



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00314**

(22) Data de depozit: **24/05/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPI nr. **11/2018**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN
CUZA" DIN IAȘI, BD. CAROL I NR. 11, IAȘI,
IS, RO**

(72) Inventatori:
• **CIOMAGA CRISTINA-ELENA,
STR.CERNA, NR.6A, BL.A2, SC.A, AP.40,
IAȘI, IS, RO;**

• **AIRIMIOAEI MIRELA, STR.CLOPOTARI,
NR.12, BL.608, SC.A, ET.1, AP.4, IAȘI, IS,
RO;**
• **MITOSERIU LILIANA, STR.BUJORILOR,
NR.5, VALEA LUPULUI, IS, RO;**
• **LUPU NICOLETA, ȘOS.NAȚIONALĂ
NR.42 B, BL.A 1, SC.D, ET.4, AP.3, IAȘI, IS,
RO**

(54) **COMPOZIT MAGNETOELECTRIC CERAMIC, OBȚINUT
PRIN PROCEDEUL DE PREPARARE *IN SITU*,
CU PROPRIETĂȚI FEROMAGNETICE, MAGNETOSTRICTIVE
ȘI PERMITIVITĂȚI DE ORDINUL SUTELOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit magnetoelectric ceramic, utilizat în dispozitive electronice. Procedeuul conform invenției constă în sinteza pulberii magnetice CoFe_2O_4 prin metoda auto-combustiei cu amestec de citrați-nitrați drept combustibil, prin utilizarea ca matrice PbTiO_3 rezultată prin metoda reacției în stare solidă, calcinarea precursorilor la 500°C , timp de 3 h, respectiv, 700°C , timp de 8 h, și sinterizare la temperatura de 1100°C , timp de 2 h, rezultând un compozit ceramic di-fazic

$x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$, având densități relative de 90...95%, conectivitate interfazială de tip (0-3), constante dielectrice superioare în domeniul 150...240, respectiv, proprietăți multifuncționale fero/dielectrice, feromagnetice și magnetostrictive la temperatura camerei.

Revendicări: 2
Figuri: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2017 0034</i>
Data depozit <i>24-05-2017</i>

Descrierea invenției

Compozit magnetoelectric ceramic obținut prin procedeul de preparare *in situ*, cu proprietăți feromagnetice, magnetostrictive și permitivități de ordinul sutelor

Autori: Cristina Elena Ciomaga¹, Mirela Airimioaei², Liliana Mitoseriu², Nicoleta Lupu³

¹Departamentul de Cercetare, Facultatea de Fizică, Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, Bv. Carol I nr. 11, Iași 700506, România

² Facultatea de Fizică, Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, Bv. Carol I nr. 11, Iași, 700506, România

³ Institutul Național de Cercetare-Devoltare pentru Fizica Tehnică, Bv. Mangeron nr. 47 Iași 700050, România

Materialele compozite sunt sisteme artificiale ce conțin cel puțin două faze cu proprietăți fizico-chimice diferite separate la nivel micro-mezoscopic în produsul final. Caracterul lor multifuncțional derivat din prezența de faze multiple (existența mai multor proprietăți diferite în aceeași structură compozit) contribuie la miniaturizarea și integrarea acestora în dispozitive complexe în microelectronică. Unele dintre cele mai interesante tipuri de compozite de mare interes în ultimii ani sunt magnetoelectrice (ME) multiferoici [1], care prezintă și posibilitatea cuplajului a doi parametri de ordine ferroici (feroelectrică: polarizația electrică și magnetică: magnetizația) în aceeași structură. Cuplajul ME în aceste structuri este mediat de existența unui ansamblu de tensiuni-deformări la interfețe; astfel la acțiunea câmpului electric (input) componenta piezo/feroelectrică se deformează, prin intermediul interfețelor deformarea se transmite componentei magnetostrictive, care va răspunde printr-o mărime magnetică (output) și *vice-versa*. Studiul sistemelor ME a cunoscut în ultimii ani o dinamică extraordinară datorită atât posibilităților aplicative în spintronică, senzorică, ca elemente de memorie cu stări multiple, cât și datorită fenomenelor de interfață descoperite în astfel de structuri di-fazice cu diverse grade de

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Ștefănescu

conectivitate și compoziții realizate sub formă de ceramică, filme multistrat, heterostructuri orizontale/verticale, nanofire compozite, nanopulberi cu structuri miez-înveliș, etc. [2-5]. Datorită compatibilității structurale între structura de perovskit și cea de spinel, combinațiile de oxid feroelectric perovskit cu oxizi magnetici spineli (ferite) sunt cele mai frecvent utilizate.

Titanatul de plumb (PbTiO_3 - PT) este un material piezo/feroelectric cu structură de perovskit caracterizat printr-o distorsiune tetragonală, permitivitate și polarizație spontană foarte mari la temperatura camerei, însă practic imposibil de exploatat ca ceramică în aplicații datorită sinterabilității foarte reduse [6]. Ferita de cobalt (CoFe_2O_4 - CF) este un material magnetic dur cu structură de spinel, stabil chimic, cu coercitivitate mare, magnetizație moderată și coeficient magnetostrictiv ridicat [7,8].

Domeniul tehnologic în care se încadrează problema invenției propuse este *Materiale, procese și produse inovative*. Astfel, ținând seama de interesul aplicativ de a produce un material compozit CF-PT pe baza acestor două componente, care să aibă caracter multiferoic și multifuncțional la temperatura camerei, și care să îmbine caracterul feromagnetic și magnetostrictiv generat de componenta magnetică cu proprietăți feroelectrice și permitivitate mare ($\epsilon \sim$ sute) prin contribuția fazei feroelectrice PT, s-a propus realizarea unui compozit ceramic di-fazic cu un grad superior de amestecare reciprocă a fazelor, omogenitate și densitate mare. Scopul acestei invenții a fost dezvoltarea unei metode gel-combustie combinată cu reacție în stare solidă, prin care este sintetizată direct ferita pe suportul de particule de PT (compozit realizat *in-situ*), în loc de o amestecare a celor două faze separat. S-au optimizat parametrii de sinteză care să asigure obținerea de pulberi compozite cu formula $x\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ și diverse compoziții x , caracterizate printr-un grad înalt de amestec la mezoscală și puritate chimică. Metoda gel-combustie oferă avantaje specifice în prepararea materialelor ceramice oxidice multi-componente întrucât prin gelifiere se asigură un grad ridicat de omogenitate a precursorilor și se reduce nevoia de difuzie atomică din timpul calcinării în stare solidă, astfel încât acest proces se poate realiza cu un buget termic redus. Datorită faptului că în urma combustiei rezultă particule oxidice ultrafine (zeci-sute de nm), temperaturi de sinterizare mai reduse pot asigura o densitate superioară valorii de 90% în produsul ceramic și sunt limitate reacțiile secundare la interfețe. Pentru obținerea de ceramici compozite di-fazice cu densități mari și fără faze secundare la interfețe, a fost necesară și optimizarea parametrilor de sinterizare, astfel încât ceramicile compozite să aibă proprietăți dielectrice și magnetice superioare la temperatura

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Onofrei

camerei, față de cele raportate în literatură în compuși similari [9-13]. Datorită folosirii metodei *in-situ* și optimizării parametrilor de preparare și a parametrilor de sinteză și densificare, ceramicile compozite magnetoelectrice CF-PT întrunesc un optim al proprietăților funcționale dielectrice și magnetice necesar unor aplicații în microelectronică la temperatura camerei, și constituie obiectul prezentei propunerii de brevet.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în a modifica procedeul de preparare prin metode chimice combinate gel-combustie și reacție în stare solidă și optimizarea parametrilor pentru a produce pulberi compozite de CF-PT fine și omogene, precum și cel de sinterizare pentru a controla: (i) conectivitatea fazelor (izolarea fazei magnetice în matricea feroelectrică și realizarea unei conectivități de tip (0-3)); (ii) să se evite formarea de faze secundare prin reacții la interfețe în timpul tratamentelor termice de calcinare și sinterizare dar cu densități relative mari, peste 90% și (iii) găsirea unei compoziții ceramice din această serie care să aibă proprietăți dielectrice, magnetice și magnetostrictive optime la temperatura camerei.

Autorii prezentei invenții arată că metoda de preparare utilizată ce va fi descrisă mai jos, asigură în ceramicile compozite: puritatea fazei (caracter di-fazic în limita de detecție a difractometriei de radiații X), omogenitate, densități peste 90% în toate compozițiile ceramice și caracter multifuncțional la temperatura camerei, caracterizat prin proprietăți: (1) feromagnetice, (2) magnetostrictive și (3) fero/dielectrice, cu permitivități de ordinul sutelor și pierderi mici la frecvențe peste 1kHz, așa cum va fi arătat în cele ce urmează.

Etapile procedeului de preparare sunt următoarele:

- Pulbere comercială de PbTiO_3 (PT) (Aldrich, puritate 99.9%), cu densitate de $\rho_{\text{th}}=7.52$ g/cm³ a fost folosită ca matrice feroelectrică pentru producerea compozitelor magnetoelectrice;

- Pulberile compozit de $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ au fost preparate *in-situ* prin metoda gel-combustie citrat-nitrat similară celei raportate în [14-15], în care procedura și parametrii de sinteză au fost optimizați (Fig. 1). Astfel, soluții de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich) și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (99.9%, Aldrich) au fost amestecate în cantități stoichiometrice pentru a obține compozițiile $x=0, 0.15, 0.25, 0.40, 0.55, 0.70, 0.85$ și 1. PH-ul soluției a fost ridicat la 7 prin adăugarea a 25% NH_3 în H_2O p.a. (Fluka). Soluțiile nitrat au fost amestecate cu soluții apoase de acid citric $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich), urmând reacțiile de descompunere. Amestecul PT - soluție acid citric/nitrat a fost agitat timp de 60 min și apoi încălzit la 80°C și agitat în continuare. După evaporarea excesului de apă s-a obținut un gel vâscos care ulterior prin auto-combustie la 300°C

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Onofrei

conduce la formarea unei pulberi fine ce conține precursorii compozitului. Formarea feritei CF *in-situ* direct pe matricea de PT are loc urmând 2 pași de calcinare a pulberilor: 500°C/3h și respectiv 700°C/8h. Pulberea compozit de $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ rezultată prin calcinare a fost apoi macinată, presată izostatic la rece la 11MPa în discuri cu diametrul de 12 mm și apoi sinterizată la diferite temperaturi. Un optim al strategiei de sinterizare care asigură densități relative în domeniul 90-95% și absența reacțiilor secundare la interfețe este 1100°C/2h.

- Puritya fazei ceramicilor compozit $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ după sinterizare (Fig. 2) a fost confirmată prin difractogramele de radiații X, care indică formarea compozitului di-fazic (spinel și perovskit, în proporțiile așteptate), fără prezența de faze secundare.

- Analiza microstructurală realizată prin microscopie electronică de baleiaj a demonstrat obținerea de ceramici compozite cu conectivitate de tip (0-3) și o distribuție omogenă a fazelor constituente în volumul ceramicii compozit. De exemplu, microstructura obținută în fractură pentru compoziția $x=0.85$ este omogenă și densă (densitate relativă determinată prin metoda Archimede: 95%), cu o bună dispersie a fazei magnetice spinel cubic (gri: CF) în matricea feroelectrică (albă: PT), ca rezultat al procedurii de preparare *in-situ* prin metoda gel-combustie (Fig. 3).

- Eșantioanele ceramice compozit astfel obținute prezintă proprietăți multifuncționale la temperatura camerei (magnetice, fero/dielectrice cu permitivități foarte mari, magnetostrictive):

(a) Proprietăți dielectrice: Ca rezultat al compoziției difazice, omogenității, lipsei fracturilor interne și a unei bune densificări, toate compozițiile au proprietăți dielectrice superioare în domeniul 10Hz-1MHz, în raport cu cele raportate în literatura [3-5,16], cu permitivități la frecvența de 100kHz de la ~260 până la 53 când x variază între 0.15 până la 0.85 (Fig. 3). Reducerea permitivității dielectrice odată cu reducerea concentrației fazei feroelectrice (care prezintă valori ale lui ϵ mult mai mari decât ferită) este o consecință a „*proprietății sumă*” [2-4]. Pierderile dielectrice variază odată cu creșterea concentrației feritei de la ~0.04 la 0.23 (la 100kHz), însă valori subunitare se obțin peste 1kHz și scad la 10^{-2} la frecvențe mai mari (Fig. 4), ceea ce indică și domeniul frecvențelor pentru posibile aplicații.

(b) Caracteristicile magnetice ale ceramicilor compozite derivă din cele ale fazei magnetice (Fig. 5). Întrucât prezența fazei feroelectrice (non-magnetice) în compozite nu schimbă natura interacțiunilor magnetice, se obține o reducere proporțională a magnetizației ca rezultat al „*proprietății sumă*” odată cu reducerea cantității de CF. Compozițiile preparate prin această

metodă prezintă un maxim al magnetizației, al coercitivităților și al ariei ciclurilor $M(H)$: magnetizație de saturație $M_s \approx 58 \text{ emu/g}$ și $\approx 4.75 \text{ emu/g}$, iar magnetizație remanentă $M_r \approx 2,7 \text{ emu/g}$ și respectiv $M_r \approx 18 \text{ emu/g}$, pentru $x=0.15$, respectiv $x=0.85$, pentru câmpul maxim aplicat $H=1 \text{ T}$.

(c) Efectul magnetostrictiv s-a determinat prin măsurarea deformării sub acțiunea câmpului magnetic și derivă din magnetostricțiunea feritei, întrucât componenta feroelectrică nu are caracter magnetostrictiv. Efectul magnetostrictiv în ceramicele compozite depinde de direcția de aplicare a câmpului magnetic în raport cu suprafața eșantionului (paralel, respectiv perpendicular), de mărimea câmpului (s-a aplicat câmp în domeniul 0-0.9T) și de cuplajul mecanic dintre materialul magnetic și cel feroelectric (Fig. 6). Magnetostricțiunea este maximă pentru ferita pură și scade odată cu adăugarea de material ne-magnetic, însă are valori acceptabile de mari în compozitul $x=0.85$ ($\Delta L/L = -130 \text{ ppm}$ în configurație de câmp paralel și respectiv $\Delta L/L = 45 \text{ ppm}$ în câmp perpendicular de valoare $H=0.85 \text{ T}$).

Figurile 1-6 în relație cu propunerea de invenție reprezintă:

Fig. 1: Schema de preparare a ceramicelor compozit după metoda dezvoltată în cadrul invenției.

Fig. 2: Difractograma de radiații X a ceramicelor $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ sinterizate la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Fig. 3: Imagine în fractură prin microscopie electronică de baleaj (SEM) a ceramicii compozit pentru $x=0.85$, sinterizată la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ (mod de operare cu detecția electronilor retroîmprăștiați: alb - PT, gri - CF).

Fig. 4: Proprietăți dielectrice la temperatura camerei în $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$: dependența de frecvență a părții reale a permitivității (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b).

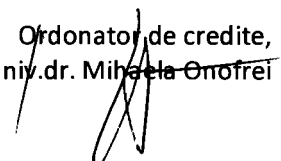
Fig. 5: Ciclul de histerezis magnetic $M(H)$ cu inset al diagramei variației momentului magnetic de saturație și al câmpului magnetic coercitiv în funcție de concentrația de ferită în ceramicele compozite $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ sinterizate la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Fig. 6: Magnetostricțiunea $\Delta L/L$ în funcție de câmpul magnetic aplicat, în configurație: (a) paralelă, (b) perpendiculară în ceramicele compozite $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ sinterizate la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

În concluzie, soluția tehnică de realizare de ceramici compozite feroelectric-feromagnetice $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ utilizând procedeul de preparare *in-situ* prin metoda gel-combustie cu parametrii optimizați prezintă următoarele avantaje față de alte metode din literatură:

- conduce la obținerea de ceramici compozite di-fazice cu conectivitate interfazală (0-3), cu amestec și omogenitate ridicată în volumul ceramicii, fără fisuri interne și o bună densificare (densități relative în domeniul 90-95%), fără formarea de faze secundare la interfețe, spre

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Onofrei



deosebire de materialele ceramice magnetoelectrice compozite obținute prin reacție în stare solidă în care gradul de omogenitate a celor 2 faze este mai scăzut (aparitia fenomenului de percolație a fazei magnetice în matrice feroelectrică conduce la valori mici ale permitivităților electrice și la o creștere semnificativă a pierderilor electrice, polarizație scăzută, imposibilitatea de polare prin aplicarea de câmp electric), precum și obținerea de faze secundare la interfața dintre componentele de bază;

- s-au obținut constante dielectrice în domeniul 50÷240, pierderi dielectrice $\text{tg}\delta < 1$ la frecvența de $f=100\text{kHz}$, caracter feromagnetic cu magnetizația saturație $M_s \approx 58\text{emu/g}$ și remanență $M_r \approx 18\text{emu/g}$ pentru câmpul maxim aplicat $H=1\text{T}$ și efect magnetostrictiv cu valorile maxime $\Delta L/L = -130\text{ppm}$ și respectiv 45ppm pentru un câmp de 0.8T , în configurație paralelă, respectiv perpendiculară, pentru compoziția $x=0.85$. Aceste caracteristici recomandă această ceramică ca fiind un optimum compozițional cu potențial aplicativ ca material multifuncțional la temperatura camerei, deoarece întrunește în aceeași structură caracter fero/dielectric cu permitivități mari, proprietăți feromagnetice și magnetostrictive. Datorită proprietăților electrice, magnetice și de magnetostricțiune prezente, aceste sisteme compozite facilitează conversia energiei stocate electric și magnetic, ceea ce joacă un rol important în mai multe dispozitive electronice precum senzori de câmp, traductori, filtre integrate, memorii cu stări multiple (scrierea/citirea/ștergerea prin aplicarea de câmpuri electric/magnetic), precum și aplicații în domeniu microundelor etc.

Mulțumiri: Această cercetare a fost realizată în cadrul proiectului UEFISCDI nr. PN-II-PT-PCCA-2013-4-1119.

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Ohofrei



Referințe bibliografice

- [1] H. Palneedi *et al.*, *Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications*, *Actuators* 5 (9) (2016) 1-31.
- [2] M. Fiebig *et al.*, *The evolution of multiferroics*, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 1-14.
- [3] S. Priya, *Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites*, *J. Electroceram.* 19 (2007) 147.
- [4] C.W. Nan *et al.*, *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 031101
- [5] Y. Wang *et al.*, *Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures*, *NPG Asia Materials* (2010) 2, 61-68.
- [6] J.S. Forrester *et al.*, *Synthesis of PbTiO₃ ceramics using mechanical alloying and solid state sintering*, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3553–3559
- [7] C.N. Chinnsamy *et al.*, *Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio*, *J. Colloid Int. Sci.*, 263 (2003) 80–83.
- [8] A. Franco Jr., F.C. e Silva, *High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles*, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 172505.
- [9] L. Mitoseriu *et al.*, *BaTiO₃–(Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₄ ceramic composites with ferroelectric and magnetic properties*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, (2007) 4379–4382.
- [10] Q.H. Jiang *et al.*, *Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 279–284.
- [11] L. Mitoseriu *et al.*, *Magnetic properties of the BaTiO₃–(Ni,Zn)Fe₂O₄ multiferroic composites*, *J. Magn. Magn. Mater.* 316, (2007) e603–e606.
- [12] J. Ryu *et al.*, *Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials*, *J. Electroceram.* 8, (2002) 107-119.
- [13] D. Wu *et al.*, *Magnetoelectric composite ceramics of nickel ferrite and lead zirconate titanate via in situ processing*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5002–5005.
- [14] C.E. Ciomaga, C. Galassi, F. Prihor, I. Dumitru, L. Mitoseriu, A. R. Iordan, M. Airimioaei and M. N. Palamaru, *Preparation and properties of the CoFe₂O₄-Nb-Pb(Zr,Ti)O₃ multiferroic composites prepared in situ by gel-combustion method*, *J. Alloy. Compd.* 485, (2009) 372-378.

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Onofrei

- [15] C.E. Ciomaga, M. Airimioaei, V. Nica, L.M. Hrib, O.F. Caltun, A.R. Iordan, C. Galassi, L. Mitoseriu and M.N. Palamaru, *Preparation and magnetoelectric properties of NiFe₂O₄-PZT composites obtained in-situ by gel-combustion method*, J. Eur. Ceram. Soc 32, (2012) 3325-3337.
- [16] A. Sharma *et al.*, *Structural, dielectric, magnetic and ferroelectric properties of (PbTiO₃)_{0.5}-(Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄)_{0.5} composite*, Physica B 415, (2013) 97-101.

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Onofrei



Revendicări**Compozit magnetoelectric ceramic obținut prin procedeul de preparare *in situ*, cu proprietăți feromagnetice, magnetostrictive și permitivități de ordinul sutelor**

1. Procedeul de preparare *in situ* prin metoda gel-combustie a ceramicilor di-fazice compozit $x\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ cu conectivitate (0-3), **caracterizat prin aceea că** se utilizează ca matrice pulberi feroelectrice (PbTiO_3), obținute prin metoda reacției în stare solidă, pentru sinteza pulberii magnetice (CoFe_2O_4) prin metoda autocombustiei (folosind drept combustibil amestec de citrați-nitrați), calcinarea precursorilor la $500^\circ\text{C}/3\text{h}$, respectiv la $700^\circ\text{C}/8\text{h}$, și densificarea în formă de ceramică compozit prin sinterizare la temperatura de $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

2. Ceramicile compozit $x\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ realizate prin procedeul conform revendicării 1, sunt **caracterizate prin aceea că** au densități relative de 90-95%, conectivitate interfazală de tip (0-3) iar compoziția cu $x=0.85$ prezintă un optimum al proprietăților multifuncționale la temperatura camerei ($\epsilon: 50\div 240$, $\text{tg}\delta < 1$; $M_s \approx 58\text{emu/g}$, $M_r \approx 18\text{emu/g}$ și efect magnetostrictiv cu valorile maxime $\Delta L/L = -130\text{ ppm}$ și respectiv 45 ppm pentru un câmp de 0.8T , în configurație paralelă, respectiv perpendiculară).

Ordonator de credite,

Prof.univ.dr. ~~Mihaela Onofrei~~

Desene/Figuri

Compozit magnetoelectric ceramic obținut prin procedeul de preparare *in situ*, cu proprietăți feromagnetice, magnetostrictive și permitivități de ordinul sutelor

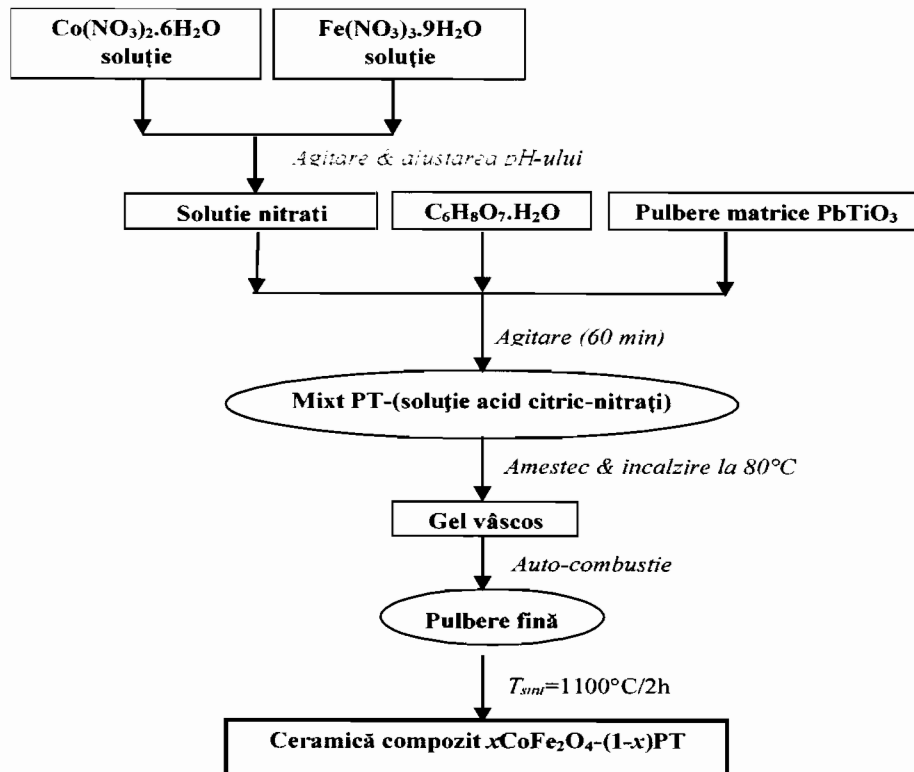


Fig. 1: Schema de preparare a pulberilor compozit dupa metoda dezvoltată în cadrul invenției.

2

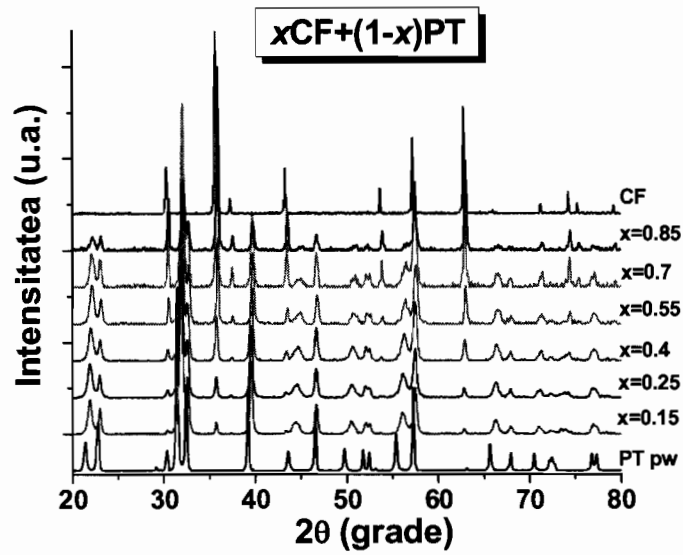


Fig. 2. Difractograma de radiații X a ceramicelor $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ sinterizate la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

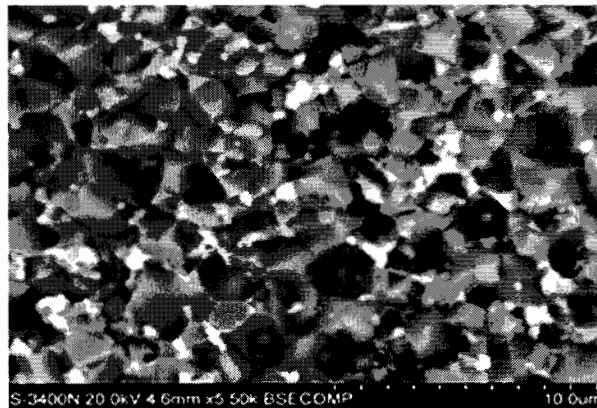


Fig. 3: Imagine în fractură prin microscopie electronică de baleaj (SEM) a ceramicii compozit $x=0.85$ sinterizată la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ (mod de operare cu detecția electronilor retroîmprăștiați: alb - PT, gri - CF).

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Onofrei

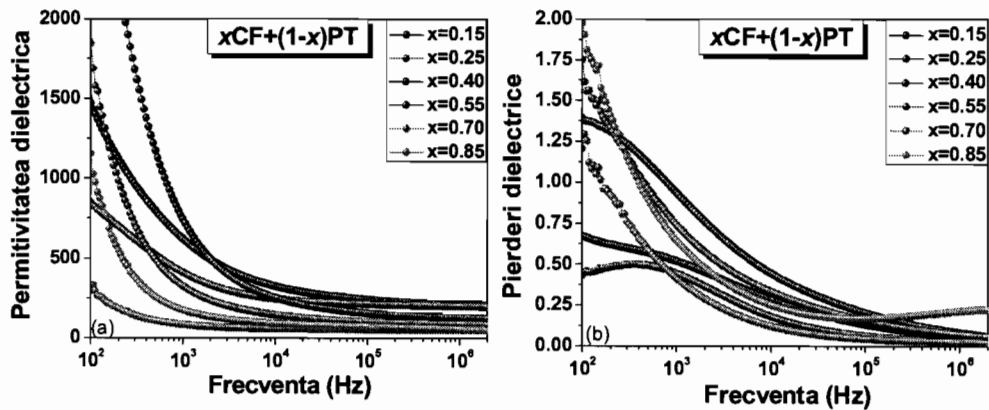


Fig. 4. Proprietăți dielectrice la temperatura camerei în $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$: (a) Dependența de frecvență a părții reale a permitivității și (b) tangenta unghiului de pierderi.

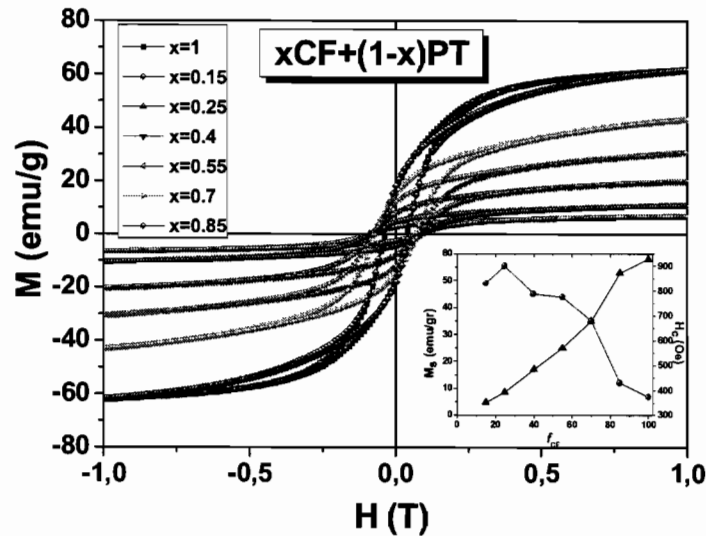


Fig. 5: Ciclul de histerezis magnetic $M(H)$ cu inset al diagramei variației momentului magnetic de saturație și al câmpului magnetic coercitiv în funcție de concentrația de ferită în ceramicele compozitele $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ sinterizate la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

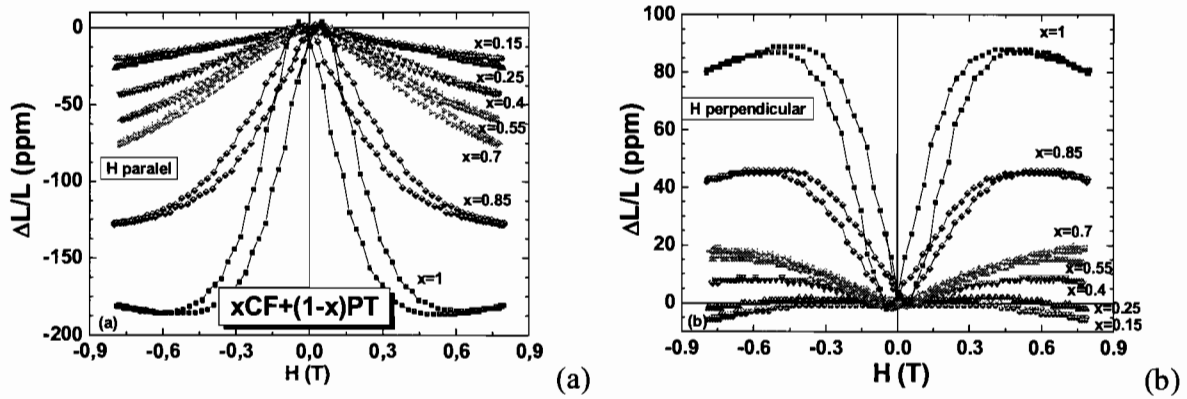


Fig. 6: Magnetostricțiunea $\Delta L/L$ în funcție de câmpul magnetic aplicat, în configurație: (a) paralelă, (b) perpendiculară în ceramicele compozitele $x\text{CF}-(1-x)\text{PT}$ sinterizate la $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Ordonator de credite,
Prof.univ.dr. Mihaela Ondrei