



**UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN
CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE FIZICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ**



Compozite polimer-oxid pentru aplicații în electronica flexibilă

– Rezumatul tezei de doctorat –

Conducător științific,

Conf. univ. dr. habil. Lavinia-Petronela Curecheriu

Doctorand,

Țurcanu Gabriela Iulia (căs. Irina)

IAȘI
2025

**UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE FIZICĂ**

La data de, ora, în sala, dna. **Țurcanu (CĂS. Irina) Gabriela-Iulia** va susține, în ședință publică, teza de doctorat cu titlul **Compozite polimer-oxid pentru aplicații în electronica flexibilă** în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul **ȘTIINȚE EXACTE - FIZICĂ**

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana Mardare

Universitatea ”Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Conducător științific:

Conf. univ. dr. habil. Lavinia-Petronela Curecheriu

Universitatea ”Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Referenți:

Prof.univ.dr.habil. Dan-Gheorghe DIMITRIU

Universitatea ”Alexandru Ioan Cuza” din Iași

CS I. Dr. Nicoleta Lupu

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică Tehnică – IFT, Iași

CS II.dr. habil. Andreea-Irina Barzic

Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni, Iași

Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică.

CUPRINS

Cap. I Considerații generale asupra compozitelor polimer–oxid pentru aplicații în electronică flexibilă

- I.1 Introducere în domeniul electronicii flexibile
- I.2 Materialele compozite – definiție, clasificare și tipuri de interconectivitate
- I.3 Proprietățile funcționale relevante pentru aplicații în electronică flexibilă
- I.4 Stadiul actual al cercetărilor

Cap. II Metode de preparare și investigație a compozitelor pe bază de chitosan

- II.1 Metode de preparare a pulberilor anorganice și a filmelor compozite
 - II.1.1 Sinteza titanatului de bariu (BaTiO_3)
 - II.1.2 Sinteza oxizilor de fier (FeOOH și Fe_2O_3)
- II.2 Metode de investigație
 - II.2.1 Analiză structurală și morfologică
 - II.2.2 Caracterizarea funcțională a filmelor compozite

Cap. III Prepararea și investigarea proprietăților funcționale ale compozitelor chitosan-titanat de bariu

- III.1 Caracterizarea particulelor de titanat de bariu
- III.2 Prepararea compozitelor chitosan/BT
- III.3 Studiul proprietăților funcționale ale compozitelor polimerice chitosan/BT
 - III.3.1 Efectul adității de BT asupra proprietăților funcționale ale compozitelor
 - III.3.2 Efectul dimensiunii materialului de umplere asupra proprietăților funcționale ale compozitelor
 - III.3.3 Efectul morfologiei materialului de umplere asupra proprietăților electrice ale compozitelor

Cap. IV Studiul proprietăților magnetice și electrice ale filmelor compozite chitosan- oxid de fier

- IV.1 Caracterizarea particulelor de oxid de fier
- IV.2 Prepararea și caracterizarea microstructurală a filmelor compozite
- IV.3 Proprietăți magnetice ale pulberilor și filmelor compozite
- IV.4 Proprietățile electrice ale filmelor compozite

 Referințe

Concluzii

Abstract

Electronica flexibilă reprezintă o direcție strategică în cercetarea materialelor avansate, vizând dezvoltarea de dispozitive portabile, senzori integrați și circuite flexibile cu impact redus asupra mediului. Principală provocare constă în obținerea de materiale cu proprietăți funcționale apropiate de cele ale electronicii pe suport rigid, păstrând încă flexibilitatea compușilor organici și metodele sustenabile de fabricație ale acestora. Compozitele polimer-oxid oferă o soluție promițătoare prin integrarea avantajelor matricilor polimerice flexibile cu performanța fazelor anorganice. Integrarea nanomaterialelor oxidice în matrice polimerică permite obținerea unor materiale cu performanțe dielectrice, magnetice, optice sau de ecranare superioare, menținând totodată greutatea redusă și flexibilitatea necesare aplicațiilor moderne.

Această teză abordează dezvoltarea, optimizarea și caracterizarea compozitelor polimer-oxid destinate electronicii flexibile, cu accent pe integrarea proprietăților funcționale avansate (dielectrice, optice, magnetice) și pe sustenabilitate. Polimerii naturali, în special chitosanul, reprezintă o matrice excelentă datorită biodegradabilității, disponibilității largi, prezenței grupărilor funcționale reactive și procesabilității la temperaturi joase. Chitosanul permite obținerea de filme flexibile și stabile, care pot integra particule anorganice pentru a modula proprietățile dielectrice, optice și magnetice. Fazele anorganice studiate în această teză, respectiv BaTiO_3 , FeOOH și Fe_2O_3 , au fost alese datorită proprietăților lor dielectrice și magnetice. BaTiO_3 este prototipul materialelor feroelectrice cu permitivitate și polarizație mare, fiind elementul de bază al condensatorilor multistrat. Oxizii de fier, FeOOH și Fe_2O_3 , oferă componenta fero/ferimagnetică, permițând astfel dezvoltarea de compozite cu răspuns dielectric și magnetic reglabil, potrivite pentru aplicații în electronica flexibilă.

Lucrarea este organizată în patru capitole, progresiv construite pentru a reflecta traseul de la cadrul teoretic și metodologic la obținerea și evaluarea performanțelor funcționale ale compozitelor.

Capitolul I oferă cadrul teoretic al lucrării, prezentând cerințele funcționale ale materialelor utilizate în electronica flexibilă, conceptele fundamentale privind compozitele polimerice, tipurile de matrici și interconectivitățile posibile, precum și rolul și clasificarea fazelor anorganice. Este inclusă o analiză critică a literaturii, care justifică direcțiile experimentale adoptate ulterior.

Capitolul II detaliază protocoalele de sinteză și caracterizare a fazelor anorganice (BaTiO_3 , FeOOH , Fe_2O_3) și metodele de preparare a filmelor compozite. Sunt prezentate tehnici structurale, morfologice și funcționale, oferind un cadru metodologic solid pentru evaluarea performanței materialelor obținute.

Capitolul III reprezintă nucleul investigației experimentale asupra compozitelor chitosan- BaTiO_3 . Studiul evidențiază corelațiile dintre morfologia, dimensiunea și proporția fazei anorganice și proprietățile dielectrice și optice ale filmelor compozite. Sunt analizate fenomenele de relaxare dipolară, polarizarea interfacială (efect Maxwell-Wagner) și răspunsul dielectric sub câmpuri electrice intense în corelație cu cantitatea de material anorganic adăugat, precum și caracteristicile microstructurale (granulație și morfologie) a acestuia.

În capitolul IV sunt prezentate și analizate compozitele chitosan-oxizi de fier. Sunt evaluate proprietățile magnetice și dielectrice, comportamentul electric și stabilitatea interfeței polimer-oxid în corelație cu compoziția și tipul oxidului de fier utilizat (FeOOH și Fe_2O_3), demonstrând potențialul acestor materiale pentru aplicații magneto-dielectrice flexibile și biocompatibile.

Teza se încheie cu concluziile generale, în care au fost evidențiate principalele rezultate obținute pe parcursul studiilor doctorale.

Metode de preparare și investigație a compozitelor pe bază de chitosan

În cadrul acestei teze de doctorat, metodologia adoptată a avut la bază integrarea tehnicilor de sinteză și caracterizare structurală, morfologică și funcțională, cu scopul de a evidenția influența fazelor anorganice asupra proprietăților materialelor compozite cu matrice polimerică de chitosan. Demersul experimental a început cu obținerea pulberilor oxidice prin rute de sinterizare diferite, continuând cu prepararea filmelor compozite și finalizând cu evaluarea performanțelor funcționale în condiții apropiate de aplicațiile reale.

I. Metode de preparare

I.1 Prepararea pulberilor anorganice

Pentru a putea evalua efectul dimensiunii, morfologiei și simetriei cristaline asupra comportamentului funcțional al compozitelor, au fost preparate două tipuri de pulberi oxidice:

- (i) Titanat de bariu (BaTiO_3 – BT) – material ferroelectric cu permitivitate și polarizație mare
- (ii) Oxizi de fier (FeOOH și Fe_2O_3) – materiale cu caracter fero/ferimagnetic cu potențial de integrare în structuri multifuncționale.

1.1 Sinteza BaTiO_3 (BT)

Pulberile de BT au fost obținute prin trei metode distincte, care permit controlul asupra dimensiunii și morfologiei granulelor: reacția în stare solidă, coprecipitarea și metoda hidrotermală.

Reacția în stare solidă presupune amestecarea precursorilor de BaCO_3 și TiO_2 , urmată de calcinarea la temperaturi ridicate (peste 1000°C). Această rută conduce la formarea fazei perovskitice bine cristalizate, cu dimensiuni mari ale particulelor ($\sim 1\ \mu\text{m}$). Difrakția de raze X (XRD) a confirmat formarea fazei tetragonale la temperatură înaltă, cu reflexii bine definite, caracteristice structurii BaTiO_3 (Figura 1a- BT-SS).

Metoda coprecipitării a permis obținerea de pulberi nanometrice, prin reacția precursorilor metalici (BaCl_2 și TiCl_4) într-o soluție alcalină, urmată de tratament termic la temperaturi reduce ($25\text{-}100^\circ\text{C}$). Avantajul acestei metode constă în obținerea unor particule omogene, neaglomerate cu

dimensiune controlată. Au fost preparate 2 tipuri de pulberi: BT_300 (tratament termic la 90 °C) și BT_20 (precipitare la temperatura camerei) cu suprafață specifică mare. Difracția de radiații X a confirmat formarea fazei de perovskit iar analiza SEM a evidențiat forma sferică a ambelor pulberi (Figura 1 b – BT-CP).

Metoda hidrotermală a fost utilizată pentru a obține pulberi de BT cu morfologie variată. Această tehnică implică reacția precursorilor într-un mediu apos, la temperaturi moderate (~200 °C) și presiune ridicată, în recipiente sigilate, permițând formarea unor pulberi cu morfologie variată de la sferică la plachete sau structuri tubulare. Metoda a fost utilizată pentru a obține pulberi cu structură plachetară (2D) și fire (1D) prin variația timpului de sinteză de la 12 la 72 de ore. Figura 1c prezintă analiza structurală și morfologia pulberilor obținute (BT-Hy).

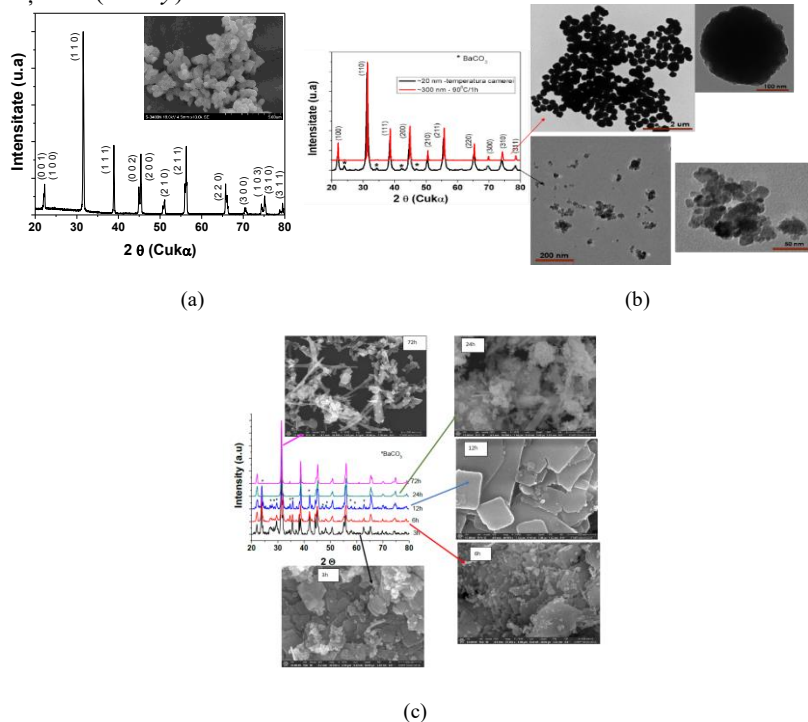


Figura 1 Difracția de radiații X și imagini SEM/TEM ale pentru pulberile de: (a) BT-SS, (b) BT-CP și (c) BT-Hy

1.2 Sinteza oxizilor de fier

Pulberile de FeOOH și Fe_2O_3 au fost preparate prin metoda sol-gel constând din hidroliza precursorului FeCl_3 și maturarea gelului la 100°C timp de 2 zile. În urma sintezei rezultă FeOOH care tratat termic la $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ se transformă în Fe_2O_3 .

Figura 2 prezintă atât analiza XRD a pulberilor preparate cât și morfologia lor (imagini SEM). Se poate observa că toate pulberile obținute au o morfologie aciculară atât în cazul FeOOH cât și pentru Fe_2O_3 .

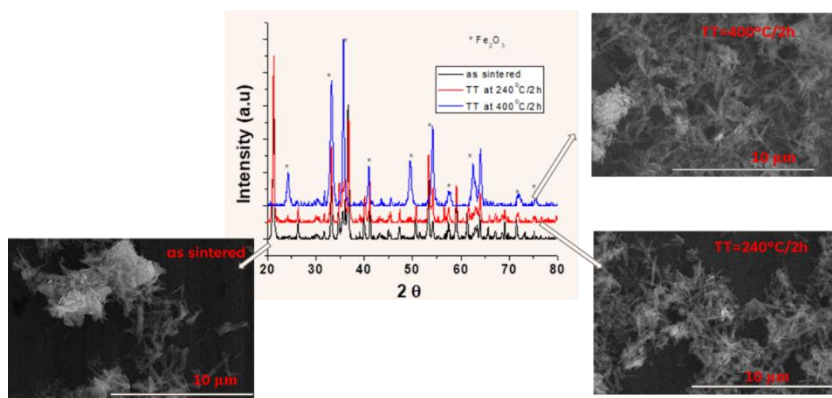


Figura 2 Difractogramele de radiații X obținute pentru pulberile de oxid de fier după diferite tratamente termice și imaginile SEM ale acestora

1.2 Prepararea soluției de chitosan și a filmelor compozite

Compozitele pe bază de chitosan au fost obținute prin metoda inversiei de fază, utilizând soluții polimerice de 1% și 1.5% (g/v) chitosan dizolvat în acid acetic 1.5% (v/v). Protonarea grupărilor amino a asigurat stabilitatea coloidală și compatibilitatea cu faza anorganică, iar centrifugarea a permis eliminarea impurităților. Pulberile oxidice au fost dispersate în matricea polimerică, iar gelificarea și uscarea controlată (50°C , 24 h) au condus la filme flexibile și omogene. Ajustarea concentrației de chitosan (1.5% pentru BaTiO_3 și 1% pentru oxizii de fier) a permis minimizarea tensiunilor interne și obținerea unor compozite stabile structural, adecvate pentru caracterizările ulterioare.

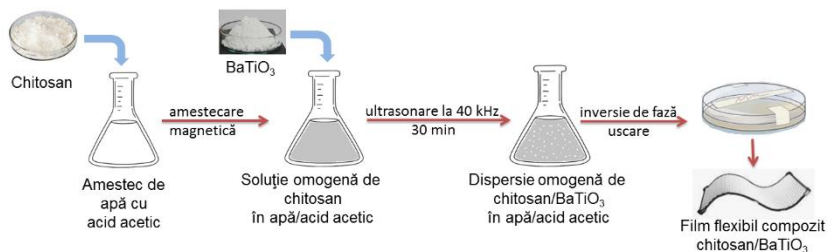


Figura 3 Exemplificarea preparării filmelor compozite chitosan/BT

Filmele compozite au avut diferite tipuri de interconectivități (0–3, 1–3, 2–3) în funcție de morfologia, concentrația și dispersia fazei anorganice.

II. Metode de caracterizare

Pentru o evaluare completă a materialelor compozite, s-a utilizat o gamă largă de metode de caracterizare, împărțite în două categorii principale: analize structurale și morfologice, respectiv analize funcționale (dielectrice, optice și magnetice).

II.1 . Analize structurale și morfologice

Difracția de raze X (XRD) a fost utilizată pentru a confirma obținerea fazele cristaline ale pulberilor oxidice și pentru a urmări stabilitatea lor după integrarea în matricea de chitosan [1]. Analizele de microscopie electronică de baleaj și de transmisie (SEM și TEM) au furnizat informații atât despre morfologia și dimensiunea particulelor anorganice cât și despre dispersia lor în matricea polimerică și tipul de interconectivitate obținut [2-3]. Comportamentul viscoelastic al compozitelor a fost evaluat prin reometrie rotativă oscilatorie, determinându-se dependența modulului elastic (G') și a vâscozității (η) de concentrația particulelor anorganice. Analiza a permis evidențierea gradului de omogenitate structurală și identificarea pragului de percolare la compozitele cu BT_20, cu implicații directe asupra transparenței și stabilității optoelectronice [4]. De asemenea, microscopia de forță atomică (AFM) a fost utilizată pentru caracterizarea topografiei suprafețelor și pentru evaluarea rugozității acestora cu scopul de a înțelege diferențele între proprietățile optice și mecanice ale compozitelor analizate. [5-6].

Spectroscopia FTIR a permis identificarea interacțiunilor moleculare dintre grupările funcționale ale chitosanului ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) și suprafața oxidică. Aceste interacțiuni au fost esențiale pentru înțelegerea compatibilității interfeței polimer-oxid [7-9].

II.2 Caracterizarea funcțională: determinarea proprietăților dielectrice, optice și magnetice

Spectroscopia de impedanță (SI) a fost utilizată pentru caracterizarea proprietăților dielectrice și a mecanismelor de polarizare ale filmelor compozite. Măsurătorile au fost realizate în configurație plan-paralelă, cu electrozi de Ag și electrod de gardă, utilizând analizorul Solartron 1260 (1 Hz–1 MHz, temperatura camerei). Analiza spectrelor de dispersie a permis determinarea permitivității complexe și a modulului dielectric, oferind informații asupra proceselor volumice și interfaciale relevante pentru stabilitatea electrică și funcționalitatea materialelor.

Pentru câmpuri electrice ridicate, s-a implementat un protocol experimental original, bazat pe măsurarea caracteristicilor $P(E)$ și $\epsilon(E)$. Această abordare a permis observarea modificărilor dinamice ale răspunsului dielectric și reglabilitatea materialelor prin câmp electric intens [10-12].

Proprietățile optice au fost determinate prin spectroscopie UV–VIS, analizând absorbția și transmitanța filmelor, precum și coeficientul de extincție. Refractometria a fost utilizată pentru a calcula indicii de refracție și polarizabilitatea electronică [13-15].

Caracterizarea magnetică a fost realizată cu un magnetometru de tip VSM (Vibrating Sample Magnetometer), prin care au fost determinate magnetizația de saturație (M_s), coercitivitatea (H_c) și susceptibilitatea magnetică atât pentru pulberile oxidice cât și pentru filmele compozite. Rezultatele au demonstrat păstrarea caracterului fero/ferimagnetic al oxizilor de fier după integrarea în matricea polimerică, cu o evoluție proporțională cu conținutul de fază anorganică [16-17].

III. Prepararea și investigarea proprietăților funcționale ale compozitelor chitosan-titanat de bariu

În acest capitolul au fost prezentate în detaliu rezultatele obținute pentru compozitele polimerice chitosan/BT. Au fost urmărite trei direcții de cercetare:

- (1) Efectul concentrației materialului de umplere asupra proprietăților dielectrice și optice ale compozitelor polimer-oxid. Pentru aceasta au fost utilizate filmele compozite chitosan/BT-SS cu diferite compoziții (0,25–10% v/v)
- (2) Efectul dimensiunii particulelor de BT dispersate în matricea de chitosan asupra proprietăților electrice și optice, în cazul compozitelor obținute cu particulele BT-CP (BT-300 și BT-20).
- (3) Efectul morfologiei particulelor de BT dispersate în matricea de chitosan asupra proprietăților electrice cu accent pe proprietățile de câmp intens.

Toate filmele compozite au fost obținute prin turnare și uscare controlată la 50 °C, proces care a condus la formarea unor eșantioane dense, omogene și mecanic stabile. Condițiile de uscare au favorizat orientarea lanțurilor de chitosan și consolidarea interfeței polimer/ceramică, factori determinanți pentru performanța dielectrică a compozitelor. Astfel, au fost realizate mai multe serii de filme compozite cu conținut controlat de fază anorganică (0–10% v/v BT), constituind o bază experimentală solidă pentru corelarea proprietăților structurale, morfologice și funcționale ale sistemelor investigate.

III.1 Efectul adității de BT asupra proprietăților funcționale ale compozitelor

Influența compoziției asupra proprietăților microstructurale și funcționale ale compozitelor chitosan/BT a fost evaluată printr-o abordare multi-tehnică. Analizele FTIR-ATR au evidențiat interacțiunile moleculare între polimer și faza ceramică, iar difracția de raze X (XRD) și AFM au oferit informații privind structura cristalină, morfologia și dispersia particulelor. În paralel, investigațiile UV–VIS și măsurătorile dielectrice au permis corelarea modificărilor structurale induse de variația volumului de fază anorganică cu performanța optică și electrică a compozitelor. Rezultatele subliniază rolul decisiv al interfeței ceramică/polimer și al organizării microstructurale în definirea proprietăților funcționale ale materialelor flexibile.

Spectrele FTIR au confirmat prezența simultană a benzilor caracteristice atât a chitosanului, cât și a fazei perovskitice, modificările de poziție și intensitate ale benzilor funcționale ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) indicând formarea de legături de hidrogen între matrice și suprafața ceramică. Parametrii calculați pentru aceste legături au evidențiat consolidarea interacțiunilor interfaciale, cu rol esențial în compatibilizarea fazelor. [18-19]

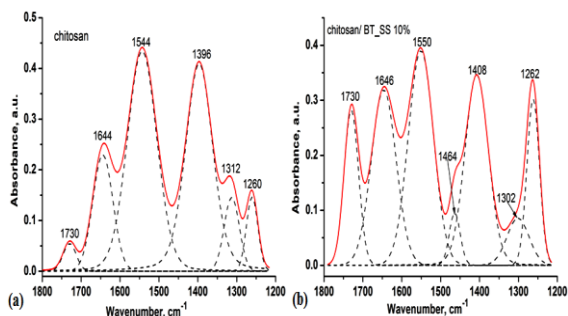


Figura 4 Spectrele IR deconvolute ale chitosanului respectiv, chitosan/BT_SS 10% în intervalul spectral 1800-1200 cm^{-1}

Analiza XRD a evidențiat în cazul chitosanului pur maxime în jurul unghiurilor $2\theta = 13^\circ$, 16° și 29° , care corespund aranjamentului semicristalin specific lanțurilor polizaharidice. În cazul compozitelor, apariția maximelor caracteristice fazei perovskitice a BT, în special cele de la $2\theta \approx 22^\circ$, 31° , 38° , 45° și 56° , confirmă prezența și menținerea structurii tetragonale. Corelând aceste date cu cele obținute din FTIR (Figura 4) se poate evidenția o estompare a despicării acestora ((002)/(200) și (103)/(310)), ceea ce indică o reducere a anizotropiei structurale și, implicit, o diminuare a gradului de ordine cristalină.

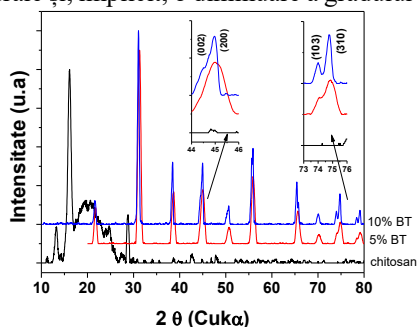


Figura 5 Difrakția de radiații X pentru filmele de chitosan și chitosan/BT_SS

Analiza topografică realizată prin microscopie cu forță atomică (AFM) în modul de contact a permis caracterizarea morfologiei filmelor de chitosan și a compozitelor cu BT, utilizând parametri topografici și funcționali standard [20]. Imaginile de înălțime și analiza direcției texturii pentru chitosanul pur (Figura 6) evidențiază o suprafață netedă și omogenă, fără defecte majore, cu rugozitate pătratică medie scăzută, indicând o rețea polizaharidică bine organizată și izotropie ridicată (~96%), esențială pentru aplicații piezoelectrice și senzore.

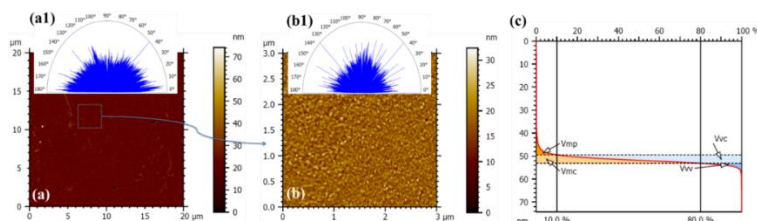


Figura 6 Imagini topografice AFM ale matricei de chitosan(a, b), graficele corespunzătoare direcției texturii în coordonate polare(a1, b1) și curba Abbott-Firestone(c).

În cazul filmelor compozite cu concentrații variabile de BT_SS (0,25%, 5% și 10% vol.), imaginile AFM (Figura 7) și analiza direcției texturii evidențiază modificări semnificative ale morfologiei suprafeței:

- La concentrații scăzute (0,25–1% vol.), se remarcă agregarea locală a particulelor și variații de înălțime, reflectând interacțiuni limitate între particulele ceramice și matricea polimerică.
- La 5% vol., se observă intensificarea aglomerării și creșterea rugozității și complexității topografice, indicând o distribuție mai neuniformă a fazei ceramice. [21]
- La 10% vol. se observă o rearanjare favorabilă a particulelor, stabilizată de interacțiunile cu lanțurile de chitosan, cu reducerea izotropiei la ~45% (Figura 7c), indicând orientare preferențială a particulelor.

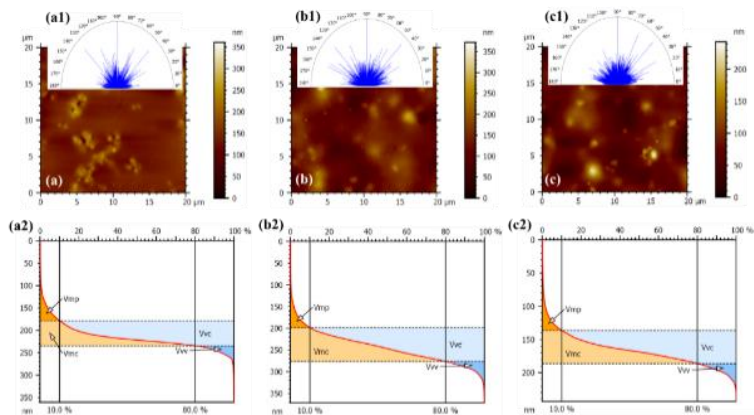


Figura 7 Imagini topografice AFM ale compozitelor: chitosan/0,25% BT(a), chitosan/5% BT(b), chitosan/10% BT(c), graficele corespunzătoare direcției texturii în coordonate polare (a1, b1, c1,) și curbele Abbott-Firestone (a2, b2, c2).

Analiza curbelor Abbott-Firestone (Figura 7 a2–c2) a relevat modificări ale volumelor funcționale ale suprafeței (V_{mp} , V_{mc} , V_{vc} , V_{vv}), reflectând redistribuirea internă a fazei ceramice odată cu creșterea concentrației de BT_SS, cu impact asupra proprietăților locale de elasticitate și rigiditate.

Evaluarea mecanică locală prin curbele forță-apropiere/retragere (Figura 8 a–d) a evidențiat creșteri semnificative ale forței de aderență (F_{adh}) de la 42 ± 2 nN pentru chitosan pur la 151 ± 8 nN pentru compozitul cu 10% vol. BT_SS, sugerând intensificarea interacțiunilor interfaciale între particulele ceramice și grupările funcționale ale chitosanului. Corelarea imaginilor AFM cu hărțile de aderență indică o distribuție densă a particulelor și interacțiuni sinergetice între faza ceramică și matricea polimerică, cu implicații favorabile asupra comportamentului mecanic macrostructural și stabilității filmelor.

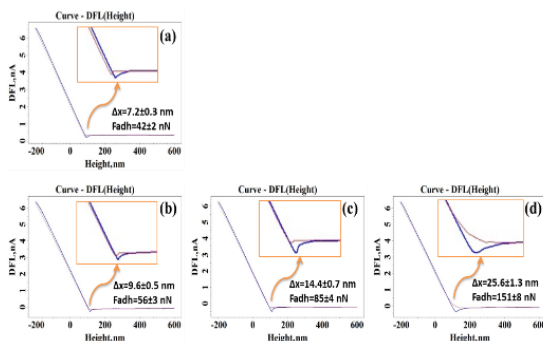


Figura 8 DFL Imagini de spectroscopie ale matricei de chitosan (a) și compozitelor: chitosan/0,25% BT_SS (b), chitosan/5% BT_SS (c), chitosan/10% BT_SS (d)

III.1.1 Proprietăți optice

Investigațiile spectroscopice în domeniul 290–1100 nm au evidențiat influența semnificativă a adaosului de particule de BT asupra proprietăților optice ale filmelor compozite. Transmitanța filmului de chitosan pur atinge valori de $\sim 87\%$ la 450 nm și $\sim 92\%$ la 1100 nm, confirmând caracterul său transparent și morfologia omogenă. Creșterea concentrației de BT determină o reducere progresivă a transmitanței, până la 20–25% pentru compozitele cu 10% vol., fenomen atribuit împrăștierii optice și creșterii numărului de interfețe (Figura 9).

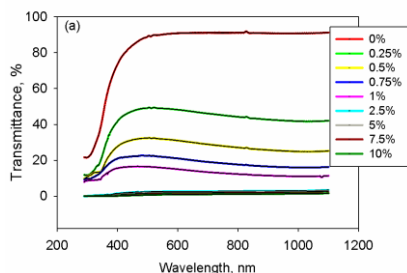


Figura 9 Transmitanță versus lungime de undă pentru probele chitosan/BT_SS

De asemenea coeficientul de absorbție (α) crește odată cu conținutul de BT, în special în regiunea UV–vizibil, iar analiza Tauc a evidențiat o scădere sistematică a benzii interzise optice (E_g), asociată cu apariția de stări electronice suplimentare la interfața organic–anorganic (Figura 10).

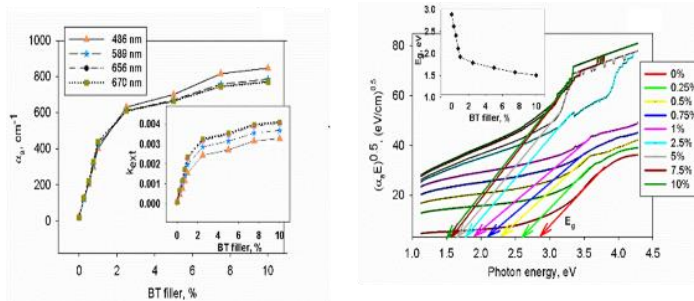


Figura 10 Dependența coeficientului de absorbție de cantitatea adăunată de BT: (a) Coeficientului de extincție; (b) Energia interzisă a benzii optice

Indicele de refracție (n) prezintă o creștere semnificativă în prezența BT, reflectând polarizabilitatea superioară a fazei ceramice și consolidarea interacțiunilor dipolare în cadrul matricei (Figura 11).

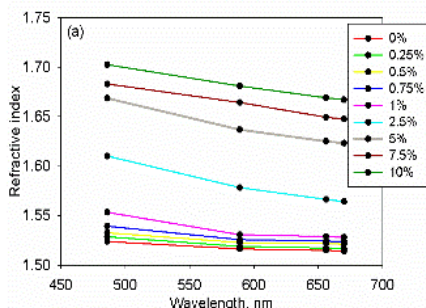


Figura 11 Dispersia indicelui de refracție

Analiza constantei dielectrice complexe ϵ^* la frecvențe optice a arătat creșterea părții reale (ϵ'), concomitent cu menținerea pierderilor optice (ϵ'') la valori scăzute ($<10^{-2}$), confirmând comportamentul dielectric stabil și favorabil aplicațiilor optoelectronice (Figura 12).

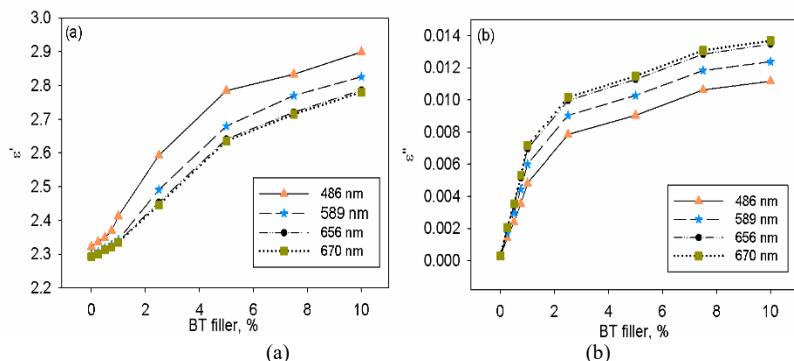


Figura 12 (a) Partea reală și (b) imaginară a constantei dielectrice la frecvențe optice

Acest comportament validează potențialul acestor materiale pentru aplicații optoelectronice avansate, în special în domenii unde un comportament dielectric stabil și o absorbție redusă a radiației sunt esențiale. Măsurătorile de refractometrie sunt utile deoarece evită problemele legate de polarizarea la interfața electrod/probă, așa cum se întâmplă în cazul măsurătorilor electrice în radio frecvență.

III.1.2 Studiul proprietăților dielectrice

Pentru caracterizarea completă a acestor materiale au fost investigate și proprietățile dielectrice de la frecvențe mici la radiofrecvență ($1\text{-}10^6$ Hz), evidențiind contribuția diferitelor mecanisme de polarizare în funcție de intervalul de frecvență studiat. Permitivitatea reală și pierderile dielectrice pentru acest interval de frecvență sunt prezentate în Figura 13 (a și b). Se observă că permitivitatea (ϵ') scade cu frecvența, în timp ce pierderile dielectrice ($\text{tg } \delta$) ating un maxim pronunțat în jurul valorii de 10^3 Hz (Figura 13 b), asociat relaxării α a lanțurilor de chitosan.

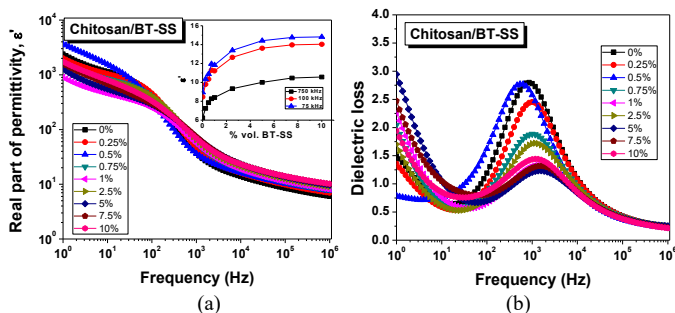


Figura 13 Dependența de frecvență la temperatura camerei a: (a) părții reale a permitivității și (b) pierderilor dielectrice pentru compozite chitosan/BT-SS

După cum se poate observa din insert Figura 13 a, încorporarea particulelor de BT determină o creștere progresivă a valorilor lui ϵ' (de la ~ 6 pentru matricea pură la ~ 10 pentru compozitul cu 10% vol. BT), urmată de o tendință de saturație. În același timp, pierderile dielectrice scad sistematic cu adăugarea de BT, ajungând la $\sim 35\%$ pentru compozitele cu 10% BT la frecvențe înalte.

Aplicarea formalismului modulului dielectric a permis decuplarea efectelor extrinseci de răspunsul intrinsec al materialelor. Comportamentul componentei imaginare M'' (Figura 14) evidențiază un maxim larg în intervalul 10^3 – 10^5 Hz, atribuit relaxării conductivității. Deplasarea acestui maxim spre frecvențe mai mici, odată cu creșterea fracției de BT, indică existența unor bariere energetice suplimentare pentru mobilitatea sarcinilor, datorate interacțiilor interfațiale polimer–ceramică.

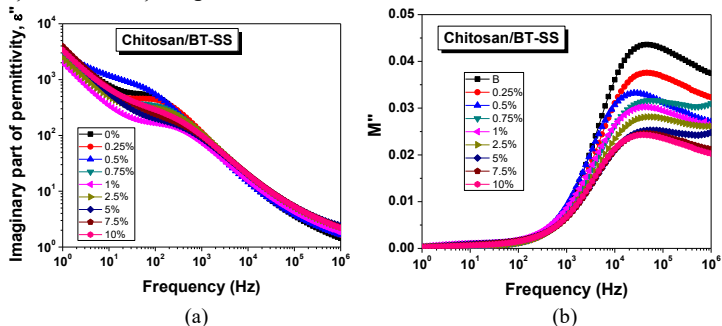


Figura 14 Dependența de frecvență a părții imaginare a permitivității (a) și a modulului dielectric (b) pentru chitosan/BT_SS

În concluzie, rezultatele confirmă că integrarea BT în matricea de chitosan conduce la o creștere a permitivității efective, o reducere a pierderilor dielectrice și o stabilizare a proceselor de relaxare, ceea ce conferă acestor materiale un potențial semnificativ pentru aplicații în electronică flexibilă, stocare de energie și materiale funcționale bioactive.

Pentru a caracteriza complet comportamentul electric al compozitelor pe bază de chitosan și particule anorganice BT_SS, au fost investigate proprietățile dielectrice în regim de câmp înalt, utilizând măsurători de polarizare (curbe P-E) efectuate la temperatura camerei și frecvență joasă, sub un câmp maxim de 100 kV/cm. Alegerea acestui regim a permis evitarea fenomenelor nedorite precum încălzirea locală, degradarea oxidativă sau modificări morfologice ireversibile.

Curbele de polarizare obținute prezintă o dependență liniară între polarizare și câmpul electric, confirmând un comportament dielectric liniar al materialelor. Valoarea polarizării maxime ($P_{\max}$) și a polarizării remanente (P_r) crește ușor odată cu concentrația de BT_SS, atingând valori superioare pentru compozitul cu 10% BT_SS comparativ cu chitosanul pur (Figura 15). Contribuția BT la polarizare este exclusiv dielectrică, confirmată de absența fazei tetragonale feroelectrice în analiza XRD, ceea ce exclude existența unui mecanism de aliniere a domeniilor feroelectrice, astfel încât polarizarea indusă la interfețe și dipolii locali formați în jurul particulelor dispersate constituie principala contribuție la comportamentul electric[22].

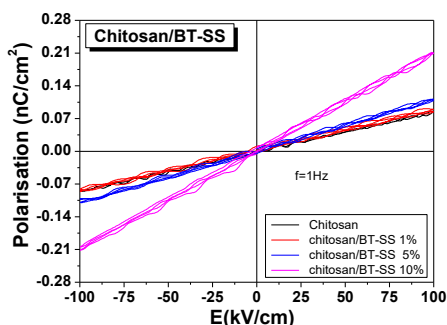


Figura 15 Curbele P(E) la temperatura camerei pentru compozitele pe chitosan/BT-SS

Determinarea coeficientului piezoelectric d_{33} a evidențiat o valoare de 3,4 pC/N pentru chitosanul pur, atribuită dipolilor locali asociați grupărilor amino ($-NH_2$). Încorporarea particulelor BT-SS determină creșterea acestuia,

atingând 6,3 pC/N pentru compozitul cu 10% BT_SS, valoare comparabilă cu intervalul caracteristic țesutului osos natural (4–11 pC/N) [23]. Acest efect este explicat printr-o sinergie între mobilitatea restricționată a lanțurilor polimerice și inducerea unei ordini locale în prezența particulelor anorganice.

Prin urmare, compozitele chitosan/BT_SS dezvoltate în cadrul acestui studiu integrează în mod echilibrat flexibilitatea mecanică, stabilitatea dielectrică și activitatea piezoelectrică, ceea ce le recomandă ca materiale promițătoare pentru aplicații biomedicale (regenerare tisulară, substituenți osoși bioactivi) și pentru senzori integrați în dispozitive implantabile. Rezultatele originale au fost recent publicate într-o lucrare apărută în Polymer Composites [24].

III.2 Efectul dimensiunii materialului de umplere asupra proprietăților funcționale ale compozitelor

După analiza detaliată a efectului compoziției asupra performanțelor optice, dielectrice și piezoelectrice ale compozitelor chitosan/BT, s-a investigat efectul dimensiunii particulelor ceramice asupra proprietăților funcționale. Studiul a urmărit înțelegerea legăturii dintre dimensiunea particulelor ceramice de BT și proprietățile funcționale ale filmelor compozite.

Analizele ATR-FTIR (Figura 16) au evidențiat modificări structurale și apariția unor noi interacțiuni chimice la interfața polimer–ceramică în cazul particulelor ultrafine de BT.

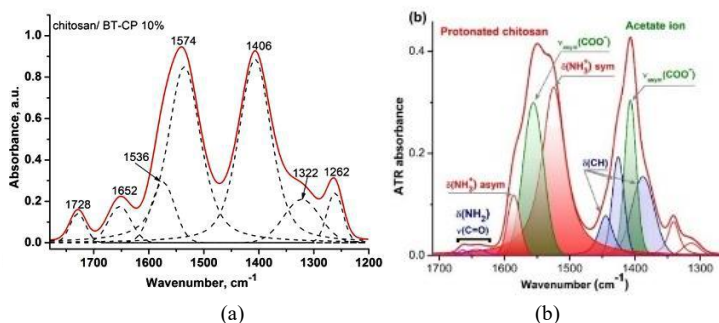


Figura 16 Analiza FTIR a filmelor compozite de chitosan: (a) Deconvoluția spectrală a benzilor complexe în domeniul Chitosan/ BT_300; (b) Deconvoluția spectrală a benzilor complexe în domeniul 1700 – 1250 cm⁻¹ ale chitosan/BT_20

Imaginile SEM realizate în fractură pentru filmele compozite au arătat că particulele BT_300 se dispersează uniform doar la conținuturi reduse, tinzând să formeze aglomerări la concentrații ridicate, în timp ce, nanoparticulele BT_20 se dispersează stabil, indiferent de concentrație, maximizând numărul de interfețe și favorizând polarizarea interfacială.

Aceste rezultate confirmă că reducerea dimensiunii particulelor îmbunătățește dispersia particulelor în matricea polimerică, stabilitatea microstructurală și performanța dielectrică a compozitelor fiind puternic influențată de aceste aspecte.

III.2.1 Proprietăți optice

Studiile anterioare asupra compozitelor chitosan/BT_SS au arătat că creșterea conținutului de BT conduce la scăderea transitanței, creșterea coeficientului de absorbție, a indicelui de refracție și a constantelor dielectrice, efecte atribuite polarizării interfaciale și reorganizării domeniilor polarizabile în matricea polimerică. Pornind de la aceste observații, am investigat influența dimensiunii particulelor ceramice, asupra proprietăților optice, utilizând cele două dimensiuni de particule obținute prin coprecipitare: ~ 20 nm (BT_20) și ~300 nm (BT_300).

Rezultatele arată că reducerea dimensiunii particulelor favorizează transitanța ridicată și dispersia uniformă în matrice, în timp ce particulele mai mari determină scăderea transparenței prin efecte de împrăștiere Mie și formarea agregatelor.

Spectrele UV-VIS (Figura 17) indică o diminuare progresivă a transitanței cu creșterea concentrației de BT, însă compozitele cu BT_20 mențin o transparență mai ridicată comparativ cu BT 300.

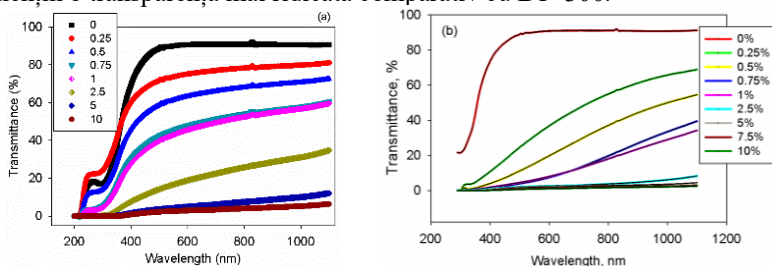


Figura 17 Transitanță vs. lungime de undă pentru probele (a) chitosan/BT_20 și (b) chitosan/BT_300

Coeficientul de absorbție și energia Urbach sugerează o dezordine structurală mai pronunțată în cazul nanoparticulelor, asociată densității ridicate

de interfețe la scară nanometrică, ceea ce amplifică polarizarea locală și contribuie la creșterea indicelui de refracție, demonstrând că dimensiunea particulelor este un parametru important în controlul proprietăților optice.

III.2.2 Studiul proprietăților dielectrice

Influența dimensiunii particulelor de BT asupra comportamentului dielectric al compozitelor chitosan/BT a fost investigată prin spectroscopie de impedanță la temperatura camerei. Răspunsul electric al filmelor a fost analizat folosind modelele de circuite echivalente. Aceste modele permit interpretarea caracteristicilor de material cu ajutorul elementelor de circuit: rezistori și condensatori legați în grupări serie/paralel (Figura 18).

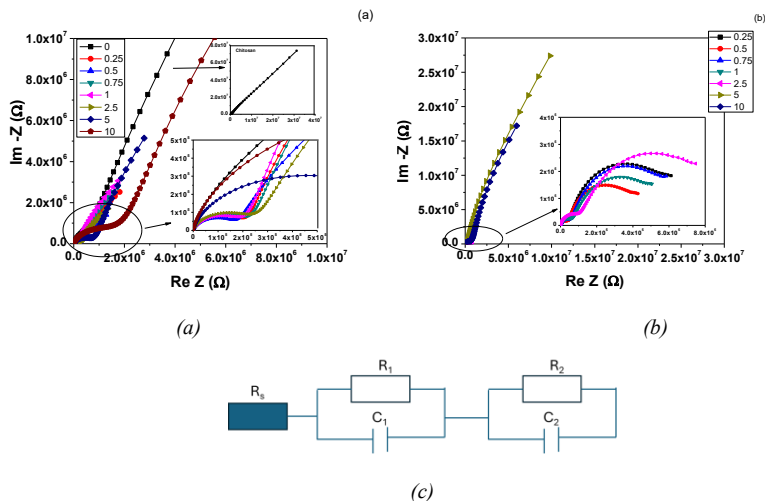


Figura 18 Diagramele Argand experimentale: Inseturi (sus) – filme pure de chitosan; (jos) – zoom pe regiunea de frecvență înaltă; (a) BT_20; (b) BT_300; (c) Circuite echivalente propuse pentru a descrie răspunsul de impedanță complexă al filmelor compozite

Ambele tipuri de compozite prezintă în diagramele Argand două semicercuri bine conturate, datorită neomogenității electrice induse de prezența particulelor de BT. Semicercul de la frecvențe mari, este asociat proprietăților intrinseci ale compozitului și este sensibil la prezența particulelor de BT, în timp ce la frecvență joasă rolul determinant îl au fenomenele de

polarizare interfacială asociate interfețelor polimer/particule și compozit/electrod.

Caracterizarea dielectrică la frecvențe joase (Figura 20) relevă relaxări dipolare de tip Debye și polarizare interfacială Maxwell–Wagner, prezente la frecvențe <1 kHz. Compozitele cu BT_20 mențin o polarizare interfacială uniformă și o creștere progresivă a permitivității, urmată de saturație la concentrații mari, în timp ce BT_300 prezintă polarizare interfacială pronunțată la concentrații mici (<5% vol.) și reducerea efectului la concentrații ridicate, datorită aglomerării particulelor.

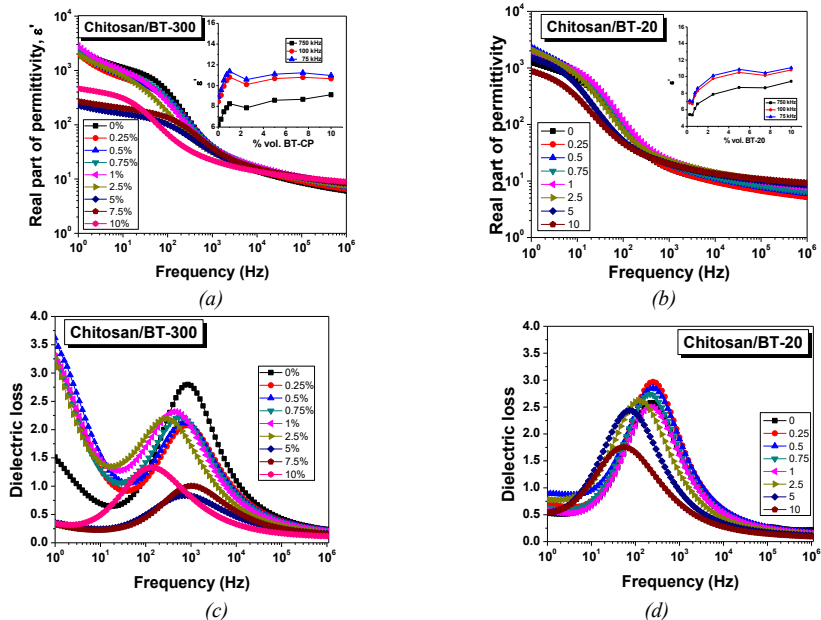


Figura 19 Dependența frecvenței de partea reală a permitivității pentru: (a) filme chitosan BT_300, (b) filme chitosan BT_20; și a pierderilor dielectrice: (c) filme chitosan BT_300, (d) filme chitosan BT_20

Utilizând formalismul modului dielectric (Figura 20) am s-a determinat că toate probele prezintă o relaxare a conductivității, deplasată ușor către frecvențe mai mici odată cu adăugarea de BT. Nanoparticulele BT_20

diminuează efectele de polarizare interfacială, menținând pierderile dielectrice reduse la frecvențe mici.

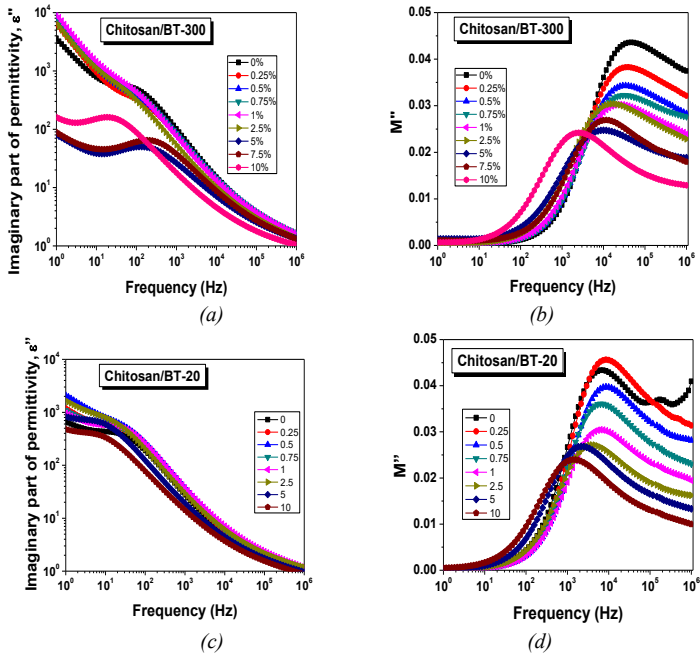


Figura 20 Dependența de frecvență a părții imaginare a permitivității (a,c) și modulului dielectric (b,d) pentru: (a,b) filme chitosan BT_300 , (c,d) filme chitosan BT_20

III.3 Efectul morfologiei materialului de umplere asupra proprietăților electrice ale compozitelor

Dacă în secțiunile anterioare au fost analizate efectele produse de concentrația și dimensiunea particulelor anorganice asupra răspunsului electric și optic al compozitelor polimerice, în această secțiune ne-am concentrat asupra morfologiei materialului de umplere. Studiul a vizat particule cu arhitecturi 1D (aciculare) și 2D (plachetare), obținute prin metoda hidrotermală, cu scopul de a corela microstructura acestora cu proprietățile

dielectrice de câmp slab și înalt, plecând de la rezultatele teoretice anterioare [25-26], ce prezic o influență semnificativă a morfologiei asupra polarizării interfaciale și neliniarității răspunsului dielectric.

III.3.1 Proprietăți dielectrice la câmpuri slabe

Dependențele de frecvență pentru permitivitate și pierderi (Figura 21) confirmă tendințele generale observate anterior: scăderea permitivității pentru $f > 10^3$ Hz și creșterea la frecvențe joase datorată polarizării interfaciale de tip Maxwell–Wagner și un maxim al pierderilor pentru frecvențe în intervalul 10^2 – 10^3 Hz datorat relaxării α a polimerului [27].

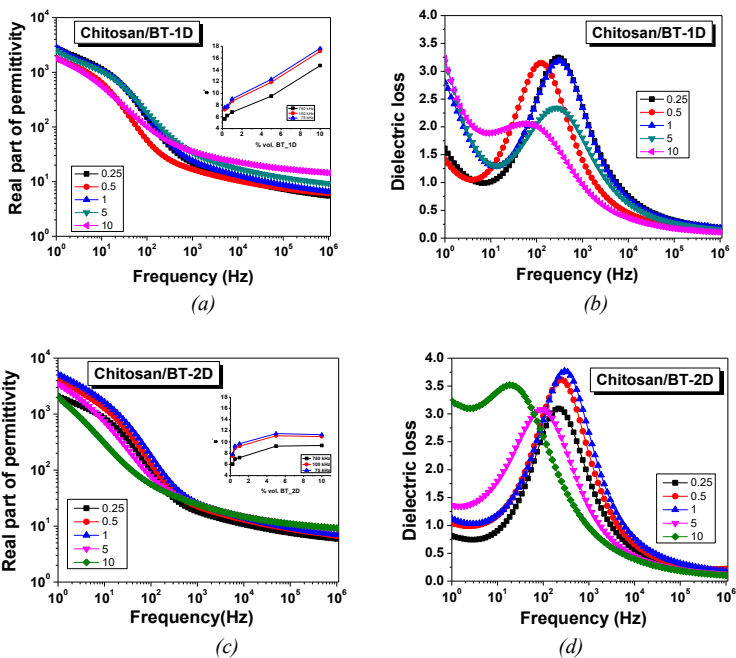


Figura 21 Dependența de frecvență a părții reale a permitivității (a,c) și a pierderilor dielectrice (b,d) pentru: (a,b) filme chitosan/BT-1D și (c,d) filme chitosan/BT-2D

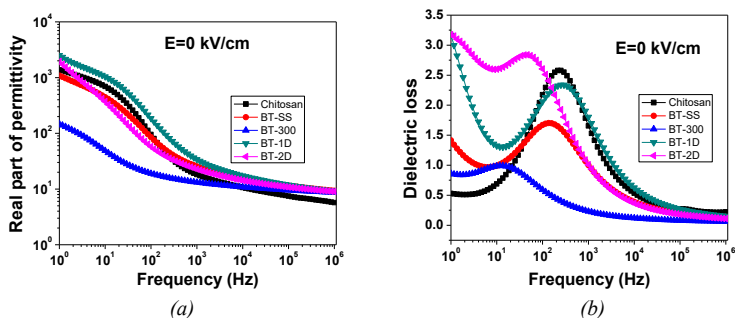
Pentru cazul particular al celor două morfologii am observat:

- Particule 1D: prezintă o creștere aproape liniară a permitivității până la $\epsilon' \approx 18$ pentru 10% vol. BT, menținând pierderi moderate. Aceasta se explică prin percolarea indusă de geometria aciculară, care favorizează formare de rețele între particulele anorganice, confirmând predicțiile teoretice[25-26].
- Particule 2D: urmează un comportament apropiat particulelor sferice/poliedrice, cu o tendință de saturație a ϵ' peste 1% vol. BT și valori comparabile cu cele obținute pentru particulele sferice. Pentru concentrația maximă de 10% vol. BT_2D se observă că maximum relaxării α s-a deplasat la frecvențe foarte joase (~ 10 Hz), iar pierderile scad rapid după $f = 1$ kHz, fenomen atribuit organizării plachetelor într-un strat ceramic parțial ordonat.

În concluzie, morfologia particulelor controlează polarizarea interfacială arhitecturile 1D fiind cele mai eficiente pentru creșterea permitivității și reducerea pierderilor dielectrice, în timp ce structurile 2D favorizează răspunsuri asemănătoare BT-ului masiv, mai ales la concentrații mari.

III.3.2 Proprietăți dielectrice la câmpuri înalte

Pentru a evalua efectul morfologiei asupra proprietăților de câmp intens, au fost investigate compozitele cu 5% vol. BT ($\approx 38\%$ raport masic). S-au analizat toate cele patru morfologii (sfere, poliedre, fire și plachete), iar rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 22.



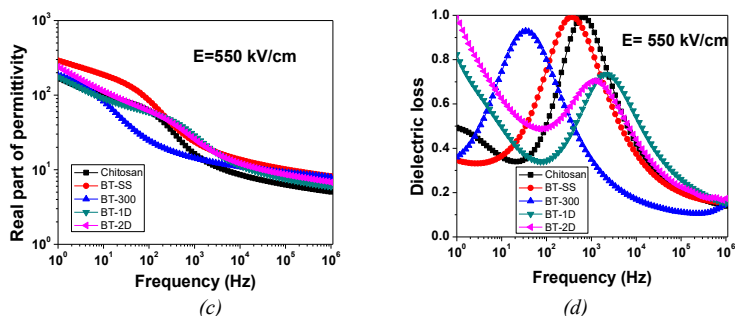


Figura 22 Dependența de frecvență a proprietăților dielectrice la $E = 0 \text{ kV/cm}$ și $E = 550 \text{ kV/cm}$:
(a, c) partea reală a permitivității; (b, d) pierderile dielectrice

Se poate observa că la $E = 0 \text{ kV/cm}$, toate probele prezintă o relaxare de tip Debye peste care se suprapune o relaxare datorată polarizației interfaciale la frecvențe mici. Cea mai mică contribuție a acestei polarizații este în cazul compozitelor cu particule sferice. La aplicarea unui câmp înalt ($E = 550 \text{ kV/cm}$) se observă o scădere a permitivității și o reducere a fenomenelor de polarizare interfacială pentru toate morfologiile. În plus, toate pierderile dielectrice sunt mai mici, iar maximum datorat relaxării α a polimerului se mută către frecvențe mai mari, sugerând o reducere a timpului de relaxare datorită alinierii preferențiale a dipolilor.

În Figura 23 sunt reprezentate comparativ dependența de câmpul aplicat a permitivității și pierderilor pentru toate compozitele. Observăm că, dacă în cazul chitosanului pur, permitivitatea rămâne constantă până la câmpuri de $E = 800 \text{ kV/cm}$, după care scade liniar, adiția de particule de BT reduce acest câmp până la 200 kV/cm pentru compozitele cu BT-1D. După acest câmp prag, toate materialele au o scădere aproape liniară a permitivității. Remarcăm cel puțin două aspecte: adiția de structuri aciculare favorizează neliniaritatea (datorită percolării particulelor de BT), dar reduce drastic câmpul de străpungere, în timp ce particulele plachetare oferă o saturație rapidă în câmp.

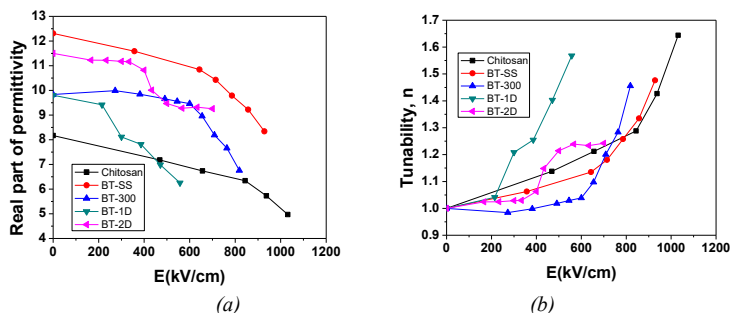


Figura 23 Proprietățile dielectrice de câmp înalt pentru compozitele cu 5% vol. BT: (a) dependența de câmpul aplicat al permitivității reale la $f = 550$ kHz; (b) tunabilitate dc vs. câmp electric aplicat

În concluzie, morfologia particulelor anorganice este un factor foarte important în proiectarea compozitelor polimer-oxid: morfologii 1D (fire/aciculare)- maximizează ϵ' , dar reduc câmpul de străpungere, în timp ce structurile 2D (plachete)- induc un comportament apropiat BT-ului masiv, cu saturație rapidă și pierderi moderate. Utilizarea particulelor sferice/poliedrice determină obținerea unui răspuns dielectric stabil, dar cu valori reduse ale ϵ' .

Aceste rezultate confirmă literatura recentă asupra nanocompozitelor pe bază de chitosan [28], demonstrând că morfologia joacă un rol determinant în controlul proprietăților funcționale ale materialelor compozite.

IV. Compozite chitosan- oxid de fier

Cel de-al doilea sistem compozit investigat a fost chitosan cu două tipuri de particule de oxid de fier, cu scopul de a obține caracter feri/feromagnetic în filmele flexibile, menținând în același timp caracterul eco-friendly și biocompatibil al matricei polimerice.

Analizele XRD și SEM (Figura 24) au confirmat obținerea a două tipuri de pulbere magnetică: FeOOH (structură ortorombică, morfologie aciculară), și respectiv Fe₂O₃ (structură romboedrală, hematită), în concordanță cu literatura de specialitate [29-30].

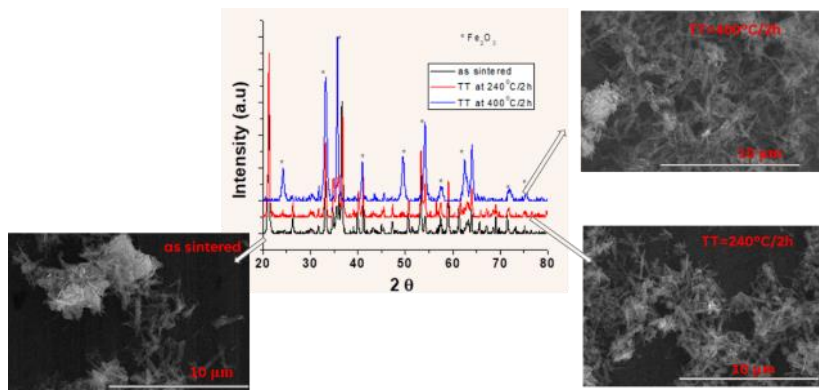


Figura 24 Difractograme de radiații X obținute pentru pulberile de oxid de fier după diferite tratamente termice și imaginile SEM ale acestora

Filmele compozite chitosan/oxid de fier (CS/FeOOH și CS/Fe₂O₃) au fost obținute similar celor cu BT. Au fost utilizate rapoarte volumice 0,25–5%, iar imaginile SEM (Figura 25) au evidențiat o dispersie uniformă a particulelor la concentrații reduse (<2,5% vol.), dar și creșterea porozității cu adaosul de oxid, în special în cazul particulelor de FeOOH. Compozitele cu Fe₂O₃ prezintă o microstructură densă și compactă, indicând o interacțiune mai favorabilă la interfața polimer–ceramic.

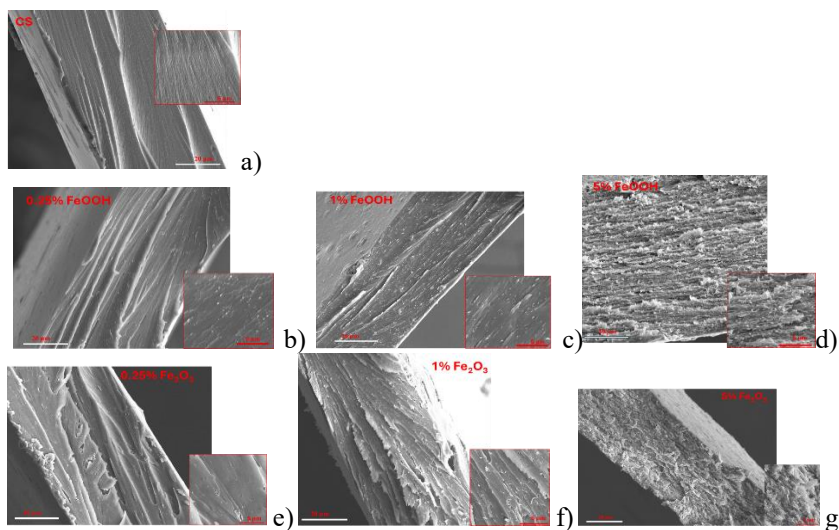


Figura 25 Imagini SEM pe fractura filmelor: (a) matricea de chitosan, (b-d) compozitele cu FeOOH și (e-g) compozitele cu Fe_2O_3

IV.1 Proprietăți magnetice

Proprietățile magnetice ale pulberilor și filmelor compozite au fost investigate la temperatura camerei. Măsurătorile de histerezis (Figura 26) au confirmat caracterul feri/antiferomagnetic al pulberilor, cu magnetizație de saturație (M_s) mai mare în cazul particulelor de FeOOH (~12 emu/g) [31]. Filmele compozite au păstrat acest comportament, cu valori M_s proporționale cu conținutul de oxid (până la 4 emu/g pentru 5% vol. FeOOH și 2,8 emu/g pentru Fe_2O_3), aspect util pentru aplicații magneto-dielectrice în circuite flexibile. Coercitivitatea constantă indică lipsa interacțiunii chimice între faze [32-33].

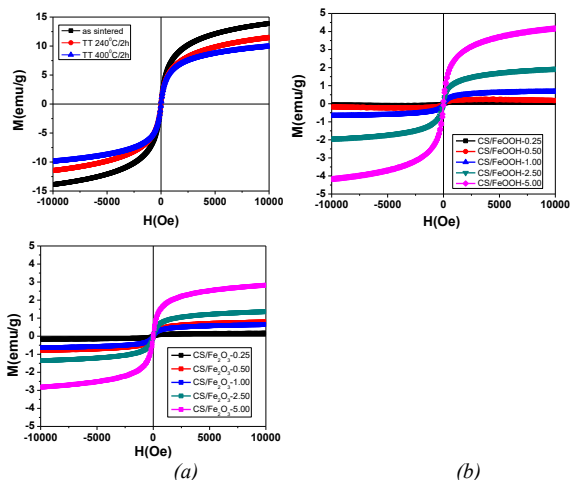


Figura 26 Curbele de histererez magnetic la temperatura camerei pentru: (a) pulberile de oxid de fier; (b) filmele compozite chitosan/FeOOH; (c) filmele compozite chitosan/Fe₂O₃

IV.2 Proprietăți electrice

Diagramele Argand (Figura 27) prezintă și în acest caz două semicercuri bine delimitate asociate procese intrinseci (frecvențe mari) și proceselor extrinseci de tip polarizare interfacială pentru frecvențe joase.

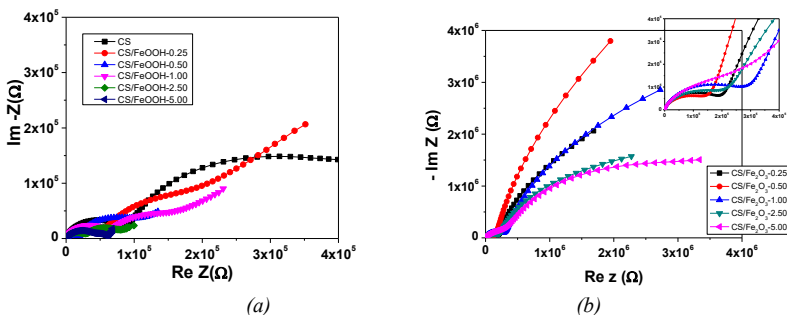


Figura 27 Diagrama Argand pentru filmul de chitosan pus și filmele compozite: (a) CS/FeOOH; (b) CS/Fe₂O₃

Dependența de frecvență a permitivității reale (Figura 28) evidențiază relaxări de tip Debye suprapuse cu relaxări Maxwell–Wagner, mai pronunțate la compozitele cu FeOOH. Pentru frecvențe >10 kHz, permitivitatea crește la concentrații mici de oxid, urmată de o scădere/saturație la conținut mai mare. În cazul compozitelor cu FeOOH prezența porozității pentru concentrații mari de particule anorganice a determinat o scădere a permitivității pentru concentrații $> 1\%$, anulând efectul particulelor oxidice. Pierderile dielectrice (Figura 29) sunt ridicate la frecvențe $<10^4$ Hz, cu relaxări suplimentare asociate particulelor magnetice (1–100 Hz pentru FeOOH, <1 Hz pentru Fe_2O_3), similare cu comportamente raportate pentru compozite pe bază de chitosan și materiale ceramice în referințele [10] respectiv [34] .

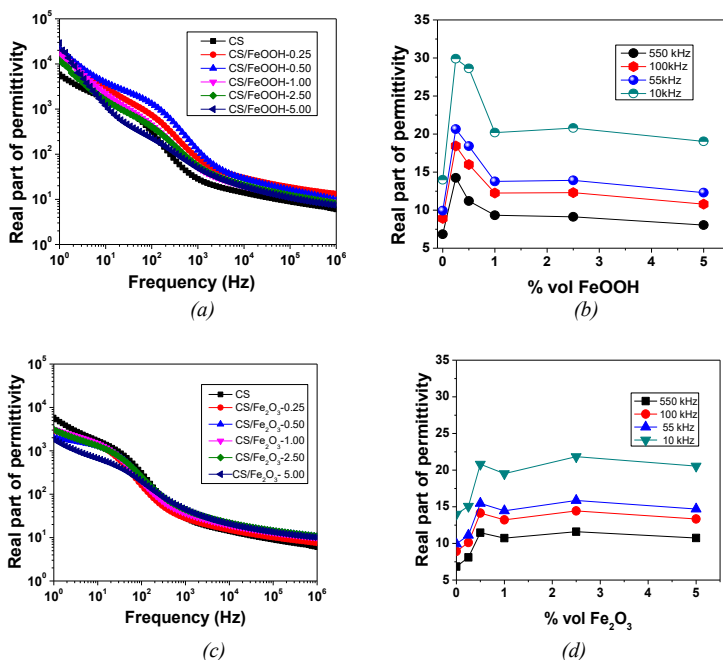


Figura 28 Dependența de frecvență a părții reale a permitivității pentru (a) CS/FeOOH și (c) CS/ Fe_2O_3 ; (b, d) Dependența de concentrație a părții reale a permitivității pentru cele două tipuri de compozite la câteva frecvențe selecționate

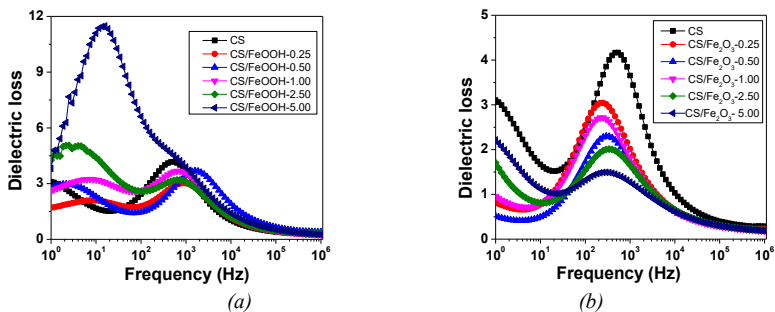


Figura 29 Dependența de frecvență a pierderilor dielectrice pentru (a) CS/FeOOH și (b) CS/Fe₂O₃

Din reprezentarea log-log a conductivității (Figura 30) se observă 3 regiuni distincte pentru concentrații reduse de particule magnetice și reducerea progresivă a mecanismelor de conducție la concentrații mari. Fe₂O₃ determină o conductivitate mai scăzută și un comportament dielectric mai stabil, în timp ce FeOOH accentuează polarizarea interfacială și procesele de conducție prin polaroni [35].

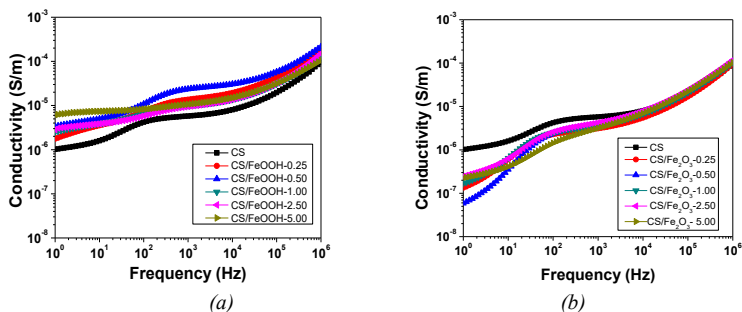


Figura 30 Dependența de frecvență a conductivității pentru filmele compozite (a) CS/FeOOH și (b) CS/Fe₂O₃

În concluzie, comparând proprietățile ale celor două tipuri de filme compozite am observat că:

- Adiția de Fe_2O_3 îmbunătățește proprietățile dielectrice prin reducerea conductivității, scăderea pierderilor, reducerea contribuțiilor extrinseci la permitivitate datorită microstructurilor omogene obținute și a porozității reduse.
- Adiția de FeOOH permite obținerea unei magnetizații superioare, a unor permitivități mai mari, dar și a unei porozități crescute și o puternică neomogeneitate în filmele compozit. De asemenea, aceste compozite au un răspuns dielectric mult mai complex datorită fenomenelor de polarizație interfacială.

V. CONCLUZII GENERALE

Dezvoltarea materialelor avansate pentru electronică flexibilă reprezintă o direcție strategică în cercetarea contemporană, în special datorită cerințelor pentru dispozitive sustenabile, biocompatibile și cu aplicații portabile, sau integrate în circuite flexibile. Această lucrare a investigat sistemele compozite pe bază de chitosan, un biopolimer, în combinație cu oxizi funcționali – BaTiO_3 , FeOOH și Fe_2O_3 , pentru a obține materiale multifuncționale, cu proprietăți dielectrice și magnetice controlabile.

Principalul obiectiv al tezei a fost optimizarea raportului între flexibilitate, performanță funcțională și caracter ecologic. Rezultatele obținute confirmă faptul că microstructura, morfologia și dimensiunea particulelor anorganice au un rol esențial în definirea proprietăților finale.

Astfel, sistemele chitosan- BaTiO_3 au evidențiat o corelație clară între dimensiunea particulelor, structura cristalină și comportamentul dielectric, atât la frecvențe joase, cât și optice. În plus, utilizarea diferitelor metode de sinteză (reacție în stare solidă, coprecipitare și hidrotermală) a permis controlul morfologiei și dispersiei particulelor în matrice, cu impact direct asupra permitivității, pierderilor dielectrice și răspunsului la câmp electric ridicat.

Pentru sistemele chitosan-oxizi de fier, s-au obținut compozite magneto-dielectrice flexibile, cu creșteri semnificative ale magnetizării și permitivității fără creșteri excesive ale pierderilor dielectrice. Astfel, compozitele cu FeOOH au prezentat o magnetizare superioară, însă cu o porozitate mai mare și o polarizare interfacială mai complexă, în timp ce compozitele cu Fe_2O_3 au oferit o distribuție mai uniformă a particulelor,

proprietăți dielectrice mai stabile și pierderi reduse, fiind ideale pentru aplicații ce necesită uniformitate și reproducibilitate.

Un rezultat original al tezei a fost dezvoltarea unui protocol experimental pentru evaluarea caracteristicilor dielectric la câmp înalt, care a permis demonstrarea posibilității de reglare a răspunsului dielectric în funcție de istoricul aplicării câmpului. Acest protocol s-a dovedit util atât pentru compozitele chitosan–BT, cât și pentru cele chitosan–oxizi de fier, evidențiind interacțiunile dinamice între matrice și faza anorganică și relevând fenomene de relaxare dipolară și polarizare interfacială.

Contribuțiile originale ale lucrării includ:

- Obținerea compozitelor cu interconectivități controlate (0-3, 1-3, 2-3), ceea ce permite proiectarea precisă a proprietăților multifuncționale;
- Corelarea sistematică între forma particulelor, gradul de dispersie și performanța dielectrică, optică și magnetică;
- Analiza comparativă între metodele de sinteză și efectul acestora asupra microstructurii și proprietăților finale;
- Extinderea caracterizării funcționale în domeniul opto-electronic și magneto-dielectric, contribuind la o înțelegere aprofundată a mecanismelor de relaxare, polarizare și transport de sarcină.

BIBLIOGRAFIE

1. Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). Introduction to X-ray Powder Diffractometry, Wiley-Interscience
2. Goldstein, J. et al. (2018). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (4th ed.). Springer
3. Sharma, A., Sharma, P., & Singh, S. (2019). Advanced techniques for the characterization of BaTiO₃: SEM, TEM, and XRD analysis for electroceramic applications. Journal of Materials Research and Technology, 8(1), 499-508
- Mezger, T. G. (2020). The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers. Vincentz Network.
4. Mezger, T. G. (2020). The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers. Vincentz Network
5. Eaton, P., & West, P. (2010). Atomic Force Microscopy. Oxford University Press.
6. Vahabi, H., Nazempour, A., & Majumder, A. (2018). "AFM-based force spectroscopy: characterization, modeling and biomedical applications." Materials Research Express, 5(3), 032001.
7. Smith, B.C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press, 2011.
8. Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 2004.
9. Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.). John Wiley & Sons
10. Gabriela Turcanu, Iuliana Stoica, Raluca Marinica Albu, Cristian-Dragos Varganici, Mihaela Iuliana Avadanei, Andreea Irina Barzic, Lavinia-Petronela Curecheriu, Paola Stagnaro; Maria Teresa

11. Dawber, M., Rabe, K. M., Scott, J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides, *Rev. Mod. Phys.*, 2005, 77(4), 1083
12. Soin, N. et al. Enhanced piezoelectric properties in BaTiO₃ reinforced polymer composites, *Smart Mater. Struct.*, 2012, 21(11).
13. Pankove, J. I. (1971). *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications
14. Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium." *Physica Status Solidi B*, 15(2), 627–637.
15. Born, M. & Wolf, E., *Principles of Optics*, Cambridge University Press, 1999.
16. C. Gómez-Pastora, E. Bringas, I. Ortiz, “Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nanoadsorbents in environmental applications,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 256, pp. 187–204, 2014.
17. B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Ed., Wiley-IEEE Press, 2008
18. Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632.
19. Zhang, Q., et al. (2018). Structure–property relationships in BaTiO₃-based ferroelectric materials: A review. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(12), 4445–4469.
20. Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632.
21. Wang, Y., Zhang, L., & Xu, H. (2010). Influence of nanoparticle dispersion on the dielectric properties of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 70(10), 1513–1520.

22. Zhang, L., Liu, H., & Shen, Y. (2016). High dielectric constant polymer nanocomposites: Achievements and perspectives. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(43), 10375–10384. <https://doi.org/10.1039/C6TC03116C>
23. Fukada, E., & Yasuda, I. (1957). On the piezoelectric effect of bone. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(10), 1158–1162. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.1158>
24. Curecheriu L.P., Barzic, A.I., Stoica, I., Albu, R.M., Zaltariov, M.F., Turcanu G., Gheorghiu, F., Stagnaro, P., Buscaglia M.T., Tailoring the optical and dielectric properties of polysaccharide-based
25. Leontin Padurariu, Nadejda Horchidan, Cristina Elena Ciomaga, Lavinia-Petronela Curecheriu, Vlad Alexandru Lukacs, Radu Stefan Stirbu, George Stoian, Mihaela Botea, Valentin Adrian Maraloiu, Lucian Pintilie, Aurelian Rotaru, Liliana Mitoseriu, Influence of Ferroelectric Filler Size and Clustering on the Electrical Properties of (Ag-BaTiO₃)-PVDF Sub-Percolative Hybrid Composites, 15, 5744-5759 (2023)
26. Leontin Padurariu, Elisabetta Brunengo, Giovanna Canu, Lavinia Petronela Curecheriu, Lucia Conzatti, Maria Teresa Buscaglia, Paola Stagnaro, Liliana Mitoseriu, Vincenzo Buscaglia, Role of microstructures in the Dielectric properties of PVDF-Based Nanocomposites Containing High-Permittivity Fillers for Energy Storage, *ACS Applied Materials& Interfaces*, 15, 10, 13535-13544 (2023)]
27. B. González-Campos, E. Prokhorov, G. Luna-Bárcenas, A. Fonseca-García, I.C. Sanchez, Dielectric relaxations of chitosan: The effect of water on the α -relaxation and the glass transition temperature, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47 (2009) 2259–2271
28. B. González-Campos, E. Prokhorov, G. Luna-Bárcenas, A. Fonseca-García, I.C. Sanchez, Dielectric relaxations of chitosan: The effect of water on the α -relaxation and the glass transition temperature, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47 (2009) 2259–2271

29. Quang, N. D., Van, P. C., Majumder, S., Jeong, J. R., Kim, D., & Kim, C. (2022). Rational construction of S-doped FeOOH onto Fe₂O₃ nanorods for enhanced water oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 616, 749-758., Khoiroh, L. M., Mardiana, D., Sabarudin, A., & Ismuyanto, B. (2013). Synthesis of hematite pigments (α -Fe₂O₃) by thermal transformations of FeOOH. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2(1), 27-34
30. Pascariu, V., Padurariu, L., Avadanei, O., & Mitoseriu, L. (2013). Dielectric properties of PZT–epoxy composite thick films. *Journal of alloys and compounds*, 574, 591-599.
31. Gotić, M., et al. *J. Mater. Sci.*, 2005
32. Lemaire, B. J., Davidson, P., Ferré, J., Jamet, J. P., Panine, P., Dozov, I., & Jolivet, J. P. (2002). Outstanding magnetic properties of nematic suspensions of goethite (α -FeOOH) nanorods. *Physical review letters*, 88(12), 125507
33. Zhang, L. Y., Xue, D. S., & Fen, J. (2006). Magnetic properties of amorphous β -FeOOH nanowire arrays. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 305(1), 228-232
34. Curecheriu LP, Buscaglia MT, Buscaglia V, Mitoseriu L, Postolache P, Ianculescu A, et al. Functional properties of BaTiO₃–Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ magnetoelectricceramics prepared from powders with core-shell structure. *J Appl Phys* 2010;107:104106; León C, Lucía ML, Santamaria J. Correlated ion hopping in single-crystal yttristabilized zirconia. *Phys Rev B* 1997;55:882
35. A.K. Jonscher, *J. Mater. Sci.* 16, (1981) 2037

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE PE PARCURSUL STUDIILOR DOCTORALE

I. Articole indexate ISI

- a) Gabriela Turcanu, Iuliana Stoica, Raluca Marinica Albu, Cristian-Dragos Varganici, Mihaela Iuliana Avadanei, Andreea Irina Barzic, Lavinia-Petronela Curecheriu, Paola Stagnaro, Maria Teresa Buscaglia, "Design of polysaccharide-based nanocomposites for eco-friendly flexible electronics" Polymers, 17 (12), 1612 (2025), (ISI factor 4.9, AIS=0.700)
- b) Raluca Marinica Albu, Mihaela Iuliana Avadanei, Lavinia-Petronela Curecheriu, Gabriela Turcanu, Iuliana Stoica, Marius Soroceanu, Daniela Rusu, Victor Cojocaru, Andreea Irina Barzic, "Cellulose ether/citric acid systems loaded with ST nanoparticles with solvent-tailored features for energy-related technologies", Molecules 30 (15), 3271 (2025), (ISI factor 4.6, AIS=0.740)
- c) Lavinia Petronela Curecheriu, Andreea Irina Barzic, Iuliana Stoica, Raluca Marinica Albu, Mirela Zaltariov, Gabriela Turcanu, Felicia Gheorghiu, Paolo Stagnaro, Maria Teresa Buscaglia, Tailoring the optical and dielectric properties of polysaccharide-based composites through synthesis methods of inorganic filler, Polymers Composites, 1-9 (2025) (ISI factor 4.7, AIS=0.520)

II. Comunicări la conferințe internaționale

- a) Gabriela Turcanu, Lavinia-Petronela Curecheriu, Preparation and investigation of dielectric and magnetic properties of chitosan – FeOOH composite films / Prepararea și investigarea proprietăților dielectrice și magnetice ale filmelor compozite chitosan-FeOOH, Conferință științifică internațională organizată în contextul Zilei Internaționale a femeilor și fetelor cu activități în domeniul științei, 11-12 februarie 2025 (online)

III. Comunicări la conferințe naționale

- a) Irina Gabriela-Iulia, Curecheriu Lavinia Petronela „Prepararea și investigarea proprietăților dielectrice ale compozitelor chitosan-Ag-BaTiO₃”, Conferința FTEM 2022

- b) Irina Gabriela-Iulia, Curecheriu Lavinia Petronela „, Prepararea și investigarea proprietăților dielectrice ale filmelor compozite chitosan-BaTiO₃”, Conferința FTEM 2023
- c) Gabriela Turcanu, Petronel Postolache, Felicia Gheorghiu, Mihai Ciolan, Lavinia Curecheriu, Alin Cristian Lungu „Prepararea și investigarea proprietăților dielectrice și magnetice ale filmelor compozite chitosan-FeOOH”, FTEM 2024