



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2021** BOPI nr. **9/2021**

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

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **IANCULESCU ADELINA-CARMEN, STR.ODOBEȘTI NR.5, BL.Z1, SC.1, ET.3, AP.14, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **STANCIU CĂTĂLINA-ANDREEA, STR.CHICOȘ ȘTEFAN NR.6A, PITEȘTI, AG, RO;**  
• **VASILE BOGDAN ȘTEFAN, STR. REZERVEI NR. 89, BL. 2, AP. 31, ET. 4 SAT ROȘU, COMUNA CHIAJNA, IF, RO;**  
• **TRUȘCĂ ROXANA DOINA, CALEA DOROBANȚILOR NR.111-131, BL.9, SC.B, ET.6, AP.45, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **NICOARĂ ADRIAN IONUȚ, STR.LA STELEA NR.73, COMUNA VLĂDEȘTI, AG, RO;**  
• **EFTIMIE MIHAI ALEXANDRU, STR.MĂGURA VULTURULUI NR.64, BL.117A, SC.B, ET.2, AP.55, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SURDU VASILE-ADRIAN, STR.ECONOMU CEZĂRESCU NR.27A, ET.4, AP.11, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**YONGYONG ZHUANG, ZHUO XU, FEI LI, ZHIPENG LIAO AND WEIHUA LIU, "IMPROVE PIEZOELECTRICITY AND ELASTICITY OF Ce-DOPED BaTiO<sub>3</sub> NANOFIBRES - TOWARDS ENERGY HARVESTING APPLICATION", RSC ADVANCES, 2015; JIAN QUAN QI, TAO PENG, YONG MING HU, LI SUN, YU WANG, WAN PING CHEN, LONG TU LI, CE WEN NAN, HELEN LAI WAH CHAN, "DIRECT SYNTHESIS OF ULTRAFINE TETRAGONAL BaTiO<sub>3</sub> NANOPARTICLES AT ROOM TEMPERATURE", NANOSCALE RES. LETT., VOL. 6(1), P. 466, 2011; "PEROVSKITE BARIUM ZIRCONATE TITANATE NANOPARTICLES DIRECTLY SYNTHESIZED FROM SOLUTIONS, JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, VOL. 8(6), PP. 959-963, 2006**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR NANOSTRUCTURI UNIDIMENSIONALE DE BaTiO<sub>3</sub> DOPAT CU CERIU CU CARACTERISTICI FEROELECTRICE ȘI PIEZOELECTRICE**



1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanostructuri unidimensionale  
2 de tip BaTiO<sub>3</sub> dopat cu Ce<sup>3+</sup> de înaltă puritate și cu microstructură controlată prin optimizarea  
3 condițiilor de tratament termic ulterior infiltrării, utilizat în vederea obținerii unor proprietăți  
4 feroelectrice și piezoelectrice la temperatura camerei.

5           Sunt cunoscute din articolul "**Improve piezoelectricity and elasticity of Ce-doped  
6 BaTiO<sub>3</sub> nanofibers - towards energy harvesting application**", - **Yongyong Zhuang, Zhuo  
7 Xu, Fei Li, Zhipeng Liao and Weihua Liu, RSC Advances, 2015** nanofibre BaTiO<sub>3</sub> dopate  
8 cu Ce preparate prin sol-gel pentru care au fost investigate influența concentrației ionilor de  
9 ceriu asupra fazei cristaline BTO, microstructura, piezoelectricitatea și elasticitatea,  
10 proprietatea piezoelectrică a nanofibrelor BTO a fost îmbunătățită după doparea cu ceriu,  
11 iar proprietatea elastică a fibrelor s-a schimbat puțin după dopare cu ceriu.

12           De asemenea este cunoscută din articolul "**Direct synthesis of ultrafine tetragonal  
13 BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles at room temperature**"- **Jian Quan Qi, Tao Peng, Yong Ming Hu,  
14 Li Sun, Yu Wang, Wan Ping Chen, Long Tu Li, Ce Wen Nan, Helen Lai Wah Chan-  
15 Nanoscale Res Lett. 2011; 6(1), pag. 466** sinteza directă a nanoparticulelor BaTiO<sub>3</sub> ultrafine  
16 tetragonale la temperatura camerei, forma cristalină și mărimea granulelor sunt verificate atât  
17 prin difracție de raze X, cât și prin microscopie electronică de transmisie și se confirmă faptul  
18 că nanoparticulele au faza tetragonală la temperatura camerei.

19           Sunt cunoscute din articolul "**Perovskite Barium Zirconate Titanate Nanoparticles  
20 Directly Synthesized From Solutions, Dec. 2006, Journal of Nanoparticle Research,  
21 8(6): 959-963** nanoparticulele de titanat de zirconat de bariu perovskit (cu diametrul de 25-20  
22 nm) care au fost sintetizate la temperaturi scăzute și sub presiunea ambiantă folosind alcoxid  
23 de titan, alcoxid de zirconiu și hidroxid de bariu ca materii prime, iar analizele  
24 microstructurale prin difracție cu raze X și microscopie electronică de transmisie au indicat  
25 faptul că pulberile au fost bine cristalizate și au o fază de perovskitică.

26           Nanostructurile feroelectrice unidimensionale (1D) care prezintă permitivitate  
27 dielectrică mare și cuplaj electro-mecanic au demonstrat aplicații unice de tip traductor în  
28 sisteme nano-electromecanice (NEMS), precum recuperatoare de energie și senzori  
29 avansați [Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F.  
30 Kim, H. Q. Yan, *One-dimensional nanostructures; synthesis, characterization, and  
31 applications*, Adv. Mater. 15, (2003), 353-389; P. X. Gao, J. Song, J. Liu, Z. Wang,  
32 *Nanowire piezoelectric nanogenerators on plastic substrates as flexible power  
33 sources for nanodevices*, Adv. Mater. 19, (2007), 67-72; Z. L. Wang, *Self-powered  
34 nanosensors and nanosystems*, Adv. Mater. 24 (2012), 280-285; J. Zhou, P. Fei, Y. Gao,  
35 Y. Gu, J. Liu, G. Bao, Z. L. Wang, *Mechanical-electrical triggers and sensors using  
36 piezoelectric microwires/nanowires*, Nano Lett. 8 (2008), 2725-2730; A. Koka, Z. Zhou,  
37 H. Tang, H. A. Sodano, *Controlled synthesis of ultra-long vertically aligned BaTiO<sub>3</sub>  
38 nanowire arrays for sensing and energy harvesting applications*, Nanotechnology  
39 25(37), (2014), 375603].

40           Sistemele nano-electromecanice sunt utilizate în general pentru a transforma formele  
41 de energie mecanică/vibrațională din mediu înconjurător în energie electrică, rezultând surse  
42 de energie fiabile pentru produsele electronice fără fir de putere ultra-scăzută.

43           Se cunosc cercetări ample care constau în dezvoltarea unor rute de sinteză inovative  
44 și a unor tehnici sofisticate de caracterizare, pentru a exploata întregul potențial al  
45 nanostructurilor feroelectrice unidimensionale, cum sunt nanofirele, nanofibrele, nanotuburile  
46 și diverse tipuri de arhitecturi ierarhice [F. D. Morisson, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan,  
47 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; 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; 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; N. Bao, L. Shen, A. Gupta, A. Tatarenko, G. Srinivasan, K. Yanagisawa, *Size-controlled one-dimensional monocrystalline BaTiO<sub>3</sub> nanostructures*, Appl. Phys. Lett. 94, (2009), 253109; Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, R. Cu Ramesh, M. Alexe, *Ferroelectric Lead Zirconate Titanate and Barium Titanate Nanotubes*, Integr. Ferroelectr. 59, (2003), 1513-1520].

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 [J. J. Urban, J. E. Spanier, L. Ouyang, W. S. Yun, H. Park, *Single-Crystalline Barium Titanate Nanowires*, Adv. Mater. 15 (2003) 423-426] și metode bazate pe șabloane [G. Cao, D. Liu, *Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays*, Adv. Colloid. Interf. Sci., 136, (2008)]. Cele mai utilizate metode chimice umede pentru prepararea nanostructurilor 1D feroelectrice sunt: diferite variante ale metodei hidrotermale [A. Lamberti, N. Garino, K. Bejtka, S. Bianco, S. Stassi, A. Chiodoni, G. Canavese, C. F. Pirri, M. Quaglio, *Synthesis of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> tube-like arrays by hydrothermal conversion of a vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube carpet*, New. J. Chem. 38, (2014), 2024-203; F. Zhang, S. G. Chen, Y. S. Yin, C. R. Xue, C. Lin, *Hydrothermal Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Nanotubes on Ti Substrates*, Adv. Mater. Res. 79-82, (2009), 617-620; Y. Yang, X. Wang, C. Sun, L. Li, *Structure study of single crystal BaTiO<sub>3</sub> nanotube arrays produced by the hydrothermal method*, Nanotechnology, 20, (2009), 055709] și metode combinate sol-gel/șablon, împreună cu infiltrarea simplă, depunerea electroforetică și tehnica de depunere prin centrifugare [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 Highiy Ordered Arrays of Ultra-Thin-Walled Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Nanotubes Composed of Nanometer-Sized Perovskite Crystallites*, Nano. Lett 8, (2008), 1813-1818].

În acest scop, membranele nanoporoase sau mezoporoase de siliciu [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)], oxid de aluminiu anodizat (AAO) sau policarbonat 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<sub>3</sub> sunt folosite uneori și anumite metode specifice, care implică electrofilarea și reacțiile topochemice în stare solidă controlate prin mecanisme difuzionale în cazul nanofirelor/nanofibrelor sau utilizarea unor șabloane pozitive pentru obținerea unor nanotuburi feroelectrice.

În cazul metodei hidrotermale, mecanismele de creștere care generează structuri ierarhice de BaTiO<sub>3</sub> 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.

# RO 133773 B1

1 Proprietățile structurale și morfologia nanostructurilor 1D de BaTiO<sub>3</sub> au fost investi-  
gate intensiv prin difracție de raze X, spectroscopie Raman, microscopie electronică de  
3 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  
5 răspuns piezoelectric (PFM) și microscopie de forță electrostatică (EFM). În comparație cu  
nanoparticulele, filmele subțiri și ceramica nanostructurată, influența efectelor dimensiunii  
7 asupra proprietăților feroelectrice în nanostructurile 1D de tip BaTiO<sub>3</sub> a fost mult mai puțin  
studiată experimental datorită dificultăților în elaborarea acestui tip de produse. Pe baza  
9 calculelor *ab-initio* efectuate pentru studierea dependenței proprietăților feroelectrice de  
dimensiunea granulelor în nanofirele de BaTiO<sub>3</sub>, grupul lui Geneste et al. a constatat că  
11 polarizarea este stabilă de-a lungul axei nanofirelor peste un diametru critic de 1,2 nm. Alte  
date raportate de Fu et al., au prezis existența unei configurații a polarizării de tip  
13 "multivortex" în nanotijele și nanofirele de BaTiO<sub>3</sub>, cu ordonarea dipolilor într-o singură  
direcție. Investigațiile EFM efectuate de Spanier et al. pe polarizarea perpendiculară pe axa  
15 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  
17 temperatura camerei pentru nanofirele cu diametrul sub 3 nm.

Din punct de vedere structural, datele recente raportate de Louis et al. au oferit  
19 dovezi despre suprimarea tranziției de fază ortorombic-romboedric în nanofirele BaTiO<sub>3</sub>.  
Acestea au prezis existența unei stări feroelectrice la o temperatură neașteptat de joasă și  
21 nestudiată a simetriei monoclinice *Cm*, în locul unei stări tipic romboedrice, stabilă în  
ceramica masivă. Această modificare monoclinică pare a fi interesantă datorită răspunsului  
23 său piezoelectric.

În starea feroelectrică, polarizarea spontană se dezvoltă paralel cu axa de alungire  
25 a nanofirelor, care devine direcția [001] specifică distorsiunii tetragonale. Astfel, prin  
compararea buclelor de amplitudine și de fază obținute prin măsurători PFM laterale și  
27 verticale, studiul lui Wang et al. a arătat că polarizarea este orientată de-a lungul axei  
principale și, prin urmare, a demonstrat că a obținut nanofire de BaTiO<sub>3</sub> mono-domeniu.

Deși structura, morfologia și proprietățile funcționale ale nanofirelor și nanotuburilor  
29 de BaTiO<sub>3</sub> pur sunt bine descrise în unele dintre lucrările mai sus menționate, totuși datele  
privind astfel de structuri unidimensionale de BaTiO<sub>3</sub> dopat cu specii donoare sunt aproape  
31 inexistente în literatura de specialitate.

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

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea de nanostructuri  
37 stabile, rigide, rezistente, cu un grad de cristalinitate ridicat, obținute într-un timp scurt, astfel  
încât să posede caracteristicile feroelectrice și piezoelectrice la temperatura camerei.

Procedeele de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de BaTiO<sub>3</sub> dopat cu ceriu  
41 cu caracteristici feroelectrice și piezoelectrice conform invenției cuprinde următoarele etape:  
se prepară două soluții inițiale una de acetat de bariu și alta de acetat de ceriu în acid acetic  
43 și izopropoxid de titan în 2-propanol, se amestecă soluțiile menționate rezultând un sol stabil  
de concentrația 0,5 M care este ulterior depus pe suprafața a două membrane din poli-  
45 carbonat, având grosimea de 17 μm și densitatea porilor de 10<sup>8</sup> pori/cm<sup>2</sup>, cele două mem-  
brane fiind prevăzute cu canale cu diametrele de 100 nm, respectiv 200 nm, după umezirea  
47 pereților porilor și umplerea canalelor cu sol, membrana cu diametrul canalelor de 100 nm  
este ținută timp de 36 h în aer pentru obținerea nanofirelor iar membrana cu canale având  
49 diametrul de 200 nm este ținută în aer 1 h pentru obținerea nanotuburilor, cele două

membrane conținând solurile uscate fiind ulterior dizolvate în diclormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) și apoi spălate cu 2-propanol, iar firele respectiv tuburile uscate rămase după dizolvare sunt depuse pe un substrat de Si-Pt și calcinate în aer, la  $800^\circ\text{C}$  timp de 1 h, obținându-se după răcire fire, respectiv tuburi de compoziție  $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Ti}_{0.9875}\text{O}_3$ .

Se dă în continuare exemple de realizare a invenției descrise prin analize de microscopie electronică de baleiaj de înaltă rezoluție (FE-SEM), obținute după îndepărtarea membranei de policarbonat utilizată ca șablon, pe firele continue și uniforme, cu lungimea de aproximativ  $17\ \mu\text{m}$  și un diametru mediu de  $71,1 (\pm 2,3)\ \text{nm}$ , precum și pe tuburile nanostructurate amorse de lungime similară, având un diametru exterior de  $178,1 (\pm 5,3)\ \text{nm}$  și o grosime a peretelui de  $16,6 (\pm 1,5)\ \text{nm}$  (fig. 1). Imagini SEM la diferite mărimi pentru nanostructurile 1D amorse: (a), (b), nanofire și (c), (d), (e) tuburi nanostructurate)). Valorile ridicate ale raportului de aspect, L/D, de  $\sim 240$ , în cazul nanofirelor, și de  $\sim 95$  pentru tuburile nanostructurate au rezultat luând în considerare valorile lungimii (L), ale diametrului mediu  $\langle D \rangle$  pentru nanofire și, respectiv ale diametrului exterior  $\langle D_{\text{ext}} \rangle$  pentru tuburi.

Aceste structuri amorse 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 obținerea de nanofire rigide (fig. 2). Imagini FE-SEM la diferite mărimi ale nanostructurilor policristaline 1D de tip  $\text{BaTiO}_3$  dopat cu  $\text{Ce}^{3+}$  după tratarea termică la  $800^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ : (a), (b), (c) nanofire și (d), (e), (f) tuburi nano-structurate, cu un diametru mediu de  $51,5 (\pm 2,2)\ \text{nm}$  (fig. 2(a)-(c)), precum și tuburi nanostructurate cu un diametru exterior de  $147,9\ \text{nm} (\pm 5,3)$  (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  $\text{BaTiO}_3$  dopat cu  $\text{Ce}^{3+}$  care au menținut ordonarea aliniată vertical chiar și după tratamentul termic. Imaginile FE-SEM de detaliu obținute la cea mai mare mărire ( $\times 200000$ ) 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 șiruri 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 granulară (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  $39,3 (\pm 1,3)\ \text{nm}$ . 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  $108,6 (\pm 3,2)\ \text{nm}$ .

Este de menționat faptul că, spre deosebire de experimentele preliminare, în cazul de față, optimizarea concentrației solului și a parametrilor de calcinare au determinat obținerea unor produse mai dense, care și-au conservat integritatea și morfologia unidimensională.

Investigațiile de difracție de raze X (XRD) au indicat pentru ambele tipuri de produse 1D o compoziție monofazică, cu structura perovskitică a  $\text{BaTiO}_3$ , prezentând o tetragonalitate scăzută a celulelor elementare (fig. 3). Difractogramele înregistrate la temperatura camerei, corespunzătoare nanostructurilor policristaline 1D de tip  $\text{BaTiO}_3$  dopat cu  $\text{Ce}^{3+}$  după tratarea termică la  $800^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ : (a) nanofire și (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 modifiții tetragonale și ortorombice ale celulei elementare. Evoluția spectrelor Raman în funcție de temperatură indică tranziții de

1 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 geo-  
3 metria restrictivă unidimensională, și generatoare de microtensiuni și distorsiuni structurale,  
prevalează asupra efectului concentrației morfotrope a dopantului donor  $Ce^{3+}$ , care apare în  
5 mod normal în ceramica masivă microstructurată de compoziție similară, constând în  
inducerea tranziției de fază feroelectric-paraelectric la temperatura camerei.

7 Imaginile de microscopie electronică de transmisie, atât cele de rezoluție normală,  
cât și cele de înaltă rezoluție (TEM, HRTEM), precum și tiparele corespunzătoare difracției  
9 de electroni pe arie selecționată (SAED) ale produselor 1D de tip  $BaTiO_3$  dopat cu  $Ce^{3+}$   
obținute, evidențiază și mai clar structura lor granulară, la scală nanometrică și cristalinitatea  
11 ridicată (fig. 4, imagini TEM/HRTEM și de difracții de electroni pe arii selecționate (SAED)  
pentru nanofirele de  $BaTiO_3$  dopat cu 5% mol,  $Ce^{3+}$  calcinate la 800°C/1 h: (a) imagini TEM  
13 la mărime mică; (b) imagini TEM la mărime mare, (c) imagine HRTEM obținută în interiorul unei  
granule policristaline; (d) tipar SAED ale unei zone policristaline și fig. 5. Imagini TEM,  
15 HRTEM și SAED ale tuburilor de  $BaTiO_3$  dopat cu 5% mol  $Ce^{3+}$  calcinate la 800°C/1 h: (a)  
imagine TEM obținută la mărime mică; (b) imagine TEM obținută la mărime mare, arătând  
17 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  
19 policristaline).

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

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

33 În cazul tuburilor nanostructurate investigate (inserțiile din fig. 7(a) și (b)), compor-  
tamentul histeretic asimetric (efect "imprint") care constă în deplasare buclelor histerezis spre  
35 partea pozitivă a axei tensiunii electrice DC, indică prezența unor câmpuri electrice interne  
intense induse fie de tensiuni mecanice, fie de sarcini electrice capcanizate (fig. 7(a), (b)).  
37 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  
39 structura de domenii .

Pentru nanofirele cu compoziție similară (inserțiile din fig. 6(a) și (b)) s-a constatat  
41 absența efectului de "imprint" în bucla de tip "fluture" a semnalului de amplitudinie a piezo-  
răspunsului (fig. 6(a), (b)), ceea ce indică faptul că geometria tubulară restrictivă joacă un  
43 rol-cheie în generarea efectului flexoelectric. Astfel de fenomene de tip "imprint" în bucla  
histerezis au fost raportate și în alte structuri unidimensionale feroelectrice, cum sunt  
45 nanotuburile de PZT.

47 În concluzie, este de menționat faptul că, prezența comportamentului histeretic în  
semnalele de amplitudinie și de fază aferente măsurărilor PFM indică prezența în nano-  
structurile unidimensionale de tip  $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_{0.9875}O_3$  a unei activități feroelectrice și  
49 piezoelectrice asemănătoare cu cea raportată pentru nanostructurile de  $BaTiO_3$  nedopat,  
(Ba, Sr) $TiO_3$  și PZT.

# RO 133773 B1

## Revendicare

1

Procedeul de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de  $\text{BaTiO}_3$  dopat cu ceriu cu caracteristici feroelectrice și piezoelectrice este, **caracterizat prin aceea că**, se prepară două soluții inițiale una de acetat de bariu și alta de acetat de ceriu în acid acetic și izopropoxid de titan în 2-propanol, se amestecă soluțiile menționate rezultând un sol stabil de concentrația 0,5 M care este ulterior depus pe suprafața a două membrane din policarbonat, având grosimea de  $17\ \mu\text{m}$  și densitatea porilor de  $10^8\ \text{pori/cm}^2$ , cele două membrane fiind prevăzute cu canale cu diametrele de 100 nm, respectiv 200 nm, după umezirea pereților porilor și umplerea canalelor cu sol, membrana cu diametrul canalelor de 100 nm este ținută timp de 36 h în aer pentru obținerea nanofirelor, iar membrana cu canale având diametrul de 200 nm este ținută în aer 1 h pentru obținerea nanotuburilor, cele două membrane conținând solurile uscate fiind ulterior dizolvate în diclorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) și apoi spălate cu 2-propanol, iar firele respectiv tuburile uscate rămase după dizolvare sunt depuse pe un substrat de Si-Pt și calcinate în aer, la  $800^\circ\text{C}$  timp de 1 h, obținându-se după răcire fire, respectiv tuburi de compoziție  $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Ti}_{0.987503}$ .

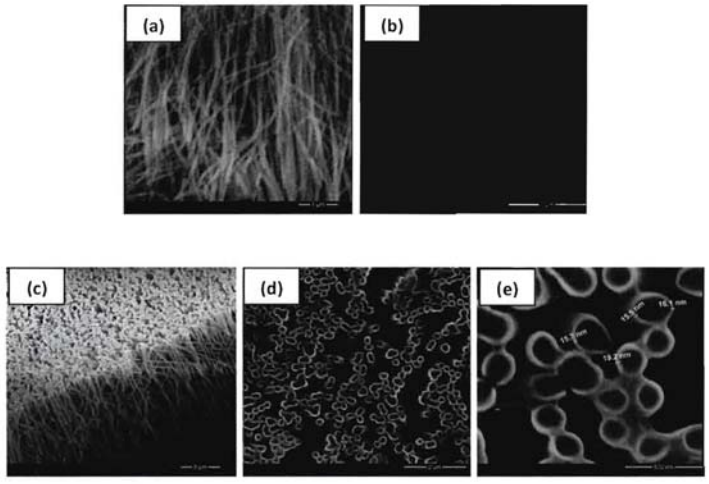


Fig. 1

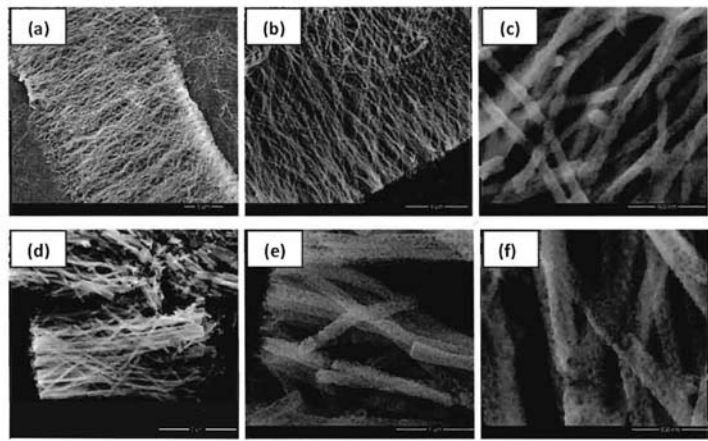


Fig. 2



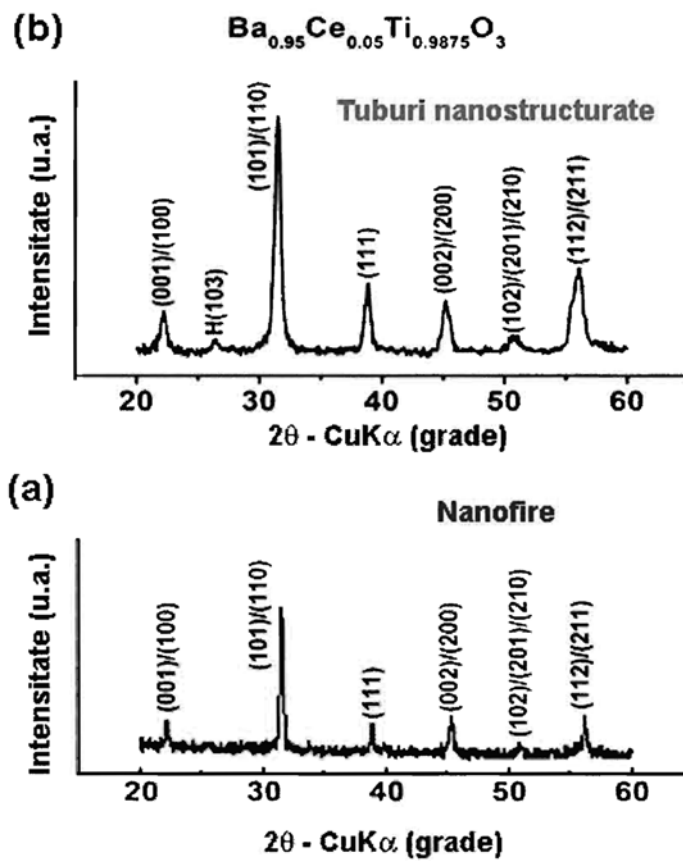
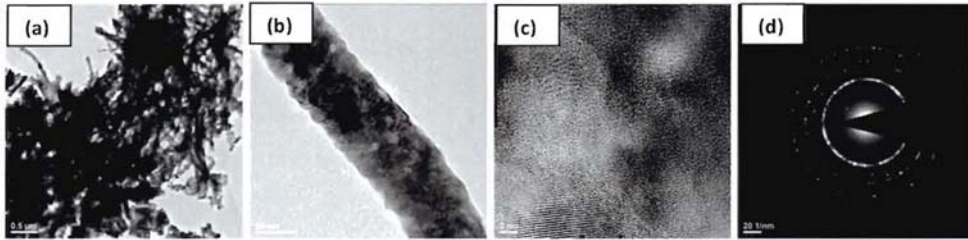
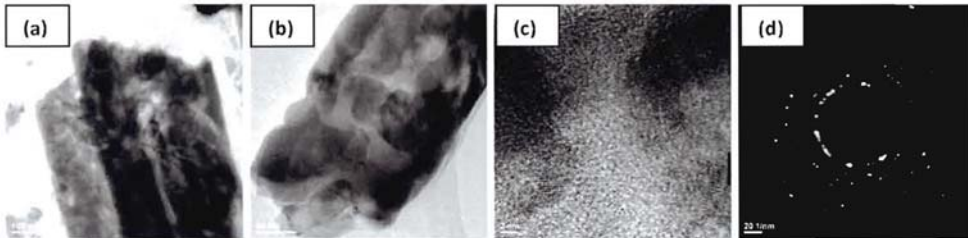


Fig. 3



**Fig. 4**



**Fig. 5**

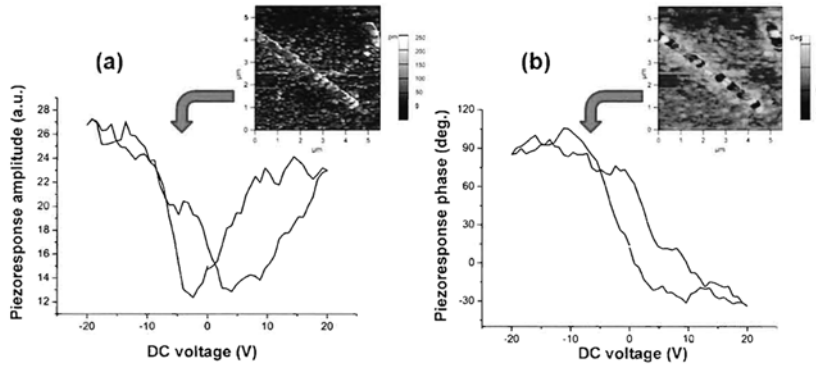


Fig. 6

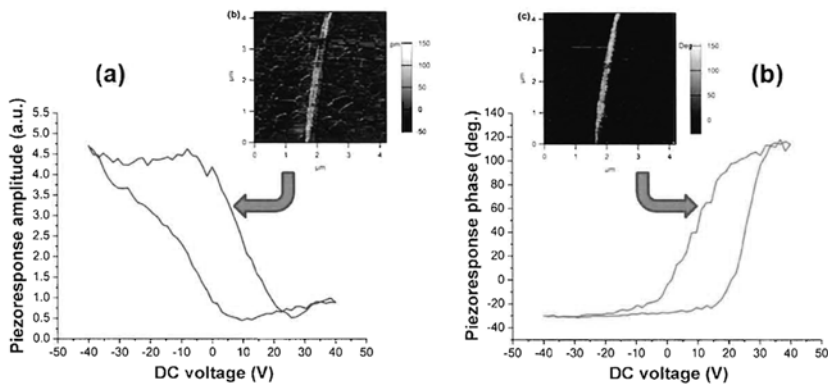


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 411/2021