

Universitatea “Ștefan cel Mare” din Suceava  
Facultatea de Inginerie Electrică și Știința Calculatoarelor  
Domeniul: Inginerie Electronică, Telecomunicații și Tehnologii  
Informaționale

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

- Rezumat —

**Contribuții la proiectarea și  
realizarea de materiale oxidice  
dielectrice la scară nanometrică  
pentru dispozitive  
electronice**

**Ing. Vasile MIHAILOVICI**

Conducător științific:  
**Prof. univ.dr. ing. Adrian GRAUR**

# Cuprins rezumat

<b>Motivația și structura tezei de doctorat</b> .....	4
<b>1. Introducere</b> .....	7
1.1. Stadiul actual .....	7
1.1.1. Dependența proprietăților fizice în funcție de geometria materialelor la scara nanometrică.....	9
1.1.2. Metode de sinteză a sistemelor de nanoparticule oxidice dielectrice.....	11
1.1.2.1. Metodele de sinteză în fază solidă .....	11
1.1.2.2. Metodele de sinteză în fază lichidă .....	11
1.2. Proprietățile particulelor dielectrice la dimensiuni nanometrice .....	13
1.3. Metode de nanostructurare și organizare a nanoparticulelor de oxizi dielectrici .....	14
1.4. Integrarea materialelor de tip dielectric ca elemente active în dispozitivele electronice.....	16
1.5. Concluzii.....	19
<b>2. Tehnici de caracterizare ale nanomaterialelor dielectrice oxidice</b> .....	20
2.1. Tehnici de microscopie .....	20
2.1.1. Microscopia electronică cu emisie de câmp (FE-SEM).....	20
2.1.2. Microscopia electronică de transmisie (TEM).....	20
2.1.3. Piezoresponse Force Microscopy.....	20
2.2. Tehnici de spectroscopie optică .....	20
2.2.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) .....	20
2.2.2. Spectroscopia Raman .....	21
2.3. X-ray powder diffraction .....	21
2.4. Broadband Dielectric Spectroscopy.....	21
2.5. Concluzii.....	21
<b>3. Sinteza și caracterizarea sistemelor de nanoparticule dielectrice de tip perovskit BaTiO<sub>3</sub></b> .....	22
3.1. Controlul morfologiei nanocristalelor dielectrice de tip perovskit BaTiO <sub>3</sub> .....	22
3.2. Caracterizarea nanomaterialelor de tip perovskit BaTiO <sub>3</sub> .....	24
3.2.1.1. Morfologia nanocristalelor de perovskit BaTiO <sub>3</sub> .....	24
3.2.1.2. Analiza structurală a nanoparticulelor de BaTiO <sub>3</sub> .....	25
3.2.1.3. Analiza Raman ale nanoparticulelor de BaTiO <sub>3</sub> .....	25
3.2.1.4. Analiza FT-IR a nanocristalelor de BaTiO <sub>3</sub> .....	26
3.2.1.5. Studiul dielectric al nanocristalelor de BaTiO <sub>3</sub> .....	27
3.2.1.6. Analiza PFM a nanocristalelor de BaTiO <sub>3</sub> cu morfologie cubică cu muchii trunchiate.....	30
3.3. Concluzii.....	32

<b>4.</b>	<b>Sinteza și caracterizarea sistemelor de nanoparticule dielectrice de tip spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</b>	<b>33</b>
4.1.	Controlul morfologiei nanocristalelor de tip spinel MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> și ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	33
4.2.	Caracterizarea nanomaterialelor de tip spinel MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> și ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	35
4.2.1.	Caracterizarea nanocristalelor de MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	35
4.2.1.1.	Spectroscopia infraroșie FTIR a nanocristalelor de MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	35
4.2.1.2.	Analiza cristalografică ale nanoparticulelor de MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	36
4.2.1.3.	Morfologia ale nanoparticulelor de MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	37
4.2.1.4.	Analiza UV–VIS a nanocristalelor de MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	38
4.2.1.5.	Analiza proprietăților dielectrice.....	39
4.2.1.6.	Analiza activității catalitice.....	39
4.2.2.	Caracterizarea nanocristalelor de tip spinel ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	40
4.2.2.1.	. Spectroscopia Raman a nanocristalelor de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	40
4.2.2.2.	Analiza cristalografice ale nanopudrelor ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	41
4.2.2.3.	Analiza morfologiei și analiza elementală a nanoparticulelor de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	42
4.2.2.4.	Analiza proprietăților dielectrice ale nanopulberilor de tip spinel ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	43
4.3.	Concluzii.....	44
<b>5.</b>	<b>Integrarea materialelor dielectrice pe bază de oxid în dispozitive electronice.....</b>	<b>45</b>
5.1.	Integrarea nanomaterialelor de tip perovskit BaTiO <sub>3</sub> în dispozitive electronice.....	45
5.1.1.	Fabricarea de cerneluri pe bază de nanoparticule de BaTiO <sub>3</sub> și nanostructurarea acestora sub formă de straturi subțiri .....	45
5.1.2.	Elaborarea și caracterizarea filmelor subțiri pe bază de nanoparticule BaTiO <sub>3</sub> .....	46
5.1.3.	Fabricarea și caracterizarea condensatoarelor pe bază de nanocristale de BaTiO <sub>3</sub> .....	53
5.2.	Integrarea nanomaterialelor de tip spinel ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> în dispozitivele electronice.....	58
5.2.1.	Pregătirea suspensiilor de nanoparticule de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pentru depunerea de filme subțiri.....	58
5.2.2.	Elaborarea și caracterizarea filmelor subțiri pe bază de nanoparticule de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	59
5.2.3.	Fabricarea și caracterizarea condensatoarelor pe bază de nanocristale de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	61
5.3.	Concluzii.....	63
<b>6.</b>	<b>Concluzii generale și perspective.....</b>	<b>64</b>
<b>7.</b>	<b>Diseminarea rezultatelor.....</b>	<b>67</b>

# Motivația și structura tezei de doctorat

Pe măsură ce dimensiunea tranzistorilor și condensatorilor din electronică este redusă, curenții de scurgere reprezintă o problemă serioasă pentru fiabilitatea dispozitivului electronic. Pentru a depăși această problemă, materialele high-k, care prezintă o permitivitate dielectrică mare sunt integrate în dispozitive electronice ca dielectrici pentru a îmbunătăți atât capacitatea, cât și blocarea curenților de scurgere simultan. Unul dintre cei mai interesați reprezentanți ai materialelor high-k sunt dielectricii pe bază de oxizi, din care pot fi enumerați perovskiții de titanat de bariu și spinelii de cromit metalic. Aceste două tipuri de materiale manifestă un interes din ce în ce mai mare, deoarece posedă proprietăți dielectrice, feroelectrice, piezoelectrice, piroelectrice, etc superioare, ceea ce îi face candidatul perfect pentru aplicații în micro și nanoelectronică.

În acest context, prezenta teză se concentrează pe sinteza, funcționalizarea și integrarea nanoparticulelor de  $\text{BaTiO}_3$  și  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  în condensatoare planare.

Teza este organizată după cum urmează;

**Capitolul 1** este structurat în patru secțiuni principale care constau în (i) stadiul actual al materialelor dielectrice de tip high-k; (ii) proprietățile dielectrice ale particulelor dielectrice cu dimensiuni nanometrice; (iii) metode de nanostructurare și organizare a nanoparticulelor dielectrice sub formă de filme subțiri și (iv) integrarea nanoparticulelor dielectrice în dispozitive electronice ca elemente active. Capitolul se încheie cu concluzii parțiale.

În secțiunea (i) sunt prezentate cele mai relevante metode de sinteză a sistemelor de nanoparticule de oxid dielectric și influența morfologiei particulelor asupra proprietăților lor fizice. În secțiunea (ii) sunt prezentate proprietățile dielectrice, optice, feroelectrice, piezoelectrice ale nanoparticulelor dielectrice. Secțiunea (iii) descrie metodele de nanostructurare și organizare a nanoparticulelor dielectrice în filme subțiri continue uniforme. În secțiunea (iv) sunt descrise aplicații ale materialelor dielectrice în dispozitive de stocare a energiei, condensatoare, supercondensatoare, tranzistoare cu efect de câmp, etc.

**Capitolul 2** descrie principalele tehnici utilizate pentru caracterizarea nanomaterialelor dielectrice. Astfel, morfologia nanoparticulelor a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj (FE-SEM), microscopie electronică de transmisie (TEM) și microscopie cu forță atomică (AFM). Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier și spectroscopia Raman au fost folosite pentru a obține acces la proprietățile vibraționale ale structurii cristalografice legate direct de legăturile chimice ale compușilor analizați. Aceste tehnici au fost folosite și în analiza funcționalizării suprafeței. Difracția cu raze X în pulbere și spectroscopia cu raze X cu dispersie de energie sunt utilizate pentru analiza elementală și structurală. Tehnica de spectroscopie dielectrică în bandă largă a fost utilizată pentru a evalua proprietățile de transport de sarcină. Microscopia piezoelectrică (Piezoresponse Force Microscopy -PFM) a fost utilizată pentru a caracteriza proprietățile piezoelectrice la nivelul unei singure particule.

**Capitolul 3** este dedicat sintezei și caracterizării sistemelor de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub>, de tip perovskit. Astfel, au fost obținut o serie de sisteme de nanoparticule de titanat de bariu, cu morfologie și dimensiuni controlate, după cum urmează: nanoparticule cubice (cu dimensiune medie de aproximativ 15 nm), nanoparticule cuboidale cu muchii trunchiate (cu dimensiune medie de aproximativ 100 nm) și nanoparticule cu geometrie de dodecaedru rombic trunchiat (cu dimensiune medie de aproximativ 110 nm). Trebuie menționat aici că morfologia dodecaedru rombic trunchiat și cuboidale cu muchii trunchiate, pentru BaTiO<sub>3</sub>, a fost obținute și descrise pentru prima dată aici. Am investigat impactul morfologiei particulelor asupra proprietăților dielectrice ale nanoparticulelor pe bază de titanat de bariu. În consecință, am obținut următoarele valori pentru permisivitatea dielectrică: *pentru nanoparticulele cubice cu o dimensiune medie de aproximativ 15 nm, permitivitatea este între 54-265, pentru particule cu formă de dodecaedru rombic trunchiat de 110 nm, este 95-1625, și pentru nanocristale cuboidale cu muchii trunchiate de 100 nm, variază de la 375 la 8734* într-o gamă de frecvențe cuprinsă între 1MHz și 1Hz. Mai mult, a fost investigată și dependența de temperatură a permitivității dielectrice. Analizele FTIR au evidențiat funcționalizarea reușită a suprafeței cu acid oleic, care permite în continuare prepararea de cerneluri stabile pentru depunerea de film subțire și fabricarea dispozitivelor. Difracția cu raze X (XRD) pe pulbere și spectroscopia Raman arată că toate probele sunt cristalizate în structură tetragonală. Prezența unei polarizații permanente la nivelul unei singure particule a fost dovedită prin măsurători PFM sub un câmp electric extern aplicat cuprins între -15 și +15V.

**Capitolul 4** descrie metodologia folosită în sinteza și controlul morfologiei nanoparticulelor în sistemele de tip spinel, precum și impactul acestora asupra proprietăților dielectrice. În acest sens am folosit metoda sol-gel cu autocombustie pentru a sintetiza nanocristale cu formulele chimice MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Rezultatele experimentale sugerează că mai mulți factori, inclusiv timpul de ardere a gelului, temperatura de ardere și entalpia de ardere a agenților de combustie, influențează dimensiunea, lărgimea benzii interzise și proprietățile dielectrice ale nanoparticulelor de tip spinel obținute. Cu toate acestea, în ciuda sintezei cu succes a ambelor tipuri de nanoparticule: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cu morfologie controlată, doar nanoparticulele de cromit de zinc au fost alese pentru a fi utilizate ca element activ în fabricarea condensatoarelor plane. Acest lucru a fost motivat de valorile ridicate obținute pentru constanta dielectrică care variază de la 400 (la 10 MHz) la 1500 (la 10 Hz).

**Capitolul 5** este dedicat integrării nanoparticulelor de tip spinel și perovskit în dispozitive electronice. Primul pas pe acest drum a constat în funcționalizarea suprafeței nanoparticulelor pentru a obține suspensii stabile de cernelă care vor fi utilizate în depunerea filmelor subțiri. Au fost utilizate diferite metode pentru fabricarea filmelor subțiri, și anume drop-casting și dielectroforeză. În ciuda faptului că metodele de depunere/organizare dielectroforeză permite o obținere a filmelor subțiri cu un grad de organizare înalt al nanoparticulelor, aceste tehnici sunt limitate de continuitatea straturilor subțiri pe suprafețe mari. Această problemă a fost depășită prin utilizarea metodei drop casting. Pentru ambele tipuri de nanomateriale: perovskit și spinel, grosimea filmelor subțiri obținute variază de la 400 nm la 4300 nm. Calitatea suprafeței

și compoziția elementală a filmelor au fost investigate prin microscopie electronică cu scanare cu emisie de câmp și analize EDX. Ca un pas următor, după elaborarea și caracterizarea filmelor subțiri, au fost fabricate condensatoare planare prin depunerea electrozilor de argint pe ambele părți ale filmelor dielectrice. Performanțele condensatoarelor planare fabricate au fost studiate prin spectroscopie dielectrică într-o gamă de frecvențe cuprinsă între 1 Hz și 1 MHz . Valorile obținute pentru capacitatea electrică este de: 1 nF (2um grosime și diametrul de 1.5 mm) pentru condensatoarele pe bază de nanoparticule de  $ZnCr_2O_4$ , 200 nF (2.46 um grosime și diametrul de 1.5 mm) pentru condensatoarele pe bază de nanoparticule cubice cu fetele tăiate de  $BaTiO_3$  și 2 nF (0,9 um grosime și diametrul de 1.5 mm) pentru condensatoarele pe bază de nanoparticule dodecaedru rombic trunchiate de  $BaTiO_3$ .

Manuscrisul se încheie cu concluzii generale și perspective.

# 1. Introducere

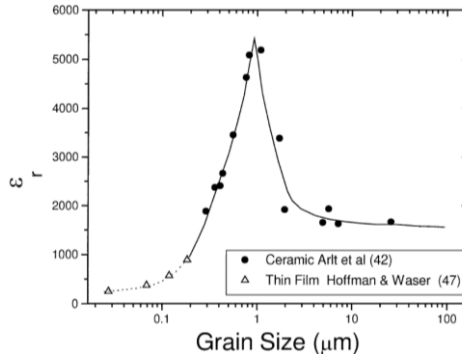
## 1.1. Stadiul actual

Dezvoltarea intensivă a tehnologiei moderne necesită îmbunătățirea materialelor cu permitivitate dielectrică înaltă pentru aplicații practice ca elemente active pentru senzori, tranzistoare cu efect de câmp, condensatoare, etc.

Cererea de materiale cu constantă dielectrică mare a apărut din necesitatea îmbunătățirii performanțelor dispozitivelor electronice. Spre exemplu, aplicarea materialelor cu constantă dielectrică mare (high-k) poate crește cantitatea de stocare a energiei (capacitatea electrică) a condensatoarelor. Condensatoarele care au în componență materiale high-k sunt cunoscute sub denumirea de supercondensatori (supercapacitori). În principiu, noțiunea de supercondensator se referă la faptul că valoarea capacității electrice este mult mai mare decât cea a condensatoarelor convenționale. Supercapacitoarele au o construcție diferită față de condensatoarele simple. Cu toate acestea, prin aplicarea materialelor high-k în condensatoarele convenționale, acestea pot dobândi proprietățile unor supercondensatoare.

Materialele cu constantă dielectrică mare au și un potențial promițător în industria tranzistoarelor cu efect de câmp. Dioxidul de siliciu ( $\text{SiO}_2$ ) a fost utilizat ca material pentru poartă „gate” în tranzistoare un timp îndelungat. Odată cu trecerea timpului, dimensiunea tranzistorului a scăzut atât de mult încât grosimea dielectricului de poartă  $\text{SiO}_2$  a devenit prea mică (sub 2 nm) ceea ce a dus la creșterea curenților de scurgere cauzate de efectul de tunelare. Înlocuirea dioxidului de siliciu ca dielectric de poartă cu un material high-k permite creșterea capacității de poartă fără efectele asociate ale curenților de scurgere.

Unul dintre reprezentanții ai materialelor cu proprietăți dielectrice promițătoare este  $\text{BaTiO}_3$ . Aplicațiile titanatului de bariu se găsesc în domeniul electronic și nu numai, datorită proprietăților ferroelectrice [1-5], piezoelectrice [6-8], fotocatalitice [9-12], piezofotocatalitice [13], piezocatalitice [14] și altele. Acest tip de materiale sunt cunoscute și sub denumirea de compus dielectric cu proprietăți high-k. De exemplu, pe baza nanocristalelor de  $\text{BaTiO}_3$  cu dimensiuni de 15 nm și morfologie cubică, Parizi și colab. au fabricat tranzistori cu efect de câmp flexibili și condensatoare cu o valoare a permitivității dielectrice de 220 [2]. Într-un alt studiu, Caruntu și colab. au obținut nanocristale perovskite pe bază de titanat de bariu cu morfologie cubică și dimensiuni cuprinse între 5 și 78 nm [15] arătând că permitivitatea dielectrică a acestora crește cu creșterea dimensiunii nanoparticulelor. Cu toate acestea, nanoparticulele de peste 80 nm cu o anumită morfologie pentru  $\text{BaTiO}_3$  reprezintă o provocare complexă, dar necesară, deoarece constanta dielectrică crește odată cu mărimea particulelor [16].



**Fig. 1.1.** Dependența mărimii grăunților de permitivitatea ceramicii de titanat de bariu și a filmelor subțiri policristaline [16]

În Figura 1.1 este ilustrată dependența permitivității dielectrice și dimensiunea particulelor, de unde se poate concluziona că permitivitatea crește odată cu mărimea particulelor, atingând valoarea cea mai mare la 1 μm. Pe de alta parte, pentru o mai bună împachetare a nanoparticulelor atunci când sunt organizate sub formă de straturi subțiri, un rol deosebit îl joacă și morfologia acestora. Astfel, obținerea de nanoparticule cu geometrie cubică, de dimensiuni superioare a 80 nm, reprezintă o adevărată provocare în fabricarea de straturi subțiri dielectrice cu constantă dielectrică ridicată.

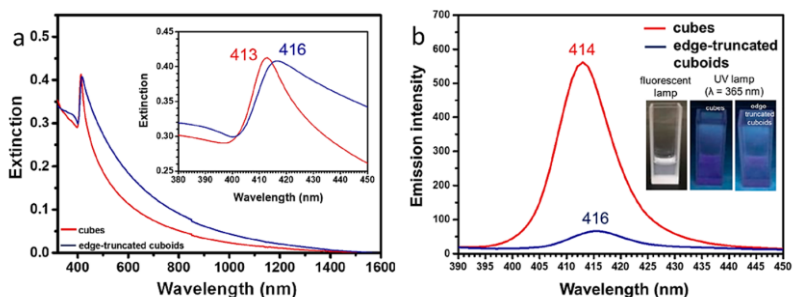
O altă clasă largă de materiale cu proprietăți dielectrice promițătoare sunt materialele de tip spinel [17]. Aceste materiale prezintă un potențial important în numeroase domenii, cum ar fi energia regenerabilă, celule de combustie [18-22], supercondensatoare [23-27], baterii [28, 29], cataliză [30-34], producția și stocarea energiei electrochimice [36], etc.

Dintre aceste materiale, compozitele pe bază de  $ZnCr_2O_4$  prezintă proprietăți promițătoare ca și fotocatalizatori [48-51], senzori [52-55], emițători spectrali în domeniul apropiat infraroșului [56, 57], foto detectori cu spectru larg [58], nanobiocompozite biocompatibile [60], aplicații de tratare a apelor uzate [61], etc. Îmbunătățirea și adaptarea unor astfel de materiale pentru aplicații practice reprezintă un interes primordial. Mai mult, nanocompozitele pe bază de  $ZnCr_2O_4$  sunt cunoscute și ca și compuși semiconductori cu bandă interzisă largă, cu o diferență de energie de aproximativ 3 - 3,5 eV [54, 62, 63], care poate varia în funcție de mărimea particulelor sau de defectele structurale. Mai mult decât atât, nanoparticulele de  $ZnCr_2O_4$  prezintă și potențial de materiale dielectrice pentru aplicații practice în micro și nano-electronică.



## 1.1.1. Dependența proprietăților fizice în funcție de geometria materialelor la scara nanometrică

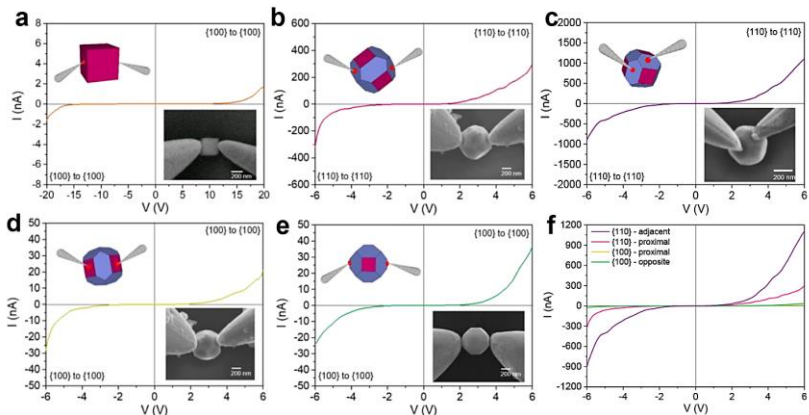
În decursul ultimelor decenii, s-a manifestat un interes major în sinteza controlată din punct de vedere morfologic a materialelor la scară nanometrică. Acest lucru se datorează faptului că proprietățile materialelor la scara nanometrică depind nu doar de dimensiunea și structura cristalină a acestora, ci și de morfologia lor. Această tendință a fost demonstrată de către mai multe grupuri de cercetare în legătură cu diverse proprietăți. De exemplu, într-un studiu realizat de Peng et al.[64], s-a demonstrat că nanocristalele de perovskit halogenat CsPbCl<sub>3</sub> sub formă de cuburi (fețele [100]/[001]) și cuboizi cu laturi trunchiate/aditionale [101]/[110] prezentau proprietăți semnificativ diferite de fotoluminescență (vezi Figura 1.2), inclusiv intensitatea emisie în aceleași condiții, chiar dacă cristalizau în aceeași structură cristalină tetragonală [64].



**Fig. 1.2.** (a) Spectrele de absorbție UV-Viz și (b) Spectrele de fotoluminescență înregistrate pe sisteme de nanoparticule cubice și respectiv cuboide cu margini trunchiate de CsPbCl<sub>3</sub>. Inserțiile reprezintă: (a) spectrele mărite, și respectiv (b) fotografiile ale soluției coloidale de CsPbCl<sub>3</sub> într-o celulă de cuarț sub iluminarea unei lămpi fluorescente și a unei lămpi UV (b). [1].

Într-un alt studiu realizat de Hsieh et al. [2], au fost investigate proprietățile de conducție I-V înregistrate sub tensiune aplicată pentru nanoparticulele de SrTiO<sub>3</sub> sub formă de cuburi și dodecaedre rombice trunchiate, realizând contacte cu cristalele pe diverse fețe definite.

Investigând conductivitatea nanocristalelor pregătite, s-a constatat că cristalele cu formă cubică au un caracter izolator. Acest lucru indică faptul că fețele (100) ale cubului de SrTiO<sub>3</sub> sunt cele mai potrivite pentru a fi folosite în tranzistori cu efect de câmp (FET). În schimb, conductivitatea cristalului sub formă de dodecaedru rombic trunchiat este semnificativ mai mare și, mai mult, prin schimbarea contactului la fețe diverse, conductivitatea a fost diferită, detaliile se pot vedea în Figura 1.3



**Fig. 1.3.** Caracteristicile I-V înregistrate cu sonde de wolfram cu contact pe: fețele (100) ale unui cub de  $\text{SrTiO}_3$  (a), fețele (110) proximale- (b), fețele adiacente (110) - (c), fețele (100) apropiate - (d), și fețele opuse (100) ale unui dodecaedru rombic  $\text{SrTiO}_3$  trunchiat - (e). Rezumat al curbelor I-V obținute din dodecaedre rombice trunchiate - (f).[2]

Similar, materialele nanomagnetice pe bază de  $\text{BaTiO}_3$ , datorită proprietăților lor ferroelectrice și piezoelectrice, au găsit utilitate în diverse aplicații ca nanogeneratoare piezoelectrice de înaltă performanță [66-71], piezocataliză nedistructivă [14], terapie tumorilor [72], senzori piro-piezoelectrice [73], cuplaj piezofoto-catalitic[74], stocare a energiei [1], tranzistoare cu efect de câmp [2], materiale dielectrice [75-77], etc.

În ultima decadă, s-au înregistrat progrese semnificative în controlul morfologic al nanocristalelor de  $\text{BaTiO}_3$ . Mai multe grupuri de cercetare au reușit să sintetizeze cu succes nanocristale de  $\text{BaTiO}_3$  cu diverse morfologii, cum ar fi morfologia rectangulară [14], cubică [15, 78-80], pseudo-hexagonală [75]. Mai mult, un studiu recent realizat de Chen et al.[82] a evidențiat o dependență în proprietățile optice și piezoelectrice în funcție de fațetele cristalelor de  $\text{BaTiO}_3$ . Rezultatele obținute arată că octaedrele, cuburile cu muchii și colțuri trunchiate și cuburile prezintă deplasări ale benzilor energetice în funcție de dimensiunea și fațetele nanocristalelor. În plus, astfel de dependente au fost observate și în proprietățile piezoelectrice, ferroelectrice și piezoelectrice.

Ținând cont de cele expuse mai sus, rezultă necesitatea optimizării condițiilor de sinteză și de organizare a sistemelor de nanoparticule de tip spinel și perovskit în vederea controlului morfologiei și a dimensiunilor acestora.

## 1.1.2. Metode de sinteză a sistemelor de nanoparticule oxidice dielectrice

Pentru pregătirea oricărui tip de materiale oxidice, există trei metode principale, și anume: sinteză în fază solidă, în fază lichidă și respectiv în fază de vapori. În același timp, toate aceste metode includ mai multe modalități diferite de sinteză care au loc în același mediu fizic (solid, lichid sau gaz). În cele ce urmează vor fi descrise aceste tehnici în vederea găsirii condițiilor optime pentru a controla morfologia și dimensiunile nanoparticulelor.

### 1.1.2.1. Metodele de sinteză în fază solidă

Metoda de sinteză în fază solidă implică trei metode cheie:

- Sinteză în stare solidă la temperaturi ridicate
- Creștere în flux
- Decompoziție termică

*Sinteza în stare solidă la temperaturi ridicate* este o metodă relativ simplă de preparare a materialelor oxidice. Aceasta implică amestecarea c precursorilor solizi și supunerea lor la tratament termic de înaltă temperatură. Cu toate acestea, dezavantajele includ pregătirea timpurie a amestecului de precursori, durată extinsă a sintezei, dificultăți în obținerea de produse pure și nanoparticule cu morfologie controlată.

*Creșterea în flux*, o metodă derivată din sinteza în stare solidă la temperaturi ridicate, folosește adesea săruri topite. Cu toate că are dezavantaje, cum ar fi controlul limitat al morfologiei, aceasta oferă temperaturi de reacție reduse în comparație cu reacțiile în stare solidă.

*Decompoziția termică*, larg folosită pentru sinteza nanoparticulelor, utilizează dezintegrarea nitraților de metal. Această metodă permite obținerea de materiale de tip spinel prin reglarea rapoartelor de nitrați de metal. Energia termică este necesară datorită dezintegrării endoterme, de multe ori furnizată de combustibili organici.

### 1.1.2.2. Metodele de sinteză în fază lichidă

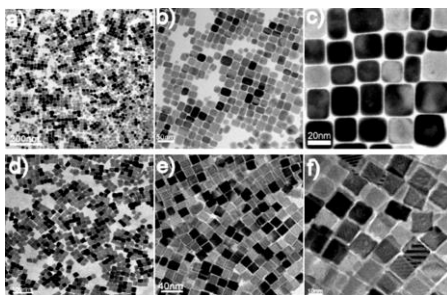
Metodele de sinteză în fază lichidă includ:

- Precipitare
- Hidrotermală (sau solvotermală)
- Sol-Gel
- Microemulsie
- Cu microunde

*Metoda precipitării* este o metodă comună pentru sinteza de nanoparticule de oxid, putând avea loc la diferite temperaturi și condiții. Precursorii sunt în general sulfați,

cloruri sau nitrați de metale. Complexitatea metodei constă în controlul pH-ului în timpul precipitării, deoarece acesta este critic pentru puritatea cristalină și morfologia produsului final. În special, sunt necesare liganzi pentru a preveni coagularea particulelor.

**Sinteza hidrotermală /solvotermală** permite obținerea de nanostructuri în soluții apoase sau organice, sub presiune și la temperaturi dereglă de până la 220 °C. Aceasta obținerea de nanomateriale structurate cu morfologii bine difinite. Un exemplu de nanoparticulele de BaTiO<sub>3</sub>, cu morfologie cubică, obținute prin aceasta metoda sunt redată în figura 1.4 (e-f).



**Fig.1.4.** Imagini TEM înregistrate pe: (a-c) nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu formă cubică și (d) cubică depuse într-un singur strat, (e și f) nanoparticulele de BaTiO<sub>3</sub> depuse în două straturi [3].

**Metoda Sol-Gel** este din ce în ce mai utilizată ca metodă de autocombustie, caracterizată de o reacție chimică exotermă favorizând formarea nanoparticulelor de oxid. Aceasta permite variația dimensiunii și a morfologiei prin selectarea diferiților agenți de combustie, având ca avantaje simplitatea și costul redus al energiei.

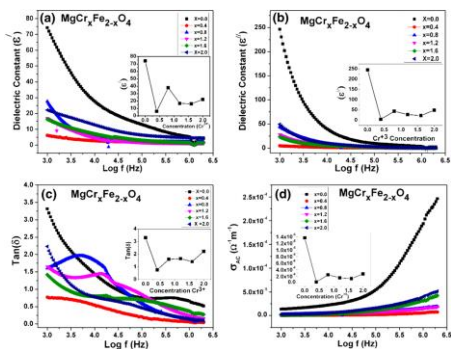
**Sinteza prin microemulsii** implică amestecarea precursorilor în lichide cu densități diferite, cu ajutorul unui surfactant. Acest lucru duce la formarea de nanoparticule extrem de uniforme, cu toate acestea, metoda necesită cantități mari de lichid și nu poate fi folosită în sinteza oricărui sistem chimic.

**Sinteza prin microunde** oferă o fabricare rapidă a nanomaterialelor prin iradierea cu microunde, reducând timpul și temperatura reacției, dar compromițând controlul morfologiei.

În concluzie, din toate metodele de sinteză menționate, metodele hidrotermală, solvotermală și sol-gel sunt cele mai utile și convenabile pentru sinteza nanoparticulelor cu dimensiuni și formă controlate .

## 1.2. Proprietățile particulelor dielectrice la dimensiuni nanometrice

Nanoparticulele dielectrice a cromitului de metal și titanat de bariu prezintă o serie de proprietăți unice: magnetice, electrice, semiconductoare, termice, catalitice, etc. Diverse cercetări sunt dedicate investigării și aplicației acestor materiale. Un studiu interesant de impedență a fost publicat de Khan [8]. Lucrarea este dedicată investigației proprietăților dielectrice ale nanoparticulelor de ferită de magneziu dopate cu crom, având formula chimică  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  ( $x = 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$  și  $2.0$ ). În Figura 1.5 sunt ilustrate proprietățile electrice și dielectrice ale acestui sistem.



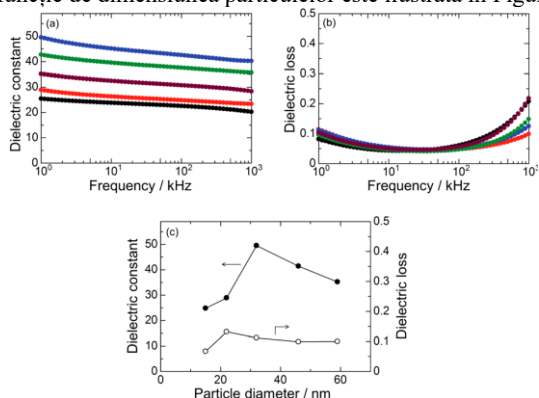
**Fig. 1.5.** dependența de frecvență a : **(a)** - părții reale a permitivității dielectrice ( $\epsilon'$ ), **(b)** - părții imaginare a permitivității dielectrice ( $\epsilon''$ ), **(c)** - tangentei de pierderi - tan ( $\delta$ ), și **(d)** - a conductiviei electrice  $AC$  ( $\sigma_{ac}$ ). Graficele inserate arată variația parametrilor în funcție de concentrație de Cr [8].

Partea reală ( $\epsilon'$ ) și partea imaginară ( $\epsilon''$ ) a constantei dielectrice în domeniul de frecvență cuprins între 1 kHz până la 2 MHz au fost determinate la temperatura camerei. Figura 1.5 (a) și (b) ilustrează variația cu frecvența a constantei dielectrice la temperatură ambientală. Valoarea lui  $\epsilon'$  și  $\epsilon''$  în toate cazurile scade odată cu creșterea frecvenței

Rezultatele obținute arată că la frecvențe mai mici, valoarea tangentei de pierderi (tan $\delta$ ) atinge un maxim și apoi devine constantă la frecvențe mari.

În lucrarea [9] s-a studiat impactul dimensiunii nanoparticulelor de titanat de bariu cu morfologie hexagonală asupra proprietăților dielectrice. Nanoparticulele de  $BaTiO_3$  au fost obținute cu diverse dimensiuni medii: 14 nm, 21 nm, 32 nm, 45 nm și 59 nm și organizate sub formă de straturi subțiri cu o grosime de cca. 400 nm. Figura 1.6 (a) prezintă proprietățile dielectrice a straturilor subțiri obținute înregistrate într-o gamă de frecvențe cuprinsă între 1 Hz-1 MHz. În cadrul acestui studiu s-a obținut o constantă dielectrică cca. 25 pentru straturile subțiri obținute din nanoparticule de 14 nm și cca. 50 pentru filmul obținut din nanoparticule cu dimensiuni de 32 nm. pierderile dielectrice

sunt mai mici de 0.15 sub 100 kHz (Figura 1.6 b), iar dependența constantei dielectrice și a pierderilor în funcție de dimensiunea particulelor este ilustrată în Figura 1.6 (c) [9]

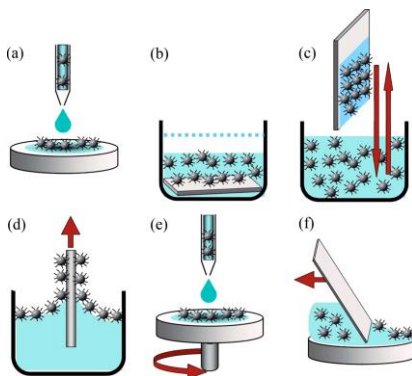


**Fig.1.6.** Dependența de frecvență a constantei dielectrice (a) și a pierderilor dielectrice (b) ale filmului subțire de BaTiO<sub>3</sub>/CEP nanocompozit utilizând (●) proba A, (●) proba B, (●) proba C, (●) proba D, (●) proba E. (c) - Dependența de dimensiune a particulelor a constantei dielectrice(●) și pierderilor dielectrice (○) la 1 kHz.[9]

În concluzie, morfologia și dimensiunea nanoparticulelor oxidice dielectrice de tip perovskit (BaTiO<sub>3</sub>) și de tip spinel, precum și derivații ai acestora joacă un rol important în manipularea proprietăților fizice (dielectrice, feromagnetice, ferroelectrice, piezoelectrice, etc) ale acestora .Prin urmare, proiectarea rațională a acestor materiale reprezintă un aspect foarte important în din punct de vedere al aplicațiilor tehnologice, cum ar fi în condensatoare, tranzistoare cu efect de câmp, dispozitive de memorie, etc.

### 1.3. Metode de nanostructurare și organizare a nanoparticulelor de oxizi dielectrici

Pentru fabricarea dispozitivelor este necesar sa se urmeze o serie de pași cheie. În primul rând, trebuie să fie aleasă o metodă de sinteză a nanoparticulelor care să permită obținerea unor dimensiuni și forme definite. Apoi, trebuie să fie selectată tehnica de depunere optimă pentru fabricarea dispozitivului. Una din metodele cele mai folosite în obținerea de straturi subțiri constă în auto-asamblarea nanoparticulelor din soluții coloidale, așa cum este prezentat în Figura 1.7 [10]. Sunt cunoscute șase metode principale de depunere prin auto-asamblare: drop-casting (depunere în câmp gravitațional) (Fig. 1.7a), scufundarea (Fig. 1.7b), imersarea directă în soluție (Fig. 1.7b), deep-coating (Fig. 1.9c) Langmuir–Blodgett (Fig. 1.7d), spin-coating (Fig. 1.7e) și doctor-blade sau tape casting (Fig. 1.7f).



**Fig.1.7.** Ilustrație schematică a abordărilor experimentale utilizate pentru depunerea nanoparticulelor magnetice (MNPs) sub formă de straturi mono- și multi-strat auto-asamblate pe suprafața substratului: **a)** drop-casting, **b)** imersia substratului într-o soluție coloidală, **c)** dip-coating, **d)** Langmuir-Blodgett, **e)** spin-coating, și **f)** doctor-blade-casting. Din Ref. [10]

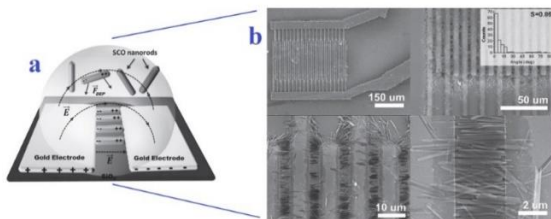
Metoda drop-casting și, de asemenea, imersarea substratului într-o soluție coloidală constau în depunerea nanoparticulelor pe substrat. Procesul principal de fabricare a filmului prin aceste metode implică evaporarea controlată a soluției. Diferența principală dintre cele două metode constă în modul în care are loc procesul de depunere. În metoda drop-casting, soluția coloidală este picurată pe suprafață și lăsată să se evapore (Figura 1.7 a), iar în metoda imersării directe în soluție, substratul este introdus în soluția coloidală, după care soluția se evaporă permițând organizarea nanoparticulelor sub formă de straturi subțiri (Figura 1.7 b).

O altă metodă de auto-asamblare a nanostructurilor în straturi subțiri constă în scufundarea repetată a substratului în soluția coloidală (dip-coating). Cu toate acestea, trebuie subliniat faptul că interacțiunea dintre substrat și nanoparticule (sau surfactant) trebuie să fie puternică pentru a permite aderarea lor pe suprafața substratului și formarea de filme în timpul procesului de acoperire prin scufundare verticală. Această metodă este potrivită pentru producerea de filme bidimensionale sau chiar tridimensionale.

Depunerea nanoparticulelor prin metoda Langmuir-Blodgett (LB) constă în forțarea particulelor să plutească la suprafață, astfel încât particulele să adere la suprafața substratului la interfața lichid-aer. (vezi Figura 1.7 d). Metoda spin-coating constă în injecarea rapidă a unei soluții coloidale pe substrat căreia i se imprimă o mișcare de rotație cu o anumită viteză. Datorită rotației rapide a substratului, solventul se evaporă imediat, ceea ce permite formarea unui film de înaltă calitate în câteva secunde (vezi Figura 1.7 e). Mai mult, prin variația concentrației de nanoparticule, devine ușor să se controleze densitatea stratului de nanoparticule la o viteză de rotație cunoscută.

Ultima metodă de auto-asamblare este prin tape-casting cunoscută și sub numele de doctor-blade-casting. Depunerea nanoparticulelor prin această metodă se realizează prin deplasarea unei lame care distribuie uniform pe întreaga suprafață a substratului soluția coloidală introdusă la un capăt al substratului.

Un "instrument" util în organizarea asistată a nanoparticulelor este dielectroforeza. Această metodă constă în manipularea particulelor dielectrice în câmp electric a.c. neuniform (Figura 1.8 a-b) [11].



**Fig.1.8.** Reprezentare schematică a procesului de organizare a unor nanoparticule prin dielectroforeză (a). Imagini SEM ale unor particule dielectrice depuse pe electrozi interdigitați cu o spațiere a electrozilor de 4 μm (b). Adaptat din Ref. [11]

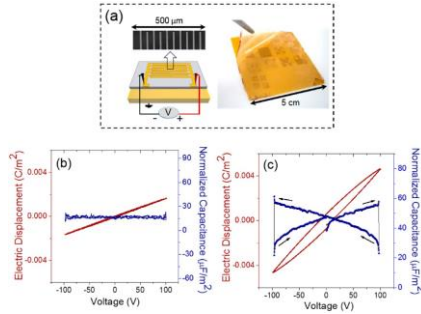
Metodele mai complexe de obținere a filmelor pot fi luate în considerare, cum ar fi depunerea chimică din vapori, unde filmul este depus pe substrat din reacțanți gazoși [12-16], piroliză prin pulverizare [5, 17], în care componentele lichide reacționează în aerosol, pulverizare catodică, în care filmele sunt obținute din reactivii pulverizați prin bombardarea unei ținte cu ionii unei plasmă. [18, 19], depunere prin ablație laser [20-25], unde se folosește o țintă de lucru care este iradiată cu un fascicul laser pulsant de înaltă intensitate. Totuși, aceste metode sunt costisitoare și necesită instrumente specifice și pregătirea precursorilor specifici. Din acest motiv, metodele de auto-asamblare sunt mai convenabile, ușor de implementat și potrivite pentru o gamă largă de aplicații.

## 1.4. Integrarea materialelor de tip dielectric ca elemente active în dispozitivele electronice.

Se preconizează că materialele dielectrice cu permittivitate mare (high-k) vor avea o multitudine de aplicații în dispozitivele electronice datorită proprietăților lor unice. Astfel, ele sunt extrem de promițătoare pentru fabricarea noilor dispozitive electronice, cum ar fi colectoare de energie, senzori, memorii, condensatoare, tranzistoare, etc. Cu toate acestea, avantajele oferite de aceste dispozitive necesită cercetarea și adaptarea proprietăților lor în funcție de obiectivele stabilite. De exemplu, pentru a obține un FET de înaltă performanță, este esențial să obținem filme subțiri dielectrice de înaltă calitate. Un exemplu concret în acest sens este prezentat de către Parizi și colaboratorii [26], care au reușit să obțină filme subțiri de calitate superioară, cu grosime controlată, bazate pe nanoparticule compozite dielectrice de tip polimer - BaTiO<sub>3</sub>. Aceste filme au fost



integrate pe substraturi flexibile, transparente care le-au folosit ulterior la fabricarea de condensatoare și tranzistoare cu efect de câmp transparente și flexibile [26].

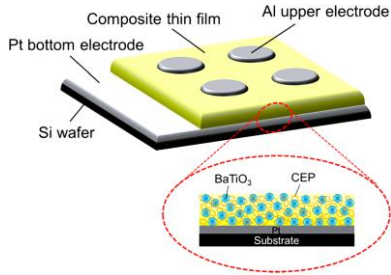


**Fig. 1.9.** (a) Reprezentare schematică și imagine a condensatorului; (b, roșu) caracteristicile D-V și (albastru) C-V pentru condensatorul ce conține ca dielectric P(VDF-HFP) pur; (c, roșu) caracteristicile D-V și (albastru) C-V pentru condensatorul ce conține ca dielectric BaTiO<sub>3</sub>-P(VDF-HFP). [27]

Aceștia au folosit poli(viniliden fluorură-co-hexafluoropropenă) (P(VDF-HFP)) ca matrice polimerică pentru încorporarea nanoparticulelor de titanat de bariu. Proprietățile dielectrice și ferroelectrice ale matricei și respectiv a compozitului obținut sunt prezentate în figura 1.9. Densitatea de energie obținută este ( $E = 4.66 \text{ J/cm}^3$  la 150 MV/m) pentru nanocompozitele polimer-ceramică arată adecvarea lor pentru aplicații în sisteme de mare putere, condensatoare și alte dispozitive de stocare a energiei.

Deoarece nanocristalele de BaTiO<sub>3</sub> cu permittivitate mare (high-k) prezintă proprietăți piezoelectrice și ferroelectrice acestea devin niște candidați interesanți ca elemente active în nanogeneratoare. Un studiu interesant în domeniul sistemelor piezoelectrice de generare a energiei electrice a fost efectuat de către Park și colaboratorii [28]. Aceștia au obținut un nanogenerator de înaltă calitate. Performanțele măsurate ale nanogeneratorului arată că tensiunea și curentul de ieșire ale unui nanogenerator flexibil pe bază de BaTiO<sub>3</sub> care conține aproximativ 1350 de structuri MIM sunt menținute în timpul deformării continue [28]. Concluzionând, grupul a afirmat că, după cicluri de îndoire și revenire, nanogeneratorul flexibil BaTiO<sub>3</sub>, cu o suprafață de aproximativ 82 mm<sup>2</sup> și un factor de încărcare de aproximativ 16,4%, a generat o tensiune de ieșire de 0,3-0,4 V și un impuls de curent de 8-12 nA.

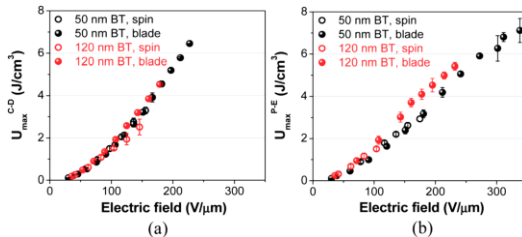
Un alt studiu interesant bazat pe nanostructuri de BaTiO<sub>3</sub> a fost realizat de către Suematsu și colaboratorii săi [9]. Grupul său a raportat modul de fabricare a unui film nanocompozit cu proprietăți dielectrice de înaltă performanță. Structura obținută a nanocompozitului este prezentată în Figura 1.10.



**Fig.1.10.** Ilustrație schematică a filmului subțire nanocompozit și a  $\text{BaTiO}_3$  în compoziția cu cianoetil pullulan [9].

Filmul subțire a fost obținut prin spin-coating, din cerneală pe bază de  $\text{BaTiO}_3$ /cianoetil pullulan, prezentând o permitivitatea dielectrică de 50 [9].

Într-un alt studiu [29], s-au cercetat proprietățile dielectrice, morfologia, structura și capacitatea de stocare a energiei ale unei serii de nanocompozite  $\text{BaTiO}_3$ /polimer ferroelectric obținute prin spin-coating și blade-casting. Pentru a evalua caracteristicile de stocare a energiei, densitatea maximă de energie extrasă ( $U_{\text{max}}$ ) a fost măsurată la încărcare-descărcare (C-D) și polarizare-câmp electric (P-E). Valoarea obținută a lui  $U_{\text{max}}$  (C-D) și  $U_{\text{max}}$ (P-E) pentru filmele (BT 50 nm) obținute prin blade-casting este de aproximativ  $7 \text{ J/cm}^3$ , aproape dublă în comparație cu filmul obținut prin metoda spin-coating. Pentru BT de 120 nm, valoarea variază între 2,5 și  $4,5 \text{ J/cm}^3$  și între 1,5 și  $5,5 \text{ J/cm}^3$  pentru metodele C-D și P-E, respectiv. Caracteristicile de stocare a energiei sunt prezentate în Figura 1.11.



**Fig.1.11.** Densitățile de energie stocate pe nanocompozitul BT/P(VDF-co-HFP) obținute din: (a) metoda încărcare-descărcare (C-D) și (b) metoda polarizare-câmp electric (P-E). Barele de erori reprezintă deviațiile standard (1s) ale densității de energie extrase. [29]

În concluzie, nanocompozitul obținut prin tehnica blade-casting are o capacitate de stocare a energiei de două ori mai bună decât celelalte metode folosite. Aceasta se datorează depunerii mai uniforme a nanoparticulelor pe substrat.

## 1.5. Concluzii

Progresul semnificativ în domeniul manipulării proprietăților nanomaterialelor și a compozitelor bazate pe acestea, prin controlul morfologiei particulelor este remarcabil. Dependența proprietăților fizice (optice, catalitice, magnetice, dielectrice și electrice) de direcțiile cristalografice/fașetele nanocristalelor dielectrice oxidice suscită un interes ridicat, putând fi exploatate în dezvoltarea de dispozitive tehnologice cu proprietăți modulabile. Aceasta dependență a fost deja demonstrată într-o serie largă de materialele scară nanometrică precum:  $\text{CuO}$ ,  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , etc.

Cu toate acestea, nanoparticulele de tip perovskit de titanat de bariu și cele de tip spinel, precum cromiții, prezintă un interes considerabil ca materiale dielectrice, deoarece constantele dielectrice ale acestora sunt cu zeci până la mii de ori mai mari decât cea a dioxidului de siliciu industrial.

Printre metodele cele mai eficiente de sinteza materialelor dielectrice de oxid se numără metoda solvotermală și metoda de auto-combustie sol-gel. Aceste două metode nu doar că sunt ieftine, dar prezintă și o selectivitate ridicată în procesul de sinteză, și, poate mai important, oferă un control precis asupra parametrilor geometrici ai nanoparticulelor și, respectiv, asupra proprietăților materialelor. În ce privește metodele de fabricare a straturilor subțiri din soluții coloidale dielectroforeza și metoda drop-casting sunt printre cele mai eficiente. Într-adevar, aceste tehnici implică utilizarea întregii cantități de material, fără pierderi, spre deosebire de metodele care implică imersarea în soluție sau spin-coating, oferind totodată posibilitatea de a obține straturi subțiri continue cu rugozități mici.

## Capitolul 2

### Tehnici de caracterizare ale nanomaterialelor dielectrice oxidice

#### 2.1. Tehnici de microscopie

##### 2.1.1. Microscopie electronică cu emisie de câmp (FE-SEM)

Microscopul electronic cu scanare (baleiaj) echipat cu un detector EDX (Energy Dispersive X-ray) este o combinație de tehnici care permite colectarea de informații detaliate despre compoziție, morfologie și geometrie a probelor analizate.

##### 2.1.2. Microscopia electronică cu transmisie (TEM)

Microscopia electronică cu transmisie (TEM), la fel ca și microscopia electronică cu scanare, este o unealtă puternică care permite investigarea detaliată a obiectelor la nivel nanometric. Cu toate acestea, metoda TEM se concentrează în principal pe analiza parametrilor materialului în profunzime, inclusiv structura acestuia.

##### 2.1.3. Piezoresponse Force Microscopy

Piezoresponse force microscopy (PFM) a fost demonstrată pentru prima dată de Guthner și Dransfeld în 1992. În timp, PFM a devenit una dintre metodele de investigare principale pentru materialele ferroelectrice, deoarece permite studiul probelor în aer și în lichid. De asemenea, pot fi urmărite reacțiile in-situ. Un alt avantaj al PFM constă în faptul că este o metodă de analiză nedistructivă și permițând accesul la proprietățile piezo- și ferroelectrice la scară nanometrică.

#### 2.2. Tehnici de spectroscopie optică

##### 2.2.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectroscopia în infraroșu (FT-IR) constă în folosirea procesului matematic, mai exact a transformatei Fourier, pentru a traduce datele brute ale interferogramei în spectrul real. Metoda FT-IR poate fi utilizată în două configurații: în transmisie sau absorbție. Analiza FT-IR este folosită pentru a identifica legăturile chimice din probă exploatand interacțiunea dintre radiațiile infraroșii cu materia. În funcție de intervalul de frecvență de absorbție a radiației infraroșie, care este de obicei cuprins între 500 și 4000  $\text{cm}^{-1}$ , grupurile moleculare specifice predominante în probă pot fi determinate.

## **2.2.2. Spectroscopia Raman**

Spectroscopia Raman este o metodă de analiză nedistructivă care oferă informații detaliate despre faza chimică, structură, cristalinitate și interacțiuni moleculare. Această tehnică utilizează interacțiunea inelastică a unei radiații electromagnetice cu legăturile chimice ale materialului.

## **2.3. X-ray powder diffraction**

Metoda de difracție cu raze X se fundamentează pe reflexia selectivă a unui fascicul monocromatic de raze X pe planele cristaline ale unui cristal. Cunoscând unghiul de incidență a razelor X și măsurând unghiurile razelor X difractate putem determina structura cristalină și parametrii corespunzători.

## **2.4. Broadband Dielectric Spectroscopy**

Spectroscopia dielectrică cu bandă largă (BDS) implică interacțiunea unui câmp electric alternativ cu frecvențe cuprinse între  $10^{-6}$  Hz și  $10^{12}$  Hz cu materia. Acesta permite analiza dinamică a proprietăților de transport de sarcină, efecte de polarizare, etc.

## **2.5. Concluzii**

Toate tehnicile de caracterizare menționate oferă o evaluare cuprinzătoare a materialelor atât la nivelul nanometric cât și la nivel macroscopic. Microscopia electronică de scanare cu emisie de câmp și microscopia electronică de transmisie sunt instrumente puternice pentru investigarea morfologiei. Analiza PFM permite investigarea topografiei nanomaterialelor și a proprietăților lor ferroelectrice și piezoelectrice la nivel nanoscopic. Spectroscopia FT-IR și spectroscopia Raman sunt utile pentru identificarea modurilor de vibrație în sistemul studiat, permițând astfel obținerea de informații legate de puritatea chimică a sistemului. Difracția cu raze X furnizează informații detaliate despre structura cristalină, distanța interionică și poziția atomilor în celula elementară a materialului cristalin. Spectroscopia dielectrică cu bandă largă este cea mai puternică tehnică pentru evaluarea proprietăților de transport de sarcină permițând accesul direct la proprietățile dielectrice și electrice ale materialului studiat.

## Capitolul 3

# Sinteza și caracterizarea sistemelor de nanoparticule dielectrice de tip perovskit BaTiO<sub>3</sub>

### 3.1. Controlul morfologiei nanocristalelor dielectrice de tip perovskit BaTiO<sub>3</sub>

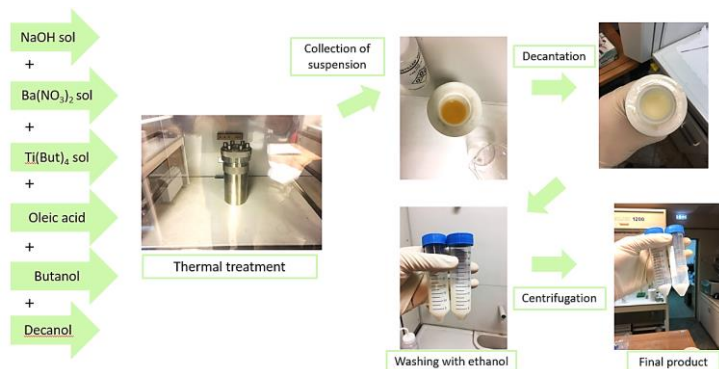
Această parte este dedicată sintezei nanocristalelor BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie controlată. După cum s-a menționat anterior, una dintre direcțiile în rapidă dezvoltare în controlul proprietăților nanomaterialelor este controlul asupra morfologiei și dimensiunii nanoparticulelor. Acest control, la rândul său, contribuie la optimizarea proprietăților materialului final cu privire aplicațiile tehnologice vizate

Pentru materialele din clasa de tip perovskit, sinteza solvotermală este considerată una dintre cele mai bune metode pentru prepararea controlată a nanoparticulelor cu morfologie definită. Metodologia publicată anterior de Caruntu et al. [30] a fost folosită ca bază pentru ajustarea morfologiei nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub>.

Folosind această metodă, inițial au fost obținute și descrise nanocristale bine studiate cu morfologie cubică. Ulterior, prin modificarea parametrilor de sinteză, s-a obținut o serie de alte nanoparticule cu forme și dimensiuni specifice, care au fost apoi comparate cu nanocristalele cubice bine cercetate anterior. Prin ajustarea ulterioară a parametrilor de sinteză și a raportului dintre materiile prime, au fost obținute pentru prima dată, folosind această metodă, nanocristale cu muchii trunchiate și nanocristale cu formă de dodecaedru rombic trunchiat.

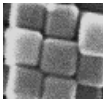
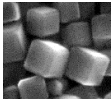
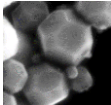
Metoda originală pentru sinteza nanoparticulelor BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie cubică include următorii pași. Două soluții apoase conținând 1 mmol Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și 12.5 mmol NaOH au fost amestecate regulat cu soluția 1-BuOH conținând 1 mmol Ti(Bu)<sub>4</sub> și 2.5 mL de acid oleic în BuOH, rezultând o soluție cremoasă albă care a fost agitată timp de 15 minute. Vâscozitatea soluției a fost menținută prin adăugarea de 1-decanol. Amestecul alb rezultat a fost ulterior tratat termic timp de 18 ore într-un autoclav cu interior din teflon de 23 mL.

Pulberile sintetizate au fost apoi colectate prin decantație și spălate cu etanol. În final, nanocristalele de BaTiO<sub>3</sub> au fost dispersate în toluen pentru a forma soluția coloidală, detalii despre sinteza nanoparticulelor fiind prezentate în Figura 3.1. Ulterior, parametrii de sinteză optimizați pentru obținerea nanoparticulelor cu morfologie cubică, cubică cu muchii trunchiate și dodecaedru rombic trunchiat pentru BaTiO<sub>3</sub> au fost identificați prin abordare experimentală. Detaliile sunt prezentate în Tabelul 3.1.



**Fig. 3.1.** Ilustrație schematică a sintezei nanoparticulelor BaTiO<sub>3</sub>

Table 3.1 Parametrii cheie folosiți în controlul morfologiei nanoparticulelor, calculați pentru sinteză solvotermală în reactoare cu o capacitate de 200 ml

Morfologie	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in aqua sol.	NaOH in aqua sol.	Ti(Bu) <sub>4</sub> in 1- butanol	Acid Oleic in 1- butanol	Temperatura	Timpul tratarii
<b>Cubic</b> 	10.5 mmol	133 mmol	10.5 mmol	27 ml	180 °C	48 h
<b>Edge truncated cubes</b> 	10.5 mmol	133 mmol	10.5 mmol	27 ml	185 °C	96 h
<b>Truncated rhombic dodecahedron</b> 	10.5 mmol	133 mmol	10.5 mmol	25-26 ml	185 °C	96 h

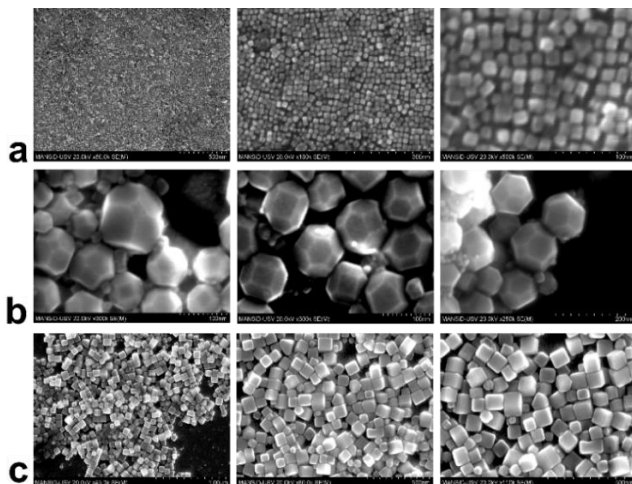
## 3.2. Caracterizarea nanomaterialelor de tip perovskit BaTiO<sub>3</sub>

### 3.2.1.1. Morfologia nanocristalelor de perovskit BaTiO<sub>3</sub>

Inițial, au fost obținute nanoparticule cu formă cubică, servind ca referință pentru toate celelalte particule sintetizate. Astfel, după obținerea nanoparticulelor folosind metoda solvotermală și urmărind parametrii specificați în Tabelul 3.1, particulele cu mai multe forme au fost caracterizate folosind tehnici de bază pentru evaluarea morfologiei lor, a structurii, funcționalizării suprafeței și a proprietăților dielectrice.

Morfologia nanocristalelor a fost investigată folosind microscopia electronică cu scanare. După cum era de așteptat, prima serie de nanoparticule a prezentat o morfologie cubică, cu o dimensiune medie de aproximativ 15 nm, Figura 3.2a. Aceasta este în concordanță cu studiul anterior asupra nanoparticulelor de titanat de bariu folosind aceeași metodă și parametri, în special în lucrarea realizată de Caruntu et al.[26, 30, 31].

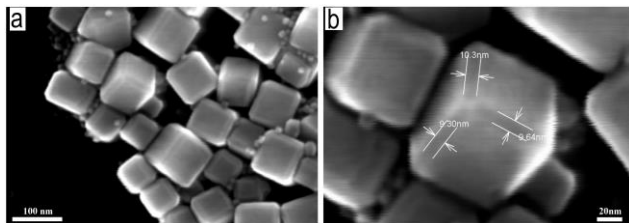
Personalizarea nanocristalelor cu aceeași structură cristalografică BaTiO<sub>3</sub>, dar cu o morfologie diferită de cea cubică, a fost, de asemenea, realizată. Au fost obținute încă două geometrii ale aceluiași sistem BaTiO<sub>3</sub>. În figura 3.2 sunt redată imagini SEM obținute pe nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu diferite morfologii.



**Fig. 3.2.** Imagini FE-SEM ale BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie cubică - **(a)**, dodecaedru rombic trunciat – **(b)** și nanocuburi cu muchii trunchiate– **(c)**.

Distribuția mărimilor nanoparticulelor a variat între 60 și 120 nm, cu majoritatea având aproximativ 100 nm.



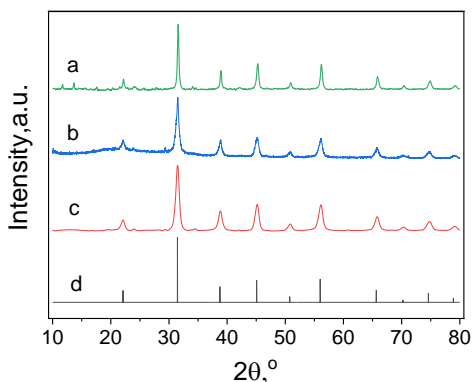


**Fig. 3.3.** (a) Imagini FE-SEM înregistrate pe nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie cubică cu muchii trunchiate , cu o dimensiune medie de aprox. 100 nm; (b) imagine mărită a nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub>.

Dimensiunile fațetelor adiacente, care apar prin trunchierea muchiilor sunt între 8 și 12 nm (vezi Figura 3.3b).

### 3.2.1.2. Analiza structurală a nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub>

Analiza structurii cristalografice a nanocristalelor sintetizate a fost făcută prin metoda difracției de raze X.

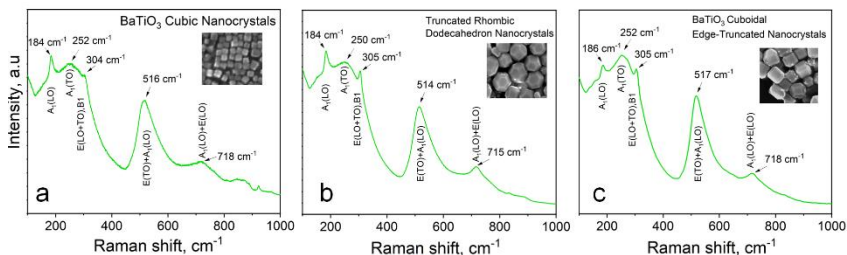


**Fig. 3.4.** Difractograme de raze X înregistrate pe sisteme de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie cubică (a), dodecaedru rombic trunchiat (b), cuburi cu muchii tăiate (trunchiate) (c) și spectrul de referință 98-024-5944 (d).

Din analiza spectrelor de difracție X, pentru toate sistemele de nanoparticule BaTiO<sub>3</sub> obținute, reiese că acestea cristalizează în în faza tetragonală.

### 3.2.1.3. Analiza Raman ale nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub>

Una dintre metodele suplimentare pentru investigarea parametrilor structurali ai materialelor este spectroscopia Raman, care ajută la determinarea grupului spațial al structurii cristaline.



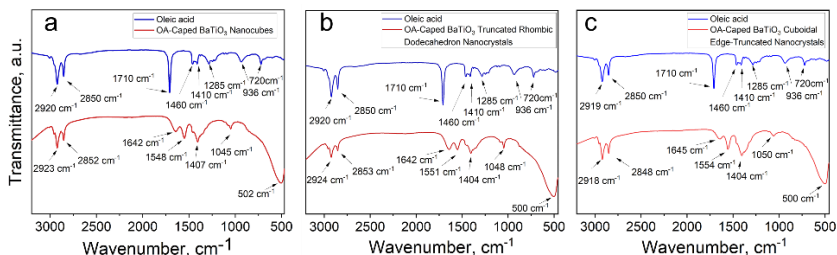
**Fig. 3.5.** Spectrele Raman ale nanoparticoli de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie cubică - **(a)**, dodecaedru rombic trunchiat -**(b)** și nanocuburi cu margini trunchiate -**(c)**

În mod tipic, pentru BaTiO<sub>3</sub>, structura sa cristalină este cubică și aparține grupului spațial cubic Pm3m. Aceasta prezintă un mediu de coordonare simetric în jurul ionilor Ti<sup>4+</sup>, rezultând moduri inerte Raman caracterizate de fononi 3F<sub>1u</sub> + F<sub>2u</sub>. Cu toate acestea, simetria rețelei poate să se schimbe în tetragonal cu grupul spațial P4mm dacă centrul de titan se opune devierii de la centrul celulei, caz în care se formează fononi Raman activi, ca 3[A<sub>1</sub>(TO) + A<sub>1</sub>(LO)] + B<sub>1</sub> + 4[E(TO) + E(LO)] [30, 32]. Figura 3.5 ilustrează spectrele Raman ale nanocristalelor BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie definită, prezentând benzi de absorbție atribuite modurilor fononice transversale și longitudinale specifice, situate în jurul peak-urilor de absorbție situate la 184 cm<sup>-1</sup>, 252 cm<sup>-1</sup>, 304 cm<sup>-1</sup>, 516 cm<sup>-1</sup> și 718 cm<sup>-1</sup> pentru toate probele. Aceste benzi corespund la [A<sub>1</sub>(LO), E(LO)]; A<sub>1</sub>(TO); [E(LO+TO), B<sub>1</sub>]; [E(TO)+A<sub>1</sub>(LO)]; de unde [A<sub>1</sub>(LO) + E(LO)], confirmând prezența unei structuri tetragonale. Rezultatele obținute din spectrele de absorbție Raman se corelează bine cu rezultatele analizei de difracție de raze X. De asemenea, merită menționat că pentru nanoparticulele cu muchii tăiate, peak-ul de absorbție situat la 305 cm<sup>-1</sup> este mai vizibil în comparație cu cel al nanoparticulelor cu morfologie cubică. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că dimensiunea nanocuburilor cu muchii tăiate este semnificativ mai mare decât cea a nanoparticulelor cu formă cubică, ceea ce amplifică banda de absorbție corespunzătoare fazei tetragonale.

### 3.2.1.4. Analiza FT-IR a nanocristalelor de BaTiO<sub>3</sub>

Suprafața nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub> sintetizate este funcționalizată cu acid oleic, permițând dispersia lor în solvenți nepolari, cum ar fi toluenul. Acest lucru duce la formarea unei soluții coloidale stabile și facilitează depunerea uniformă în filme, făcându-le potrivite pentru aplicații tehnologice. În plus, funcționalizarea suprafeței nanocristalelor BaTiO<sub>3</sub> servește pentru a preveni aglomerarea particulelor.

Prezența moleculelor de acid oleic la suprafața particulelor BaTiO<sub>3</sub> a fost confirmată prin analizele FT-IR. Comparând spectrele obținute ale acidului oleic pur cu cele ale nanoparticulelor BaTiO<sub>3</sub> acoperite cu acid oleic la suprafață, se observă asemănări în principalele benzi de absorbție, dar și unele diferențe. Această observație se aliniază cu concluziile raportate de Caruntu et al. [26, 30]



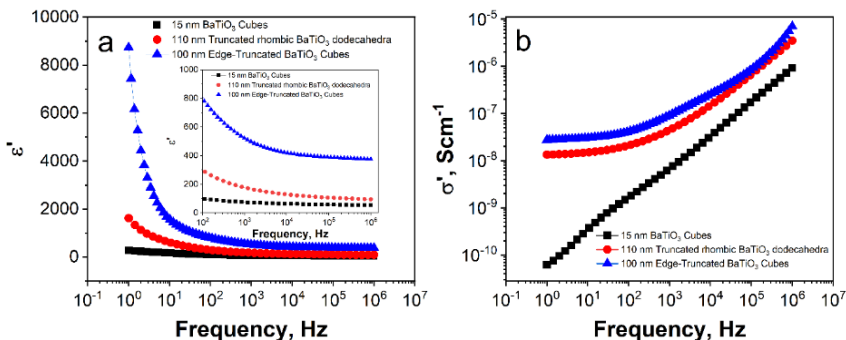
**Fig.3.6.** Spectrele FT-IR ale acidului oleic - linie albastră în toate spectrele și nanocristale de BaTiO<sub>3</sub> acoperite cu acid oleic, cu morfologie cubică - **(a)**, dodecaedru rombic trunchiat - **(b)** și cuburi trunchiați. Spectrele nanoparticulelor sunt marcate cu linie roșie în toate spectrele.

Maximele de absorbție la 3007 cm<sup>-1</sup> corespund legăturii =C-H, în timp ce numerele de undă în jurul a 2923 cm<sup>-1</sup> și 2852 cm<sup>-1</sup> sunt specifice vibrațiilor de legătură C-H ale lanțurilor alifatiche lungi. Un vârf ascuțit în jurul a 1710 cm<sup>-1</sup> este atribuit vibrațiilor de bandă ale grupului -C=O în grupul funcțional de acid carboxilic al acidului oleic. În spectrul nanocristalelor de BaTiO<sub>3</sub> acoperite cu acid oleic s-a observat o deplasare a maximului ce este un rezultat a conversiei grupului carboxil în ioni carboxilat (COO<sup>-</sup>), care s-a constatat în cazul tuturor probelor, vezi Figura 3.5 (a-c). În plus, vibrația de întindere în jurul a 1540 și 1405 cm<sup>-1</sup> este asociată cu ioni carboxilat, în timp ce vibrația de 1045 cm<sup>-1</sup> este atribuită legăturilor CO. Vibrațiile legăturii Ti-O la 500 cm<sup>-1</sup> sunt observate și pot fi atribuite vibrațiilor de întindere a legăturii Ti-O din octaedrul [TiO<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> [33, 34]. Vezi toate detaliile în Figura 3.6.

### 3.2.1.5. Studiul dielectric al nanocristalelor de BaTiO<sub>3</sub>

Pentru a investiga proprietățile dielectrice ale nanocristalelor de BaTiO<sub>3</sub>, a fost realizat procesul de preparare a probelor. Nanocristalele de BaTiO<sub>3</sub> au fost inițial spălate de mai multe ori cu etanol și apoi uscate într-un cuptor la 100 °C. Ulterior, nanocristalele au fost amestecate cu alcool polivinilic, care a servit ca agent de legare. Amestecul rezultat a fost presat pentru a forma o pastilă, care a fost apoi tratată termic într-un cuptor la 550 °C timp de 5 ore și lăsată să se răcească natural. Electrozii de argint au fost depuși pe partea superioară și cea inferioară a pastilei solide folosind metoda de pulverizare catodică. Ulterior, proprietățile dielectrice ale probelor au fost analizate într-un interval de frecvență cuprins între 1 Hz și 1 MHz pentru toate probele.

Figura 3.7 ilustrează reprezentarea grafică a constantei dielectrice și conductivității pentru toate probele măsurate la temperatura camerei. Permitivitatea nanocristalelor cu formă cubică și dimensiune de 15 nm variază între 54 și 265, ceea ce este comparabil cu datele publicate în literatura de specialitate[26].

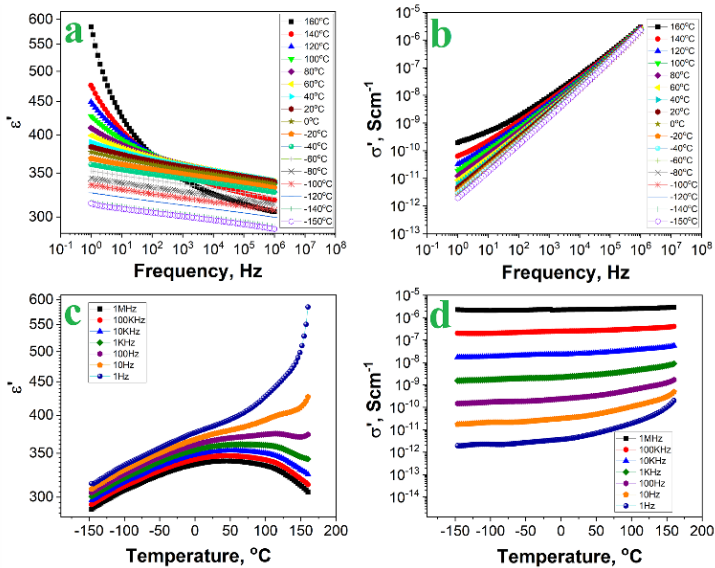


**Fig. 3.7.** Partea reală a permittivității dielectrice **(a)** și partea reală a conductivității electrice AC **(b)** ale nanocrystalor de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie cubică, dodecaedru rombic trunchiat și cuburi cu margini trunchiate.

Permittivitatea dielectrică a părții reale a nanocrystalor de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat atinge o valoare cuprinsă între 95 și 1625 în funcție de frecvență, care este remarcabil mai mare decât permittivitatea nanoparticulelor de BaTiO<sub>3</sub> cubice de 15 nm. În particular să observăm că pentru nanocrystalor mai mari de BaTiO<sub>3</sub>, conductivitatea electrică AC este semnificativ mai mare la frecvențe joase, pornind de la 10<sup>-8</sup> Scm<sup>-1</sup> la 1 Hz, în timp ce pentru nanoparticulele cubice mici a BaTiO<sub>3</sub> începe cu 6·10<sup>-11</sup> Scm<sup>-1</sup>, după care nanocrystalor mai mari ajung la o conductivitate aproape similară de 10<sup>-6</sup> Scm<sup>-1</sup> odată cu creșterea frecvenței (vezi Figura 3.7 (b)).

Investigarea constantei dielectrice a nanocrystalor cubice cu margini tăiate arată că permittivitatea dielectrică variază între 375 și 8734. Conductivitate electrică AC este cuprinsă între 2.7x10<sup>-8</sup> - 7x10<sup>-6</sup> Scm<sup>-1</sup>. Rezultatele obținute demonstrează în mod clar proprietățile dielectrice superioare ale nanocrystalor de titanat de bariu cu morfologie cubică cumuchii trunchiate, făcându-le potrivite pentru aplicații practice. Având în vedere importanța acestor rezultate, s-a efectuat cercetări suplimentare pentru a investiga dependența de temperatură a nanocrystalor dielectrice cu morfologie cubică cu margini trunchiate.

Măsurători suplimentare ale proprietăților dielectrice au fost efectuate în temperatură și frecvență variabile, cu scopul de a acoperi intervalul principal de funcționare a dispozitivelor electronice.



**Fig. 3.8.** Spectrele permitivității dielectrice (a) și a părții reale a conductivității AC (b) înregistrate la temperatură ambiantă. Dependența termică a permitivității dielectrice (c) și a părții reale a conductivității AC (d) - înregistrate pe un sistem de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie cubică cu muchii tăiate, cu o dimensiune medie de aprox. 100 nm.

Probele au fost analizate în temperatură variabilă între 160°C și -150°C, demonstrând stabilitatea condensatoarelor pe bază de BaTiO<sub>3</sub> într-un interval larg de temperatură. În comparație, condensatoarele pe bază de electrolit au tendința să-și piardă proprietățile dielectrice cu creșterea temperaturii. Dependența de frecvență a proprietăților dielectrice a fost analizată în gama de frecvențe 1Hz - MHz, acoperind intervalul de frecvență folosit în mod obișnuit ale dispozitivelor electronice, cum ar fi condensatoare, tranzistoari cu efect de câmp sau senzori.

Proprietățile dielectrice testate ale nanoparticulelor pregătite sub formă de pastilă, sunt caracterizate de o permittivitate dielectrică cuprinsă între 585 și 290, în funcție de frecvență și temperatură, așa cum este arătat în Figura 3.8 (a). Conductivitatea electrică AC a pastilei a fost măsurată în aceleași condiții, cu valori cuprinse între  $2 \cdot 10^{-12}$  și  $2 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  la frecvență joasă și aproximativ  $3 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  la frecvență înaltă. Din dependența termică a conductivității electrice AC se observă o activare a conductivității cu creșterea temperaturii (vezi Figura 3.8 (c)). În mod tipic, pentru BaTiO<sub>3</sub>, permittivitatea crește continuu cu temperatura, atingând un maxim la temperatura Curie ( $T_c$ ), care corespunde tranziției de la o fază tetragonală la una cubică (din ferroelectric în paraelectric). La nivel bulk, tranziția Curie are loc la 120 °C [35]. Cu toate acestea,

temperatura Curie poate fi influențată de defectele structurale, de dimensiune sau morfologie. Mao et al. au efectuat un studiu asupra impactului dimensiunii particulelor asupra tranziției Curie. [36] arătând că pe măsură ce dimensiunea particulelor crește de la 25 nm la 200 nm, temperatura Curie a  $\text{BaTiO}_3$  crește, de asemenea.

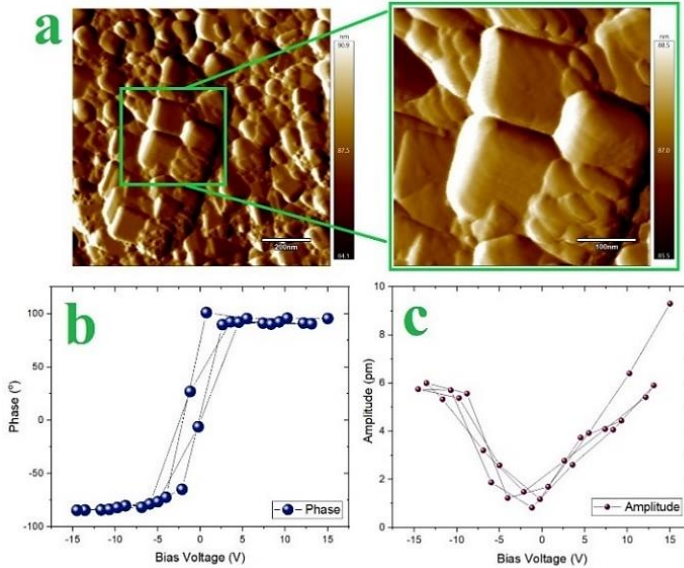
În timpul măsurătorilor proprietăților dielectrice ale nanocuburilor de  $\text{BaTiO}_3$  cu margini trunchiate, s-a observat că constanta dielectrică începe să scadă în jurul temperaturii de aproximativ 50 °C la frecvențe înalte, indicând un punct Curie. Panta tranziției Curie scade uniform în loc să scadă brusc ca în cazul materialelor "bulk". Acest comportament poate fi atribuit distribuției de mărime sau efectului cuantic, deoarece fiecare particulă individuală trece independent prin tranziție, rezultând o distribuție a temperaturilor Curie.

Cu toate acestea, se observă un vârf secundar în permittivitate la 120 °C, în special la frecvențe joase, așa cum se poate observa în Figura 3.8 (c). Acest vârf secundar este de așteptat datorită prezenței unor nanoparticule cu dimensiuni mai mari de 100 nm, care prezintă proprietăți mai asemănătoare cu cele ale materialelor bulk, în comparație cu proprietățile particulelor de dimensiuni nanometrice.

Măsurătorile de conductivitate au fost efectuate pe proba de  $\text{BaTiO}_3$  în aceleași condiții, cum se poate observa în Figura 3.8 (d). Conductivitatea probei de  $\text{BaTiO}_3$  crește treptat odată cu frecvența aplicată, în timp ce la o frecvență constantă, conductivitatea crește odată cu temperatura, fiind observată în special la 1, 10 și 100 Hz. La frecvențe mai mari, conductivitatea rămâne relativ constantă. Valorile conductivității electrice variază între  $2 \cdot 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$  și  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  în funcție de frecvență și temperatură.

### **3.2.2.6. Analiza PFM a nanocristalelor de $\text{BaTiO}_3$ cu morfologie cubică cu muchii trunchiate**

Sistemele de nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  cu morfologie cubică-muchii trunchiate a fost realizată folosind și tehnici de microscopie cu scanare a probei precum AFM și PFM. Pentru acest tip de analiză, nanocristalele au fost depuse pe un substrat de siliciu de tip N și încălzite la 400°C pentru a elimina acidul oleic. Acest pas a fost efectuat pentru a preveni orice contaminare ulterioară în timpul măsurătorilor PFM. După pregătirea probei, au fost obținute imagini AFM, așa cum este ilustrat în Figura 3.9 (a). Dimensiunile particulelor obținute în analiza AFM sunt în bună concordanță cu rezultatele SEM.



**Fig. 3.9.** Imagini AFM înregistrate cu magnitudini diferite **(a)** și analiza PFM: faza PFM **(b)** și amplitudinea **(c)**, reprezentate în funcție de tensiunea de polarizare.

Analiza graficelor amplitudine/fază în funcție de tensiunea de polarizare a fost efectuată la temperatura camerei, variind de la -15 la 15V, prezentând caracteristici stabile de comutare ferroelectrică, cu o tranziție bruscă între două orientări opuse ale polarizației electrice. Această schimbare de  $180^\circ$  a fazei răspunsului piezoelectric sub influența unui câmp electric extern indică prezența unei polarizații permanente la scară nano. În plus, acestea prezintă o curbă de tip fluture în caracteristica amplitudine-tensiune, specifică unei faze ferroelectrice.

### 3.3. Concluzii

În acest capitol, am prezentat sinteza cu succes a nanoparticulelor de titanat de bariu cu morfologii controlate și am investigat influența lor asupra proprietăților dielectrice ale materialului. Folosind metoda solvotermală și ajustând sistematic parametrii de sinteză, am obținut trei serii de nanoparticule cu diferite morfologii: cubică, dodecaedru rombic trunchiat și cubică cu muchii tăiate. Important de notat este faptul ca ultimele două morfologii a  $\text{BaTiO}_3$  au fost obținute pentru prima dată.

Constantele dielectrice determinate experimental pentru nanocristalele de titanat de bariu, la temperatura camerei, în funcție de frecvență, au valori cuprinse între: 54-265, pentru nanoparticulele cubice cu o dimensiune de 15 nm, 95-1625 pentru particulele dodecaedru rombic trunchiate de 110 nm, și 375 - 8734 pentru nanocristalele cuboidale cu muchiile trunchiate cu dimensiunea de 100 nm. Gama de frecvențe în care a fost făcute analizele este cuprinsă între 1 Hz și 1 MHz. Sistemele sintetizate au fost analizate și în temperatură variabilă, într-o plajă de temperaturi cuprinsă între -150 °C și 160 °C, monitorizand dependența termică a permitivității dielectrice și a conductivității AC. Astfel, a fost pusă în evidență dependența temperaturii Curie de morfologia nanoparticulelor obținute.

Deasemenea, din analizele FT-IR am demonstrat faptul că s-a reușit funcționalizarea suprafeței cu acid oleic, ceea ce va permite prepararea de cerneluri stabile pentru depunerea de filme subțiri și fabricarea de dispozitive. Din analizele de difracție de raze X și spectroscopie Raman, s-a constatat că toate probele sunt cristalizate în fază tetragonală. De asemenea, analizele PFM au confirmat prezența unei polarizații permanente sub influența unui câmp extern aplicat care variază de la -15 la 15V, la nivel de particulă unică.

## Capitol 4



# Sinteza și caracterizarea sistemelor de nanoparticule dielectrice de tip spinel $MgCr_2O_4$ și $ZnCr_2O_4$

## 4.1. Controlul morfologiei nanocristalelor de tip spinel $MgCr_2O_4$ și $ZnCr_2O_4$

Controlul asupra dimensiunilor și morfologiei nanoparticulelor permite ajustarea proprietăților materialelor, amplificând astfel importanța dezvoltării și obținerii de nanocristale cu morfologii definite. Acest lucru are o semnificație particulară pentru materialele de tip spinel și în special pentru nanoparticulele de  $MgCr_2O_4$  și  $ZnCr_2O_4$ , deoarece aplicațiile lor ca materiale dielectrice pentru senzori, condensatoare, supercondensatoare și dispozitive similare continuă să crească în importanță.

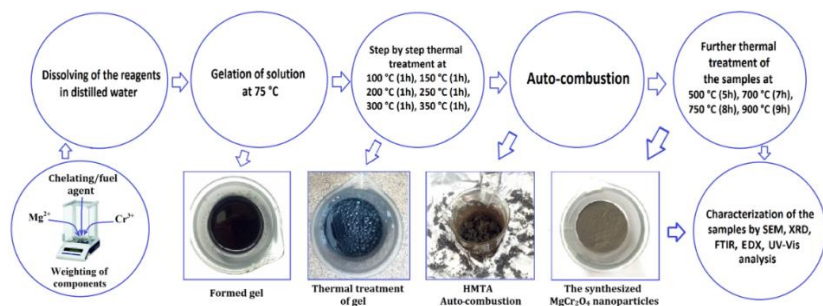
În timp ce există numeroase metode pentru sinteza nanoparticulelor de tip spinel, metoda sol-gel de auto-combustie se evidențiază ca o alegere foarte favorabilă datorită accesibilității sale, permițând totodată și controlul morfologiei prin selectarea agentului de ardere. Deoarece alegerea agentului de ardere va genera cantitatea de căldură specifică compusului, care la rândul său afectează direct formarea materialului și morfologia particulelor. Astfel, au fost selectați trei agenți de combustie, caracterizați prin valori diferite ale entalpiilor de ardere, pentru a furniza condiții termice diferite pentru formarea compusului final. Astfel, au fost aleși următorii agenți de combustie: hexametilentetramină, fructoză și acid tartaric.

Pentru a explica variația în dimensiune a nanoparticulelor de tip spinel sintetizate, trebuie să se ia în considerare entalpia de ardere a agenților de combustie/combustibil solid. În condiții standard, valorile entalpiei de ardere  $\Delta cH$  ale agenților de ardere în stare solidă sunt  $-1159 \pm 0,3$  kJ/mol pentru acidul tartaric [37],  $-2810,4 \pm 0,3$  kJ/mol pentru fructoză [38] și  $-4200,11 \pm 0,6$  kJ/mol pentru hexametilentetramina [39].

### *Sinteza nanoparticulelor de $MgCr_2O_4$ .*

S-au folosit precursori de calitate analitică de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  și  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , ca metale precursorare. Ca agenți de ardere, am folosit hexametilentetramină (HMTA), fructoză (FS) și acid tartaric (TA). Raportul molar dintre cationii de metal a fost  $Mg^{2+}:Cr^{3+}$  1:2, în timp ce raportul molar dintre cromit și agenții de combustie a fost 1:3. Fiecare sinteză a implicat amestecarea reactivilor în raportul stoichiometric corespunzător și apoi dizolvarea lor în apă distilată. Am obținut un amestec de culoare violet închis care fost agitat la 75 °C până la formarea unui gel. Acest gel a fost apoi supus unui tratament termic într-o baie de nisip. Etapa de încălzire a constat în ridicarea temperaturii amestecului de reacție la 100 °C și apoi încălzirea acestuia până la 350 °C, cu creșteri de câte 50 °C. Pentru fiecare treaptă de temperatură, am menținut gelul în cuptor timp de 1 oră. Pentru a obține o structură de tip spinel monofazic, toate probele preparate au fost supuse unui tratament termic suplimentar la 500 °C, 700 °C, 750 °C și 900 °C, pentru intervale de timp de 5, 7, 8 și, respectiv, 9 ore. Condițiile de reacție au

fost optimizate prin analizarea probelor după fiecare sinteză. O schemă schematică a sintezei nanoparticulelor de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  este prezentată în Figura 4.1.



**Fig. 4.1.** Diagramă schematică a sintezei pentru fabricarea nanoparticulelor de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$

*De asemenea, au fost sintetizate nanoparticule de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  în mod similar, folosind aceeași cale de sinteză, însă cu unele mici diferențe, detaliate mai jos.*

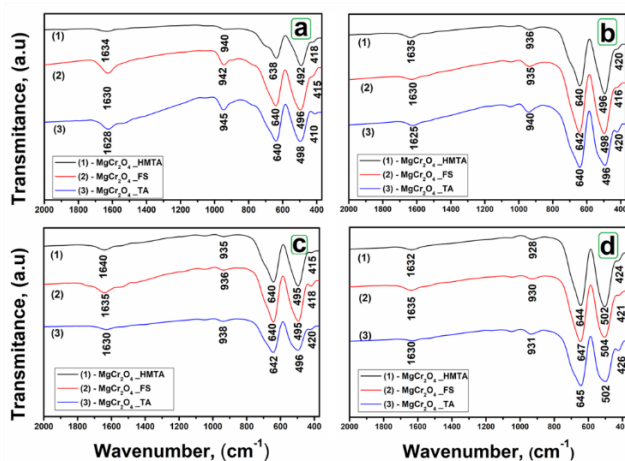
Reactivii de calitate analitică precum dihidratul de acetat de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 98%), nitratul de crom (III) nonahidrat ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%) și acidul tartaric au fost achiziționați de la Sigma-Aldrich. Acidul tartaric a fost folosit ca agent de combustie. Reactanții au fost amestecați în raportul molar corespunzător și apoi dizolvate în apă distilată. Raportul molar pentru cationii metalici  $\text{Zn}^{2+} : \text{Cr}^{3+}$  a fost de 1:2, în timp ce pentru cromit: acidul tartaric a fost de 1:3. Soluția rezultată are o culoare violet închis și a fost agitată la  $75^\circ\text{C}$  până când excesul de apă s-a evaporat. Ulterior, amestecul de gel rezultat a fost păstrat la temperatura ambiantă timp de până la 24 de ore pentru a permite formarea completă a gelului. Apoi, amestecul de gel a fost supus tratamentului termic într-o baie de nisip, iar temperatura a fost crescută de la  $100^\circ\text{C}$  la  $350^\circ\text{C}$  cu un pas de  $50^\circ\text{C}$  pe oră. În timpul tratamentului termic, a avut loc auto-combustia. Pentru a asigura formarea completă a structurii de tip spinel și pentru a monitoriza schimbările ulterioare, probele au fost tratate termic la  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  și  $900^\circ\text{C}$  timp de 5, 7, 9 și respectiv 11 ore. Optimizarea condițiilor de reacție a fost realizată prin analizarea probelor la fiecare etapă a procesului de sinteză.

## 4.2. Caracterizarea nanomaterialelor de tip spinel $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ și $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

## 4.2.1. Caracterizarea nanocristalelor de $MgCr_2O_4$

### 4.2.1.1. Spectroscopia infraroșie FTIR a nanocristalelor de $MgCr_2O_4$

Au fost analizate cele trei serii de nanoparticule utilizând spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) pentru a confirma formarea legăturilor metal-oxigen și pentru a asigura eliminarea fazelor organice și a fazelor azotate în timpul procesului de tratament termic post-sintetizat. Figura 4.2 prezintă spectrele IR înregistrate pe cele trei serii de probe sintetizate utilizând hexamilentetramină (HMTA), fructoză (FS) și acid tartaric (TA), după tratamentul termic la diferite temperaturi: 500 °C, 700 °C, 750 °C și 900 °C, respectiv.



**Fig. 4.2** Spectrele FTIR înregistrate la temperatura ambiantă, după tratarea termică a probelor la 500 °C (a), 700 °C (b), 750 °C (c) și 900 °C (d), respectiv.

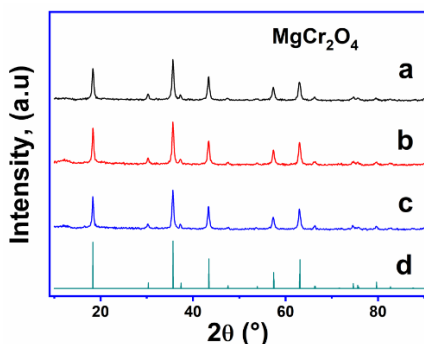
Benzile de vibrație înregistrate la 638  $cm^{-1}$ , 640  $cm^{-1}$  și 640  $cm^{-1}$  în cele trei eşantioane corespund vibrațiilor rețelei  $Cr^{3+}-O^{2-}$  din pozițiile tetraedrice. Markerile înregistrate la 492  $cm^{-1}$ , 498  $cm^{-1}$ , 496  $cm^{-1}$  și 418  $cm^{-1}$ , 410  $cm^{-1}$ , 415  $cm^{-1}$  au fost atribuite vibrațiilor rețelei  $Mg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}-O^{2-}$  din poziții tetraedrice și octaedrice [40]. Benzile de vibrație înregistrate în jurul de 940 – 950  $cm^{-1}$  au fost atribuite vibrațiilor legăturii  $Cr(VI)-O$  [40]. Benzile de absorbție înregistrate în jurul a 1630  $cm^{-1}$  aparțin vibrațiilor grupelor O-H coordonate la Cr (III).

Absența benzilor asociate vibrațiilor legăturii  $Cr(VI)-O$  sugerează că forma de spinel a nanoparticulelor  $MgCr_2O_4$ \_HMTA este deja formată după tratamentul termic la 500 °C, ceea ce confirmă reducerea  $Cr(VI)$  la  $Cr(III)$  [40]. Cu toate acestea, pentru celelalte două probe benzile  $Cr(VI)-O$  dispar doar după tratamentul termic la 750 °C.

Figurile 4.2 a-d arată spectrele FTIR înregistrate la diferite temperaturi de tratament termic pe cele trei probe.

### 4.2.1.2. Analiza cristalografică ale nanoparticulelor de $MgCr_2O_4$

Analiza structurală a fost efectuată prin difracție cu raze X a pulberilor pentru probe care au fost tratate termic la 750 °C. Figura 4.3 prezintă difractogramele XRD colectate pentru probe de cromit sintetizate în prezența hexametilentetraminei, fructozei și acidului tartaric, respectiv. Difractogramele indică în mod clar formarea structurilor pure de cromit cu structura spinel, toate vârfurile fiind atribuite cu succes modelelor de referință a  $MgCr_2O_4$  [41]. Mai mult decât atât, nu au fost detectate alte reflexii atribuibile fazelor cristaline de  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$  sau  $CrO_3$ .



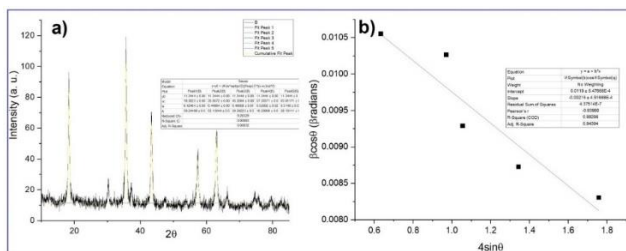
**Fig. 4.3.** Difractogramele de raze X ale (a) -  $MgCr_2O_4$ \_HMTA, (b) -  $MgCr_2O_4$ \_FS și (c) -  $MgCr_2O_4$ \_TA și (d) spectrul de referință al  $MgCr_2O_4$  înregistrat cu software-ul Diamond 4.

Determinarea dimensiunii cristalitelor pentru cele trei probe de  $MgCr_2O_4$  obținute din diferiți precursori s-a efectuat folosind metoda Williamson-Hall. Astfel, dimensiunea cristalitelor și microdeformația sunt legate de lărgimea peak-ului de difracție, prin relația următoare:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (1)$$

unde  $\beta_{hkl}$  reprezintă valoarea lărgimii peak-ului de difracție la jumătatea înălțimii (FWHM),  $K$  este factorul de formă (0,94),  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației Cu  $K\alpha$  (1,5406 Å),  $D$  este dimensiunea cristalitei, iar  $\varepsilon$  este lărgimea integrală legată de microdeformație. Prin urmare, prin reprezentarea variației lui  $\beta_{hkl}$ ,  $\cos\theta$  față de  $4\sin\theta$ , dimensiunea cristalină și microdeformația rețelei din probe pot fi calculate din intersecția cu axa  $Oy$  și respectiv din panta dreptei. Figura 4.4 prezintă fitarea peak-urilor pentru cele cinci peak-uri cu intensitate mare și reprezentarea grafică Williamson-

Hall pentru proba  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_HMTA. Fitarea a fost realizată cu software-ul Origin Pro folosind o funcție Gaussiană.

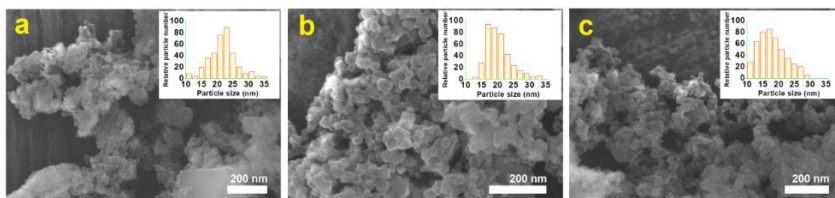


**Fig. 4.4.** Fitarea peak-urilor de difracție folosind o funcție gaussiană - **(a)** și reprezentarea grafică Williamson-Hall - **(b)** pentru proba  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_HMTA.

Astfel, au fost obținute următoarele valori pentru dimensiunea cristritelor și a microdeformației pentru probele de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_HMTA,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_TA și  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_FS :  $K=13.5 \pm 0.1$ ;  $18.7 \pm 0.3$ ,  $20.1 \pm 0.3$  nm și  $\varepsilon = -2.15\%$ ,  $3.27\%$  și respectiv  $0.65\%$ . În mod interesant, microdeformarea de rețea în proba  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_HMTA a fost obținută negativă, indicând că cristalul se află sub o ușoară tensiune de compresiune. Pentru probele  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_TA și  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_FS cristalul este sub o ușoară microdeformarea rețelei are o valoare pozitivă. Valorile dimensiunii cristalitei în toate cele trei probe sunt consecvent mai mici decât valorile dimensiunii particulelor determinate prin analiza SEM, indicând astfel că nanoparticulele de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  prezintă o structură multidomenuiu în ceea ce privește dispersia razelor X.

### 4.2.1.3. Morfologia nanoparticulelor de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$

Analiza microscopiei electronice cu emisie de câmp indică faptul că, indiferent de precursorul folosit ca agent combustibil, nanopulberile rezultate de tip spinel sunt relativ omogene (Figura. 4.5).



**Fig. 4.5.** Micrografiile FE-SEM înregistrate pe **(a)**  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_HMTA; **(b)**  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_FS și **(c)**  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_TA, respectiv.

Dimensiunea medie a nanoparticulelor este de aproximativ 22 nm pentru  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_HMTA, 19 nm pentru  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_FS și respectiv 16 nm pentru  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ \_TA nanoparticule.

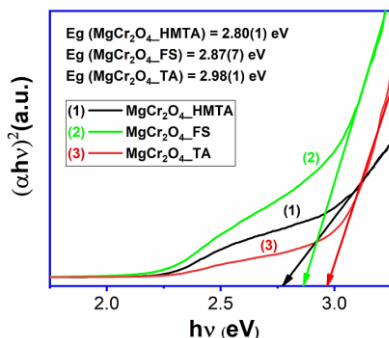
Aceste diferențe în dimensiune sunt legate de energia termică eliberată în timpul procesului de auto-combustie. Deoarece temperatura flăcării în cazul HMTM este de aproximativ 1100 °C [42], duce la eliberarea unei cantități mari de energie, în comparație cu sinteza MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_FS și MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_TA, unde temperatura flăcării este de aproximativ 425 °C și, respectiv, 505 °C. Dimensiunea mai mare a nanoparticulelor de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_FS, în comparație cu cele ale MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_TA, ar putea fi explicată luând în considerare timpul de ardere al agentului de combustie, adică fructoza, care are un timp de ardere de aproximativ 3 minute, în timp ce al doilea are un timp de ardere de doar 5 secunde.

#### 4.2.1.4. Analiza UV–VIS a nanocristalelor de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Spectrele de absorbție UV-Vis au fost analizate pentru determinarea valorilor benzilor optice interzise ale probelor. În acest scop, a fost aplicată metoda Tauc[43]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

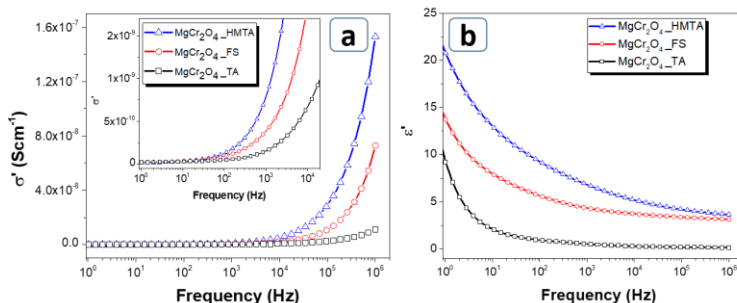
unde  $\alpha$  reprezintă coeficientul de absorbție,  $h$  este constanta lui Planck,  $\nu$  este frecvența luminii incidente,  $A$  este o constantă arbitrară,  $E_g$  este lărgimea benzii interzise a unui semiconductor, iar  $n$  este exponentul datorat tipului de tranziție optică: se consideră  $n = 1/2$  pentru tranziția directă și  $n = 2$  pentru tranziția indirectă. Figura 4.9 reprezintă curbele  $(\alpha h\nu)^2$  (unde  $n=1/2$ ) în funcție de  $h\nu$ . Prin fitarea părții liniare a spectrului se poate extrage valoarea lărgimii benzii interzise. Astfel au fost obținute următoarele valori ale  $E_g$  pentru cele trei sisteme obținute: 2.80 eV, 2.87 eV și 2.98 eV pentru MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_HMTA, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_FS și respectiv MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_TA. De asemenea, din Figura 4.6 se poate observa absorbția în jurul de 2.5 eV. Această absorbție poate fi atribuită vacanțelor de oxigen, efect observat și în alte sisteme, precum MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [44, 45]



**Fig. 4.6.** Reprezentarea Tauc rezultată din spectrele UV-Vis, înregistrate pe nanoparticule de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizate cu diferiți agenți de combustie: hexametilentetramină (HMTA) - (1), fructoză (FS) - (2) și acid tartric (TA) - (3).

#### 4.2.1.5. Analiza proprietăților dielectrice

Efectul de dimensiune este, de asemenea, observat atât în proprietățile electrice, cât și în cele dielectrice (vezi Figura 4.7). Așa cum era de așteptat, nanoparticulele MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_HMTA, caracterizate printr-un diametru mai mare, prezintă valorile cele mai ridicate atât pentru conducția electrică cât și pentru permitivitatea dielectrică (aproximativ 21 la 1 Hz). Pe de altă parte, particulele MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_TA, care au cel mai mic diametru, prezintă valorile cele mai mici pentru conducția electrică, având o constantă dielectrică de aproximativ 10 la 1 Hz. Se observă o relaxare Maxwell-Wagner datorită efectului de sarcină spațială la interfața dintre nanoparticule în toate probele studiate. [46, 47]



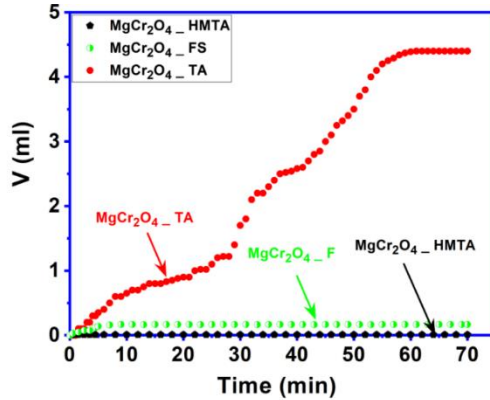
**Fig. 4.7.** Dependența de frecvență a părții reale a conductivității electrice AC (a) și a părții reale a permitivității dielectrice (b), înregistrate la temperatura camerei, pentru cele trei serii de nanoparticule de spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.2.1.6. Analiza activității catalitice

S-a efectuat o investigație suplimentară, și anume proprietățile catalitice ale nanoparticulelor de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Proprietățile catalitice ale nanoparticulelor de MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> au fost studiate prin măsurarea volumului de oxigen format în timpul descompunerii catalitice a peroxidului de hidrogen.

Figura 4.8 prezintă activitatea catalitică a celor trei serii de nanoparticule MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, din care activitatea catalitică a MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_TA este semnificativ mai mare decât cea a MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_HMTA și MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_F, ale căror activități catalitice în descompunerea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sunt aproape neglijabile.

Deoarece activitatea catalitică este de obicei afectată de suprafața specifică (mărime și formă), precum și de structura cristalină a catalizatorului, activitatea superioară a nanoparticulelor MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_TA ar putea fi atribuită tentativ suprafeței specifice mai mari a nanoparticulelor, deoarece cele trei serii au aceeași structură cristalină, conform analizei XRD.



**Fig. 4. 8.** Activitatea catalitică a nanoparticulelor de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  în cadrul reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen.

Aceste rezultate experimentale sugerează puternic că activitatea catalitică a nanoparticulelor  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  în descompunerea peroxidului de hidrogen crește semnificativ atunci când dimensiunea lor medie scade sub 16 nm.

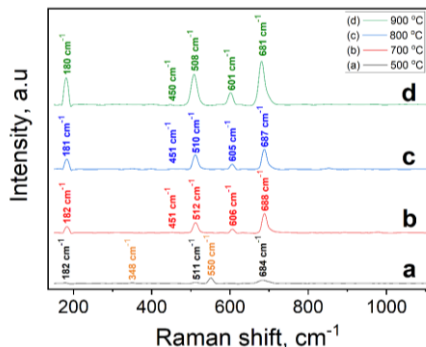
## 4.2.2. Caracterizarea nanocristalelor de tip spinel $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Nanocristalele de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , precum și cele de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , au fost studiate în mod sistematic prin microscopie electronică cu scanare, difracție de raze X, EDX, spectroscopie BDS și Raman, determinând principalele proproctăți fizice precum paramaterii cristalografici, morfologie, proprietăți electrice și dielectrice.

### 4.2.2.1. Spectroscopia Raman a nanocristalelor de $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Spectrele Raman au fost înregistrate în intervalul  $150\text{ cm}^{-1}$  -  $1100$  pentru toate probele. Pozițiile principalelor ale peak-urilor caracteristice sunt situate la  $180$ ,  $450$ ,  $510$ ,  $605$  și  $685\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare modurilor active  $F_{2g}$ ,  $E_g$ , și  $A_{1g}$  ale  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (Figura 4.9.). Aceste rezultate sunt în bună concordanță cu rezultatele publicate anterior în literatura de specialitate [48-50]. Cu toate acestea, este evident că nanoparticulele tratate la  $500\text{ °C}$  prezintă doar formarea inițială a structurii de spinel, deoarece peak-ul principal  $A_{1g}$  situat la  $684\text{ cm}^{-1}$  este larg și o intensitate mai mică. Modul  $1F_{2g}$  situat la  $182\text{ cm}^{-1}$  este de asemenea ușor vizibil, indicând formarea structurii de spinel  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . În contrast, peak-urile de absorbție situate la  $348\text{ cm}^{-1}$  și  $550\text{ cm}^{-1}$  sunt cel mai probabil atribuite modului  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $E_g$  și modului  $A_{1g}$ , respectiv [51, 52].



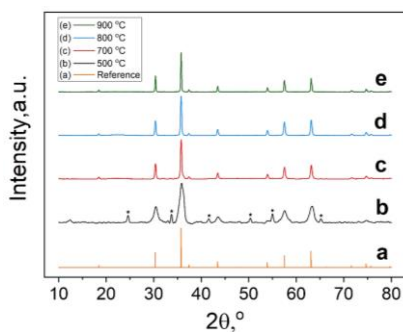


**Fig. 4.9.** Spectrele Raman ale probelor de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  după tratament termic la 500 °C - (a), 700 °C - (b), 800 °C - (c) și 900 °C - (d) timp de 5, 7, 9 și 11 ore, respectiv.

Acest lucru sugerează că tratarea termică la 500 °C timp de 5 ore este insuficientă pentru formarea nanoparticulelor de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  cu puritate cristalografică. În schimb, tratarea termică a nanoparticulelor la 700, 800 și 900 °C timp de 7, 9 și 11 ore permite formarea modurilor principale ale spinelului:  $F_{2g}$ , și  $A_{1g}$ . Cu toate acestea, modul  $E_g$  cu un vârf în jur de  $450 \text{ cm}^{-1}$  este ușor vizibil și valoarea sa de absorbție crește odată cu temperatura. Acest lucru era de așteptat, deoarece odată cu creșterea temperaturii de tratare termică, dimensiunea nanoparticulelor se apropie de dimensiunea cristalului masiv  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . În forma bulk a acestor sisteme, intensitatea peak-ului centrat pe  $450 \text{ cm}^{-1}$  este mică [48], ceea ce face chiar mai dificilă identificarea acestuia în nanocristale.

#### 4.2.2.2. Analiza cristalografică a nanopulverilor de $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Puritatea de fază și compoziția probelor de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  au fost analizate prin difracție de raze X a pulberilor. Analiza cristalografică este în bună concordanță cu analiza Raman, arătând o tendință similară în formarea nanoparticulelor de tip spinel.

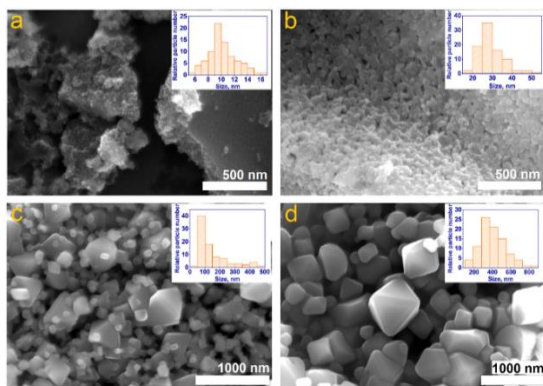


**Fig. 4.10.** Difractogramele de difracție XRD înregistrate pe probele de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ : (a) - spectrul de referință[52] și spectrele înregistrate pe sistemele de nanoparticule tratate termic la 500 °C (b), 700 °C (c), 800 °C (d) și respectiv 900 °C (e).

Proba tratată la 500 °C indică prezența unei faze secundare corespunzătoare structurii Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (marcată cu ★, cu referință a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53]). Spre deosebire, toate celelalte probe tratate termic la 700 °C, 800 °C și 900 °C prezintă o fază pură de spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 4.2.2.3. Analiza morfologiei și analiza elementală a nanoparticulelor de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

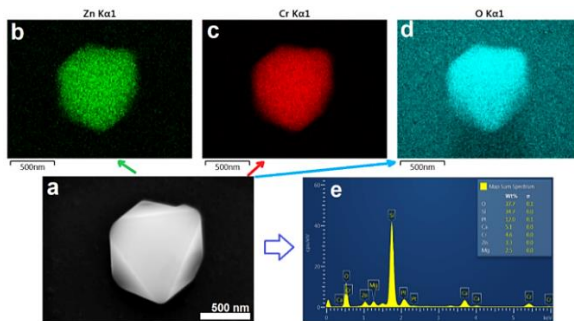
Micrografiile înregistrate cu microscopul electronic cu scanare (FE-SEM) prezentate în Figura 4.11 arată o dependență puternică a morfologiei nanoparticulelor de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de temperatura de tratament termic. După primul pas de tratament termic, morfologia nanoparticulelor arată ca "granule" cu o dimensiune medie de aproximativ 10 nm, așa cum se arată în Figura 4.11 a. Tratamentul termic suplimentar al probelor la 700 °C, 800 °C și 900 °C timp de 7, 9 și respectiv 11 ore, are ca efect modificarea morfologiei nanoparticulelor din "granule" mici în forme pseudo-octaedrice cu o dimensiune medie de 30 nm (vezi Figura 4.11 b). Creșterea ulterioară rezultă în particule cu formă de octaedru trunchiat cu o dimensiune medie de 90 nm, așa cum se arată în Figura 4.11 c. Prin creșterea temperaturii și a timpului se obțin nanoparticule octaedrice cu o dimensiune medie de 350 nm (vezi Figura 4.11 d).



**Fig. 4.11.** Micrografiile FE-SEM înregistrate pe ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> după tratarea termică la 500 °C - (a), 700 °C - (b), 800 °C - (c) și 900 °C - (d), respectiv.

Analiza elementală a fost efectuată prin analiză EDX asupra tuturor probelor având acces la distribuția elementelor chimice și raportul de masă în suprafața nanoparticulelor. Rezultatele obținute arată că probele devin pure de reziduri de carbon după tratarea termică la 800 °C. Din imaginile SEM obținute pe o singură nanoparticulă de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s-a observat că aceasta prezintă o morfologie octaedrică, cu margini ușor trunchiate (Figura 4.12 a). Cartografierea EDX a confirmat că nanoparticula este formată

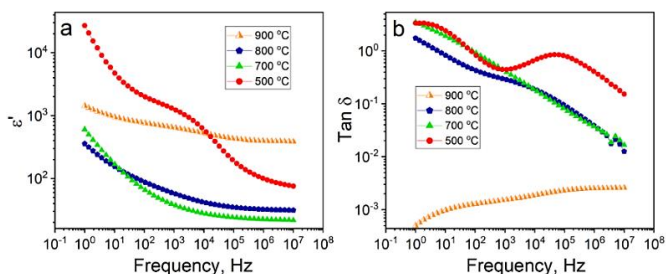
din Zn, Cr și O (Figura 4.12 b-d), iar spectrul elementelor detectate în particula de  $ZnCr_2O_4$  este în bună concordanță cu raportul chimic așteptat Zn:Cr (Figura 4.12 e).



**Fig. 4.12.** Imagine FE-SEM a unei singure particule cu morfologie octaedrică din proba tratată termic la 900 °C - (a) și harta elementelor chimice: Zn (b), Cr (c) și respectiv O (d). Spectrul EDX cu distribuția masică a elementelor - (e).

#### 4.2.2.4. Analiza proprietăților dielectrice ale nanopulberilor de tip spinel $ZnCr_2O_4$ .

Pentru a caracteriza comportamentul dielectric al eșantioanelor, s-a efectuat o analiză dinamică a proprietăților dielectrice. Înainte de analiză, pentru a reduce porozitatea, probele au fost presate sub formă de pastile prin amestecarea nanoparticulelor cu un agent de coeziune (alcool polivinilic - PVA).



**Fig. 4.13.** Dependența de frecvență a părții reale a permittivității dielectrice (a) și tangentei unghiului de pierdere ( $\tan \delta$ ) (b) înregistrată pe nanocristalele de  $ZnCr_2O_4$  tratate termic la diferite temperaturi și măsurate la temperatura camerei.

După cum era de așteptat, partea reală a permittivității a crescut odată cu mărimea nanoparticulelor, cu excepția probei tratată termic la 500 °C, care nu este pură din punct de vedere cristalografic și nu urmează tendința schimbărilor de permittivitate. Cea mai scăzută permittivitate dielectrică este observată în nanocristalele de tip spinel pur obținute după tratarea termică la 700 °C timp de 7 ore, cu o constantă dielectrică de la

20 la 10 MHz până la 600 la 1 Hz pentru nanoparticulele cu o dimensiune medie de aproximativ 30 nm (vezi Figura 4.13. a). Proba cu nanoparticule de dimensiuni în jur de 90 nm (temperatura de tratare 800 °C) prezintă valori ale permitivității dielectrice între 36 și 300, în funcție de frecvență.

În concluzie, proba tratat termic la 900 °C timp de 11 ore prezintă proprietățile cele mai promițătoare, din întreaga serie studiată, pentru integrarea lor în dispozitive electronice fiind caracterizată de o constantă dielectrică de 400 la frecvențe înalte (1 MHz) și 1500 la frecvențe mici (1Hz). Permitivitatea dielectrică foarte mare obținută la pe proba tratată termic la 500 °C timp de 5 ore, poate fi atribuită prezenței impurităților structurale și a fazelor secundare.

### 4.3. Concluzii

În acest capitol, a fost descrisă metodologia folosită în vederea controlului morfologiei sistemelor de nanoparticulelor de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , precum și impactul morfologiei asupra proprietăților dielectrice și formării structurale. Metoda sol-gel cu autocombustie a fost utilizată pentru a pregăti nanocristalele de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  și  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Hexametilentetramina, fructoza și acidul tartric au fost folosite pentru prima dată ca agenți de combustie în scinteza rațională a nanoparticulelor de spinel  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Condițiile reacției au fost optimizate pentru a asigura versatilitatea și fiabilitatea sintezei, elaborându-se un protocol optim pentru formarea fazei pure de spinel. Rezultatele experimentale sugerează că dimensiunea și morfologia nanoparticulelor sunt influențate de o serie de factori precum timpul de ardere al gelului, temperatura de ardere și entalpia de ardere a agenților de combustie. De asemenea, am arătat că proprietățile electrice și dielectrice ale sistemelor de nanoparticulelor obținute sunt puternic afectate de morfologia și dimensiunea acestora.

Valoarea ridicată a permitivității dielectrice (cuprinsă între 400 (1 MHz) și 1500 (1 Hz)) a sistemului  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  conferă acestuia proprietăți interesante de a fi folosit ca element activ în dispozitive electronice. Din acest motiv acest sistem a fost utilizat în fabricarea condensatoarelor.

## Capitolul 5

### Integrarea materialelor dielectrice pe bază de oxid în dispozitive electronice

În vederea fabricării dispozitivelor electronice au fost parcurse patru etape principale: sinteza materialelor, caracterizarea materialelor, elaborarea componentelor active pentru dispozitivele țintă și fabricarea dispozitivelor (vezi Figura 5.1).

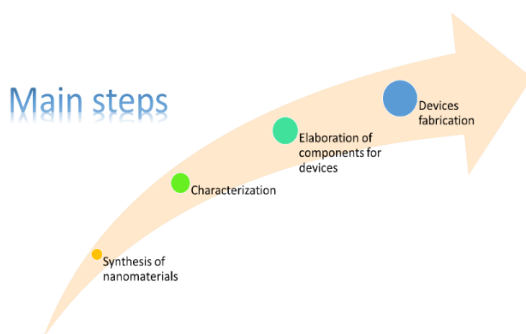


Fig. 5. 1. Principalele etape urmate în fabricarea dispozitivelor electronice.

#### 5.1. Integrarea nanomaterialelor de tip perovskit $\text{BaTiO}_3$ în dispozitive electronice.

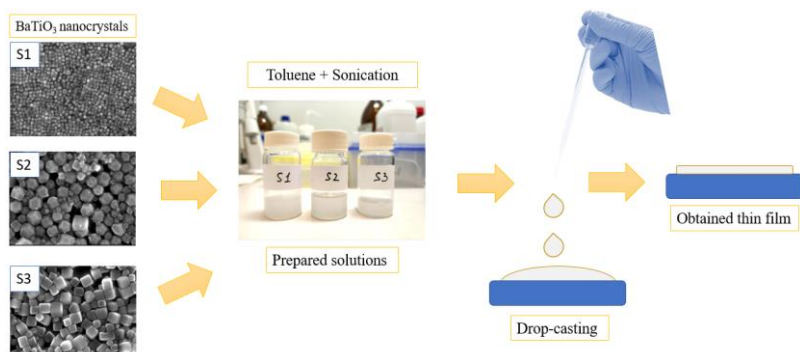
Atât sinteza nanoparticulelor de  $\text{BaTiO}_3$  cât și folosirea lor în fabricarea de cerneluri necesită funcționalizarea suprafeței nanocristalelor. Așa cum a fost descris în capitolul 3, funcționalizarea suprafețelor nanoparticulelor a fost făcută prin acoperirea acestora cu acid oleic. Acidul oleic joacă un dublu rol: (i) permite creșterea controlată a nanocristalelor în timpul sintezei, evitând formarea de agregate; (ii) favorizează rămânerea în suspensie a nanoparticulelor pentru perioade foarte lungi (de ordinul zilelor), proprietate importantă în obținerea cernelurilor și fabricarea straturilor subțiri.

##### 5.1.1. Fabricarea de cerneluri pe bază de nanoparticule de $\text{BaTiO}_3$ și nanostructurarea acestora sub formă de straturi subțiri.

Cerneala pe bază de nanoparticule de titanat de bariu a fost obținută prin dispersarea prin sonicare a nanocristalelor de  $\text{BaTiO}_3$ , funcționalizate cu acid oleic, într-un solvent nepolar precum toluenul sau hexanul. Prezența acidului oleic ca agent de pasivare a eliminat necesitatea de a adăuga stabilizatori suplimentari, permițând o dispersie bună și stabilă a nanoparticulelor în solvenți nepolari. Alegerea toluenului ca

solvent în fabricarea de cerneluri a fost motivată atât de caracterul nepolar al acestuia cât și de rata de evaporare scăzută a acestuia, în comparație cu alți solvenți nepolari. Aceasta din urmă joacă un rol important în fabricarea straturilor subțiri evitând formarea de fisuri. Un alt parametru critic care influențează calitatea filmului este concentrația de nanoparticule. În urma optimizării acestui parametru, am determinat că o concentrație de 35 mg/mL pentru toate probele de BaTiO<sub>3</sub>, pentru obținerea unei depuneri uniforme. Această concentrație a fost suficient de mare pentru obținerea de filme subțiri calitative, fără defecte pe suprafețe mari.

Straturile subțiri de titanat de bariu au fost obținute prin metoda drop-casting folosind cernelurile pe bază de titanat de bariu obținute în prealabil. Straturile subțiri au fost depuse pe un substrat de sticlă acoperit cu un electrod de argint de aprox. 20 nm, prin evaporarea lentă a solventului. Principalele etape de pregătire a suspensiei de nanoparticule BaTiO<sub>3</sub> și depunerea filmului sunt ilustrate în Figura 5.2.



**Fig. 5.2.** Ilustrație schematică a procesului de pregătire a suspensiilor de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> pentru depunerea filmelor subțiri.

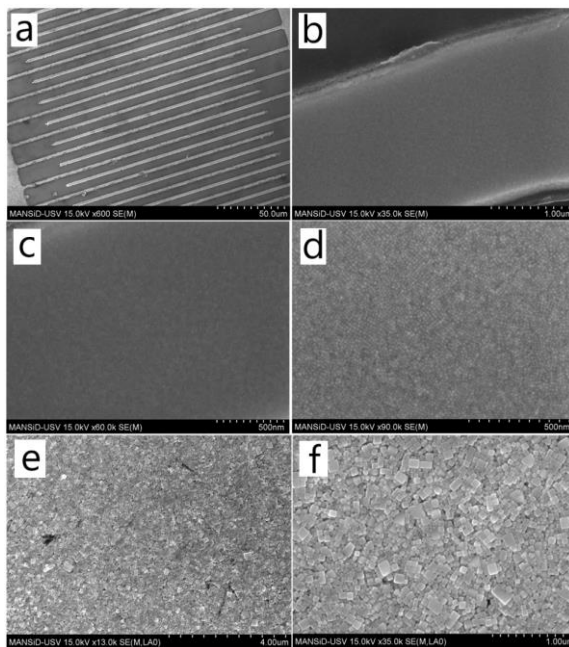
Soluțiile obținute au fost verificate în privința stabilității în timp. După aceasta, a fost pregătită seria de filme subțiri cu diverse grosimi.

### 5.1.2. Elaborarea și caracterizarea filmelor subțiri pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub>.

Etapa de elaborare și caracterizare a filmelor subțiri pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> este esențială pentru adaptarea acestor materiale în structuri funcționale pentru diverse aplicații. Procesul implică mai multe etape critice, inclusiv depunerea stratului subțiri de nanoparticule pe un substrat adecvat, urmată de caracterizarea detaliată a proprietăților sale. Pașii principali parcurși în acest proces pot fi sumarizați după cum urmează:

1. Pregătirea cernelurilor pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu diferite morfologii: Pentru a obține filme subțiri pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub>, nanoparticulele trebuie să fie suspendate într-o soluție coloidală stabilă.
2. Pregătirea substratului: Substratul pe care se va depune filmul subțire joacă un rol important asupra calității filmului final. Substratul respectiv trebuie să fie caracterizat de o rugozitate mică (de orinul nm-lor) ca în final să devină suport pentru filmele subțiri. De asemenea, substratul trebuie să fie curat și uscat. Pentru aceasta, substratul se supune unui protocol de curățire: 15 min de sonicare în acetona, apoi 15 min de sonicare în alcool izopropilic, uscarea se face sub flux de argon și în final tratarea suprafeței cu plasmă de oxigen sau argon.
3. Depunerea filmului: Cerneala pe bază de nanoparticule de titanat de bariu este depusă prin drop-casting peste electrodul metalic ce acoperă substratul de sticlă. Filmul subțire se obține prin evaporarea controlată a solventului ce stă la baza cernelei utilizate.
4. Caracterizarea filmului subțire: Calitatea filmului subțire obținut este evaluată prin microscopie electronică cu scanare. Astfel sunt identificate continuitatea filmului depus și calitatea interfețelor dintre film și electrozii metalici. Analiza EDX a fost folosită pentru identificarea compoziției chimice a fiecărui strat. Prin depunerea unui al doilea electrod metalic pe partea superioară a filmului putem avea acces cu ușurință la proprietățile dielectrice ale acestuia. Astfel, folosind spectroscopia dielectrică, au fost evaluate proprietățile de transport de sarcină, în regim dinamic.
5. Analiza rezultatelor: Datele obținute în urma caracterizării sunt analizate pentru a înțelege comportamentul filmului subțire și pentru a valida metodele de sinteza și de depunere. Acest pas ajută la optimizarea calității și a proprietăților filmului subțire pe bază de nanoparticule BaTiO<sub>3</sub>, contribuind la dezvoltarea unor materiale funcționale cu proprietăți specifice, deschizând calea pentru aplicații diverse în tehnologia electronică și alte domenii conexe.

O primă metodă de fabricare a filmelor subțiri pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub>, s-a folosit dielectroforeza. Metoda constă în manipularea nanoparticulelor cu ajutorul unui câmp electric AC. Prin aplicarea câmpului electric alternativ ( $f=10$  kHz și  $U=7$  V<sub>rms</sub>) între electrozii unui sistem de electrozi interdigitați, datorită prezenței unui gradient de câmp în soluția coloidală depusă peste electrozi, particulele dielectrice vor fi deplasate în regiunea cu câmp electric mai intens, adică în regiunea dintre electrozi (vezi Figura 5.3 (a-d)). Grosimea stratului poate fi controlată fie prin concentrația de particule din soluția coloidală, fie prin timpul de aplicare a câmpului electric.



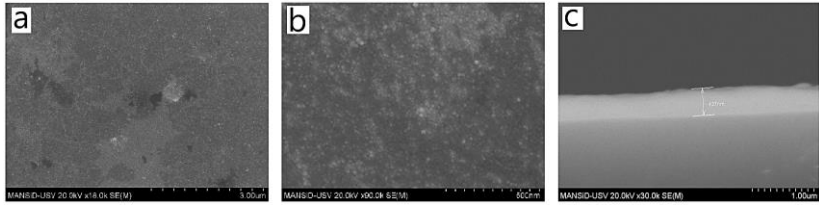
**Fig. 5.3.** Imagini SEM ale filmelor subțiri obținute prin dielectroforeză din soluții coloidale care conțin particule cu o dimensiune medie de 15 nm (a-d) și respectiv aprox. 100 nm (e-f).

Straturile subțiri obținute prin această metodă sunt de o calitate superioară, având un grad de ordonare a nanoparticulelor mult superioară celor obținute prin metoda drop-casting. Totuși, această metodă prezintă și un mare dezavantaj, fiind limitați la suprafețe continue relativ mici. Pentru a rezolva aceste probleme, este necesară o investigație suplimentară, în care să se analizeze efectul principalilor parametri precum: concentrația, vâscozitatea solventului, frecvența și amplitudinea câmpului electric aplicat.

Pentru a obține straturi subțiri cu suprafețe de ordinul centrimetrilor pătrați am recurs la metoda drop-casting.

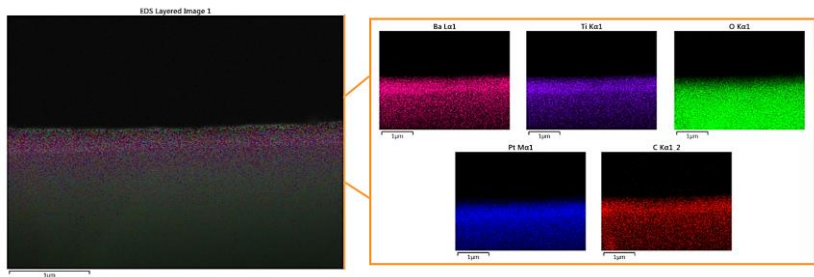
Astfel, folosind cernelurile be bază de nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  cu o dimensiune medie de aprox. 15 nm, au fost elaborate trei seturi de straturi subțiri, cu grosimi diferite și anume: 430 nm, 700 nm și 4000 nm. Grosimea primului film subțire pregătit a fost de aproximativ 430 nm. Toate straturile subțiri obținute sunt continue pe suprafețe mari (1 cm x 2 cm) și lipsite de fisuri, vezi detalii în Figura 5.4.





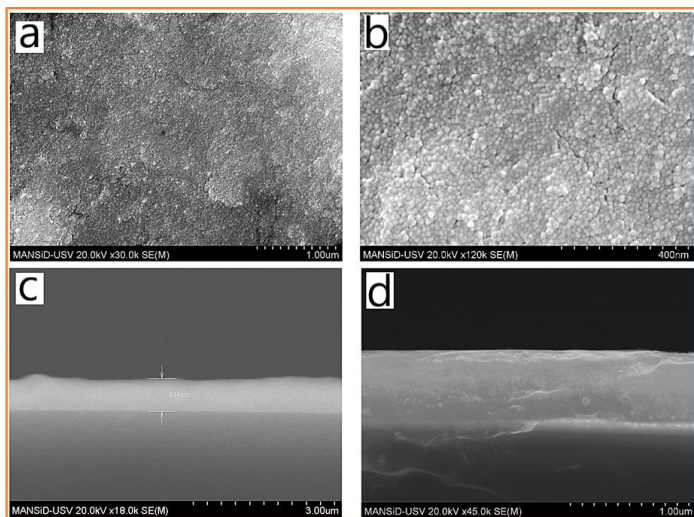
**Fig. 5.4** Imagini SEM ale filmului subțire depus cu o grosime de 430 nm: vedere de sus **(a)** și **(b)** și în secțiune transversală **(c)**.

Analiza elementală EDX a structurilor obținute confirmă natura fiecărui strat depus, confirmând prezența elementelor principale din structura chimică a nanocuburilor de titanat de bariu și anume: pe Ba, Ti și O (vezi Figura 5.5).

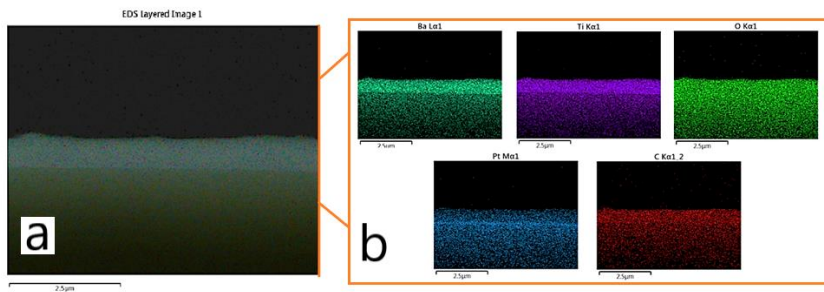


**Fig.5.5.** Maparea EDX a stratului de BaTiO<sub>3</sub> cu grosimea de 430 nm (în secțiunea transversală) depus pe substrat de sticlă acoperită cu Pt.

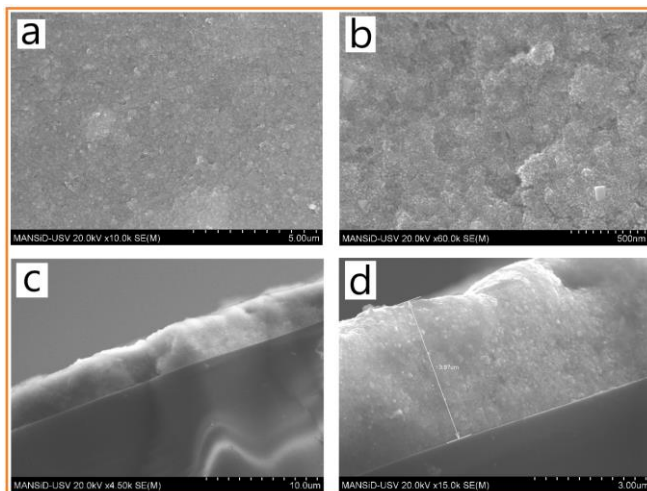
Rezultate similare au fost obținute și pe straturile subțiri cu grosimi de 700 nm (vezi Figura 5.6 (c și d)), respectiv 4000 nm (vezi Figurile 5.8 și 5.9).



**Fig.5.6.** Imagini SEM a filmului subțire depus cu o grosime de 700 nm: vedere de sus (a și b) și în secțiune transversală (c și d) la diferite magnitudini.

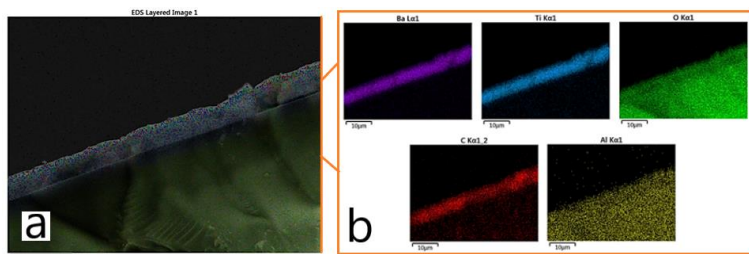


**Fig.5.7.** Harta EDX a stratului de  $\text{BaTiO}_3$  cu grosimea de 700 nm (în secțiunea transversală) depus pe substrat de sticlă acoperit cu Pt.



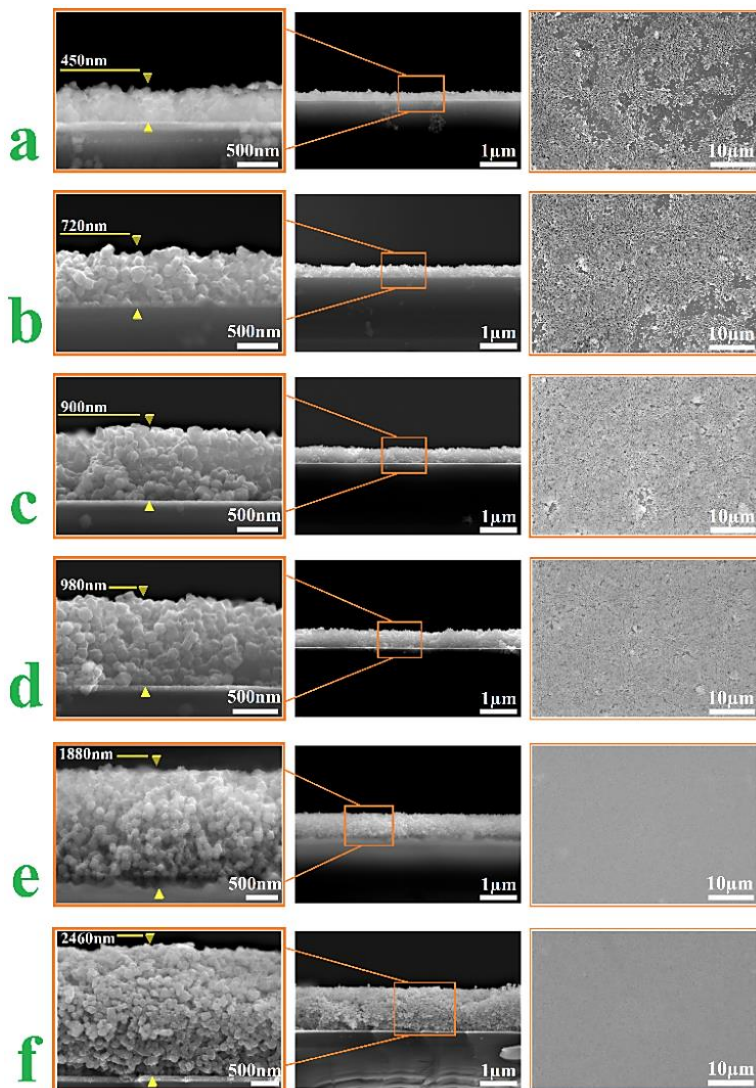
**Fig.5.8.** Imagini SEM: vedere din partea de sus (**a** și **b**) și secțiune transversală (**c** și **d**) a filmului de BaTiO<sub>3</sub> depus cu o grosime de aproximativ 4000 nm.

Carbonul detectat în cele trei seturi de probe provine din acidul oleic care să afluă pe suprafața particulelor de titanat de bariu.



**Fig.5.9.** Mapare EDX a stratului de BaTiO<sub>3</sub> cu o grosime de 4000 nm (în secțiunea transversală) depus pe substrat de sticlă acoperit cu Pt.

Această metodă a fost folosită și pentru obținerea de straturi subțiri formate din particule cu morfologii și dimensiuni diferite.



**Fig. 5.10.** Imagini SEM ale straturilor subțiri de  $\text{BaTiO}_3$  în secțiune transversală și top-view, depuse cu grosimi diferite.

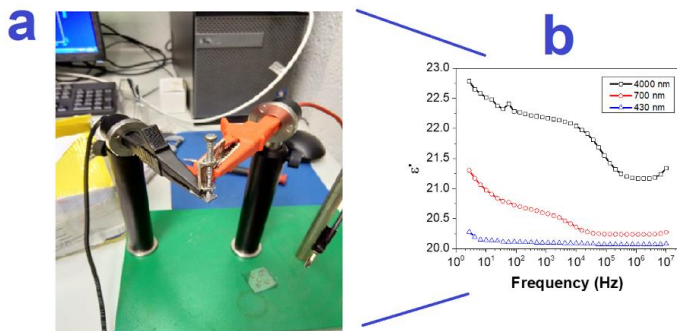
Imaginile SEM a straturilor subțiri, în secțiune transversală, prezentate în Figura 5.10 (a-f) arată obținerea de straturi subțiri cu grosimi ce variază între 450 nm și 2460

nm, în funcție de volumul soluției coloidale depuse (între 40  $\mu\text{L}$  și 260  $\mu\text{L}$ ). Concentrația de nanoparticule, de 35 mg/ml, a fost menținută constant. Cu toate acestea, modificarea grosimii stratului prin ajustarea volumului soluției a dus la formarea unor straturi subțiri de o calitate redusă, așa cum se poate observa în imaginile de sus din Figura 5.10 (a-d), unde se pot observa discontinuități în stratul depus. Această situație poate fi atribuită numărului insuficient de particule în soluție pentru a acoperi complet suprafața cu volumul dat de soluție.

Pentru a determina volumul optim de soluție necesar pentru formarea straturilor subțiri calitative, au fost efectuate experimente suplimentare. Rezultatele noastre indică faptul că este necesar un volum minim de soluție de 180  $\mu\text{l}$  pentru a obține formarea unui film calitativ, cum se poate observa din Figura 5.10 (e-f).

### 5.1.3. Fabricarea și caracterizarea condensatoarelor pe bază de nanocristale de $\text{BaTiO}_3$

Fabricarea condensatoarelor a fost efectuată pe baza metodologiei anterioare de depunere a straturilor subțiri. Condensatoarele au fost fabricate prin integrarea straturilor subțiri obținute între doi electrozi metalici. Procesul de metalizare a fost efectuat folosind o instalație de pulverizare catodică.

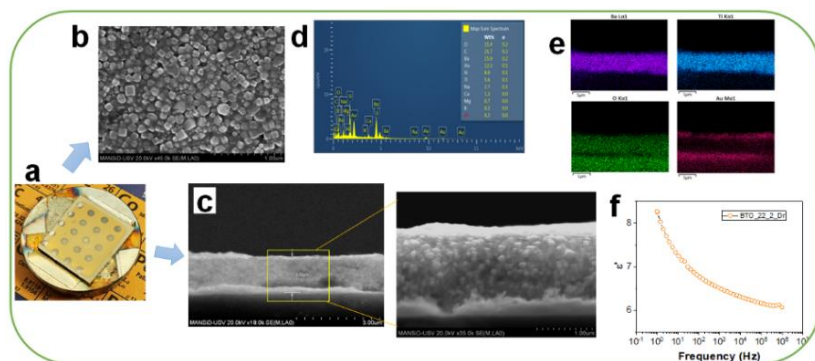


**Fig. 5.11.** Configurația experimentală (a) și permitivitatea dielectrică măsurată în funcție de frecvență pe straturile subțiri de  $\text{BaTiO}_3$ , la temperatură ambiantă (b).

Condensatoarele cu o grosime de 430 nm, 700 nm și 4000 nm au o permitivitate dielectrică cuprinsă între 20 și 23 în funcție de grosimea filmului și frecvența aplicată, vezi Figura 5.11 b.

O nouă serie de dispozitive capacitive au fost fabricate pe baza nanoparticulelor de  $\text{BaTiO}_3$  cu permitivitatea ridicată. Fabricarea primei serii de condensatoare a fost realizată prin depunerea prin metoda drop-casting a unui film subțire pe substratul de sticlă acoperit cu un strat metalic de aur. Soluția coloidală folosită aici conține nanocristale cubice cu muchii tăiate de  $\text{BaTiO}_3$  cu dimensiuni de cca. 100 nm. Straturile

subtiri au fost ulterior supuse la un tratament termic, la o temperatură de 100 °C timp de 1h. După tratamentul termic al stratului subțire a fost depus electrodul superior folosind o mască cu geometrie sferică, cu diametrul de 1,5 mm.

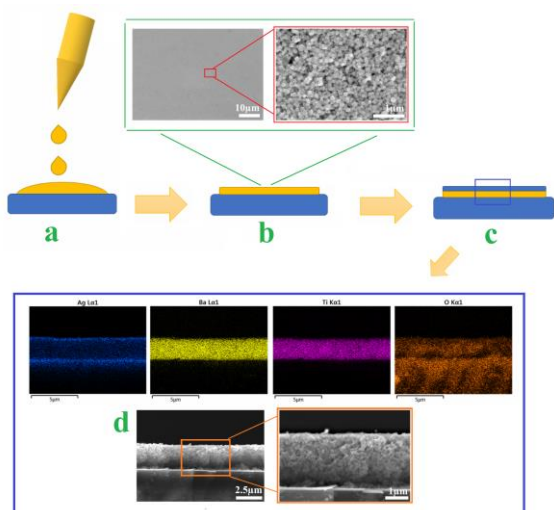


**Fig. 5.12.** (a) – Imagine cu un set de condensatoare obținute, (b) - imagine FE-SEM a stratului subțire pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub>, (c) - imagine FE-SEM a stratului subțire în secțiune transversală, (d) și (e) - spectrul și maparea EDX a elementelor chimice și (f) - permitivitatea dielectrică a condensatorului.

După cum putem observa din Figurile 5.12b și 5.12c, stratul prezintă o anumită porozitate rezultată la interfețele dintre nanoparticule. Grosimea stratului obținut este de 1,3 μm. Analiza EDX a structurii obținute pune în evidență prezența electrozilor și a stratului subțire între cei doi electrozi, precum și o bună interfață între electrozi și stratul dielectric. Permitivitatea dielectrică a condensatorului bazat pe BaTiO<sub>3</sub> cu dimensiuni de aprox. 100 nm a fost obținută cu valori cuprinse între 6 la 8 în intervalul de frecvență 1Hz - 1MHz (vezi Figura 5.12f).

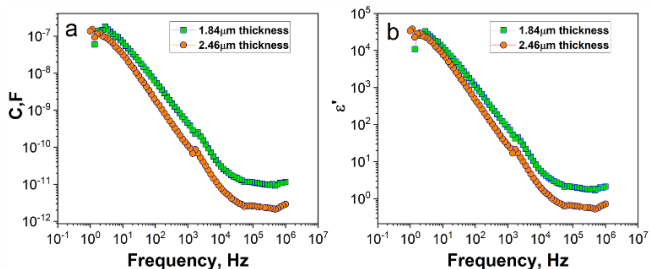
Valorile obținute pentru constanta dielectrică a condensatorului sunt mult mai mici în comparație cu cele măsurate pe pastilă. Aceasta poate fi explicată prin prezența porozității rezultată în urma evaporării forțate a solventilor și a gradului scăzut de ordonare a particulelor. Din acest motiv, s-a decis să se evite tratamentul termic pentru a evita evaporarea forțată a solventului. Menționăm că o metodă de a scădea porozitatea stratului subțire constă în tratamentul termic al acestuia la temperaturi ridicate, peste 500 °C. Din păcate, acest tratament nu este posibil în cazul nostru, electrozii metalici topindu-se la temperaturi mult mai scăzute, la aprox. 200 °C.

După determinarea condițiilor optime pentru depunerea straturilor subțiri și pentru integrarea lor în condensatoare, au fost fabricate o serie de condensatoare pe bază de BaTiO<sub>3</sub>. Pașii urmați sunt descriși în Figura 5.13.



**Fig. 5.13.** reprezentarea schematică a fabricării condensatorului. **(a)** - depunerea soluției pe bază de BaTiO<sub>3</sub>; **(b)** formarea filmului subțire BTO și imagini SEM top-view a filemelor subțiri obținute; **(c)** reprezentarea schematică a unui condensator cu electrodul superior din argint depus; **(d)** - imagini SEM ale secțiunii transversale a unui condensator cu grosimea de 2,5 μm și cu mapare EDX a straturilor din componența condensatorului.

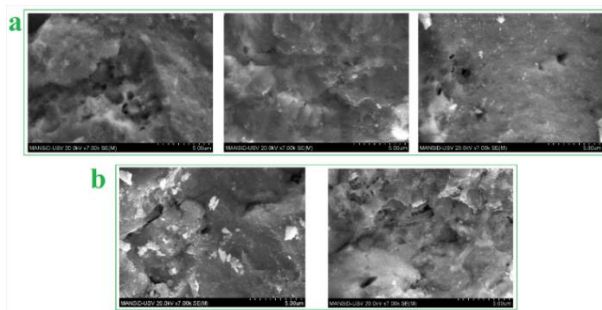
Din caracterizarea dispozitivelor obținute, am obținut valorile apropiate ale capacității electrice și a constantei dielectrice pentru grosimi diferite ale dielectricului (aprox. 1,84 μm și 2,46 μm)(vezi Figura 5.14). Aceasta indică faptul că porozitatea stratului obținut nu este aceeași în cele două straturi subțiri.



**Fig. 5.14.** Capacitatea electrică și permitivitatea dielectrică în funcție de frecvență măsurate pe două seturi de condensatoare cu grosimi diferite ale stratului dielectric: 1,84 μm și respectiv 2,46 μm.

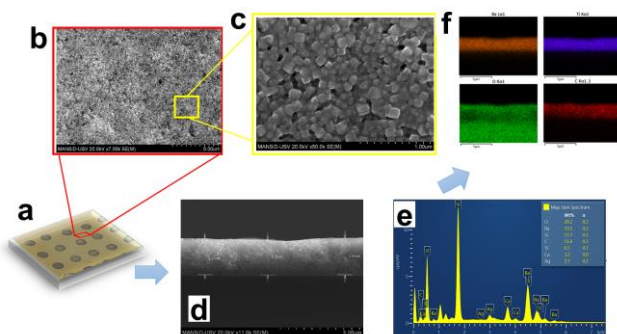
Valorile capacității electrice variază între 0,1 μF și 1 pF la frecvențe cuprinse între 1 Hz și 1 MHz. În mod remarcabil, filmele subțiri sunt caracterizate, la frecvențe joase

de o constantă dielectrică de 38000. Valoarea ridicată a permitivității dielectrice poate fi atribuită atât polarizării electrozilor cât și gradului mai mare de împachetare (densitate mai mare) a nanoparticulelor în filmul subțire în comparație cu proba pastilată. Analiza suplimentară a pastilei indică prezența porilor, așa cum se poate observa în Figura 5.15.



**Fig. 5.15.** Imagini SEM a pastilei preparate din nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub>, din care poate fi observat prezența porilor, atât pe suprafața pastilei (a), cât și în volumul acesteia (b).

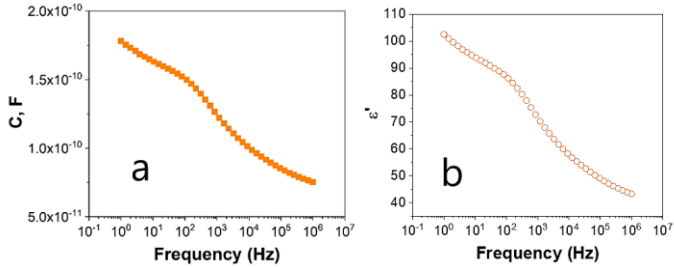
Pentru a evita efectul prezenței porozității în straturile subțiri, am folosit în procesul de depunere un polimer care joacă rolul de liant. Astfel, în soluția coloidală am introdus polimerul stiren-butadien-stiren (SBS), solubil în toluen, care va umple porii rezultați la interfața dintre particule.. (vezi Figura 5.16a).



**Fig. 5.16.** Fabricarea condensatoarelor pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> în care s-a folosit SBS ca liant. (a) – imagine a condensatoarelor obținute, (b și c) – imagini top-view FE-SEM, (d) imagine FE-SEM în secțiune transversală a filmului, (e) – spectrul EDX și (f) mapare EDX a straturilor, în secțiune transversală.

Astfel, au fost obținute straturi dielectrice cu o grosime de aprox. 2.3 μm, cu o porozitate vizibil îmbunătățită (vezi Figura 5.16 d).

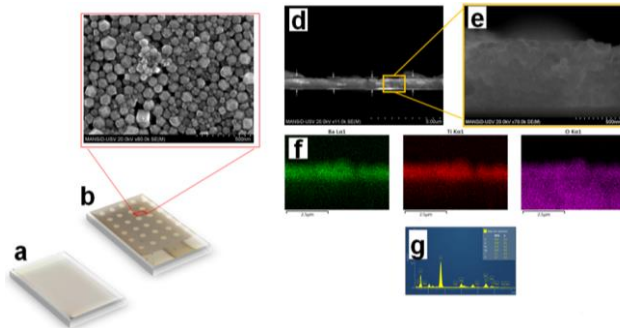




**Fig. 5.17.** Variația capacității electrice (a) și permitivității dielectrice (b) cu frecvența măsurate pe condensatorului bazat pe nanocuburi de BaTiO<sub>3</sub> cu muchii trunchiate în care a fost introdus ca liant SBS.

Valorile obținute pentru capacitatea electrică a dispozitivelor fabricate au fost cuprinse între  $0,7 \times 10^{-10}$  F și  $1,7 \times 10^{-10}$  F, iar permitivitatea dielectrică se găsește în intervalul 40-100, fiind net superioară, la frecvențe mari ( $>10^3$  Hz), celei obținute pe stratul subțiri fără polimer (vezi Figura 5.17 (a-b)).

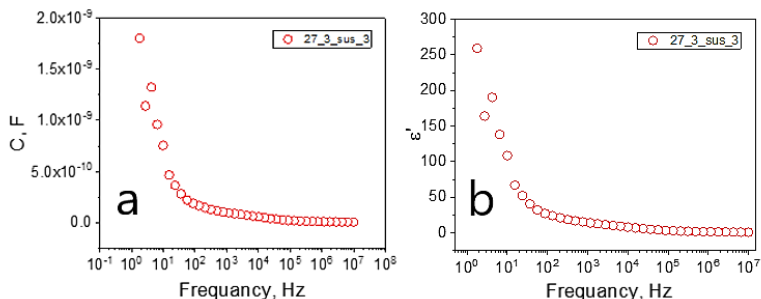
În figura 5.18 sunt prezentate detalii despre fabricarea condensatoarelor pe bază de nanoparticule cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat.



**Fig. 5.18.** (a și b) - Fabricarea condensatorului pe bază de nanoparticule de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat, (c) - imagini top-view FE-SEM a stratului subțire, (d-e) – imagini FE-SEM a stratului subțire în secțiune transversală, (f) - maparea EDX a elementelor chimice și (g) spectrul EDX.

Stratul dielectric a fost elaborat cu o grosime de aproximativ 900 nm (vezi Figura 5.18 d-e).

Valorile obținute pentru permitivitatea dielectrice a dielectricului (vezi Figura 5.19 a-b), sunt cuprinse în intervalul 25-250 în funcție de frecvență.



**Fig.5.19.** Capacitatea-(a) și permitivitatea dielectrică -(b) a condensatorului bazat pe nanoparticulele de BaTiO<sub>3</sub> cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat.

## 5.2. Integrarea nanomaterialelor de tip spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în dispozitivele electronice

Integrarea nanomaterialelor de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în dispozitive electronice urmează o abordare similară cu cea a nanoparticulelor de titanat de bariu. Metodele de sinteză și caracterizare descrise anterior furnizează o bază pentru încorporarea nanoparticulelor ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în dispozitive electronice. Acești pași includ pregătirea suspensiilor de nanoparticule, depunerea de straturi subțiri folosind metoda drop-casting, fabricarea condensatoarelor și caracterizarea ulterioară a proprietăților dielectrice.

Pentru a integra nanomaterialele de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> în dispozitivele electronice au fost urmați aceiași pași ca în cazul dispozitivelor pe bază de titanat de bariu, cu excepția metodei de sinteză a nanoparticulelor.

### 5.2.1 Pregătirea suspensiilor de nanoparticule de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pentru depunerea de filme subțiri

Nanoparticulele de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> au fost pregătite pentru depunerea sub formă de straturi subțiri prin dispersarea lor în toluen (puritate 99.5%), în care a fost dizolvat și elastomerul stiren-butadien-stiren (SBS). Suspensia a fost supusă ultrasunetelor pentru a asigura dispersia adecvată a nanoparticulelor. După ultrasonicare, suspensia a fost lăsată timp de 15 minute, permițând particulelor în exces să precipite, după care supernatantul a fost colectat și folosit pentru depunerea stratului subțire prin metoda drop-casting. O soluție de toluen cu SBS a fost utilizată din mai multe motive. În primul rând, evaporarea toluenului are o rată eficientă pentru a minimiza numărul de fisuri în stratul subțire. În plus, SBS exercită un efect complementar de minimizare a numărului de fisuri, deoarece este un elastomer care va reduce stresul în timpul formării straturilor, îmbunătățind astfel calitatea acestora. De asemenea SBS a fost folosit pentru a îmbunătăți stabilitatea suspensiei și pentru a crește densitatea straturilor depuse.

Depunerea nanoparticulelor de  $ZnCr_2O_4$  din suspensie a fost realizată pe un substrat de sticlă acoperit cu argint. Stratul subțire pregătit a fost lăsat să se usuce în condiții ambientale (vezi Figura 5.20).

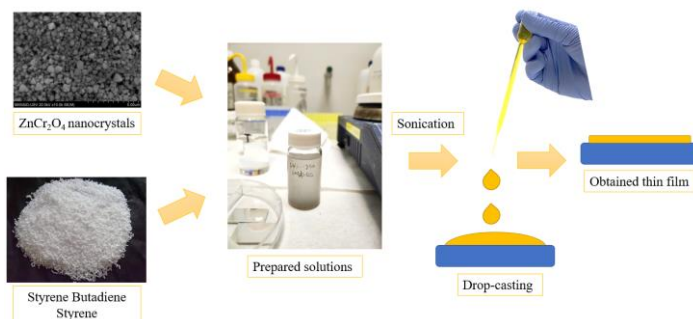


Fig. 5.20. Reprezentare schematică a procesului de pregătire a suspensiilor de nanoparticule de  $ZnCr_2O_4$  pentru depunerea stratului subțire.

## 5.2.2. Elaborarea și caracterizarea filmelor subțiri pe bază de nanoparticule de $ZnCr_2O_4$

Depunerea nanoparticulelor de  $ZnCr_2O_4$  din suspensie a fost realizată direct pe un substrat de sticlă acoperit cu argint. Suspensia pe bază de  $ZnCr_2O_4$  cu SBS a fost pregătită pe baza nanocrystalenilor obținute după un tratament termic la  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 11h. Suspensia pregătită după metoda descrisă mai sus a fost depusă pe suprafața substratului și lăsată să se evaporeze în condiții ambientale formând în final stratul subțire. Straturile obținute au fost analizate prin microscopie electronică cu scanare (FE-SEM) și analiza EDX, detalii în Figura 5.21.

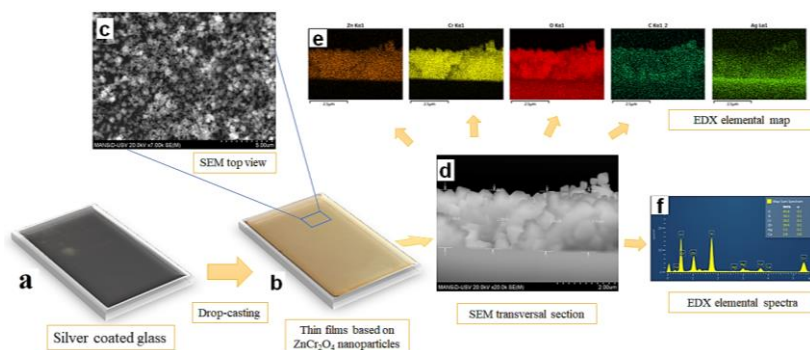
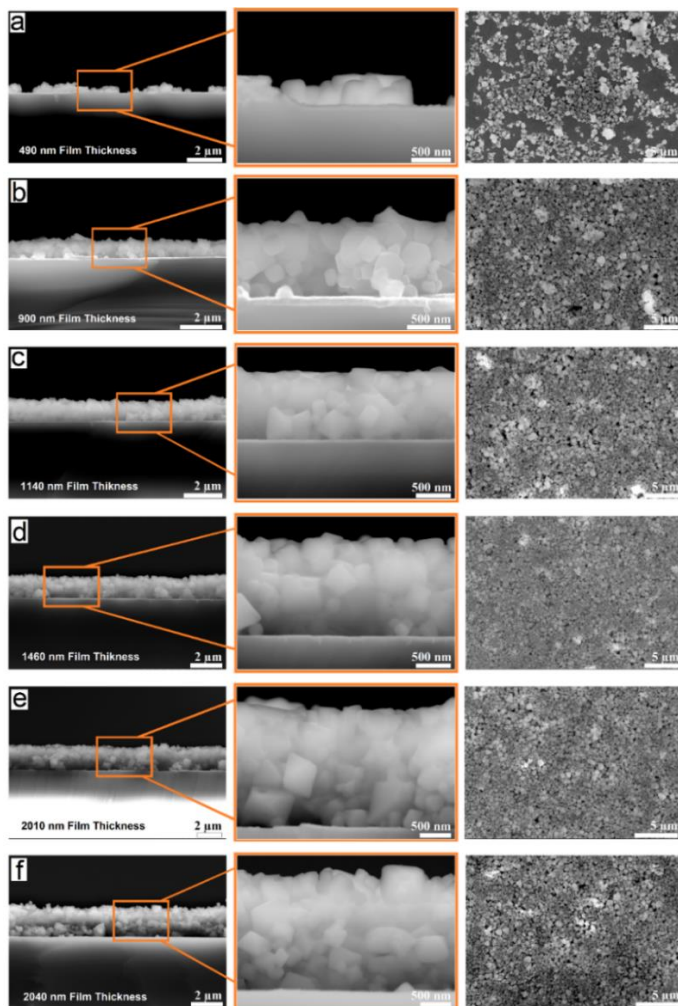


Fig. 5.21. Fabricarea filmelor subțiri pe bază de nanoparticulelor de  $ZnCr_2O_4$ .

Analizele EDX ale strurilor subțiri în secțiune transversală confirmă că nanocristalele sunt uniform distribuite cu elastomerul SBS în întreg volumul filmului(vezi Figura 5.21e)formând un film cu o grosimea de aproximativ 2  $\mu\text{m}$ .



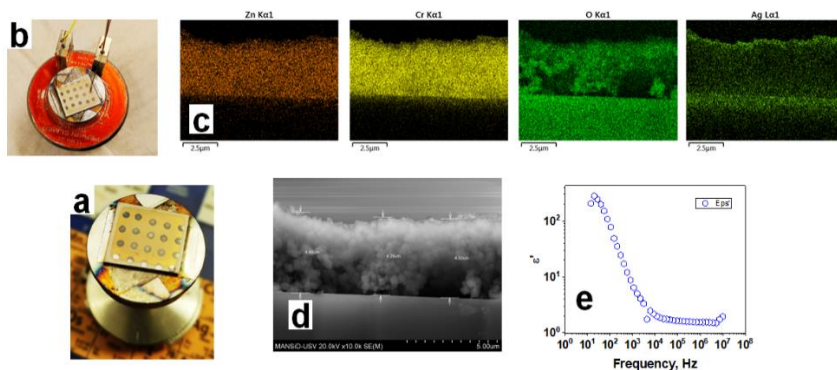
**Fig.5.22.** Imagini FE-SEM top-view și în secțiune transversală ale straturilor subțiribe bază de nanoparticule  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  depuse cu diferite grosimi.

Grosimea filmelor subțiri a fost variată prin modificarea volumului soluției depuse pe suprafața substratului. Variind volum soluției de nanoparticule de la 25  $\mu\text{L}$  la 150  $\mu\text{L}$ .

Astfel au fost obținute o serie de straturi subțiri cu grosimi diferite: 490 nm, 900 nm, 1140 nm, 1460 nm, 2010 nm și 2040 nm folosind următoarele volume de soluție: 25  $\mu\text{l}$ , 50  $\mu\text{l}$ , 75  $\mu\text{l}$ , 100  $\mu\text{l}$ , 125  $\mu\text{l}$  și respectiv 150  $\mu\text{l}$  (vezi Figura 5.22). Concentrația elastomerului SBS utilizată în fabricarea straturilor subțiri a fost de 0,45 mg/mL.

### 5.2.3. Fabricarea și caracterizarea condensatoarelor pe bază de nanocristale de $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

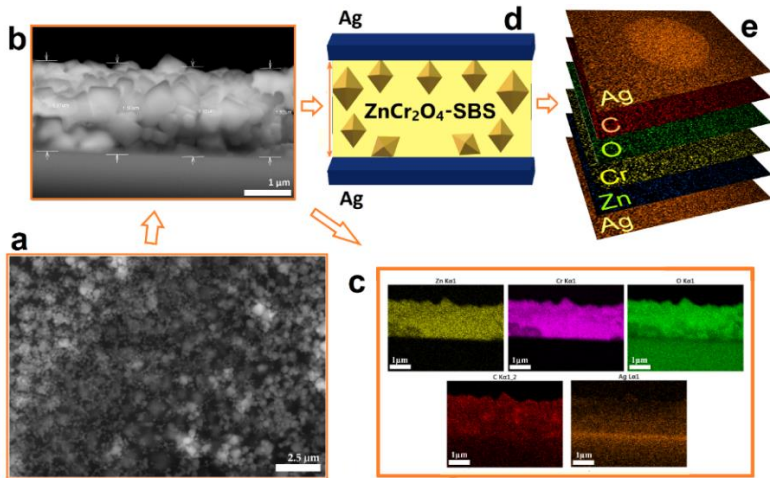
Straturile subțiri bazate pe nanocristale de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  au fost supuse unui tratament termic la 100  $^\circ\text{C}$ , înainte de a fi integrate în dispozitive electronice de tip condensator. Condensatoarele obținute prin integrarea stratului dielectric între electrozii metalici a a fost investigat prin FE-SEM, EDX și BDS pentru a evalua atât calitatea straturilor depuse cât și performanța condensatorului, reflectată în capacitatea de stocare a energiei.



**Fig. 5.23.** Fabricarea condensatorului pe bază pe nanoparticulele de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ : **(a)** – imagine a unui set de condensatori fabricați, **(b)** – setup-ul experimental folosit în măsurătorile dielectrice, **(c)** – mapări EDX ale straturilor constituente ale condensatorului, **(d)** – imagini SEM ale stratului subțire în secțiune transversală și **(e)** – dependența permitivității dielectrice a stratului dielectric în funcție de frecvență.

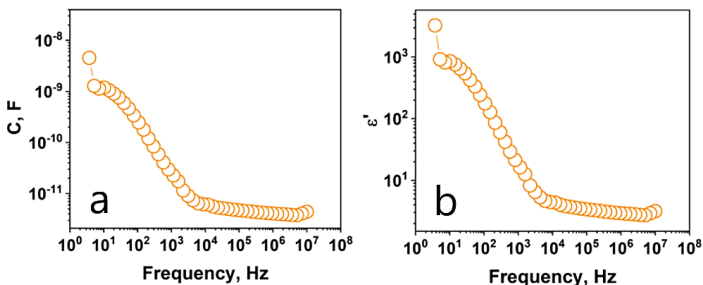
Analiza elementală EDX confirmă prezența stratului dielectric între cei doi electrozi de Ag. Din imaginile SEM putem observa prezența unei porozități importante ceea ce explică valorile mici obținute pentru permitivitatea dielectrică a stratului dielectric.

Așa cum am procedat și în cazul straturilor subțiri pe bază de titanat de bariu, pentru a scădea porozitatea stratului dielectric și implicit densitatea acestuia, am folosit ca liant elastomerul SBS. (Figura 5.24a). Astfel a fost obținut un strat subțire dielectric cu o grosime de aproximativ 2  $\mu\text{m}$ , valoare care a fost ulterior folosită și pentru a calcula permitivitatea dielectrică a stratului subțire.



**Fig.5.24.** Imagini FE-SEM ale filmului subțire de nanoparticule de  $ZnCr_2O_4$  cu SBS. Imagine top-view (a); în secțiune transversală (b), mapare EDX a stratului subțire în secțiune transversală (c), reprezentare schematică a condensatorului obținut (d-e).

Analiza EDX confirmă prezența elementelor Zn, Cr și O într-un raport molar corespunzător compusului  $ZnCr_2O_4$ , fiind detectată și prezența carbonului din SBS.



**Fig.5.25.** Dependența capacității electrice (a) și a permitivității dielectrice (b) înregistrate pe condensatorul fabricat.

În urma caracterizării performanței condensatorului obținut au fost obținute o valoare a permitivității dielectrice cuprinsă între 5 (la 1MHz) și 1000 (la 1Hz) ceea ce corespunde unei capacități electrice de  $10^{-11}$  F (la 1MHz) și de  $10^{-9}$  F (la 1Hz). Din depedența de frecvență a celor doi parametri caracteristici condensatorului putem observa o scădere abruptă a capacității electrice / permitivității dielectrice cu creșterea frecvenței, iar pentru frecvențe mai mari de 1 kHz se observă un platou, în care cei doi parametri rămân aproximativ constanți (vezi Figura 5.25).

Creșterea constantei dielectrice la frecvențe mici poate fi atribuită proceselor de polarizare [54, 55]. Mai exact, în timp ce la frecvențe mici dipolii tind să se alinieze cu câmpul electric AC, odată cu creșterea frecvenței, devine mai dificil pentru dipoli să se orienteze după direcția câmpului electric aplicat. La frecvențe mai mici, răspunsul dielectric al probei este dominat de sarcina spațială acumulată la granițele/interfețele dintre nanoparticulele de cromit de zinc și elastomerul SBS, ceea ce duce la valori mai mari ale constantei dielectrice. Performanța dielectrică a condensatoarelor bazate pe nanoparticule de  $ZnCr_2O_4$  cu SBS este comparabilă și chiar superioară celor ale dispozitivelor pe bază de ferite de spinel, raportate în literatură. De exemplu, straturi subțiri de  $CoFe_2O_4$  au fost raportate să cu o valoare a permitivității dielectrice, care variază de la  $\epsilon=117$  la aproximativ  $\epsilon=100$  la frecvențe cuprinse între 20 Hz și 1 MHz [58]. Bellino și colaboratorii au raportat valori ale constantei dielectrice pentru filme subțiri de  $MgFe_2O_4$  care au scăzut de la  $\epsilon=140$  la  $\epsilon=1$  odată cu creșterea frecvenței de la  $f=20$  Hz la  $f=2$  MHz [54], în timp ce alții au raportat valori sub  $\epsilon=14$  pentru  $MgAl_2O_4$  [59],  $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$  [60],  $Mg_{0.6}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Cr_2O_4$  [60] și respectiv  $CoFe_2O_4$  [61].

### 5.3. Concluzii

Pentru ambele tipuri de nanomateriale: perovskit și spinel au fost optimizate protocoalele de pregătire a soluțiilor coloidale și a suspensiilor folosite în obținerea filmelor subțiri. Pentru ambele tipuri de materiale s-au depus, prin metoda drop-casting, filme subțiri cu grosimi care variază de la 400 nm la 4300 nm. Calitatea suprafeței filmelor obținute, a interfețelor și compoziția elementală a filmelor au fost investigate prin microscopie electronică cu scanare cu emisie de câmp și analiză EDX.

Astfel, au fost fabricate o serie de condensatoare subțiri, microscopice, pe bază de nanoparticule de  $BaTiO_3$  și  $ZnCr_2O_4$ , care au demonstrat potențialul pentru a fi utilizate în diverse aplicații tehnologice. Condensatoarele au fost fabricate prin depunerea electrozilor metalici pe ambele părți ale filmelor dielectrice. Măsurătorile dielectrice ale condensatoarelor au fost efectuate într-un interval larg de frecvențe (1 Hz – 10MHz) și au arătat o dependență a permitivității dielectrice de frecvență obținându-se valori pentru permitivitatea dielectrică de până la 1500 pentru  $ZnCr_2O_4$  și 38000 pentru  $BaTiO_3$ .

Performanțele condensatoarelor plane fabricate au fost studiate prin spectroscopie dielectrică. Astfel, am obținut următoarele valori pentru capacitatea electrică: 1 nF pentru condensatoarele pe bază de nanoparticule de  $ZnCr_2O_4$ , 200 nF pentru condensatoarele pe bază de nanoparticule cubice cu muchii tăfiate de  $BaTiO_3$  și 2 nF pentru condensatoarele pe bază de nanoparticule cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat de  $BaTiO_3$ . În concluzie, această lucrare oferă informații importante despre sinteza, caracterizarea și posibile aplicații ale materialelor nanostructurate în condensatoare la nivel micro și nanotehnologic.

## 6. Concluzii generale și perspective

Tema abordată în cadrul acestei teze reprezintă cercetări în domeniul sintezei, funcționalizării și integrării materialelor dielectrice nanostructurate cu constantă dielectrică ridicată în condensatoare planare. Materialele cu proprietăți dielectrice cu constantă dielectrică ridicată sunt întâlnite în numeroși compuși, printre care titanatul de bariu de tip perovskit și cromitul de tip spinel. La scară nanometrică, aceste materiale pot prezenta proprietăți și mai avansate, care depind în mare parte de morfologia nanoparticulelor. În ultimul deceniu, impactul morfologiei și chiar a suprafeței nanoparticulelor la scară nanometrică au devenit de interes major pentru comunitatea științifică. Această tendință este condiționată de oportunitatea de a ajusta proprietățile nanomaterialelor prin controlul dimensiunii și formei lor. Motivați de această direcție științifică descrisă în stadiul actual, cercetarea din teză se concentrează pe adaptarea morfologiei nanoparticulelor cu scopul de a controla/modula proprietățile dielectrice, urmată de nanostructurarea lor sub formă de straturi subțiri și integrarea acestora în dispozitive electronice.

Pentru prima dată, a fost elaborată o nouă metodologie pentru metoda solvo-termală de sinteză a nanoparticulelor de  $\text{BaTiO}_3$  de tip perovskit cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat și cubică cu muchii trunchiate. Pe scurt, în această teză, am reușit să sintetizăm nanocristalele de  $\text{BaTiO}_3$  cu trei morfologii diferite, și anume cubică cu dimensiunea de 15 nm, cubică cu muchii trunchiate cu o dimensiune medie de 100 nm și nanoparticule cu morfologie dodecaedru rombic trunchiată cu o dimensiune medie de 110 nm. Aceste sisteme de nanoparticule au fost evaluate sistematic din punct de vedere dielectric, cristalografic și elemental. S-a observat un impact puternic al morfologiei și fețelor nanocristalelor de  $\text{BaTiO}_3$  asupra proprietăților de transport de sarcină în regim dinamic. Astfel, am arătat că permitivitatea dielectrică crește sistematic cu mărimea particulelor. În ce privește impactul morfologiei nanoparticulelor am arătat că particulele de titanat de bariu cu morfologie cubică cu muchii tăiate sunt caracterizate de o permitivitate mai mare decât a particulelor cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat, deși cele două sisteme au dimensiuni apropiate. Permitivitatea dielectrică a fost măsurată în intervalul de frecvență cuprins între 1 Hz și 1 MHz obținându-se următoarele valori: pentru nanoparticulele cubice de 15 nm, permitivitatea are valori cuprinse între 54-265, pentru particulele cu morfologie dodecaedru rombic trunchiat cu o dimensiune medie de 110 nm, aceasta variază între 95-1625, iar pentru nanocristalele cubice cu muchii tăiate, cu dimensiunea medie de 100 nm, permitivitatea obținută variază între 375 și 8734. Au fost efectuate măsurători suplimentare dielectrice dependente de temperatură pentru eșantionul cu cea mai mare permitivitate în intervalul de temperatură cuprins între  $-150^\circ\text{C}$  și  $160^\circ\text{C}$ , determinându-se temperatura Curie. Mai mult, trebuie menționat că toate eșantioanele de nanoparticule de  $\text{BaTiO}_3$  au aceeași structură cristalină, ceea ce confirmă impactul morfologiei asupra proprietăților dielectrice. În plus, analiza PFM a permis să punem în evidență caracterul feroelectric la nivel de particulă individuală în sistemul de particule de  $\text{BaTiO}_3$  cubice cu muchii trunchiate de 100 nm.



Pentru sinteza nanoparticulelor de tip spinel  $MgCr_2O_4$  și  $ZnCr_2O_4$  s-am folosit metod sol-gel cu auto-combustie. Modificarea morfologiei nanoparticulelor de tip spinel confirmă impactul acestora asupra proprietăților dielectrice și a lărgimii benzii interzise. În ciuda sintezei cu succes a sistemelor de nanoparticule de  $MgCr_2O_4$ , și de  $ZnCr_2O_4$ , cu un control suficient de precis asupra morfologiei lor, au fost selectate doar nanoparticulele de cromit de zinc pentru a fi folosite ca materiale dielectrice în fabricarea de condensatoare cu plăci paralele. Această alegere a fost determinată de interesul semnificativ mai mare al comunității științifice în ceea ce privește proprietățile dielectrice ale nanoparticulelor de cromit de zinc. Materialele sintetizate au prezentat caracteristici ale unui material cu constantă dielectrică ridicată, cu o permitivitate dielectrică care variază între 400 și 1500 într-un interval mare de frecvențe (1Hz-1MHz). Acest lucru reprezintă o îmbunătățire semnificativă în comparație cu materialul dielectric  $SiO_2$  intens studiat și folosit industrial, care are o valoare a permitivității apropiată de 4. În contrast, nanocristalele de cromit de magneziu au atins o valoare a permitivității dielectrice de doar 20.

Nanoparticulele sintetizate au condus către cercetări în domeniul elaborării și integrării materialelor dielectrice în dispozitive micro și nanoelectronice. În cazul probelor de  $BaTiO_3$ , suprafața nanocristalelor a fost funcționalizată cu un agent surfactant, permițând formarea unor cerneluri coloidale stabile. Cerneala obținută a servit ca sursă de material dielectric la scară nanometrică pentru depunerea unor filme subțiri. Două metode de obținere a straturilor subțiri au fost folosite și anume: dielectroforeza și drop-casting. Din cele două metode, cea de-a doua s-a dovedit a fi cea mai potrivită metodă, permițând obținerea de filme continue și uniforme cu suprafețe mari (1 cm x 2 cm ). Similar au fost obținute filme subțiri pe bază de nanoparticule de  $ZnCr_2O_4$ . În primul rând, suspensia coloidală a fost obținută prin dispersarea nanoparticulelor de tip spinel în soluție de toluen cu polimer SBS, cu scopul de a crește stabilitatea suspensiei și de a reduce porozitatea filmelor obținute. După obținerea suspensiei coloidale, au fost depuse filmele subțiri. Pentru ambele tipuri de materiale, fie că este vorba de perovskit sau de spinel, grosimea filmelor este cuprinsă între 400 și 4300 nm. Astfel, filmele subțiri obținute au fost integrate ulterior în dispozitive electronice de tip condensatori cu placi paralele. Astfel, am obținut următoarele valori pentru permitivitatea dielectrică și capacitatea electrică:  $\epsilon=1000$  și  $C=1$  nF (măsurate la 1 Hz) pentru condensatorul pe bază de  $ZnCr_2O_4$  cu o grosime de 2000 nm,  $\epsilon=38000$  și  $C=200$  nF pentru condensatorii pe bază de  $BaTiO_3$  cu morfologie cubică cu muchii tăiate și respectiv  $\epsilon=250$ ,  $C=2$  nF pentru condensatorii pe bază de de  $BaTiO_3$  cu morfologie dodecaedric rombic trunchiat cu o grosime de 900 nm.

Perspectivile de aplicare a materialelor nanometrice cu permitivitate ridicată obținute în această teză conduc spre următoarele acțiuni:

- Integrarea nanoparticulelor fabricate în structuri de condensatori multistrat și/sau în structuri de supercondensatoare pentru a permite stocarea unei cantități mari de sarcină, ceea ce le face valoroase în aplicații precum stocarea energiei, surse de alimentare, etc.

- Integrarea nanoparticulelor fabricate în tranzistori cu efect de câmp ca dielectric de poartă, ceea ce va reduce consumul de energie în timpul funcționării și va crește capacitatea porții.

- Nanocristalele  $\text{BaTiO}_3$  de tip perovskit prezintă polarizare feroelectrică, ceea ce le face să fie candidate de perspectivă pentru integrarea lor în dispozitive de memorie feroelectrică.

- Nanocristalele de  $\text{BaTiO}_3$  prezintă proprietăți piezoelectrice, ceea ce îl face potrivit pentru utilizarea în senzori piezoelectrice sau motoare piezoelectrice.

- Senzorii pe bază de spineli și perovskiti sunt utilizați în diverse aplicații, inclusiv senzori de gaz, senzori de umiditate și senzori de temperatură.

## 7. Diseminarea rezultatelor

Contribuțiile proprii care au rezultat în urma cercetărilor din cadrul prezentei lucrări au fost publicate în jurnale Q1 – Q3 și prezentate la conferințe internaționale de specialitate, după cum urmează:

1. **Mykhailovych V**, Caruntu C, Graur A, Mykhailovych M, Fochuk P, Fod-chuk I, Rotaru G-M, Rotaru A. 2023. Fabrication and Characterization of Dielectric  $ZnCr_2O_4$  Nanopowders and Thin Films for Parallel-Plate Capacitor Applications. *Micromachines*, 14,p. 1759 (Q2)
2. Moradi, P., Taheri-Nassaj, E., Yourdkhani, A., **Mykhailovych, V.**, Diaconu, A. and Rotaru, A., 2023. Enhanced energy storage performance in reaction-sintered  $AgNbO_3$  antiferroelectric ceramics. *Dalton Transactions*, 52(14), pp.4462-4474. (Q1)
3. Mihai, L., Caruntu, G., Rotaru, A., Caruntu, D., **Mykhailovych, V.**, Ciomaga, C.E., Horchidan, N., Stancalie, A. and Marcu, A., 2023. GHz—THz Dielectric Properties of Flexible Matrix-Embedded BTO Nanoparticles. *Materials*, 16(3), p.1292.(Q2)
4. Hiiuk, V.M., **Mykhailovych, V.**, Shova, S., Golenya, I.A. and Gural'skiy, I.A., 2022. Crystal structure of poly [[diaquatetra- $\mu_2$ -cyanido-platinum (II) iron (II)] methanol 4/3-solvate]: a three-dimensional Hofmann clathrate analogue. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 78(2), pp.216-219.(Q3)
5. Kavey, B.D., Caruntu, D., **Mykhailovych, V.** and Caruntu, G., 2022. Ferroelectric monodisperse Ln-doped barium titanate cuboidal nanocrystals prepared by a solvothermal route. *CrystEngComm*, 24(40), pp.7089-7102.(Q2)
6. **Mykhailovych, V.**, Kanak, A., Cojocar, Ș., Chitoiu-Arsene, E.D., Palamaru, M.N., Jordan, A.R., Korovyanko, O., Diaconu, A., Ciobanu, V.G., Caruntu, G. and Lushchak, O., 2021. Structural, Optical, and Catalytic Properties of  $MgCr_2O_4$  Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method. *Catalysts*, 11(12), p.1476.(Q2)
7. **Mykhailovych, V.**, Graur, A., Diaconu A., Khalavka Y., Rotaru A. 2021 Multiferroic Materials as Active Components for Electronic Devices. *Conference proceding: IX International Scientific-Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems*, p.48

## Stagii de cercetare, burse si granturi

1. 16/07/2018 – 20/07/2018: **Erasmus training exchange program.**  
Stagiu efectuat la: Universitatea Babeş-Bolyai (*Cluj-Napoca, România*)
2. 30/09/2019 – 16/12/2019: **Erasmus+ traineeship mobility.**  
Stagiu efectuat la: Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" (*Iasi, România*)
3. 01/02/2020 – 30/04/2020: **DAAD : Research Grants - Short-Term Grants**  
Stagiu efectuat la: Institut Materials for Electronics and Energy Technology (i-MEET), University of Erlangen-Nuremberg (*Erlangen, Germany*), Project Number: 57442045
4. 05/01/2021 – 04/04/2021 Stagiu de cercetare la UKRORGSYNTEZ, *Kiev, Ucraina* in cadrul proiectului H2020-MSCA-RISE-2016 SPIN SWITCH – Project Number: 734322
5. **Bursier** in cadrul proiectului „*Program pentru creşterea performanţei şi inovării în cercetarea doctorală şi postdoctorală de excelenţă*” „**PROINVENT**” Contract nr. 62487/03.06.2022; POCU/993/6/13 - Cod SMIS: 153299

## Bibliography

- [1] Y.-W. Peng, C.-P. Wang, G. Kumar, P.-L. Hsieh, C.-M. Hsieh, M.H. Huang, Formation of CsPbCl<sub>3</sub> Cubes and Edge-Truncated Cuboids at Room Temperature, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10 (2022) 1578-1584.
- [2] P.-L. Hsieh, M. Madasu, C.-H. Hsiao, Y.-W. Peng, L.-J. Chen, M.H. Huang, Facet-Dependent and Adjacent Facet-Related Electrical Conductivity Properties of SrTiO<sub>3</sub> Crystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125 (2021) 10051-10056.
- [3] S. Adireddy, C.K. Lin, B.B. Cao, W.L. Zhou, G. Caruntu, Solution-Based Growth of Monodisperse Cube-Like BaTiO<sub>3</sub> Colloidal Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 1946-1948.
- [4] H. Le Trong, T.M.A. Bui, L. Presmanes, A. Barnabe, I. Pasquet, C. Bonningue, P. Tailhades, Preparation of iron cobaltite thin films by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 589 (2015) 292-297.
- [5] S.H. Choi, Y.J. Hong, Y.C. Kang, Yolk-shelled cathode materials with extremely high electrochemical performances prepared by spray pyrolysis, *Nanoscale*, 5 (2013) 7867-7871.
- [6] Y.P. Huang, Y.E. Miao, H.Y. Lu, T.X. Liu, Hierarchical ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Core-Sheath Nanowires: Bifunctionality towards High-Performance Supercapacitors and the Oxygen-Reduction Reaction, *Chemistry-a European Journal*, 21 (2015) 10100-10108.
- [7] T. Dixit, J. Agrawal, K.L. Ganapathi, V. Singh, M.S.R. Rao, High-Performance Broadband Photo-Detection in Solution-Processed ZnO-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowalls, *Ieee Electron Device Letters*, 40 (2019) 1143-1146.
- [8] K. Khan, Z. Iqbal, H. Abbas, A. Hassan, K. Nadeem, Ferrimagnetic to antiferromagnetic transition and complex impedance analysis of Cr-doped magnesium ferrite nanoparticles, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 31 (2020) 8578-8588.
- [9] K. Suematsu, M. Arimura, N. Uchiyama, S. Saita, T. Makino, High-performance dielectric thin film nanocomposites of barium titanate and cyanoethyl pullulan: controlling the barium titanate nanoparticle size using a sol-gel method, *Rsc Advances*, 6 (2016) 20807-20813.
- [10] E. Bellido, N. Domingo, I. Ojea-Jimenez, D. Ruiz-Molina, Structuration and Integration of Magnetic Nanoparticles on Surfaces and Devices, *Small*, 8 (2012) 1465-1491.
- [11] A. Rotaru, J. Dugay, R.P. Tan, I.A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnar, M. Respaud, A. Bousseksou, Nano-electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices, *Advanced Materials*, 25 (2013) 1745-1749.
- [12] N. Bahlawane, E.F. Rivera, K. Kohse-Hoinghaus, A. Brechling, U. Kleineberg, Characterization and tests of planar Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> model catalysts prepared by chemical vapor deposition, *Applied Catalysis B-Environmental*, 53 (2004) 245-255.
- [13] B.C. He, X.X. Chen, J.M. Lu, S.D. Yao, J. Wei, Q. Zhao, D.S. Jing, X.N. Huang, T. Wang, One-pot Synthesized Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N-Graphene Composite as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction, *Electroanalysis*, 28 (2016) 2435-2443.
- [14] P.M. Kouotou, H. Vieker, Z.Y. Tian, P.H.T. Ngamou, A. El Kasmi, A. Beyer, A. Golzhauser, K. Kohse-Hoinghaus, Structure-activity relation of spinel-type Co-Fe oxides for low-temperature CO oxidation, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 3359-3367.
- [15] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, A. Abrutis, Z. Saltyte, A. Figueras, Growth kinetics, composition, and morphology of CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by pulsed liquid-injection MOCVD, *Chem. Vapor Depos.*, 11 (2005) 106-111.
- [16] Z.Y. Tian, P.H.T. Ngamou, V. Vannier, K. Kohse-Hoinghaus, N. Bahlawane, Catalytic oxidation of VOCs over mixed Co-Mn oxides, *Applied Catalysis B-Environmental*, 117 (2012) 125-134.
- [17] S.H. Park, Y.K. Sun, Synthesis and electrochemical properties of 5 V spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 431-434.

- [18] G. Lallemand, S. Fayeulle, D. Treheux, Fabrication process of spinel powder for plasma spraying, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 2095-2100.
- [19] S. Dash, R.K. Sahoo, A. Das, S. Bajpai, D. Debasish, S.K. Singh, Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel by thermal plasma and its synergetic structural study, *Journal of Alloys and Compounds*, 726 (2017) 1186-1194.
- [20] M.N. Iliev, P. Silwal, B. Loukya, R. Datta, D.H. Kim, N.D. Todorov, N. Pachauri, A. Gupta, Raman studies of cation distribution and thermal stability of epitaxial spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films, *Journal of Applied Physics*, 114 (2013) 5.
- [21] D.W. Shin, J.W. Choi, Y.S. Cho, S.J. Yoon, Phase evolution and Sn-substitution in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition, *J. Electroceram.*, 23 (2009) 200-205.
- [22] C. Araujo, B.G. Almeida, M. Aguiar, J.A. Mendes, Structural and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films deposited by laser ablation on Si(001) substrates, *Vacuum*, 82 (2008) 1437-1440.
- [23] K.S. Nalwa, A. Garg, Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 6.
- [24] S. Anjum, G.H. Jaffari, A.K. Rumaiz, M.S. Rafique, S.I. Shah, Role of vacancies in transport and magnetic properties of nickel ferrite thin films, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43 (2010) 7.
- [25] P. Silwal, L. Miao, I. Stern, X.L. Zhou, J. Hu, D.H. Kim, Metal insulator transition with ferrimagnetic order in epitaxial thin films of spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012) 3.
- [26] S.S. Parizi, D. Caruntu, A. Rotaru, G. Caruntu, High-k BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle films as gate dielectrics for flexible field effect transistors, *Materials Advances*, 3 (2022) 6474-6484.
- [27] S.S. Parizi, A. Mellinger, G. Caruntu, Ferroelectric Barium Titanate Nanocubes as Capacitive Building Blocks for Energy Storage Applications, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 17506-17517.
- [28] K.-I. Park, S. Xu, Y. Liu, G.-T. Hwang, S.-J.L. Kang, Z.L. Wang, K.J. Lee, Piezoelectric BaTiO<sub>3</sub> Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates, *Nano Letters*, 10 (2010) 4939-4943.
- [29] Y.S. Kim, O.L. Smith, M. Kathaperumal, L.R. Johnstone, M.J. Pan, J.W. Perry, Enhancement of breakdown strength and energy density in BaTiO<sub>3</sub>/ferroelectric polymer nanocomposites via processing-induced matrix crystallinity and uniformity, *Rsc Advances*, 4 (2014) 19668-19673.
- [30] D. Caruntu, T. Rostamzadeh, T. Costanzo, S.S. Parizi, G. Caruntu, Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals, *Nanoscale*, 7 (2015) 12955-12969.
- [31] S.S. Parizi, A. Mellinger, G. Caruntu, Ferroelectric barium titanate nanocubes as capacitive building blocks for energy storage applications, *ACS Appl Mater Interfaces*, 6 (2014) 17506-17517.
- [32] U.D. Venkateswaran, V.M. Naik, R. Naik, High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>, *Physical Review B*, 58 (1998) 14256.
- [33] S. Hao, D. Fu, J. Li, W. Wang, B. Shen, Preparation and Characterization of Ag-Doped BaTiO<sub>3</sub> Conductive Powders, *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2011 (2011) 837091.
- [34] X. Jin, D. Sun, M. Zhang, Y. Zhu, J. Qian, Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics, *Journal of Electroceramics*, 22 (2009) 285-290.
- [35] M.G. Harwood, P. Popper, D.F. Rushman, Curie Point of Barium Titanate, *Nature*, 160 (1947) 58-59.
- [36] Y.P. Mao, S.Y. Mao, Z.G. Ye, Z.X. Xie, L.S. Zheng, Solvothermal synthesis and Curie temperature of monodispersed barium titanate nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 1232-1238.
- [37] W. Swietoslawski, H. Starczewska, Influence of certain corrections on the results of measurements of the heat of combustion of organic substances, *Bull. Int. Acad. Pol. Sci. Lett. Cl Med*, 1928 (1928) 85-97.
- [38] T.H. Clarke, G. Stegeman, Heats of combustion of some mono- and disaccharides, *Journal of the American Chemical Society*, 61 (1939) 1726-1730.

- [39] E.F. Westrum Jr, M. Mansson, N. Rapport, Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine, *Journal of the American Chemical Society*, 92 (1970) 7296-7299.
- [40] L. Mao, H. Cui, C. Miao, H. An, J. Zhai, Q. Li, Preparation of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from waste tannery solution and effect of sulfate, chloride, and calcium on leachability of chromium, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18 (2015) 573-581.
- [41] H. Ehrenberg, M. Knapp, C. Baecht, S. Klemme, Tetragonal low-temperature phase of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Powder diffraction*, 17 (2002) 230-233.
- [42] A.M. Dumitrescu, P.M. Samoila, V. Nica, F. Doroftei, A.R. Jordan, M.N. Palamaru, Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples with potential catalytic properties, *Powder Technology*, 243 (2013) 9-17.
- [43] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *physica status solidi (b)*, 15 (1966) 627-637.
- [44] E.M. Ewais, A.A. El-Amir, D.H. Besisa, M. Esmat, B.E. El-Anadouli, Synthesis of nanocrystalline MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders from industrial wastes, *Journal of Alloys and Compounds*, 691 (2017) 822-833.
- [45] A. Lushchik, E. Feldbach, E.A. Kotomin, I. Kudryavtseva, V.N. Kuzovkov, A.I. Popov, V. Seeman, E. Shablonin, Distinctive features of diffusion-controlled radiation defect recombination in stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals and transparent polycrystalline ceramics, *Scientific reports*, 10 (2020) 1-9.
- [46] R. Sillars, The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes, *Journal of the Institution of Electrical Engineers*, 80 (1937) 378-394.
- [47] K.W. Wagner, Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen, *Archiv für Elektrotechnik*, 2 (1914) 371-387.
- [48] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici, Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *Journal of Raman Spectroscopy*, 46 (2015) 1255-1264.
- [49] Z. Wang, H.S.C. O'Neill, P. Lazor, S.K. Saxena, High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 2057-2061.
- [50] Z.V. Marinković Stanojević, N. Romčević, B. Stojanović, Spectroscopic study of spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained from mechanically activated ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 903-907.
- [51] J. Zuo, C.Y. Xu, B.H. Hou, C.S. Wang, Y. Xie, Y.T. Qian, Raman spectra of nanophase Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Raman Spectroscopy*, 27 (1996) 921-923.
- [52] H.S.C. O'Neill, W.A. Dollase, Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Physics and Chemistry of Minerals*, 20 (1994) 541-555.
- [53] J. Yang, Structural analysis of perovskite LaCr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data, *Acta Crystallographica Section B*, 64 (2008) 281-286.
- [54] H. Nazli, W. Ijaz, Z.N. Kayani, A. Razi, S. Riaz, S. Naseem, In-Situ oxidation time dependent structural, magnetic and dielectric properties of electrodeposited magnesium-iron-oxide thin films, *Materials Today Communications*, 35 (2023) 106045.
- [55] B. Behera, P. Nayak, R.N.P. Choudhary, Structural and impedance properties of KBa<sub>2</sub>V<sub>5</sub>O<sub>15</sub> ceramics, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 401-410.
- [56] M. Azam, S. Riaz, A. Akbar, S. Naseem, Structural, magnetic and dielectric properties of spinel MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by sol-gel route, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74 (2015) 340-351.
- [57] K.M. Batoo, F.A. Mir, M.S. Abd El-sadek, M. Shahabuddin, N. Ahmed, Extraordinary high dielectric constant, electrical and magnetic properties of ferrite nanoparticles at room temperature, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (2013) 2067.
- [58] A.A. Bagade, K.Y. Rajpure, Development of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films for nitrogen dioxide sensing at moderate operating temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 657 (2016) 414-421.

- [59] H. Nazli, R. Anjum, F. Iqbal, A. Awan, S. Riaz, Z.N. Kayani, S. Naseem, Magneto-dielectric properties of in-situ oxidized magnesium-aluminium spinel thin films using electrodeposition, *Ceramics International*, 46 (2020) 8588-8600.
- [60] A.R. Chavan, S.B. Somvanshi, P.P. Khirade, K.M. Jadhav, Influence of trivalent Cr ion substitution on the physicochemical, optical, electrical, and dielectric properties of sprayed NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-magnetic thin films, *RSC Advances*, 10 (2020) 25143-25154.
- [61] D. Gutiérrez, M. Foerster, I. Fina, J. Fontcuberta, D. Fritsch, C. Ederer, Dielectric response of epitaxially strained CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel thin films, *Physical Review B*, 86 (2012) 125309.