

Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava

Raport științific

2020

Titlul proiectului:

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

Perioada de raportare: 1 Ianuarie 2020 – 31 Decembrie 2020

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 2020 -

Introducere:

În cadrul acestei etape au fost efectuate activități legate de *Integrarea straturilor subțiri dielectrice nanocristaline în condensatori flexibili și optimizarea performanțelor acestora.*

1. Caracterizarea structurală a pulberilor nanocristaline $BaTiO_3$ conținând nanocuburi cu diferite dimensiuni

În această etapă s-a efectuat un studiu sistematic al structurii cristaline a nanocuburilor de $BaTiO_3$ obținute prin metoda solvotermală folosind diferite metode de difracție (raze X în pulbere și difracție de neutroni). Un astfel de studiu se impune din cel puțin două motive: (1)

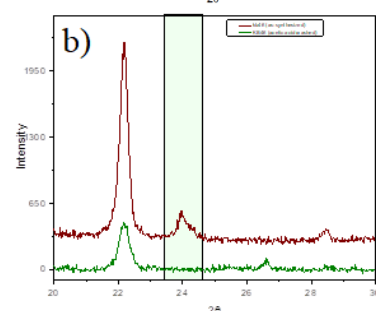
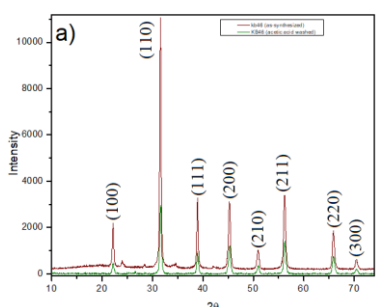


Figura 1. Difractograma de raze X a nanopulberilor formate din nanocuburi de $BaTiO_3$ cu mărimea de 15 nm obținute prin metoda solvotermală din soluții preparate în atmosfera deschisă

Aceste picuri de difracție sunt ascuțite, ceea ce indică faptul că nanopulberile de $BaTiO_3$ prezintă o cristalinitate ridicată și prezintă o intensitate mare. Analiza difractogramelor a scos în evidență și existența unor picuri cu intensitate foarte mică, care au fost identificate ca aparținând $BaCO_3$ (PDF#2-0364). Formarea unei faze secundare de $BaCO_3$ în timpul sintezei $BaTiO_3$ a fost descrisă și de alți autori în literatura de specialitate, fiind atribuită absorbției de CO_2 din atmosfera pe suprafața titanatului de tip perovskita și reacția dintre CO_2 cu ioni de Ba^{2+} superficiali, mai ales în soluții alcaline cu formarea de $BaCO_3$, care este insolubil și stabil termodinamic (Figura 1a). Formarea fazei secundare de $BaCO_3$ nu afectează proprietățile nanocuburilor de $BaTiO_3$ fiindcă această fază secundară poate fi eliminată prin spalarea nanopulberilor cu o soluție 2% de acid acetic, care dizolvă carbonatul de bariu. Așa cum se observă în Figura 1b (linia verde), picurile de difracție a razelor X corespunzătoare

BaCO₃ dispar in urma spalarii probelor cu o solutie diluata de acid acetic. Efectul eliminarii carbonatului de bariu prin spalarea pudrelor cu acid acetic diluat a fost, de asemenea, evidentiat si cu ajutorul difractiei de raze X folosind o sursa sincrotron si de rafinarea structurala folosind metoda Rietveld. Asa cum se poate observa in Figura 2, picul care apare la distanta de 1,7 Å⁻¹ in cazul nanopulberilor formate din nanocuburi de BaTiO₃ cu marimea

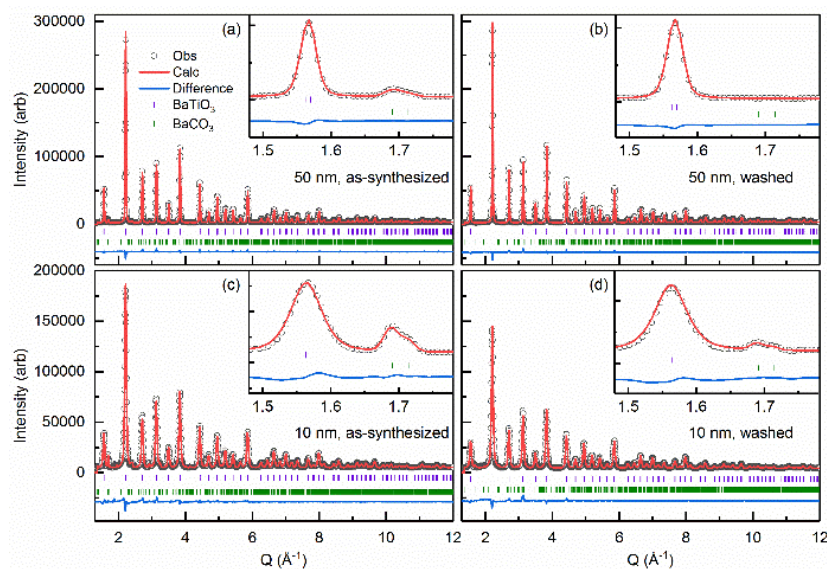


Figura 2. Analiza Rietveld a difractogramelor de raze X sincrotron ale nanopulberilor continand nanocuburi de BaTiO₃ cu marimea de 10 nm si 50 nm inainte (a, c) si dupa spalare cu acid acetic (b, d).

(c/a) a celei elementare tetragonale descresc odata cu descresterea marimii nanoparticulelor.

Un comportament similar a fost observat experimental si in cazul deplasarii ionilor de Ti⁴⁺ si O²⁻ de-a lungul axei z. *Este interesant de subliniat ca, chiar daca, in general, rezultatele au indicat ca procentul masic de BaCO₃ creste odata cu descresterea marimii nanoparticulelor, nu exista o corelatie clara intre procentul masic de BaCO₃ determinat in urma rafinarii structurale si marimea nanoparticulelor.* Acest lucru sugereaza faptul ca mecanismul formatii carbonatului de bariu pe nanoparticulele de BaTiO₃ are loc printr-un mecanism complex. Structura cristalina locala a pulberilor nanocristaline de BaTiO₃ a fost studiata folosind o tehnica de imprastiere totala a razelor X obtinute cu ajutorul unei surse sincrotron, datele obtinute fiind ulterior convertite in functii de distributie (pair distribution functions (PDF)). Din rezultatele ilustrate in Figura 4 se poate observa ca aceasta tehnica este mai putin sensibila privitor la imprastierea radiatiei X de catre fiecare faza (BaTiO₃ si BaCO₃), picurile corespunzand celor doua faze nefiind separate clar, asa cum a fost observat in cazul picurilor de difractie la unghiuri mici obtinute prin difractie de raze X conventionala. Aceasta ambiguitate poate fi observata in valorile mai mari ale erorii de calcul a factorului de scara obtinut in urma analizei PDF in comparatie cu datele obtinute din difractie de raze X in pulbere. Valorile calculate ale parametrilor de retea, cat si lungimile legaturilor chimice Ti-O (caz in care s-a observat ca aceste legaturi au trei tipuri de lungimi: lungi, medii si scurte, depinzand de pozitia ionilor de oxigen O²⁻ in octaedrele TiO₆) se coreleaza cu cele prezentate in literaturile de specialitate in cazul nanoparticulelor de BaTiO₃ cu diferite marimi obtinute prin alte metode

de 50 nm dispare complet in urma spalarii acestor probe cu acid acetic, in timp ce pentru nanocuburi mai mici, cu dimensiunea de 10 nm, picul corespunzator carbonatului de bariu nu dispare complet, insa intensitatea sa scade substantial. Valorile parametrilor cristalini calculate prin rafinarea structurala folosind metoda Rietveld sunt prezentate in Figura 3 si indica faptul ca raportul dintre parametrii c si a

chimice. Este interesant de remarcat faptul ca valorile distantelor Ba-Ti prezinta o distributie mai larga intre valorile extreme (minime si maxime), in timp ce lungimile legaturilor Ti-O prezinta a distributie mai scazuta,

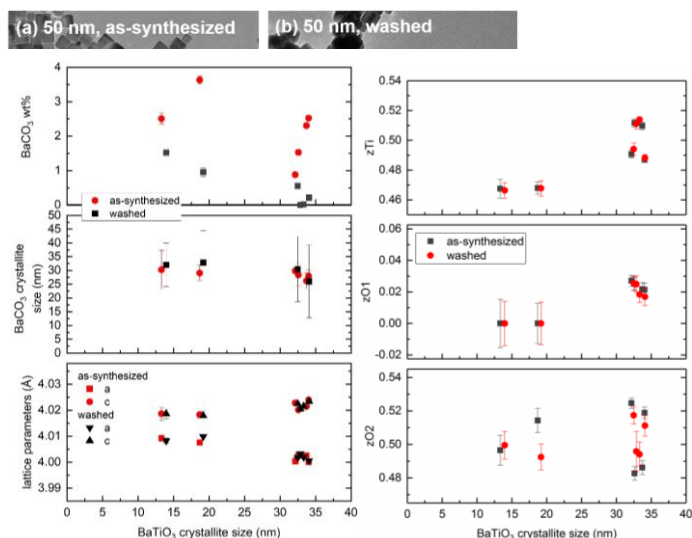


Figura 3. Parametri structurali si de faza obtinuti din analiza Rietveld a nanopulberilor de BaTiO₃ in functie de marimea nanoparticulelor (derivate din contributia Gaussian a largirii picurilor de difractie)

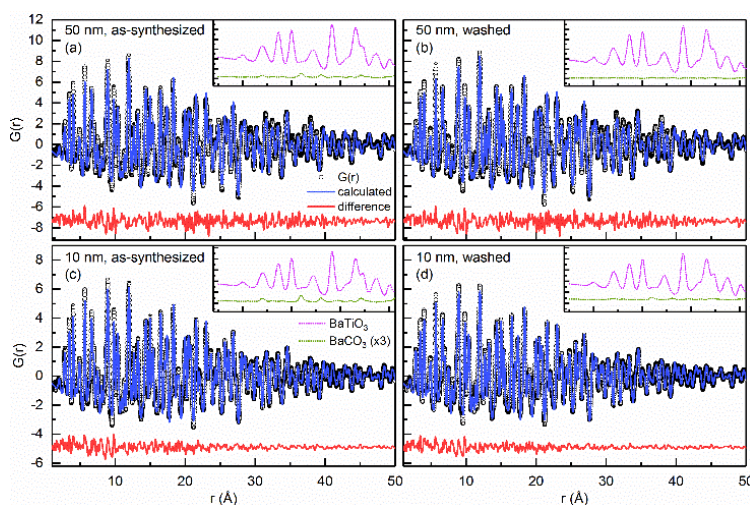


Figura 4. Analiza Rietveld a difractogramelor de raze X sincrotron ale nanopulberilor continand nanocuburi de BaTiO₃ cu marimea de 10 nm si 50 nm inainte (a, c) si dupa spalare cu acid acetic (b, d).

cea ce sugereaza existenta unei dezordine structurale. Aceasta dezordine structurala creste odata cu scaderea marimii nanocuburilor, inasa nu afecteaza in mod substantial deplasarea ionilor de Ti⁴⁺ din centrul octaedrelor TiO₆. Acest lucru indica faptul ca odata cu descresterea marimii nanocuburilor dezordinea observata se datoreaza ionilor de oxid O²⁻, si nu ionilor de Ti⁴⁺, fenomen care este, la scara microstructurala, raspunzator de existenta proprietatilor feroelectrice in aceste nanocuburi. Studii efectuate cu ajutorul microscopiei electronice au aratat ca in urma procesului de spalare a nanopulberilor morfologia nanocuburilor (marimea si forma lor) nu se modifica, observandu-se doar o usoara aglomerare a acestora datorita eliminarii unei fractiuni din moleculele de acid oleic adsorbite pe suprafata acestora. In Figura 5 este, de asemenea, indicata si marimea medie a nanocuburilor din fiecare proba, obtinuta prin numararea marimii a 100 de nanoparticule folosind imaginile de microscopie electronica corespunzatoare. Este important de subliniat faptul ca prezenta carbonatului bariu nu influenteaza foarte mult proprietatile dielectrice ale nanopulberilor, dar ca acesta poate fi usor indepartat prin tratarea probelor cu acid acetic, nanocuburile putand fi redispersate dupa spalare in solvent nepolari prin adaugarea catorva picaturi de acid oleic la solutia rezultata, urmata de sonicare pentru cateva minute. Efectul spalarii probelor cu acid acetic asupra structurii cristaline a nanocuburilor de BaTiO₃ de diferite marimi a fost studiat cu ajutorul difractiei de raze X generate cu ajutorul unui

sincrotron urmata de determinarea structurii cristaline si rafinarea parametrilor de retea cu ajutorul metodei Rietveld. Cu toate ca difractograma de raze X reprezentata in Figura 1a nu indica o scindare a picului de difractie de la $2\theta = 45^\circ$, (corespunzator planelor (200) in structura cubica si (220) in structura tetragonal), determinarea structurala s-a efectuat folosindu-se grupul spatial $P4mmm$ (tetragonal), deoarece datele experimentale obtinute prin spectroscopie Raman au indicat existenta structurii tetragonale in cazul nanopulberilor de $BaTiO_3$. Spectroscopia Raman este o metoda instrumentala mult mai sensibila decat difractia de raze X pentru evidentierea distorsiunilor structurale in cazul compusilor nanometrici. Acest lucru se datoreaza faptului ca spectroscopia Raman furnizeaza informatii despre structura locala, dinamica a cristalului, in timp ce difractia de raze X in pulbere furnizeaza informatii in legatura cu structura statica, extinsa a cristalului, care presupune o mediere a radiatiei difractate de un numar mare de cellule elementare.

2) Ceramici de $BaTiO_3$ obtinute din nanoparticule cubice

S-a continuat studiul ceramicelor poroase produse prin sinterizare in plasma din nanopulberi de $BaTiO_3$ cu morfologii cubice si dimensiuni medii in domeniul (5,25) nm produse in etapele anterioare. Au fost determinate dependentele $P(E)$ care au aspect liniar (ceea ce ar corespunde in circuit unui condensator liniar cu pierderi mici). Datorita porozitatii micro, mezo si nanometrice, astfel de ceramici prezinta potential aplicativ ca senzor de gaz. Pentru a testa aceasta abilitate, s-a evaluat prin masuratori de impedanta senzitivitatea la absorbtia de vapori de acetona in conditii de vapori saturanti. Se observa ca atat partea reala cat si imaginara sunt sensibile la vapori de acetona si prezinta salturi de: 270-310% ale rezistentei si respectiv de 93-95% ale reactantei capacitive fata de valorile nominale in aer (Fig. 5).

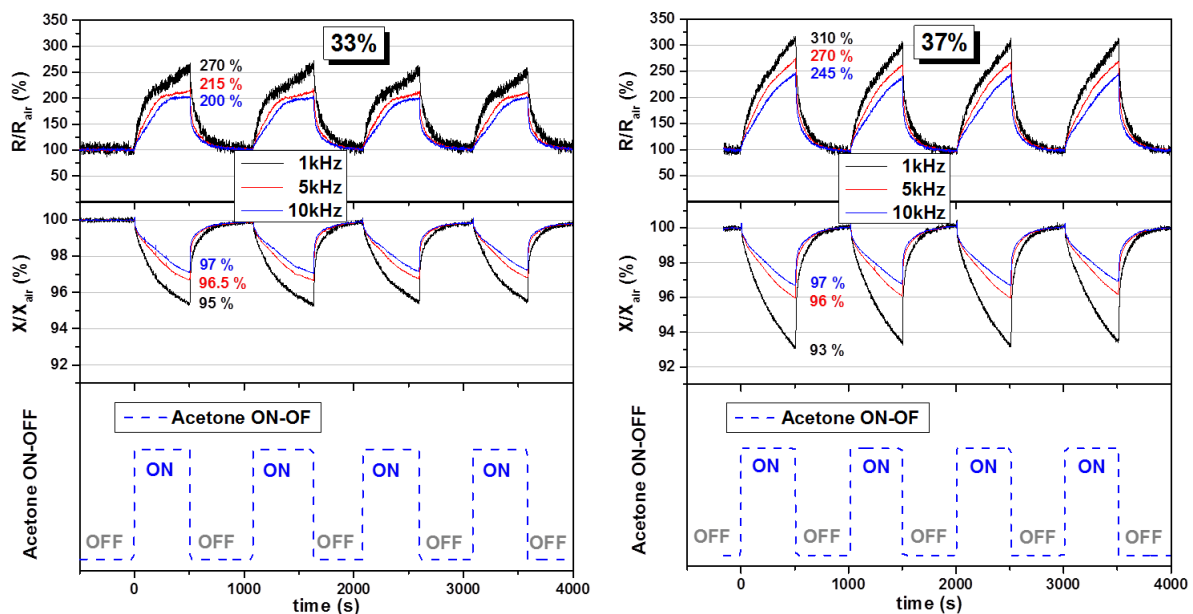


Figura 5. Raspunsul impedantei la absorbtia de acetona a nanoceramicelor de $BaTiO_3$ poroase.

3) *Determinarea valorilor teoretice ale constantei dielectrice a straturilor subtiri nanocristaline folosind diferite modele teoretice in vederea stabilirii caracteristicilor de performanta a acestor staturi subtiri. Calcularea densitatii de energie inmagazinate in aceste*

stature subtiri dielectrice incorporate in condensatori pe substraturi rigide flexibile si corelarea acestor valori cu marimea nanoparticulelor constituente si fractia de masa a acestor straturi subtiri nanocomposite.

Un alt obiectiv abordat in aceasta etapa a constant in studiul rolul formei incluziunilor asupra proprietăților dielectrice efective în compozite compuse dintr-un polimer (matrice) și particule nanometrice de titanat de bariu (incluziuni). Pentru a realiza acest studiu s-au utilizat metodele numerice dezvoltate recent de membrii echipei P1-UAIC și validate experimental în cazul altor sisteme compozite precum ceramici poroase imperfect sinterizate și compozite Ag-BaTiO₃. Codurile de simulare numerică se bazează pe metoda elementului finit, in care se rezolvă ecuația Laplace ($\nabla \cdot (\varepsilon \nabla V) = 0$, unde ε reprezintă permitivitatea relativă, iar V este potențialul local) cu condițiile la limită specifice unui condensator cu plăci-plan paralele (diferență de potențial între fața superioară și fața inferioară în reprezentările din Figurile 1 și 2).

A fost dezvoltată o procedură nouă de generare a unor microstructuri 3D corespunzătoare compozitelor polimer-BT cu diferite forme ale incluziunilor: cubice (Fig. 6) și sferice (Fig. 7). Generarea aleatorie a incluziunilor cubice (Fig. 1) a fost realizată utilizând următoarea procedură:

1. Generare aleatorie a coordonatelor centrelor cuburilor: x_{ci} , y_{ci} și z_{ci} , unde indicele i reprezintă numărul cubului.
2. Generare aleatorie a orientărilor axelor de simetrie ale cuburilor definite prin versorii, \vec{u}_{xi} , \vec{u}_{yi} și \vec{u}_{zi} .
3. Construirea cuburilor conform ecuației: $\left(\frac{x^*}{10nm}\right)^6 + \left(\frac{y^*}{10nm}\right)^6 + \left(\frac{z^*}{10nm}\right)^6 = 1$, unde x^* , y^* și z^* sunt coordonatele punctelor de pe suprafața cubului în sistemul de coordonate local (definit prin versorii generați la pasul anterior).

Pentru generarea sferelor în sistemul prezentat în Fig. 2 s-a folosit o procedură mult mai simplă:

1. Generare aleatorie a coordonatelor centrelor cuburilor: x_{ci} , y_{ci} și z_{ci} , unde indicele i reprezintă numărul cubului.
2. Construirea cuburilor conform ecuației: $\left(\frac{x-x_{ci}}{10nm}\right)^2 + \left(\frac{y-y_{ci}}{10nm}\right)^2 + \left(\frac{z-z_{ci}}{10nm}\right)^2 = 1$, unde x , y și z sunt coordonatele punctelor de pe suprafața sferei i în sistemul de coordonate al condensatorului (Axa Oz este axa de aplicare a câmpului electric mediu, perpendiculară pe electrozi).

Simulările comparative ale celor două tipuri de sisteme (cu incluziuni cubice și cu incluziuni sferice) arată că ***utilizarea particulelor feroelectrice cu formă cubică este mai avantajoasă pentru creșterea răspunsului dielectrice decât utilizarea unor particule obișnuite de formă sferică.***

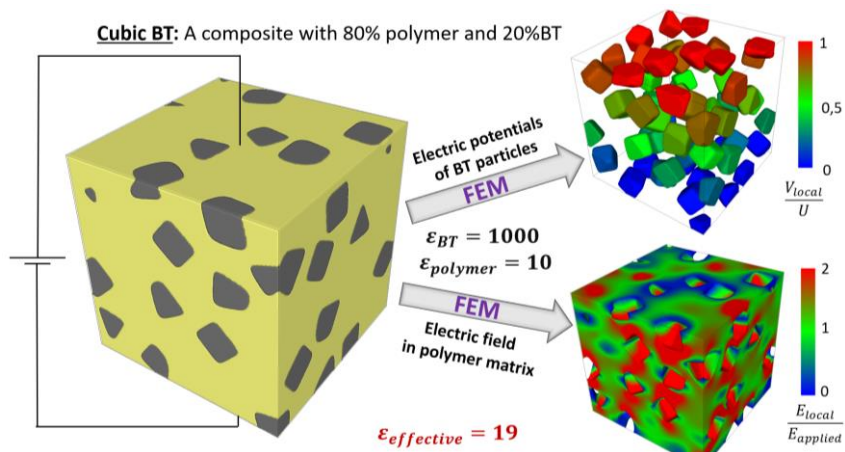


Figura 6. Simulări ale potențialelor electrice, câmpurilor electrice și permitivității efective pentru un compozit cu matrice polimerică și o concentrație de 20% incluziuni de BT cu formă cubică.

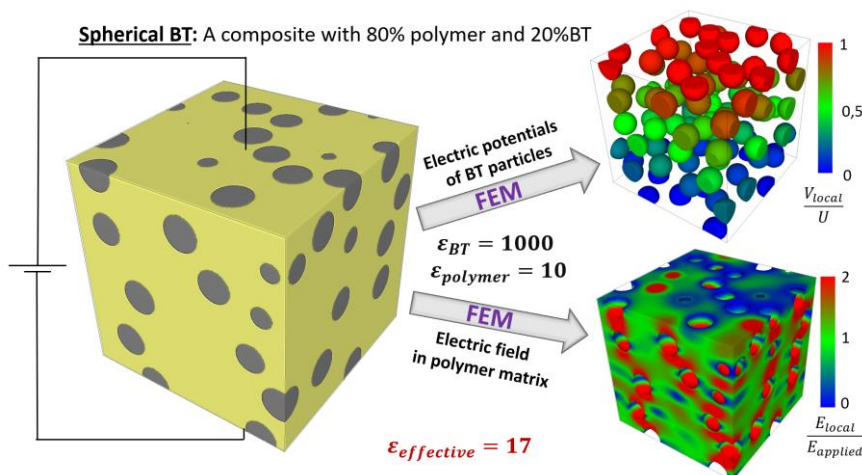


Figura 7. Simulări ale potențialelor electrice, câmpurilor electrice și permitivității efective pentru un compozit cu matrice polimerică și o concentrație de 20% incluziuni de BT cu formă sferică.

4) Depunerea și caracterizarea de straturi subțiri dielectrice folosind evaporarea controlată a unor soluții conținând nanocuburi de BaTiO₃ cu diferite dimensiuni

Straturile subțiri formate din nanocuburi de BaTiO₃ au fost fabricate prin depunerea unor soluții conținând nanocuburi cu o dimensiune de 15 nm dispersate în toluen pe substraturi rigide (siliciu) sau flexibile (poliamida flexibilă (Kapton), gelatina), urmată de evaporarea controlată a solventului. Această procedură de depunere poate fi realizată pe substraturi fixe (“drop casting”) sau pe substraturi care se rotesc la o anumită viteză (“spin coating”). O schemă a procedurilor folosite pentru depunerea acestor straturi subțiri este prezentată în Figura 8. Cu toate acestea, în principiu, procedura “spin coating” duce la obținerea de filme mai uniforme, ea implică consumul unui volum mare de soluție coloidală conținând nanoparticule, din moment ce majoritatea soluției este aruncată de pe discul aflat în mișcare pe care este imobilizat substratul. Studiile preliminare efectuate au arătat că atât concentrația soluțiilor cât și viteza de evaporare a solventului sunt doi parametri foarte importanți în vederea controlării uniformității straturilor subțiri obținute, în special în vederea evitării formării de crăpături în aceste straturi

subtiri, care ar duce la o deteriorare semnificativa a proprietatilor lor dielectrice. Drept substrat

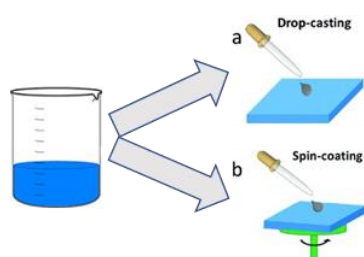


Figura 8. Proceduri folosite pentru depunerea a straturilor subtiri plecand de la solutii de nanocuburi de BaTiO₃ prin “drop casting” sau “spin coating”.

s-au folosit substraturi subtiri de poliimida (Kapton), fiindca sunt substraturi flexibil, cu o rezistenta mecanica si termica ridicata, fiind rezistente la temepraturi de pana in 400 °C, ceea ce permite incalzirea substraturilor si a straturilor subtiri dupa depunere in vederea eliminarii golurilor de aer, moleculelor de acid oleic de pe suprafata nanocuburilor, precum si a moleculelor de solvent neevaporat. Studiul microstructurii si al morfologiei acestor straturi subtiri a fost efectuat cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (SEM). Asa cum se observa din Figurile 9a si 9b, straturile subtiri depuse pe substratul flexibil de poliimida sunt foarte uniforme, au o densitate mare si sunt constituite din nanocuburi uniforme care se gasesc in contact unele cu altele. Marimea suprafetei stratului subire reprezentat in Figura 9 este de 20x 20 de microni, iar stratul subtire are o grosime de 300 nm. Rezultatele preliminare au aratat ca grosimea straturilor subtiri poate fi variata intr-un interval larg de valori, de la zeci de nanometri la zeci de micrometri prin variatia atat a

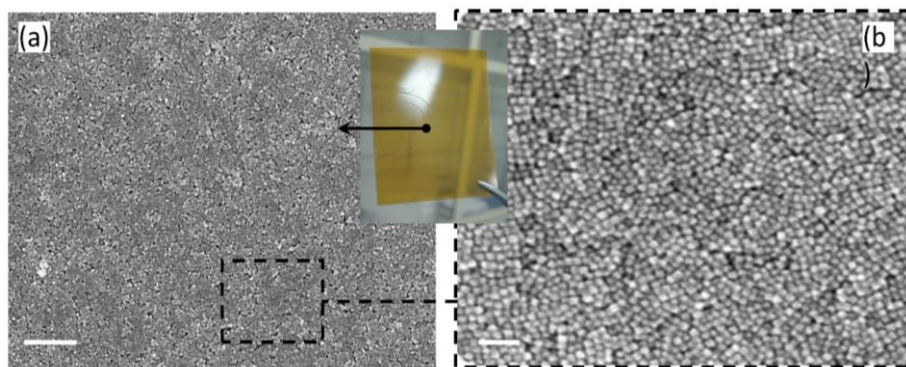


Figura 9. Imagini de microscopie electronica de baleiaj a straturilor subtiri depuse pe substrat flexibil de polimida prin depunere directa din solutii coloidala de nanoparticule in toluen

concentratiei nanoparticulelor in solutie, vitezei de evaporare a solventului si a numarului de depuneri efectuate. Asa cum se observa din Figura 7, straturile subtiri depuse pe foliile de Kapton sunt transparentae, ceea

ce le face foarte attractive pentru folosirea lor pentru fabricarea de componente electronice flexible (condensatori planari sau tranzistori cu efect de camp). In Figura 10 sunt reprezentate imagini de microscopie electronica de baleiaj al unor straturi subtiri obtinute prin depunere in solutie in care se observa ca grosimea straturilor subtiri variaza intre 80 nm si 758 nm atunci cand numarul de straturi depuse a crescut de la 1 la 7, grosimea unui strat subtire obtinut dintr-o picatura de solutie fiind de aproximativ 100 de nm.

Datele experimentale arata ca tratamentul termic al acestor straturi subtiri la temperatura de 300 °C nu influenteaza semnificativ morfologia lor, asa cum se observa din Figura 10. In prezent efectuam studii referitoare la infiltrarea in aceste straturi subtiri de monomeri lichizi urmata de polimerizarea *in-situ* a monomerilor in scopul umplerii tuturor golurilor de aer care pot exista, ceea ce va permite cresterea valorilor constantei dielectrice a acestor straturi subtiri. In vederea investigarii proprietatilor dielectrice si feroelectrice ale acestor straturi subtiri, s-au fabricat condensatori paraleli prin depunerea de electrozi de aluminiu cu o grosime de 75 de nanometri printr-un procedeu de depunere termica.

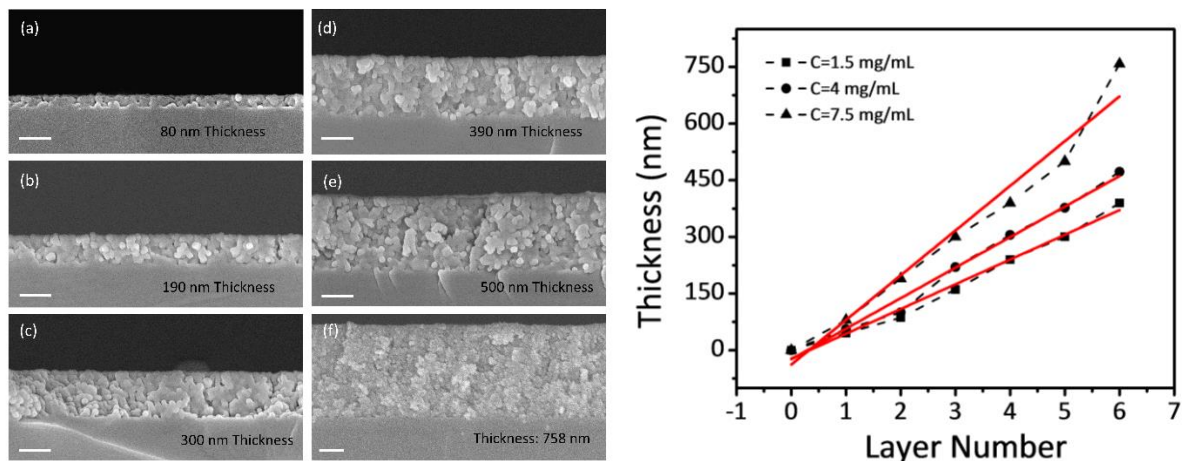


Figura 10. (a-f) Imagini de microscopie electronica de baleiaj a sectiunii straturilor subtiri depuse pe substrat flexibil de polimida prin depunere directa din solutiile coloidale de nanoparticule in toluene, Grafiucul din dreapta ilustreaza variatia grosimii straturilor subtiri continand nanocuburi de BaTiO₃ cu marimea de 15 nm in functie de numarul de straturi depuse

O reprezentare schematica a geometriei in care au fost fabricate acesti condensatori, precum si o imagine a unei sectiuni transversale a unui strat subtire format din nanocuburi de BaTiO₃

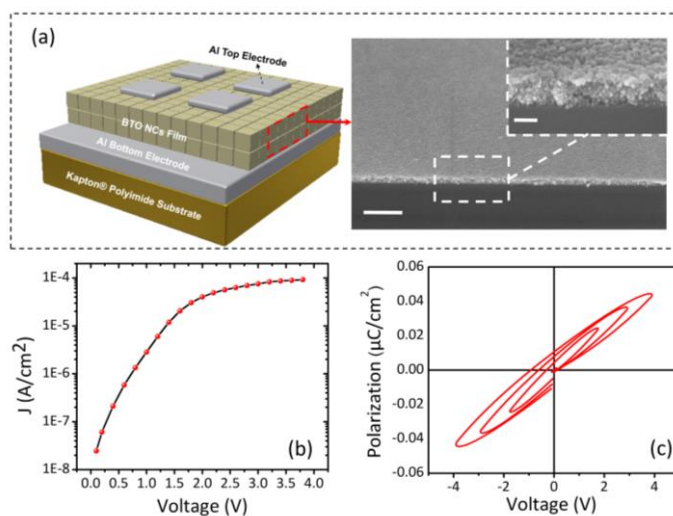


Figura 11. Schema unui condensator planar fabricat din straturi subtiri continand nanocuburi de BaTiO₃ cu o marime de 15 nm si caracteristicile dielectrice ale acestui condensator

sunt ilustrate in Figura 11a. In Figura 11b sunt reprezentate graficele corespunzatoare curentilor de scurgere (leakage currents) pe unitatea de suprafata a stratului subtire dielectric, precum si curba care descrie dependenta curentului de scurgere in functie de tensiunea aplicata ($J_{leak}-V$). Datele preliminare au indicat prezenta unui current de scurgere in straturile dielectrice dupa aplicarea unei tensiuni de 4 V (corespunzand unei densitati de current de $\sim 8 \times 10^{-5}$ A/cm²), ceea ce sugereaza ca aceste straturi subtiri pot functiona in intervalul de

tensiune cuprins intre 0 si 4 V. Polarizatia dielectrica a acestui condensator a fost masurata in functie de tensiunea aplicata la o frecventa de 100 Hz. Din curba care descrie comportamentul stratului subtire se poate observa prezenta unui comportament neliniar, sugerand ca stratul subtire prezinta proprietati feroelectrice, cu o polarizare remanenta P_s de aproximativ 0,011 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ la o tensiune maxima de 4 V. Valoarea relativ mica a polarizatiei remanente poate fi atribuita energiei de depolarizare scazute a nanocuburilor de BaTiO₃. Masuratorile dielectrice

ale acestor straturi subtiri au fost realizate cu ajutorul spectroscopiei dielectrice iar rezultatele obtinute sunt prezentate in Figura 12. In timpul masuratorilor, frecventa campului electric a

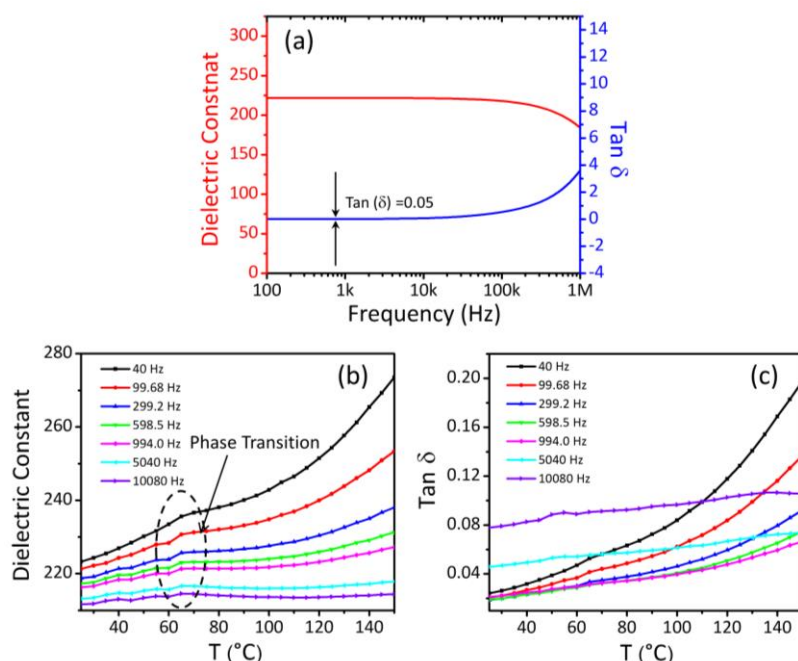


Figura 12. Dependenta proprietatilor dielectrice a unui strat subtire de 300 nm format din nanocuburi de BaTiO₃ cu marimea de 15 nm in functie de frecventa campului electric si de in functie de frecventa si temperatura.

fost variata intre 1 kHz si 1 MHz. Asa cum poate fi observat din Figura 9a, la frecventa de 1kHz, valoarea permitivitatiei electrice a stratului subtire atinge valoarea $\epsilon_r=220$, valoare care este mai mare decat cea obtinuta in cazul nanocompozitelor de tip polimer-ceramici, cat si a celei masurate in cazul unor pulberi de BaTiO₃ compactate sub forma unor pastile. Pierderea dielectrica este definita ca fiind tangenta unghiului de pierderi $\text{tg}\delta=\epsilon_r''/\epsilon_r'$, unde ϵ_r' este

partea reala a constantei dielectrice, iar ϵ_r'' este partea imaginara a constantei dielectrice. La frecventa de 1 kHz, pierderea dielectrica a stratului subtire de BaTiO₃ este de 0.05, ceea ce sugereaza ca originea disparii sarcinilor electrice in aceste straturi subtiri de nanoparticule se datoreaza existentei unei conductii electrice de tip ohmic, precum si a unui exces de sarcini electrice distribuite continuu in spatiu (space charge). Aceste rezultate preliminare indica faptul ca straturile subtiri obtinute din nanocuburi de BaTiO₃ prezinta proprietati dielectrice foarte bune, ceea ce face ca aceste straturi subtiri sa poata fi integrate ca materiale dielectrice in componente electronice flexibile, cum ar fi condensatori planati sau tranzistori flexibili cu efect de camp.

Din variatia constantei dielectrice cu temperatura la diferite frecvente se poate observa existenta unor "cocoase" in jurul temperaturii de 65 °C care apar la toate valorile de frecventa ale campului electric. Existenta unor astfel de anomalii in variatia constantei dielectrice cu temperatura sugereaza ca la aceasta temperatura are loc tranzitia de faza de tip ferroelectric-paraelectric, iar temperatura Curie (T_c) a acestor straturi subtiri este in jurul acestei temperaturi. Acest lucru nu este neobisnuit, din moment ce temperatura Curie a monocristalelor de titanat de bariu este de 120 °C iar temperatura Curie scade semnificativ odata cu scaderea marimii grauntilor cristalini. Un comportament similar a fost observat si in cazul variatiei pierderii dielectrice $\text{tg}\delta$ in functie de temperatura (Figura 12c), ceea ce confirma faptul ca filmul dielectric are un comportament ferroelectric la temperatura ambianta.

In scopul realizarii de materiale compozite cu proprietati dielectrice controlate si potential aplicativ in componente reciclabile biodegradabile („green electronics”), a fost aleasa

ca matrice polimerica gelatina, in care au fost inglobate diferite concentratii de nanoparticule cubice de BaTiO₃ (BT) cu dimensiuni ale particulelor de cca. 10nm. Gelatina este un biopolimer proteic natural, derivat prin hidroliza partiala a colagenilor nativi existenti in corpul animalelor (piele, tendoane, cartilaje si oase), cu proprietati electroactive, ne-toxic, reciclabil si biocompatibil. Filmele de gelatina sunt folosite in diferite domenii, cum ar fi medicina, industria alimentara iar de curand studiile au aratat ca prin incorporarea in filmele de gelatina a diferitelor particule acestea prezinta un potential interes pentru aplicatii in dispozitive optice si electrice integrate. Filmele flexibile compozite din gelatina (Gel) si nanoparticule cubice de BaTiO₃ (BT) functionalizate au fost preparate folosind gelatina comerciala ca matrice polimerica. Pentru obtinerea filmelor compozite xBT-(1-x)Gel flexibile (Fig. 13, a) cu diferite concentratii masice de BT ($x=0, 6.25, 18, 25$ si 40%) s-a folosit tehnica de turnare in strat subtire din solutie (*solvent casting*). Analiza structurala cu difractie cu radiatii X arata ca gelatina are o structura amorfa, iar prin adaosul de nanoparticule de BT perovskit cu structura cubica predomina faza de perovskita acestora (Fig. 13). Investigatiile microstructurale folosind Microscopia Electronica de baleaj (SEM) au aratat omogenitatea distributiei de nanoparticulelor cubice de BT in matricea de Gelatina.



Figura 13. Filme flexibile compozite de BaTiO₃-gelatina: (a); (b) difractogramele compozitelor xBT-(1-x)Gel.

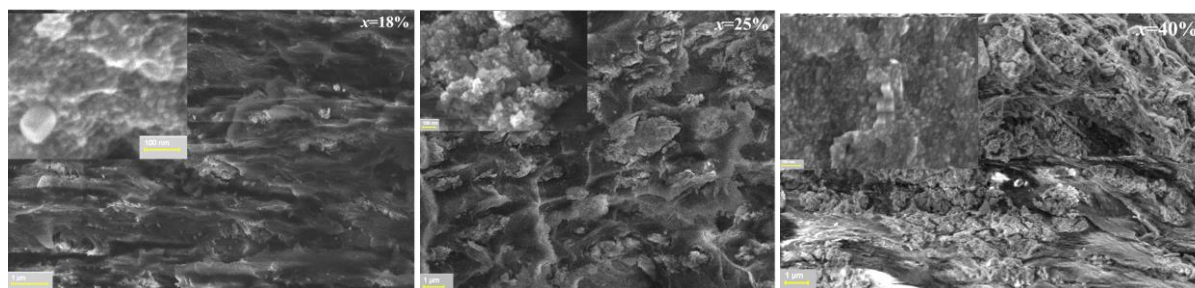


Figura 14. Imagini SEM ale filmelor flexibile compozit xBT-(1-x)Gel cu $x=18, 25$ si 40%.

Masuratorile dielectrice efectuate la temperatura camerei in domeniul de frecventa ($1-10^6$) Hz au aratat ca prin aditia de nanoparticule cubice de BT, compozitul flexibil xBT-(1-x)Gel cu $x=0, 6.25, 18, 25$ si 40%BT prezinta o crestere a permitivitatii dielectrice odata cu cresterea cantitatii de nanoparticule de BT, cu valori de 9.2 la 14.6 pentru $x=0\%$ si respectiv $x=40\%$ BT, la frecventa de 10^5 Hz (Fig. 15(a)) iar pierderile dielectrice sunt mici, $\sim 3-5\%$, ceea ce indica un caracter dielectric al acestora. La frecvente mici, sub 100Hz, toate esantioanele prezinta o dispersie dielectrica si o crestere a partii reale si imaginare a permitivitatii, datorita conductivitatii create prin efect Maxwell Wagner al sarcinilor spatiale situate la interfatale dintre particulele de BT si matricea polimerica de gelatina (Fig. 15(a-c)). Analiza structurala si masuratorile dielectrice sunt necesare in studiul interactiunilor dintre matrice si materialul de umplere. Astfel, proprietatile dielectrice sunt stans legate de polarizabilitatea materialului, sau altfel spus de prezenta dipolilor permanenti, sarcini spatiale, polarizatia ionica si electronica. In cazul filmelor cu matrice polimerica de Gelatina, polarizabilitatea poate aparea in principal din legaturile de hidrogen si structurile polare prezente in macromolecule.

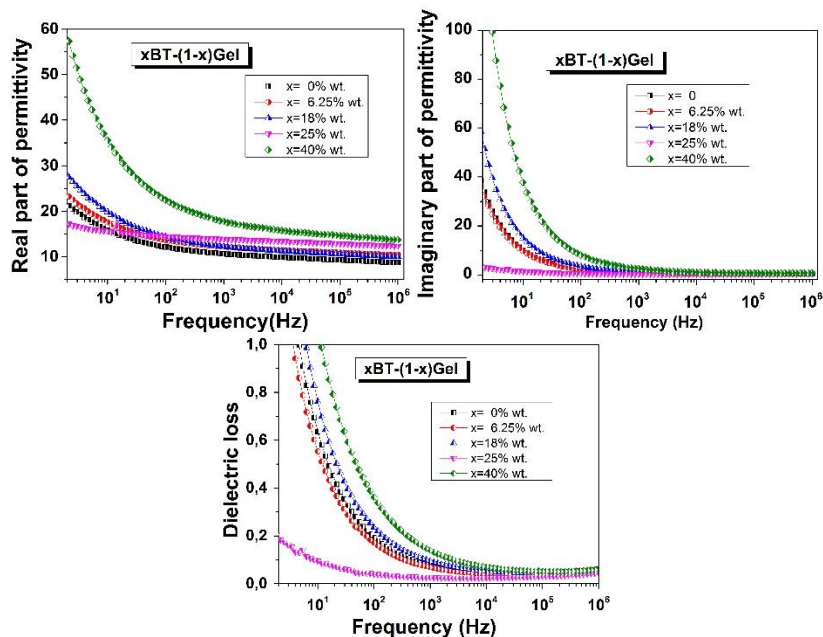
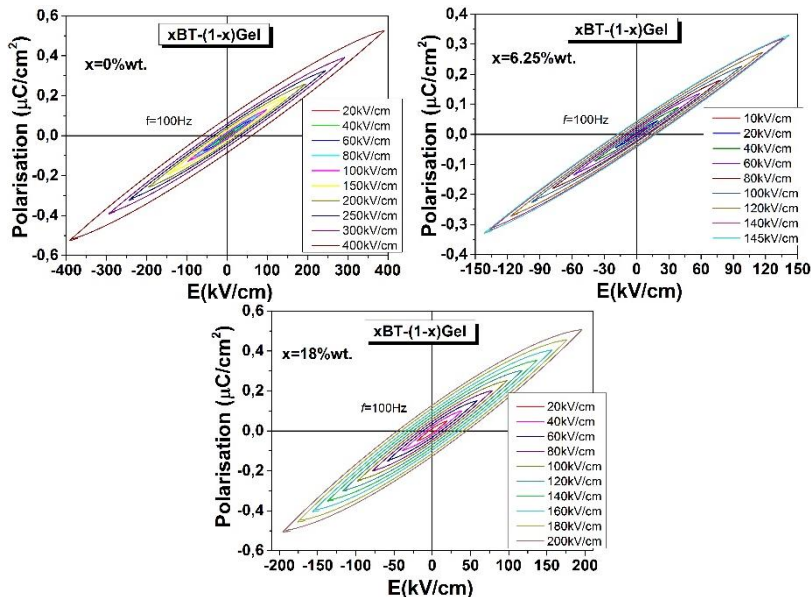


Figura 15. Caracteristicile dielectrice in functie de frecventa pentru filmele compozit flexibile cu formula $x\text{BT}-(1-x)\text{Gel}$ ($x=0, 6.25, 18, 25$ si 40%).

Proprietatile feroelectrice - polarizatia in functie de campul electric aplicat $P(E)$ au fost determinate la temperatura camerei, la trei frecvențe diferite. Rezultatele pentru $f=100$ Hz sunt prezentate comparativ in graficele din Fig. 4. Polarizatia creste datorita aditiei de nanoparticule de BT, caracterul insa ramanand de dielectric linear cu pierderi (echivalent cu o grupare RC).



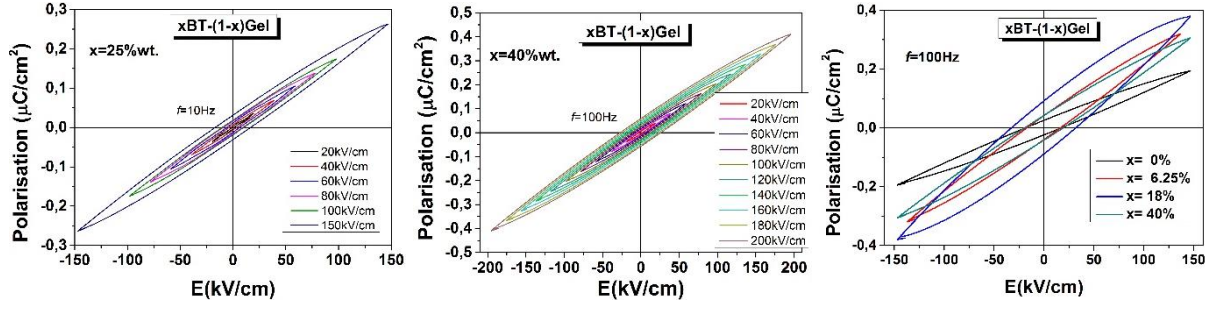


Figura 16. Cicluri de histerezis $P(E)$ la $f=100$ Hz pentru filme compozite flexibile $x\text{BT}-(1-x)\text{Gel}$ cu $x=0, 6.25, 18, 25$ si 40% si comparatia dintre acestea.

Densitatea de energie electrostatica (W) ce poate fi inmagazinata folosind filmele compozite este descrisă prin $W = \int E dP$, unde E este campul electric si P este polarizatia. Prin aplicarea unui camp electric care creste de la zero la campul maxim (E_{max}), polarizarea creste la valoarea maxima (P_{max}). Densitatea de energie electrica recuperata (W_{rec}) si densitatea de energie electrica stocata/inmagazinata in unitatea de volum (W_{stored}) au fost determinate din ciclurile de histerezis $P(E)$ pentru campuri electrice aplicate $-E_{max}$ si $+E_{max}$ si calculate din integralele:

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (1)$$

$$W_{stored} = \int_{P_{-r}}^{P_{max}} E dP \quad (2)$$

$$W_{stored} = W_{rec} + W_{loss} \quad (3)$$

Energia electrica stocata (W_{stored}) este indicata in Fig. 18 de aria totala indicata in zona marcata cu albastru, densitatea de energie electrica recuperabilă (W_{rec}) este energia eliberata in timpul descarcarii de la E_{max} la camp zero, reprezentata de zona de culoare verde, energia electrica pierduta (disipata) intr-un ciclu la o incarcare si o descarcare (W_{loss}) este reprezentata de zona gri iar eficienta energetica de stocare este:

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{stored}} \times 100\%, \quad (4)$$

$$\text{unde } W_{stored} = W_{rec} + W_{loss} \quad (5)$$

Au fost calculate densitate de energie stocata si eficienta de stocare a energiei pentru filmele flexibile compozite $x\text{BT}-(1-x)\text{Gel}$ cu diferite compozitii pentru un câmp electric maxim aplicat de 150kV/cm , la frecventa de 100Hz , iar rezultatele sunt prezentate in graficele din Fig. 18:

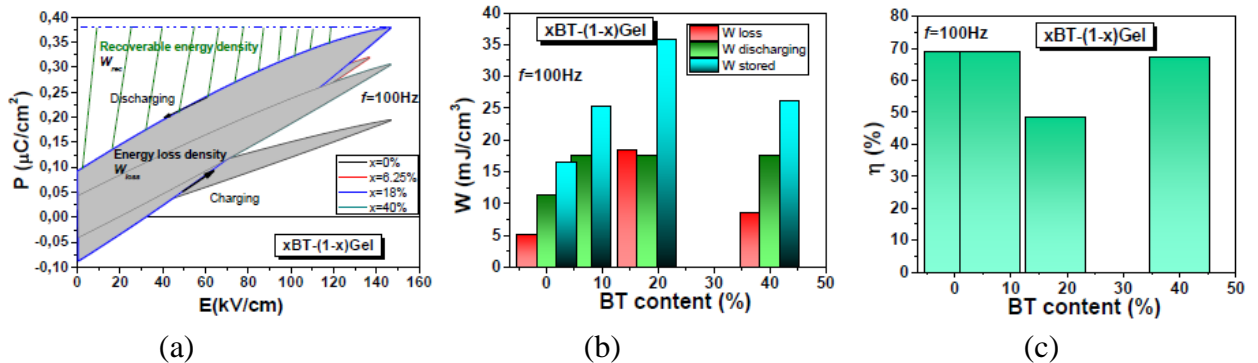


Figura 18 (a) Dependente $P(E)$, (b) Densitatea de energie de pierderi, recuperabila stocata și (c) eficienta de stocare a energiei η pentru filmele flexibile compozite de $x\text{BT}-(1-x)\text{Gel}$ cu diverse compozitii.

Masuratorile proprietatilor feroelectrice si calculul densitatii de energie stocate in aceste straturi flexibile compozit de Gelatina si nanoparticule cubice de BT au aratat ca pentru un camp electric aplicat de 150kV/cm, la o frecventa de 100Hz, sistemul compozit cu $x=18\%$ prezinta cea mai mare densitate de energie de stocare:

BT (%)	W_{loss} (mJ/cm ³)	$W_{\text{discharge}}$ (mJ/cm ³)	W_{stored} (mJ/cm ³)	η (%)
x=0	5.0657	11.3672	16.4329	69.17
x=6.25	7.807	17.481	25.288	69.12
x=18	18.4217	17.479	35.9	48.6
x=40	8.542	17.557	26.099	67.2

5) Masurarea rezistentei de contact la nivelul interfetei metal-semiconductor folosind masuratori de linie de transmisie

In vederea caracterizarii titanatului de bariu sub formă de nanocuburi (BTNc), obtinut prin metoda hidrotermala, in domeniul microundelor s-au realizat 2 tipuri de probe obtinute astfel (notare BTNcM): dispersia de BTNc in mesitilen (24mgBT dispersat in 1 mL de solvent) a fost depusa pe un suport de MgO (Crystec) prin centrifugare la 2000rpm/30s. Probele astfel obtinute au fost tratate in vederea eliminarii solventului la 200°C/3min si 400°C/3min. Una dintre probe a fost supusa si tratamentului de sinterizare la 800°C/1h.

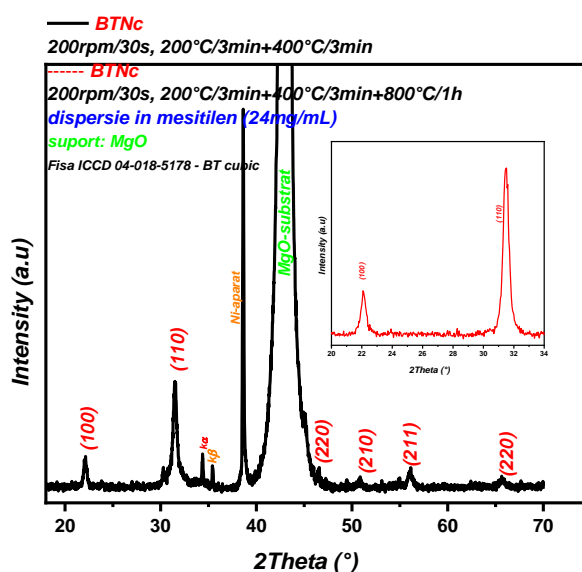


Figura 19. Difractogramele de raze X pentru probele BTNc

Structura probelor BTNcM a fost investigata prin difractie de raze X (XRD) folosind echipamentul *Bruker D8 Advance* care lucreaza cu fascicol paralel de raze X (radiatie Cu K α) in geometrie de lucru simetrica θ - θ . Difractogramele au fost achizitionate in domeniul unghiular $2\theta=18^{\circ}$ - 70° , utilizand un pas de 0.02° . Analiza de difractie de raze X (XRD) evidentiaza picurile corespunzatoare BT cubic (fisa ICCD 04-018-5178) si nu exista faza parazitara datorata solventului. Dimensiunea de cristalit nu este modificata prin tratamentul de sinterizare, largimea picului la semi-inaltime (FWHM) avand aceeasi valoare (vezi figura 19).

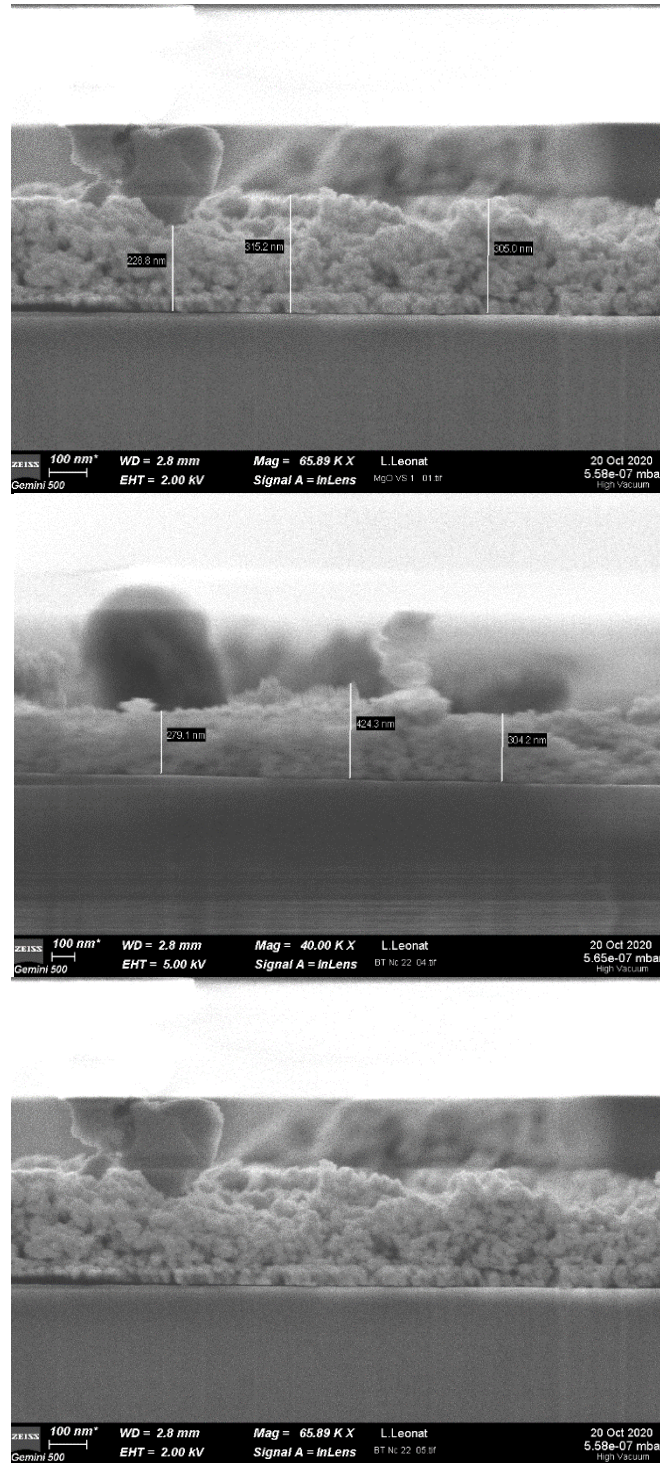


Figura 20. Imagini SEM in sectiune pentru proba *BTNcM_ cu tratament 200°C/3min si 400°C/3min*

Grosimea stratului de BTNc a fost masurata cu ajutorul masuratorilor de microscopie electronica de baleaj (SEM) in sectiune realizate pe *microscopul Gemini SEM 500* (vezi fig. 20 si fig. 21). *Grosimea variaza intre 229-424 nm*

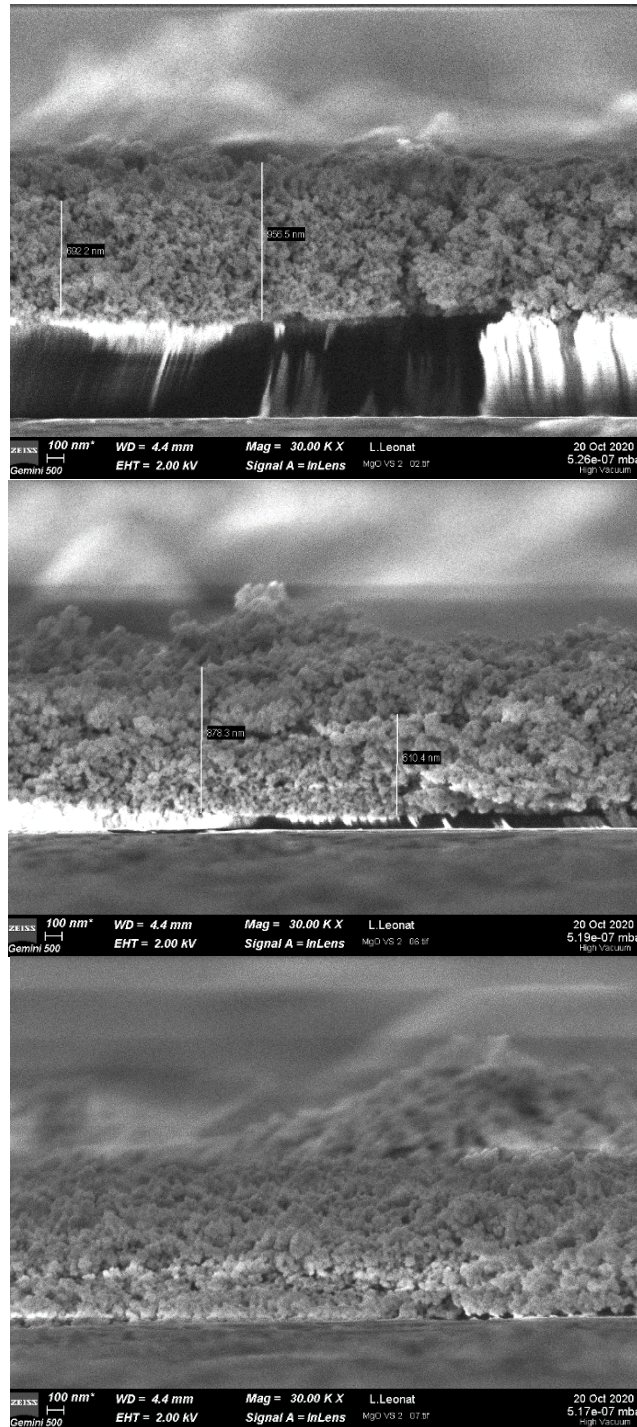


Figura 21. Imagini SEM in sectiune pentru proba *BTNcM_cu tratament 200°C/3min si 400°C/3min+800°C/1h*

Grosimea variaza intre 692-878 nm

Masurari in microunde

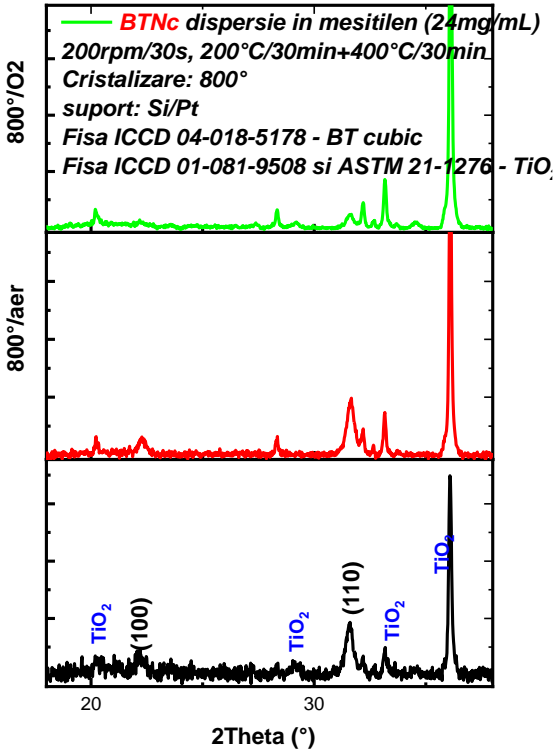
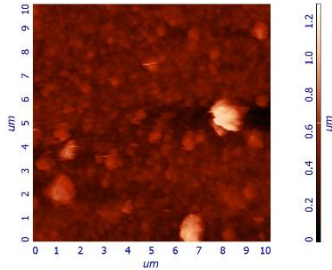
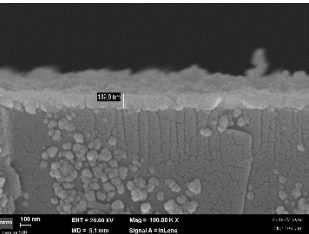
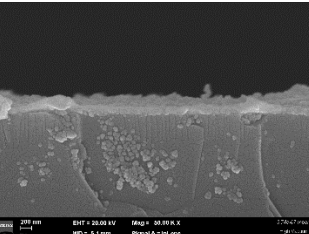
Au fost masurate in cavitatea SPDR 20 GHz https://www.qwed.com.pl/resonators_spdr.html) substraturile MgO100 si cele doua filme BTNcM. Rezultatele obtinute sunt rezumate in tabelul de mai jos:

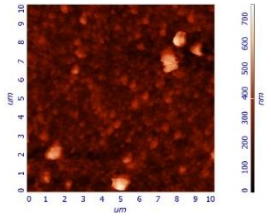
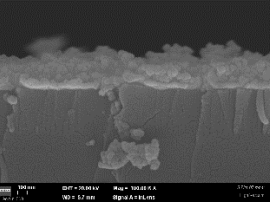
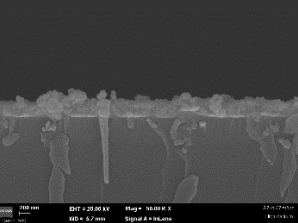
Proba	Frecventa de rezonanta (GHz)	Factor de calitate
Cavitate goala	20.00025	8050
MgO100 SV1	18.84577	6850
MgO100SV2	18.85618	7100
Cavitate goala	20.00003	8000
BT/ MgO100 SV1	18.83592	4700
BT/ MgO100 SV2	18.83587	3450

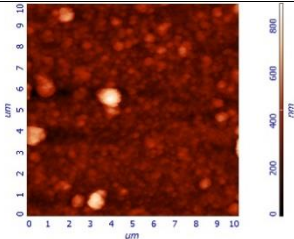
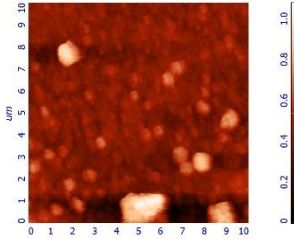
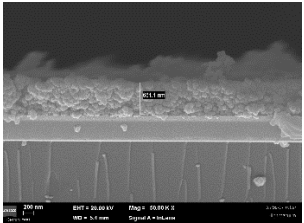
Determinarea parametrilor dielectrice presupune ca filmul acopera tot substratul intr-un mod uniform. Din micrografiile SEM se observa ca aceasta conditie nu este indeplinita pe deplin, prim urmare, extragerea contantei dielectrice si a pierderilor este afectata de variatia in grosime a filmelor. Mai mult, avand in vedere porozitatea filmelor, se determina practic contanta dielectrica efectiva.

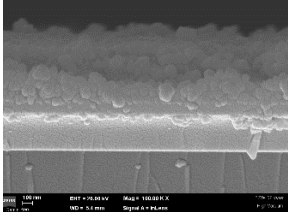
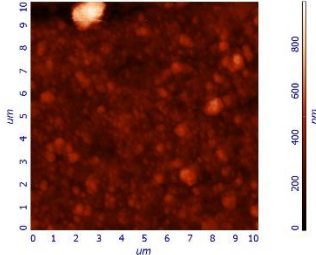
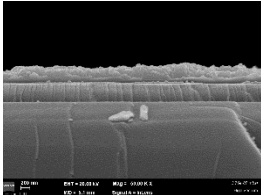
Proba /grosime (nm)	Contanta dielectrica	Pierderi dielectrice
BT/ MgO100 SV1		
h1=275	107.4	6.32×10^{-2}
h2=300	100.1	6.32×10^{-2}
h3=325	93.9	6.31×10^{-2}
H4=350	86.0	6.31×10^{-2}
BT/ MgO100 SV2		
h1=800	77.5	6.81×10^{-2}
h2=850	73.0	6.80×10^{-2}
h3=900	69.0	6.79×10^{-2}
h4=950	65.4	6.79×10^{-2}

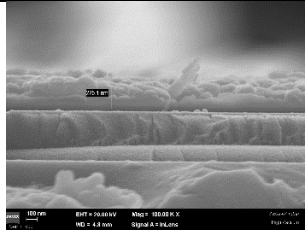
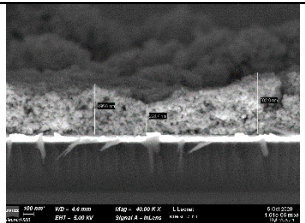
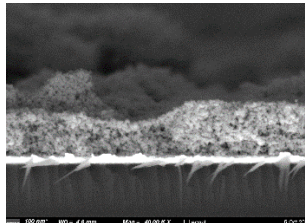
Alte probe au fost preparate apoi pentru masuratori electrice in domeniul frecventelor joase. Au fost utilizati suportii de Pt/Si, cu electrod superior din Pt sau Au, pentru a define geometrii de tip capacitor pentru masuratori electrice. Probele astfel preparate sunt prezentate in tabelul urmator impreuna cu rezultatele caracterizarilor structural si morfologice.

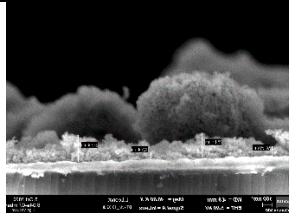
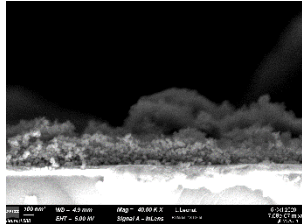
Nr. Crt	Proba	Conditii de depunere/Grosime strat	Solutie/XRD	AFM/SEM
1	2020_BTNCM_11	Solvent Mesitilen, solutie 12mg/ml 2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min Grosime strat ~ 140nm	24mgBTNC/1mL solvent 	  

2	2020_BTNcM_12	Solvent Mesitilen, solutie <i>12mg/ml</i> 2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min+800°C <i>aer</i> Grosime strat ~ 250nm		  
3	2020_BTNcM_13	Solvent Mesitilen, solutie <i>12mg/ml</i>		

		2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min+800°C O ₂		
4	2020_BTNCM_14	Solvent Mesitylen, solutie 24mg/ml 2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min Grosime strat ~ 660nm		 

				
5	2020_BTNcM_15	<p>Solvent Mesitilen, solutie 24mg/ml</p> <p>2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min+800°C aer</p> <p>Grosime strat ~ 250nm</p>		 

				
7	2020_BTNCM_17	Solvent Mesitilen, solutie 36mg/ml 2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min Grosime strat ~300 nm		 
8	2020_BTNCM_18	Solvent Mesitilen, solutie 36mg/ml 2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min+800°C aer		

		Grosime strat ~ 270nm		 
9	<i>2020_BTNcM_19</i>	Solvent Mesitilen, solutie 36mg/ml 2500rpm/30s, 200°/30min+400°/30min+800°C O₂		

In graficele urmatoare sunt prezentate, spre exemplificare, masuratori de capacitate si pierderi dielectrice la diferite temperaturi pentru probele cu grosimi extreme.

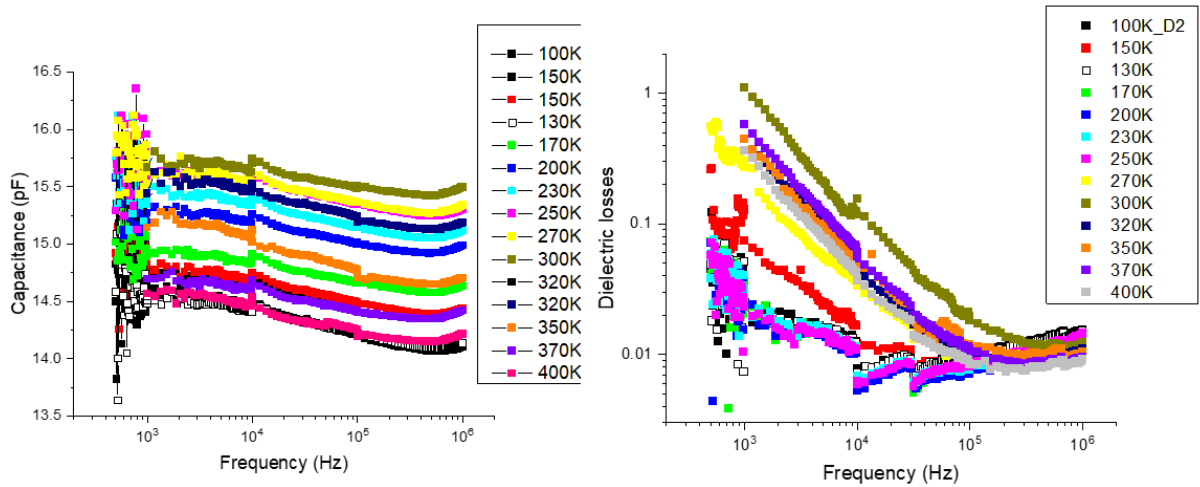


Figura 22. Dependenta de frecventa a capacitatii (stanga) si pierderilor (dreapta) la diferite temperaturi pentru o proba cu grosimea medie de 600 nm.

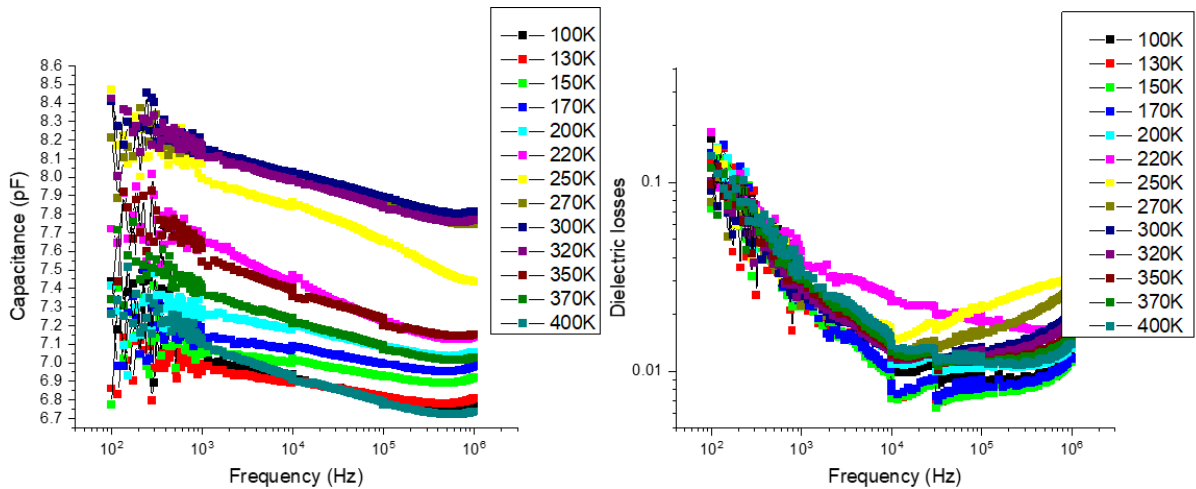


Figura 23. Dependenta de frecventa a capacitatii (stanga) si a pierderilor (dreapta) la diferite temperaturi pentru o proba cu grosimea medie de 130-140 nm.

Analizand comportamentul pierderilor dielectrice la frecvente joase, pentru diferite grosimi de film BTNc, s-a observat ca acesta este aleator, pentru unele filme pierderile fiind foarte mari iar pentru altele mici, fara nici o legatura cauzala cu grosimea. Acest lucru face dificila estimarea unei rezistente de contact. Cel mai probabil, comportamentul aleator este dat de porozitatea variabila a filmelor, ceea ce duce nu numai la pierderi dificil de controlat, dar si la valori de capacitate reduse pentru condensatorii Pt/BTNc/PT.

6) Proiectarea de tranzistori cu efect de camp folosind substraturi rigide si flexibile prin litografie. Depunerea de straturi subtiri folosind cernelurile semiconductoare obtinute. Verificarea existentei contactelor ohmice intre straturile subtiri si electrozi

Pentru fabricarea tranzistorilor se va folosi tehnica foto-litografiei pentru a delimita zona canalului semiconductor si cele ale electrozilor sursa si drena.

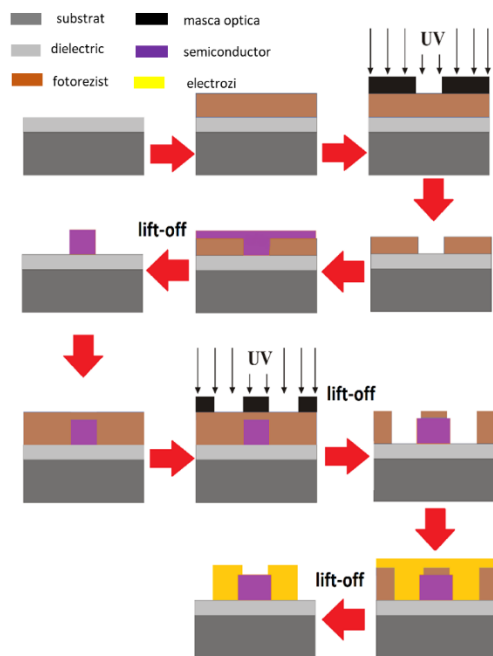


Figura 24. Procesul de fabricare a tranzistorilor.

Pe substratul acoperit cu un strat conductor (cu rol de electrod de poarta) si un stratul dielectric (cu rol de dielectric de poarta) se va depune un strat de fotorezist, AZ 5214E, prin cetrifugare care apoi va fi tratat termic la 120°C. Structura astfel obtinuta se iradiaza cu lumina UV, utilizand echipamentul de litografiera EVG620.

Dupa ce a fost inlaturat fotorezistul expus optic (prin proesul de developare), substratul va fi introdus in camera de pulverizare magnetron in regim rf pentru a depunerea stratul semiconductor. Post-depunere portiunile de semiconductor nedorite vor fi indepartate, impreuna cu restul de fotorezist, prin procesul de „lift-off”. Pentru a finaliza structura, electrozii sursa si drena vor fi delimitati urmand acelasi proces ca si in cazul semiconductorului de canal. Dispozitivele obtinute vor fi tratate termic, la temperaturi mai mici de 250 °C, pentru imbunatatirea proprietatilor electrice ale canalului semiconductor. Masca de fotolitografie a fost proiectata pentru a avea pe acelasi substrat un numar de cel putin 16 dispozitive cu un raport W/L al canalului variabil.



Figura 25. Captura proiectie masca fotolitografie

7) Caracterizarea structurala prin difracție de raze X a straturilor subțiri obținute din nanoparticule coloidale dielectrice. Caracterizarea proprietatilor electrice, in temperatura variabila ale straturilor subțiri obținute. Determinarea energiilor de activare termica a conductivitatii electrice.

Investigațiile prin microscopie electronică prin transmisie (TEM) efectuate asupra probei BTNcM-18 au fost realizate utilizând microscopul electronic JEOL ARM200F echipat cu un spectrometru de raze X cu dispersie în energie (EDS) JEOL JED-2300T la tensiunea de accelerare de 200kV.

Pentru pregătirea probelor, s-au lipit două barete decupate din substrat (cu stratul subțire în interior) cu un clei. După întărirea cleiului, felii subțiri (~0.3÷0.5 mm) au fost decupate cu ajutorul unui ferăstrău cu fir sau cu disc diamantat și apoi subțiate până la obținerea transparenței electronice. Subțierea mecanică se face în etape cu discuri abrazive din ce în ce mai fine (granulația plecând de la 30 μm și ajungând la 0.5 μm) și se termină cu o suprafață din pâslă îmbibată cu o suspensie abrazivă foarte fină (granulația 25 nm). Suprafața de polizaj este supravegheată în timpul procesului cu ajutorul unui microscop optic. Când s-a obținut grosimea minimă de 10-20 μm, în funcție de natura materialului, subțierea este continuată cu un bombardament cu fascicule de ioni de argon accelerați între 1 și 7 kV. Bombardamentul încetează în momentul străpunerii, regiunea utilă pentru microscopia electronică de transmisie fiind delimitată de marginea golului astfel creat.

Imaginile TEM convențional (CTEM) (figura 26a-c) prezintă succesiunea filmelor depuse pe substratul de Si: BaTiO₃ la suprafață, electrodul de Pt, filmul de TiO₂ și cel de SiO₂. Din imagini, se observă că filmul de SiO₂ are o grosime de 480 nm, cel de TiO₂ de 13 nm, iar electrodul de Pt de aproximativ 93 nm. În figura 1c se poate observa deasemenea că interfețele între filmul de TiO și electrodul de Pt, respectiv între electrodul de Pt și stratul de nanoparticule de BaTiO₃ nu sunt netede. Din figurile 26a și b rezultă faptul că stratul de nanoparticule de BaTiO₃ are o grosime variabilă, pornind de la 200 nm și ajungând până la 600 nm. Imaginile CTEM asemănătoare celor din Figurile 26b și c achiziționate în timpul investigațiilor TEM au permis realizarea unei statistici de dimensiuni pentru nanoparticulele de BaTiO₃. Acestea au un diametru cuprins între 5 nm și 39 nm, diametrul mediu fiind de 20 nm.

Diagrama de difracție (figura 27b) realizată pe nanoparticulele de BaTiO₃ aflate în interiorul cercului negru reprezentând apertura de selecție folosită (figura 27a) corespunde structurii cristaline a BaTiO₃ cubic având grupul spațial $Pm\bar{3}m$ și parametrul de rețea $a=4,062 \text{ \AA}$. Imaginile TEM de înaltă rezoluție (HRTEM) (figurile 27c și d) demonstrează că nanoparticulele de BaTiO₃ sunt bine cristalizate, mai vizibile fiind planele (110) având distanța interplanară de 2.87 \AA .

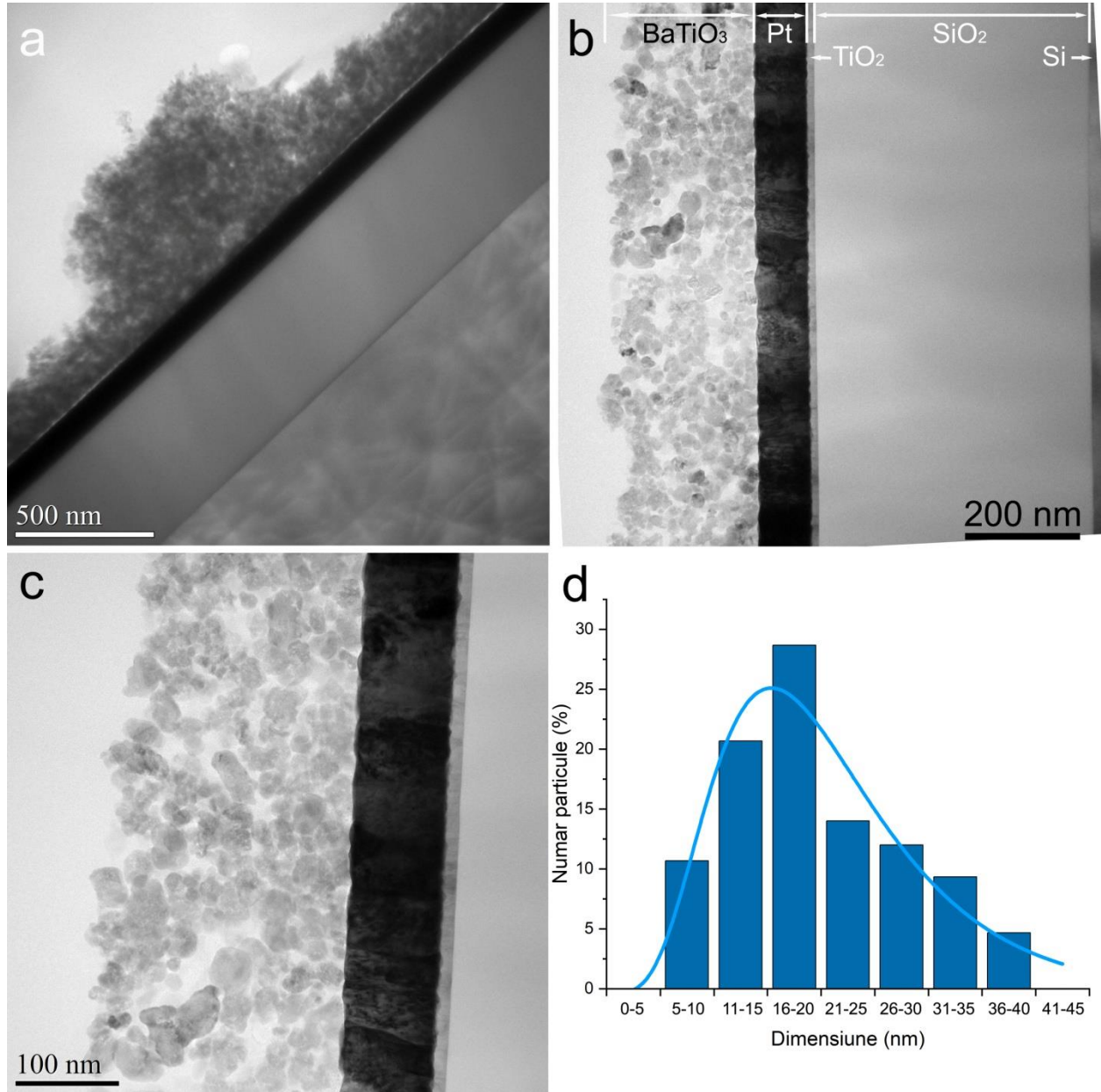


Figura 26. a)-c) Imagini CTEM ale probei BTNcM-18 prezentând succesiunea filmelor de BaTiO₃/Pt/TiO₂/SiO₂ depuse pe substratul de Si; d) statistica nanoparticulelor de BaTiO₃ fitată cu funcția LogNormal.

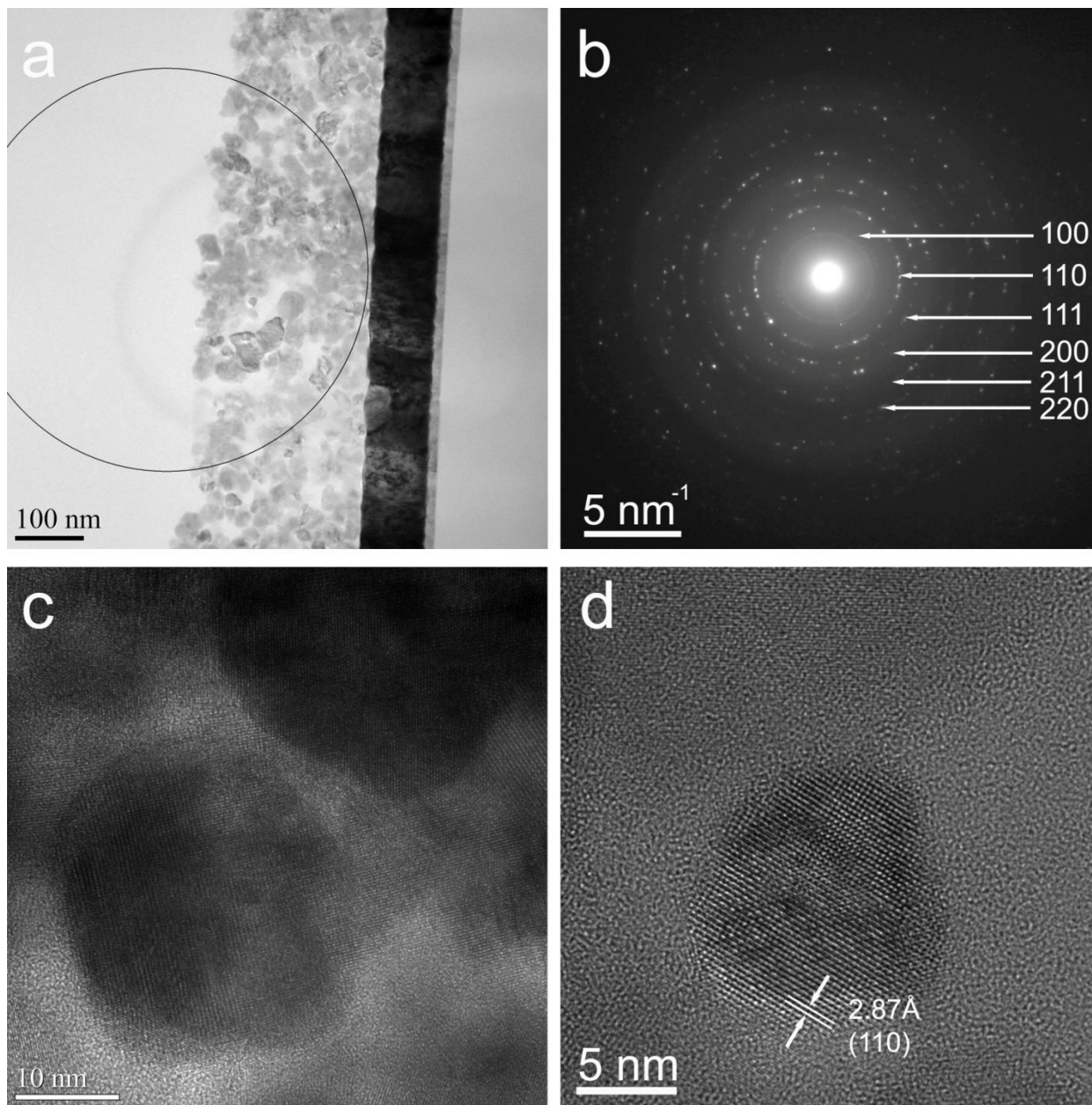


Figura 27. a) Imagine CTEM a probei BTNCM-18 în care cercul negru prezintă zona delimitată de apertura de selecție pe care s-a realizat diagrama de difracție; b) diagrama de difracție realizată pe nanoparticulele de BaTiO₃; c)-d) imagini HRTEM prezentând nanoparticule de BaTiO₃.

Pentru a determina distribuția spațială a elementelor chimice în probă, s-a folosit modul de lucru STEM în care un fascicul focalizat baleiază probă, iar cuantele de rază X provenite din fiecare punct scanat sunt captate de un detector. În imaginea 9a este prezentată imaginea STEM de câmp întunecat (DF) ce conține zona care a fost analizată. Hărțile elementale ale Pt, Ba și Ti sunt prezentate în figurile 28 b)-d). Prin suprapunerea celor 3 hărți, se observă existența a trei regiuni distincte corespunzătoare filmului de TiO₂ (în partea stângă), electrodului de Pt și stratului de BaTiO₃ (în partea dreaptă). Trebuie menționat că în EDX vârfurile Ba și Ti se suprapun, prin

urmare în harta elementală a Ba apare semnal și în zona filmului de TiO₂. În figura 28f este reprezentată variația concentrației Ti și Pt de-a lungul unei linii transversale pe succesiunea de filme.

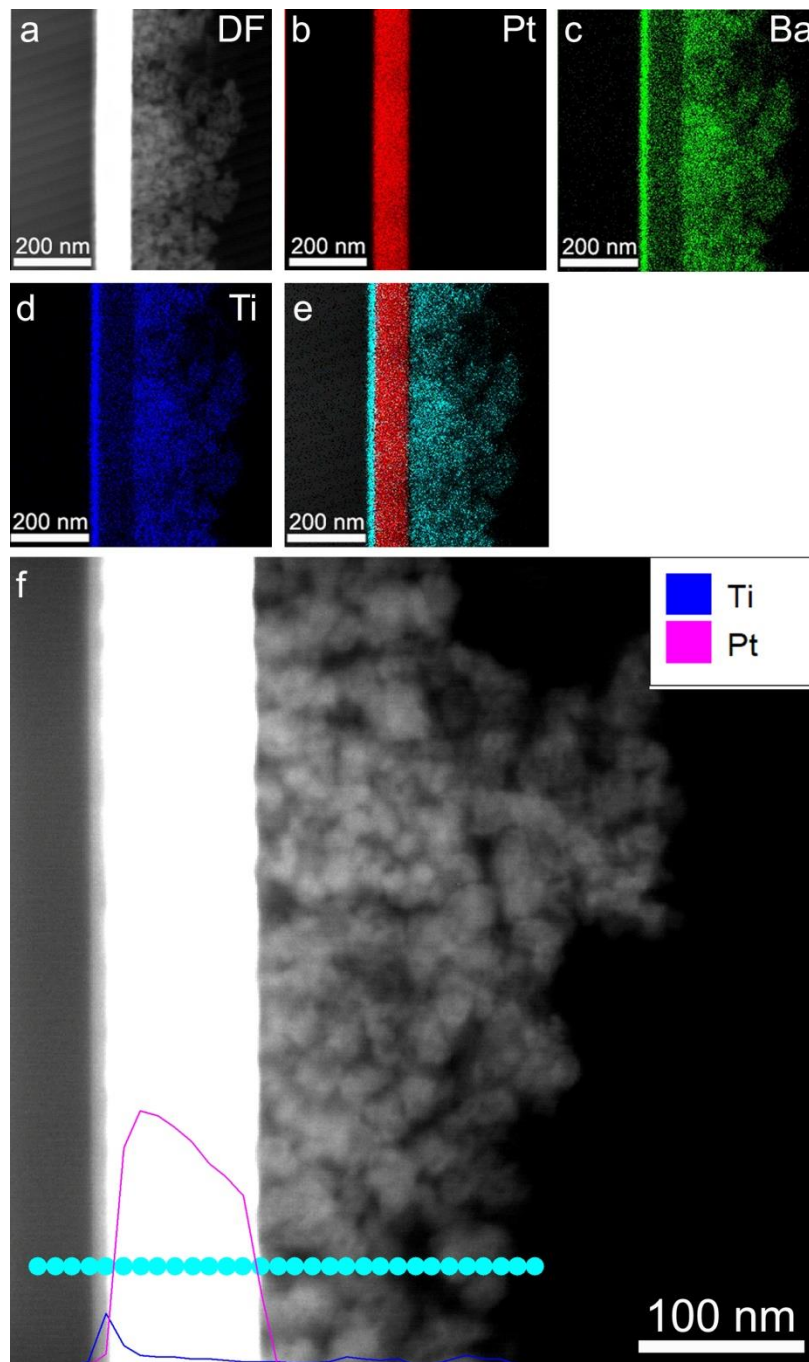


Figura 28. a) Imagine STEM-DF a probei BTNCM-18; b)-d) hărțile elementale ale elementelor chimice prezente în probă (Pt, Ba și Ti); e) imaginea rezultată din suprapunerea hărților elementale; f) profil EDX pe linie prezentând variația concentrației elementelor selectate (Ti și Pt).

Pentru a investiga proprietățile structurale ale filmelor de BTO, am folosit pe lângă difracția de raze X, și spectrometria Raman, întrucât difracția de raze X nu permite întotdeauna distincția între structurile orientate tetragonal și cubic.¹

Măsurătorile Raman au fost realizate la temperatura camerei utilizând un microscop Raman Confocal LabRAM de la Horiba-Jobin Yvon Horiba dotat cu laser 633 nm cu o putere de 50 mW, obiectiv de 100x, rețea de difracție cu 1200 linii/mm, detector răcit electronic la 5 °C.

Filmele de BTO au fost depuse folosindu-se suspensii de BTO in mesitilen de diferite concentrații si tratate termic in diferite condiții. Pulberea de BTO folosita pentru obținerea straturilor a fost obținută in INCDFM într-o etapa anterioara si are dimensiunile nanocuburilor de aproximativ 20nm.

Spectrele Raman sunt prezentate in Figurile prezentate mai jos.

Astfel:

- in Figura 29 sunt prezentate spectrele probelor obținute in urma depunerii de BTO folosind o suspensie de BTO in mesitilen de 12 mg/ml si tratate termic diferit.
- In Figura 30 sunt prezentate spectrele probelor obținute in urma depunerii de BTO folosind o suspensie de BTO in mesitilen de 24 mg/ml si tratate termic diferit.
- In Figura 31 sunt prezentate spectrele probelor obținute in urma depunerii de BTO folosind o suspensie de BTO in mesitilen de 36 mg/ml si tratate termic diferit.

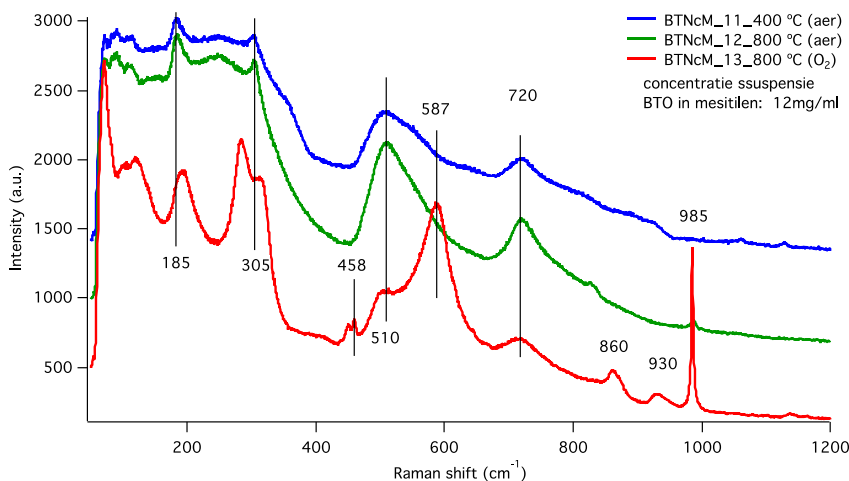


Figura 29. Spectrele Raman ale filmelor obținute folosind o suspensie de BTO in mesitilen de 12mg/ml si tratate termic la diferite temperaturi si in diferite atmosfere

¹ M. Ring and K. L. Kavanagh, J. Appl. Phys. 94, 5982 (2003).

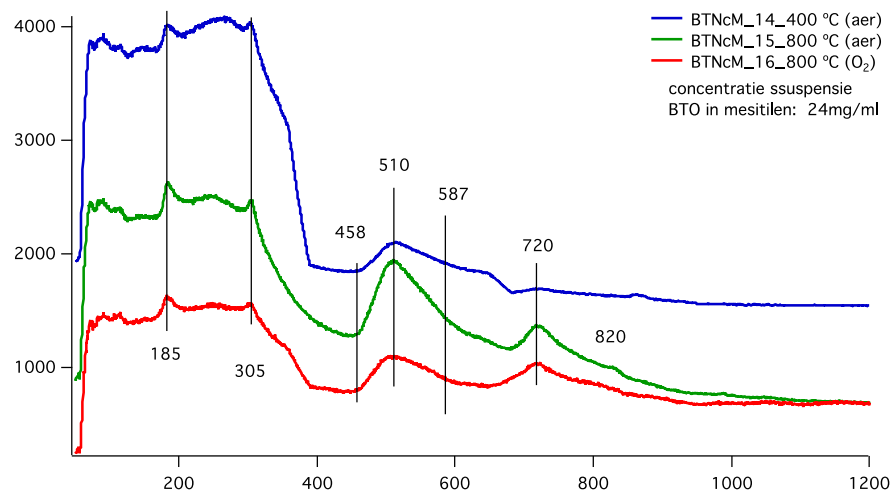


Figura 30. Spectrele Raman ale filmelor obținute folosind o suspensie de BTO in mesitilen de 24 mg/ml si tratate termic la diferite temperaturi si in diferite atmosfere

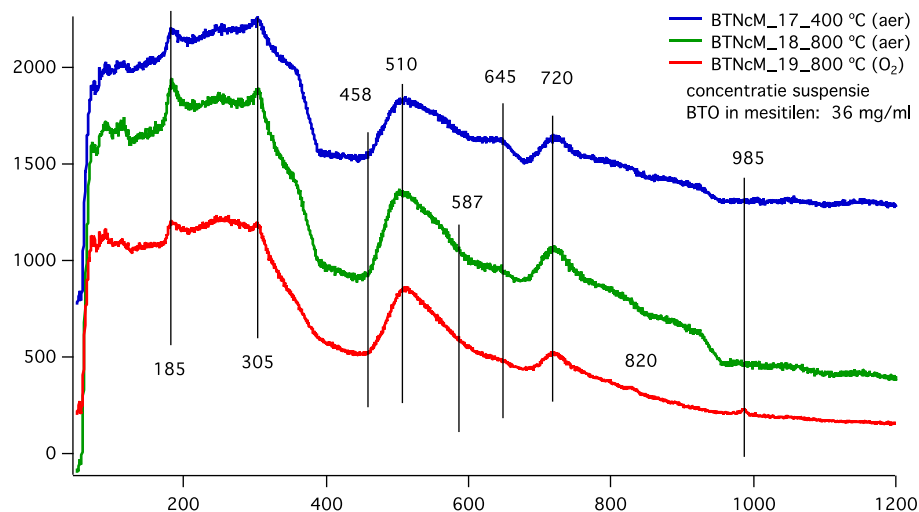


Figura 31. Spectrele Raman ale filmelor obținute folosind o suspensie de BTO in mesitilen de 36 mg/ml si tratate termic la diferite temperaturi si in diferite atmosfere

Faza cubică a BTO prezintă 15 grade vibraționale de libertate ($n = 5$ atomi pe unitate celulară primitivă a BTO), cu $3n - 3 = 12$ moduri optice²; trei F1u și unul F2u triplu-degenerat. Modurile cu simetrie F1u și F2u nu sunt active Raman, deci pentru BTO într-o fază cubică, nu este de așteptat observarea unui semnal de ordinul întâi. În faza tetragonală, datorită deplasării ionilor de titan în raport cu oxigenul, modurile F1u se împart în trei moduri A1 și trei moduri E (dublu degenerate), în timp ce modul F2u se împarte într-un mod B1 și unul E.³

Daca luam in discuție concentrația suspensiei de BTO in mesitilen observam ca indiferent de concentrație, atât pentru tratamentul la 400 °C cat si pentru cel la 800 °C, in aer, sunt observate

² U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, R. Naik, *Phys. Rev. B* 1998, **58**, 14256, and references therein.

³ A. J. Upendra, Y. Songhak, B. Sungg, S. L. Jae, *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 12249.

liniile caracteristice fazei tetragonale, si anume: linia de la 185 cm^{-1} (mod $A_1(\text{TO}1)$), de la 305 cm^{-1} (mod $E(\text{TO}2)$) cat si picul bine definit de la 720 cm^{-1} (mod $A_1(\text{LO}3)$). Picul de la 720 cm^{-1} , se afla chiar in apropierea frecventelor fononice al cristalului de BTO (728 cm^{-1})⁴, doar ușor deplasat. Deși grupul de simetrie nu prezice modurile active Raman pentru o structură cubică, în BTO cubic s-ar putea observa două benzi largi la aproximativ 225 și 520 cm^{-1} . In cazul de fata, spectrele Raman ale filmelor de BTO evidențiază o banda la 510 cm^{-1} , ușor deplasata fata de cea din pulbere. Aceste deplasări către valori mai mici sau mai mari sunt caracteristice filmelor, întrucât apar tensiuni datorate influenței substratului pe care s-a depus BTO, in cazul nostru Pt.⁵

De remarcat este faptul ca, pentru probele tratate la $800\text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 (Figura 13), apar picuri suplimentare în jurul valorii de 820 cm^{-1} si 985 cm^{-1} care ar putea fi datorate tensiunii apărute la interfața Pt / BTO datorită nepotrivirii parametrilor de rețea, așa cum este demonstrat de către Guo și colab. la interfața BTO/MgO.⁶

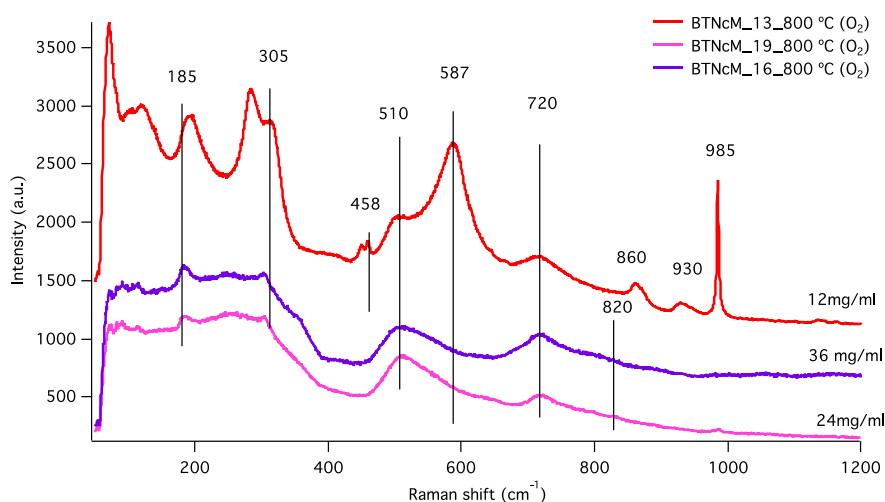


Figura 32. Spectrele Raman ale filmelor tratate la $800\text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 si folosind diferite concentrații ale suspensiei de BTO in mesitilen

Tot pentru aceste probe, dar mai ales pentru proba preparata folosind o suspensie de BTO in mesitilen de 12 mg/ml doua picuri bine definite apar la 930 si 985 cm^{-1} . Guo și colab.⁴ care au investigat filmele subțiri de BTO care erau sărace în oxigen, sau altfel spus, bogate în vacante de oxigen, au observat două picuri largi la 943 și 1039 cm^{-1} caracteristice filmelor sărace în oxigen. Ei au asociat aceste picuri cu distorsiunea rețelei BTO din cauza deficitului de oxigen. La concentrații mai mari ale suspensiei, aceste picuri nu sunt detectate, ceea ce ne permite să concluzionăm că structura tetragonală a BTO nu este distorsionată când se folosesc suspensii mult mai concentrate. Acest parametru este foarte important, deoarece ar trebui să favorizeze un răspuns electric bun la excitația mecanică.

In concluzie, deși toate spectrele Raman ale filmelor de BTO preparate folosind suspensii de diferite concentrații de BTO in mesitilen, au arătat moduri tipice fazei tetragonale la temperatura camerei, aceasta nu exclude o posibilă coexistență a fazei tetragonale cu cea cubica. Upendra și

⁴ L. H. Robins, D. L. Kaiser, L. D. Rotter, P. K. Schenck, G. T. Stauf, and D. Rytz, J. Appl. Phys. 76, 7487 (1994).

⁵ P. Wickboldt, E. Anastassakis, R. Sauer, and M. Cardona, Phys. Rev. B 35, 1362 (1987).

⁶ H.Z.Guo,Z.H.Chen,B.L.Cheng,H.B.Lu,L.F.Liu,andY.L. Zhou,J. Eur. Ceram. Soc. 25, 2347 (2005).

colab.³ au afirmat de fapt că scăderea intensității și a clarității benzii la 307 cm^{-1} indică faptul că faza tetragonală nu este unică, lucru observat și în cazul probelor studiate în cadrul acestui proiect. De asemenea tratamentul termic diferit și concentrația suspensiilor a pus în evidență apariția vacanțelor de oxigen.

În concluzie, toate activitățile prevăzute în 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 ISI:

1. D. Caruntu, B. Kavey, S. Paul, A. Bas, A. Rotaru, G. Caruntu, “*Dielectric Properties of Solution-Processed BaTiO₃-Styrene Butadiene Styrene Nanocomposites*”, ***Cryst. Eng. Comm.***, **22** (2020), 1261-1272.
2. Usher, T. M., Kavey, B., Caruntu, G., Page, K., “*Effect of BaCO₃ Impurities on the Structure of BaTiO₃ Nanocrystals: Implications for Multilayer Capacitors*” ***ACS Applied Materials and Interfaces***, **3** (2020) 9715-9723.
3. L. Curecheriu, C. Harnagea, M.T. Buscaglia, I. Pallecchi, B.S. Vasile, V.A. Surdu, A.C. Ianculescu, A. Pignolet, F. Rosei, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, *Four-fold multifunctional properties in self-organized layered ferrite*, ***Ceram. Intern.*** **46** (2020) 28621–28630
4. F. Gheorghiu, R. Stanculescu, L. Curecheriu, E. Brunengo, P. Stagnaro, V. Tiron, P. Postolache, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, *PVDF–ferrite composites with dual magneto-piezoelectric response for flexible electronics applications: synthesis and functional properties*, ***J. Mater. Sci.*** **55** (2020) 3926–3939
5. E. Brunengo, L. Conzatti, I. Schizzi, M.T. Buscaglia, G. Canu, L. Curecheriu, C. Costa, M. Castellano, L. Mitoseriu, P. Stagnaro, V. Buscaglia, *Improved dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)–BaTiO₃ composites by solvent-free processing*, ***J. Polym. Sci*** (2020), <https://doi.org/10.1002/app.50049>
6. N. Varastegani, A. Yourdkhani, S. A. Seyed Ebrahimi, A. Rotaru, *The effects of sintering temperature on structural, electrical, and magnetic properties of MgFe_{1.92}Bi_{0.08}O₄ Ferrites*, submitted to ***Journal of the American Ceramic Society*** (Manuscript ID JACERS-46560) on 27th of August 2020

Participări la conferințe naționale și internaționale:

- 1) B. Kavey, D. Caruntu, A. Rotaru, G. Caruntu, “*Controlled Synthesis and Electromechanical Characterization of Europium-Doped BaTiO₃ Nanocrystals*:

Implications in Energy Harvesting, Storage and Transfer”, **Materials Research Society (MRS) Fall Meeting (Virtual)**, November 27-December 4, 2020 (**Prezentare orală**)

- 2) A. Marcu, R. Mihalcea, A. Stancalie, C. Viespe, and N. Ionut, “*Oxide Nanostructure Growing for Sensors Applications*”, **6th Biennial International Conference on Emerging Trends in Engineering Science and Technology - ICETEST2020**, 17 - 19th December 2020, Thrissur, India (**Invited**)
- 3) Aurelian Marcu, Razvan Mihalcea, C. Samoil, E. Slushanschi, V.Chihaiia, I. Nicolae and C.Viespe, “*ZnO Nanostructures for Gas Sensing*”, SNAIA 2020, 8-11 December 2020, Paris, France (**Prezentare Orală**)
- 4) L Mihai, A. Marcu, A. Rotaru, G. Caruntu, D. Caruntu, A. Stancalie and M. Ghena, “*BaTiO₂ Dielectric Properties in Polimers*”, **Emergemat 3rd International Conference On Emerging Technologies In Materials Engineering**, 29-30 October 2020, Bucharest, Romania (**Prezentare poster**)

Director de proiect
conf. univ. dr. Aurelian Rotaru