

RAPORTARE STIINTIFICA

Titlul proiectului: Noi directii de dezvoltare tehnologica si de utilizare a materialelor nanocompozite avansate (AdvanceNano), cod PN-III-P1.2-PCCDI-2017-0871, 47PCCDI

Rezumatul etapei IV

Pe baza rezultatelor acumulate si raportate in etapele precedente, au fost efectuate noi testari pe sisteme nanocompozite optimizate. Rezultatele obtinute pe parcursul intregului proiect, implicand si testarile finale realizate in aceasta etapa au fost prezentate in cadrul unui workshop final al proiectului (site workshop PCCDI47: <https://infim.ro/workshop-pccdi47/>), cu peste 80 de participanti, desfasurat pe data de 14 aprilie, in care au fost efectuate 12 prezentari (cate 3 pentru fiecare din cele 4 proiecte componente) sustinute de catre echipele implicate in realizarea proiectului complex. Detaliile asupra acestei actiuni (programul, rezumatele prezentarilor si lista de participanti) vor fi prezentate ca anexa la raportul tehnico-stiintific.

Proiect1: Fabricare, caracterizare si testare de nanocompozite polimerice functionalizate pentru aplicatii inovative. Nanocompozitele polimerice ranforsate cu NTC obtinute in etapele precedente au fost pulverizate pe materiale suport. Pachetele balistice astfel preparate au fost testate in raport cu efectele traumatice la glont si schije. Au fost realizate **2 fise de produs** si anume un produs tip vesta antiglont si placa din polistiren extrudat si respectiv un pachet balistic rezistent la explozii.

A fost realizat si supus unor testari finale **1 dispozitiv** tip generator de electricitate integrat in obiecte de uz cotidian si s-a studiat functionalitatea lui in raport cu frecventa si amplitudinea miscarii.

Au fost realizate si supuse unor testari finale **2 produse** pe bază de elastomer magnetoreologic (magnetorezistor și condensator), care conțin cauciuc siliconic lichid și microparticule de fier de concentrații diferite. S-a demonstrat ca aceste 2 noi produse nanocompozite sunt de interes în realizarea de elemente pasive de circuit electric sau proiectarea și fabricarea senzorilor de câmp magnetic. Au fost supuse unor testari finale **alte 2 produse** pe bază de elastomeri magnetoreologici hibridi care conțin cauciuc siliconic, suspensii magnetoreologice și nanoparticule de grafen. Rezultatele acestui proiect au constituit subiectul a 3 prezentari la workshopul final al proiectului.

Proiect2: Fabricare, caracterizare si testare de nanocompozite oxidice functionalizate pentru aplicatii inovative.

Au fost optimizate si testate suplimentar **3 sticlele alumino-fosfo-teluritice (1 fisa de produs)**. Sticlele fosfoteluritice care contin ZnO , Nb_2O_5 si, respectiv, ZrO_2 , (T-16,19 si 20) au fost caracterizate prin: dilatometrie termica, stabilitate chimica, spectroscopie FTIR si magnetizare in dependenta de campul magnetic aplicat. Coeficientul de dilatare termica in cazul sticlelor cu continut de Nb_2O_5 , respectiv, ZrO_2 , este mai ridicat fata de cel al sticlei cu continut de ZnO_2 , explicabil prin prezenta in proportie ridicata a Li_2O ca modificador de retea vitroasa, ceea ce determina o structura mai putin rigida si legaturi chimice cu energie mai redusa. Temperaturile caracteristice sunt apropiate ca valoare in cazul sticlelor cu continut de ZnO , respectiv, Nb_2O_5 dar mai ridicate fata de cele ale sticlei cu continut de ZrO_2 , ceea ce indica o retea vitroasa mai rigida si compacta in cazul primelor doua tipuri de sticla fosfoteluritica. Spectroscopia de absorbtie FTIR prezinta moduri de vibratie specifice rețelei fosfoteluritice cu caracteristici specifice dependente de compozitia oxidica a fiecărei sticle. Comportarea magnetica a sticlei Te-16 la temperatura de 10 K arata o componenta feromagnetica (evidentiata la un camp magnetic de pana in 2000 Oe), una paramagnetica (evidentiata la un camp magnetic de pana 40000 Oe) si una diamagnetica (evidentiata la un camp magnetic mai mare decat 40000 Oe). Comportarea magnetica a sticlei Te-16 la temperatura de 300 K arata o componenta feromagnetica (evidentiata la un camp magnetic de pana in 2000 Oe) si una diamagnetica (evidentiata la un camp magnetic aplicat mai mare decat 2000 Oe). Comportarea magnetica a sticlelor Te-19 si Te-20 este similara, adica la 10 K cat si la 300 K se observa un comportament feromagnetic, pana la un camp magnetic de 2000 Oe si un comportament diamagnetic la un camp magnetic mai mare decat 2000 Oe. Comportarea magnetica specifica a sticlei Te-16, comparativ cu cea a sticleor Te-19 si Te-20 se poate explica prin compozitia oxidica diferita,

respectiv, un continut ridicat de ZnO. Susceptibilitatea magnetica a sticlei Te-16 este mai redusa in comparatie cu susceptibilitatea magnetica a sticlelor Te-19 si Te-20, ceea ce implica o capacitate de magnetizare mai redusa, determinata de compozitia oxidica diferita a sticlei Te-16 fata de cea a sticlelor Te-19 si Te-20.

S-a continuat cu caracterizarea matricilor de fotodetectori pe baza de filme cu NC GeSi imersate in matrice de HfO₂, folosind electrozii interdigitati selectati in Etapa 3. Au fost caracterizate matrici de fotodetectori folosind structuri **HfO₂ cap / NC GeSi - HfO₂ strat activ / HfO₂ buffer / p-Si** depuse prin pulverizare cu magnetron intr-o singura etapa de depunere si nanostructurate prin tratament termic rapid (RTA), analog cu procedeul utilizat in Etapa 3. Au fost masurate **caracteristici curent – tensiune (I – V)** la **intuneric** si **sub iluminare** cu lumina monocromatica avand diferite lungimi de unda si **distributii spectrale in** domeniul **SWIR**.

Rezultatele au fost publicate in **1 articol ISI si 1 articol in curs de publicare, 1 articol in Proceedings si 2 capitole de carte. Au fost 2 participari la conferinte** internationale si s-a depus **1 cerere de brevet pe sisteme tip matrici de fotodetectori**. Rezultatele acestui proiect au constituit subiectul a 3 prezentari la workshopul final al proiectului.

Proiect 3: Fabricare, caracterizare si testare a nanocompozitelor pentru magneti permanenti cu continut redus sau fara pamanturi rare. Activitatile s-au focalizat pe optimizarea si testarea finala a benzilor de tip Co-Zr-X (X=Cr, W, Mo, Fe, B, C) precum si ale compozitelor NdFeB/MnBi obtinute prin solidificare ultrarapida. Benzile solidificate ultrarapid pe tambur rotitor cu compozitiile Zr₁₈Co₇₇Cr₃B₂, Zr₁₈Co₇₇Cr₃C₂, Zr₁₈Co₇₇Cr₃Fe₂, Zr₁₈Co₇₇Cr₃Mo₂ au fost tratate in vid inaintat de 7·10⁻⁸ mbar la temperaturile de 360 °C si 400 °C timp de 2 ore dupa o degazare prealabila la 180 °C timp de 1 ora in vid rezultand **8 sisteme**. S-au prezentat **2 fise de produs** vizand obtinere si caracterizare magnetica pentru aliaje metalice Zr₁₈Co₇₇Cr₃Fe₂ si respectiv Zr₁₈Co₇₇Cr₃Mo₂ sub forma de benzi solidificate ultrarapid si tratate termic cu comportare de faza magnetica tare. S-a efectuat măcinarea în atmosferă controlată a benzilor de NdFeB și MnBi si amestecarea micropulberilor pentru stabilirea raportului optim al componentelor (**5 sisteme**) in vederea obtinerii unor proprietati magnetice optime. Prin presarea benzilor mojarate de NdFeB și MnBi s-au obtinut magneti hibridi cu masa de 2g și compozițiile: 95% NdFeB–5% MnBi, 90% NdFeB–10% MnBi și 85% NdFeB–15% MnBi. Procedeul de presare la rece nu denaturează valorile parametrilor magnetici, contrar cu experimentele anterioare realizate pe magneti hibridi de NdFeB–MnBi compactati prin metoda SPS. Magnetizația de saturatie a magnetilor hibridi presati la rece scade liniar cu continutul masic de faza NdFeB în intervalul studiat (100% - 85%). Au fost trimise spre publicare **2 articole ISI**. Rezultatele acestui proiect au constituit subiectul a 3 prezentari la workshopul final al proiectului.

Proiect 4: Fabricare, caracterizare si testare de nanoparticule magnetice dispersate pentru actuatori si senzori magnetici: nanoparticule magnetice bimetalice, aliaje nanogranulare, nanoparticule magnetice pe nanotuburi de carbon si nanofluide cu magnetizare ridicata.

Au fost preparate prin metoda mecano-chimica **2 nanocompozite** in care concentratia nanoparticulelor de Fe₂O₃ si cea a SWNTs a fost : i) 20% Fe₂O₃ si 80% SWNTs; si ii) 10% Fe₂O₃ si 90% SWNTs. Acestea au fost caracterizate prin XRD si spectroscopie in IR. Sistemele Fe₂O₃/SWNT de mai sus, obtinute la INCDFM au fost intr-un ferrofluid pe baza de ulei de transformator FF/UTR cu magnetizarea de saturatie de 505 G, preparat la ARFT, rezultand in final **2 sisteme magnetoreologice**: probele MRFF1 (pentru raportul mai mare Fe₂O₃/SWNT) si MRFF2 (pentru raportul mai mic Fe₂O₃/SWNT). Acestea au fost caracterizate in raport cu efectul magneto-vascos. Au fost preparate prin rf sputtering **4 noi sisteme** tip film subtiri intermetalic de Fe-Au pe substrat de Si(001), de aceeasi concentratie (30% at Au) dar de grosimi diferite, intre 5 nm si 90 nm. Acestea au fost optimizate din punct de vedere al caracteristicilor magnetice care sa-i ofere efecte de magnetorezistenta (GMR/AMR) corespunzatoare. S-au pregatit pentru publicare **2 articole ISI**. Rezultatele acestui proiect au constituit subiectul a 3 prezentari la workshopul final al proiectului.

Descrierea științifică și tehnică

Proiectul finalizat pe parcursul acestei etape a avut ca obiectiv principal dezvoltarea unor noi materiale nanocompozite pe baza unor tehnologii inovative de procesare care să permită o structurare dirijată în scopul oferirii de proprietăți noi sau îmbunătățite în raport cu anumite aplicații. Acest obiectiv a fost atins prin intermediul a patru proiecte componente: **Proiect 1: Nanocompozite polimerice funcționalizate pentru aplicații inovative;** **Proiect 2: Nanocompozite oxidice funcționalizate pentru aplicații de senzori**, având ca parteneri INCDFM, INFLPR, IMT și UNITBV, **Proiect 3: Intermetalici nanocompuziti pentru magneti permanenți**, având ca parteneri INCDFM, INCDFM, UBB și UDJG și **Proiect 4: Nanocompozite pe baza de nanoparticule magnetice dispersate pentru actuatori și senzori magnetici**, având ca parteneri INCDFM și ARFT). Scopul acestei ultime etape a constat în optimizarea și testarea finală a sistemelor menționate mai sus și raportarea rezultatelor cu un schimb largit de informație în cadrul unui workshop final.

În cadrul proiectului 1, implicând partenerii INCDFM, CCSACBRNE și UVT, cea de a patra etapă s-a focalizat pe testarea finală de noi nanocompozite polimerice funcționalizate pentru aplicații inovative. Prima activitate, (A4.1) implicând colaborarea activă dintre partenerii INCDFM și CCSACBRNE a vizat testarea suplimentară a nanocompozitelor pe baza de nanotuburi de carbon.



Fig. 1.1. Amplasare pachet balistic

Nanocompozitele polimerice funcționalizate cu nanotuburi de carbon (NCP) obținute în etapele anterioare au fost pulverizate pe șase tipuri de material suport, după cum urmează: kevlar, burete poliuretanic (densitate 30 kg/m³), polistiren extrudat (densitate 40 kg/m³), polistiren extrudat (densitate 50 kg/m³), plută (densitate 217 kg/m³) și țesătură din bumbac. Ele au fost supuse diverselor socuri, cele mai bune rezultate fiind obținute cu sistemele depuse pe polistiren extrudat. În acest sens a fost realizat un pachet balistic (vestă antiglonț și panou de protecție cu NCP) și ulterior s-a procedat la determinarea amprentei traumatiche la glonț în

spatele pachetului balistic.

Determinarea amprentei traumatiche la glonț în spatele pachetului balistic (vestă antiglonț și panou de protecție cu NCP) s-a realizat în conformitate cu procedura specifică a CCSACBRNE - *Ps 02512C-14.00.17 Determinarea rezistenței la impactul proiectilelor*. Pachetele balistice au fost plasate deasupra unei lăzi ce conține plastilină balistică tip Roma, condiționată, iar măsurarea amprentei traumatiche după executarea loviturilor s-a efectuat cu un șubler de precizie. Determinările au fost realizate în conformitate cu standardul NIJ 0101.04/2000. Tragerile s-au efectuat în următoarele condiții: (i) Muniție: cartuș cal. 9x19 mm, FMJ, cu viteza 390-400 m/s; (ii) Armament: țeavă balistică cal. 9 mm; (iii) Distanța de tragere: 5 m; (iv) Unghi de tragere 0°; (v) Temperatură: 20 °C.

S-au executat trei trageri pentru stabilirea valorilor de referință pentru amprenta traumatică, respectiv pentru situația în care pachetul balistic conține doar vestă antiglonț. Valorile de referință obținute sunt următoarele: (i) Referința 1: 19 mm; Referința 2: 21 mm; Referința 3: 18 mm. S-au executat apoi câte trei trageri pentru fiecare pachet balistic, format din vestă antiglonț și plăcile de protecție suplimentare. Cele mai bune rezultate sunt prezentate în continuare: **Proba 45:** Vestă antiglonț și placă din polistiren extrudat (densitate 50 kg/m³) cu grosimea 3 mm, cu material compozit polimeric depus în strat de 1mm pe ambele fețe. S-au obținut următoarele amprente traumatiche: AT_{45.1} = 8 mm; AT_{45.2} = 7 mm; AT_{45.3} = 9 mm. **Proba 47:** Vestă antiglonț și placă din plută (densitate 217 kg/m³) cu grosimea de 4 mm, cu material compozit polimeric depus în strat de 1mm pe ambele fețe. S-au obținut următoarele amprente traumatiche: Rezultate obținute la măsurarea amprentei traumatiche pentru Proba 47: AT_{47.1} = 6 mm; AT_{47.2} = 6 mm; AT_{47.3} = 7 mm. Se observă reducerea amprentei traumatiche la mai puțin de jumătate, de la 18 mm la 8 mm în cazul probei 45, ceea ce reprezintă optimul din punct de vedere al dimensiunilor de gabarit și de masă suplimentare față de referință (protecția asigurată doar cu vestă antiglonț). Determinarea rezistenței la schije s-a realizat în conformitate cu procedura specifică a CCSACBRNE - *Ps 02512C - 14.00.19 Determinarea rezistenței la efectele exploziilor (suprapresiunea undei de șoc, schije /fragmente)*. Generarea schijelor s-a realizat cu ajutorul a 100 g exploziv plastic și 30 bucăți piulițe hexagonale M8 din oțel. Caracteristicile celor două pachete balistice ce au fost testate sunt următoarele: (i) Pachet balistic realizat din foi de kevlar lipite (pre-preg 3,3 mm grosime, cu dimensiuni de 50 x 50 cm) cu material compozit polimeric depus în strat de 2mm pe ambele părți; (2) Pachet balistic realizat din foi de kevlar lipite (pre-preg 3,3 mm grosime, cu dimensiuni de 50 x 50 cm) cu material compozit polimeric depus în strat de 2mm pe o singură parte. Ambele pachete balistice au rezistat la testare.

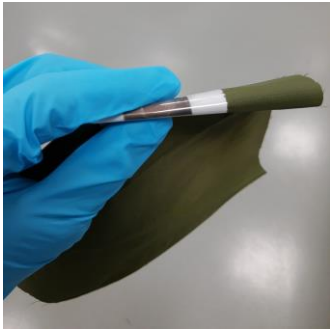


Fig.1.2. Dispozitiv triboelectric încapsulat în PET și atașat de o bucată de material textil.

Urmatoarea activitate a implicat colaborarea cercetatorilor din INCDFM. Astfel, **A.4.2.** a urmarit realizarea de teste suplimentare anduranta/rezistenta a unui generator de electricitate pe baza de nanocompozite. Integrarea dispozitivului triboelectric bazat pe fibre electrofilate în obiectele de uz cotidian s-a realizat prin încapsularea acestuia într-un înveliș protector, întregul ansamblu incluzând și încapsularea atingand o grosime de sub 1 mm. Tensiunile generate de acest dispozitiv multistrat fibrilar au fost mai mici decât cele generate în alte geometrii incercate in etapa anterioara,

ceea ce limitează potențialul aplicativ la domeniul senzorilor. Acest dezavantaj este inasa compensat de câștigul uriaș în flexibilitate și durabilitate. Pentru a îmbunătăți totusi si tensiunea generata, materialul unuia dintre straturile generatoare, poli(metacrilatul de metil) (PMMA), a fost înlocuit cu polistiren (PST), care este situat mai favorabil pe scala triboelectrică față de celălalt material generator – Nylon. Fibrele de PST au fost obținute prin acelasi process de electrofilare raportat anterior. Ca urmare, in teste pe dispozitive de dimesniuni similare (cu strat generator de PMMA si respective de PST) si anume suprafață generatoare 2.5 x 2.5 cm presata repetat la o frecvență de aproximativ 5 Hz, valoarea medie a tensiunii generate a crescut de la 0.36V la 0.63V, iar maximul de la 0.65V la 1.65V. Pentru a testa rezistența la uzură a dispozitivului, acesta a fost supus unui test de anduranță care a constat în îndoirea repetată la unghi mic timp de 20 minute, sub acțiunea unui stimol mecanic rrepetitiv (Fig.1.3). S-a aratat astfel ca in timpul desfasurarii testelor de anduranta tensiunea înregistrată isi pastreaza cu buna aproximatie valorile initiale si ca urmare, demonstratorul isi pastreaza caracteristicile de functionare. Prin teste specific suplimentare de scufundare in medii lichide s-a aratat de asemenea ca dispozitivul isi revine la caracteristicile initiale de functionare dupa o uscare adecvata (in urma umezirii contactului electric dintre dispozitiv și circuitul de conversie are loc o deteriorare considerabilă a tensiunii generate). Aceste rezultate au confirmat suplimentar potențialul utilizării unei astfel de tehnologii în aplicații portabile, integrată în obiecte de uz cotidian care pot fi expuse condițiilor de mediu, sau sunt spălate periodic, precum hainele.

Urmatoara activitate, **A.4.3.**, a constat in testarea finala a dispozitivelor pe baza de elastomeri magneto-reologici hibridi si a membranelor polimerice magnetic active de catre colectivul de cercetare de la Universitatea de Vest din Timișoara. Astfel au fost efectuate testarile finale pe cele 2 produse noi pe pe bază de elastomer magnetoreologic (notate cu DE_1 și respectiv DE_2), realizate in etapa anterioara, precum si pe alte 2 produse pe baza de elastomer magnetoreologic hibrid (notate cu DE_3 și respectiv DE_4). Produsul DE_1 a reprezentat in estenta un magnetorezistor in timp ce produsul DE_2 a reprezentat un magnetocapacitor (magnetocondensator). Atât magnetorezistorul cât și magnetocondensatorul electric pot fi echivalate cu un circuit electric format dintr-o rezistență R_p în paralel cu o capacitate C_p , dependente atât de frecvența f a câmpului electric variabil cât și de valorile B ale densității de flux magnetic (Fig.1.4).

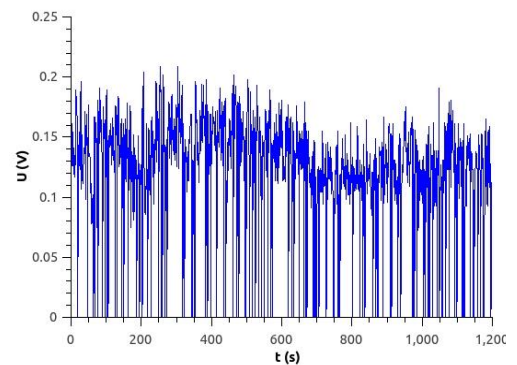


Fig.1.3. Pulsuri de tensiune înregistrate în timpul testului de anduranță în care dispozitivul a fost îndoit repetat folosind un stimol mecanic repetitiv.

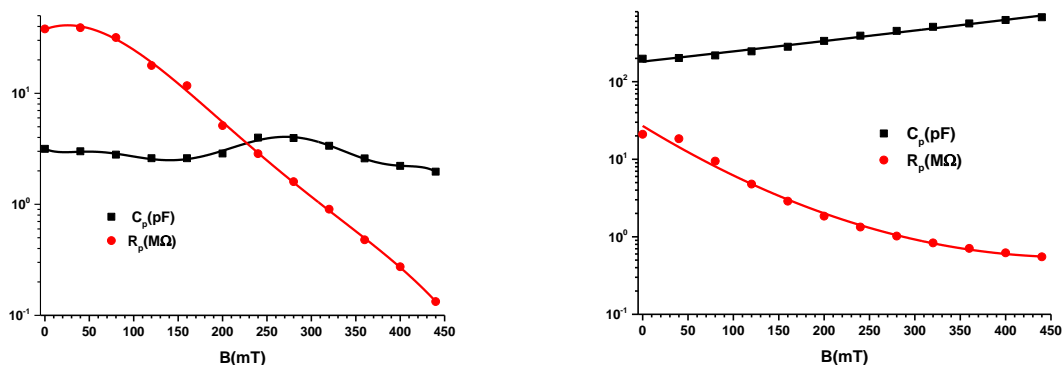


Fig. 1.8. Dependența capacității C_p și rezistenței R_p a dispozitivului DE_1 (stanga) și DE_2 (dreapta) de inducția câmpului magnetic

Pe de altă parte a fost testată și modalitatea de răspuns a rezistenței electrice echivalente la excitații magnetice rapide, fiind confirmate răspunsuri acceptabile la variații de câmp cu frecvențe de sun 1 Hz. Răspunsul electric la excitațiile pulsatorii de câmp a fost explicat pe baza modificării formei lanțurilor de particule electroconductive din dispozitiv la aplicarea câmpului magnetic, modificările fiind datorate unor deplasări locale ale nanoparticulelor în lanțurile prinse în elastomeri.

Celelalte două dispozitive electrice testate suplimentar, DE_3 și respectiv DE_4 reprezintă de fapt un magnetorezistor și respectiv un magnetocondensator electric, realizate de această dată pe bază de elastomer magnetoreologic hibrid din cauciuc siliconic, suspensie magnetoreologică și nanoparticule de grafen și descrise în 4 lucrări ISI publicate în 2020. Prin testele suplimentare efectuate a fost detaliat modul în care capacitatea C_p cât și rezistența R_p pot fi modificate în câmp magnetic static și în câmp magnetic pulsatoriu.

Toate instituțiile implicate în realizarea acestui proiect au contribuit la diseminarea rezultatelor (A4.4), atât prin trimiterea spre publicare a **1 articol ISI** cât și prin prezentări în cadrul workshopului final din data de 14 Aprilie 2014. Titlurile prezentărilor asociate activităților din proiectul 1 au fost (<https://infim.ro/workshop-pccdi47/program/>): (i) Nanocompozite polimerice pentru protecție balsitică, (ii) Dispozitive/tehnologii triboelectrice bazate pe material fibrilare electrofilate și (iii) Magnetorezistori bazati pe suspensii hibride magnetoreologice.

Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 1 a furnizat următoarele rezultate: 3 rapoarte științifice** (nanocompozite polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon depuse pe materiale textile, nanocompozite polimorfice pentru generare de sarcini prin efect triboelectric, magneto-rezistori și condensatori electrice pe baza de elastomeri magnetoreologici hibridi și optimizarea dispozitivelor electronice asociate), **2 fișe de produs** privind un pachet balistic rezistent la explozii și vestă antiglont și placă din polistiren extrudat ramforsate cu CNT, au fost testate suplimentar **4 produse noi pe bază de elastomer magnetoreologic simplu și hibrid, a fost trimis spre publicare 1 articol** și au fost efectuate **3 prezentări la workshopul final**.

În cadrul proiectului 2, implicând partenerii INCDFM, INOE2000, INFLPR, IMT și UNITBV, activitățile corespunzătoare acestei etape s-au focalizat pe optimizarea și testarea suplimentară de nanocompozite oxidice funcționalizate pentru aplicații speciale. În cadrul activității **A.4.5** (INCDFM, INOE2000 și INFLPR) s-au efectuat testări finale pe materiale nanocompozite vitroceramice fosfofotelurice optimizate. În acest sens au fost preparate și testate suplimentar următoarele 3 sisteme (codurile respectând denumirile din fazele anterioare) : $35\text{ZnO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5-15\text{TeO}_2$ (cod Te-16), $35\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Nb}_2\text{O}_5-45\text{P}_2\text{O}_5-5\text{TeO}_2$ (cod Te-19), $39\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{ZrO}_2-45\text{P}_2\text{O}_5-5\text{TeO}_2$ (cod Te-20).

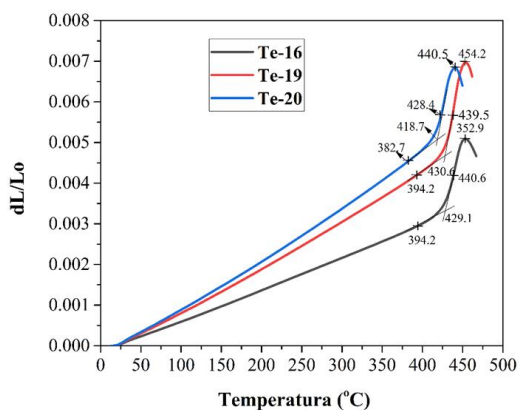


Fig.2.1. Graficele de dilatare termica ale sticlelor Te-16, Te-19 si, respectiv, Te-20.

Investigarea materialelor vitroase fosfoteluritice Te-16, Te-19 si Te-20, prin metoda dilatometrica a permis calcularea coeficientului de dilatare termica ca raport $\Delta L/L_0$, in care ΔL reprezinta alungirea probei de sticla in intervalul de temperatura 20-300°C iar L_0 reprezinta lungimea initiala a probei de sticla. In Fig.2.1 se prezinta graficele de dilatare termica ale sticlelor fosfoteluritice Te-16, Te-19 si, respectiv, Te-20, in domeniul 20-470 °C. Graficele de dilatare termica au permis stabilirea temperaturilor caracteristice ale acestor materiale vitroase: temperatura inferioara de recoacere, T_{IR} , temperatura de tranzitie vitroasa (temperatura transformarilor structurale), T_g , temperatura superioara de recoacere, T_{SR} si temperatura de inmuire dilatometrica, T_D , aceste valori fiind prezentate in tabelul 2.1.

Tabelul 2.1 Coeficient de dilatare termica si temperaturi caracteristice sticlelor fosfoteluritice Te-16, Te-19 si Te-20.

Sticla/Proprietate	Te-16	Te-19	Te-20
Coeficient de dilatare termica ($\times 10^{-6}$)	7,68	10,82	11,98
Temperatura inferioara de recoacere, T_{IR}	394,2	394,2	382,7
Temperatura de tranzitie vitroasa, T_g	429,1	430,6	418,7
Temperatura superioara de recoacere, T_{SR}	440,6	439,5	428,4
Temperatura de inmuire dilatometrica, T_D	452,9	454,2	440,5

Se poate observa ca valorile temperaturilor caracteristice in cazul sticlei aluminofosfoteluritice cu ZnO si 15 % mol. TeO_2 (Te-16) sunt foarte apropiate de cele ale sticlei aluminofosfoteluritice cu Li_2O , Nb_2O_5 si continut de 5 % mol. TeO_2 (Te-19). Coeficientul de dilatare termica in cazul sticlei fosfoteluritice Te-19 prezinta o valoare mai mare fata de cel al sticlei fosfoteluritice Te-16, indicand o structura mai putin rigida, cu energii de legatura mai reduse intre atomii componentii. Aceasta se explica prin prezenta Li_2O , in proportie marita, acesta avand rol de modificador de retea vitroasa prin fragmentarea lanturilor metafosfatice P-O-P si lanturilor mixte P-O-Te, formand legaturi cu atomii de oxigen nepuntati, O^- , a caror energie de legatura este mai redusa comparativ cu energia de legatura intre atomii din lanturile metafosfatice. In cazul sticlei Te-20 se observa valori mai mari ale coeficientului de dilatare termica si valori mai reduse ale temperaturilor caracteristice in comparatie cu cele ale sticlelor fosfoteluritice Te-16 si Te-19. Aceasta se poate explica, deasemenea, prin prezenta Li_2O ca modificador de retea vitroasa, ZrO_2 fiind in proportie redusa, ne influentand esential structura sticlei fosfoteluritice.

In Fig.2.2 se prezinta spectrele de absorbtie in domeniul infrarosu ale materialelor vitroase fosfoteluritice Te-16, Te-19 si Te-20. In cazul sticlei Te-16, modurile de vibratie de incovoiere specifice retelei fosfatice si teluritice, la numere de unda mici ($550-600\text{ cm}^{-1}$) sunt mai putin intense decat in cazul sticlelor Te-19 si Te-20. Acelasi comportament se observa si in cazul modurilor de vibratie de intindere specifice atomilor de oxigen nepuntati, la numere de unda mari ($1100-1250\text{ cm}^{-1}$). Banda de absorbtie FTIR specifica modului de vibratie a puntilor P-O-P este intensa, ceea ce sugereaza ca ionii Zn^{2+} intra in alcatuirea retelei fosfatice formand puncti de tip Zn-O-P pe seama reducerii tendintei de formare a legaturilor cu atomii de oxigen nepuntati si a vibratiilor de incovoiere ale retelei fosfoteluritice. Spectrele FTIR ale sticlelor Te-19 si Te-20 prezinta benzi de absorbtie cu intensitati asemanatoare, intensitatea benzii specifice vibratiilor atomilor de oxigen nepuntati, P-O-P fiind mai redusa in cazul sticlei Te-19 fata de sticla Te-20. Ionii Nb^{5+} au rol de modificali de retea, reducand numarul de puncti si ceea ce se observa prin scaderea intensitatii maximelor de absorbtie de la numere de unda mari dar pot intra in retea fosfatice ca formatori de retea vitroasa, formand puncti de tip Nb-O-P. In cazul sticlei Te-20, se observa ca intensitatea benzii de absorbtie specifice puntilor P-O-P este intensa si totodata intensitatea benzii de absorbtie specifice vibratiei atomilor de oxigen nepuntati, la numere de unda mari, este ridicata, ionii de Zr^{4+} neinfluentand esential structura retelei fosfoteluritice, avand in vedere concentratia lor redusa.

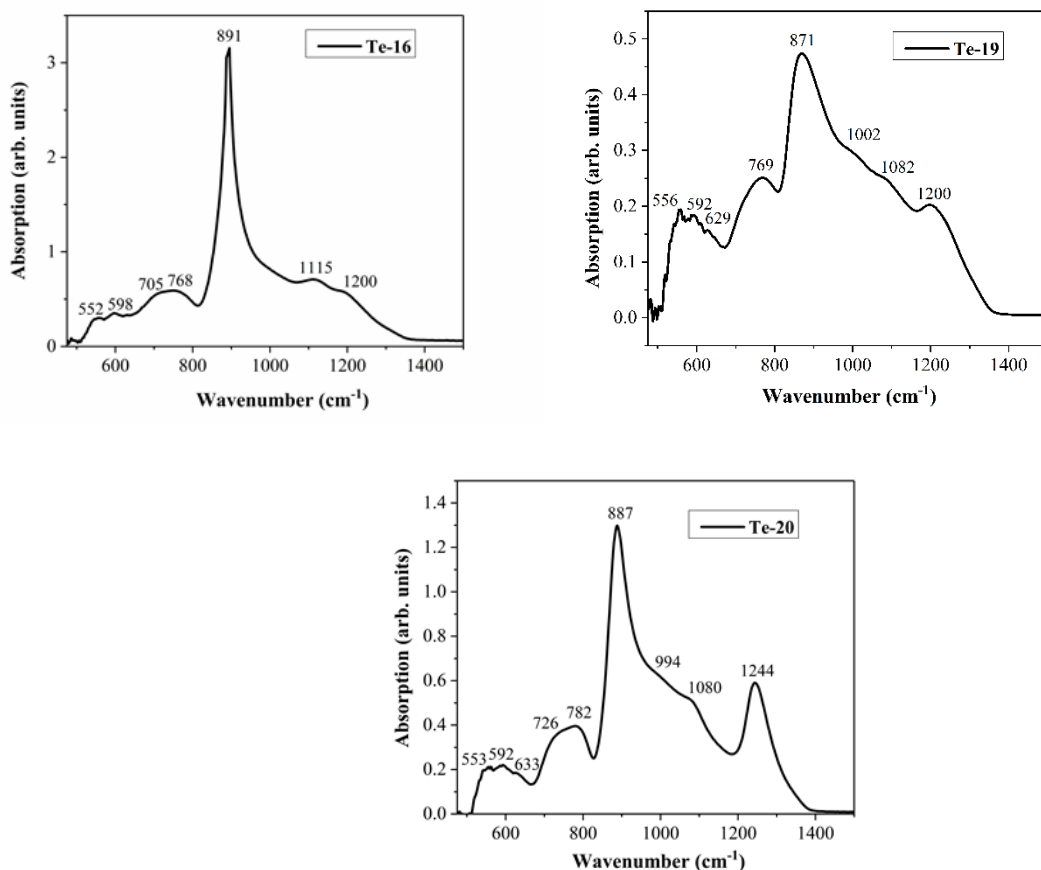


Fig.2.2 Spectrele FTIR ale sticlelor fosfoteluritice Te-16, Te-19 si Te-20

Se poate observa ca in cazul sticlei Te-16, modurile de vibratie de incovoiere specifice retelei fosfatice si teluritice, la numere de unda mici ($550-600\text{ cm}^{-1}$) sunt mai putin intense decat in cazul sticlelor Te-19 si Te-20. Acelasi comportament se observa si in cazul modurilor de vibratie de intindere specifice atomilor de oxigen nepuntati, la numere de unda mari ($1100-1250\text{ cm}^{-1}$). Banda de absorbtie FTIR specifica modului de vibratie a puntilor P-O-P este intensa, ceea ce sugereaza ca ionii Zn^{2+} intra in alcatuirea retelei fosfatice formand puncti de tip Zn-O-P pe seama reducerii tendintei de formare a legaturilor cu atomi de oxigen nepuntati si a vibratiilor de incovoiere ale retelei fosfoteluritice. Spectrele FTIR ale sticlelor Te-19 si Te-20 prezinta benzi de absorbtie cu intensitati asemanatoare, intensitatea benzii specifice vibratiilor atomilor de oxigen puntati, P-O-P fiind mai redusa in cazul sticlei Te-19 fata de sticla Te-20. Ionii Nb^{5+} au rol de modifcatori de retea, reducand numarul de puncti si ceea ce se observa prin scaderea intensitatii maximelor de absorbtie de la numere de unda mari dar pot intra in retea fosfatica ca formatori de retea vitroasa, formand puncti de tip Nb-O-P. In cazul sticlei Te-20, se observa ca intensitatea benzii de absorbtie specifice puntilor P-O-P este intensa si totodata intensitatea benzii de absorbtie specifice vibratiei atomilor de oxigen nepuntati, la numere de unda mari, este ridicata, ionii de Zr^{4+} ne influentand esential structura retelei fosfoteluritice, avand in vedere concentratia redusa.

In Fig.2.3. se prezinta dependenta magnetizarii de campul magnetic aplicat, la temperatura de 10 K si, respectiv, 300 K, in cazul sticlelor Te-16, T-19 si T-20. In cazul T-16 se observa ca la temperatura de 10 K, in cazul unui camp magnetic aplicat de pana la 2000 Oe, magnetizarea creste cu panta abrupta, ceea ce denota o comportare feromagnetica specifica oxizilor magnetici diluati. Aceasta comportare este generata de defectele existente in

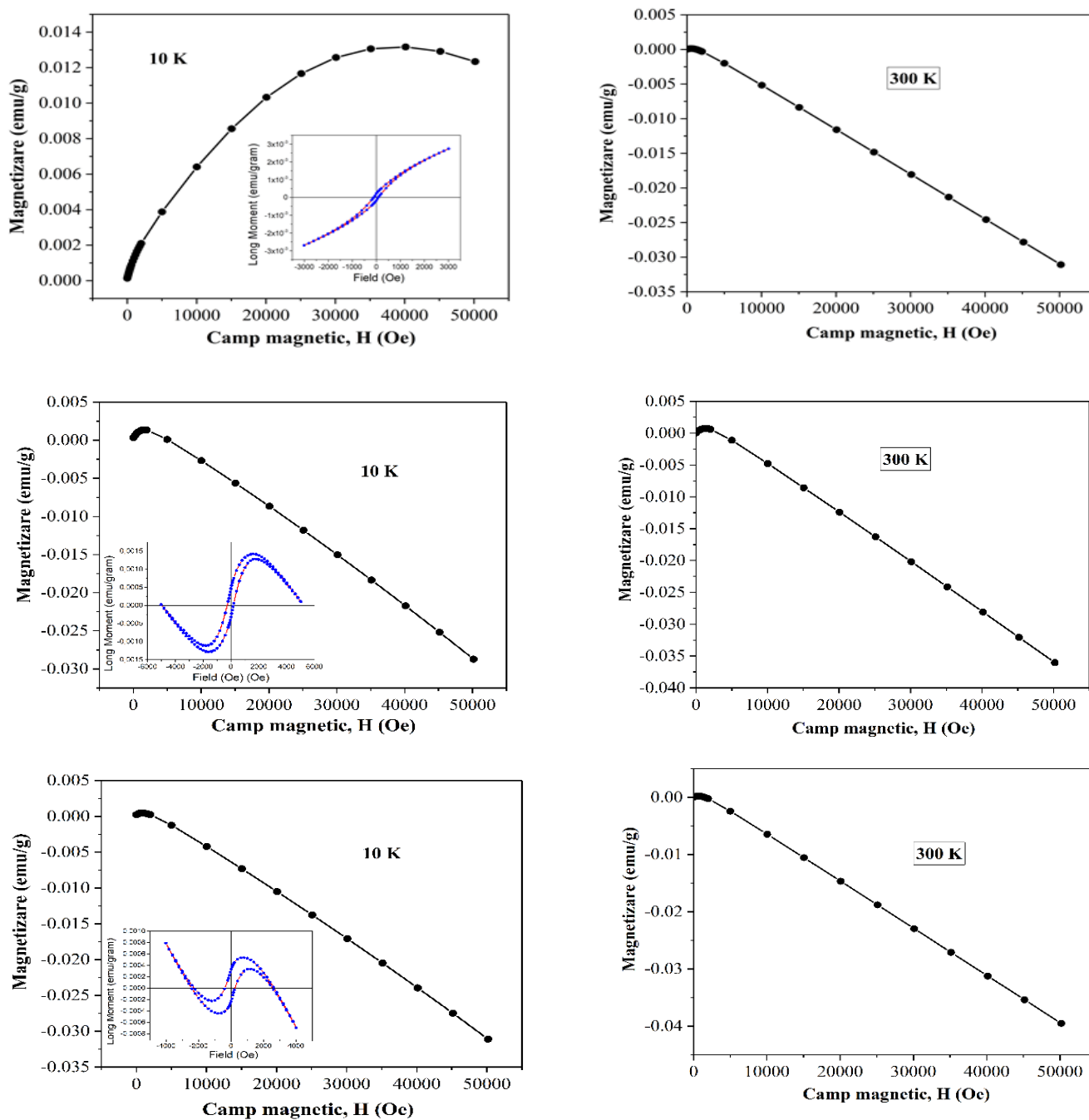


Fig.2.3. Magnetizarea in dependenta de campul magnetic aplicat la 2 temperaturi, in cazul sticlei Te-16 (sus), T19 (mijloc) si T20 (jos).

reteaua vitroasa (vacante de oxigen, etc). In cazul unui camp magnetic aplicat mai mare decat 2000 Oe, pana la aprox. 40000 Oe, se observa o crestere a magnetizarii cu panta pozitiva, mai redusa, caracterica pentru materialele paramagnetice. Aceasta comportare este datorata unor impuritati magnetice din reseaua vitroasa, provenite de la reactantii utilizati. In cazul unui camp magnetic aplicat, mai mare de 40000 Oe, se observa o scadere a magnetizarii, comportare specifica materialelor diamagnetice. Si la temperatura de 300 K se observa o crestere a magnetizarii, la un camp magnetic aplicat de pana la 2000 Oe, specifica comportarii feromagnetice (oxizi magnetici diluati), datorata defectelor din reseaua vitroasa in timp ce la un camp magnetic aplicat mai mare decat 2000 Oe se observa un comportament al magnetizarii specific materialelor diamagnetice. Susceptibilitatea diamagnetica la 300 K este de $-64(2) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. In cazul sticlei Te-19 comportarea magnetica la temperatura de 10 K este similara cu cea de

la 300 K. Se observa o comportare feromagnetica in cazul unui camp magnetic aplicat de pana la 2000 Oe, apoi un comportament diamagnetic la un camp magnetic aplicat mai mare decat 2000 Oe. Figura inserata prezinta magnetizarea in functie de campul magnetic aplicat, pana la 4000 Oe, incluzand bucla de histerezis. Se observa comportarea feromagnetica pana la un camp aplicat de pana la 2000 Oe, urmata de o comportare diamagnetica. Susceptibilitatea diamagnetica la 300 K este de $-80(2) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Comportarea magnetica a sticlei Te-20, la temperatura de 10 K este similara cu cea de la 300 K. Se observa o comportare feromagnetica in cazul unui camp magnetic aplicat de pana la 2000 Oe, apoi un comportament diamagnetic la un camp mai mare decat 2000 Oe. Figura inserata prezinta bucla de histerezis. Se observa comportarea feromagnetica pana la un camp de 2000 Oe, urmata de o comportare diamagnetica. Susceptibilitatea diamagnetica la 300 K este de $-74(2) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. Comportarea similara din punct de vedere al magnetizarii si valorile apropiate ale susceptibilitatii, in cazul sticlelor Te-19 si Te-20, ar putea fi explicata prin compozitia de baza similara, caracterizata prin aceeasi matrice oxidica, in care difera numai oxidul de ion de tranzitie (Nb_2O_5 , respectiv, ZrO_2) si concentratia acestuia. Se observa o valoare a susceptibilitatii mai scazuta, in cazul sticlei Te-16, comparativ cu valoarea susceptibilitatii in cazul sticlelor Te-19 si Te-20. Au fost publicate **2 articole ISI** si inca **1 articol** a fost trimis spre publicare

In cadrul **A4.6** la care au participat INCDFM, IMT, UNITBV s-au avut in vederetestarile finale pe matrici de fotodetectori pe baza de NC de Ge. Astfel, s-a continuat cu caracterizarea matricilor de fotodetectori pe baza de filme cu NC GeSi imersate in matrice de HfO_2 , folosind electrozii interdigitati selectati in Etapa 3. Au fost caracterizate matrici de fotodetectori folosind structuri $\text{HfO}_2 \text{ cap} / \text{NC GeSi} - \text{HfO}_2 \text{ strat activ} / \text{HfO}_2 \text{ buffer} / p\text{-Si}$ depuse prin pulverizare cu magnetron intr-o singura etapa de depunere si nanostructurate prin tratament termic rapid (RTA), analog cu procedeul utilizat in Etapa 3. Adaugarea de Si in stratul intermediar s-a dovedit a fi necesara, asa dupa cum a rezultat din studiul efectuat in Etapele anterioare. Stratul NC GeSi – HfO_2 este stratul activ cu proprietati fotoconductive in SWIR si este bordat de stratul de HfO_2 de la suprafata structurii ($\text{HfO}_2 \text{ cap}$) care impiedica difuzia Ge catre suprafata libera a structurii si de stratul buffer de HfO_2 de pe placheta de Si cu rol de strat izolator electric. Subliniem ca inlocuirea NC Ge cu NC GeSi cu continut mic de Si (Etapele 2, 3) este benefica deoarece impiedica difuzia rapida a Ge in filmul activ. Au fost masurate **caracteristici curent – tensiune (I – V) la intuneric** si **sub iluminare** cu lumina monocromatica avand diferite lungimi de unda si **distributii spectrale in domeniul SWIR**.

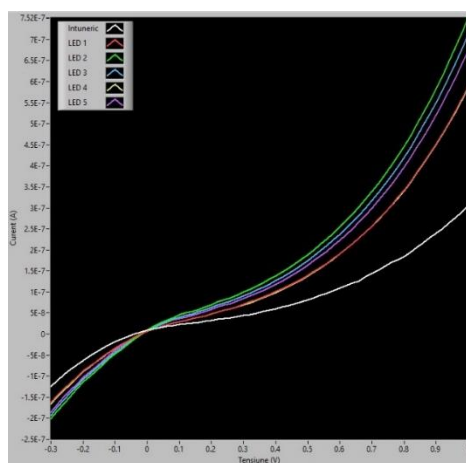


Fig. 2.4 stanga: Caracteristici $I - V$ la intuneric si sub iluminare cu lumina monocromatica, $\lambda = 500 \text{ nm}$, 655 nm , 760 nm , 870 nm , 940 nm ; dreapta: dispozitive LED pentru lumina monocromatica.

Caracteristicile $I - V$ sub iluminare (Fig. 2.4) au fost masurate folosind lumina monocromatica emisa de diodele luminescente, LED 1-5 avand lungimile de unda λ de 500nm, 655 nm, 760 nm, 870 nm si respectiv de 940 nm (Fig 1. b). Curba $I - V$ de interes, masurata sub lumina monocromatica cu $\lambda = 940 \text{ nm}$ arata ca raportul curent de intuneric / curent sub lumina (940 nm) = 10. Cresterea curentului sub lumina de $\lambda = 940 \text{ nm}$ cu 1 ordin de marime fata de curentul de intuneric caracterizeaza un fotodetector bun. Distributia spectrala masurata pe matricea de fotodetectori interdigitati (Fig.2,5), in intervalul de lungimi de unda 1200 – 1600 nm din SWIR, sustine si completeaza rezultatul anterior. Au fost publicate **2 capitole de carte** si s-a deus **1 cerere de brevet inventie**.

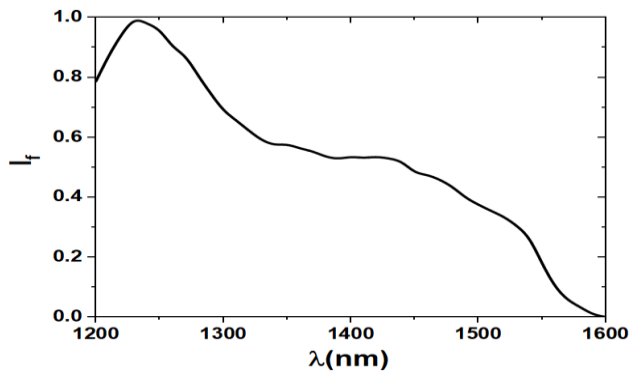


Fig.2.5 Curba de distributie spectrala a fotocurentului normat la maxim, masurata pe matricea de fotodetectori interdigitati, in intervalul 1200 – 1600 nm.

In privinta diseminarii rezultatelor obtinute (**A4.7**) aceasta s-a realizat in special prin publicatii (**1 publicatie ISI si 1 publicatie in Proceedings, 2 capitole de carte**) si **depunerea unui brevet de inventie**. In cadrul workshopului final din 14 Aprilie, in tematica acestui proiect au fost sustinute urmatoarele 3 prezentari (<https://infim.ro/workshop-pccdi47/program/>): (i) Noi sisteme vitroase fosfo-telurice cu aplicatii in senzorstica magnetica, (ii) Fotodetectori de baza de nanocristale de Ge in matrici oxidice si (iii) Nanosisteme oxidice diluate magnetic decorate cu clusteri magnetici.

Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 2 a furnizat urmatoarele rezultate: 4 rapoarte stiintifice** (investigatii privind optimizarea si testarea finala optica, structurala, magnetica si magneto-optica a materialelor nanocompozite vitroceramice fosfotelurice optimizate, optimizare si testare finala pe structuri tip matrici fotodetectori pe baza de NC de Ge), **3 sisteme vitro-ceramice optimizate cu 1 fisa de produs, 1 structura test de fotodetectori** pe baza de filme cu NC de **1 articol ISI publicat si 1 articole in curs de publicare, 2 capitole carte, 2 participari la conferinte** internationale si **1 cerere de brevet** pe filme de GeSi – HfO₂ nanostructurat fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă 1200...1600 nm.

In cadrul proiectului 3, implicand partenerii INCDFM, UDJ-Galati, UBB, IFT - Iasi, a patra etapa s-a focalizat pe optimizarea tratamentelor termice/mechanice pentru benzile metalice solidificate ultrarapid Co-Zr-X (X=Cr,Mo,Fe,B,C) si ale celor cu structura L10 precum si ale compozitelor NdFeB/MnBi obtinute prin solidificare ultrarapida si ulterior macinate si compactate prin presare la rece in vederea obtinerii de magneti permanenti cu proprietati imbunatatite. Masuratorile magnetice au fost corelate cu caracterizarea morfostructurala.

In cadrul A.4.8. vizand optimizarea benzilor nanostructurate, benzile solidificate ultrarapid pe tambur rotitor cu compozitiile Zr₁₈Co₇₇Cr₃B₂, Zr₁₈Co₇₇Cr₃C₂, Zr₁₈Co₇₇Cr₃Fe₂, Zr₁₈Co₇₇Cr₃Mo₂ au fost tratate in vid inaintat de 7·10⁻⁸ mbar la temperaturile de 360 °C si 400 °C timp de 2 ore dupa o degazare prealabila la 180 °C timp de 1 ora in vid. Pentru a evita oxidarea, benzile au fost invelite in tabla de molibden care actioneaza ca si getter de oxigen. Benzile au fost masurate in geometrie paralela cu campul magnetic din SQUID, deoarece prezinta o anizotropie de forma, axa de usoara magnetizare fiind orientata de-a lungul benzilor. Pentru comparatie, pentru o parte din benzi s-a obtinut pulbere prin mojararea benzilor care s-a masurat in SQUID. S-au efectuat masuratori de histerezis magnetic pana la campuri magnetice de 60.000 Oe la temperaturi de 10 K si la temperatura ambianta, 300 K.

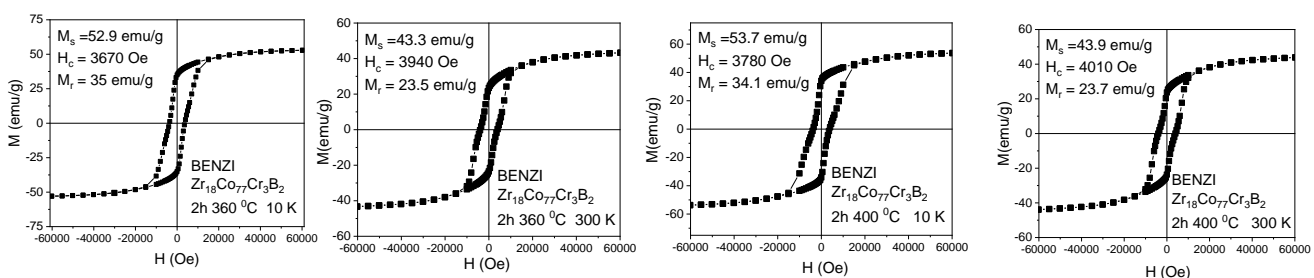


Fig. 3.1 Curbe de histerezis la 10 K si 300 K – benzi Zr₁₈Co₇₇Cr₃B₂ tratate la 360 °C si 400 °C

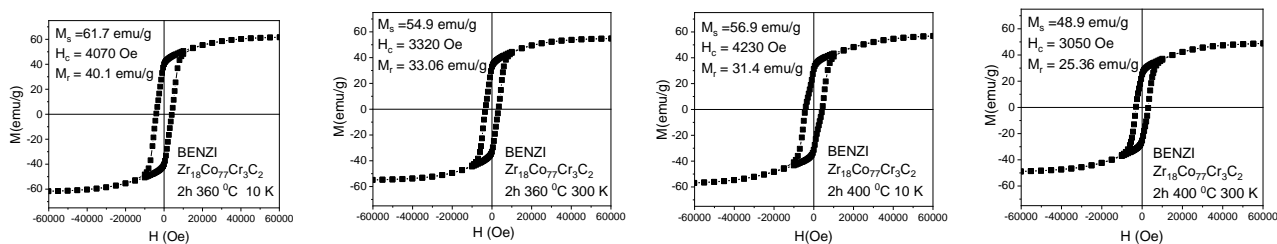


Fig. 3.2 Curbe de histerezis la 10 K si 300 K – benzi $Zr_{18}Co_{77}Cr_3C_2$ tratate la 360 °C si 400 °C

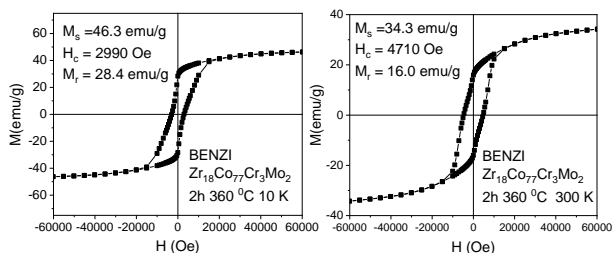


Fig. 3.3 Curbe de histerezis la 10 K si 300 K - benzi $Zr_{18}Co_{77}Cr_3M_2$ tratate la 360 °C

In curbele de histerezis din Fig. 3.1 se observa ca pentru benzile $Zr_{18}Co_{77}Cr_3B_2$ tratate la 360 °C si 400 °C exista 2 faze magnetice una moale si una dura care sunt decuplate la 10 K si la 300 K. In curbele de histerezis din Fig. 3.2 se observa pentru benzile $Zr_{18}Co_{77}Cr_3C_2$ tratate la 360 °C si la 400 °C prezenta unei cantitati foarte mici de faza magnetica moale. In cazul benzilor $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ tratate la 360 °C se observa prezenta a doua faze magnetice (Fig. 3.3). Cuplajul intre cele doua faze este mai puternic la 300 K fata de 10 K.

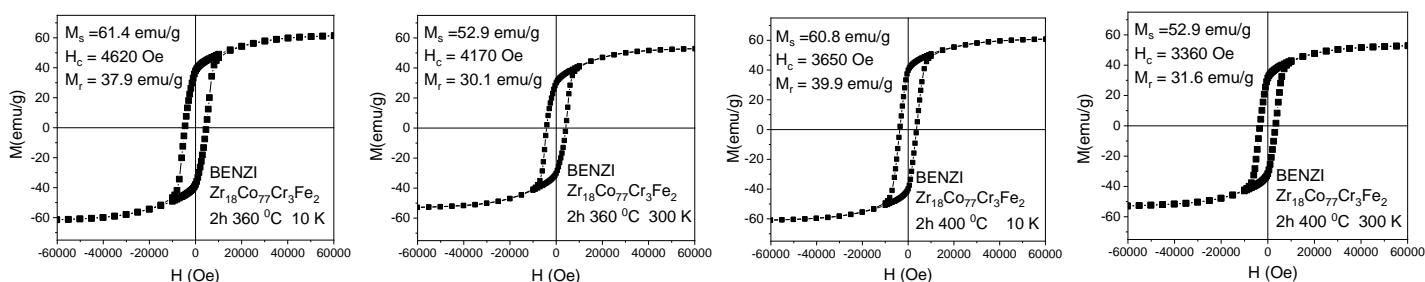


Fig. 3.4 Curbe de histerezis la 10 K si 300 K – benzi $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ tratate la 360 °C si 400 °C

In Fig. 3.4 sunt prezentate curbele de histerezis pentru benzile $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ tratate la 360 °C si 400 °C Se observa prezenta doar a unei faze magnetice dure, cu valori ridicate ale coercitivitatii si remanentei.

Tabel 3.1 Parametrii magnetici (coercitivitate (H_c), magnetizare la saturatie (M_s) si M_r/M_s (remanenta) pentru benzi AQ tratate termic 2h la 360 °C si 400 °C aliniate paralel cu campul magnetic de masura

Compozitii Benzi AQ tratate termic la 360 °C si 400 °C	H_c (Oe)		M_s (emu/g)		M_r/M_s	
	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3C_2$ benzi TT 2h/360 °C	3320	4070	54.9	61.7	0.602	0.65
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3B_2$ benzi TT 2h/360 °C	3940	3670	43.4	52.9	0.543	0.661
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ benzi TT 2h/360 °C	4170	4620	52.9	61.4	0.568	0.617
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ benzi TT 2h/360 °C	4710	2990	34.3	46.3	0.466	0.614
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3C_2$ benzi TT 2h/400 °C	3050	4230	48.9	56.9	0.519	0.552
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3B_2$ benzi TT 2h/400 °C	4010	3780	43.9	53.7	0.54	0.635
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ benzi TT 2h/400 °C	3360	3650	52.9	60.8	0.598	0.656

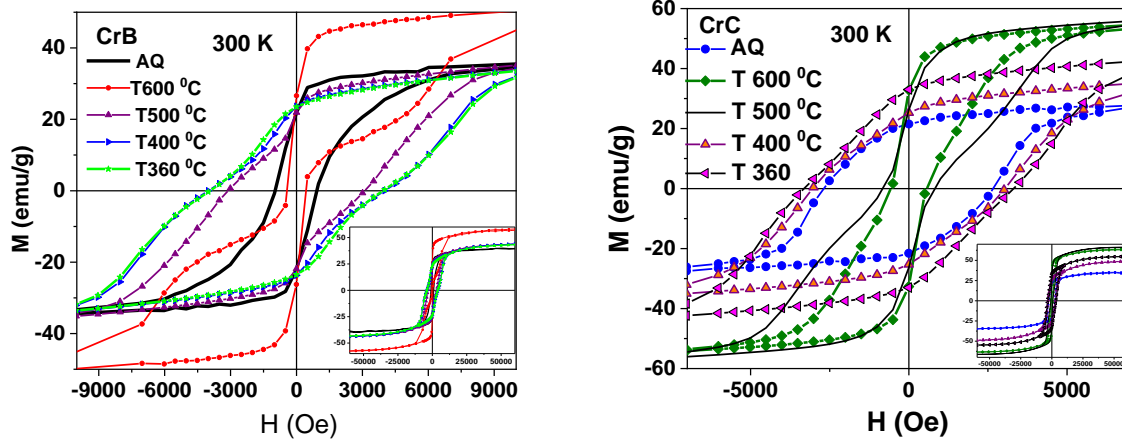


Fig. 3.5 Curbe de histerezis masurate la 300 K pentru benzi solidificate ultrarapid $Zr_{18}Co_{77}Cr_3B_2$ (stanga) si $Zr_{18}Co_{77}Cr_3C_2$ (dreapta) si ulterior tratate la diverse temperaturi

Se observa pentru benzile solidificate ultrarapid cu compozitiile $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ si $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ tratate la $360^\circ C$ cea mai mare valoare a coercitivitatii (peste 4000 Oe), iar in cazul $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ si o valoare semnificativa a magnetizarii la saturatie, de 52.9 emu/g la 300 K si 61.4 emu/g la 10 K. De asemenea raportul intre magnetizarea remanenta si cea la saturatie (M_r/M_s) este peste 0.6 datorita orientarii axei de usoara magnetizare preferential de-a lungul benzilor. Foarte interesant, pentru benzile $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ tratate la $360^\circ C$ este mai mare coercitivitatea la 300 K fata de coercitivitatea la 10 K.

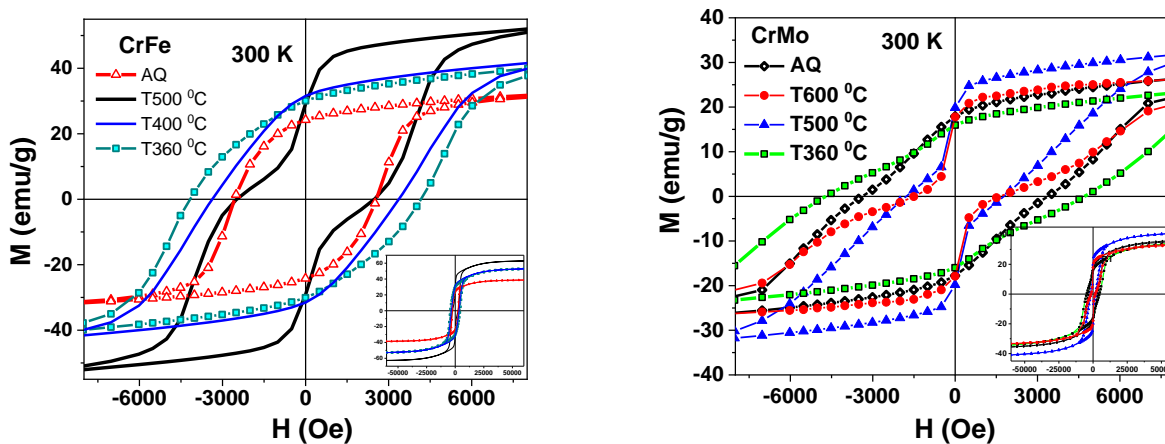


Fig. 3.6 Curbe de histerezis masurate la 300 K pentru benzi solidificate ultrarapid $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ (stanga) si $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ (dreapta) si ulterior tratate la diverse temperaturi

Curbe de histerezis masurate la 300 K pentru benzi cu diverse compozitii tratate la temperaturi diferite sunt prezentate in Fig. 3.5 si Fig. 3.6. Se observa clar cum tratamentele la temperaturi peste $500^\circ C$ duc la formarea unei cantitati majoritare de faza magnetica moale, ceea ce deterioreaza semnificativ calitatile de magnet permanent. Benzile tratate la temperaturi sub $400^\circ C$ au calitati de magnet permanent mult mai bune.

Tabel 3.2 Parametrii magnetici (coercitivitate (H_c), magnetizare la saturatie (M_s) si M_r/M_s (remanenta) pentru benzi AQ tratate termic 2h la $360^\circ C$ si $400^\circ C$ si ulterior mojarate

Compozitii pulbere Benzi AQ tratate termic la $360^\circ C$ si $400^\circ C$ si ulterior mojarate	H_c (Oe)		M_s (emu/g)		M_r/M_s	
	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3C_2$ pwd-benzi TT 2h/ $360^\circ C$	1400	1160	54.8	61.4	0.376	0.375
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3B_2$ pwd-benzi TT 2h/ $360^\circ C$	1235	1350	46.0	55.9	0.306	0.325
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ pwd-benzi TT 2h/ $360^\circ C$	3650	3940	52.8	61.5	0.423	0.426
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ pwd-benzi TT 2h/ $360^\circ C$	5030	3950	35.2	47.5	0.412	0.402
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3B_2$ pwd-benzi TT 2h/ $400^\circ C$	1100	1315	44.4	53.4	0.345	0.371
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ pwd-benzi TT 2h/ $400^\circ C$	3410	3720	54.7	62.4	0.441	0.458

Pentru pulberile obtinute prin mojararea benzilor tratate la 360 °C se obtine o remanenta mai mica (0.4) in comparatie cu benzile originale (0.6). Pentru benzile $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ tratate la 360 °C mojarate se obtin valori ale coercitivitatii semnificativ mai mari decat pentru aceleasi benzi nemojarate, si deasemenea si valoarea M_s este usor mai mare pentru benzile mojarate. Aceasta sugereaza existenta unei neomogenitati a benzilor rezultate dupa solidificarea ultrarapida, iar pulberea obtinuta din benzi mediaza proprietatile magnetice pe un ansamblu mai mare de esantioane de benzi. In particular, cea mai mare valoare a coercitivitatii pentru toate cazurile analizate (benzi si pulbere din benzi) a fost obtinuta la 300 K pentru pulberea din benzi mojarate $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ tratate la 360 °C, valoarea fiind de 5030 Oe. Daca consideram ca si proprietati optime pentru magneti permanenti, consideram ca benzile $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ tratate la 360 °C prezinta cea mai potrivita alegere la 300 K (coercitivitate peste 4000 Oe, magnetizare la saturatie de 52.9 emu/g, $M_r/M_s = 0.62$).

Activitatea **A.4.9.** a avut in vedere optimizarea finala a benzilor metalice nano-compozite tip NdFeB și MnBi, inclusiv prin deformare plastică. Procesul de deformare plastica consta in mojararea benzilor de NdFeB si MnBi in prealabil tratate termic cu ajutorul unui mojar cu pistil din agat timp de 20 min. In acesta etapa s-a evitat macinarea mecanica in moara cu bile pentru a inlatura eventualele transformari structurale necontrolate, locale, care pot aparea in urma ciocnirilor dintre bile si materialul de macinat. Cantitatile prevazute includ obtinerea a 4 magneti cu masa (m) de 2 g pentru compozitiile (exprimate in rapoarte masice – wt%): 100% NdFeB (1), 95% NdFeB – 5% MnBi (2), 90% NdFeB – 10% MnBi (3) si 85% NdFeB – 15% MnBi (4). Compactarea benzilor macinate grosier s-a realizat prin procesul de presare la rece utilizandu-se o presa hidraulica capabila sa aplice o presiune maxima de 630 MPa si o matrita metalica cu diametrul interior de 13 mm. Rezultatele analizei prin difracție de raze X ($CuK\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$) ale magnetilor hibridi obtinuti prin presarea benzilor de aliaj mojarate sunt prezentate in figura 3.7. Atat benzile de MnBi cat si cele de NdFeB prezinta toate reflexiile specifice referintelor din baza de date *Crystallography Open Database* pentru MnBi LTP (COD – 9008899) si pentru $Nd_2Fe_{14}B$ (COD - 1008718). Magnetii hibridi cu continut de NdFeB și MnBi prezinta reflexii specifice ambelor faze cristalografice. Odata cu cresterea continutului de MnBi, in difractogramele magnetilor hibridi se observa cresterea in intensitate a reflexiei specifice MnBi-LTP aflata la valoarea de 28.17° pe scala 2 θ .

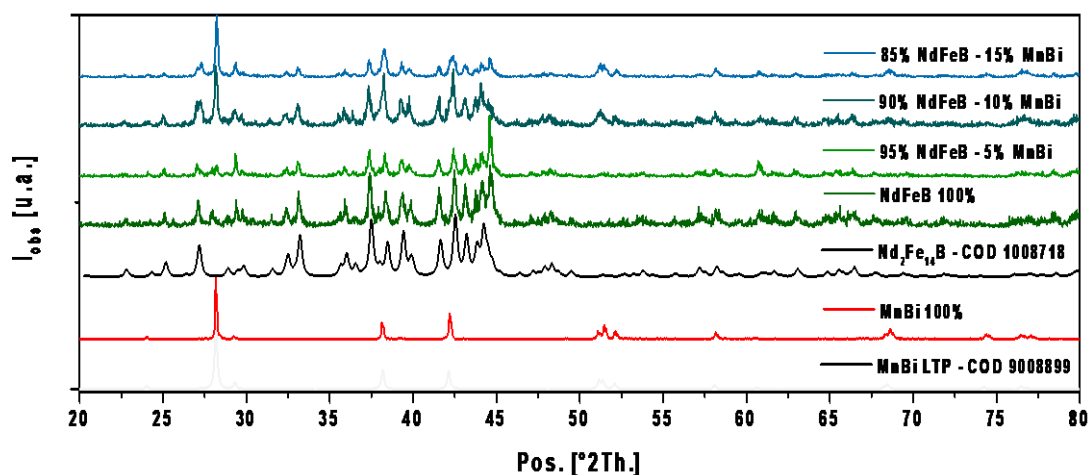


Fig. 3.7 Difractogramele de raze X ale benzilor de MnBi, NdFeB (obtinute precum si cele simulate - COD) si ale magnetilor hibridi cu compozitiile 95% NdFeB – 5% MnBi, 90% NdFeB – 10% MnBi si 85% NdFeB – 15%

Hibrizii magnetici presati la rece au fost masurati prin intermediul unui magnetometru cu proba vibranta - VSM, Lake Shore7410, la temperatura de 25 °C intr-un camp magnetic de ± 30 KOe. Profilul curbelor de magnetizare a hibrizilor magnetici (fig. 3.8 a) arata un comportament magnetic asemanator probei control (100% NdFeB), ceea ce indica o magnetizare uniforma in toata masa acestuia cu un bun cuplaj magnetic intre cele 2 faze. Functie de compozitie, variatia coercitivitatii nu este influentata semnificativ chiar dacă se pot delimita o serie de diferente expuse in tabelul 3.3. Figura 3.8b. reprezinta variatia magnetizatiei de saturatie (M_s) functie de compozitia de

NdFeB, respectiv MnBi (100-x) din magnetii hibridi. Comparativ cu magnetul de referinta 100% NdFeB, valorile M_s arata o scădere liniară ($r^2 = 0.99901$), dependenta de procentul masic de banda NdFeB.

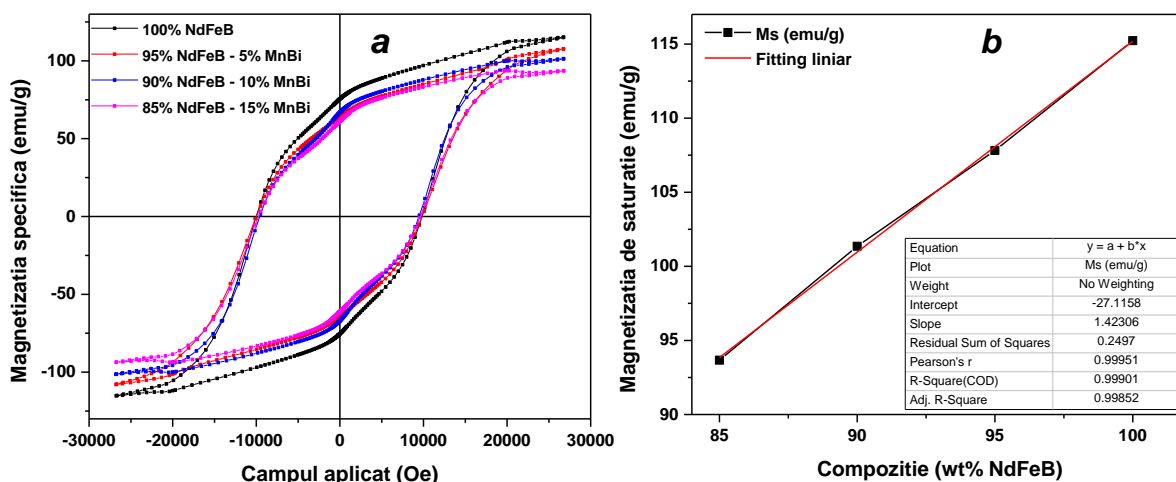


Figura 3.8 Curbele de magnetizare ale hibridilor magnetici 95% NdFeB – 5% MnBi, 90% NdFeB – 10% MnBi, 85% NdFeB – 15% MnBi si 100% NdFeB compactati la rece (a); Variatia magnetizatiei de saturatie functie de compozitia de NdFeB exprimata in procente masice -wt% (b).

Tabel 3.3 Valorile parametrilor magnetici ai magneților hibridilor de tip NdFeB-MnBi.

Raport masic (wt%)		H_c (kOe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
NdFeB	MnBi				
100	0	9.911	115.23	75.36	0.654
95	5	9.918	107.54	63.97	0.594
90	10	9.527	101.35	66.89	0.660
85	15	9.669	93.669	61.07	0.652

In privinta activitatii de diseminare, **A.4.10**, la care au participat toti partenerii, aceasta s-a efectuat prin intermediul a **2 articole ISI trimise spre publicare**. Toate institutiile implicate in realizarea acestui proiect au contribuit la diseminarea rezultatelor in cadrul workshopului final din data de 14 Aprilie 2014. Titlurile prezentarilor asociate activitatilor din proiectul 3 au fost (<https://infim.ro/workshop-pccdi47/program/>): (i) Formarea si stabilizarea fazei L10 in magneti nanocompoziti FePt si FePtMn, (ii) Noi sisteme de tip exchange-spring si (iii) Ingineria magnetilor permanenti pe baza de aliaje Co-Zr bogate in Co.

Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 3 a furnizat urmatoarele rezultate: 4 rapoarte stiintifice**, 4 sisteme optimizate supuse la 2 serii de tratamente termice in vid (10^{-6} mbar) timp de 2 h la temperaturile de 360 °C si respectiv 400 °C, rezultand **8 sisteme**. S-au prezentat **2 fise de produs** vizand obtinere si caracterizare magnetica pentru aliaje metalice $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Fe_2$ si respectiv $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ sub forma de benzi solidificate ultrarapid si tratate termic cu comportare de faza magnetica tare. S-a efectuat măcinarea în atmosferă controlată a benzilor de NdFeB și MnBi si amestecarea micropulberilor pentru stabilirea raportului optim al componentelor (**5 sisteme**) in vederea obtinerii unor proprietati magnetice optime. **2 articole ISI** au fost trimise spre publicare.

In cadrul proiectului 4, implicand partenerii INCDFM si ARFT, etapa a IV-a s-a focalizat pe optimizarea si testarea finala a sistemelor de nanoparticule magnetice dispersate pe nanotuburi de carbon si mai departe in medii lichide si pe optimizarea sistemelor de nanoparticule magnetice dispersate in matrici metalice in raport cu fenomene specifice de magneto-rezistenta. Astfel activitatea **A.4.11** s-a focalizat pe optimizarea sistemelor de nanoparticule magnetice dispersate pe nanotuburi de carbon si respectiv in fluide magnetice. In vederea gasirii unei concentratii optime intre nanoparticulele de Fe_2O_3 cu dimensiunea de 50 nm si nanotuburile de carbon cu un singur perete

(SWNTs) au fost preparate prin metoda mecano-chimica doua nanocompozite in care concentratia nanoparticulelor de Fe_2O_3 nanoparticulelor si cea a SWNTs este : i) 20% Fe_2O_3 si 80% SWNTs; si ii) 10% Fe_2O_3 si 90% SWNTs. Difractogramele celor doua compozite de Fe_2O_3 / SWNTs sunt prezentate in Fig. 4.1.

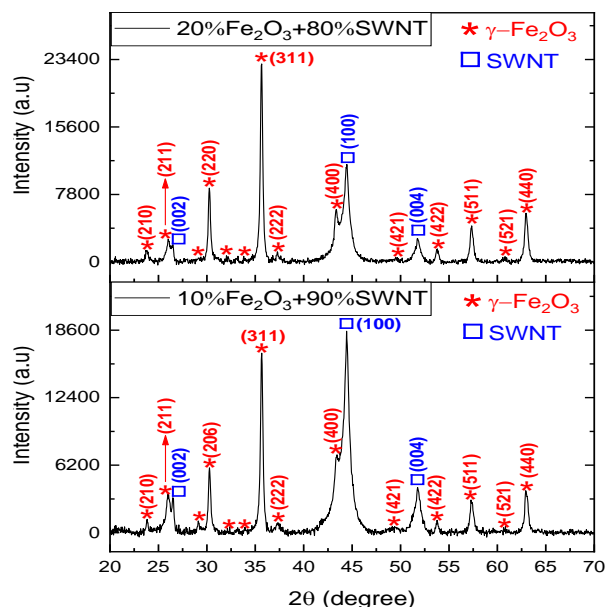


Fig.4.1. Difractogramele compozitelor Fe_2O_3 / SWNTs, avand concentratia de Fe_2O_3 egala cu 20 si 10%.

In Figura 4.1 se observa atat maximele aferente planelor cristaline ale $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cat si cele ale SWNTs. Conform asteptarilor, pe masura ce concentratia de SWNTs creste si cea de Fe_2O_3 scade are loc o modificare a intensitatii maximelor aferente planelor cristaline ale Fe_2O_3 si SWNTs. Figura 2 prezinta spectrele IR ale SWNTs si compozitelor sale cu Fe_2O_3 .

Principalele benzi IR ale SWNTs sunt situate la 638-675-808, 889, 1072, 1344-1504-1554 si 1639 cm^{-1} (Fig.4.2-sus), acestea fiind atribuite modurilor vibrationale $1A_2$, $2E_{25}$ pentru tuburile (15, 0) si $2E_{10}$ pentru tuburile (14, 7), $1A_2$ si modul de intindere a legaturilor C-C din inelele hexagonale ale nanotuburilor de carbon. Conform Fig.4.2 prezenta nanoparticulelor de Fe_2O_3 pe suprafata SWNTs induce: i) o modificare a absorbantei benzilor IR din domeniul spectral 600-700 cm^{-1} simultan cu deplasarea maximului de la 675 cm^{-1} la 692 cm^{-1} ; ii) schimbarea raportului intre absorbanta benzilor din domeniile spectrale 600-700 cm^{-1} si 800-1750 cm^{-1} ; iii) deplasarea graduala a maximului benzii IR de la 1072 cm^{-1} la 1097 cm^{-1} , modificare acompaniata de prezenta benzii IR cu maximul la 1143 cm^{-1} si 727 cm^{-1} si iv) in cazul probei care contine 10% Fe_2O_3 se observa ca banda IR avand maximul la 1632 cm^{-1} este acompaniata de o alta la 1703 cm^{-1} , care era raportata a fi atribuita modului vibrational C=O. Aceste variatii indica modificari in taria legaturilor C-C si C=C prezente in structura SWNTs care pot fi correlate cu procesul de adsorbție al nanoparticulelor de Fe_2O_3 pe suprafata SWNTs.

Sistemele Fe_2O_3 /SWNT de mai sus, obtinute la INCDFM au fost dispersate were dispersed intr-un ferofluid pe baza de ulei de transformator FF/UTR cu magnetizarea de saturatie de 505 G,preparat la ARFT, rezultand in final probele

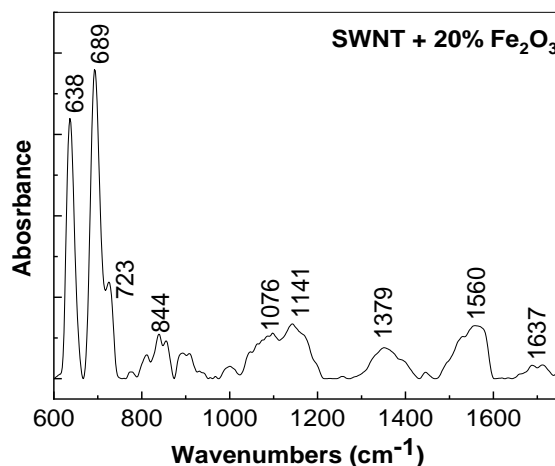
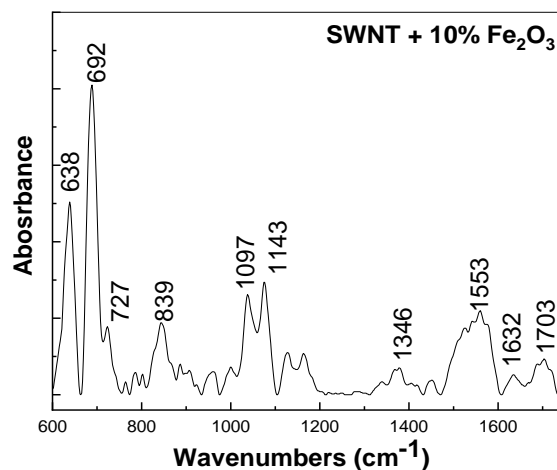
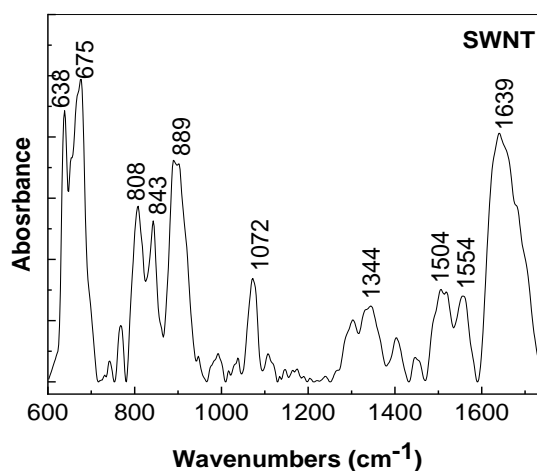


Fig.4.1. Spectrele IR ale SWNTs si compozitelor sale cu nanoparticule magnetice, avand concentratia de Fe_2O_3 egala cu 10% si 20%.

MRFF1 (pentru raportul mai mare Fe₂O₃/SWNT) si MRFF2 (pentru raportul mai mic Fe₂O₃/SWNT). Cateva din rezultatele magnetoreologice obtinute pe cele 2 probe sunt prezentate mai jos.

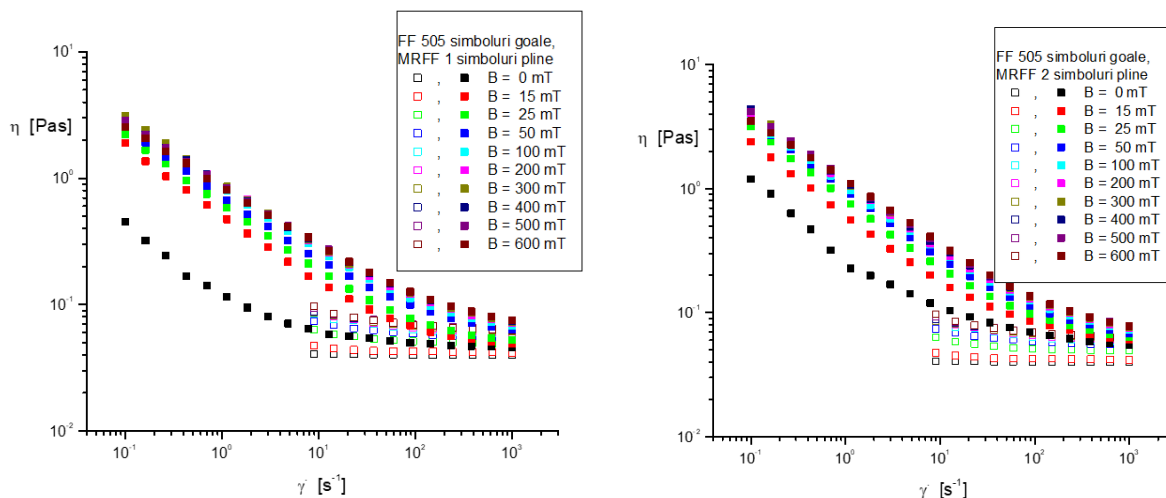


Fig.4.3. Curbe de vascozitate la diverse valori ale inductiei magnetice, in cazul sistemelor MRFF1 (stanga) si MRFF2 (dreapta)

Curbele de vascozitate obtinute pe cele 2 sisteme sunt prezentate in Fig.4.3 in timp ce efectul magnetovascos in functie de viteza de forfecare la diverse valori ale inductiei magnetice in cazul celor 2 sisteme este prezentat in Fig.4.4.

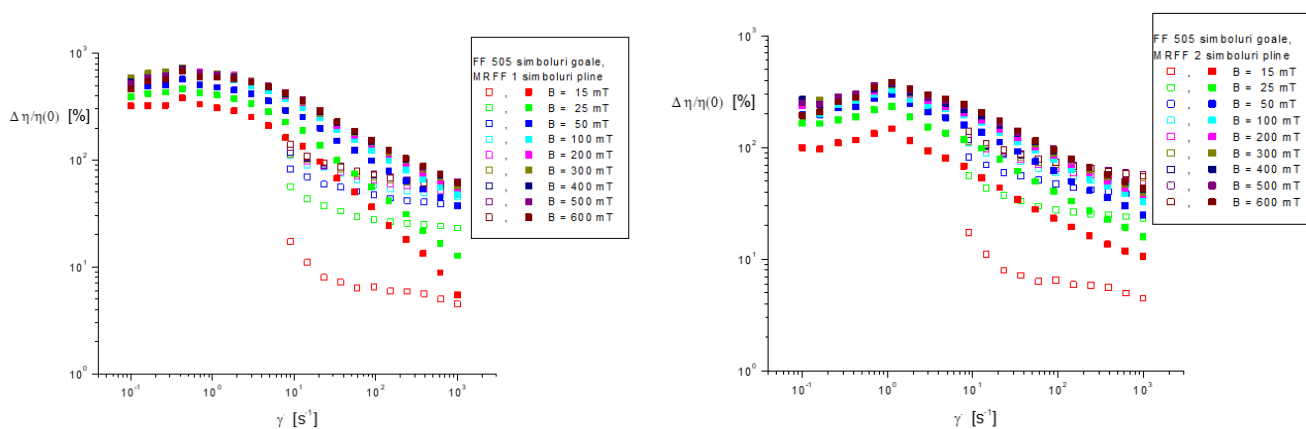


Fig.4.4. Efectul magnetovascos in functie de viteza de forfecare la diverse valori ale inductiei magnetice in cazul sistemelor MRFF1 (stanga) si MRFF2 (dreapta)

Conform rezultatelor de mai sus, desi si ferofluidul de baza FF/UTR (cod FF 505) prezinta un efect magnetovascos (cu comportare Newtoniana in absenta campului magnetic si comportare de tip shear-thinning, in prezenta campului magnetic deoarece aglomerarile magnetice induse de camp sunt distruse progresiv la intensificarea forfecarii), sistemele MRFF1 si 2 manifesta un efect magnetovascos mult mai crescut (cu comportare shear-thinning atat in absenta cat si in prezenta campului magnetic).

Activitatea **A4.12** a abordat problema optimizarii finale a raspunsului magnetorezistiv pentru sistemele de nanoparticule magnetice in matrici metalice conductoare, in cazul de fata in aliaje nanogranulare Fe-Au.

Sistemele preparate (conform raportarilor anterioare), de diverse compozitii si grosimi ale filmelor nanoglobulare (de la 5 la 90 nm) sunt prezentate in Tabelul 4.1 iar difractogramele obtinute pe astfel de sisteme sunt prezentate in Fig.4.5. Conform acestora, se observa ca in cazul sistemelor bogate in Au se pot forma 2 structuri specifice ale Au si anume structura fcc si cea hexagonala. Desi fazele de Fe nu sunt vizibile in difractia de raze X, ele sunt confirmate

de spectroscopia Mossbauer cu electroni de conversie (Fig.4.6). Ciclurile de hysterezis care probeaza anizotropia in planul filmului pentru momentele magnetice ale clusterilor de Fe sunt prezentate in Fig.4.7 in cazul probelor cu 30% Fe de diverse grosimi, in timp ce efectele magnetorezistive obtinute cu campul in planul si respectiv perpendicular pe planul acelorasi filme sunt prezentate in Fig.4.8.

Cod proba	Puterea folosita pe surse (W)	Grosimea filmului (nm)
Au ₇₀ Fe ₃₀ -1	Au(25W)/Fe(100W)-Au(25W)	2 / 70
Au ₇₀ Fe ₃₀ -2	Au(25W)/Fe(100W)-Au(25W)	2 / 32
Au ₇₀ Fe ₃₀ -3	Au(25W)/Fe(100W)-Au(25W)	2 / 17
Au ₇₀ Fe ₃₀ -4	Au(25W)/Fe(100W)-Au(25W)	2 / 5
Au ₂₀ Fe ₈₀ -1	Au(25W)/Fe(100W)-Au(10W)	2 / 70
Au ₈₀ Fe ₂₀ -1	Au(25W)/Fe(100W)-Au(40W)	2 / 70
Au ₇₀ Fe ₃₀ *	Au(25W)/Fe(100W)-Au(26W)	2 / 90

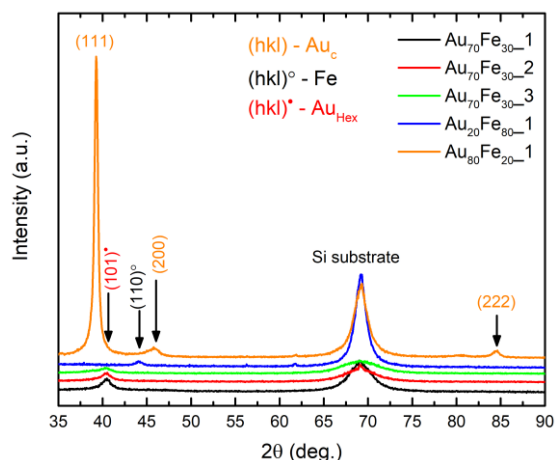


Fig.4.5. Diffractogramele sistemelor nanoglobulare de diverse concentratii si grosimi.

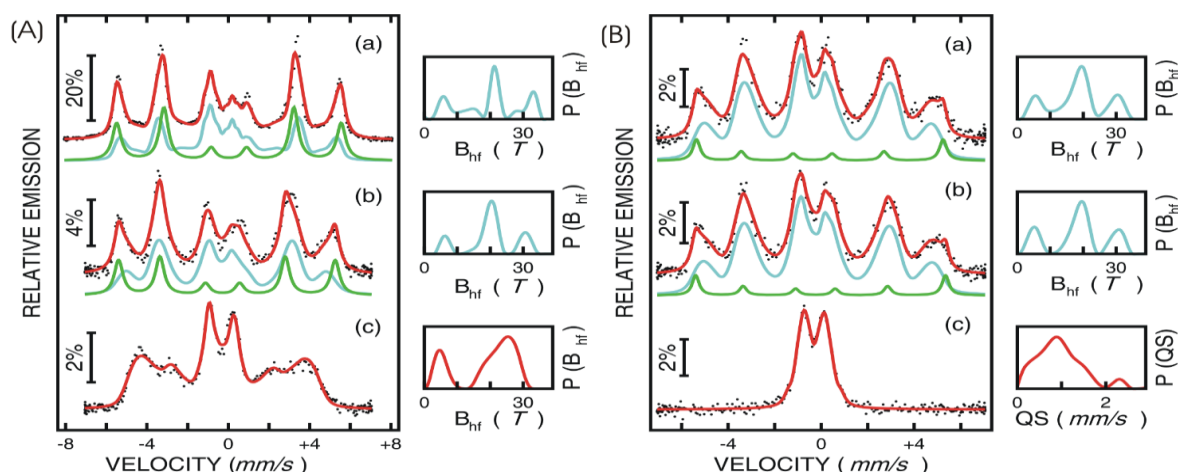


Fig.4.6. Room temperature CEMS spectra of Au₂₀Fe₈₀-1 (a), Au₇₀Fe₃₀-1 (b), Au₈₀Fe₂₀-1 (c) (A) and of Au₇₀Fe₃₀-2 (a), Au₇₀Fe₃₀-3 (b) and Au₇₀Fe₃₀-4 (c) (B).

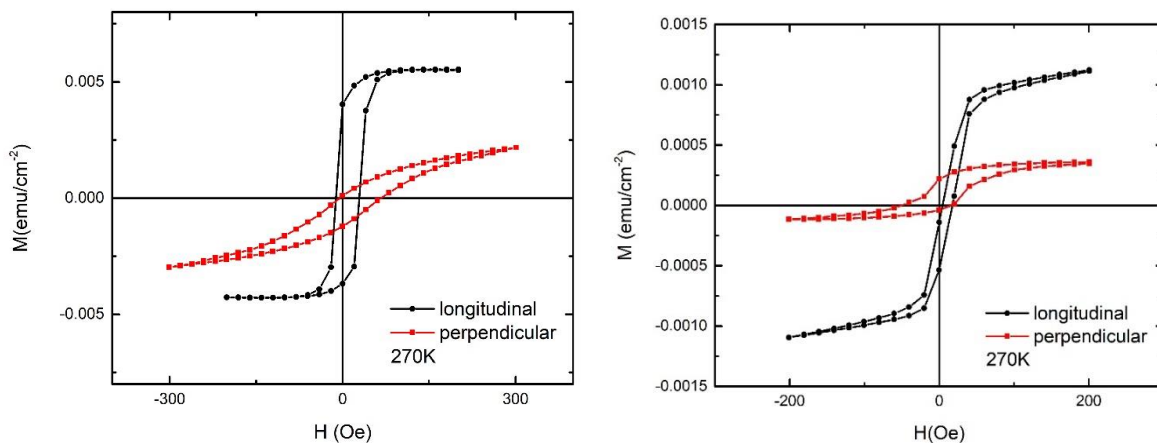


Fig.4.7. RCicluri de hiosterzis obtinute pe probele $Au_{70}Fe_{30_1}$ si $Au_{70}Fe_{30_3}$, cu campul aplicat in planul probei si respective perpendicular pe acesta..

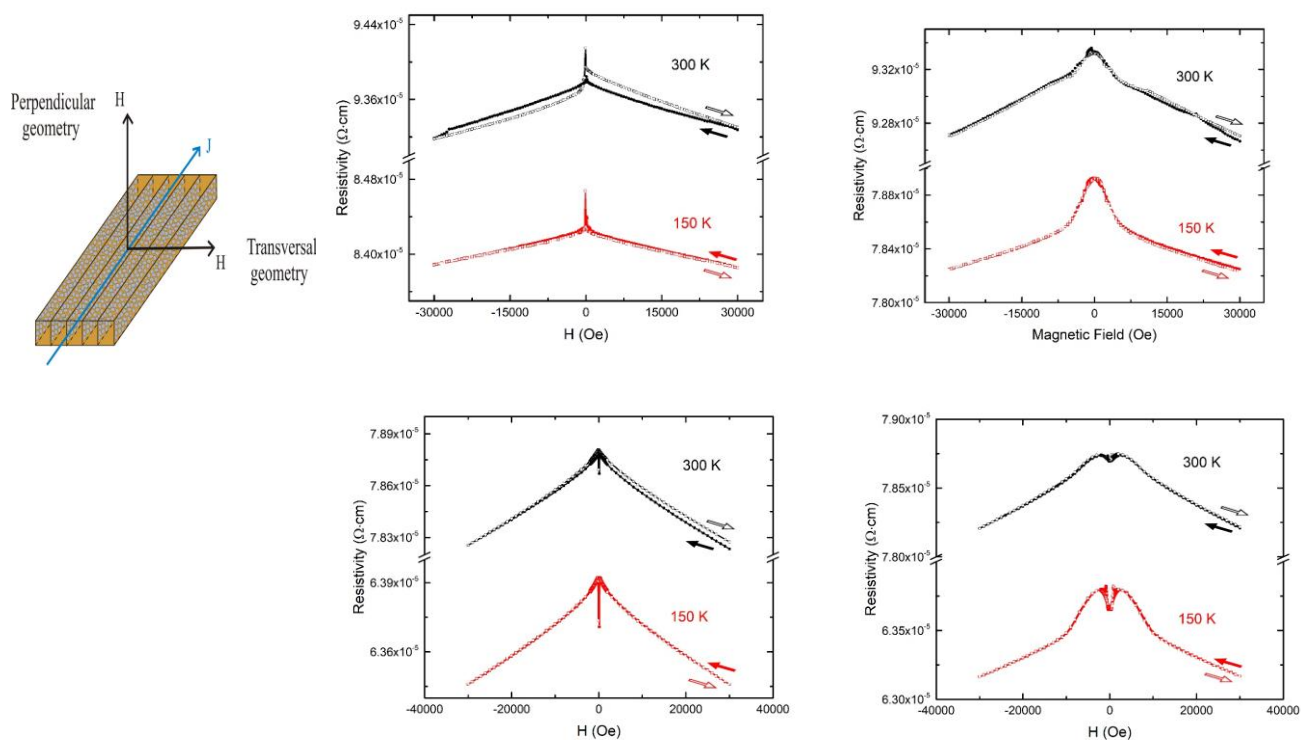


Fig.4.8. Cele 2 geometrii de masura a rezistentei in functie de campul aplicat si rezultate obtinute pe probele $Au_{70}Fe_{30_1}$ (sus) si $Au_{70}Fe_{30_3}$ (jos), cu campul aplicat in planul probei si respectiv perpendicular pe acesta.

Conform acestor rezultate, in sistemele Fe-Au exista un procentaj optim de Fe (aproximativ 30% at) pentru formarea de clusteri de Fe, organizati in lamele perpendiculare pe planul filmului de Au. Efectele de magnetorezistenta pot fi controlate adecvat prin intermediul grosimii filmului.

In privinta activitatii de diseminare, **A.4.13**, la care au participat toti partenerii, aceasta s-a efectuat prin **pregatirea pentru publicare a 2 articole ISI** si a 3 prezentari in cadrul workshopului final din data de 14 Aprilie 2014 . Titlurile prezentarilor asociate activitatilor din proiectul 4 au fost (<https://infim.ro/workshop-pccdi47/program/>) : (i)

Nanoparticule magnetice dispersate in medii lichide, (ii) Nanotuburi de carbon dispersate in matrici de nanoparticule magnetice si (iii) Nanoclusteri magnetici dispersati in filme metalice nonmagnetice conductoare..
Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 4 a furnizat urmatoarele rezultate: 4 rapoarte stiintifice** prepararea a 2 sisteme hibride de nanoparticule de Fe_2O_3 si SWCNT, dispersarea lor in doua sisteme ferrofluidice cu obtinerea a 2 noi sisteme cu proprietati magnetoreologice, testarea acestora in raport cu efectul magnetovascos, prepararea prepararea 4 **noi sisteme** tip film subtiri intermetalic de Fe-Au pe substrat de Si (001) de aceasi concentratie (30% at Au) dar de grosimi diferite si testarea lor finala in raport cu efecte tip AMR/GMR. S-au pregatit pentru publicare **2 articole ISI**.

Director Proiect Complex,

Kuncser Victor Eugen

