

Universitatea “Ștefan cel Mare” din Suceava

Raport științific

2019

**Titlul proiectului:**

*„Nanostructuri particulare de tip multistrat cu constanta dielectrica ridicata cu aplicatii pentru stocarea energiei si dispozitive nanoelectronice - HIGHkDEVICE”*

**Perioada de raportare: 1 Ianuarie 2019 – 31 Decembrie 2019**

*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 2019 -

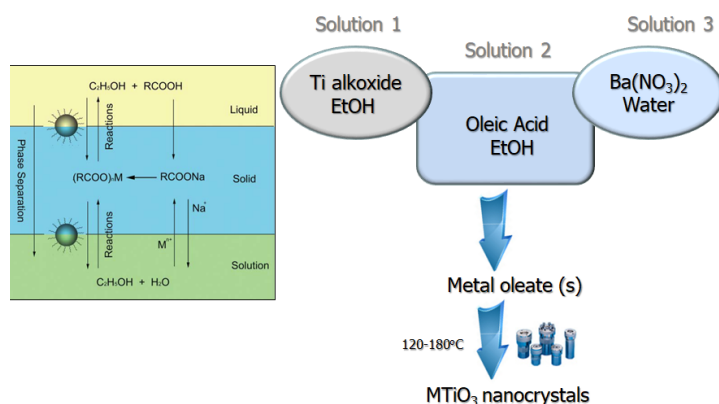
## Introducere:

În cadrul acestei etape au fost efectuate activități legate de *Sinteza, testarea și optimizarea proprietăților straturilor dielectrice subțiri ce conțin nanoparticule coloidale de BaTiO<sub>3</sub>*, constând în *Elaborarea unor strategii pentru functionalizarea nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub> și asamblarea lor pe suprafețe plane în structuri de tip strat subțire dense și ordonate* și *Realizarea infiltrării straturilor de nanoparticule cu un monomer cu masă moleculară joasă și inițierea procesului de polimerizare in-situ și caracterizarea straturilor dielectrice rezultate.*

### 1 Optimizarea condițiilor de sinteză a nanoparticulelor feroelectrice în scopul controlului morfologiei acestora (mărime, formă și compoziție a suprafeței acestora)

#### 1.1 Optimizarea condițiilor de sinteză a nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub> cu formă cubică.

În acest scop s-a efectuat un studiu sistematic al rolului jucat de diferiți factori (polaritatea solventului, timpul de reacție, temperatura de reacție, raportul molar între precursori, solvent și agentul de pasivare, etc.) asupra morfologiei nanoparticulelor. Rezultatele preliminare indică faptul că un control riguros al polarității solventului permite stabilizarea de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu o formă sferică și cubică. Temperatura optimă de reacție a fost identificată ca fiind 180

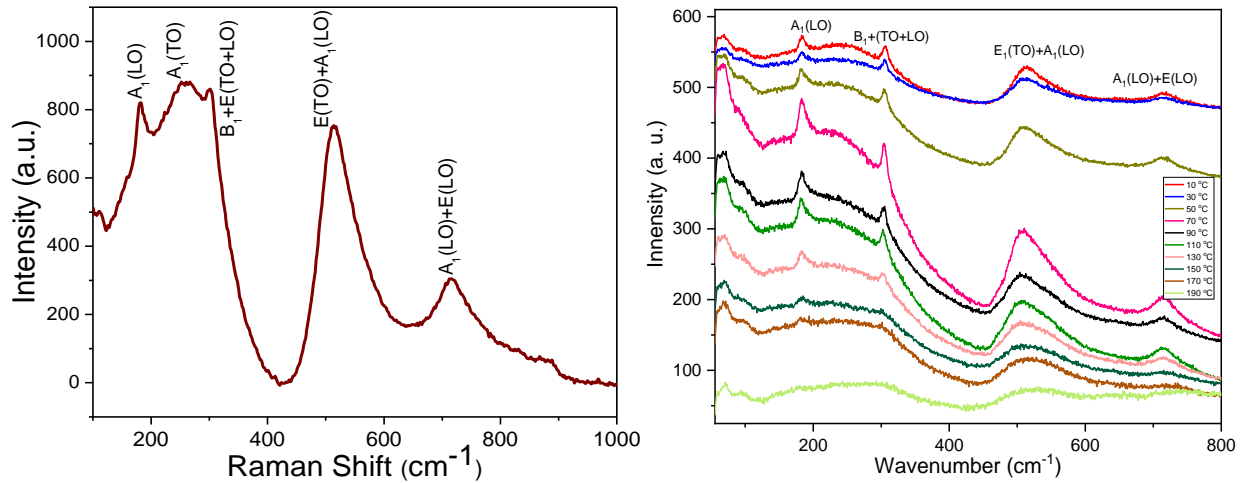


**Figura 1.** Reprezentare schematică a procedurii de sinteză a nanocristalelor de tip perovskita folosind o metodă solvotermală

°C pentru obținerea nanocuburilor de BaTiO<sub>3</sub> în timp ce variația timpului de reacție de la 24 la 96 de ore a permis controlul mărimii acestor nanocuburi, care poate fi astfel variată între 5 nm și 160 nm. O schemă a principalelor etape în procesul de sinteză a nanoparticulelor prin metoda solvotermală este prezentată în Figura 1. Datele obținute prin difracție de raze X în pudră arată că nanopulberile de BaTiO<sub>3</sub> prezintă o cristalinitate ridicată, în ciuda temperaturii de sinteză relativ scăzute și nu prezintă impurități

(uneori o cantitate mică de BaCO<sub>3</sub> a fost detectată, dar aceasta poate fi eliminată prin spălarea pudrelor cu acid acetic diluat). Structura cristalină a pudrelor nu poate fi identificată cu acuratețe prin interpretarea difractogramelor de raze X, chiar și folosind modelarea structurală prin metoda Rietveld din cauza faptului că picul de la  $2\theta=45^\circ$ , care, în cazul unei structuri tetragonale ar trebui să fie despicat în două picuri, nu prezintă această despicătură. Totuși, este posibil ca această despicătură să existe, dar să nu fie observabilă din cauza faptului că picurile de difracție de raze X sunt în general largite în cazul nanopulberilor datorită mărimii mici a graunților cristalini care difractează razele X. Pentru a investiga structura cristalină a nanopulberilor de BaTiO<sub>3</sub> s-a folosit spectroscopia Raman la diferite temperaturi. BaTiO<sub>3</sub> prezintă o structură de tip perovskita care poate fi descrisă ca o structură tridimensională compusă din octaedre TiO<sub>6</sub> unite prin colțuri între care se găsesc cationii mai voluminoși de Ba<sup>2+</sup>. Ca și alți oxizi de tip perovskita, BaTiO<sub>3</sub> suferă o serie de tranziții de fază atunci când este răcit, cea mai importantă din punct de vedere tehnologic

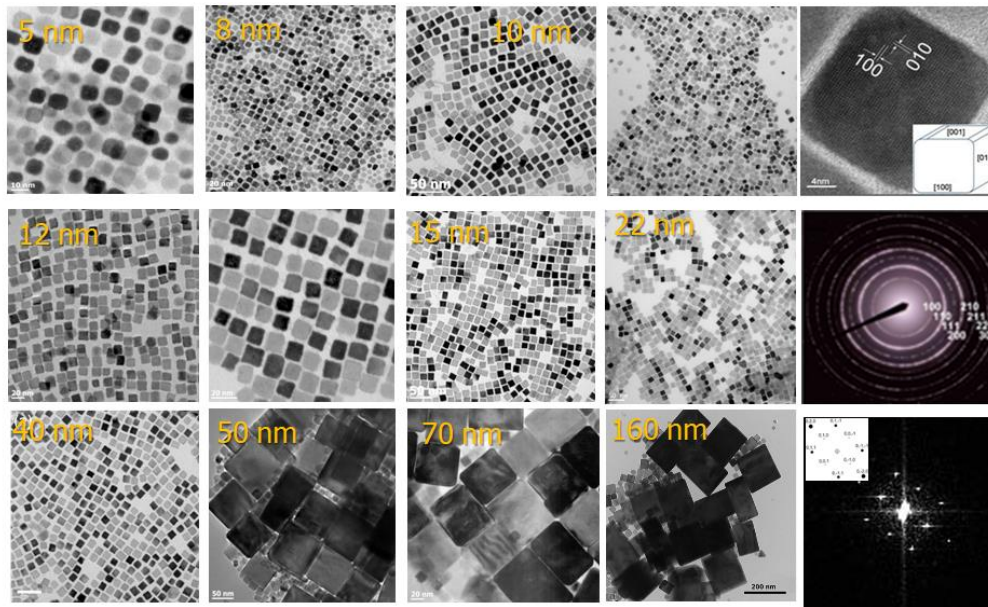
fiind cea de la 120 °C (temperatura cunoscuta drept temperatura Curie;  $T_c$ ) in care structura cristalina se schimba de la o simetrie tetragonală (asociată cu existența proprietăților ferroelectrice) la o simetrie cubică (asociată cu existența proprietăților paraelectrice, neimportante din punct de vedere tehnologic). În timp ce structura cubică este inactivă în spectroscopia Raman, datorită simetriei liganzilor dispusi într-o coordonată octaedrică în jurul ionilor de  $Ti^{4+}$ , structura tetragonală a  $BaTiO_3$  prezintă activitate în Raman manifestată sub formă de picuri bine definite. În Figura 2 sunt reprezentate spectrele Raman la diferite temperaturi a unor nanocuburi de  $BaTiO_3$  cu mărimea de 15 nm, indicând faptul că, cel puțin la nivel local, prezintă o structură acentrică, corespunzătoare simetriei tetragonale asociată cu existența proprietăților ferroelectrice.



**Figura 2.** Spectrul Raman la temperatura camerei (stanga) și la diferite temperaturi a unor pulveri conținând nanocuburi de  $BaTiO_3$  cu mărimea de 15 nm

Este interesant de remarcat că spectrul Raman la temperatura camerei indică existența unor picuri foarte bine definite situate la 182, 258, 299, 519 și 717  $cm^{-1}$ , corespunzând modurilor optice longitudinale și transversale asociate vibrațiilor legăturilor Ti-O, indicând faptul că ionii de  $Ti^{4+}$  sunt deplasați din centrul fiecărui octaedru  $TiO_6$ , dând naștere la dipoli electrici și a unui comportament ferroelectric. Figura din dreapta indică faptul că odată cu creșterea temperaturii peste temperatura Curie a monocristalului de  $BaTiO_3$  ( $T_c=120$  °C) picurile nu dispar cu totul, așa cum ar fi de așteptat atunci când o tranziție de fază tetragonal-cubic are loc, ci ele își descreșc considerabil intensitatea și se largesc, dar nu dispar complet. Acest lucru indică faptul că, deși o posibilă tranziție de fază nu poate fi neglijată, totuși, în volumul probei ce își schimbă simetria din tetragonal în cubic, vor exista, chiar și la temperaturi deasupra temperaturii Curie, mici regiuni în care simetria tetragonală, și deci și un comportament macroscopic ferroelectric, este păstrată. *Această observație experimentală este foarte importantă deoarece validează o ipoteză de lucru fundamentală luată în considerare în acest proiect de cercetare, și anume aceea că ordonarea ferroelectrică a dipolilor are loc în nanocristalele de  $BaTiO_3$  la temperatura camerei și, mai mult, aceasta poate fi controlată (și implicit valoarea temperaturii Curie la care apare tranziția de fază) printr-un control strict al mărimei, formei și compoziției chimice a suprafeței acestor nanocristale.* În vederea investigării morfologiei nanocristalelor de  $BaTiO_3$  sintetizate în această etapă, s-a folosit microscopia electronică cu baleiaj (TEM). În Figura 3 sunt ilustrate imagini TEM cu nanocristale

de BaTiO<sub>3</sub> obtinute in diferite conditii de lucru (timp de reactie, concentratie a precursorilor si polaritatea solventului). Nanocristalele sunt uniforme din punct de vedere a marimii lor si adopta o forma cubica (verificarea acestei forme prin excluderea unei forme bi-dimensionale de discuri s-a facut prin inclinarea probelor si observarea lor experimentală cu ajutorul microscopului). Așa cum se vede din aceste imagini, marimea nanocuburilor de BaTiO<sub>3</sub> a putut fi variata in domeniul 5-80 nm pastrand, in acelasi timp, forma cubica. Interesant de remarcat este faptul ca nanocuburile sunt separate unele de altele datorita existentei moleculelor de acid oleic chemosorbite de suprafetele lor, nanocuburile avand tendinta de a se ordona pe suprafete planare iar nanocuburile prezinta o cristalinitate ridicata, in ciuda temperaturii de reactie relativ scazute.



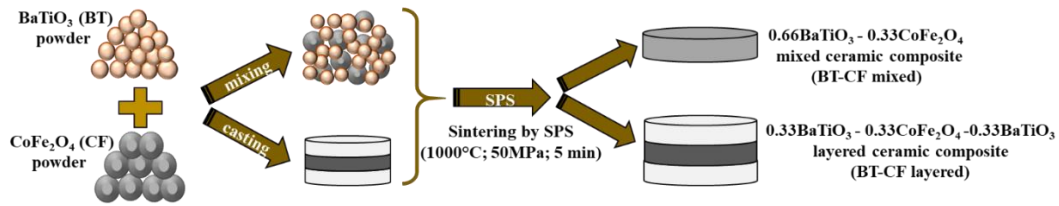
**Figura 3.** Imagini TEM a nanocuburilor de BaTiO<sub>3</sub> obtinute la 180 °C prin variatia polaritatii mediului de reactie si a timpului de reactie (de la 48 la 96 de ore).

Fiecare nanocub prezinta fete plate, fiind terminat prin planuri cristaline apartinand familie {100}. Studii de difractie de neutroni realizate in colaborare cu centrul Natioanl de Cercetare dela Oak Ridge (USA) au indicat faptul ca structura cristalina a acestor nanocuburi este, de fapt romboedrala la temeptratura camerei, in loc de teragonală, sugerand existenta unor mecanisme ai subtile prin care are loc tranzitia de faza de la o sare feroelectrică la cea paraelectrică.

### 1.2 De asemenea, s-a efectuat un studiu comparativ dintre ceramici dense de BaTiO<sub>3</sub> - CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BT-CF) cu amestec aleator de faze si multistrat.

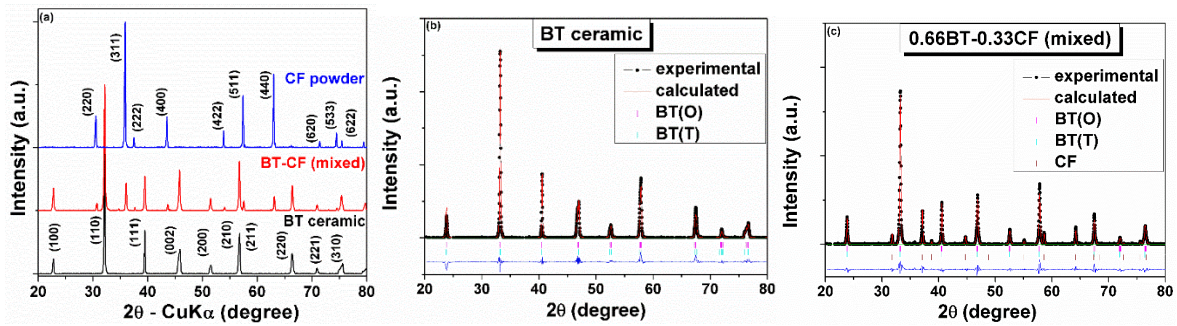
Astel, a fost analizat rolul microstructurii si aranjamentului celor doua faze: BaTiO<sub>3</sub> feroelectric si ferita de cobalt (ferimagnetic) asupra proprietatilor functionale. Au fost comparate doua tipuri de ceramici sinterizate prin SPS (Spark Plasma Sintering la 1000°C/5min sub presiunea de 50Mpa, apoi reoxidate la 800°C/72 h), avand aceeasi compozitie:

- (i) 0.66BT-0.33CF cu amestec aleator de faze;
- (ii) 0.33BT-0.33CF-0.33BT tri-strat.



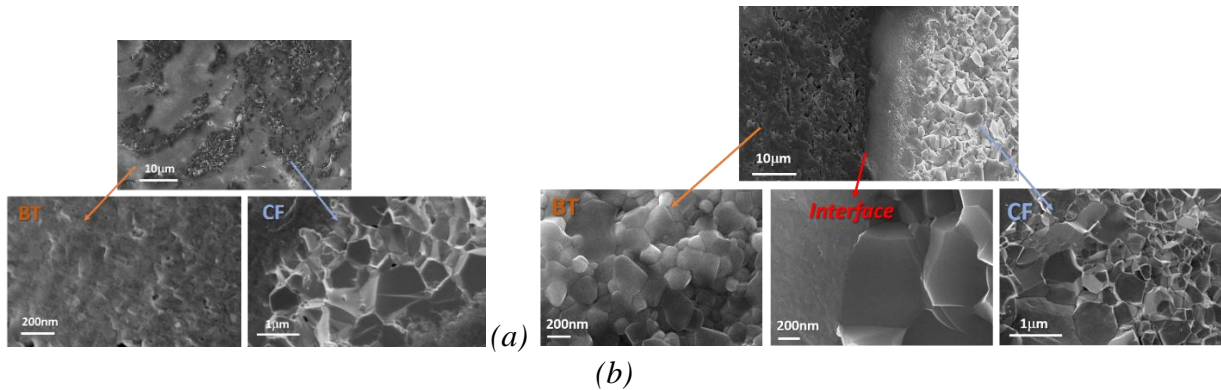
**Figura 4** Schema de preparare a celor doua tipuri de ceramici de 0.66BT-0.33CF.

Analiza structurala (XRD, Fig. 5) indica maximele caracteristice ale celor doi oxizi, perovskite BT (superpozitie de faze ortorombic  $Amm2$  - PDF no. 01-081-2196 cu tetragonal  $P4mm$  - PDF no. 00-005-0626;  $\sim 56/43$  O/T) si ferita cubica spinel (JCPDS-00-001-1121) [1].



**Figura 5.** (a) Difractogramele nanopulberii de  $CoFe_2O_4$ , stratului de  $BaTiO_3$  in ceramica tri-strat si a compozitului cu amestec de faze de 0.66BT-0.33CF, (b), (c) rafinament Rietveld refinement pentru stratul de BT in compozitul stratificat si pentru ceramica de 0.66BT-0.33CF.

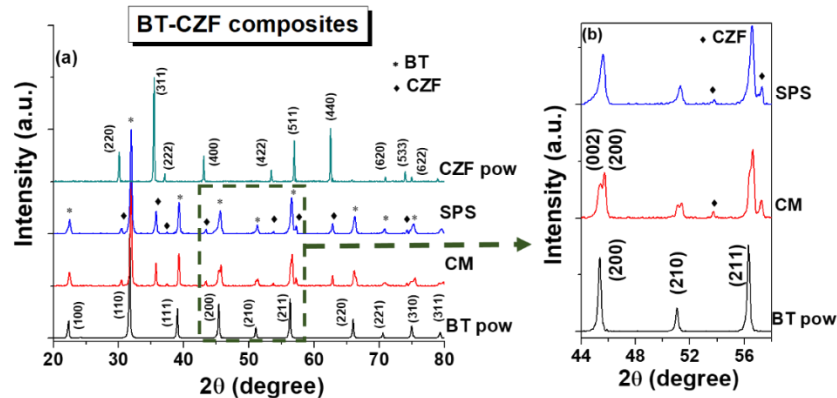
Fig. 6a-b prezinta microstructurile SEM ale compozitelor de BT. In compusul realizat prin amestec aleator (Fig. 3a), CF contine granule de mari de  $\sim 1\mu m$  distribuite neomogen intr-o matrice foarte densa de BT (avand granulatia medie de  $\sim 100-150$  nm). Structura stratificata are un contact perfect intre faze, cu interfata curata si distincta, iar zonele corespunzatoare CF au granule ceramice fatetate cu dimensiuni de 1-2  $\mu m$  si puncte triple perfecte, iar cele corespunzatoare straturilor de BT sunt perfect densificate, avand granulatie fina de  $\sim 150$ nm, cu unele granule mai mari de  $\sim 300-400$  nm (Fig. 6b).



**Figura 6.** Microstructuri SEM realizate in fractura pentru: (a) ceramica 0.66BT-0.33CF si (b) compozitia stratificata 0.33BT-0.33CF-0.33BT, in care sunt indicate zonele distincte ale BT, CF si interfetei.

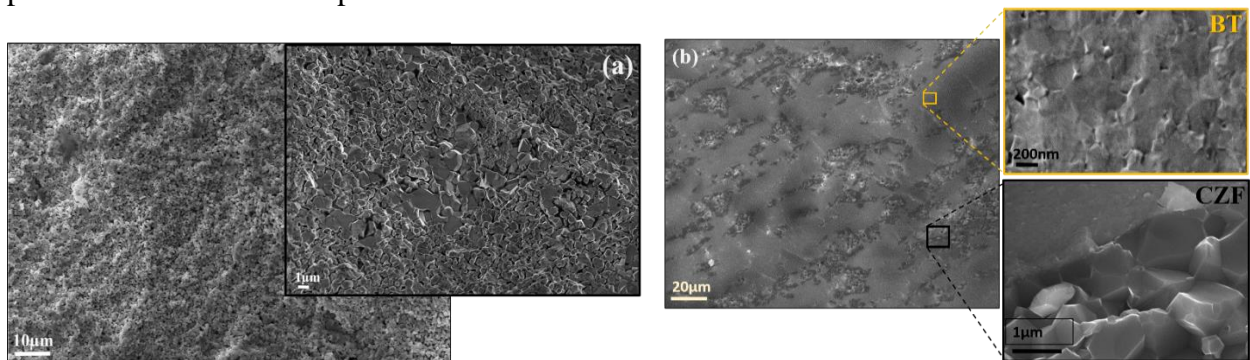
### 1.3 Ceramici dense de $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BT-CZF) cu caracter bi-tunabil

In etapa urmatoare, nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  si  $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  produse prin sol-gel autocombustie au fost amestecate si sinterizate prin doua metode diferite: (i) in arc de plasma (SPS - *Spark Plasma Sintering* la  $1000^\circ\text{C}/5$  min la  $p = 50\text{MPa}$ , apoi reoxidate la  $800^\circ\text{C}/72$  h) si (ii) prin presare la rece (CM - *classical method*)  $p = 150$  MPa urmata de sinterizare clasica la  $1200^\circ\text{C}/2$ h. Scopul a fost de a analiza rolul tipului de sinterizare asupra microstructurilor si a proprietatilor functionale ale compozitului ceramic cu formula  $0.66\text{BaTiO}_3\text{-}0.33\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .



**Figura 7.** Difractogramele pulberilor de BT si CZF si ale ceramicilor obtinute prin cele doua metode si reprezentare in detaliu in zona  $2\theta = (44\div 58)^\circ$ .

Difractogramele (Fig. 7) celor doua ceramici compozite realizate prin doua metode contin doar maximele corespunzatoare fazelor precursorare de perovskit corespunzatoare BT tetragonal (PDF no. 00-01-074-1956, in timp ce pulberea nesinterizata este cubica: PDF no. 01-074-1963) si respectiv feritei spinel cubic de CZF (PDF no. 00-001-1121), prin ambele metode de sinterizare, iar dimensiunea de cristalit determinata din semilargimea maximelor de difractie este de 24-27nm pentru BT si de 45-60nm pentru CZF.



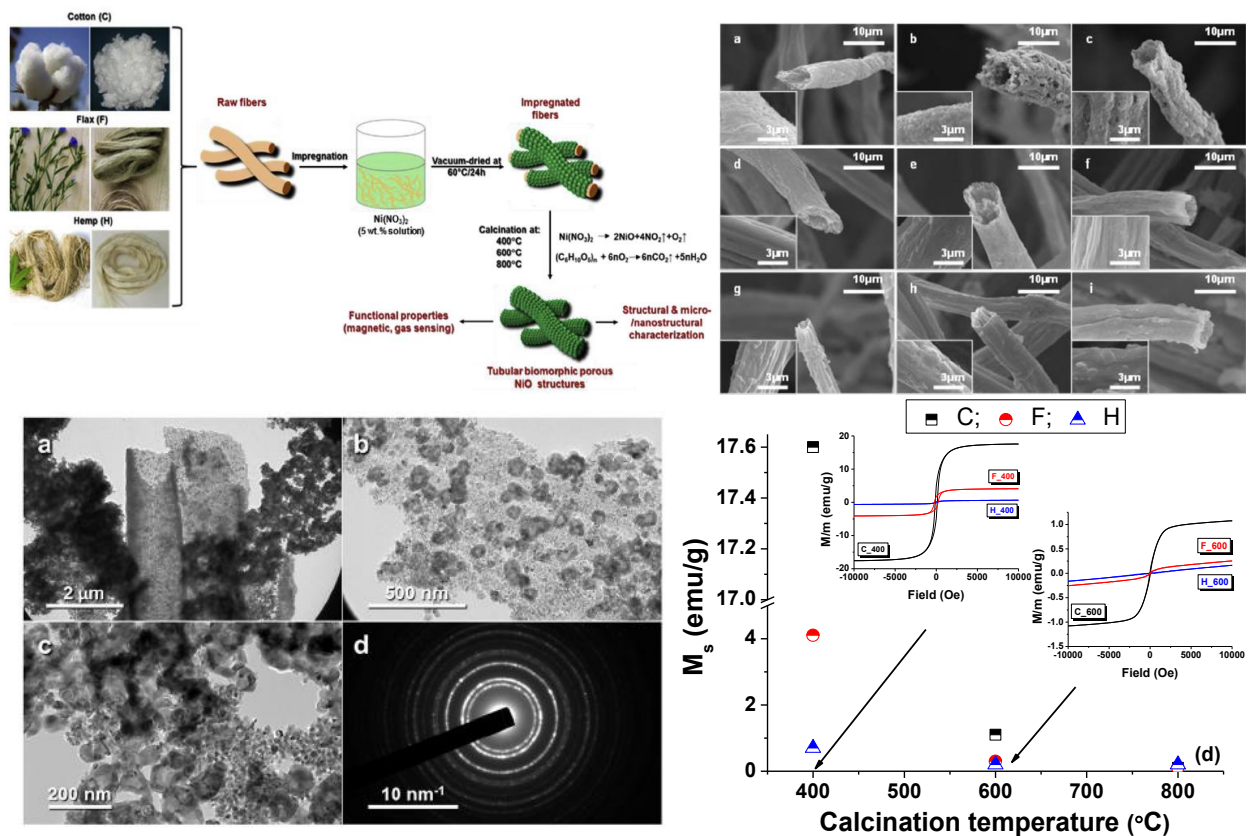
**Figura 8.** Microstructuri SEM realizate in fractura pentru cele doua tipuri de ceramici: (a) BT-CZF (CM) si respectiv (b) BT-CZF (SPS).

Figura 8 prezinta microstructurile SEM ale celor doua tipuri de ceramica cu aceeasi compozitie, realizate in fractura proaspata. Se observa cele doua faze distincte prin morfologii diferite: BT are granule fine si rotunjite, in timp ce CZF contine granule ceramice mari, fatetate. Dimensiunile medii ale acestora sunt in BT-CZF (CM) de circa ~700-800 nm pentru BT si ~1-2 μm pentru ferita, cu aspect poros, in timp ce in BT-CZF (SPS) particulele sunt mult mai fine, de ~200-300 nm pentru BT si ~1μm pentru CZF. Aceste diferente microstructurale vor avea un impact important asupra proprietatilor dielectrice.

#### 1.4 Structuri oxidice poroase semiconductoare pentru aplicatii ca senzor de gaz

A fost dezvoltata o strategie simpla si ieftina pentru a produce structuri nanoporoase biomimetice de NiO alcatuite din nanoparticule ultrafine, prin impregnarea unor fibre vegetale cu nitrat de Ni (Fig. 9), urmata de calcinare la 400°C, 600°C, 800°C/2h in aer. Fibrele (*sacrificial template*) conduc la morfologii specifice ale oxizilor (1D, nano-microporozitate, granulatia a nanoparticulelor cu populatii ultrafine: 5-10 nm, 20-50nm si respectiv de 150-320nm) si o crestere semnificativa a suprafetei specifice in raport cu cazul cand nu s-au utilizat fibre.

Au fost studiate proprietatile magnetice (Fig. 9), dielectrice si raspunsul unor senzori de gaz alcatuiti din astfel de sisteme nanoporoase de NiO (Fig. 10).



**Figura 9.** Schema de preparare, microstructuri si proprietati magnetice ale structurilor biomorfice de NiO obtinute dupa calcinare la 400 °C, 600 °C si 800 °C folosind fibre de: (a) bumbac (C), (b) in (F) si (c) canepa (H); (d) magnetizatia specifica masurata la 10 kOe.

Raspunsul rezistiv al senzorului (rezistenta ac in regim dinamic) alcatuit din oxizii de nichel preparati folosind fibre ca suport de sacrificiu la acetona indica clar superioritatea nanostructurilor

biomorifice ( $\Delta R/R_0$  in domeniul 15-20%) in raport cu particulele de NiO realizate fara a utiliza suport ( $\Delta R/R_0 \sim 5\%$ ) (Fig. 10).

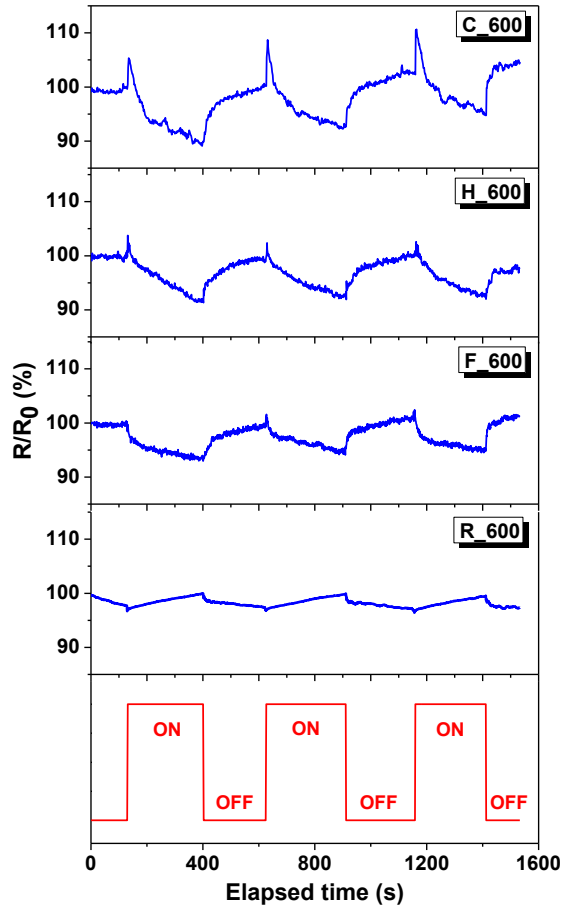
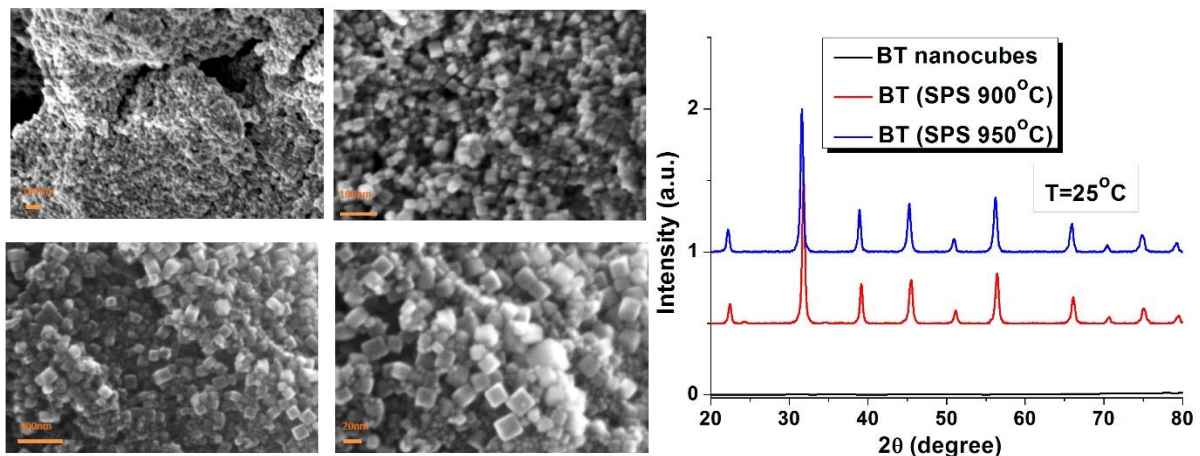


Figura 10. Raspunsul rezistiv in regim dinamic al senzorilor realizati din structuri biomorifice de NiO in raport cu cel al particulelor obtinute fara suport, obtinute dupa calcinare la 600 °C, la expunerea la vapori saturati de acetone la 23 °C ( $R_0$  este rezistenta senzorului in aer).

### 1.5 Ceramici de BaTiO<sub>3</sub> obtinute din nanoparticule cubice

Nanopulberi de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologii cubice si dimensiuni medii in domeniul (5,25) nm au fost sinterizate in arc de plasma (SPS) in vederea densificarii fara cresterea granulelor, incercand sa se evite cresterea granulelor, sa se mentina morfologia cubica a granulelor in ceramica densa, dimensiunile nanometrice ale acestora si puritatea fazei (Fig. 11).

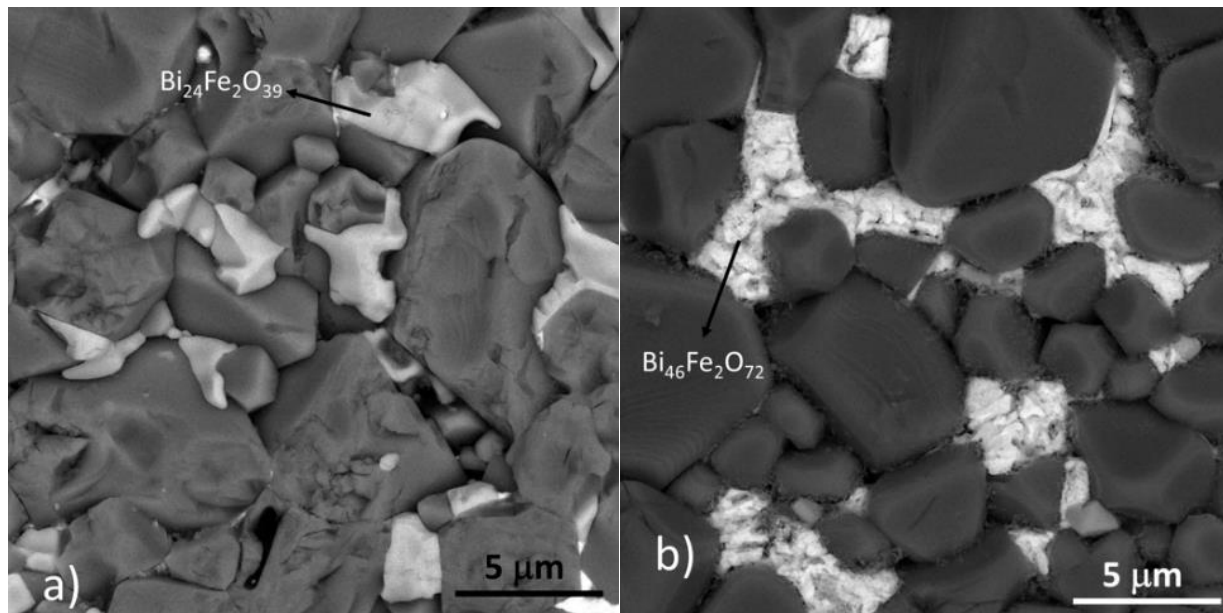




**Figura 11.** Microstructuri SEM ale nanopulberilor precursorare de  $BaTiO_3$  cu morfologie cubica si difractograme pulberii si ale ceramicelor sinterizate prin SPS.

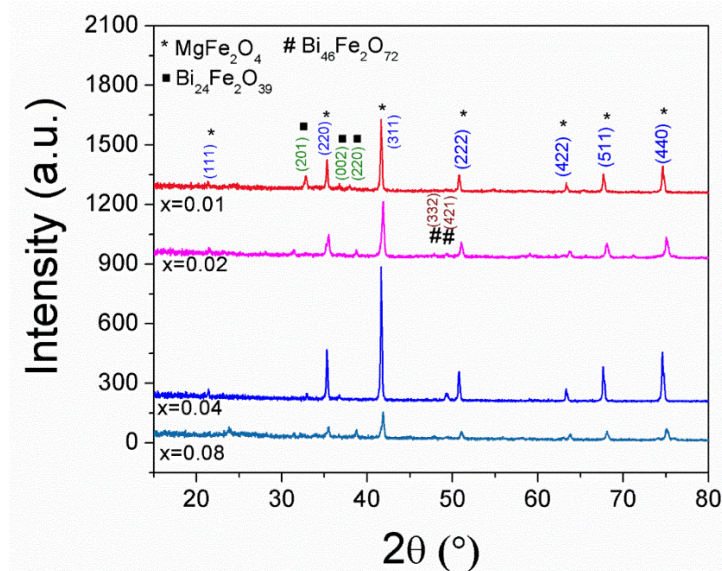
### 1.6 Ceramici dense $MgO(Fe_2O_3)_{1-x}(Bi_2O_3)_x$

O serie de probe sub forma de pulberi de  $MgO(Fe_2O_3)_{1-x}(Bi_2O_3)_x$  ( $x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ ) au fost sintetizate printr-o reacție convențională în stare solidă pornind de la cantități stoichiometrice de hematit ( $Fe_2O_3$ ), oxid de magneziu ( $MgO$ ) și respectiv oxid de bismut ( $Bi_2O_3$ ). Precursorii au fost amestecați și apoi măcinați timp de 12 ore într-o moară cu bile Fritsch. În procesul de măcinare a fost utilizat etanol. Suspensia obținută a fost uscată la  $100^\circ C$  și calcinată în aer la  $900^\circ C$  timp de șase ore. După tratamentul termic, s-au adăugat 1% (în greutate) alcool polivinilic (PVA) ca liant și 1% (în greutate)% polietilenglicol (PEG) ca plastifiant la pulberea obținută. Amestecul rezultat a fost măcinat în aceleași condiții utilizate pentru prepararea pulberii inițiale. Suspensia obținută a fost apoi transformată într-o formă granulară și presată izostatic sub formă de pastile la 300 MPa folosind o matriță din oțel cu diametrul de 10 mm. Au fost preparate cinci probe (pastile) diferite, corespunzătoare fiecărei concentrații particulare a concentrației de dopant  $Bi_2O_3$  ( $x$ ) și caracterizate proprietățile lor. Aceste probe au fost încălzite la  $1150^\circ C$  cu o rată de încălzire de  $10^\circ C/min$  și sinterizate la această temperatură timp de patru ore, urmate de o răcire naturală până la temperatura camerei sub aer urmată de răcirea naturală până la temperatura camerei din interiorul cuptorului.



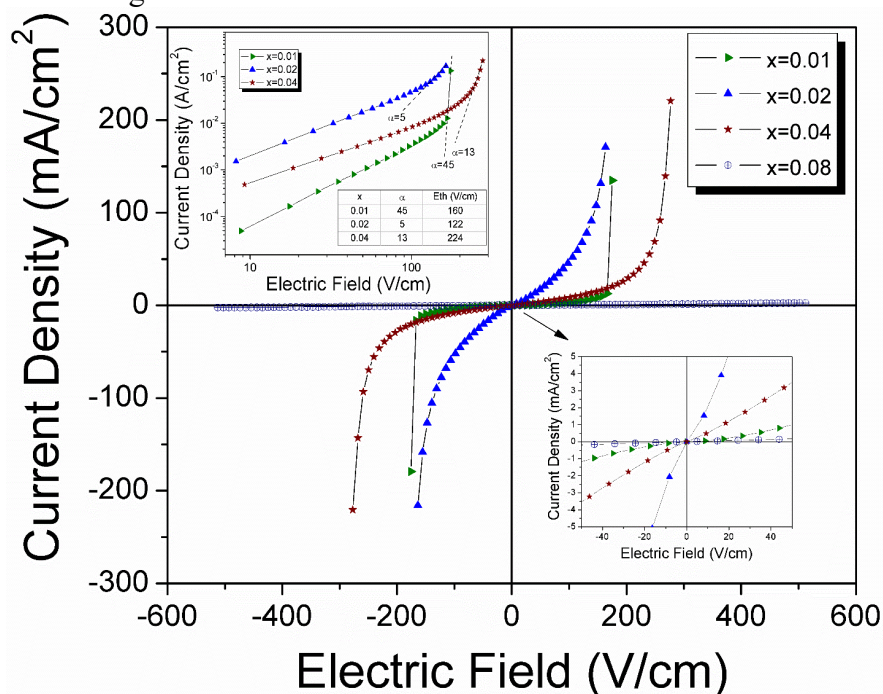
**Figure 12.** Micrografii BSE FE-SEM înregistrate pe probe de  $MgO(Fe_2O_3)_{1-x}(Bi_2O_3)_x$  cu  $x=0.01$ (a) și  $x=0.04$  (b).

Figura 13 prezintă modelele XRD ale probelor  $MgO$  sinterizate  $(Fe_2O_3)_{1-x}(Bi_2O_3)_x$  cu cantități diferite de  $Bi_2O_3$ . Fazele cristaline au fost identificate și indexate ca faze bogate în  $MgFe_2O_4$  și  $Bi_2O_3$ , respectiv  $Bi_{24}Fe_2O_{39}$  și respectiv  $Bi_{46}Fe_2O_{72}$ . Ultima fază a fost identificată în concentrații mai mari la eșantioane care prezintă un conținut mai mare de  $Bi_2O_3$ .



**Figura 13.** Spectre XRD înregistrate pe seria de probe  $\text{MgO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  cu conținut diferit de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

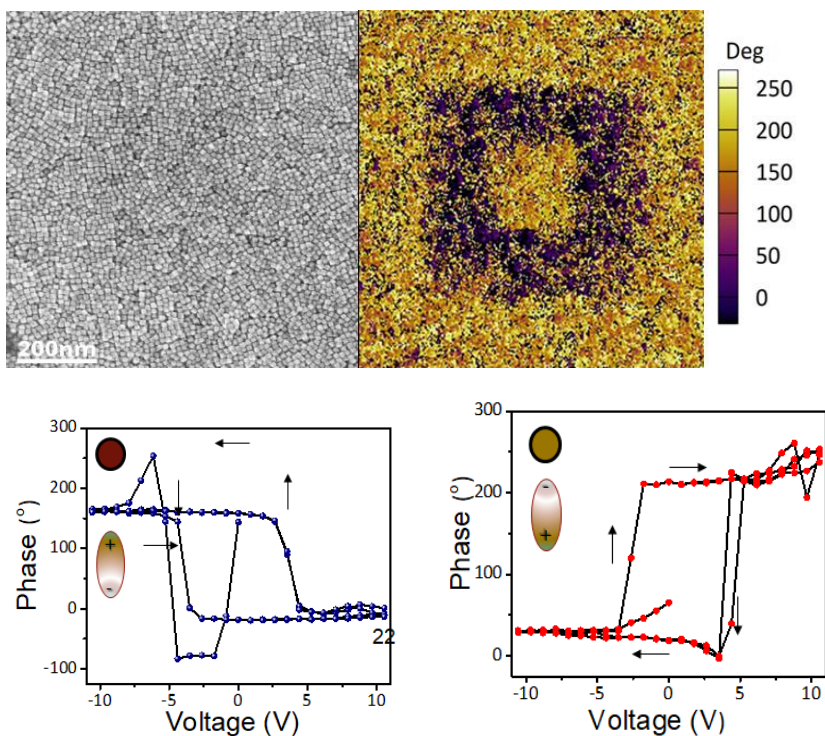
Curbele J-E ale eșantioanelor sunt prezentate în Figura 14. Eșantionul  $\text{MgO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,08$ ) prezintă un comportament liniar cu câmpul aplicat și prezintă cea mai mare rezistivitate dintre toate eșantioanele, cu o valoare apropiată de  $1,1 \text{ M}\Omega\text{cm}$ . Pentru probele cu  $x = 0,01$ ;  $0,02$  și  $0,04$ , variația lui  $J$  vs.  $E$  sugerează că aceste probe prezintă proprietăți de varistor. Rezultatele experimentale demonstrează că adăugarea de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a crescut eficient rezistivitatea electrică a probelor de ferită de magneziu.



**Figura 14.** Curbele J-E ale eșantioanelor de ferită de magneziu cu un conținut diferit de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Diagrama de jos din dreapta jos arată o vedere mai atentă a datelor aproape zero. Diagrama cu insertul din stânga sus arată o diagramă logaritmică a densității curentului față de câmpul electric pentru probele  $\text{MgO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  cu  $x = 0,01$  și  $0,02$  și, respectiv  $0,04$ ).

2) ***Fabricarea de straturi subtiri feroelectrice. Evidentierea existentei dipolilor electrici in nanocuburile de BaTiO<sub>3</sub> si demonstrarea existentei proprietatilor feroelectrice***

O serie de straturi subtiri feroelectrice au fost obtinute si analizate prin drop-casting. În ciuda simplitatii metodei am reusit sa obinem straturi subtiri continue, lipsite de defecte ce ne-au permis



**Figura 15.** Strat subtire obtinut din depunerea controlata de nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> cu marimea 15 nm (figura de sus stanga). Imagine FFM a filmului ilustrand orientarea antiparalela a dipolilor electrici in regiunile portocalie si violet (imagine sus dreapta). (jos) Curbele de histerezis feroelectric corespunzatoare celor doua regiuni.

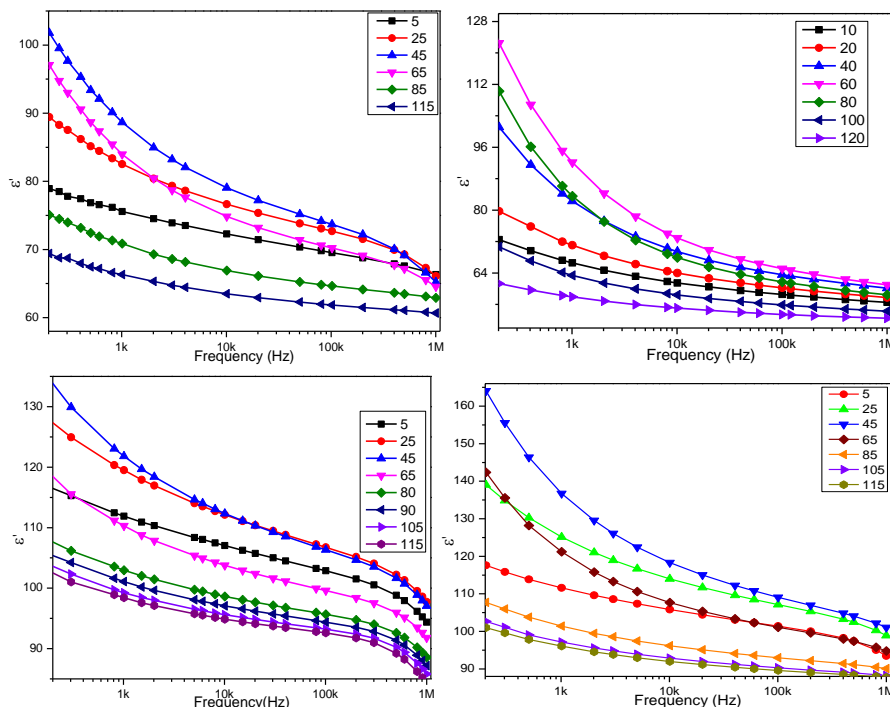
efectuarea de studii asupra proprietilor feroelectrice ale acestora. Deoarece rezultatele obtinute prin spectroscopia Raman au sugerat ca nanocristalele de BaTiO<sub>3</sub>, indiferent de marime, prezinta dipoli electrici datorati deplasarii ionilor de Ti<sup>4+</sup> din centrul fiecarui octaedru TiO<sub>6</sub>, este de asteptat ca acesti dipoli a raspunda intr-un mod reversibil atunci cand un camp electric exterior este aplicat acestor probe. In Figura 15 sunt ilustrate imagini obtinute prin microscopie de forta piezoelectrica (PFM) la temperatura camerei. Experimentele au fost realizate prin folosirea scannerului piezoelectric al unui microscop de

fora atomica (MFP3D; Oxford Instruments, UK) prin care s-a scanat un strat subtire format din nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> cu o marime de 15 nm trecand un curent electric alternativ prin varful aflat in contact cu suprafata perpendicular pe stratul subtire depus pe un substrat conductor in asa fel incat varful si substratul conductor formeaza o structura de tip condensator in care materialul dielectric este chiar stratul subtire format din nanocuburi. Asa cum se vede in Figura 4 (dreapta sus) intr-o prima etapa a procesului de scriere dipolii electrici din stratul subtire au fost orientati in sus prin aplicarea unui camp electric static mai puternic decat campul coercitiv al acestor nanocuburi. In a doua etapa a procesului de scriere, varful conductor a fost retras de pe stratul subtire iar orientarea campului electric care strabate acest varf a fost inversata, duoa care varful a fost pus in contact cu stratul subtire in anumite zone, alese in prealabil. In aceste zone dipolii electrici existenti in fiecare nanocub de BaTiO<sub>3</sub> si-a inversat directia, devenind paralel cu noua orientare a campului magnetic (“in sus”), ilustrata in figura prin zonele violet. Curbele de histerezis electric obtinute prin deconvolutia semnalului piezoelectric arata clar ca orientarea acestor curbe se inverseaza atunci cand orientarea dipolilor electrici se schimba cu 180 °, ceea ce demonstreaza:

(1) ca fiecare nanocub de BaTiO<sub>3</sub> prezinta proprietati feroelectrice si piezoelectrice la temperatura camerei (confirmand rezultatele obtinute prin spectroscopie Raman, ce indica existenta unei distorsiuni structurale de tip tetragonal); (2) dipolii electrici can be controlati intr-un mod reversibil cu ajutorul unui camp electric exterior facand posibila stocarea informatiei; (3) orientarea polarizarii electrice poate fi inversata cu ajutorul unui voltaj scazut (5 V) iar saturatia poate fi atinsa prin aplicarea tensiunii electrice de sub 10 V. Modificarea componentei fazice a semnalului piezoelectric este de 180°, ceea ce indica existenta domeniilor de 180° in aceste nanocuburi.

### 3) *Masuratori dielectrice esantioane compactate.*

Nanopulberile continand nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> cu diferite dimensiuni au fost caracterizate din punct de vedere al proprietatilor dielectrice la temperatura camerei si temperaturi ridicate.



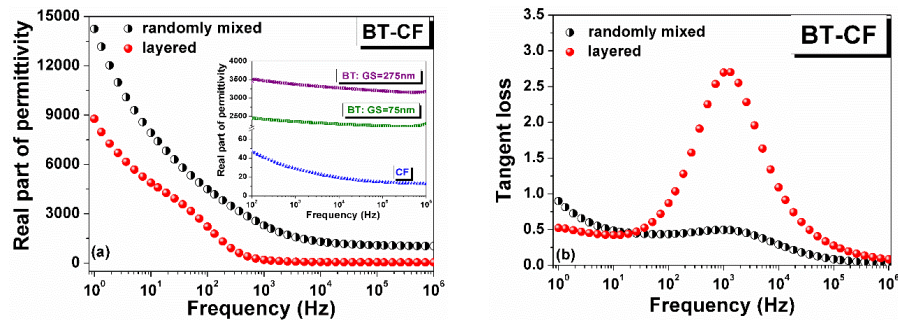
**Figura 16.** Variatia constantei dielectrice cu frecventa in cazul nanocuburilor de BaTiO<sub>3</sub> cu diferite marimi (10 nm-figura stanga sus; 15-18 nm (figura dreapta sus); 45 nm 9figura stanga jos) si 65 nm (figura dreapta jos) (figura de sus stanga).

nanocuburile de 10 nm, la  $\epsilon=124$ , pentru nanocuburile de 45 nm; si la  $\epsilon=165$ , pentru nanocuburile de 65-100 nm, valori care sunt mai mici decat constnata dielectrica a monocristalului de BaTiO<sub>3</sub>, dar considerabil mai mari decat cea a semiconductorilor si izolatorilor folositi actualmente in electronica. Variatia cu temperatura a constantei delectrice a acestor nanoparticule arata existenta unui maxim, situat intre 45 si 100 °C, un pic largit corespunzand temepraturii Curie asociate cu o tranzitie de faza. Coeficientul de dispersie dielectrica este mic si scade, de asemenea odata cu crestrea frecventei campului electric exterior aplicat probei.

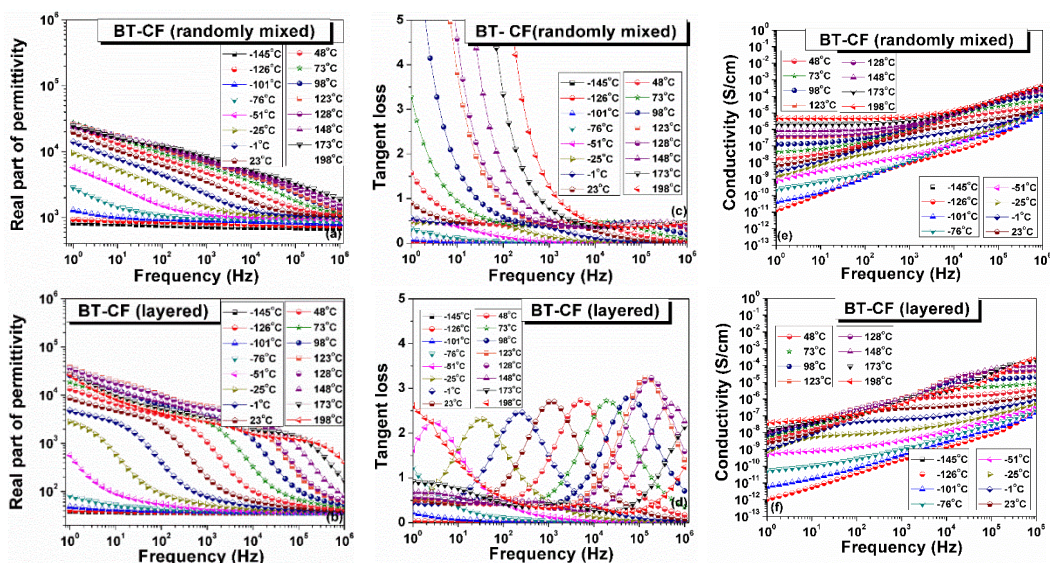
Proprietatile dielectrice de camp slab impreuna cu cele ale unor ceramici de BT cu granulatie similara (de 75 nm, respectiv 275 nm) si ale feritei sunt prezentate in Fig. 17. Ambele structuri prezinta o scadere monotona a permitivitatii in functie de frecventa, cu o tendinta de saturatie peste

Masuratorile au fost efectuate folosind pastile obtinute prin conapctarea pulberilor la o presiune de 7 tone/mm<sup>2</sup>. In Figura 16 sunt prezentate masuratorile constantei dielectrice la temperatura camerei in intervalul de frecventa 100 Hz-1 MHz pentru nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> cu diferite marimi cuprinse intre 10 nm si, respectiv 100 nm. Partea reala a constantei dieelctrice scade odata cu crestrea frecventei, datorita unui proces de relaxare a dipolilor iar valoarea constantei dielectrice creste de la  $\epsilon=102$ , pentru

10 kHz, de la valori enorme (15000 si 9000 pentru amestec aleatory si respective multistrat) la 1 Hz pana la permitivitati de  $\sim 1000$  si respectiv 40, la 1 MHz. Ambele compozite prezinta pierderi mari (mai ales cea stratificata) pana la 100kHz, avand caracter semiconductor, iar peste aceasta frecventa :  $\text{tg}\delta \sim 9\%$  pentru amestec aleator si  $\sim 28\%$  pentru multistrat si ambele sisteme prezinta caracteristici de dielectric cu pierderi.

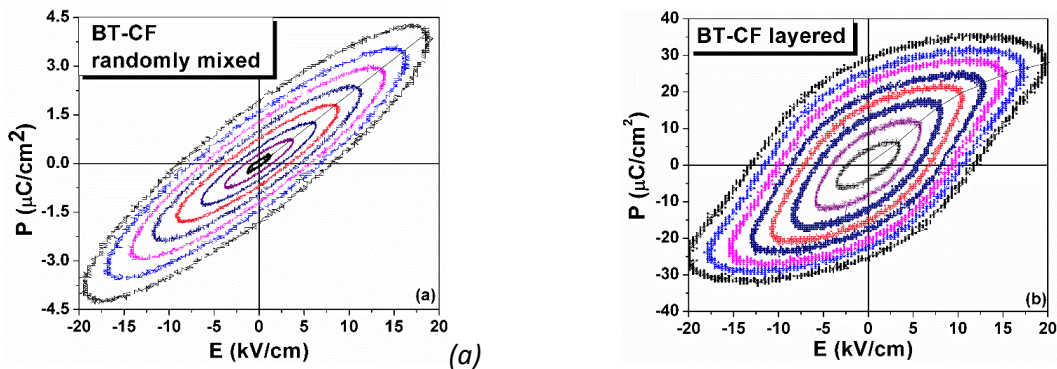


**Figura 17.** Permitivitatea si tangenta de pierderi in functie de frecventa pentru cele doua tipuri de structuri (aleatoare si multistrat). Inset: proprietati dielectrice ale fazelor componente: BT cu doua granulatii, similare ca in compozit si CF.



**Figura 18.** Dependenta comparativa in functie de frecventa a permitivitatii, pierderilor si conductiei electrice in domeniul de temperaturi (-145 °C, 198 °C) in cele doua tipuri de compozite 0.66BT-0.33CF.

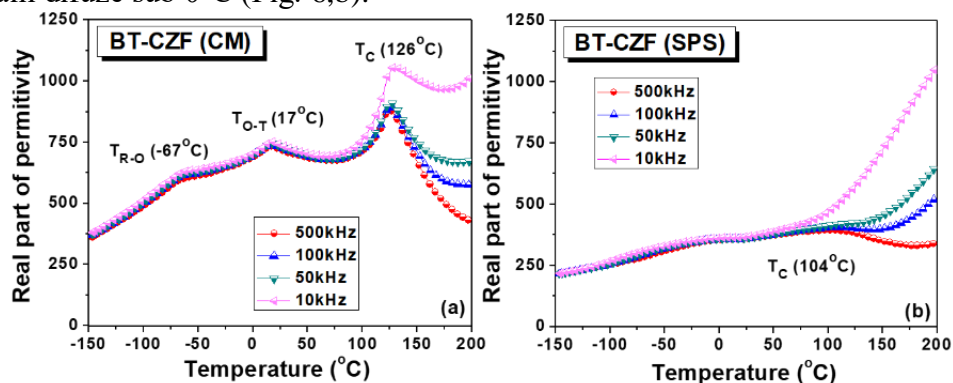
Analiza comparativa a permitivitatii, pierderilor dielectrice si a conductivitatii in cc in functie de frecvente si temperaturi indica prezenta unor mecanisme de pierderi dielectrice activate termic (Fig. 18). Aceste contributii sunt mai puternice in compozitele amestecate aleatory datorita unui numar mai mare de interfete dintre fazele constituate BT si CF si conduc la pierderi mai mari si conductivitati in cc de  $(10^{-11}, 10^{-5})$  S/cm fata de  $(10^{-13}, 10^{-8})$  S/cm observate in multistrat. Analiza Arrhenius a permis determinarea unui mecanism de pierderi caracterizat printr-o energie de activare de 0.5 eV pentru ambele tipuri de ceramici si in plus, unul cu o energie mai mica de activare, de 0.30 eV, prezent doar in ceramica cu amestec aleator.



**Figura 19.** Dependenta polarizatiei in functie de camp pentru compozitele de 0.66BT-0.33CF: (a) amestec aleator de faze, (b) structura stratificata.

Ciclurile de histerzis feroelectrice sunt afectate puternic de pierderile dielectrice: raspunsul  $P(E)$  este dominat de caracterul rezistiv in cazul ceramicii compozit cu amestec aleator de faze (Fig. 19a), care are un caracter de dielectric liniar cu pierderi rezistive, in timp ce pentru amestecul stratificat, in ciuda faptului ca prezinta de asemenea pierderi, se observa caracterul neliniar din curba de prima polarizare, adica ceramica stratificata are un caracter de dielectric neliniar cu pierderi rezistive.

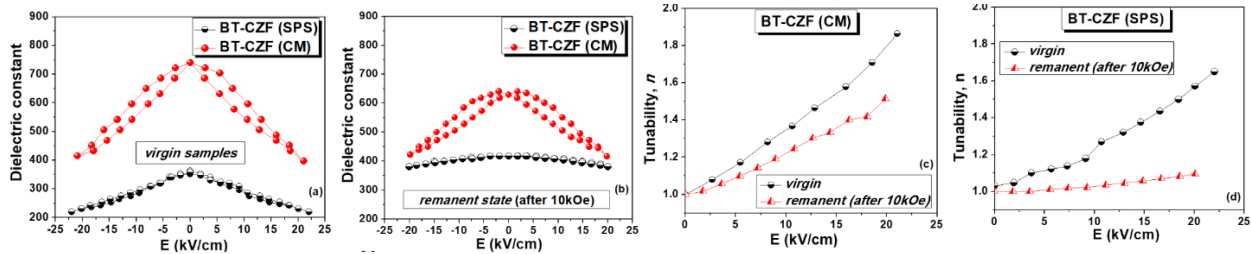
Proprietatile dielectrice ale **ceramicilor dense de  $BaTiO_3-Co_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$  (BT-CZF)** au fost analizate comparativ si sunt prezentate in Fig. 20. Ceramica sinterizata prin metoda clasica prezinta in variatia constantei dielectrice cu temperatura trei maxime corespunzatoare tranzitiilor de faza ale  $BaTiO_3$ , care in monocristal au loc la:  $\sim 120^\circ C$  (cubic-tetragonal: temperatura Curie),  $5^\circ C$  (tetragonal-ortorombic) si  $-90^\circ C$  (ortorombic-romboedral). In compozitul sinterizat prin metoda clasica, tranzitiile sunt observate la  $\sim 126^\circ C$ ,  $17^\circ C$  si respectiv la  $-67^\circ C$ , (Fig. 6a), iar in ceramica sinterizata prin SPS, numai temperatura Curie poate fi identificata printr-un maximum difuz la  $\sim 104^\circ C$ , in timp ce alte tranzitii structurale sunt greu de localizat, fiind doar observate prin existenta unor anomalii difuze sub  $0^\circ C$  (Fig. 6,b).



**Figura 20.** Dependenta de temperatura a permitivitatiei pentru cele doua tipuri de compozite.

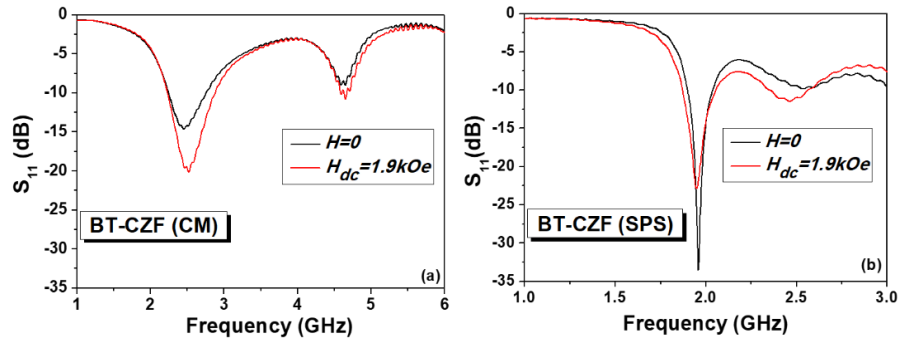
In faza feroelectrica, pierderile sunt sub 5-10% si prezinta fenomene de relaxare a caror pondere creste odata cu cresterea temperaturii (fenomene activate termic), care conduc la o crestere si a permitivitatiei in special la frecvente joase. La frecventa de 500kHz, permitivitatea este intre

(360÷900) pentru ceramica sinterizata classic si intre ~ (210÷397) pentru cea sinterizata in plasma in domeniul de temperature intre (-150, 200)°C. Diferentele observate intre cele doua tipuri de ceramici sunt explicabile prin diferentele microstructurale (densitate, granulatie) si printr-un posibil dopaj reciproc cu ioni straini la interfetele dintre BT si CZF a caror probabilitate de formare este mai mare in ceramica sinterizata clasic.



**Figura 21.** (a)-(b) Permittivitatea vs. camp electric cc la un ciclu de crestere/descrere a campului, inainte si dupa aplicarea unui camp magnetic de 10kOe; (c)-(d) Dependenta de camp electric a tunabilitatii.

In continuare a fost evaluat comparativ caracterul de dielectric nelinier si cuplajul magnetoelectric, adica variatia permitivitatiei cu campul electric si magnetic aplicat. Caracterul bi-tunabil al acestor compozite a fost testat prin masurarea permitivitatiei in functie de campul cc aplicat  $\epsilon(E)$  atat in ceramica abia preparata, cat si dupa ce aceasta a fost supusa actiunii unui camp magnetic ce asigura saturatia magnetica (10 kOe), adica in conditii de remanenta magnetica. Astfel, ambele tipuri de ceramica prezinta o variatie neliniara a permitivitatiei cu campul aplicat (Fig. 18) (pentru ceramica sinterizata clasic dependenta este si histeretica), cu o variatie a acesteia intre 750 ( $E=0$ ) la 400 ( $E=22.5$  kV/cm) pentru ceramica sinterizata clasic si de la 350 ( $E=0$ ) la circa 200 ( $E=22.5$  kV/cm) in cea sinterizata in arc de plasma. Dupa aplicarea unui camp magnetic la saturatie, tunabilitatea scade foarte mult in ambele cazuri, si in special in ceramica sinterizata prin SPS, a carei tunabilitate este aproape anulata dupa aplicarea campului magnetic. Ambele tipuri de esantioane, si in special cele sinterizate prin metoda clasica, prezinta in starea virgina proprietati de tunabilitate foarte bune ( $n \sim 1.9$  la 22 kV/cm), care pot fi interesante pentru aplicatii VariCap. Valoarea redusa a permitivitatiei si si variatia nehisteretica cu campul, impreuna cu o tunabilitate destul de mare ( $n \sim 1.6$  la  $E=22.5$  kV/cm) fac interesanta pentru aplicatii ca element tunabil si ceramica sinterizata prin SPS. Ceramicele compozite bi-tunabile pe baza de BaTiO<sub>3</sub> au fost testate intr-un rezonator de microunde in domeniul (2-6) GHz. S-au masurat coeficientii de reflexive  $S_{11}$  in doua situatii: (i) fara camp magnetic; (ii) sub un camp magnetic de 1.9 kOe (~ de 10 ori mai mare decat campul coercitiv). Primul maxim de rezonanta observat a fost identificat ca fiind modul principal  $TE_{me010}$  (folosind simulari Ansoft HFSS), care este interesant pentru aplicatii ca filtru. Aplicarea unui camp magnetic de 1.9 kOe produce o modificare a raspunsului in frecventa  $S_{11}(f)$ : adaptarea de impedanta a fost imbunatatita, iar rezonanta se modifica cu 70 MHz, de la 2.45 GHz la 2.52 GHz ca rezultat al cuplajului magnetoelectric intre fazele BT si NZF din ceramica.

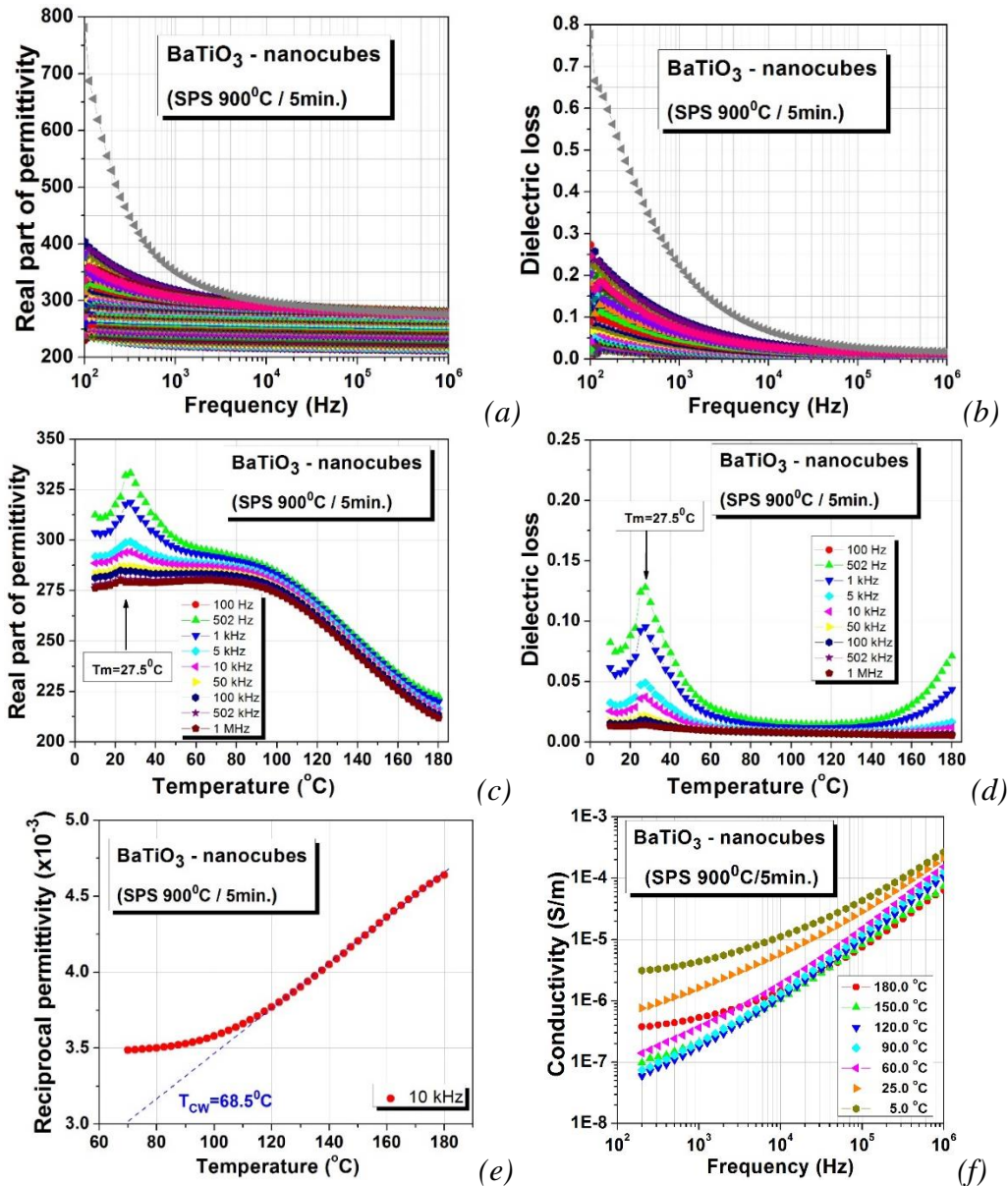


**Figura 22.** Variatia cu frecventa a coeficientului de reflexie  $S_{11}$  pentru: (a) BT-CZF (CM) si (b) BT-CZF (SPS) si efectul aplicarii unui camp magnetic  $H=1.9kOe$ .

Pentru ceramica sinterizata prin SPS, s-a obtinut rezonata foarte intensa la cca 2GHz (Fig. 22b), a carei pozitie se poate modifica prin aplicarea unui camp magnetic: pentru  $H=1.9kOe$  rezonanta se deplaseaza cu 10 MHz mai sus, de la 1.95 la 1.96 GHz. Prin aceste rezultate a fost demonstrat caracterul bi-tunabil (permitivitate variabila cu camp electric si magnetic) si existenta unui cuplaj magnetoelectric intre BT si CZF, cu caracteristici dependente de microstructura.

Au fost efectuate teste preliminare pentru a determina proprietatilor electrice ale ceramicelor nanostructurate realizate din nanoparticule cubice. De exemplu, pentru ceramica sinterizata prin SPS la  $900^{\circ}C/5min.$ , rezultatele sunt prezentate in Fig. 23. Ceramica are permitivitati relative in domeniul 200-300 si pierderi dielectrice sub 15% pentru frecvente mai mari de 1kHz (Fig. 13, a-b). Se observa in domeniul analizat un singur tip de relaxare la frecvente joase (Maxwell-Wagner) care conduce la o crestere mare a pierderilor si a permitivitatii, in special la temperaturi ridicate.





**Figura 23.** Proprietati dielectrice ale ceramicii de  $\text{BaTiO}_3$  sinterizata prin SPS din nanocuburi la  $900^\circ\text{C}/5\text{min.}$ : dependenta de frecventa a permitivitatii (a) si pierderilor dielectrice (b), dependenta de temperatura a permitivitatii (c) si pierderilor dielectrice (d), analiza Curie-Weiss (e) si conductivitatii ac in functie de frecventa la cateva temperaturi (f).

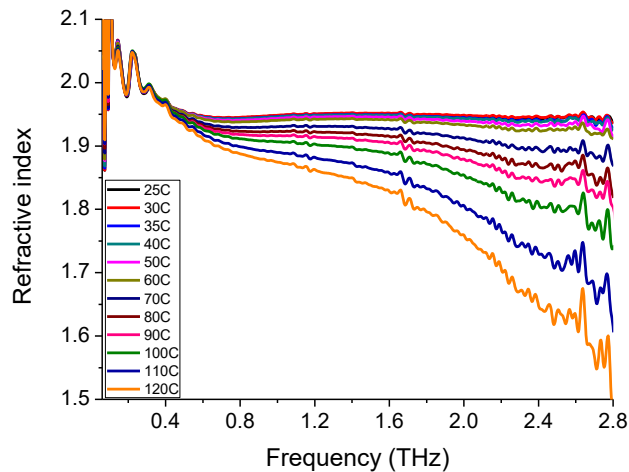
In dependenta de temperatura a permitivitatii si pierderilor exista un maximum pronuntat la  $27.5^\circ\text{C}$  corespunzator tranzitiei ortorombic-tetragonal care este puternic dependenta de frecventa (Fig. 23 c-d) si o tranzitie larga, difuza, corespunzatoare tranzitiei tetragonal-cubic (fero-para) in jur de  $100^\circ\text{C}$ . Aplatizarea tranzitiei fero-para si valoarea mica a temperaturii Curie-Weiss, de  $68.5^\circ\text{C}$  (Fig. 23 e) se datoreaza densitatii mici a acestei ceramici ( $\sim 80\%$ ), efectului dimensiunilor foarte mici ale particulelor constitutive ale ceramicii (*grain size effect*) si prezentei unui numar mare de interfete ale nanocuburilor (*dead-layer*). Conductivitatea dc la temperatura camerei este de  $\sim 3 \times 10^{-7}$

$7\text{S/m}$  și în domeniul  $(10^{-8}\text{-}10^{-6})\text{S/m}$  în domeniul de temperaturi analizat la frecvențe joase și crește la circa  $10^6\text{S/m}$  la frecvențe înalte.

În etapele următoare va fi elucidată relaxarea de la  $27.5^\circ\text{C}$  și vor fi determinate proprietățile dielectrice neliniare sub câmp mare (histeresis  $P(E)$  și tunabilitate).

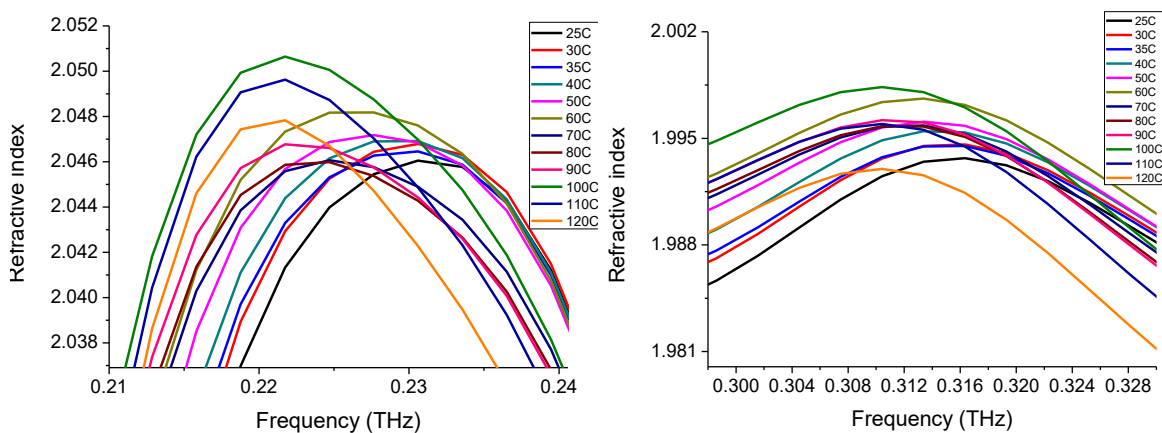
#### 4) Analiză spectroscopică în domeniul THz

Au fost efectuate și teste preliminare a comportamentului nanoparticulelor  $\text{BaTiO}_3$  cubice. Pentru o probă pastilată de  $\text{BaTiO}_3$  au fost determinate modificările parametrilor de absorbție și indicelui de refracție cu variația temperaturii pe probă. Proba a fost testată pentru valori ale temperaturii cuprinse între  $25$  și  $120^\circ\text{C}$ , iar rezultatele obținute sunt reprezentate mai jos. La frecvența de  $1\text{ THz}$  se poate observa o descreștere exponențială a indicelui de refracție cu temperatura (Figura 24).



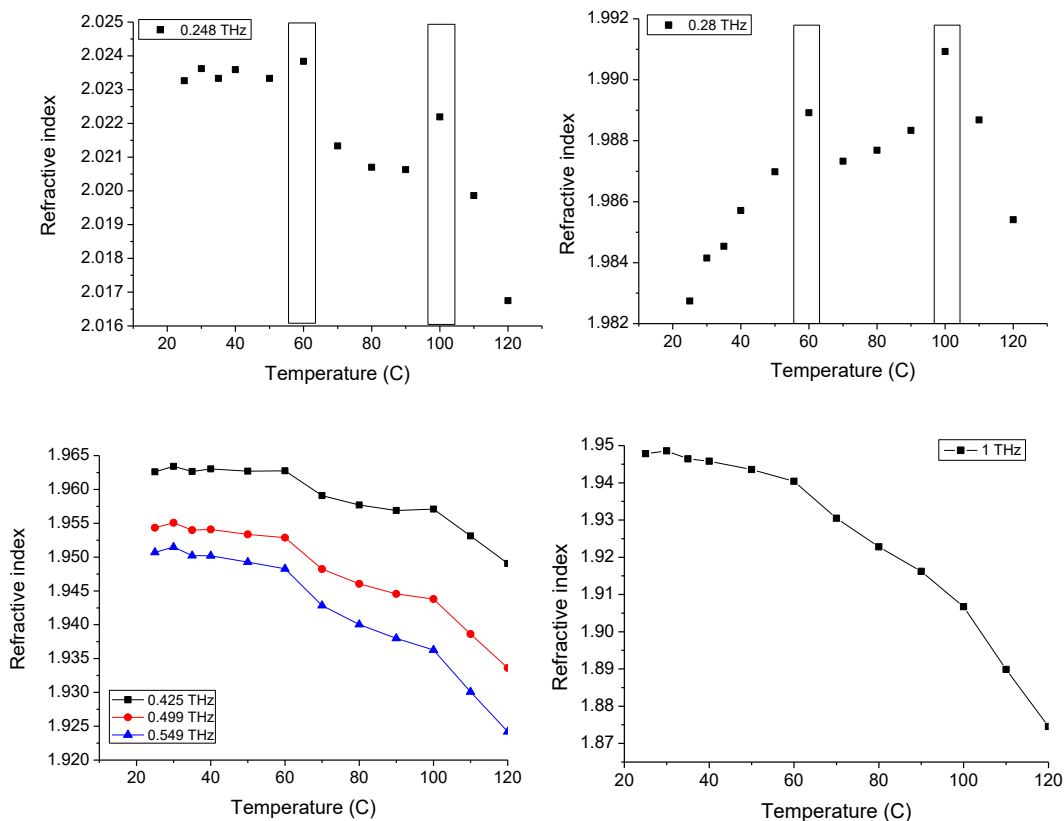
**Figura 24.** Variația indicelui de refracție cu temperatura în domeniul spectral  $0.06 \div 2.8\text{ THz}$ .

În urma analizei datelor se pot observa mai multe modificări: în zona spectrală  $0.21 - 0.24\text{ THz}$  și  $0.304 - 0.324\text{ THz}$  în urma încălzirii probei apare o shiftare către stânga, cu maxime la  $60$  și  $100^\circ\text{C}$ .



**Figura 25.** Deplasarea peak-urilor caracteristice cu temperatura.

În zona spectrală 0.25 – 0.266 THz, valorile indicelui de refracție își inversează sensul de creștere.

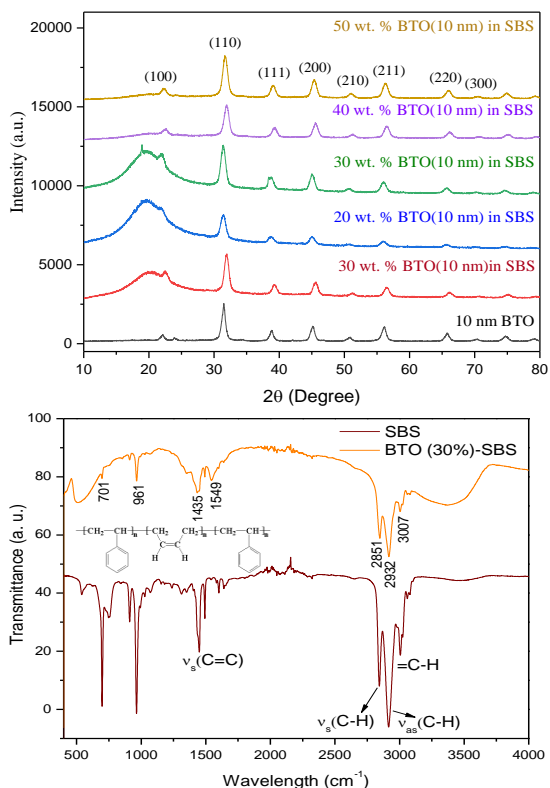


**Figura 26.** Variația indicelui de refracție cu temperatura înregistrată la diverse frecvențe.

### 5) *Fabricarea și caracterizarea de filme și membrane nanocompozite prin dispersarea de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> într-o matrice polimerică*

Nanocuburile de BaTiO<sub>3</sub> cu mărimea de 10 și 20 nm au fost folosite pentru fabricarea de nanocompozite avansate sub forma de filme și membrane printr-un procedeu care constă în dispersarea nanoparticulelor într-un solvent adecvat (în acest caz toluen sau hexan) în timp ce polimerul a fost și el dizolvat în același solvent, cu obținerea a două soluții stabile. În etapa următoare, cele două soluții au fost amestecate în diferite proporții, astfel încât procentul masic al nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub> în soluția finală să varieze între 0% (polimer pur) și 50%. Valoarea de 50% corespunde concentrației maxime a nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub> în compozit și este dictată de faptul că odată cu creșterea concentrației componentei ceramice în aceste compozite proprietățile lor mecanice sunt afectate de către rezistența mecanică joasă a materialului ceramic. Fabricarea de materiale compozite prin combinarea de nanoceramici și polimeri reprezintă una dintre cele

mai importante metode pentru elaborarea de materiale flexibile cu o constanta dielectrica mare necesare in procesul de miniaturizare a componentelor electronice deoarece combina proprietatile dielectrice superioare ale ceramicilor cu proprietatile mecanice excelente ale celor ale polimerilor, compensand, in acelasi timp proprietatile mecanice slabe ale ceramicilor si cele dielectrice slabe ale polimerilor. O prima familie de material compozite fabricate in acest proiect este cea formata din nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> si stiren-butadiena-stiren (SBS), care este un elastomer cu proprietati

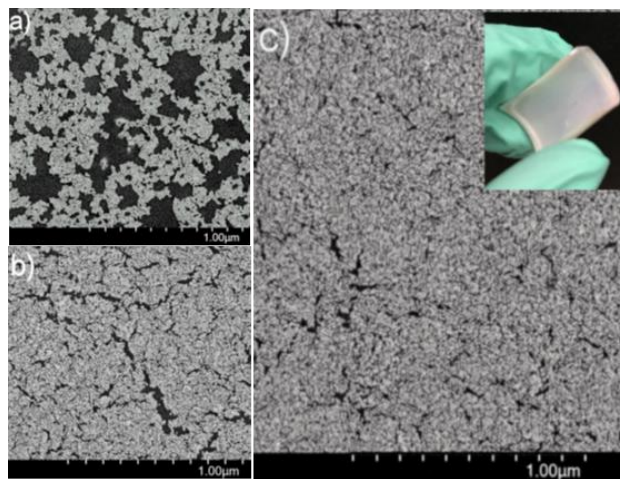


**Figura 27.** Difractograme de raze X a membranelor nanocompozite obtinute prin dispersarea de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu marimea de 20 nm intr-o matrice polimerica formata din stiren-butadiena-stiren (figura din stanga) si spectrul FTIR corespunzator al unei astfel de membrane (continand 30% BaTiO<sub>3</sub>)

meccanice excelente, dar cu o constanta dielectrica scazuta ( $\epsilon=6$ ). Difractogramele de raze X (Figura 6) arata faptul ca materialele compozite obtinute prin depunerea solutiilor continand SBS si nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> prezinta o cristalinitate ridicata, datorata componentei ceramice. Intensitatea picurilor corespunzatoare componentei ceramice creste odata cu cresterea continutului de BaTiO<sub>3</sub> in aceste membrane. Spectrul FTIR al unei astfel de membrane prezinta benzi de absorbtie siuate la 710, 1480, 2851, 2932 si 3007 cm<sup>-1</sup>, similar cu cele observate in spectrul elastomerului, benzi ce corespund unor moduri de vibratie de indoire (simetric si antisimetric), alungire a legaturilor -C=C-, -C-H si =C-H. Este interesant de remarcat faptul ca benzile de absorbtie observate la 1640 si 1653 cm<sup>-1</sup> sugereaza faptul ca elastomerul care formeaza matricea polimerica a materialului compozit adopta o configuratie *cis*, benzile de absorbtie specific conformerului *trans* nefiind observate in spectrul IR. Filmele si membranele de compozit fabricate prin metoda propusa in acest proiect sunt transparente pentru concentratii ale nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub> sub 20% si apoi devin

opace la concentratii mai mari a nanoparticulelor, avand inasa proprietati mecanice excelente indiferent de concentratia nanoparticulelor. In vederea studierii morfologiei acestor compozite si a modului in care nanocuburile de BaTiO<sub>3</sub> se disperseaza in matricea polimerica in timpul formarii membranelor si a straturilor subtiri, s-au efectuat cateva investigatii preliminare folosind microscopia electronica cu baleiaj de mare rezolutie. In Figura 28 sunt prezentate cateva imagini de SEM (field emission scanning electron microscopy) a unor membrane continand nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> cu marimea de 10 nm la diferite concentratii (30, 40 si, respectiv 50%). Indiferent de concentratia nanocuburilor in materialul compozit, nanoparticulele sunt bine dispersate in matricea polimerice fara a se agrega in clusteri mai mari, inasa odata cu cresterea concentratiei

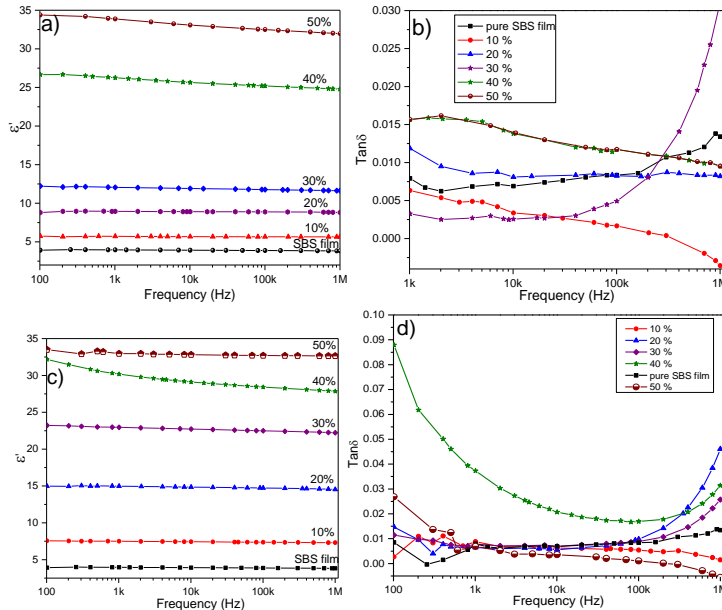
nanoparticulelor in matricea polimerica, distantele dintre nanoparticule scad considerabili, ceea ce este de asteptat sa contribuie substantial la crestrea constantei dielectrice a compozitelor. De asemenea, asa cum se observa din figura, aceste membrane isi pastreaza flexibilitatea chiar si la concentratii ale nanoparticulelor de 50%, ceea ce da posibilitatea folosirii lor pentru fabricarea de capacitori flexibili sau alte tipuri de componente electronice.



**Figura 28** Imagini FE-SEM a unei membrane de nanocompozit continand nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  cu marimea de 20 nm intr-o matrice polimerica formata din stiren-butadiena-stiren cu concentratii de 30% (a); 40% (b) si 50% (c) de nanocuburi de  $\text{BaTiO}_3$

In Figura 29 sunt prezentate rezultatele obtinute in urma masurarii proprietatilor dielectrice ale compozitelor formate din nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  cu marimea de 10 si 20 de nm si SBS. Constanta dielectrica a nanocompozitelor scade odata cu cresterea frecventei in intervalul 100 Hz-1 MHz datorita unui fenomen de relaxare a dipolilor electrici, mai precis datorita faptului ca reorientarea dipolilor electrici are loc intr-un interval de timp mai lung decat timpul in care campul electric exterior isi schimba directia. Este de remarcat faptul ca valoarea constantei dielectrice a acestor nanocompozite n variaza foarte mult odata cu cresterea frecventei, dispersia valorilor constantei dielectrice in intervalul de frecventa de la 100 Hz la 1 MHz fiind numai de 3.13 % and 6.69 % pentru nanocompozitele continand nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  cu dimensiunea de 10 nm si concentratia de nanoparticule de 10 si 50% si, respectiv, de 1.42 % and 7.11 % pentru nanocompozitele continand nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  cu dimensiunea de 20 nm si aceeasi concentratie de nanoparticule. Desi valorile constantei dielectrice a nanocompozitelor sunt considerabil mai mici decat cea a nanoparticulelor de  $\text{BaTiO}_3$  ( $\epsilon=180$  in cazul nanocuburilor de  $\text{BaTiO}_3$  de 20 de nm), atat valoarea constantei dielectrice, cat si a factorului de disipare ( $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ; unde  $\epsilon'$  si  $\epsilon''$  reprezinta componenta reala si, respectiv imaginara a constantei dielectrice) cresc

considerabil odata cu cresterea concentratiei de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> in materialul compozit. O astfel de crestere a valorii constantei dielectrice a fost atribuita in principal valorii mari a constantei dielectrice a nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub>, cu toate ca si alti factori, cum polarizarea electrica asociata cu prezenta sarcinilor la interfete sau polarizarea intrinseca a dipolilor electrici in prezenta unui camp electric alternativ, joaca un rol important in stabilirea proprietatilor macroscopice ale acestor compozite. Incercarile preliminare de modelare a valorii constantei dielectrice a nanocompozitelor cu

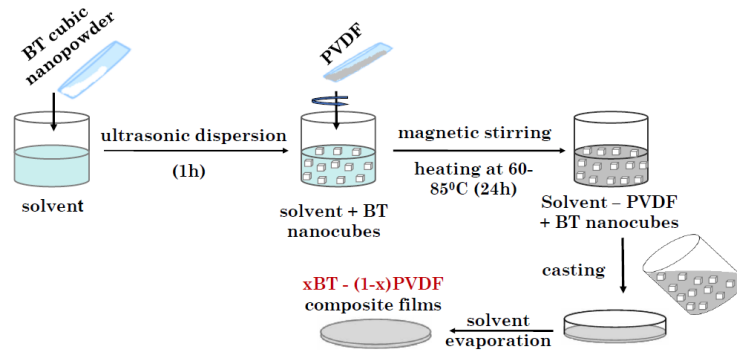


**Figura 29.** Variatia cu frecventa a constantei dielectrice sia factorului de disipare compozitelor de tip BaTiO<sub>3</sub>-SBS continand nanoparticule cu marimea de 10 nm (a, b) si, respectiv 20 nm (c, d)

teoria mediului efectiv self-consistent (SC-EMT), care ia in considerare existenta de interactiuni mutuale intre nanoparticule. Valoarea maxima a constantei dielectrice a acestor nanocompozite a fost obtinuta pentru straturle subtiri si membranele de BaTiO<sub>3</sub>-SBS cu o concentratie a nanoparticulelor electroceramice de 50% la frecventa de 100 Hz si acestea sunt  $\epsilon=34.33$  pentru compozitele continand nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> de 10 nm si, respectiv  $\epsilon=33.69$  pentru compozitele continand nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> de 20 nm. Rezultatele obtinute in aceasta etapa sunt foarte promitatoare deoarece, asa cum s-a demonstrat, constanta dielectrica a matricei polimerice poate fi crescuta de aproximativ 9 ori odata cu incorporarea nanocuburilor de BaTiO<sub>3</sub>, pastrand in acelasi timp proprietatile mecanice initiale ale polimerului, in particular flexibilitatea, nanocompozitele rezultate avand pierderi dielectrice mici, ceea ce le face atractive pentru diferite aplicatii in electronica.

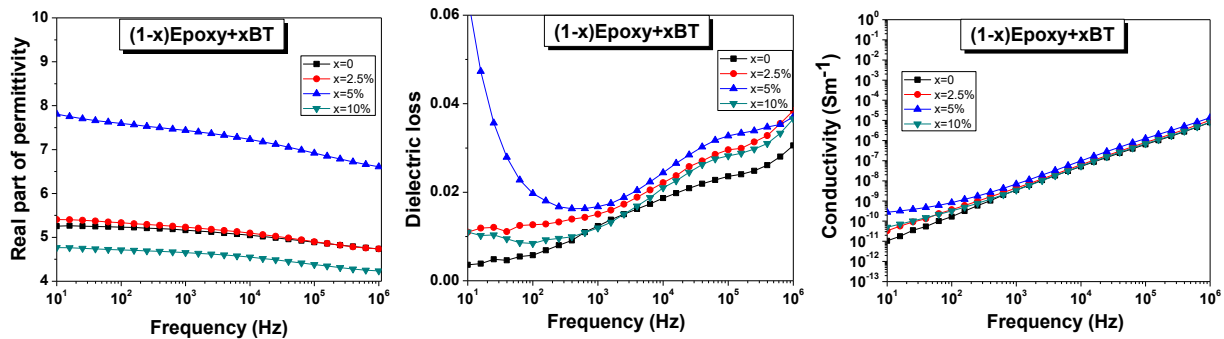
un continut variabil de nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> folosind modelele conventionale Lichtnecker si Jayasundere-Smith au condus la valori ale constantei dielectrice mult mai mici decat cele masurate experimental, sugerand faptul ca forma nanoparticulelor (cuboid), cat si existenta interactiilor dintre ele, neluate in considerare de catre aceste doua modele, joaca un rol important asupra proprietatilor dielectrice ale membranelor. In prezent, se fac eforturi pentru modelarea constantei dielectrice a acestor nanocompozite folosind modele mai sofisticate, cum ar fi

Nanoparticule cubice de BaTiO<sub>3</sub> functionalizate au fost inglobate și in matrici polimerice de PVDF, rasina epoxidica bicomponenta si respectiv in PCL (policaprolactan) (schema Fig. 30).



**Figura 30.** Schema metodei de preparare a compozitelor polimer-BaTiO<sub>3</sub> nanocuburi

A fost realizata o caracterizare dielectrica preliminara la temperatura camerei (permitivitate, pierderi, conductivitate) a esantioanelor compozite cu matrice din rasina epoxidica (Fig. 31). Permitivitatea creste usor cu aditia de nanoparticule cubice, avand pierderi sub 6% in tot intervalul de frecvente analizat. Conductivitatea ac variaza liniar cu frecventa in scara log-log pentru frecvente mai mari de 100 Hz si nu prezinta relaxari de conductivitate in radiofrecventa iar rezistivitatea esantioanelor in dc este in domeniul ( $3 \times 10^9 - 10^{11}$ )  $\Omega/m$ .



**Figura 31.** Proprietati electrice ale filmelor compozite de BaTiO<sub>3</sub>(nc) – rasina epoxidica la temperatura camerei

In etapele urmatoare va fi optimizata metoda de preparare a compozitelor pentru a asigura o omogenitate compozitionala mai mare in planul filmului compozit.

In concluzie, toate activitatile prevazute in această etapă au fost îndeplinite 100%, rezultatele obținute fiind foarte promițătoare în derularea activităților ulterioare prevăzute în cadrul proiectului.

### Diseminarea rezultatelor:

Rezultatele obținute pe parcursul acestei etape au fost diseminate după cum urmează:

### Articole acceptate/trimise spre evaluare în jurnale cu factor de impact ISI:

1. **A. Guzu, C.E. Ciomaga, M. Airimioaei, L. Padurariu, L. P. Curecheriu, I. Dumitru, F. Gheorghiu, G. Stoian, M. Grigoras, N. Lupu, M. Asandulesa, L. Mitoseriu**, „*Functional properties of randomly mixed and layered BaTiO<sub>3</sub> - CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic composites close to the percolation limit*“, **Journal of Alloys and Compounds** **796** (2019) **55-64** (ISI impact factor: 4.175)
2. **M. Airimioaei, V. A. Lukacs, I. Lisiecki, P. Beaunier, J. Blanchard, D. Lutic, S. Tascu, P. Postolache, C.E. Ciomaga, M. Olariu, L. Mitoseriu**, “*Biomorphic tubular nickel oxide structures: Effect of the synthesis parameters on their structural and functional properties, surface-related applications*”, **Journal of Alloys and Compounds** (2019) **152543** (ISI impact factor: 4.175)
3. **C.E. Ciomaga, A. Guzu, M.A., L.Curecheriu, V.A. Lukacs, O.G. Avadanei, G. Stoian, M. Grigoras, N. Lupu, M. Asandulesa, L. Mitoseriu**, “*Biomorphic tubular nickel oxide structures: Effect of the synthesis parameters on their structural and functional properties, surface-related applications*”, **Ceramics International** **45** (2019) **24168-24175** (ISI impact factor: 3.45)
4. **Niousha Varastegani, Amin Yourdkhani, Seyyed Ali Seyyed Ebrahimi, Aurelian Rotaru**, “*Varistor and Electrical Properties of MgO.(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> Ceramics*”, **Journal of the European Ceramic Society** (2019) **in press** (ISI impact factor: 4.029)

### Participări la conferințe naționale și internaționale:

1. **Aurelian Rotaru**, “*Nanoelectronic and spintronic devices based on molecular spin crossover materials*”, **16th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NANOTECHNOLOGY)**, Salonic, Greece, 2019 (oral presentation)
2. **G. Caruntu, B. Kavey, D. Caruntu, A. Rotaru**, “*Solution-processed ferroelectric perovskite colloidal nanocrystals for application in electronics and data storage*”, **16th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NANOTECHNOLOGY)**, Salonic, Greece, 2019 (oral presentation)
3. **D. Caruntu, J. Lentz, G. Caruntu**, „*Rational Design of 1D Cobalt Ferrite Nanostructures by Liquid Phase Deposition*”, **16th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NANOTECHNOLOGY)**, Salonic, Greece, 2019 (poster)
4. **F. Gheorghiu, L. Curecheriu, E. Brunengo, L. Mitoseriu**, “*The Synthesis and Characterization of PVDF-Based Composites for Flexible Electronics*”, **F2Cp2 Conference**, Laussane, Elvetia, 2019 (poster)
5. **M. Airimioaei, A. Lukacs, I. Lisiecki, P. Beaunier, C. Ciomaga, L. Mitoseriu**, „*Structural and Functional Properties of Biomorphic Tubular NiO Structures*” **F2Cp2 Conference**, Laussane, Elvetia, 2019 (poster)



6. C. Ciomaga, M. Airimioaei, A. Guzu, F. Gheorghiu, G. Stoian, M. Grigoras, M. Asandulesa, L. Padurariu, L. Mitoseriu, „*Comparative Study of the Functional Properties for Mixed and Trilayered BaTiO<sub>3</sub>-Based Magnetolectric Composites*”, **F2Cp2 Conference, Laussane, Elvetia, 2019 (poster)**
7. Ioana Pintilie, „*Functional properties of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics, thin films and nanostructures*”, **Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition, Paphos, Cyprus 2019 (poster)**
8. Marcu Aurelian, „*Laser Grown Oxide Nanowire Layers*”, **Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition, Smart NanoMaterials 2019 - SNAIA2019, Paris, France 2019 (oral presentation)**
9. T. Costanzo, G. Caruntu „*Size Dependency of the Ferroelectric Properties in Single Nanocrystals of BaTiO<sub>3</sub> Locally Investigated by HRTEM and PFM*”, **Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, April 22-26, 2019 (oral presentation)**
10. S. Paul, B. Kavey, G. Caruntu “*Fabrication, Characterization and Dielectric Spectroscopy of BaTiO<sub>3</sub> Styrene Butadiene Styrene Stretchable Thin-Film Nanocomposites for Flexible Electronics*” **Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, April 22-26, 2019 (poster)**
11. B. Kavey, D. Caruntu, A. Rotaru, G. Caruntu, “*Fabrication and Characterization High-k BaTiO<sub>3</sub> Colloidal Nanocrystals and Nanoparticle-Based Thin-Films*”, **Michigan Microscopy and Microanalysis Society (MMMS) Annual Meeting, October 29, 2019, Ann Arbor (MI), USA (poster)**

Director de proiect  
conf. univ. dr. Aurelian Rotaru