(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) RO 133773 A0
(51) Int.Cl.
*B82B 3/00* (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00328**

(22) Data de depozit: **03/06/2019**

(41) Data publicării cererii:
**30/12/2019** BOPI nr. **12/2019**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREŞTI**, *SPLAIUL INDEPENDENŢEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO*

(72) Inventatori:
• **IANCULESCU ADELINA-CARMEN**, *STR.ODOBEŞTI NR.5, BL.Z1, SC.1, ET.3, AP.14, SECTOR 3, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **STANCIU CĂTĂLINA-ANDREEA**, *STR.CHICOŞ ŞTEFAN NR.6A, PITEŞTI, AG, RO;*
• **VASILE BOGDAN ŞTEFAN**, *STR. REZERVELOR NR. 89, BL. 2, AP. 31, ET. 4 SAT ROŞU, COMUNA CHIAJNA, IF, RO;*
• **TRUŞCĂ ROXANA DOINA**, *CALEA DOROBANŢILOR NR.111-131, BL.9, SC.B, ET.6, AP.45, SECTOR 1, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **NICOARĂ ADRIAN IONUŢ**, *STR.LA STELEA NR.73, COMUNA VLĂDEŞTI, AG, RO;*
• **EFTIMIE MIHAI ALEXANDRU**, *STR.MĂGURA VULTURULUI NR.64, BL.117A, SC.B, ET.2, AP.55, SECTOR 2, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **SURDU VASILE-ADRIAN**, *STR.ECONOMU CEZĂRESCU NR.27A, ET.4, AP.11, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO*

(54) # PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR NANOSTRUCTURI UNIDIMENSIONALE DE $BaTiO_3$ DOPAT CU CERIU CU CARACTERISTICI FEROELECTRICE ŞI PIEZOELECTRICE

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor nanostructuri unidimensionale de tip $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ de înaltă puritate, care prezintă caracteristici feroelectrice şi piezoelectrice ridicate, nanostructurile fiind utilizate ca traductor în sistemele nano-electromecanice NEMS, precum recuperatoare de energie şi senzori avansaţi. Procedeul conform invenţiei constă în prepararea unor soluţii iniţiale de acetat de bariu şi acetat de ceriu în acid acetic şi izopropoxid de Ti în 2-propanol, se amestecă soluţiile menţionate rezultând un sol stabil de concentraţie 0,5 M, care este ulterior depus pe suprafaţa a două membrane din policarbonat având grosimea de 17 μm şi densitatea porilor de $10^8$ pori/cm$^2$, iar după umezirea pereţilor porilor şi umplerea canalelor cu sol, membrana cu diametrul canalelor de 100 nm este ţinută timp de 36 h în aer pentru obţinerea nanofirelor, membrana cu canale având diametrul de 200 nm este ţinută în aer 1 h pentru obţinerea nanotuburilor, cele două membrane conţinând solurile uscate fiind ulterior dizolvate în diclormetan $CH_2Cl_2$ şi apoi spălate cu 2-propanol, iar firele, respectiv tuburile uscate rămase după dizolvare, sunt depuse pe un substrat de Si - Pt şi calcinate în aer la 800˚C timp de 1 h, obţinându-se, după răcire, fire şi tuburi de compoziţie $Ba_{0,95}Ce_{0,05}Ti_{0,9875}O_3$.

Revendicări: 1
Figuri: 7

*Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecţia conferită potrivit dispoziţiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepţia cazurilor în care cererea de brevet de invenţie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecţiei conferite de cererea de brevet de invenţie este determinată de revendicările conţinute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).*

RO 133773 A0

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2019 00328
Data depozit 03-06-2019

16

# Procedeu de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de $BaTiO_3$ dopat cu ceriu cu caracteristici feroelectrice şi piezoelectrice

**Descriere:**

Invenţia se referă la un procedeu de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de tip $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ de înaltă puritate şi cu microstructură controlată prin optimizarea condiţiilor de tratament termic ulterior infiltrării, utilizat în vederea obţinerii unor proprietăți feroelectrice și piezoelectrice la temperatura camerei.

Nanostructurile feroelectrice unidimensionale (1D) care prezintă permitivitate dielectrică mare și cuplaj electro-mecanic au demonstrat aplicații unice de tip traductor în sisteme nano-electromecanice (NEMS), precum recuperatoare de energie și senzori avansați [1-5]. Sistemele nano-electromecanice sunt utilizate în general pentru a transforma formele de energie mecanică / vibrațională din mediu înconjurător în energie electrică, rezultând surse de energie fiabile pentru produsele electronice fără fir de putere ultra-scăzută.

Se cunosc cercetări ample care constau în dezvoltarea unor rute de sinteză inovative și a unor tehnici sofisticate de caracterizare, pentru a exploata întregul potențial al nanostructurilor feroelectrice unidimensionale, cum sunt nanofirele, nanofibrele, nanotuburile și diverse tipuri de arhitecturi ierarhice [1, 6-10]. Există două abordări principale ale modului de preparare al nanostructurilor oxidice unidimensionale: metode de "jos în sus" ("bottom-up") bazate pe fenomene de auto-asamblare [11] și metode bazate pe șabloane [12]. Cele mai utilizate metode chimice umede pentru prepararea nanostructurilor 1D feroelectrice sunt: (*i*) diferite variante ale metodei hidrotermale [13-21] și (*ii*) metode combinate sol-gel/șablon, împreună cu infiltrarea simplă [6, 10, 12, 22], depunerea electroforetică [23] și tehnica de depunere prin centrifugare [24]. În acest scop, membranele nanoporoase sau mezoporoase de siliciu [6, 10, 22, 25], oxid de aluminiu anodizat (AAO) [26-29] sau policarbonat au sunt utilizate în general pe post de șabloane negative.

De asemenea, se cunoaște, conform datelor din literatura de specialitate, că pentru obținerea nanostructurilor unidimensionale pe bază de $BaTiO_3$ sunt folosite

uneori şi anumite metode specifice, care implică electrofilarea [30, 31] şi reacţiile topochimice în stare solidă controlate prin mecanisme difuzionale [32], în cazul nanofirelor/nanofibrelor sau utilizarea unor șabloane pozitive pentru obținerea unor nanotuburi feroelectrice [33].

În cazul metodei hidrotermale, mecanismele de creștere care generează structuri ierarhice de $BaTiO_3$ prin fenomenele de auto-asamblare specifice sunt puternic influențate de diferiți factori, cum ar fi tipul de nanoprodus 1D folosit ca precursor de titan, concentrația suspensiei de hidroxid de bariu și temperatura de sinteză [8].

Proprietățile structurale și morfologia nanostructurilor 1D de $BaTiO_3$ au fost investigate intensiv prin difracție de raze X, spectroscopie Raman, microscopie electronică de scanare și transmisie (FE-SEM, TEM), precum și prin microscopie de forță atomică (AFM), în timp ce proprietățile feroelectrice/piezoelectrice au fost investigate prin microscopia cu răspuns piezoelectric (PFM) și microscopie de forță electrostatică (EFM). În comparație cu nanoparticulele, filmele subțiri și ceramica nanostructurată, influența efectelor dimensiunii asupra proprietăților feroelectrice în nanostructurile 1D de tip $BaTiO_3$ a fost mult mai puțin studiată experimental datorită dificultăților în elaborarea acestui tip de produse. Pe baza calculelor *ab-initio* efectuate pentru studierea dependenței proprietăților feroelectrice de dimensiunea granulelor în nanofirele de $BaTiO_3$, grupul lui Geneste *et al.* a constatat că polarizarea este stabilă de-a lungul axei nanofirelor peste un diametru critic de 1,2 nm [34]. Alte date raportate de Fu *et al.*, au prezis existența unei configurații a polarizării de tip "multivortex" în nanotijele și nanofirele de $BaTiO_3$, cu ordonarea dipolilor într-o singură direcție [35]. Investigațiile EFM efectuate de Spanier *et al.* pe polarizarea perpendiculară pe axa nanofirelor, arată că temperatura Curie scade progresiv de la o valoare de 116° C pentru nanofire cu diametrul ~50 nm, la 68°C pentru un diametru de 5 nm și apoi scade la temperatura camerei pentru nanofirele cu diametrul sub 3 nm [36].

Din punct de vedere structural, datele recente raportate de Louis *et al.* au oferit dovezi despre suprimarea tranziției de fază ortorombic-romboedric în nanofirele $BaTiO_3$. Acestea au prezis existența unei stări feroelectrice la o temperatură neașteptat de joasă și nestudiată a simetriei monoclinice *Cm*, în locul unei stări tipic

romboedrice, stabilă în ceramica masivă [37]. Această modificare monoclinică pare a fi interesantă datorită răspunsului său piezoelectric.

Unii autori au raportat că în starea feroelectrică, polarizarea spontană se dezvoltă paralel cu axa de alungire a nanofirelor, care devine direcția [001] specifică distorsiunii tetragonale [11, 38-43]. Astfel, prin compararea buclelor de amplitudine și de fază obținute prin măsurători PFM laterale și verticale, studiul lui Wang *et al.* a aratat că polarizarea este orientată de-a lungul axei principale și, prin urmare, a demonstrat că a obținut nanofire de $BaTiO_3$ mono-domeniu [39].

Deși structura, morfologia și proprietățile funcționale ale nanofirelor și nanotuburilor de $BaTiO_3$ pur sunt bine descrise în unele dintre lucrările mai sus menționate, totuși datele privind astfel de structuri unidimensionale de $BaTiO_3$ dopat cu specii donoare sunt aproape inexistente în literatura de specialitate.

Aceste structuri realizate anterior prezintă câteva dezavantaje majore: timpul de obținere mai ales în cazul firelor este foarte mare, rezistența si stabilitatea lor după calcinare este destul de scăzută, atât firele cât și tuburile obținute anterior s-au rupt în timpul depunerii pe plăcuța de Si-Pt, respectiv în timpul tratamentului termic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prin combinarea tuturor datelor experimentale obținute anterior la nivel internațional este aceea că, prin creșterea concentrației solului, se pot obține structuri unidimensionale foarte stabile în timp, rigide, rezistente, cu un grad de cristalinitate ridicat și obținute într-un timp mult mai scurt, astfel încât aceste nanostructuri să posede caracteristicile feroelectrice și piezoelectrice la temperatura camerei adecvate pentru a putea fi folosite pentru fabricarea dispozitivelor electronice și electromecanice de dimensiuni nanometrice.

Procedeul de obținere al unor nanostructuri unidimensionale de $BaTiO_3$ dopat cu ceriu cu caracteristici feroelectrice şi piezoelectrice este caracterizat prin aceea că: se prepară soluții inițiale de acetat de bariu, acetat de ceriu în acid acetic și izopropoxid de titan în 2-propanol, se amestecă soluțiile menționate rezultând un sol stabil de concentraţia 0,5 M, care a fost depus pe suprafaţa membranei (o membrană din policarbonat cu canale, având diametru de 100 nm, grosime de ~17 μm și densitatea porilor de $10^8$ pori / $cm^2$), umezind pereții porilor și umplând canalele acesteia; membrana cu sol a fost ținută timp de 36 ore în aer pentru obținerea nanofirelor, respectiv membrana cu canale având diametrul de 200 nm a fost ținută în aer 1 oră pentru obținerea nanotuburilor; au fost dizolvate în diclormetan ($CH_2Cl_2$)

și apoi spălate cu 2-propanol, firele, respectiv tuburile uscate fiind depuse pe un substrat de Si-Pt și calcinate în aer, la 800°C timp de 1 oră, obținându-se după răcire fire, respectiv tuburi de compoziție $Ba_{0,95}Ce_{0,05}Ti_{0,9875}O_3$.

În ceea ce urmează, se vor da exemple de realizare a invenției descrise prin analize de miscroscopie electronică de baleiaj de înaltă rezoluţie (FE-SEM), obținute după îndepărtarea membranei de policarbonat utilizată ca șablon, pe firele continue şi uniforme, cu lungimea de aproximativ 17 μm și un diametru mediu de 71,1 (± 2,3) nm, precum și pe tuburile nanostructurate amorfe de lungime similară, având un diametru exterior de 178,1 (± 5.3) nm și o grosime a peretelui de 16,6 (± 1,5) nm (Fig. 1). Imagini SEM la diferite mărimi pentru nanostructurile 1D amorfe: (a), (b), nanofire și (c), (d), (e) tuburi nanostructurate). Valorile ridicate ale raportului de aspect, *L/D*, de ~ 240, în cazul nanofirelor, și de ~ 95 pentru tuburile nanostructurate au rezultat luând în considerare valorile lungimii (*L*), ale diametrului mediu <*D*> pentru nanofire şi, respectiv ale diametrului exterior $<D_{ext}>$ pentru tuburi.

Aceste structuri amorfe 1D au fost transformate în produse policristaline monofazice prin calcinare în condițiile menționate. S-a constatat că, după calcinare, se menține morfologia inițială unidimensională. Tratamentul termic determină un proces de rigidizare și o contracție evidentă, conducând la obţinerea de nanofire rigide (Fig. 2). Imagini FE-SEM la diferite măriri ale nanostructurilor policristaline 1D de tip $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ după tratarea termică la 800°C / 1 oră: (a), (b), (c) nanofire și (d), (e), (f) tuburi nano-structurate), cu un diametru mediu de 51,5 (± 2,2) nm (Fig. 2(a)-(c)), precum și tuburi nanostructurate cu un diametru exterior de 147,9 nm (± 5,3) (Fig. 2(d)-(f)). Imaginile FE-SEM obținute la o mărire redusă din Fig. 2(a),(c),(f) arată mănunchiuri de nanofire și nanotuburi de $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ care au menținut ordonarea aliniată vertical chiar și după tratamentul termic. Imaginile FE-SEM de detaliu obținute la cea mai mare mărire (× 200 000) arată că, de fapt, datorită cristalizării, suprafața firelor, precum și suprafețele exterioare și interioare ale tuburilor nanostructurate nu mai sunt netede, ci rugoase, sugerând faptul că nanostructurile oxidice 1D rezultate în urma calcinării posedă o microstructură granulară (Fig. 2.(b),(d),(e)).

În cazul nanofirelor, având în vedere valoarea estimată a diametrului mediu, se poate aprecia că grosimea unui fir în secțiune transversală este formată din şiruri de 2 - 3 granule, echiaxiale (în special sferice), cu dimensiuni de 15 - 25 nm, bine sudate

între ele, care fuzionează uneori în granule mai mari, cu dimensiuni aproape similare cu diametrul firelor, datorită unui proces parțial de presinterizare (Fig. 2(b)). Pentru tuburile nanostructurate, imaginile FE-SEM indică în mod clar o microstructură fin granulată (la scală nanometrică) a pereților tuburilor, cu o cantitate de porozitate intergranulară foarte mică (Fig. 2(d),(e)). În acest caz, a fost estimată o dimensiune medie granulară de 39,3 (± 1,3) nm. Estimarea exactă a grosimii de perete a tuburilor este dificilă din cauza naturii lor policristaline. În consecință, diametrul interior mediu estimat pentru tuburile nanostructurate este de 108,6 (± 3,2) nm.

Este de menţionat faptul că, spre deosebire de experimentele preliminare, în cazul de faţă, optimizarea concentraţiei solului şi a parametrilor de calcinare au determinat obţinerea unor produse mai dense, care şi-au conservat integritatea şi morfologia unidimensională.

Investigațiile de difracţie de raze X (XRD) au indicat pentru ambele tipuri de produse 1D o compoziție monofazică, cu structura perovskitică a $BaTiO_3$, prezentând o tetragonalitate scăzută a celulelor elementare (Fig. 3). Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare nanostructurilor policristaline 1D de tip $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ după tratarea termică la 800°C /1 oră: (a) nanofire şi (b) tuburi nanostructurate. Analize complementare de spectroscopie Raman, extrem de sensibile la ordonarea locală a cationilor, efectuate pe tuburile nanostructurate au indicat la temperatura camerei o structură cristalină complicată, care, cel mai probabil, constă dintr-un amestec de modificaţii tetragonale și ortorombice ale celulei elementare. Evoluția spectrelor Raman în funcţie de temperatură indică tranziții de fază difuze și, ca trăsătură specifică, o ordine polară stabilă, care persistă chiar și la temperaturi cu mult peste 100°C. S-a găsit că, această stare polară stabilă, indusă de geometria restrictivă unidimensională, şi generatoare de microtensiuni și distorsiuni structurale, prevalează asupra efectului concentraţiei morfotrope a dopantului donor $Ce^{3+}$, care apare în mod normal în ceramica masivă microstructurată de compoziție similară, constând în inducerea tranziției de fază feroelectric-paraelectric la temperatura camerei.

Imaginile de microscopie electronică de transmisie, atât cele de rezoluţie normală, cât şi cele de înaltă rezoluţie (TEM, HRTEM), precum și tiparele corespunzătoare difracţiei de electroni pe arie selecţionată (SAED) ale produselor 1D de tip $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ obţinute, evidenţiază şi mai clar structura lor granulară, la

scală nanometrică și cristalinitatea ridicată (Fig. 4. Imagini TEM / HRTEM și de difracții de electroni pe arii selectionate (SAED) pentru nanofirele de $BaTiO_3$ dopat cu 5% mol. $Ce^{3+}$ calcinate la 800°C/1 oră: (a) imagini TEM la mărire mică; (b) imagini TEM la mărire mare, (c) Imagine HRTEM obținută în interiorul unei granule policristaline; (d) tipar SAED ale unei zone policristaline și Fig. 5. Imagini TEM, HRTEM și SAED ale tuburilor de $BaTiO_3$ dopat cu 5 % mol. $Ce^{3+}$ calcinate la 800°C/ 1 oră: (a) Imagine TEM obținută la mărire mică; (b) Imagine TEM obținută la mărire mare, arătând microstructura fin granulată a peretelui tubului (c) imagine HRTEM în interiorul unei granule policristaline constând din cristalite orientate aleator și (d) tipar SAED al unei zone policristaline).

Caracterul piezoelectric și feroelectric al nanofirelor și tuburilor nanostructurate de $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ a fost investigat prin microscopie cu piezo-răspuns (PFM) (Fig. 6. Bucle de histerezis PFM măsurate în funcţie de câmpul DC aplicat pe nanofirele de $BaTiO_3$ dopat cu 5% mol. de $Ce^{3+}$: (a) semnalul de amplitudinie; inserţie: imaginea PFM de amplitudine și (b) semnalul de fază; inserţie: - imagine PFM de fază și Fig. 7. Bucle de histerezis PFM măsurate ca funcție a câmpului DC aplicat pe tuburile nanostructurate de $BaTiO_3$ dopat cu 5% mol. de $Ce^{3+}$: (a) semnalul de amplitudinie; inserţie: imaginea PFM de amplitudine și (b) semnalul de fază; inserţie: - imagine PFM de fază).

Investigaţiile de microscopie cu piezo-răspuns (PFM) au condus la obţinerea unor bucle de tensiuni elastice de tip "fluture" (Fig. 6(a) și Fig. 7(a)), precum şi a unor cicluri tipice de histerezis feroelectric (Fig. 6(b) și Fig. 7(b)), confirmând atât caracteristicile piezoelectrice, precum și prezența domeniilor comutabile, specifice feroelectricităţii, în nanofirele și tuburile nanostructurate de $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$.

În cazul tuburilor nanostructurate investigate (inserţiile din Fig. 7(a) şi (b)), comportamentul histeretic asimetric (efect "imprint") care constă în deplasare buclelor histerezis spre partea pozitivă a axei tensiunii electrice DC, indică prezenţa unor câmpuri electrice interne intense induse fie de tensiuni mecanice, fie de sarcini electrice capcanizate (Fig. 7(a), (b)). Polarizarea electrică indusă de tensiune mecanică poate fi explicată în termeni de efect flexoelectric, unde nu atât tensiunea mecanică în sine, cât gradientul acesteia afectează structura de domenii [44, 45].

Pentru nanofirele cu compoziție similară (inserțiile din Fig. 6(a) şi (b)) s-a constatat absenţa efectului de "imprint" în bucla de tip "fluture" a semnalului de

amplitudine a piezo-răspunsului (Fig. 6(a), (b)), ceea ce indică faptul că geometria tubulară restrictivă joacă un rol-cheie în generarea efectului flexoelectric. Astfel de fenomene de tip "imprint" în bucla histerezis au fost raportate şi în alte structuri unidimensionale feroelectrice, cum sunt nanotuburile de PZT [22], [46].

În concluzie, este de menţionat faptul că, prezenţa comportamentului histeretic în semnalele de amplitudine şi de fază aferente măsurătorilor PFM indică prezenţa în nanostructurile unidimensionale de tip $Ba_{0,95}Ce_{0,05}Ti_{0,9875}O_3$ a unei activităţi feroelectrice şi piezoelectrice asemănătoare cu cea raportată pentru nanostructurile de $BaTiO_3$ nedopat, $(Ba,Sr)TiO_3$ şi PZT [22], [45], [46].

**Referinţe bibliografice:**

1. Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, H. Q. Yan, *One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications*, Adv. Mater. 15 (2003) 353-389.

2. P. X. Gao, J. Song, J. Liu, Z. Wang, *Nanowire piezoelectric nanogenerators on plastic substrates as flexible power sources for nanodevices*, Adv. Mater. 19 (2007) 67-72.

3. Z. L. Wang, *Self-powered nanosensors and nanosystems*, Adv. Mater. 24 (2012) 280-285.

4. J. Zhou, P. Fei, Y. Gao, Y. Gu, J. Liu, G. Bao, Z. L. Wang, *Mechanical-electrical triggers and sensors using piezoelectric micowires/nanowires*, Nano Lett. 8 (2008) 2725-2730.

5. A. Koka, Z. Zhou, H. Tang, H. A Sodano, *Controlled synthesis of ultra-long vertically aligned BaTiO3 nanowire arrays for sensing and energy harvesting applications*, Nanotechnology 25(37) (2014) 375603.

6. F. D. Morisson, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R.B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A. S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, J. F. Scott, *Ferroelectric Nanotubes*, Rev. Adv. Mater. 4 (2003) 114-122.

7. J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, H. Park, *Synthesis of single crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate*, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 1186-1187.

8. N. Bao, L. Shen, G. Srinivasan, K. Yanagisawa, A. Gupta, *Shape-Controlled monocrystalline ferroelectric barium titanate nanostructures: from nanotubes and nanowires to ordered nanostructures*, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 8634-8642.

9. N. Bao, L. Shen, A. Gupta, A. Tatarenko, G. Srinivasan, K. Yanagisawa, *Size-controlled one-dimensional monocrystalline $BaTiO_3$ nanostructures*, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 253109.

10. Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, R. Ramesh, M. Alexe, *Ferroelectric Lead Zirconate Titanate and Barium Titanate Nanotubes*, Integr. Ferroelectr. 59 (2003) 1513-1520.

11. J. J. Urban, J. E. Spanier, L. Ouyang, W. S. Yun, H. Park, *Single-Crystalline Barium Titanate Nanowires*, Adv. Mater. 15 (2003) 423-426.

12. G. Cao, D. Liu, *Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays*, Adv. Colloid. Interf. Sci. 136 (2008) 45-64.

13. A. Lamberti, N. Garino, K. Bejtka, S. Bianco, S. Stassi, A. Chiodoni, G. Canavese, C. F. Pirri, M. Quaglio, *Synthesis of ferroelectric $BaTiO_3$ tube-like arrays by hydrothermal conversion of a vertically aligned $TiO_2$ nanotube carpet*, New. J. Chem. 38 (2014) 2024-2030.

14. F. Zhang, S. G. Chen, Y. S. Yin, C. R. Xue, C. Lin, *Hydrothermal Synthesis of $BaTiO_3$ Nanotubes on Ti Substrates*, Adv. Mater. Res. 79-82 (2009) 617-620.

15. Y. Yang, X. Wang, C. Sun, L. Li, *Structure study of single crystal $BaTiO_3$ nanotube arrays produced by the hydrothermal method*, Nanotechnology 20 (2009) 055709.

16. R. Poyato, B. D. Huey, *Local piezoelectric and ferroelectric responses in nanotube-patterned thin films of $BaTiO_3$ synthesized hydrothermally at 200°C*, J. Mater. Res. 21 (2006) 547-551.

17. N. P. Padture, X. Wei, *Hydrothermal Synthesis of Thin Films of Barium Titanate Ceramic Nano-Tubes at 200°C*, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 2215-2217.

18. Y. Wang, L. Yang, Y. Wang, X. Wang, *Synthesis of $PbTiO_3$ nanowires via a simple hydrothermal method*, J. Ceram. Proc. Res. 14 (2013) 114-116.

19. Y. F. Zhu, L. Zhang, T. Natsuki, Y. Q. Fu, Q. Q. Ni, *Facile Synthesis of $BaTiO_3$ Nanotubes and Their Microwave Absorption Properties*, ACS Appl. Mater. Interf. 4 (2012) 2101-2106.

20. Y. Yang, X. Wang, C. Sun, L. Li, *Phase transition in $BaTiO_3$ nanotube arrays*, J. Appl. Phys. 109 (2011) 014109.

21. A. Koka, Z. Zhou, H. A.Sodano, *Vertically Aligned $BaTiO_3$ Nanowire Arrays for Energy Harvesting*, Energy. Environ. Sci. 7 (2014) 288-296.

22. M. Alexe, D. Hesse, *One-dimensional ferroelectrics: Nanowires and nanotubes*, Ferroelectrics 433 (2012) 53-64.

23. S. J. Limmer, G. Cao, *Sol-gel Electrophoretic Deposition for the Growth of Oxide Nanorods*, Adv. Mater.15 (2013) 427-431.

24. J. Kim, S. A. Yang, Y. C. Choi, J. K. Han, K. O. Jeong, Y. J. Yun, D. J. Kim, S. M. Yang, D. Yoon, H. Cheong, K. S. Chang, T. W. Noh, S. D. Bu, *Ferroelectricity in*

*Highly Ordered Arrays of Ultra-Thin-Walled Pb(Zr,Ti)$O_3$ Nanotubes Composed of Nanometer-Sized Perovskite Crystallites*, Nano. Lett. 8 (2008) 1813-1818.

25. Y. Luo, I. Szafraniak, N. D. Zakharov, V. Nagarajan, M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, R. Ramesh, M. Alexe, *Nanoshell tubes of ferroelectric lead zirconate titanate and barium titanate*, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 440-442.

26. L. Liu, T. Ning, Y. Ren, Z. Sun, F. Wang, W. Zhou, S. Xie, L. Song, S. Luo, D. Liu, J. Shen, W. Ma, Y. Zhou, *Synthesis, characterization, photoluminescence and ferroelectric properties of $PbTiO_3$ nanotube arrays*, Mater. Sci. Eng. B 149 (2008) 41-46.

27. Y. Y. Chen, B. Y. Yu, J. H. Wang, R. E.Cochran, J. J. Shyue, *Template-Based Fabrication of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ Nanotubes*, Inorg. Chem. 48 (2009) 681-686.

28. B. A. Hernandez-Sanchez, K. S. Chang, M. T. Scancella, J. L. Burris, S. Kohli, E. R. Fisher, P. K.Dorhout, *Examination of Size-Induced Ferroelectric Phase Transitions in Template Synthesized $PbTiO_3$ Nanotubes and Nanofibers*, Chem. Mater. 17 (2005) 5909-5919.

29. B. A. Hernandez-Sanchez, K. S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ Nanotubes*, Chem. Mater. 14 (2002) 480-482.

30. S. Maensiri, W. Nuansing, J. Klinkaewnarong, P. Laokul, J. Khemprasit, *Nanofibers of barium strontium titanate (BST) by sol-gel processing and electrospinning*, J. Colloid. Interf. Sci. 29 (2006) 578-583.

31. Y. Zhuang, Z. Xu, F. Li, Z. Liao, W. Liu, *Improve piezoelectricity and elasticity of Ce-doped $BaTiO_3$ nanofibers - towards energy harvesting application*, RSC Adv. 5 (2015) 55269.

32. M. T. Buscaglia, C. Harnagea, M. Dapiaggi, V. Buscaglia, A. Pignolet, P. Nanni, *Ferroelectric $BaTiO_3$ nanowires by a topochemical solid-state reaction*, Chem. Mater. 21 (2009) 5058-5065.

33. M. Alexe, D. Hesse, V. Schmidt, S. Senz, H. J. Fan, M. Zacharias, U. Gösele, *Ferroelectric nanotubes fabricated using nanowires as positive templates*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 172907.

34. G. Geneste, E. Bousquet, J. Junquera, P. Ghosez, *Finite-size effects in $BaTiO_3$ nanowires*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 112906.

35. H. Fu, L. Bellaiche, *Ferroelectricity in Barium Titanate Quantum Dots and Wires*, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 257601.

36. J. E. Spanier, A. M. Kolpak, J. J. Urban, I. Grinberg, L. Ouyang, W. S. Yun, A. M. Rappe, H. Park, *Ferroelectric Phase Transition in Individual Single-Crystalline $BaTiO_3$ Nanowires*, Nano Lett. 6(4) (2006) 735-739.

37. L. Louis, P. Gemeiner, I. Ponomareva, L. Bellaiche, G. Geneste, W. Ma, N. Setter, B. Dkhil, *Low-symmetry phases in ferroelectric nanowires*, Nano Lett. 10 (2010) 1177-1183.

38. A. Schilling, R. M. Bowman, G. Catalan, J. F. Scott, J. M. Gregg, *Morphological Control of Polar Orientation in Single-Crystal Ferroelectric Nanowires*, Nano Lett. 7(12) (2007) 3787-3791.

39. Z. Y. Wang, J. Hu, M. F. Yu, *One-dimensional ferroelectric monodomain formation in single crystalline $BaTiO_3$ nanowire*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 263119.

40. J. Yang, J. Zhang, C. Liang, M. Wang, P. Zhao, M. Liu, J. Liu, R. Che, *Ultrathin $BaTiO_3$ nanowires with high aspect ratio: a simple one-step hydrothermal synthesis and their strong microwave absorption*, ACS Appl. Mater. Interfaces 5(15) (2013) 7146-7151.

41. P. M. Rørvik, T. Grande, M.-A. Einarsrud, *One-Dimensional Nanostructures of Ferroelectric Perovskites*, Adv. Mater. 23 (2011) 4007-4034.

42. W. S. Yun, J. J. Urban, Q. Gu, H. Park, *Ferroelectric properties of individual barium titanate nanowires investigated by scanned probe microscopy*, Nano Lett. 2 (2002) 447-450.

43. Z. Zhou, H. X. Tang, H. A. Sodano, *Vertically aligned arrays of $BaTiO_3$ nanowires*, ACS Appl. Mater. Inter. 5(22) (2013) 11894-11899.

44. A. Gruverman, A. Kholkin, *Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends*, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 2443-2474.

45. B. Yin, S. Qu, An ab initio investigation of flexoelectric effect in ultrathin $BaTiO_3$ nanotubes, J. Appl. Phys. 115 (2014) 074102.

46. A. Bernal, N. Bassiri-Gharb, *Piezoresponse force microscopy characterizationof high aspect ratio ferroelectric nanostructures*, J. Appl. Phys. 112 (2012) 052012.

# Procedeu de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de $BaTiO_3$ dopat cu ceriu cu caracteristici feroelectrice şi piezoelectrice

**Revendicări**:

Procedeul de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de $BaTiO_3$ dopat cu ceriu cu caracteristici feroelectrice şi piezoelectrice este caracterizat prin aceea că: se prepară soluții inițiale de acetat de bariu, acetat de ceriu în acid acetic și izopropoxid de titan în 2-propanol, se amestecă soluțiile menționate rezultând un sol stabil de concentraţia 0,5 M, care a fost depus pe suprafaţa membranei (o membrană din policarbonat cu canale, având diametru de 100 nm, grosime de ~17 μm și densitatea porilor de $10^8$ pori/$cm^2$), umezind pereții porilor și umplând canalele acesteia; membrana cu sol a fost ținută timp de 36 ore în aer pentru obținerea nanofirelor, respectiv membrana cu canale având diametrul de 200 nm a fost ținută în aer 1 oră pentru obținerea nanotuburilor; au fost dizolvate în diclormetan ($CH_2Cl_2$) și apoi spălate cu 2-propanol; firele, respectiv tuburile uscate fiind depuse pe un substrat de Si-Pt și calcinate în aer, la 800°C timp de 1 oră, obținându-se după răcire fire, respectiv tuburi de compoziție $Ba_{0,95}Ce_{0,05}Ti_{0,9875}O_3$.

**Procedeu de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de $BaTiO_3$ dopat cu ceriu cu caracteristici feroelectrice şi piezoelectrice**

**Desene**:

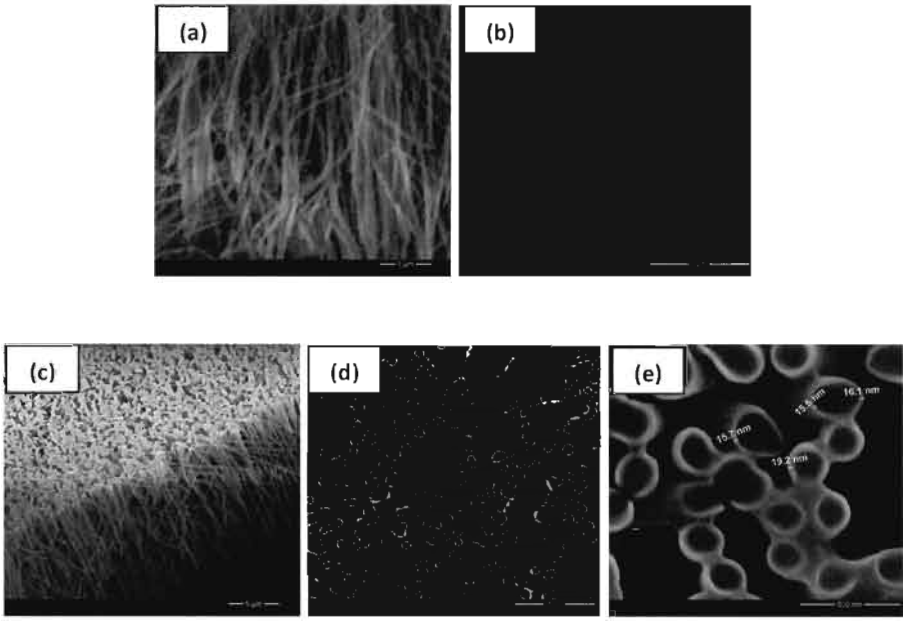


**Fig. 1.** Imagini SEM la diferite mărimi pentru nanostructurile 1D amorfe: (a), (b), nanofire și (c), (d), (e) tuburi nanostructurate.

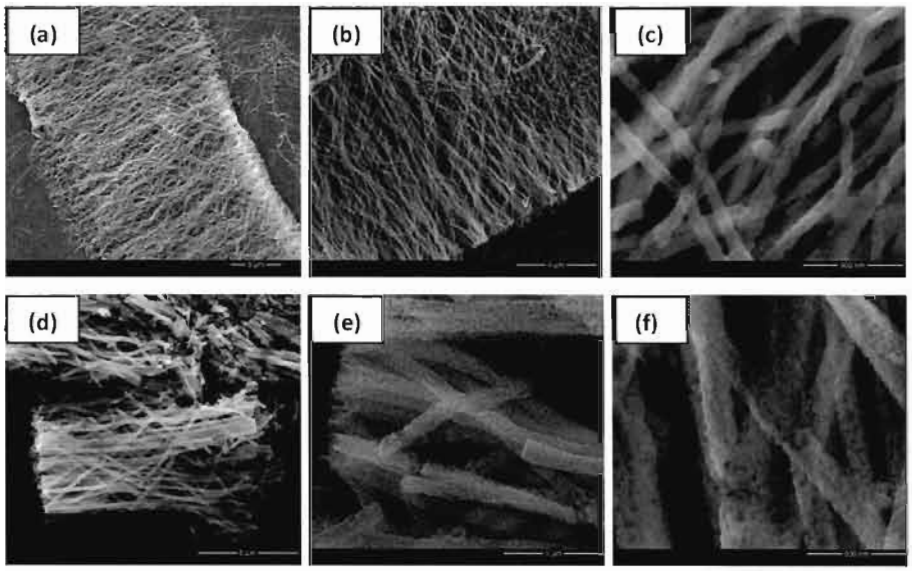


**Fig. 2.** Imagini SEM la diferite măriri ale nanostructurilor policristaline 1D de tip $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ dupa tratarea termică la 800°C /1 oră: (a), (b), (c) nanofire și (d), (e), (f) tuburi nano-structurate.

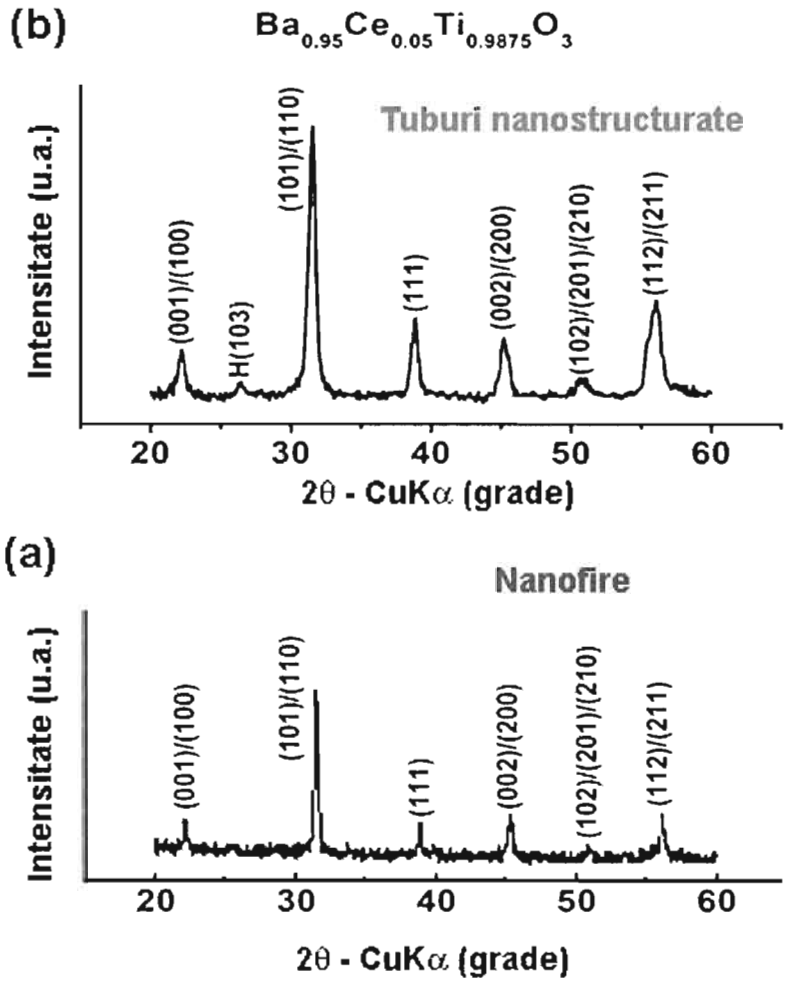


**Fig. 3.** Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare nanostructurilor policristaline 1D de tip $BaTiO_3$ dopat cu $Ce^{3+}$ după tratarea termică la 800°C /1 oră: (a) nanofire şi (b) tuburi nanostructurate

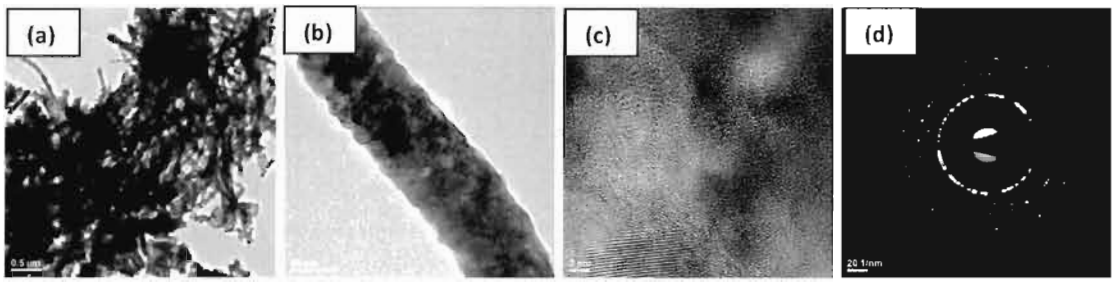


**Fig. 4.** Imagini TEM / HRTEM și de difracții de electroni pe arii selectionate (SAED) pentru nanofirele de $BaTiO_3$ dopat cu 5% mol. $Ce^{3+}$ calcinate la 800°C/1 oră: (a) imagini TEM la mărire mică; (b) imagini TEM la mărire mare, (c) Imagine HRTEM obținută în interiorul unei granule policristaline; (d) tipar SAED ale unei zone policristaline.

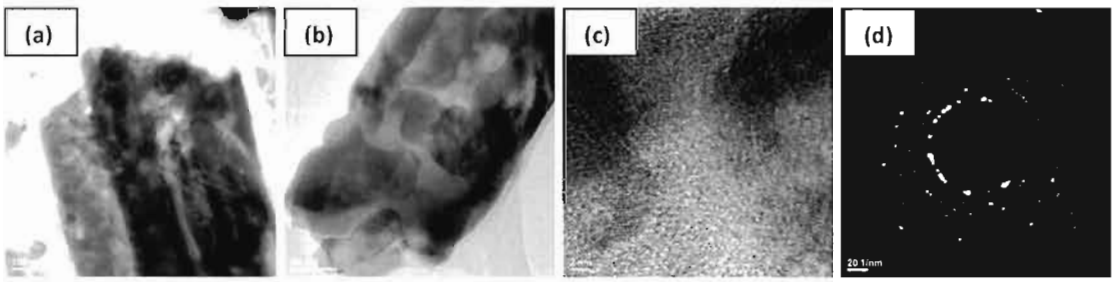


**Fig. 5.** Imagini TEM, HRTEM și SAED ale tuburilor de $BaTiO_3$ dopat cu 5 % mol. $Ce^{3+}$ calcinate la 800°C/ 1 oră: (a) Imagine TEM obținută la mărire mică; (b) Imagine TEM obținută la mărire mare, arătând microstructura fin granulată a peretelui tubului (c) imagine HRTEM în interiorul unei granule policristaline constând din cristalite orientate aleator și (d) tipar SAED al unei zone policristaline.

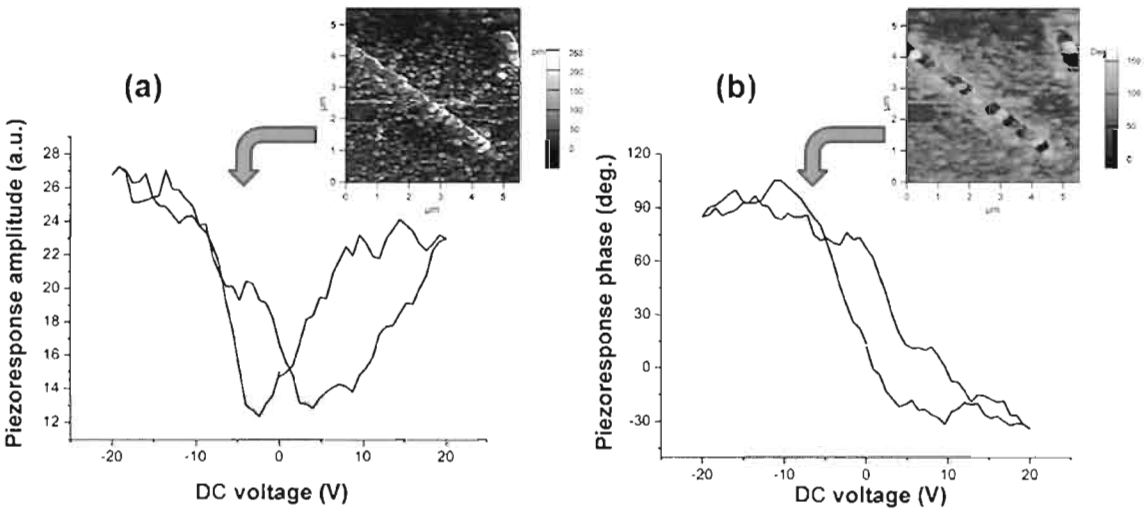


**Fig. 6.** Bucle de histerezis PFM măsurate în funcţie de câmpul DC aplicat pe nanofirele de $BaTiO_3$ dopat cu 5% mol. de $Ce^{3+}$: (a) semnalul de amplitudinie; inserţie: imaginea PFM de amplitudine și (b) semnalul de fază; inserţie: - imagine PFM de fază.

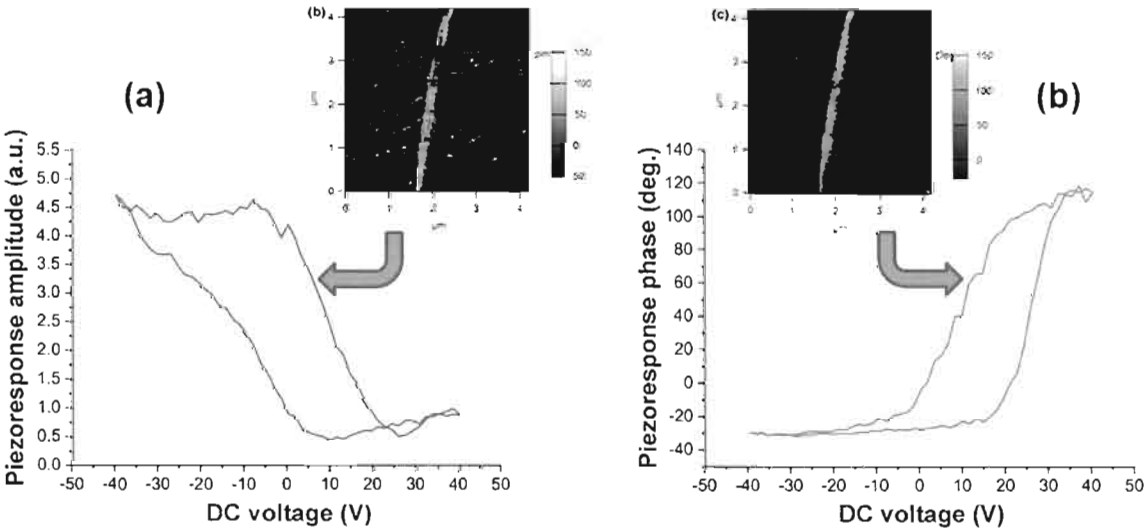


**Fig. 7.** Bucle de histerezis PFM măsurate ca funcție a câmpului DC aplicat pe tuburile nanostructurate de $BaTiO_3$ dopat cu 5% mol. de $Ce^{3+}$: (a) semnalul de amplitudinie; inserţie: imaginea PFM de amplitudine și (b) semnalul de fază; inserţie: - imagine PFM de fază..