 1. Spectre FTIR (a) si Raman (b) ale unor nanopulberi de BaTiO₃ obtinute prin metoda solvotermala la 180 °C colectate la temperatura camerei

Existenta ionilor carboxilat in pulberile de BaTiO₃ a fost confirmata experimental prin benzile de absorbtie situate la 1541 si 1454 cm⁻¹, corespunzand unor moduri de vibratie simetrice si respective, asimetrice, in

timp ce benzile de absorbtie de la 1089 si 1904 cm^{-1} au fost identificate ca cel corespunzand gruparii CO in eteri si, respective, vibratia de forfecare a gruparii functionale metilen (CH_2). Analiza termogravimetrica a pulberilor nanocristaline de BaTiO_3 (Figura 2) a indicat faptul ca moleculele de acid oleic sunt chemisorbite pe suprafata nanoparticulelor intr-o cantitate de aproximativ 4.4% iar nanocristalele rezultate pot fi dispersate in solvent nepolari, ca de exemplu toluene cu formarea unor solutii coloidale transparente si foarte stabile (o fotografie a unei astfel de solutii este reprezentata in Figura 1(a)). Un maxim endotermic situat la temperatura $T = 383.8 \text{ }^\circ\text{C}$, a fost, de asemenea, observat in comportamentul termic al probei, ceea ce corespunde descompunerii termice ale moleculelor de acid oleic absorbite pe suprafata nanoparticulelor. Existenta moleculelor de acid oleic la suprafata nanocristalelor a fost confirmata experimental si prin **specroscopie Raman**, spectrul respectiv indicand existenta unei benzi intense in apropiere de frecventa de 1400 cm^{-1} . O conditie importanta pentru folosirea acestor nanocristale pentru fabricarea de straturi dielectrice cu o constanta dielectrica ridicata este legata de existenta proprietatilor feroelectrice care, dupa cum se stie, pot fi eradicate atunci cand marimea graunilor cristalini/nanoparticulelor constituent scade sub o anumita valoare critica.

In vederea investigarii preliminare a proprietatilor feroelectrice in aceste pulberi nanocristaline, am folosit spectroscopia Raman la temperatura camerei. Este cunoscut din teoria grupurilor si simetria moleculara faptul ca forma cubica a BaTiO_3 (grup spatial $Pm3m$) ionii de Ti^{4+} care se gasesc in centrul octaedrelor TiO_6 care au in comun colturile intr-un aranjament tri-dimensional prezinta o simetrie octaedrica perfecta, asociata cu fononii $3F_{1u}+F_{2u}$, ce corespund unor moduri Raman inactive. Asadar, forma cubica a BaTiO_3 nu prezinta o activitate Raman, iar in spectrul corespunzator se observa absenta unor benzi de absorbtie. In cazul in care ionii de Ti^{4+} se deplaseaza in afara planului ecuatorial al fiecarui octaedru (Figura 2), distributia sarcinilor electrice va fi asimetrica (cu sarcini pozitive deasupra/dedesubtul planului datorate ionilor de Ti^{4+} si sarcini negative in plan (datorate ionilor O^{2-}), ceea ce va duce la o scadere a simetriei cristalului de la o simetrie cubica la o simetrie tetragonală (grup spatial $P4mm$), ceea ce va duce la aparitia unor moduri Raman active, reprezentate de combinatia de moduri optice transversal si longitudinale $3[A_1(\text{TO})+A_1(\text{LO})]+B_1+4[E(\text{TO})+E(\text{LO})]$, corespunzand unor benzi de absorbtie bine definite in spectrul Raman.[7]

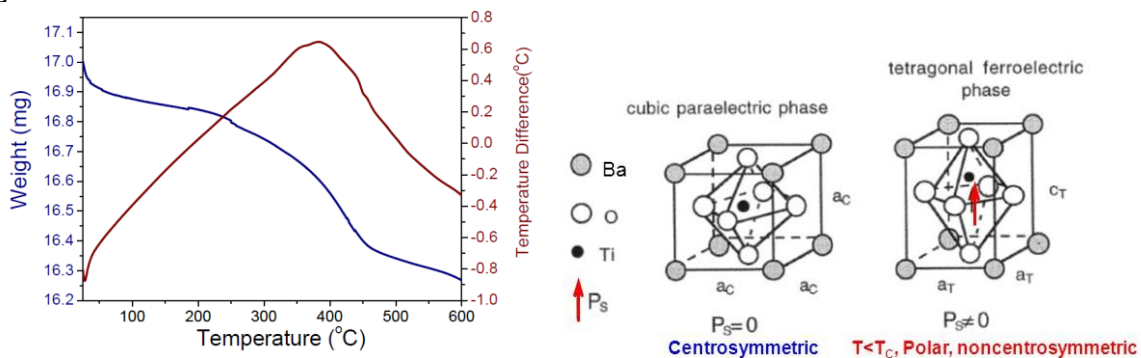


Figura 2. Schema ce descrie deplasarea ionilor de Ti^{4+} in afara planului ecuatorial al octaedrului TiO_6 , ceea ce duce la scaderea simetriei cristalului de la cubic la tetragonal si aparitia proprietatilor feroelectrice in forma tetragonală

Analiza spectrului Raman al pulberilor BaTiO_3 nanocristaline obtinute la temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ indica existenta unor benzi de absorbtie relativ ascutite, indicand o buna cristalinitate a pulberilor. Este interesant de remarcat faptul ca aceste benzi sunt bine definite, ceea ce confirma existenta distorsiunilor octaedrelor TiO_6 ca rezultat al deplasarii ionilor de Ti^{4+} , indicand faptul ca pulberile, cel putin la o scara locala, prezinta o structura tetragonală si un comportament feroelectric. Aceste benzi au fost observate la frecventele de 192, 262, 311, 529 and 720 cm^{-1} , fiind asociate modurilor vibrationale $E(2(\text{TO})+E(1\text{LO})+A_1(\text{TO})+A_1(\text{LO}))$,

$A_1(2TO)$, $E(3TO)+E_2(LO)+B_1$, $E(4TO)+A_1(3TO)$ and $E(4LO)+A_1(3LO)$ cee ace confirma existanta unei distorsiuni tetragonale a celulei elementare. Este interesant de remarcat faptul ca benzile de absorbtie situate la 311 and 720 cm^{-1} , care sunt in general considerate a fi “semnatura” structurii tetragonale sunt bine definite si sunt relativ intense.

Morfologia nanocristalelor de $BaTiO_3$ obtinute la $180\text{ }^\circ\text{C}$ dupa 48 de ore de reactie intre precursori a fost studiata in cadrul unui studiu preliminar folosind microscopia electronica prin transmisie (TEM) iar o serie de imagini reprezentative este reprezentata in Figura 3. Pulberile nanocristaline contin nanocuburi de $BaTiO_3$ cu o marime medie de 8 nm , nanocuburi care sunt separate unele fata de celelalte datorita retentiei moleculelor de acid oleic pe suprafata acestora (Figura 3a). Nanocristalele sunt relative uniforme in marime si in forma si au tendinta de a se auto-organiza pe suprafete plane odata cu evaporarea controlata a solventului, proprietate ce va fi exploatarea pentru fabricarea de straturi subtiri dielectrice folosind nanoparticulele de perovskita. Este interesant de remarcat faptul ca distanta de separatie dintre nanocuburi vecine depuse pe suprafata este de aproximativ 2.7 nm , valoare mult sub valoarea de 3.4 nm ($2 \times 1.7\text{ nm}$) corespunzand dublului lungimii catenei hidrocarbonate a acidului oleic. Acest lucru indica faptul ca moleculele de acid oleic chemisorbite pe suprafata nanocristalelor de $BaTiO_3$ nu sunt conectate int-un mod linear, ci ele penetreaza catena liganzilor nanoparticulelor vecine, ceea ce sugereaza existenta unor interactiuni puternice intre molecule de ligand chemisorbite pe suprafata nanocristalelor.

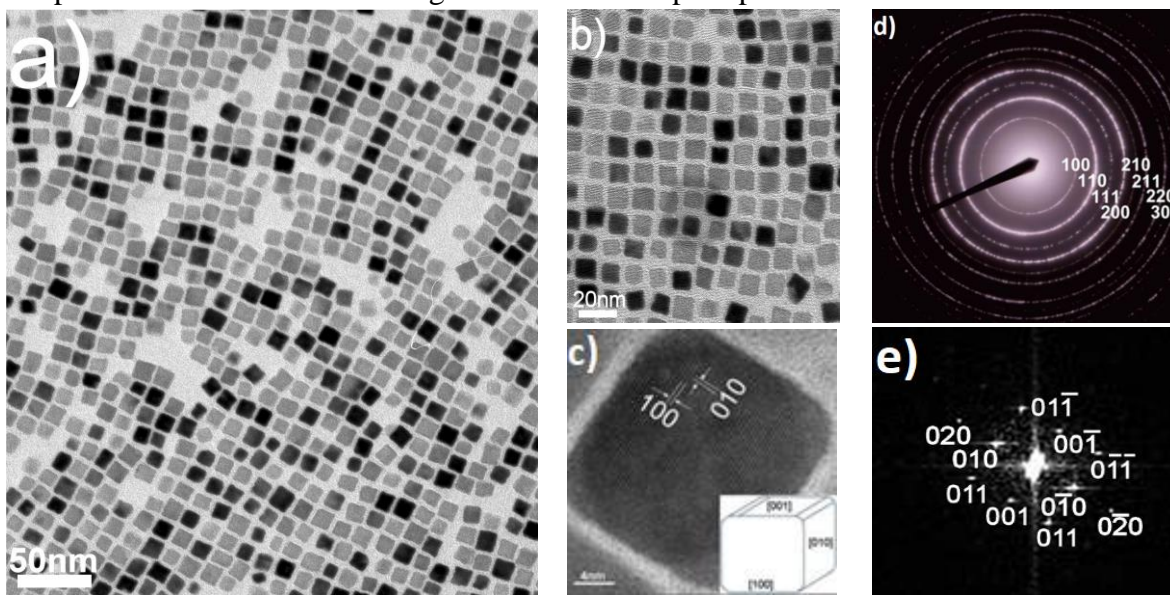


Figura 3. Imagini de microscopie electronica prin transmisie (TEM) (a-b); (c) Imagine de microscopie electronica de inalta rezolutie a unui nanocub individual de $BaTiO_3$ cu marimea de 8 nm ; (d) Imaginea spectrului de difractie de electroni a nanocuburilor de $BaTiO_3$ si (e) transformata Fourier a spectrului de difractie de electroni

Investigarea structurala a nanocuburilor de $BaTiO_3$ folosind difractia de electroni (HRTEM) a revelat faptul ca fiecare nanocub nu prezinta imperfectiuni sau defecte structurale (dislocatii, deplasari ale ionilor constituent, limite de graunti, etc.). Determinarea experimentală a distantelor interplanare a condus la o valoare de 4.09 \AA , ceea ce sugereaza faptul ca fiecare nanocub prezinta o cristalinitate foarte ridicata (comportandu-se ca un monocristal) si este terminat prin plane cristaline apartinand familiei (100) . Acest lucru indica faptul ca procesul de nucleatie si crestere a nanocristalelor prin metoda propusa are loc cu dezvoltarea fetelor de tip $\{100\}$, care conduc la o reducere substantiala a energiei de suprafata a nanoparticulelor [8]. Acest lucru a fost confirmat prin modelare moleculara, ceea ce a indicat ca supraftetele

de tip {110} si {111} in BaTiO₃ sunt mai putin stabile decat planele {100} deoarece sunt polare iar o relaxare de suprafata puternica duce la o crestere a instabilitatii cristalului.[9]

Caracterizarea dielectrica a nanoparticulelor de BaTiO₃ cu diferite marimi compactate sub forma de pastile obtinute prin presare la rece si/sau prin sinterizare in plasma

Evaluarea sau estimarea proprietatilor dielectrice ale nanopulberilor oxidice este o problema complicate si inca nerezolvata in mod riguros. Proprietatile dielectrice ale nanoparticulelor in general nu se pot determina in mod corect in radiofrecventa prin introducerea pulberii intre armaturile unui condensator si determinarea capacitatii acestuia, intrucat din cauza porozitatii geometria sistemului nu este bine definita, campul electric nu este omogen in interior si aproximatia condensatorului plan-paralel nu mai este valabila (Fig. 4). Doar in cazul unui dielectric omogen, fara porozitate si incluziuni, campul este acelasi in interiorul acestuia si egal cu cel aplicat (reprezentat cu culoarea verde in Fig. 4 a), in timp ce pentru un dielectric cu pori sau pentru un compozit multifazic, campul devine puternic neomogen, existand zone cu camp mai mare (zonele rosii din Fig. 4 b), dar si zone cu camp mult mai mic (albastru in Fig. 4 b).

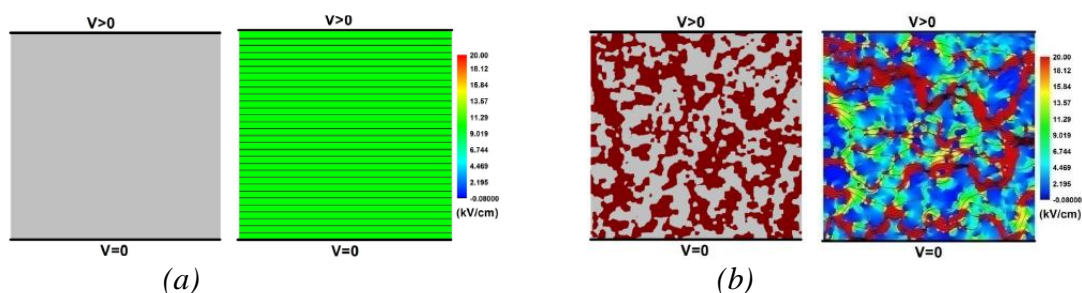


Figura 4. Distributia campului electric calculat cu FEM in cazul: (a) dielectric omogen: campul este uniform (verde); (b) compozit cu 50% dielectric cu permitivitate mare si porozitate: campul devine neomogen.

In afara de neomogenitatea campului datorata porozitatii, mai exista si contributia interfetelor la proprietatile dielectrice care este mai mare decat contributia de volum a particulelor si ca atare, permitivitatea calculata poate fi puternic afectata de erori. In ciuda acestor limitari, exista inca numeroase publicatii care folosesc aceasta abordare [10-13]. Au fost propuse in literatură si alte metode, bazate pe realizarea de suspensii ale nanoparticulelor fie in lichid sau in polimer solid. Folosind concentratii variabile si modele adecvate, se poate extrapola o valoare a permitivitatii particulelor inglobate [14-18].

In acest proiect, ne propunem ca in etapele urmatoare sa dezvoltam o metoda riguroasa pentru a determina permitivitatea nanoparticulelor feroelectrice prin realizarea de compozite cu diferite concentratii inglobate in polimer solid (de exemplu, in PVDF) [16-18]. Pe baza masuratorilor dielectrice de permitivitate efectiva a acestor compozite cu diferite concentratii si a calculului numeric folosind tehnica elementului finit (FEM) pe care grupul de la UAIC le-a dezvoltat anterior pentru diferite tipuri de compozite (Fig. 4) [19,20] si realizand algoritmi de cautare (problema inversa), se va putea extrapola o valoare pentru permitivitatea nanopulberilor feroelectrice care reprezinta un compozit cu $f \rightarrow 100\%$.

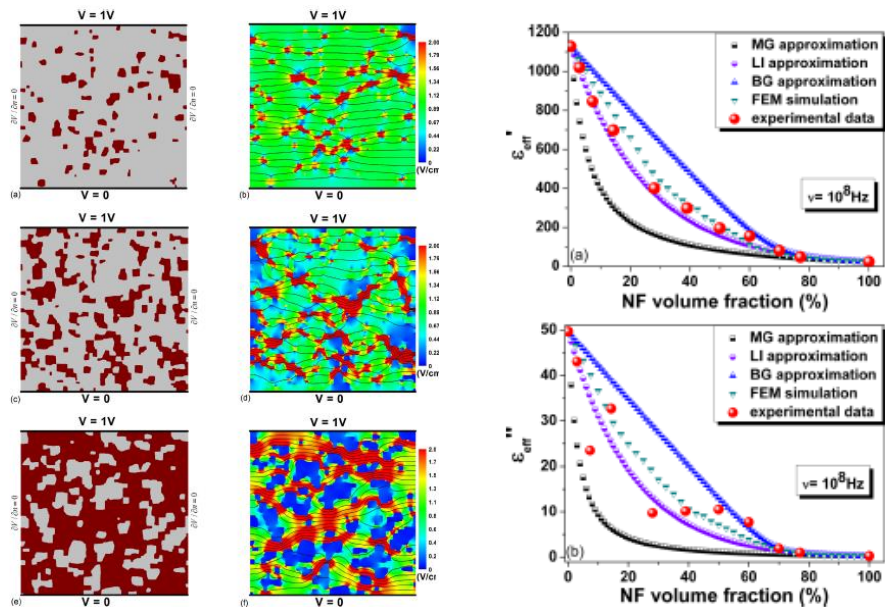


Figura 5. Microstructuri compozite, calculul campului efectiv in interiorul compozitului folosind tehnici FEM si permitivitatea efectiva in compozit in functie de concentratia materialului de umplere [19].

In afara de integrarea nanoparticulelor feroelectrice in compozite cu matrice polimerica, o alta abordare va fi de a sinteriza aceste nanoparticule cubice de BaTiO₃ in ceramica densa, folosind metode de sinterizare traditionala, cat si sinterizare in plasma (SPS). Scopul este sa se obtina ceramici nanostructurate dense de BaTiO₃ cu granite perfecte si sa se investigheze proprietatile lor functionale. Efectele de scala in feroelectrici si in special in BaTiO₃ constituie un subiect de mare interes, intrucat sunt legate de tendinta actuala de miniaturizare a componentelor in microelectronica, in special a celor pasive precum condensatorii ceramic multistrat [21-22]. Scaderea accentuata a permitivitatii cand ceramica are granulatie sub 100nm a fost explicate pe baza unor efecte: (a) intrinseci, legate de scaderea caracterului feroelectric odata cu microrarea tetragonalitatii c/a atunci cand scad dimensiunile granulelor; (b) extrinsec, produse de cresterea ponderii granitelor intergranulare odata cu scaderea granulatiei [23-25]. Granitele intergranulare sunt considerate regiuni cu defecte, mai slab feroelectrice si deci cu permitivitati mai mici, iar cresterea ponderii acestora la nanoscala conduce la scaderea implicita a permitivitatii, in conformitate cu rezultatele experimentale si calcule bazate pe modelul “zid de caramida” (“brick-layer”) [25-27]. Gasirea de metode prin care granita intergranulara sa fie perfecta si sa aiba dimensiuni cat mai mici poate oferi calea de realizare a nanoceramicelor in care valorile permitivitatii sa ramana foarte mari (peste 1000). De asemenea, tunabilitatea liniara in sisteme nanostructurate, campul de strapungere mai mare pot fi caracteristici utile pentru aplicatii ale acestor ceramic in stocarea de energie electrostatica. Acest aspect va fi analizat in viitor in ceramicile nanostructurate realizate din nanocuburi de BaTiO₃.

Astfel, folosind nanoparticule cubice si conditii adecvate de sinterizare, este de asteptat sa se obtina in ceramica densitati mari peste 90% si granite intergranulare perfecte. Ca un prim test in aceasta etapa, au fost efectuate teste de presare si sinterizare ale unor nanopulberi comerciale Sigma Aldrich 99.9% (simetrie pseudocubica, $d \sim 60$ nm). Prin toate metodele s-au obtinut densitati acceptabile, de peste 92%, s-a mentinut puritatea fazei de perovskit, care a fost confirmata prin difractometrie de radiatii X (Fig. 6) si toate esantioanele se preteaza pentru determinarea proprietatilor dielectrice.

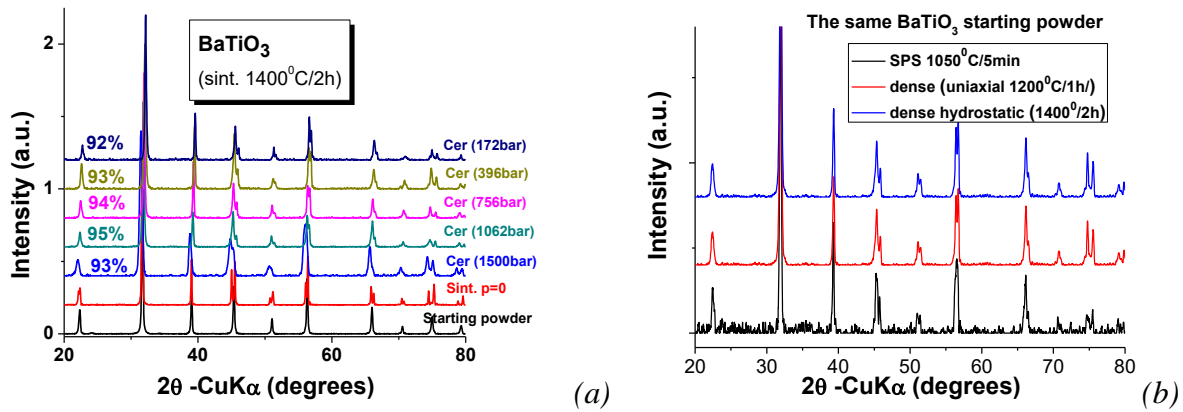


Figura 6. Difractogramme ale ceramicelor de BaTiO₃: (a) presate la diferite presiuni si sinterizate traditional la 1400°C/2h; (b) presate uniaxial, hidrostatic si sinterizate prin SPS sau traditional.

Proprietatile dielectrice au fost determinate in geometrie plan-paralela folosind atat analizorul de impedanta Solatron 1260A cat si puntea Hameg. A fost realizat un protocol de masurari pentru esantioanele ceramice. Efectul modificarii densitatii de la 92% la 95% asupra proprietatilor dielectrice a doua ceramici sinterizate normal din aceiasi pulbere se observa in Fig. 7.

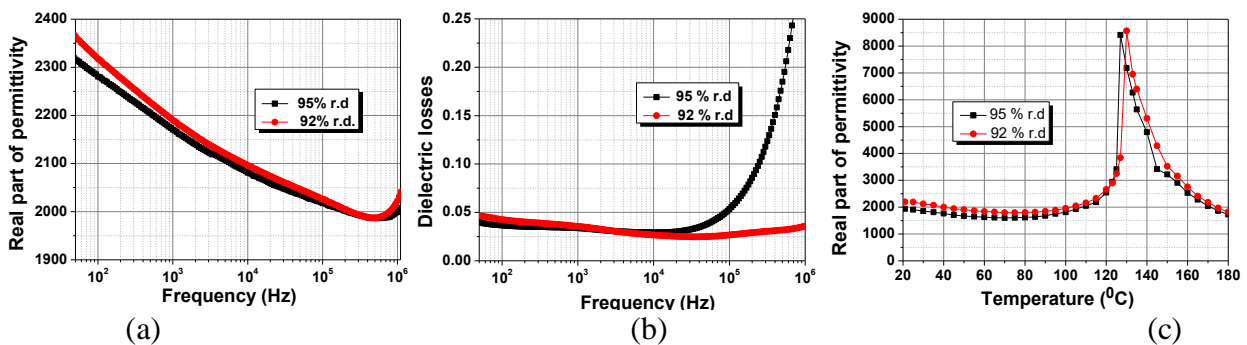


Fig. 7 Proprietati dielectrice a doua ceramici cu densitati de 92% si respectiv 95%: (a) permitivitatea vs. frecventa la temperatura camerei; (b) pierderi dielectrice vs. frecventa la temperatura camerei; (c) permitivitatea vs. temperatura la frecventa de 1kHz.

Valorile permitivitatiei si pierderilor la temperatura camerei sunt similare, cu exceptia frecventelor joase si inalte. Ceramicile au pierderi mici sub 5% pentru $f < 10^5$ Hz (Fig. 7b), iar peste aceasta frecventa ceramica densa are pierderi mai mari. Permitivitatea scade monoton cu cresterea frecventei pana la 5×10^5 Hz, dupa care urmeaza o crestere legata de cresterea si a pierderilor (Fig. 7a). Se observa o mica diferenta in valorile permitivitatiei si a maximului acestuia intre cele doua esantioane (Fig. 7c).

Este cunoscut faptul ca polarizarea in cazul feroelectricilor, fata de dielectrice obisnuite, este o functie nonliniara a campului electric si a celui termic. Cele mai numeroase studii asupra modificarilor dielectrice ale filmelor subtiri sunt realizate cu camp electric si termic extern. [29-31]. Siyan Zhou et al. prezinta un studiu asupra proprietatilor unui film subtire din titanatul de bariu utilizand spectroscopia THz. Filmul subtire este realizat cu ajutorul unui gaz mix de Ar si O₂, S-a utilizat un aparat de pulverizare cu magnetron de frecventa radio (100 mW) iar substratul a fost reprezentat de un cristal de siliciu. Recoacerea termica s-a realizat conventional la 6500C. Spectrul de transmisie in domeniul THz a fost realizat cu un spectrometru in domeniul timp (THz-TDS), iar gama de frecvente detectabile a fost de la 0.1THz la 3 THz cu o rezolutie in frecventa de 4.5GHz. In urma experimentelor, s-a realizat ca partea reala a constantei dielectrice, a filmului subtire, a fost ajustata pana la 74% atunci cand puterea optica pompata a ajuns la 450mW, realizand o adancime modulara ridicata [32].

In cadrul acestei etape de proiect am demarat dezvoltarea unui protocol de analiza in vederea *analizei tranzitiile de faza in pulberi de nanoparticule de BaTiO3 cu diferite dimensiuni prin spectroscopie de THz in vederea identificarii marimii critice a nanoparticulelor corespunzatoare unei valori maximele*. Motivul pentru care a fost aleasa tehnica de spectroscopie THz consta in faptul ca conductivitatile complexe ale materialelor pot fi obtinute direct in functie de frecventa in zona 0.1-3THz a spectrului electromagnetic. De asemenea, fiind o tehnica non-contact, studiul capabilitatilor dielectrice poate fi facuta fara a depind de contactul foarte bun electric cu materialul studiat, asa cum este necesar in cazul altor metode.

Pentru atingerea acestui obiectiv, a fost **dezvoltata o procedura experimentală de caracterizare a parametrilor dielectrice pentru nanoparticule (NP)** de BaTiO₃ aflate in diferite forme de testare: pudre, suspensii in lichid, ceramice.

In aceasta procedura, determinarea componentelor reala si imaginara a constantei dielectrice corespunzatoare NP de interes se face prin utilizarea unui sistem spectrometru THz -TDS, tipul TPS 3000 de la TeraView, in modul de masurare a transmisiei, pentru domeniul spectral 0.06 - 3 THz. O schita a montajul experimental este reprezentata in *figura 1*.

Principiul ce sta la baza acestei tehnici este urmatorul: pulsul de radiatie THz este generat prin excitarea unei antene fotoconductive de GaAs cu un puls ultrarapid de aproximativ 70 fs avand o rata de repetitie de 80 MHz, cu lungimea de unda de 800 nm. Acest puls este deasupra benzii interzise a GaAs si astfel genereaza perechi electron-gol. Aplicandu-i un camp electric acestui material semiconductor purtatorii de sarcina sunt accelerati pentru a genera un puls de unde coerente THz. Acest puls THz trece prin proba testata si este detectata de catre un alt semiconductor de GaAs pornit de catre acelasi puls laser. Variind intarzierea dintre pulsul THz generat si poarta optica se poate reconstitui unda THz cu o rata mai mare de 30 de unde pe secunda, detectorul recuperand intreg campul electric corespunzator pulsului THz in domeniul timp. Astfel, sunt obtinute informatii atat despre amplitudinea cat si despre faza radiatiei THz incidente. Parametrii caracteristici probei sunt obtinuti din raportul dintre campului electric al radiatiei THz la trecerea prin proba, E_s, si campul electric inainte de a trece prin proba (semnalul de referinta, de fond), E_r:

$$\frac{E_s}{E_r} = \frac{A_{s0} e^{j\varphi_{s0}}}{A_{r0} e^{j\varphi_{r0}}} = T(n) e^{-\frac{\alpha d}{2} + \frac{\ln(\omega d)}{c_0}} \quad [1]$$

unde A_{s0} si A_{r0} sunt amplitudinile corespunzatoare semnalului THz prin proba si respectiv semnalului de fond (fara proba); φ_{s0} si φ_{r0} sunt fazele pulsurilor THz prin proba si fara proba, α este coeficientul de absorbtie, d este grosimea probei, c₀ este viteza luminii prin vid si T(n) sunt pierderile de reflectanta Fresnel la suprafata probei.

Coeficientul de absorbtie este α este dat de:

$$\alpha = \frac{1}{2d}, \ln (E_s/E_r) \quad [2],$$

Indicele de refractie n este dat de:

$$n = 1 + \frac{c}{2\pi\omega} (\varphi_s - \varphi_r) \quad [3].$$

Astfel, conductivitatea dependenta de frecventa produsa din excitarea termica a electronilor din banda de conductie este data de:

$$\hat{\eta}(\omega) = \hat{\varepsilon}(\omega) + (i\hat{\sigma}(\omega)/\varepsilon_0\omega) \quad [4]$$

unde $\hat{\eta}(\omega)$ este permitivitatea generalizata, $\hat{\varepsilon}(\omega)$ este permitivitatea complexa datorita sarcinii legaturii, $\hat{\sigma}(\omega)$ este conductivitatea, ω este frecventa unchiulara si ε_0 este permitivitatea vidului. Insa, permitivitatea complexa este in legatura cu indicele de refractie complex: $\hat{\varepsilon} = n^{\wedge 2}$, unde $n^{\wedge} = n + ik$ si $k = \frac{\lambda\alpha}{4\pi} = \frac{c\alpha}{2\omega}$, c fiind viteza luminii.

Astfel componentele imaginara si reala ale perimitivitatii sunt:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad [5]$$

si

$$\varepsilon'' = 2n k \quad [6]$$

Modelul Drude este aplicat pentru simularea conductivitatii materialului considerand momentul aleatoriu urmand un eveniment de imprastiere al electronului, unde probabilitatea de coliziune ce un interval de timp dt este dt/τ unde τ este timpul de imprastiere.

Conductivitatea dependenta de timp este data de:

$$\hat{\sigma} = (\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau) / (1 - i\omega\tau)$$

unde ε_0 este permitivitatea vidului si ω_p este frecventa plasmei. Densitatea electronului N_e si frecventa plasmei pot fi relationate prin:

$$N_e = (\varepsilon_0 \omega_p^2 m^*) / e^2.$$

Mobilitatea μ , pentru conductor Drude este data de: $\mu = e\tau/m^*$, unde e este magnitudinea sarcinii electronului si m^* este masa efectiva a electronului. Modelul Drude spune ca componenta reala a conductivitatii are valoare maxima la dc si componenta imaginara este pozitiva cu maxim la frecventa ratei de imprastiere a purtatorilor de sarcina.

In concluzie, caracteristicile dielectrice ale materialelor de interes vor fi obtinute din indicele de refractie si din coeficientul de absorbanta din masurarea directa a semnalului electric in modul de transmisie al sistemului TDS3000.

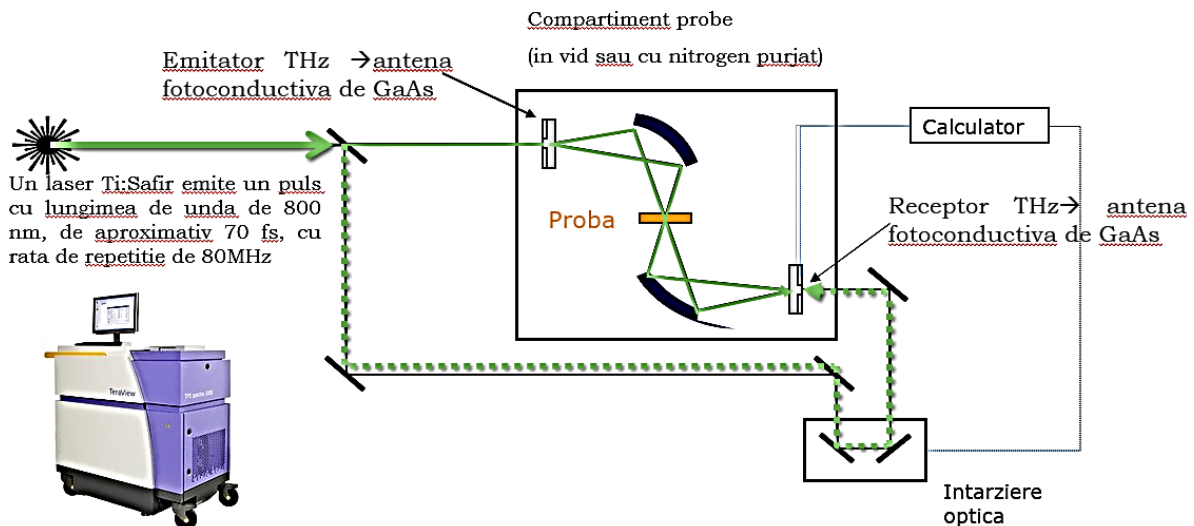


Figura 8. Reprezentarea schematica a montajului experimental utilizat pentru masurarea radiatiei THz transmise prin probele de BaTiO₃.

Pentru a identifica cu precizie marimile critice corespunzatoare proprietatilor dielectrice maxime, in aceasta procedura se recomanda investigarea NP atat sub forma de pulberi, cat si sub forma de suspensii in lichid.

Pentru caracterizarea probelor de BaTiO₃ in forma de suspensii in lichid, se vor utiliza doua ferestre de cuarț (taiate pe directia Z) sau teflon cu grosimi de 1- 1.5mm, cu spatieri variabile intre 50 si 500 micrometri. Astfel, va fi necesara achizitionarea unei celule pentru lichide cu posibilitatea de a modifica spatiul dintre ferestrele utilizate pentru masurarea de transmisie. Aceasta celula va fi pozitionata in camera de testare astfel incat pulsul THz sa fie perpendicular pe suprafata celulei. Pentru analiza, vor fi pregatite si masurate solutii de BaTiO₃, NP avand dimensiuni cuprinse intre 20-100 nm. Achizitia semnalelor THz va fi realizata cu aplicatia cu TPS spectra aferenta sistemului TPS3000, parametrii de masurare specifici testelor fiind urmatorii: modul de masurare va fi cel de transmisie, numarul de teste inregistrate ce vor fi mediate va fi de 1800 (pentru a creste precizia rezultatelor), intarzierea pulsului THz va fi de 30s, cu o frecventa de masurare de 30 s, la o rezolutie spectrala de 0.5 cm⁻¹. Inainte de a incepe achizitia semnalelor de camp electric trebuie asigurat ca suportul de probe sa fie pus intotdeauna in aceeasi pozitie. Pentru aceasta, pe langa utilizarea unui suport de probe cu dimensiuni exacte, care sa nu aiba grade de libertate spatiale, este recomandata insemnarea fetei suportului inspre fascicolul THz de emisie. Odata reduse aceste incertitudini datorate

geometriei montajului, se pot achizitiona parametri corespunzatori probelor de interes, masurand prima data semnalul prin celula de lichid doar cu solventul utilizat in solutii, acesta reprezentand semnalul de referinta E_r , apoi semnalul THz prin celula cu solutia compusa din solvent si NP. Pentru a realiza curba de calibrare corespunzatoare unor NP de o anumita dimensiune (ex. 50 nm), sunt realizate solutii din solvent si NP de 50 nm in rapoarte de 1:1, 1:5, 1:10, 1:20, 1:40. Acesta curba poate fi obtinuta prin masurarea absorbantei in aceste solutii. Un exemplu de curbe de absorbanta corespunzatoare unor dilutii diferite si a unei astfel de curbe de calibrare pentru frecventa de 0.6THz poate fi vizualizat in figura 9. Aceste rezultate au fost obtinute in urma testarii fiabilitatii acestui montaj pentru indeplinirea obiectivului acestei faze de proiect.

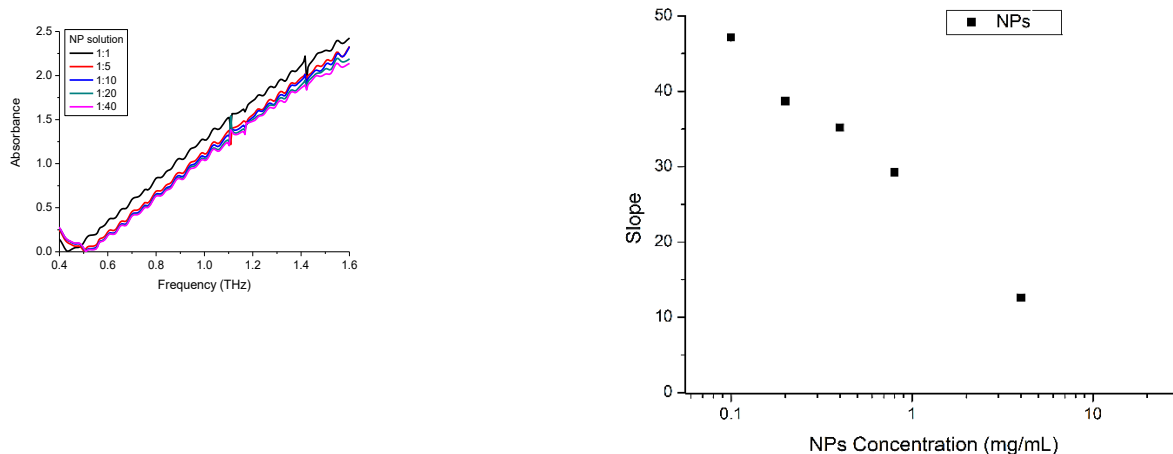


Figura 9. Exemplu de a) spectru de absorbtie si b) curba de calibrare corespunzatoare unor suspensii de nanoparticule.

Pentru caracterizarea probelor sub forma de pulbere, vor fi pastilate 5 tablete de mixtura de pulbere de NP BaTiO₃ cu un solvent solid (ex. Pudra de PTFE). Nanoparticulele de BaTiO₃ vor avea dimensiuni cuprinse intre 20-100 nm, iar tabletele vor avea 13 mm diametru si 4 mm grosime, pentru a reduce absorbtia in proba si in consecinta a domeniului spectral de masurare. Dimensiunea particulelor trebuie sa fie mai mica de 80 microni. Greutatea nominala a tabletelor trebuie sa fie de aproximativ 400mg, comprimat in general cu 2 tone. Tabletele trebuie realizate in asa fel incat radiatia sa nu iasa pe langa aceasta, si intregul puls THz sa treaca doar prin proba. Semnalul de referinta va fi achizitionat o data fara nici o proba in drumul optic, si o data cu o tableta realizata din solventul solid fara NP adaugate.

Valorile nominale recomandate pentru realizarea unei pastile de referinta si a trei pastile in diferite rate de mixare sunt prezentate in Tabelul 1.

Greutate nominala proba wt%	Greutate proba wt/mg	Greutate solvent solid PE /mg	Greutate tableta wt/mg
0 referinta	0	360	360
5	76	1440	379
10	160	1440	400
20	360	1440	450

Tabel 1. Cantitatile de material necesare la realizarea unor tablete de referinta si mixturi de NP.

Un exemplu de rezultate reprezentand parametrii dielectrici corespunzatori unor probe solide cu NP este reprezentat in figura 10.

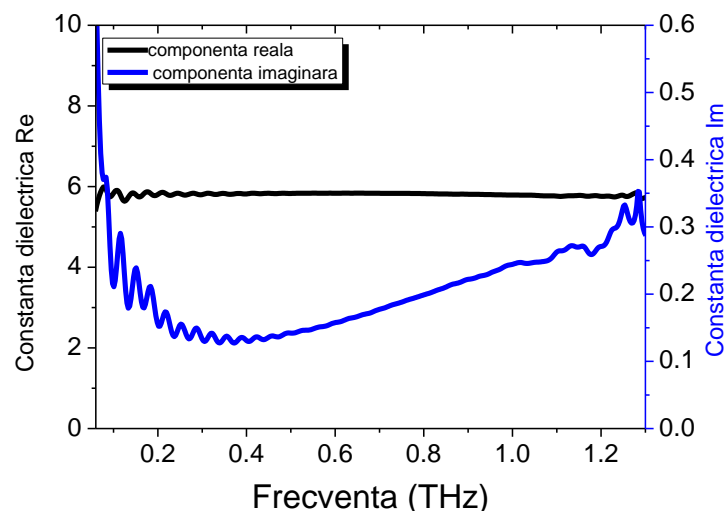


Figura 10. Variatia componentelor reala si imaginara ale constantei dielectrice pentru o proba de ceramica cu nanoparticule.

Deoarece simetria cristalului BaTiO_3 depinde de variatia de temperatura, asa cum este mentionat in literatură, in urmatoarele etape de proiect vor fi dezvoltate suporturi de probe cu control termic, care sa faca posibila analiza semnalelor campului electric prin proba in functie de temperatura.

Toate testele au fost realizate cu purjare de azot cu puritate peste 99,99%, iar parametrii de temperatura si umiditate vor fi monitorizati constant in timpul testelor in zona de testare.

Procedura propusa la aceasta etapa de faza va fi optimizata pe parcursul acestui proiect in functie de tipul probelor realizate si de rezultatele obtinute.

Referinte

- [1]. (a) Ould-Ely, T.; Luger, M.; Kaplan-Reinig, L.; Niesz, K.; Doherty, M.; Morse, D. E., Large-scale engineered synthesis of BaTiO_3 nanoparticles using low-temperature bioinspired principles. *Nat. Protocols* **2011**, *6* (1), 97-104; (b) Nuraje, N.; Su, K.; Haboosheh, A.; Samson, J.; Manning, E. P.; Yang, N. I.; Matsui, H., Room Temperature Synthesis of Ferroelectric Barium Titanate Nanoparticles Using Peptide Nanorings as Templates. *Advanced Materials* **2006**, *18* (6), 807-811.
- [2] (a) Hakuta, Y.; Ura, H.; Hayashi, H.; Arai, K., Continuous Production of BaTiO_3 Nanoparticles by Hydrothermal Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (4), 840-846; (b) Rabuffetti, F. A.; Brutchey, R. L., Tailoring the Mechanism of the Amorphous-to-Crystalline Phase Transition of PbTiO_3 via Kinetically Controlled Hydrolysis. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (17), 4063-4076.
- [3]. Adireddy, S.; Lin, C.; Cao, B.; Zhou, W.; Caruntu, G., Solution-Based Growth of Monodisperse Cube-Like BaTiO_3 Colloidal Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (6), 1946-1948
- [4]. Caruntu, D.; Rostamzadeh, T.; Costanzo, T.; Parizi, S.; Caruntu G. Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals *Nanoscale* **2015**, *7*(30), 12955.
- [5]. Costanzo, T.; McCracken, J.; Rotaru, A.; Caruntu, G. Quasi-Monodisperse Transition-Metal-Doped BaTiO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co) Colloidal Nanocrystals with Multiferroic Properties *ACS Appl, Nano Materials* **2018**, *1*(9), 4863.

- [6]. Lee, S. K.; Park, T. J.; Choi, G. J.; Koo, K. K.; Kim, S. W., Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO₃ powder by coprecipitation/hydrothermal reaction. *Materials Chemistry and Physics* **2003**, 82 (3), 742-749.
- [7]. Venkateswaran, U. D.; Naik, V. M.; Naik, R., High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO₃ *Physical Review B* **1998**, 58 (21), 14256-14260.
- [8]. Wang, Z. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1153.
- [9]. Xue, X. Y.; Wang, C. L.; Zhong, W. L. *Surf. Sci.* **2004**, 550, 73.
- [10] J.H. Park *et al.*, Synthesis, Structure and Dielectric Properties of BaTiO₃ Nanoparticles, *J. Kor. Phys. Soc.* 49, S680-S683 (2006)
- [12] S. Wada *et al.*, Preparation of Barium Titanate Nanoparticle Sphere Arrays and Their Dielectric Properties, *IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroel. & Freq. Control*, 55, 1895 (2008)
- [13] B.M. Gorelov *et al.*, Structure and optical and dielectric properties of barium titanate nanoparticles obtained by the mechanochemical method, *Solid State Ionics*, 56, 83-91 (2011)
- [14] V. Petrovsky, P. Jasinski, F. Dogan, Effective dielectric constant of two phase systems: Application to mixed conducting systems, *J. Appl. Phys.* 112, 034107 (2012)
- [15] J.F. Lomax *et al.*, Electrical properties of BaTiO₃ nanoparticles in poly(ether imide), *Smart Mater. & Struct.* 21, 085017(2012)
- [16] T. Zhou *et al.*, Improving Dielectric Properties of BaTiO₃/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO₃ Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (7), 2184 (2011)
- [17] H. Wang *et al.*, Study on the dielectric properties of BaTiO₃/PVDF composite modified by coupling agent, *J. Funct. Mater.* 37, 1091 (2006)
- [18] W. Xia *et al.*, Poly (Vinylidene Fluoride-Chlorotrifluoroethylene)/BaTiO₃ Composites with High Electrical Energy Density, *Ferroelectrics*, 407, 125–133 (2010)
- [19] C.E. Ciomaga *et al.*, Low field permittivity of ferroelectric-ferrite ceramic composites: Experiment and modeling, *J. Appl. Phys.* 112, 094103 (2012)
- [20] L. Padurariu *et al.*, Nonlinear dielectric properties of paraelectric-dielectric composites described by a 3D Finite Element Method based on Landau-Devonshire theory, *Acta Mater.* 103, 724-734 (2016)
- [21] L. Curecheriu *et al.*, Grain Size-Dependent Properties of Dense Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [12] 3912–3921 (2012)
- [22] L. Padurariu *et al.*, Field-dependent permittivity in nanostructured BaTiO₃ ceramics: Modeling and experimental verification, *Phys. Rev. B* 85, 224111 (2012)
- [23] M.T. Buscaglia *et al.*, High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Phys. Rev. B* 73, 064114 (2006)
- [24] L. Curecheriu *et al.*, Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 97, 242909 (2010)
- [25] J. Petzelt, Dielectric Grain-Size Effect in High-Permittivity Ceramics, *Ferroelectrics* 400, 117–134 (2010)
- [26] N.J. Kidner *et al.*, The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [6], 1733–1746 (2008)
- [27] J.F. Ihlefeld *et al.*, Scaling Effects in Perovskite Ferroelectrics: Fundamental Limits and Process-Structure-Property Relations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1–21 (2016)
- [28] L. Mitoseriu, L. Curecheriu, Nanostructured Barium Titanate Ceramics: Intrinsic versus Extrinsic Size Effects, Ch. 15, *Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects*, Wiley 2016 (Eds. M. Alguero, J. Marty Gregg, L. Mitoseriu)
- [29] V.O. Sherman, A.K. Tagantsev, N. Setter, Tunability and loss of the ferroelectric-dielectric composites, *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* (2004), pp. 33-38
- [30] C. Kadlec, V. Skoromets, F. Kadlec, H. Němec, J. Hlinka, J. Schubert, G. Panaitov, P. Kužel, *Phys. Rev. B*, 80 (2009)
- [31] P. Kužel, C. Kadlec, F. Kadlec, J. Schubert, G. Panaitov, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008), p. 052910

[32] S. Zhou et al. "Optically tuned dielectric property of barium titanate thin film by THz spectroscopy"
Optical Materials, Vol 73, pp 623-627, 2017

Director Proiect
Conf. univ. dr. Aurelian ROTARU