UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TECHNOLOGIE POLITEHNICA BUCUREȘTI

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII

Multifuncționalitate în sisteme perovskitice feroice

~rezumatul tezei de doctorat~

Coordonator științific:

Prof.dr.ing. Adelina-Carmen Ianculescu

Doctorand:

Elena Mirabela Soare

București

2025

Introducere

Unul dintre cei mai prietenoși perovskiți cu mediul s-a dovedit a fi titanatul de bariu ($BaTiO_3$, BT), care este considerat a fi un material ferroelectric de referință. Datorită caracteristicilor lor numeroase, unice și versatile, precum permitivitatea ridicată, valorile ridicate ale coeficienților piroelectrici și piezoelectrici, comutarea feroelectrică, efectul PTCR, coeficientul electro-optic mare, materialele pe bază de $BaTiO_3$ (BT) au aplicații directe ca elemente pasive în circuite electronice, condensatoare ceramice multistrat (MLCCs), elemente de memorie, dispozitive cu efect de câmp (FeT), detectoare piroelectrice, actuatoare piezoelectrice, termistoare, senzori, traductoare, modulatoare electro-optice și dispozitive fotonice etc. [1-15]. În ultimii ani, eforturi considerabile de cercetare și dezvoltare au fost orientate către studiul și valorificarea unor sisteme pe bază de $BaTiO_3$ pentru realizarea dispozitivelor de înaltă frecvență reglabile, cum ar fi deplasatoare de fază, filtre, antene, circuite cu microunde pentru telefonia mobilă și, în general, în comunicațiile prin satelit [16-18]. Reînnoirea interesului pentru materialele pe bază de $BaTiO_3$ este legată și de unele caracteristici recent descoperite, precum densitatea energetică ridicată și eficiența energetică, care le recomandă drept candidați promițători pentru sistemele de stocare a energiei [19-22]. Totuși, pentru fiecare tip de aplicație, sunt necesare cerințe specifice. De exemplu, aplicațiile de stocare a energiei necesită utilizarea unor materiale cu permitivitate ridicată, pierderi reduse, polarizare moderată și câmp de rupere ridicat [19-22], în timp ce dispozitivele cu microunde necesită dielectrice cu o capacitate ridicată de reglare a câmpului electric ($n = \varepsilon(E)/\varepsilon(0) \geq 1.5$), permitivitate moderată (sub 1000) și pierderi dielectrice reduse (sub 3%) [23, 24]. Toate aceste cerințe pot fi uneori incompatibile între ele și există un interes crescut pentru personalizarea caracteristicilor electrice prin descoperirea de noi materiale, combinații de materiale sau parametri de procesare pentru a asigura controlul nano/microstructural.

Tendința actuală de miniaturizare și integrare crescută a dispozitivelor electronice, care urmărește obținerea unor proprietăți funcționale superioare într-un volum cât mai redus, necesită fabricarea de dispositive cu geometrie limitată, bazate pe entități/arhitecturi de dimensiuni nanometrice sau nanostructurare.

1. Influența conținutului de Hf în sistemele $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ preparate prin metoda Pechini modificată

Compoziție, puritatea fazei și structura cristalului

Spectrele XRD la temperatura camerei ale nanopulberilor $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$, prezentate în Fig. 1(a), evidențiază prezența fazei perovskite bine cristalizate, fără faze secundare detectabile bogate în Ba sau Ti [25]. Creșterea proporției de hafniu determină deplasarea peak-urilor XRD către valori mai mici ale unghiului de difracție 2θ, ca urmare a creșterii volumului celulei unitare. Această evoluție și puritatea fazei perovskite sunt dovezi clare că Hf^{4+} este complet încorporat în situsurile Ti din rețeaua BT, ducând la formarea unor soluții solide BTH omogene. Gradul de cristalinitate al celor patru pulberi BTH depășește 90%. Așa cum se demonstrează prin detaliile regiunii corespunzătoare intervalului $2\theta = 44.5$-$46.5°$ din Fig. 1(b), aspectul simetric al profilurilor lor și absența oricărei divizări a reflexiilor (200) sugerează o structură pseudocubică.

Folosind rafinarea Rietveld, cele mai bune rezultate de potrivire au fost obținute atunci când s-a luat în considerare un amestec de faze tetragonale și cubice pentru toate pulberile BTH investigate. Pentru a se potrivi cât mai exact cu datele XRD, au fost luate în considerare o serie de variante, ținând cont de distorsiunile complexe găsite în sistemele bazate pe BT de dimensiuni nanometrice [26, 27-32]. Acestea au inclus modelul monofazic (cubic, C, pentru toate cele patru pulberi, tetragonal, T și ortorombic, O, pentru pulberile BTH cu x = 0; 0.05; 0.10 și romboedric, R, pentru x = 0.10; 0.20), modelul bifazic (T+C pentru toate probele, T+R și R+C pentru x = 0.10 și x = 0.20), precum și modelul trifazic (T+R+C pentru x = 0.20).

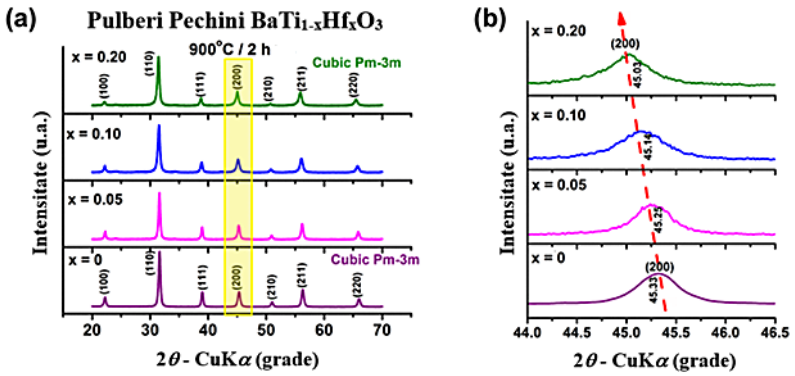


Fig. 1. (a) Diagrame de difracție cu raze X la temperatura camerei ale nanopulberilor $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ preparate prin metoda Pechini modificată și calcinate la 900°C timp de 2 ore și (b) detaliu (zona galbenă din Fig. 1(a)) al regiunii corespunzătoare unghiurilor de difracție 2θ = 44.5-46.5° [25].

Morfologia

Imaginile TEM în câmp luminos, prezentate în Fig. 2(a)-(d), evidențiază morfologia pulberilor BTH investigate. Toate compozițiile sunt formate din particule cu dimensiuni în domeniul nanometric. Similar cu dimensiunea medie a cristalitelor, s-a constatat că dimensiunea medie a particulelor <*d*> scade odată cu creșterea conținutului de solut, de la 39.8 nm pentru pulberea BT nedopată (inserție în Fig. 2(a)), până la 15.3 nm pentru pulberea cu cel mai mare conținut de Hf, adică BTH20 (inserție în Fig. 2(d)). Această tendință indică efectul inhibitor al Hf asupra creșterii particulelor. Comparând valorile dimensiunii medii a cristalitelor calculate din datele XRD cu valorile dimensiunii medii a particulelor estimate din investigațiile TEM, se poate concluziona că nanoparticulele sunt în principal monocristale. Nanoparticulele echiaxe prezintă predominant forme poliedrice cu fețe și muchii plane bine definite și colțuri ușor rotunjite. Se pot observa, de asemenea, unele particule ultrafine rotunjite sau aproape sferice. Distribuția dimensiunilor acestora este unimodală, așa cum reiese din histogramele prezentate ca inserții în colțurile din dreapta sus ale Fig. 2 (a)-(d).

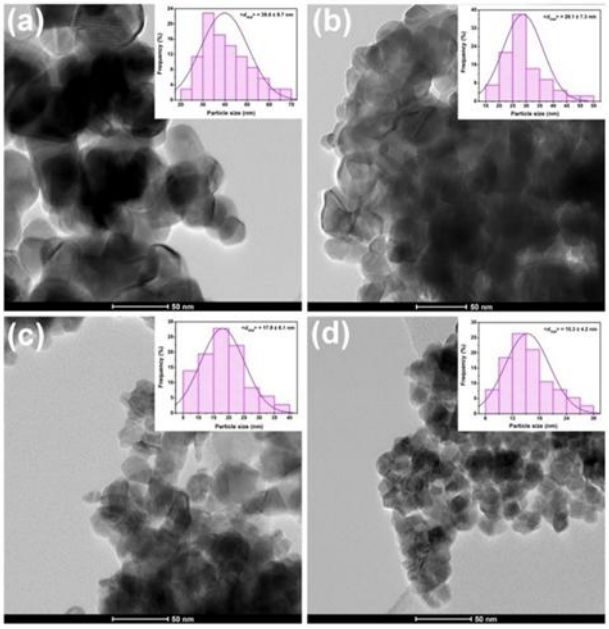


Fig. 2. (a)-(d) Imagini TEM ale nanopulberilor $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ preparate prin metoda Pechini modificată și recoapte la 900°C timp de 2 ore: (a) x = 0; (b) x = 0.05; (c) x = 0.10 și (d) x = 0.20; inserțiile din colțurile din dreapta sus ale Fig. 2 (a)-(d) afișează histogramele care indică distribuția dimensiunilor particulelor pentru pulberile investigate.

Ceramica $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ cu granulație fină consolidată prin sinterizare cu descărcare în plasmă

Puritatea fazei și structura cristalină a ceramicii BTH

Spectrele XRD din Fig. 3(a) pentru toate ceramicele rezultate relevă o structură monofazică perovskită, similar pulberilor BTH inițiale. Detaliul din Fig. 3(b), corespunzător regiunii marcate cu un dreptunghi albastru deschis în Fig. 3(a), sugerează o schimbare treptată a simetriei celulei unitare odată cu creșterea adaosului de Hf^{4+}. Astfel, pentru proba BT nedopată, prezența caracteristicii asimetrice sub formă de umăr în partea stângă a reflexiei (200) este atribuită planului cristalin (002), indicând o structură tetragonală (T) feroelectrică tipică (grup spațial *P4mm*). Pentru proba BTH cu cel mai mic conținut de Hf (x = 0.05), profilul asimetric al reflexiei (200) este păstrat, dar cu o modificare a raportului de intensitate al celor două peak-uri adiacente (002)/(200). Spre deosebire de proba nedopată, unde intensitatea reflexiei (200) prevalează asupra reflexiei (002) de intensitate redusă, în proba BTH05 se observă un raport opus. Această caracteristică este specifică structurii ortorombice (O) (grup spațial *Amm2*), unde primul peak marcat cu un simbol de tip asterisc în Fig. 3(b) este atribuit planului cristalin (022). Acest raport este ~1.18 pentru ceramica BTH05, ceea ce sugerează că, în această compoziție, ar trebui luat în considerare un amestec de faze T+O, cu o ușoară predominanță a modificării O. Această constatare este susținută de analiza celui de-al doilea detaliu din Fig. 3(c), care corespunde regiunii 2θ = 73-76.5°, delimitată de dreptunghiul roz din Fig. 3(a). Modificarea structurală, odată cu creșterea conținutului de Hf de la x = 0 la x = 0.05, este evidențiată de divizarea peak-ului (301)/(310), specific fazei tetragonale (T) a $BaTiO_3$, în două peak-uri adiacente, și anume (042)/(113) și (331), care corespund distorsiunii ortorombice (O). Aceste peak-uri, împreună cu reflexia (024) a structurii O, care corespunde reflexiei (103) în polimorf T, sunt ușor deplasate către unghiuri de difracție mai mici. Prin urmare, se poate concluziona că, la temperatura camerei, compoziția BTH05 ar trebui plasată în proximitatea tranziției de fază O-T.

O creștere suplimentară a conținutului de Hf induce o nouă modificare structurală, astfel încât pentru ceramicile BTH10 și BTH20 se observă un singur peak, așa cum se arată în ambele imagini detaliate din Fig. 3(b) și Fig. 3(c). Acest lucru sugerează prezența unei ceramici monofazice cu structură C sau T, sau a unei compoziții bifazice, constând dintr-un amestec al celor două faze (romboedric (R)+cubic (C)). Modificarea R prevalează în probele BTH10 și BTH20, însă proporția acesteia se reduce odată cu creșterea conținutului de Hf, ceea ce duce la o creștere corespunzătoare a fazei C. Analiza structurală indică faptul că proba BTH20 se află în proximitatea tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică la temperatura camerei.

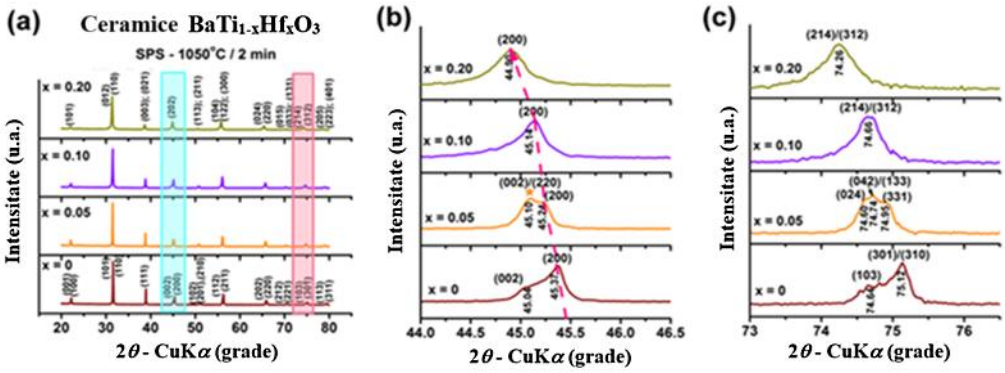


Fig. 3. (a) Difractograme de raze X la temperatura camerei ale ceramicii $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ consolidate prin SPS la 1050°C timp de 2 min; (b) detaliu (dreptunghiul albastru deschis din Fig. 3(a)) al regiunii corespunzătoare unghiurilor de difracție 2θ = 44.5-46.5° și (c) detaliu (dreptunghiul roz din Fig. 3(a)) al regiunii corespunzătoare unghiurilor de difracție 2θ = 73-76.5° [25].

Influența conținutului de Hf asupra parametrilor structurali, în special creșterea volumului celulei unitare și a micro-tensiunilor interne, concomitent cu reducerea dimensiunii medii a cristalitelor odată cu creșterea conținutului de Hf, este similară cu cea care acționează în pulberile BTH inițiale.

Microstructură

Imaginea FE-SEM a ceramicii BT proaspăt fisurate arată o microstructură densă, omogenă, cu granulație fină, formată din granule poliedrice bine fațetate, uniforme ca formă și dimensiune (Fig. 4), care,datorită sudării puternice, au generat joncțiuni triple aproape perfecte. Proba fără pori prezintă o densitate relativă de 99.4% și o distribuție unimodală a dimensiunii granulelor, cu o dimensiune medie a granulelor, <*GS*> de 0.97 μm (inserție în Fig. 4(a)).

Încorporarea a 5 mol.% Hf pe situsurile Ti în BTH05 induce o perturbare specifică în microstructură, rezultată din fragmentarea timpurie a granulelor ceramice (Fig. 4(b)). Acest proces afectează uniformitatea microstructurală generală, determinând apariția unei mici fracțiuni de porozitate intergranulară, ceea ce provoacă o ușoară scădere a densității relative la 97.7%. Dimensiunea medie a granulelor scade la 0.76 μm, iar distribuția dimensiunii granulelor devine mai largă decât cea corespunzătoare probei BT nedopate, arătând o tendință incipientă către un tip bimodal, cu o fracțiune majoră (~58%) de granule mai mici, cu dimensiuni sub 0.6 μm, și aproximativ ~12% granule mai mari, cu dimensiuni cuprinse între (1.5-1.8) μm (inserție în Fig. 4(b)).

Creșterea conținutului de Hf în ceramicele BTH10 și BTH20 are un efect remarcabil asupra dimensiunii granulelor, care scade puternic spre domeniul nanometric (Fig. 4(c) și Fig. 4(d)). Astfel, valorile <*GS*> de 69 și 57 nm au fost estimate pentru BTH10 și respectiv BTH20. Scăderea dimensiunii granulelor este mult mai abruptă decât cea a dimensiunii particulelor observată în pulberile BTH inițiale.

În ciuda dimensiunilor reduse, forma poliedrică și fațetarea granulelor ceramice sunt menținute, după cum se poate observa în inserțiile din figurile 4(c) și 4(d). Uniformitatea microstructurală și densificarea sunt restabilite, în timp ce distribuția unimodală a dimensiunilor granulelor devine mai restrânsă, conform histogramelor prezentate în inserțiile figurilor menționate.

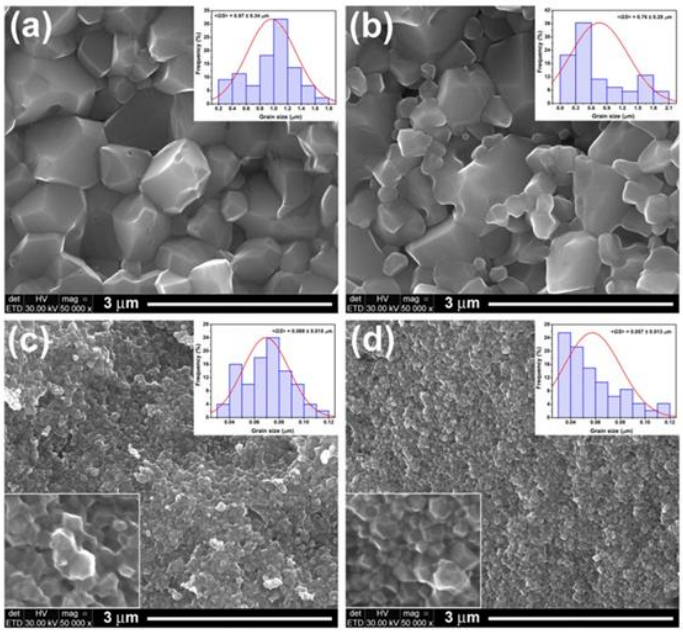


Fig. 4. (a)-(d) Imagini FE-SEM ale fracturii ceramicii $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ derivată din nanopulberile Pechini și consolidată prin SPS la 1050°C / 2 min: (a) x = 0; (b) x = 0.05; (c) x = 0.10 și (d) x = 0.20; inserțiile din colțurile din dreapta sus ale figurilor 4(a)-(d) afișează histogramele care indică distribuția dimensiunilor granulelor pentru toate ceramicile studiate; inserțiile din colțurile din stânga jos ale

figurilor 4(c) și 4(d) prezintă detalii ale microstructurii ceramicii nanocristaline $BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ și, respectiv, $BaTi_{0.80}Hf_{0.20}O_3$ [25].

Analiza Curie-Weiss

Creșterea conținutului de Hf împreună cu reducerea dimensiunii granulelor duce la un grad mai ridicat de difuzie a tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică. Natura dispersiei și gradul de difuzie au fost analizate utilizând ecuația Curie-Weiss modificată [33]:

$$\frac{\varepsilon'_A}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_A)^\gamma}{2\delta^2} \quad (1)$$

în care ε'_A este permitivitatea maximă la temperatura corespunzătoare T_A, δ descrie intervalul de temperatură în care are loc tranziția de fază, iar γ este gradul de difuzie al tranziției de fază ($1 \leq \gamma \leq 2$, $\gamma = 1$ pentru feroelectrici tipici și $\gamma = 2$ pentru „starea de relaxare completă"). Parametrii ε'_A și T_A sunt determinați prin ajustarea datelor dielectrice cu ecuația Lorentziană (1) și sunt comparați cu permitivitatea maximă ε'_m la T_C corespunzătoare. În timp ce ε'_A poate diferi ușor de ε'_m măsurat, T_A se dovedește a fi apropiat de T_C. Reducerea semnificativă, atât a ε'_A, cât și a ε'_m, reflectă suprimarea ordinii feroelectrice pe distanțe lungi datorită dopării cu Hf, în timp ce scăderea T_A și T_C indică destabilizarea stării feroelectrice cauzată de distorsiunile rețelei induse de Hf.

Introducerea Hf pe situsurile de Ti în rețeaua BT generează distorsiuni locale care perturbă ordinea feroelectrică pe distanțe lungi, ducând la efecte de polarizare localizate și la o gamă mai largă de temperaturi pentru tranziția de fază. Lărgirea crescândă a tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică observată la un conținut mai mare de Hf ($0.10 \leq x \leq 0.20$) este atribuită, în primul rând, dezordinii structurale mai semnificative și, prin urmare, diluării polarizării dipolare cauzate de substituirea Ti^{4+} cu Hf^{4+} în structura octaedrică [TiO_6]. La concentrații mai mari de Hf, distorsiunile devin mai pronunțate, creând regiuni polare de rază scurtă, care interacționează slab între ele. Acest comportament este responsabil pentru tranzițiile de fază difuze și valorile mai mici ale permitivității observate experimental. În plus, distorsiunile semnificative ale rețelei cristaline intensifică mecanismele localizate de captare a sarcinii, determinând procese suplimentare de relaxare a polarizării. Atenuarea tranzițiilor feroelectrice reflectă o perturbare substanțială a ordinii feroelectrice, în concordanță cu creșterea dezordinii structurale și slăbirea interacțiunilor dipolare pe distanțe lungi. Nanostructura pare să joace un rol cheie în diluarea caracterului ferroelectric, datorită densității ridicate a regiunilor de graniță ale granulelor, unde creșterea semnificativă a microdeformărilor asociate ar putea induce o eterogenitate structurală a granulelor ceramice.

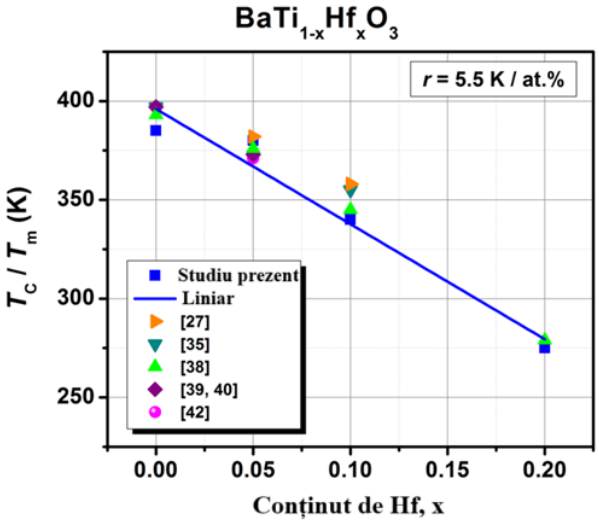


Fig. 5. Dependența temperaturii de tranziție de fază feroelectrică-paraelectrică, T_C / T_m, în funcție de conținutul de Hf pentru ceramica BTH consolidată prin sinterizare cu descărcare în plasmă investigată

în acest studiu, precum și pentru ceramica BTH consolidată prin sinterizare convențională, raportată în literatura de specialitate [25, 34-42].

Se observă că valorile temperaturii de tranziție feroelectric-paraelectrică $\mathbf{T_C}$ / $\mathbf{T_m}$ pentru probele BTH sunt ușor mai mici, ca urmare a dimensiunilor mai reduse ale granulelor, decât cele raportate în majoritatea lucrărilor recente, care au investigat ceramici mai grosiere cu compoziții similare, dar preparate prin metoda clasică de reacție în stare solidă (Fig. 5.) [34-36, 40,41,43].

Răspunsul histeretic ferroelectric P(E)

Buclele ferroelectrice *P(E)* ale ceramicii grosiere $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ cu câteva compoziții similare au fost raportate în referințele [34-36,41,44,45]. Cu toate acestea, buclele bine saturate înregistrate pentru câmpuri mari aplicate, cu amplitudine de aproximativ 30-45 kV/cm, pentru a permite compararea caracteristicilor lor, au fost prezentate doar în referințele [34-36]. Toate ceramicele investigate au susținut aplicarea unui câmp ridicat cu amplitudine de ~50 kV/cm, suficient pentru a asigura saturația și pentru a prezenta un răspuns stabil de comutare polarizare-câmp, cu bucle histerezis simetrice și bine închise. În ceea ce privește buclele *P(E)* raportate pentru ceramica grosieră BTH, acestea prezintă valori mai mici pentru aria buclei histerezis, factorul de rectangularitate P_r/P_S (sub 0.16) și valori similare cu cele din literatura de specialitate pentru câmpul coercitiv (E_C) (Fig. 6 (a), (b)) [34-36]. Polarizarea remanentă P_r ia valori sub 5 μC/cm^2 pentru toate compozițiile BTH cu granulație fină investigate (Fig. 6(b)), în timp ce pentru ceramica grosieră cu compoziții similare sau apropiate, în literatura de specialitate au fost raportate valori mai mari: 12-15 μC/cm^2 (pentru Hf: 5% și 11%) [35], 14 μC/cm^2 (5% Hf) și 8 μC/cm^2 (12% Hf) [36], 7-10 μC/cm^2 (2% Hf) [45]. Acest rezultat reprezintă un efect tipic al dimensiunii granulelor, similar cu cel înregistrat în cazul ceramicii pe bază de BT atunci când se reduce dimensiunea granulelor la scară nanometrică [32,46-49].

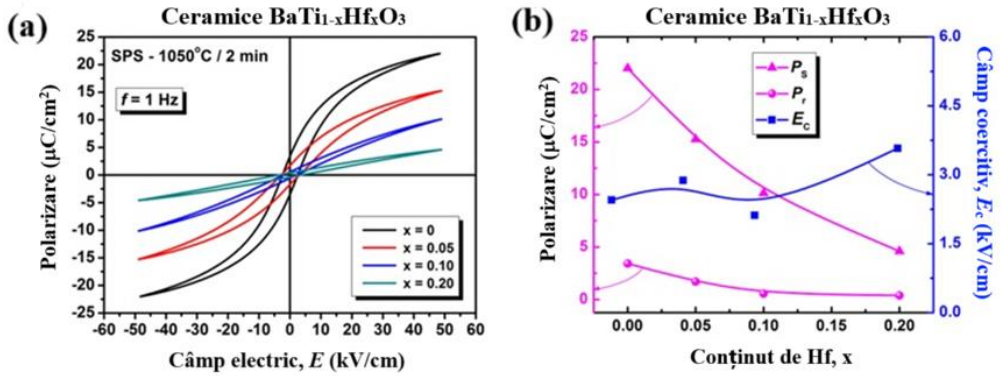


Fig. 6. (a) Bucle histerezis comparative pentru ceramica $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ (x = 0; 0.05; 0.10; 0.20) înregistrate la câmpul electric maxim aplicat și (b) evoluția P_S, P_r și E_C în funcție de conținutul de Hf corespunzător ceramicii BTH [25].

Buclele histerezis *P(E)* devin progresiv mai puțin saturate și mai înclinate odată cu creșterea adaosului de Hf, astfel încât factorul de rectangularitate scade până la valoarea 0.08 pentru BTH20. Răspunsul de polarizare este redus odată cu adaosul de Hf, cu o polarizare de saturație de la P_S ~ 22 μC/cm^2 în ceramica BT pură la P_S ~ 10 μC/cm^2 pentru compoziția x = 0.10. Compoziția BTH20 prezintă un comportament histeretic foarte redus, dar cu o neliniaritate minimă. Această tendință demonstrează transformarea treptată a entităților dipolare de la caracterul feroelectric cu ordine pe distanțe lungi la starea relaxor, caracterizată prin polarizare la scară nanometrică coercitivitate aproape zero. Valorile mici de polarizare și buclele histerezis subțiri și înclinate reflectă, de asemenea, o consecință a apropierii la temperatura camerei a intervalului pentru transformarea feroelectrică-paraelectrică odată cu creșterea adaosului de Hf, fiind o caracteristică a ceramicii nanostructurate pe bază de BT [32,46-50].

Ordonarea la distanță scurtă și evoluția tranzițiilor de fază vs. temperatură prin investigații de spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman este un instrument puternic, foarte sensibil în detectarea distorsiunilor locale în sistemele perovskite, unde apare dezordine sau perturbare în rețeaua cristalină din cauza dopării sau a structurării la scară nanometrică.

Pentru a urmări evoluția structurii și a monitoriza tranzițiile de fază în ceramica BTH, s-a înregistrat dependența de temperatură a dispersiei Raman în intervalul de temperatură (148-473) K. Diagrama din Fig. 7, arată dependența de temperatură a frecvenței modului „silențios" pentru BT și BTH05. S-a observat prezența a trei domenii de suprapunere de fază, și anume (R+O), (O+T) și (T+C). În comparație cu BT, pentru proba BTH05, domeniile (R+O) și (O+T) sunt deplasate către valori de temperatură mai ridicate, se lărgesc, în timp ce domeniul (T+C) devine mai îngust și se deplasează către temperaturi mai scăzute. Acest lucru este în concordanță cu variația opusă a temperaturilor de tranziție de fază la temperaturi scăzute T_1 și T_2, în raport cu temperatura de tranziție de fază feroelectrică-paraelectrică, T_C, în ceramica $BaTiO_3$ substituită homovalent în situsul B. În diagrama din Fig. 7, valorile temperaturii celor trei tranziții de fază determinate din dependența de temperatură a constantei dielectrice sunt marcate cu linii punctate în interiorul domeniilor bifazice. Domenii de coexistență a fazelor cristaline cu simetrii diferite au fost raportate și în titanatul de bariu dopat homovalent în situsul A, precum unele soluții solide $(Ba,Sr)TiO_3$ [26,51].

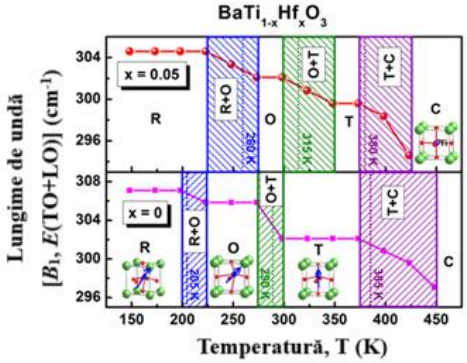


Fig. 7. Dependența în funcție de temperatură a frecvenței modului: [B_1, E(TO+LO)] în ceramicile BT și BTH05 [25].

Creșterea conținutului de Hf în BTH10 determină schimbări structurale evidente. Astfel, la 248 K, faza R a fost detectată prin caracteristicile corespunzătoare de temperatură scăzută.

Creșterea proporției de solut până la x=0.20 induce deplasarea modurilor [A_1(TO)], [A_1(TO), E(TO)] și [A_1(LO), E(LO)] către frecvențe mai mari. Prezența modului „silențios" nu este detectabilă nici măcar la temperaturi mai scăzute, în schimb, banda [A_1(TO)] prezintă un profil asimetric pe partea dreaptă și o deplasare semnificativă către ~289 cm^{-1}.

Diferența în evoluția dispersiei Raman a BTH10 și BTH20 poate fi explicată prin caracteristici specifice legate de tranziția de fază „ciupită" feroelectrică-paraelectrică în cele două compoziții menționate. Conținutul crescut de Hf în BTH20 comparativ cu BTH10 determină, prin urmare, nu numai scăderea echivalentă a T_m de la 345 la 325 K, ci și o difuzie mai pronunțată a tranziției de fază, așa cum indică datele de permitivitate în funcție de temperatură. BTH10 evoluează mai abrupt către faza paraelectrică decât BTH20, care pare să mențină o ordine polară mai puțin pronunțată, dar mai stabilă, cu mult peste T_m. Această constatare susține ipoteza că clusterele polare de dimensiuni nanometrice distribuite aleatoriu, încorporate într-o matrice cubică ca într-o stare de relaxare, pot apărea la temperaturi ridicate, înainte de dezvoltarea unei stări paraelectrice tipice, care pare să nu fi fost încă atinsă la temperatura maximă utilizată pentru investigațiile Raman efectuate în acest studiu.

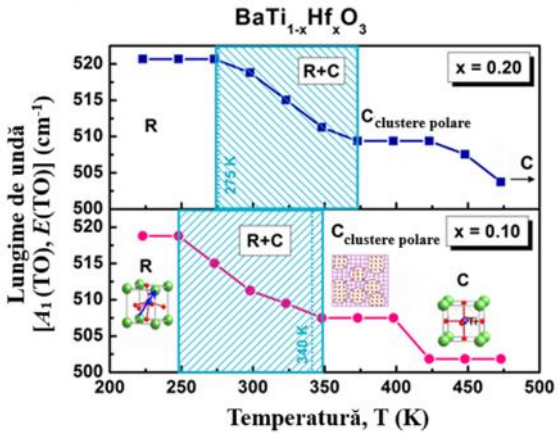


Fig. 8. Dependența frecvenței de temperatură a modului [A_1(TO), E(TO)] în ceramicile de BTH10 și BTH20 [25].

Diagrama din Fig. 8, bazată pe date de împrăștiere termo-Raman, care prezintă dependența de temperatură a frecvenței pentru modulul [A_1(TO), E(TO)] în probele BTH10 și BTH20, relevă în ambele cazuri un domeniu larg de temperatură în care coexistă polimorfii R și C. Acest domeniu, precum și cel corespunzător nanoregiunilor polare, este deplasat către temperaturi mai ridicate în BTH20, în comparație cu proba BTH10.

Prezența domeniilor bifazice în ceramica BTH sinterizată SPS cu granulație fină, examinată în această lucrare, a permis propunerea unei diagrame de fază la temperatură scăzută a sistemului $BaTiO_3$-$BaHfO_3$, pe baza datelor de împrăștiere termo-Raman și acelor dielectrice (Fig.9).

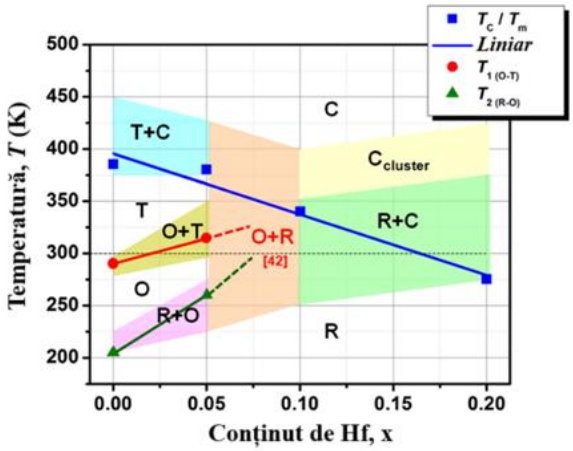


Fig. 9. Diagrama de fază propusă pentru sistemul $BaTiO_3$-$BaHfO_3$, bazată atât pe datele analizei dielectrice în câmp slab, cât și pe rezultatele spectroscopiei Raman, pentru ceramica BTH sinterizată prin SP, derivată din nanopulberi sintetizate prin metoda Pechini modificată [25].

2. Influența dimensiunii granulare asupra proprietăților funcționale în ceramici $BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ (BTH10) cu structură multiscalară obținută prin metoda Pechini

Influența compoziției asupra caracteristicilor structurale și proprietăților în ceramicile de BTH10

Nanopulberea BTH inițială și probele ceramice rezultate după consolidare prin strategii alternative nu conțin faze reziduale bogate în Ba sau Ti, fiind alcătuite numai din soluție solidă perovskită de $BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ bine cristalizată, așa cum se arată în Fig.10(a), (d) și (g).

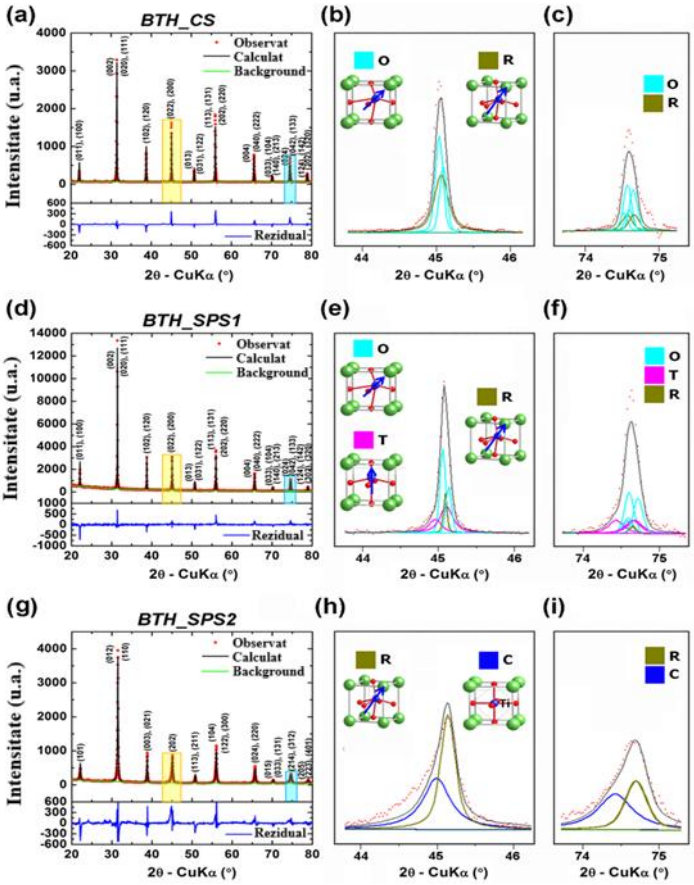


Fig. 10. (a)-(c) Difractogramele de raze X la temperatura camerei pentru ceramica $BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ consolidată prin diferite strategii: (a) sinterizare convențională la 1400°C/ 4 ore (*BTH_CS*), (d) sinterizare cu descărcare în plasmă la 1200°C/ 2 min *(BTH_SPS1*), (g) sinterizare cu descărcare în plasmă la 1050°C/ 2 min *(BTH_SPS2*); (b), (e), (h) detalii (dreptunghiurile gălbui din Fig.10 (a), (d), (g)) ale regiunii corespunzătoare unghiurilor de difracție 2θ = 43.7-46.2° și (c), (f), (i) detalii (dreptunghiurile albastre din Fig.10 (a), (d), (g)) ale regiunii corespunzătoare unghiurilor de difracție 2θ = 73.7-75.5°, care arată coexistența fazelor BTH cu simetrii diferite [52].

La temperatura camerei, s-a constatat prezența unui amestec dintr-o fază majoră ortorombică (O) și o cantitate semnificativ mai mică de fază romboedrică ® pentru proba ceramică *(BTH_CS*) obținută prin sinterizare convențională, așa cum indică separarea reflexiilor suprapuse situate la ~45° și ~75° în modelul corespunzător (Fig. 10(b), (c)), care corespunde, de asemenea, suprapunerii de faze determinate pentru ceramica grosieră $BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ fără tensiuni prin calcule de energie liberă Landau. Pentru probele BTH consolidate prin sinterizare cu descărcare în plasmă (SPS), structura cristalină depinde de temperatura de sinterizare. Astfel, o compoziție trifazică, constând dintr-un amestec de proporții apropiate de modificări ortorombice (O) și tetragonale (T) (O: 48.4%, T: 43.2%), împreună cu o cantitate mică de polimorfi romboedrici (R: 8.4%), a fost detectată pentru proba (*BTH_SPS1*) sinterizată la temperatură mai ridicată (Fig. 10(e), (f)), în timp ce în specimenul sinterizat la 1050°C (*BTH_SPS2*) s-a găsit o compoziție bifazică cu polimorfii R și C (Fig. 10(h), (i)).

Microstructura depinde, în mare măsură, de strategia de sinterizare utilizată pentru consolidarea corpurilor ceramice, după cum arată imaginile FE-SEM din Fig. 11. Toate probele prezintă microstructuri dense și omogene, cu granule echiaxe, uniforme ca formă și dimensiune (Fig.11(a), (b), (c)).

Histogramele reprezentate ca inserții în colțurile din dreapta jos ale Fig. 11(a), (b), (c) indică distribuții unimodale ale dimensiunii granulelor. Valorile <*GS*> de 3.7 μm, 2.8 μm și 0.07 μm au fost estimate pentru probele *BTH_SPS1*, *BTH_CS* și respectiv, *BTH_SPS2*. Astfel, s-a constatat că, indiferent

de tehnica de consolidare, probele cu granulație grosieră, cu dimensiunea medie a granulelor în intervalul micronic, au rezultat după sinterizare la temperaturi mai ridicate de 1400°C / 4 h pentru CS și 1200°C/ 2 min pentru SPS (Fig. 11(a), (b)), în timp ce o probă cu granulație fină, cu <*GS*> redusă la scară nanometrică, a fost obținută după SPS la 1050°C/ 2 min (Fig. 11(c)).

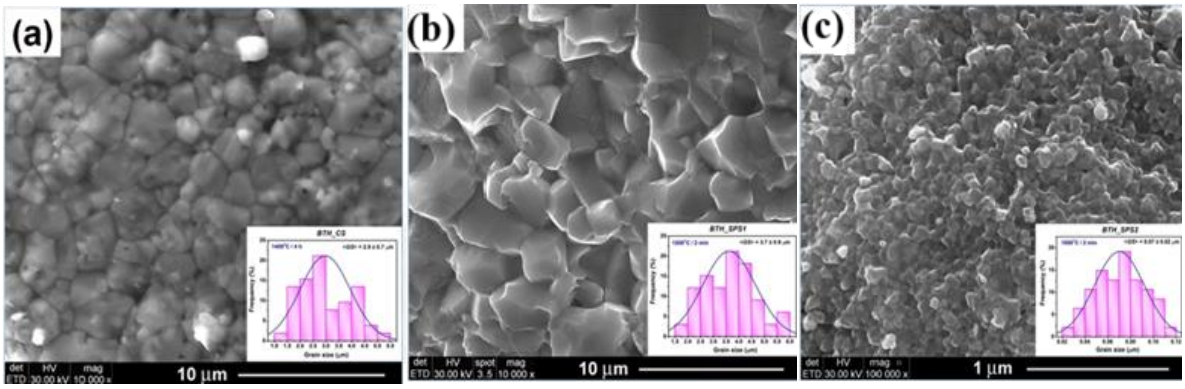


Fig. 11. Imagini FE-SEM cu diferite măriri: (a), (b), (c) imagini cu măriri mai mici: (a), sinterizare convențională la 1400°C / 4 ore (proba *BTH_CS*); (b) sinterizare cu descărcare în plasmă la 1200°C / 2 min (proba *BTH_SPS1*) și (c) sinterizare cu descărcare în plasmă la 1050°C / 2 min (proba *BTH_SPS2*); inserțiile din colțurile din dreapta jos ale Fig. 11(a), (b) și (c) afișează histogramele care indică distribuția dimensiunilor granulelor [52].

Compoziția fazică observată și diferențele microstructurale sunt legate de diferențele dintre metodele de sinterizare utilizate. În comparație cu sinterizarea convențională, realizată printr-un proces lent de densificare în echilibru, ce permite creșterea granulelor și echilibrarea defectelor și a câmpurilor locale de tensiune-deformare, SPS oferă un mecanism rapid de consolidare în stare de neechilibru. Densitățile relative ale acestora sunt mai mari: 99.7% (*BTH_SPS1*) și 98.8% (*BTH_SPS2*), față de 94% pentru ceramica (*BTH_CS*), ceea ce determină, de asemenea, un nivel mai ridicat al tensiunii interne. Proporția semnificativă de modificare cubică (C) găsită în ceramica nanocristalină *BTH_SPS2* ar putea fi explicată în termeni de o evoluție mai rapidă către tranziția de fază feroelectrică-paraelectrică ca urmare a reducerii *GS* [46], împreună cu tensiunile ridicate exercitate în regiunile limitelor granulare induse de nanostructurare.

Influența efectului dimensiunii în ceramica BTH10

$BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ consolidată prin cele trei strategii de sinterizare menționate anterior a fost analizată din punctul de vedere al influenței dimensiunii granulelor asupra proprietăților dielectrice în câmpuri joase și înalte. Măsurătorile în câmp slab permit urmărirea evoluției răspunsului dielectric în timpul tranziției feroelectric-paraelectric și identificarea caracteristicilor asociate cu dinamica domeniului, tranzițiile de fază și mecanismele de relaxare, evidențiind rolul dimensiunii, morfologiei și densificării granulelor în modelarea răspunsului dielectric.

În ceea ce privește partea reală a permitivității (ε′), răspunsul dielectric în funcție de temperatură a fost analizat pe o gamă largă de frecvențe (10^2 Hz-10^6 Hz) pentru ceramica BTH cu diferite dimensiuni ale granulelor (Fig.12(a), (b)).

Coexistența diferitelor modificări structurale într-un interval de temperatură mai mult sau mai puțin extins, ca urmare a proximității și difuzității tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică, a fost raportată și pentru ceramica BTH dopată cu 10 at.% Hf^{4+} obținută prin metoda clasică de reacție în stare solidă [53-55]. Astfel, peak-ul proeminent observat în jurul valorii de 345 K în dependența de temperatură a părții reale a permitivității dielectrice (ε′) din Fig.12(a) corespunde tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică a probei ceramice $BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ sinterizate prin SPS la 1200°C/2 min (*BTH_SPS1*). Tranziția ascuțită și valorile maxime ridicate ale permitivității (~6510 la 100 Hz) indică

faptul că materialul păstrează o ordine feroelectrică bine definită pe distanțe lungi. Poziția maximului permitivității nu depinde de frecvență și rămâne constantă pe toate frecvențele investigate. Totuși, inserția din Fig. 12(a) oferă o vedere mărită a regiunii de tranziție și evidențiază o dispersie subtilă a frecvenței ε′(T) în intervalul de temperatură imediat sub tranziție. Astfel, în timp ce temperatura Curie (T_C) rămâne neschimbată, valorile permitivității sub T_C arată o separare crescândă odată cu scăderea frecvenței.

În comparație cu proba *BTH_SPS1*, densificată aproape perfect, proba $BaTi_{0.9}0Hf_{0.10}O_3$ sinterizată convențional (*BTH_CS*) prezintă o tranziție de fază feroelectrică-paraelectrică cu o permitivitate maximă semnificativ mai mică (~3352 la 10^2 Hz), situată la $T_C \approx$ 340 K (Fig. 12(b)). Deși dimensiunea granulelor din ambele eșantioane este comparabilă, ceramica sinterizată convențional prezintă o densificare globală mai mică, reflectată într-o porozitate mai mare de ~ 6%. În consecință, reducerea permitivității este atribuită porozității crescute și polarizabilității efective reduse, specifice ceramicii sinterizate convențional.

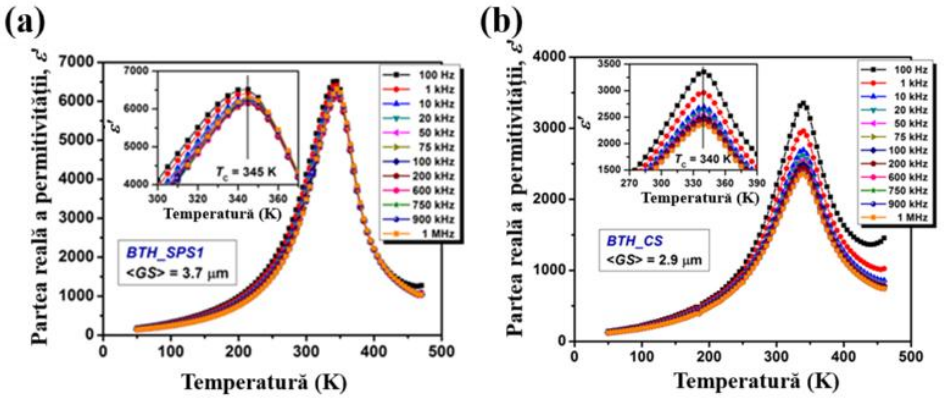


Fig. 12. Dependența de temperatură a răspunsului dielectric: (a), (b) partea reală a permitivității (ε′) pentru ceramica *BTH* cu diferite dimensiuni ale granulelor (<GS>): (a) *BTH_SPS1*, <*GS*> = 3.7 μm; (b) *BTH_CS*, <GS> = 2.9 μm [52].

Tranziția de fază pare mai largă și mai difuză, curbele $\varepsilon'(T)$ prezentând dispersie de frecvență pe ambele părți ale T_C. Permitivitatea scade odată cu creșterea frecvenței, de la ~3352 la 10^2 Hz până la ~2357 la 10^6 Hz, însă temperatura maximă dielectrică rămâne neschimbată, indicând faptul că materialul nu prezintă comportament relaxor.

Buclele histerezis (P-E) si performanța stocării de energie

Se observă că diferitele strategii de sinterizare, care au furnizat probe cu modificări structurale și microstructuri diferite, joacă un rol important în răspunsul histeretic. Proba ceramică *BTH_CS*, consolidată prin sinterizare convențională, prezintă o buclă histerezis mare, cu polarizare mai mică P_r = 5.5 μC/cm^2, E_C = 10 kV/cm și P_r/P_S = 0.49, al cărei comportament de comutare este legat de suprapunerea fazelor O și R, de nivelul de porozitate de 6% și conține, de asemenea, o contribuție rezistivă cu pierderi în câmp înalt.

Răspunsul histeretic al ceramicii dense, nanostructurate *BTH_SPS2* este caracterizat printr-o buclă foarte subțire și înclinată, cu o zonă de histerezis mică și o neliniaritate redusă, comparativ cu *BTH_SPS1*. Bucla *P(E)* nu este încă complet saturată la o amplitudine a câmpului de 50 kV/cm, pentru care polarizarea remanentă este P_r = 0.55 μC/cm^2, câmpul coercitiv al E_C = 2 kV/cm și factorul de rectangularitate P_r/P_S = 0.05.

Înclinarea buclei către un răspuns polarizare-câmp non-histeretic determinat pentru ceramica *BTH_SPS2* poate fi înțeleasă prin cei trei factori combinați induși de adăugarea de Hf și consolidarea prin sinterizare SPS: apropierea de tranziția feroelectric-relaxor, reducerea *GS* până la scară nanometrică

și apropierea de starea paraelectrică în jurul temperaturii camerei, așa cum indică prezența polimorfismului C.

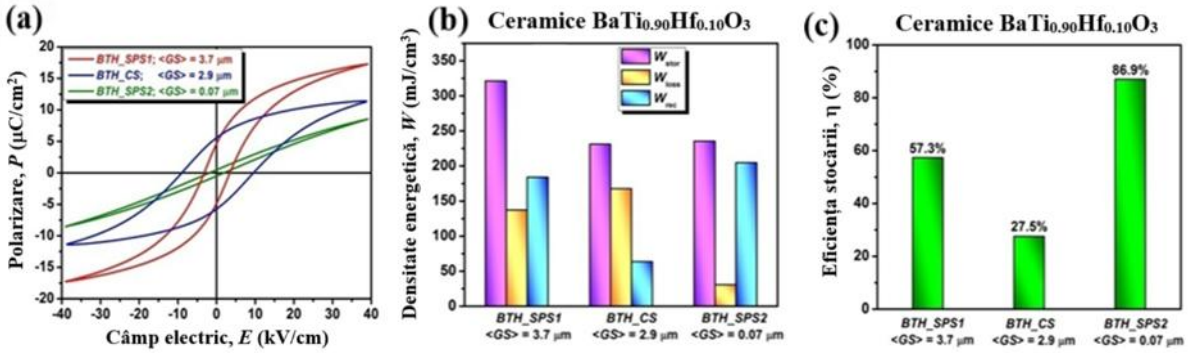


Fig. 13. (a) Bucle histerezis comparative pentru ceramica $BaTi_{0.90}Hf_{0.10}O_3$ obținută prin diverse metode de consolidare, înregistrate la câmpul electric maxim aplicat; (b) caracteristici de stocare a energiei: densitatea de stocare a energiei (W_{stor}), densitatea pierderilor de energie (W_{loss}) și densitatea energiei recuperabile (W_{rec}) și (c) eficiența de stocare (η), estimată pentru câmpul aplicat E = 50 kV/cm [52].

Influența dimensiunii granulelor, *GS*, asupra acestor proprietăți este prezentată în Fig.13(b)-(c). Printre probele BTH investigate, se observă avantajul utilizării consolidării SPS în furnizarea unor densități energetice mai mari și pierderi energetice mai mici, inducând astfel o eficiență ridicată de stocare în comparație cu proba clasică sinterizată. Ceramica nanocristalină ultrafină *BTH_SPS2* are o eficiență de stocare η de 86.9%, superioară celei raportate pentru ceramica cu granulație fină $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ cu dimensiunea granulelor aproape similară, investigată anterior (η ~70%) [51]. Ambele ceramici BTH sinterizate prin SPS au performanțe de stocare similare cu alte ceramici pe bază de $BaTiO_3$ raportate în literatură [19].

3. Influența dimensiunii granulelor asupra proprietăților funcționale ale ceramicii cu granulație fină $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$ (BST20) și $Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$ (BST40)

Ca și în cazul ceramicii $Ba(Ti,Hf)O_3$ (BTH), investigarea influenței dimensiunii granulelor asupra proprietăților funcționale ale ceramicii cu granulație fină $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) necesită prepararea, prin metode chimice umede, a nanopulberilor BST pure și omogene. Pentru acest studiu, au fost alese două compoziții BST descrise prin formulele nominale $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$ (BST20), găsită la temperatura camerei în stare feroelectrică, și $Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$ (BST40), găsită la temperatura camerei în stare paraelectrică.

Microstructura ceramicilor $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$ (BST20) și $Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$ (BST40)

Pentru a analiza caracteristicile microstructurale, s-au efectuat investigații FE-SEM pentru ceramicile cu granulație fină BST20 și BST40, în timp ce pentru a evidenția posibile variații structurale și compoziționale, s-au efectuat investigații TEM, HRTEM, SAED și EDX pe proba 2BST cu o dimensiune a granulelor de 179 nm.

Imaginile FE-SEM ale tuturor ceramicii cu granulație fină BST20 obținute prin SPS (Fig.14(a)-(c)) arată microstructuri dense, formate din granule echiaxe, mai uniforme ca formă și dimensiune și care prezintă distribuții unimodale de dimensiuni mai înguste (inserții din Fig.14(a)-(c)) [26]. Creșterea dimensiunii granulelor obținută prin creșterea temperaturii/platoului SPS determină o densificare mai bună prin reducerea porozității intergranulare. În plus, aceasta contribuie la o schimbare a formei granulelor, care evoluează de la o morfologie mai rotunjită la una mai bine fațetată, cu margini și colțuri

bine definite, astfel încât proba 3BST, cu o dimensiune a granulelor de 234 nm, prezintă grăunți aproape cuboidali.

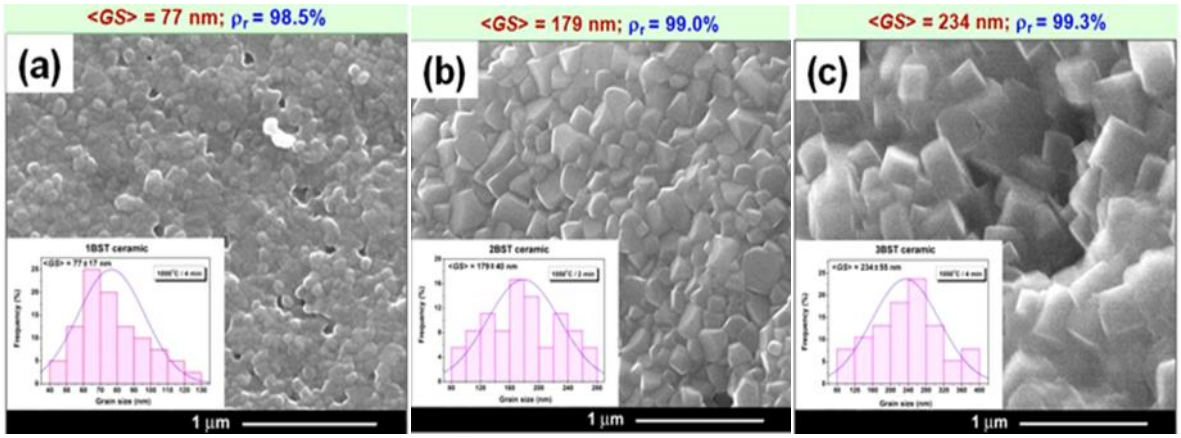


Fig. 14. Imagini FE-SEM ale fracturii ceramicii sol-gel BST20 cu diferite dimensiuni ale granulelor: (a) **1BST**: <*GS*> = 77 nm [26]; (b) **2BST**: <*GS*> = 179 nm [26]; (c) **3BST**: <*GS*> = 234 [26] nm.

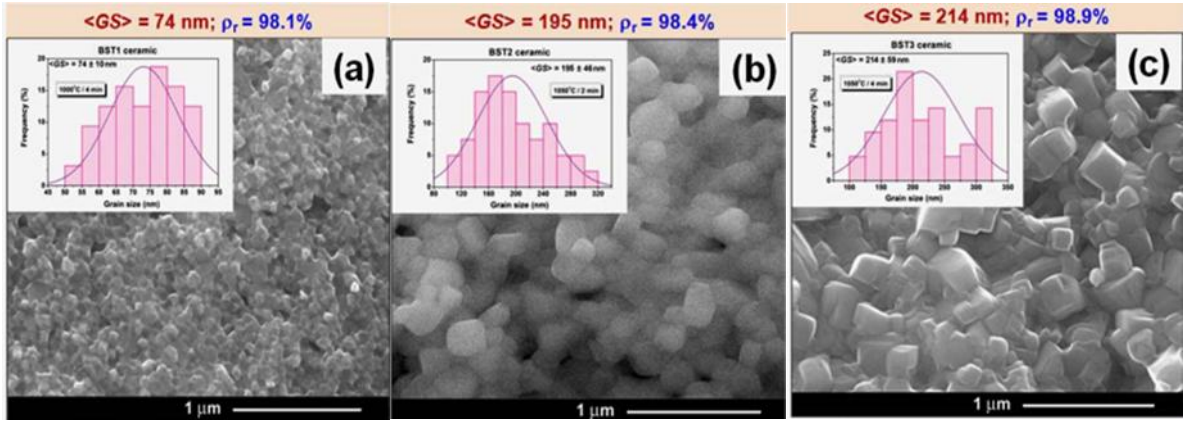


Fig. 15. Imagini FE-SEM ale fracturii ceramicii sol-gel BST40 cu diferite dimensiuni ale granulelor: sizes: (a) **BST1**: <*GS*> = 74 nm [51]; (b) **BST2:** <*GS*> = 195 nm [51]; (c) **BST3:** <*GS*> = 214 nm [51]

Investigațiile FE-SEM ale probelor BST40 cu granulație fină arată că proba ceramică obținută prin SPS la 1000°C timp de 2 minute (BST1) prezintă o dimensiune medie a granulelor <*GS*> de 74 nm, foarte apropiată de dimensiunea medie a particulelor $<d_{SEM}>$ ~ 73 nm găsită în nanopulberea BST40 inițială, sugerând că, în timpul procesului SPS, creșterea granulelor este puternic inhibată de viteza ridicată de încălzire (Fig. 15(a)). Creșterea atât a temperaturii SPS de la 1000 la 1050 °C, cât și a platoului SPS de la 2 la 4 minute are ca rezultat creșterea dimensiunii granulelor în intervalul submicronic. Astfel, valorile <*GS*> de 195 și 214 nm au fost estimate pentru ceramica consolidată prin SPS la 1050°C/2 min (BST2) și, respectiv, 1050°C/4 min (BST3) (Fig. 15(b) și Fig. 15(c)) [51]. Această creștere a dimensiunii granulelor este însoțită de o densificare ușor mai mare, datorită eliminării porozității intergranulare. În orice caz, pentru toate ceramica BST40 cu granulație fină au fost determinate valori ridicate ale densității relative, cuprinse între 98 și 99%. Ca și în cazul ceramicii BST20 cu granulație fină, odată cu creșterea dimensiunii granulelor, s-a observat o tendință către o morfologie cuboidală a granulelor (Fig. 15(a)-(c)). Distribuții unimodale ale dimensiunii granulelor (inserții în Fig. 15(a)-(c)) au fost obținute și pentru probele BST40 cu granulație fină.

Pentru a demonstra structura de tip „brick-wall" a acestor granule mici din ceramica feroelectrică 2BST, au fost efectuate investigații suplimentare TEM/HRTEM, combinate cu analiza SAED (Fig.16(a)-(g)).

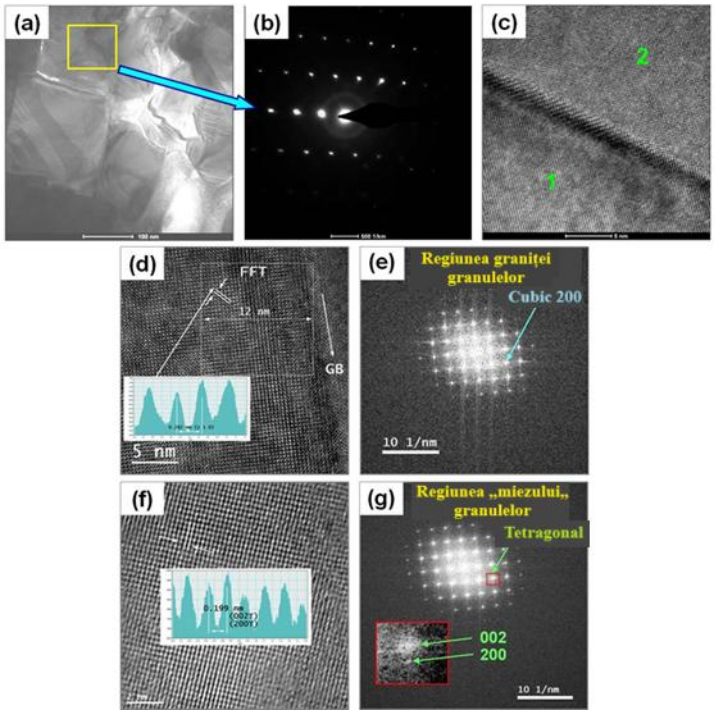


Fig. 16. (a) Imagine TEM; (b) Modelul SAED, care arată natura monocristalină a grăuntelui marcat cu dreptunghi galben în Fig. 16(a); (c) Imagine HRTEM care arată detalii ale regiunii limitei granulare între doi grăunți adiacenți denumiți 1 și 2; (d), (f) imagini HRTEM și (e), (g) spectre Fast Fourier Transform (FFT) corelate pentru: (d), (e) o zonă din interiorul unui strat cu grosimea de 12 nm, adiacentă limitei granulare, GB, marcată cu pătratul cu linie albă și (f), (g) zona miezului grăuntelui: inserții din Fig. 16(d), (f) – măsurători ale distanței *d* și inserție din Fig. 16(g) – vedere mărită a zonei marcate cu pătratul cu linie roșie din interiorul modelului FFT corespunzător miezului granulei, care arată prezența planurilor cristaline vecine (002) și (200), specifice structurii tetragonale [26].

Imaginea TEM a Fig. 16(a) arată prezența unor grăunți poliedrici, compacți, observați și în imaginea FE-SEM a Fig. 16(b). Acești grăunți apar ca cristale unice, luând în considerare spot-urile luminoase aliniate la rând, specifice planurilor cristaline, în modelul SAED corespunzător din Fig. 16(b). Dimensiunea medie mai mare a granulelor <*GS*> = 179 nm comparativ cu dimensiunea medie a cristalitului <*D*> ~ 67 nm indică faptul că grăunții sunt divizași în 2 – 3 cristalite, cel mai probabil din cauza prezenței defectelor de limită cu unghi mic. Imaginea HRTEM a Fig.16(c) afișează o regiune a limitei granulare între doi grăunți adiacenți, notați cu 1 și 2. Au fost alese două regiuni diferite din interiorul grăuntelui 1 pentru a analiza structura cristalină: (i) zona marcată de pătratul cu margine albă din Fig.16(d) situat în interiorul unui strat gros de 12 nm adiacent limitei granulelor și (ii) o regiune a miezului granulelor (Fig.16(f)). Modelele aferente transormării rapide Fourier (FFT) ale Fig.16(e) și Fig.16(g) dezvăluie o structură cubică în zona adiacentă limitei granulelor (Fig. 16(e)) și o structură tetragonală, indicată de spot-urile învecinate (dreptunghi cu linie roșie din Fig. 16(g)) atribuite planurilor cristaline specifice (002) și (200) (insetarea Fig. 16(g)) în regiunea miezului granulei. Prin urmare, se poate afirma că, pe baza investigațiilor HRTEM /FFT, a fost confirmată structura "compozită" a grăunților ceramici [26].

Creșterea conținutului de Sr determină, de asemenea, o creștere a intensității benzilor mici situate la 571 și 620 cm^{-1}, indicând o dezordine mai mare a rețelei cristaline, care provine din gradul mai ridicat de substituție a Sr. Având în vedere tensiunile crescânde exercitate în regiunile limitrofe ale granulelor pe măsură ce dimensiunea granulelor scade până la nivel nanometric, este dificil de estimat

dacă structura cubică din aceste „straturi moarte” este similară cu cea a matricei din miezul granulelor. Având în vedere efectul de localizare exercitat de regiunile limitrofe ale granulelor asupra comutării polarizării, aceste „straturi moarte” pot fi considerate neferroelectrice, deși ipoteza unor distorsiuni complexe induse de tensiunile ridicate din aceste regiuni nu poate fi complet exclusă. Pe baza datelor XRD, HRTEM și Raman la temperatura camerei, au fost propuse reprezentări schematice ale caracteristicilor structurale ale granulelor aparținând atât ceramicii feroelectrice BST20, cât și celei paraelectrice BST40 (Fig. 17(a), (b)).

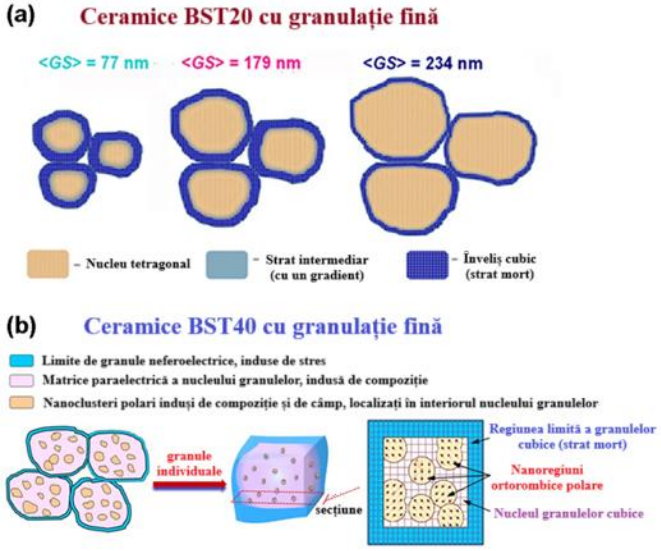


Fig. 17. Reprezentarea schematică a substructurii granulelor ceramice în: (a) ceramica cu granulație fină BST20 [26] și (b) ceramica cu granulație fină BST40 [51].

Proprietățile funcționale ale ceramicii sol-gel BST20 și BST40

Fenomenele activate termic (polarizarea interfacială Maxwell-Wagner) determină creșterea pierderilor dielectrice la temperaturi peste 350 K în gama de frecvențe joase, pentru ceramicile cu granulație fină BST1, BST2 și BST3. Această caracteristică, specifică feroelectricelor, este asociată cu conductivitatea ionică și este bine cunoscută sub denumirea de „dispersie dielectrică de joasă frecvență” [56]. Conductivitatea ionică indusă termic este îmbunătățită în ceramica cu granulație fină, ca urmare a creșterii volumului regiunilor non-ferroelectrice de la limita dintre granule, unde se aglomerează sarcinile de suprafață.

Pentru a avea o imagine comparativă privind influența dimensiunii granulelor asupra proprietăților dielectrice, s-a reprezentat grafic variația constantei dielectrice (Fig.18(a), (b)) în funcție de temperatură la o frecvență selectată de 20 kHz pentru cele trei valori medii ale dimensiunii granulelor pentru fiecare dintre probele ceramice BST20 și BST40.

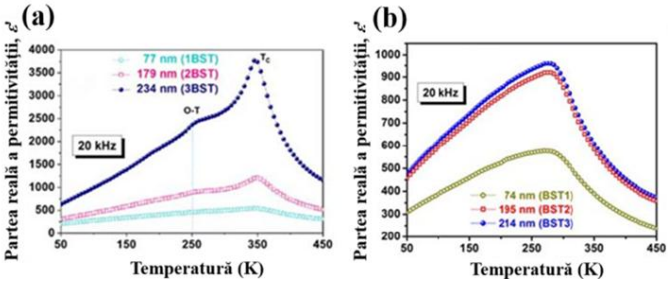


Fig. 18. Dependența de temperatură a proprietăților dielectrice la 20 kHz: (a), (b) partea reală a permitivității (ε') pentru: (a) ceramica BST20 și (b) ceramica BST40 cu diferite dimensiuni ale granulelor [26,51].

În starea paraelectrică, permitivitatea respectă legea Curie-Weiss [1,57]:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}, \tag{2}$$

unde ε este constanta dielectrică, C reprezintă constanta Curie, T este temperature absolută, iar T_0 este temperatura Curie-Weiss. Deviația de la legea tipica Curie-Weiss este data de relația: $\Delta T_{\mathrm{m}} = T_{\mathrm{C-W}} - T_{\mathrm{C}}$, unde $T_{\mathrm{C-W}}$ reprezintă temperatura de la care permitivitatea începe să urmeze legea Curie-Weiss în starea paraelectrică, iar T_C este temperatura la care are loc tranziția de fază. Legea Curie-Weiss este reprezentativă pentru ceramica feroelectrică tipică cu granulație grosieră, caracterizată prin tranziții bruște de fază feroelectrice-paraelectrice.

Pentru a estima gradul de difuzitate al tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică în ceramica cu granulație fină și/sau puternic substituită pe bază de $BaTiO_3$, Uchino [58] a propus o lege modificată:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{m}}} = \frac{(T - T_C)^{\gamma}}{C} \tag{3}$$

unde C este constanta Curie, T_0 este temperatura Curie-Weiss, ε_m este valoarea maximă a constantei dielectrice atinsă la T_C, iar γ este un parametru care indică gradul de difuzie al tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică.

Fig. 19(a)-(d) prezintă, pentru cele două categorii de ceramică cu granulație fină BST20 și BST40, două abordări pentru analiza Curie-Weiss, (i) utilizând legea clasică Curie-Weiss și (ii) utilizând legea Curie-Weiss modificată.

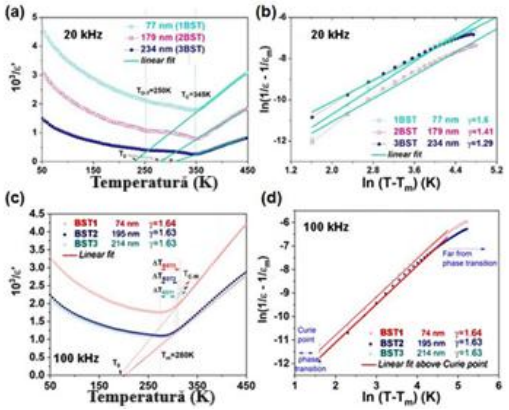


Fig.19. Analiza efectuată în conformitate cu: (a),(c) legea Curie-Weiss uzuală și (b),(d) legea Curie-Weiss modificată pentru: (a),(b) ceramica fin granulată BST20 și (c),(d) ceramica fin granulată de BST40 (la 100Hz) [26,51].

Atât pentru ceramica cu granulație fină BST20, cât și pentru cea BST40, creșterea dimensiunii granulelor duce la o creștere a valorilor constantei Curie (C) și a temperaturii Curie-Weiss (T_0) și la o scădere a gradului de difuzie γ al tranziției de fază feroelectrică-paraelectrică, indicând o evoluție către o stare feroelectrică mai pronunțată, specifică ceramicii microstructurate. Scăderea valorii γ odată cu creșterea dimensiunii granulelor este mai evidentă în BST20 datorită conținutului mai scăzut de solut, care favorizează starea feroelectrică în detrimentul stării relaxoare.

4. Investigația proprietăților funcționale ale filmului subțire de $BaTiO_3$ dopat cu 5mol% Ce^{3+} obținut prin metoda sol-gel

$BaTiO_3$ este un material relevant din punct de vedere tehnologic care face parte din clasa oxizilor perovskitici, cu feroelectricitate la temperaturi peste temperatura camerei și un coeficient electro-optic foarte mare, ceea ce îl face extrem de potrivit pentru dispozitivele electronice și fotonice de nouă generație. Pentru a îmbunătăți proprietățile dielectrice, feroelectrice, optice și de reglabilitate ale

filmelor subțiri, s-a propus crearea de filme multistratificate utilizând mai multe cicluri identice de depunere-recoacere și doparea rețelei $BaTiO_3$ [59].

Doparea în ceramica de tip $BaTiO_3$ joacă un rol important în îmbunătățirea performanțelor acesteia [60]. Efectul dopării cu Ce în materialele ceramice $BaTiO_3$ a demonstrat proprietăți dielectrice promițătoare, cum ar fi o permitivitate relativ ridicată, o scădere a temperaturii punctului Curie și o rezistență ridicată.

Unul dintre obiectivele tezei a fost prepararea, prin metoda sol-gel combinată cu tehnica de depunere prin centrifugare, a unui film subțire de $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_{0.9875}O_3$ (BCT) fără fisuri, cu o bună aderență la substrat, bine cristalizat, cu o suprafață netedă, cu compoziție chimică stoichiometrică și cu proprietăți funcționale bune. Configurația heterostructurii $Si/SiO_2/TiO_2/Pt/Ce_{3+}$-$BaTiO_3$ este prezentată în Fig. 20. În această heterostructură, pe partea superioară a plăcii Si(100) cu o grosime > 200 μm, s-a obținut un strat de SiO_2 prin coroziune termică, pentru a controla mai bine interfața. Pe stratul de SiO_2, a fost depus un film ultra-subțire de TiO_2 ca strat tampon și, în final, înainte de depunerea filmului subțire BCT sol-gel, a fost pulverizat un strat de Pt cu o grosime de 100 nm pentru a obține electrodul inferior pentru filmul subțire BCT.

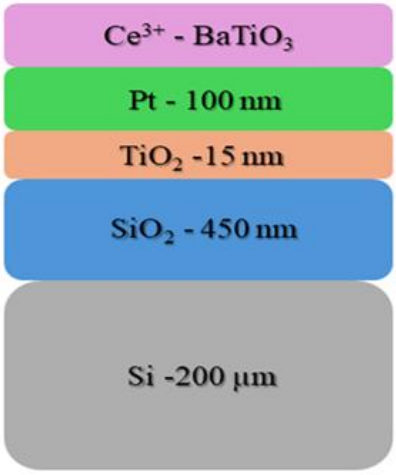


Fig. 20. Straturile componente ale heterostructurii $Si/SiO_2/TiO_2/Pt/$ BCT [61].

Compoziția fazei și microstructura filmului subțire de BCT

Spectrul XRD al filmului subțire $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_{0.9875}O_3$ depus pe substratul Si-Pt și calcinat la 700 °C timp de 1 oră, în aer, este prezentat în Fig. 21.

Reflexiile XRD ale filmului subțire $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_{0.9875}O_3$ calcinat la 700 °C timp de 1 oră, în aer, corespund unei structuri perovskite monofazice. Nu au fost detectate faze secundare. Prezența peak-urilor ascuțite indică un film subțire bine cristalizat.

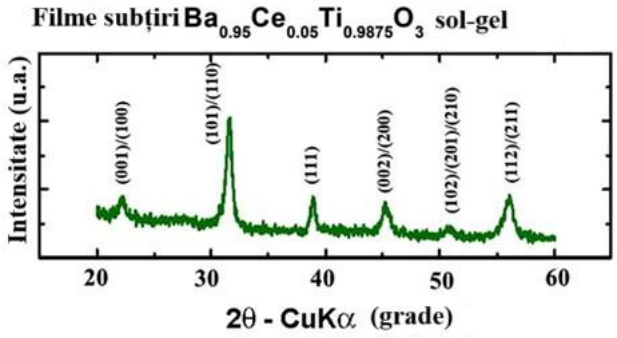


Fig.21. Spectrul de raze X la temperature camerei pentru filmul subțire de BCT calcinate la 700°C, 1h în aer [61].

Ușoara deplasare a pozițiilor peak-urilor în comparație cu $BaTiO_3$ nedopat sugerează solubilizarea completă a ceriului în rețeaua perovskită. Substituția Ba^{2+} cu Ce^{3+} poate induce distorsiuni ale rețelei, deplasând ușor varfurile peak-urilor de difracție. Conform Fig. 21, filmul subțire de $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_{0.9875}O_3$ prezintă o structură policristalină, fără nicio orientare preferențială pentru cristalizare. Filmul este bine cristalizat și prezintă o structură pseudocubică, cu parametri de rețea a = c = 4,0281(14) Å. Doparea cu Ce^{3+} provoacă adesea deformări ale celulei unitare. Volumul celulei unitare este V = 65.36 $Å^3$, iar dimensiunea medie a cristalitelor <*D*> = 293 (36) Å. Aceasta este puțin mai mică decât volumul $BaTiO_3$ nedopat (de obicei ~65,8 – 66 Å3), indicând o ușoară contracție a rețelei, ceea ce sugerează că Ce^{3+} (raza ionică ~1,34 Å) substituie Ba^{2+} (1,61 Å), care este mai mare. O astfel de contracție este de așteptat și susține ipoteza că solutul de ceriu este bine încorporat ca Ce^{3+} în situsurile de bariu din rețea, mai degrabă decât să formeze cantități mici de faze secundare prin segregare sau să se integreze ca Ce^{4+} în situsurile de titan, ceea ce ar determina creșterea volumului celulei unitare, ținând cont de raza ionică mai mare a Ce^{4+} (0,87 Å) comparativ cu cea a Ti^{4+} (0.605 Å).

Lipsa peak-urilor corespunzătoare fazelor secundare demonstrează că condiția de electroneutralitate este respectată. Acest lucru dovedește că formula de pornire, care stipulează prezența vacanțelor Ti tetraionizate (V_{Ti}'''') pentru a compensa sarcina pozitivă efectivă suplimentară a patru ioni Ce^{3+} (4 $Ce_{Ba}^{\bullet}$) în raport cu cea a ionilor gazdă Ba^{2+}, este valabilă. Aceste caracteristici microstructurale sunt ideale pentru aplicații care necesită un comportament feromagnetic, dielectric sau senzorial bun, în special dacă este necesar un grad ridicat de integritate structurală și puritate de fază.

Uniformitatea și calitatea superioară a filmului subțire $Ba_{0.95}Ce_{0.0}5Ti_{0.9875}O_3$ recopt la 700°C timp de 1 oră pot fi observate în imaginile FE-SEM din Fig. 22.

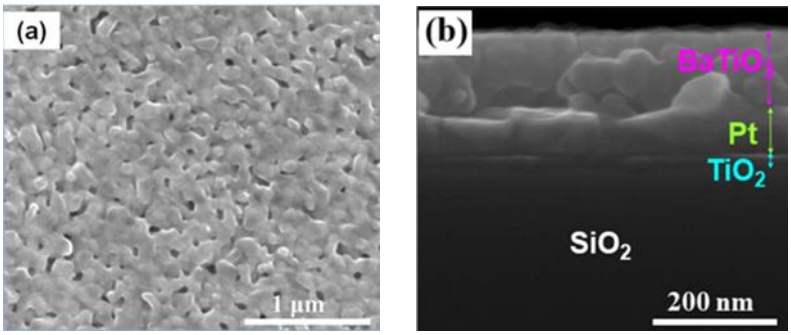


Fig.22. (a) Imagini FE-SEM ale suprafeței filmului de BST depus pe substratul de $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$ si calcinat la 700°C pentru o oră, în aer; (b) detaliu al secțiunii transversal pentru heterostructura de $Si/SiO_2/TiO_2/Pt/BCT$ prezentând componentele substraturilor [61].

Imaginea FE-SEM a suprafeței relevă prezența unor granule mici, de dimensiuni uniforme, ușor alungite și echiaxe (Fig. 22(a)). Suprafața este, de asemenea, uniformă, fără fisuri, prezentând o microstructură densă. Imaginea SEM detaliată arată că microstructura secțiunii transversale este omogenă și densă, indicând un mecanism de creștere policristalină de tip „strat cu strat", specific depunerilor sol-gel, așa cum se prezintă în Fig. 22(b). Această observație este în concordanță cu rezultatele XRD. Grosimea estimată pe baza măsurătorilor efectuate pe imaginile FE-SEM ale secțiunii transversale (Fig. 22(b)) ale filmului BCT este de aproximativ 140 nm.

Proprietățile optice ale filmului subțire de BCT

$BaTiO_3$ are o energie de bandă interzisă de aproximativ 3,2 eV și nu suportă excitoni cu energie redusă. Ca urmare, acesta servește ca dielectric optic cu un indice de refracție moderat de aproximativ 2.5 și pierderi optice minime la lungimi de undă vizibile și infraroșu apropiat [15]. Acest material este potrivit pentru utilizarea în lungimi de undă fotonice datorită pierderilor optice reduse, precum și în

nanostructuri rezonante, cum ar fi metasuprafețele fotonice, cristalele fotonice și alte nanostructuri, datorită contrastului semnificativ al indicelui de refracție în comparație cu substraturi precum cuarțul.

Modelul Tauc-Lorentz este aplicat pentru filmul subțire BTO dopat cu Ce^{3+}. Constantele optice (*n, k*), obținute din ajustare (între datele experimentale și cele simulate), sunt prezentate în Fig. 23. Se știe că constantele optice ale filmelor subțiri variază în funcție de gradul de cristalizare, uniformitatea și dimensiunea cristalitelor, numărul defectelor structurale și rugozitatea suprafeței filmului.

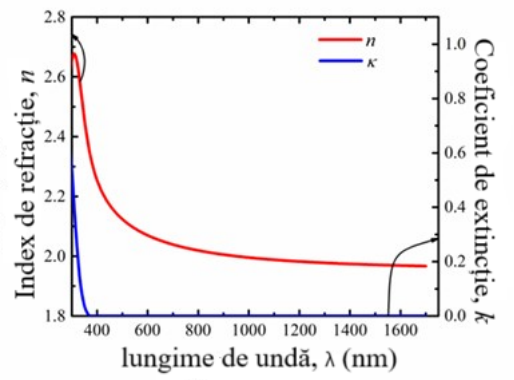


Fig. 23. Variația proprietăților optice vs. lungimea de undă, λ, pentru filmul subțire sol-gel de BCT: indice de refracție *n* și coeficient de extincție *k* [61].

După cum se poate observa în Fig. 23, indicele de refracție n scade până la $n = 1.9$ pe măsură ce lungimea de undă crește până la $\lambda = 1700$ nm, în timp ce coeficientul de extincție *k* scade brusc până la valori apropiate de zero la lungimi de undă de ~ 400 nm, pentru filmele subțiri de BCT. Acest lucru poate fi atribuit numărului crescând de tratamente termice pe măsură ce se depun noi straturi, combinat cu faptul că noul strat se dezvoltă pe un strat anterior mai „ordonat". În plus, se poate observa că doparea cu Ce duce la creșterea indicelui de refracție al filmului, valoarea devenind constantă peste lungimea de undă de 1100 nm. Un indice de refracție ridicat face ca filmul subțire $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_{0.9875}O_3$ (BCT) să fie viabil pentru acoperiri antireflexie [62].

Proprietățile electrice ale filmului subțire de BCT

Dependența de frecvență a părții reale a permitivității este prezentată în Fig. 24(a). Partea reală a permitivității (ε') aproape ca nu variază cu frecvența pentru temperaturi sub 300 K în intervalul de frecvență $10^3 – 10^5$ Hz. La valori de frecvență peste 10^5 Hz (adică $10^5 – 10^6$ Hz), s-a înregistrat o scădere a ε', ceea ce este o caracteristică obișnuită a variației $\varepsilon'(f)$ (fig. 24(a)). Această scădere devine din ce în ce mai accentuată pe măsură ce temperatura crește peste 350 K pentru ambele intervale de frecvență, ceea ce determină un fel de convergență a ε' atunci când frecvența se apropie de 1 MHz. Această scădere odată cu creșterea temperaturii poate fi explicată în termeni de fenomene activate termic (conductivitate ionică și fenomene Maxwell-Wagner asociate cu polarizarea interfacială datorită unui număr mare de limite granulare). Partea reală a permitivității prezintă cele mai mari valori în regiunea de frecvență joasă (în jur de 10^3 Hz). La 1 kHz, aceste valori variază între 90 și 200 pentru temperaturi cuprinse între 25 și 450 K, astfel încât la temperature camerei, ε' prezintă o valoare de 150, înregistrată de obicei pentru filmele subțiri dopate cu $BaTiO_3$ [61].

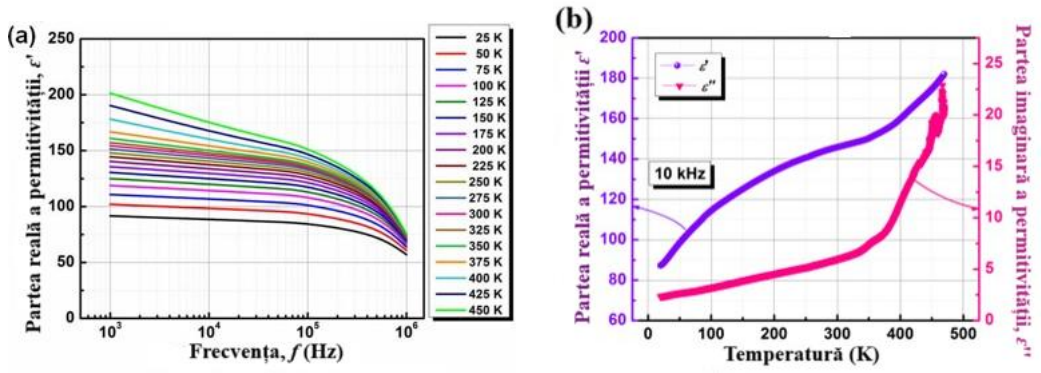


Fig. 24. (a) Dependența de frecvență a părții reale a permitivității ε'; (b) Dependeța în funcție de temperatură a părții imaginare și a părții reale a permitivității înregistrată la 10kHz pentru filmul subțire sol-gel de BCT.

Dependența de temperatură a părții reale și imaginare a permitivității înregistrate la 10 kHz este prezentată în Fig. 24(b). Spre deosebire de ceramica BCT cu compoziție similară, în care 5 at.% Ce determină deplasarea temperaturii Curie și a maximului de permitivitate corespunzătoare la temperatura camerei, în cazul filmului BCT cu o grosime de numai 140 nm, dependența de temperatură a permitivității este atât de aplatizată încât nu mai poate fi discutată în termeni de tranziție de fază feroelectrică-paraelectrică. Această variație este specifică sistemelor nanostructurate bidimensionale cu tensiune ridicată și se presupune că este cauzată de factori precum granulația fină, care afectează puternic feroelectricitatea, precum și influența puternică a substratului în cazul unei grosimi reduse a filmului [59, 63,64]. Merită menționat faptul că, la valori ale temperaturii peste 350 K, chiar și această dependență foarte largă de temperatură a părții reale a permitivității este ascunsă de fenomenele activate termic induse de prezența defectelor, cum ar fi vacanțele de oxigen sau gradientele de compoziție în regiunile limitelor granulare.

În ceea ce privește partea imaginară a permitivității ($\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan\delta$), aceasta prezintă valori destul de scăzute pentru acest film subțire BCT, aceste valori fiind destul de specifice masei ceramicii. Cele mai mici valori ale ε'' sunt înregistrate în intervalul de temperatură 25 – 425 K. La temperaturi peste 425 K, creșterea mult mai abruptă a ε'' este legată de fenomenele activate termic (Fig. 24(b)).

Valoarea părții reale a permitivității ε' = 150 și pierderile dielectrice scăzute, tan δ< 5% la temperatura camerei pe un interval larg de frecvențe de 10^3 și 10^5 Hz, împreună cu stabilitatea termică ridicată a răspunsului dielectric, fac ca acest produs BCT să fie potrivit pentru aplicații cu microunde.

🕮 *References*

[1] M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon; 1977.

[2] G.H. Haertling Ferroelectric ceramics: history and technology. J. Am. Ceram. Soc. 82 [4] (1999) 797-818.

[3] D. Gulwade, Lead-Free Ferroelectrics: Barium Titanate Based Ceramics: Past, Present, and Future. In: Swain, B.P. (eds) Advances in Nanostructured Materials. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. Springer, Singapore, 2022.

[4] J.G. Bell, T. Graule, M. Stuer, Barium titanate-based thermistors: Past achievements, state of the art, and future perspectives. Appl. Phys. Rev. 8 (2021) 031318.

[5] T. Tsurumi, T. Hoshina, H. Takeda, Y. Mizuno, H. Chazono, Size Effect of Barium Titanate and Computer-Aided Design of Multilayered Ceramic Capacitors. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Freq. Contr. 56 [8] (2009) 1513-1522.

[6] Z. Tian, X. Wang, L. Shu, T. Wang, T. H. Song, Z. Gui, L. Li, Preparation of Nano $BaTiO_3$-Based Ceramics for Multilayer Ceramic Capacitor Application by Chemical Coating Method. J. Am. Ceram. Soc. 92 [4] (2009) 830-833.

[7] C.A. Randall, Scientific and Engineering Issues of the State-of-the-Art and Future Multilayer Capacitors. J. Ceram. Soc. Jpn. 109 (2001) S2-S6.

[8] M.J. Pan, C.A. Randall, A brief introduction to ceramic capacitors. IEEE Electr. Insul. Mag. 26 [3] (2010) 44-50.

[9] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics. Nature 432 (2004) 84-87.

[10] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics. J. Am. Ceram. Soc. 92 [6] (2009) 1153–1177.

[11] C. Deng, Y. Zhang, D. Yang, H. Zhang, M. Zhu, Recent Progress on Barium Titanate-Based Ferroelectrics for Sensor Applications. Adv. Sensor Res. 3 [6] (2024), 2300168.

[12] J.S. Capurso, A.A. Bologna, W.A. Schulze, Processing of laminated $BaTiO_3$ structures for stress-sensing applications. J. Am. Ceram. Soc.78 [9] (1995) 2476-2480.

[13] D. Shu, E. Popov, A.-L. Fehrembach, Electro-optic effect in $BaTiO_3$ for spectral tuning of narrowband resonances. J. Opt. Soc. Am. B 30 [3] (2013) 559-567.

[14] C. Xiong, W. H. P. Pernice, J. H. Ngai, J. W. Reiner, D. Kumah, F. J. Walker, Ch. H. Ahn, H. X. Tang, Active Silicon Integrated Nanophotonics: Ferroelectric $BaTiO_3$ Devices. Nano Lett. 14 [3] (2014) 1419-1425.

[15] A. Karvounis, F. Timpu, V.V. Vogler-Neuling, R. Savo, R. Grange, Barium Titanate Nanostructures and Thin Films for Photonics. Adv. Optical Mater. 8 (2020), 2001249.

[16] A. M Feteira, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, Y. Somiya, M. Lanagan, BaTiO3-Based Ceramics for Tunable Microwave Applications. J. Am. Ceram. Soc. 87 [6] (2004) 1082-1087.

[17] Z. Xiong, Q. Liu, J. Tang, L. Fang, X. Zhang, J. Li, Y. Fu, J. Wang, Z. Gao, A wide-frequency range dielectric tuning of $BaTiO_3$ by embedding metal nanocrystals, RSC Adv**.** 11 [24] (2021) 14578–14586.

[18] A. Ianculescu, Z.V. Mocanu, L.P. Curecheriu, L. Mitoseriu, L. Padurariu, R. Trusca¸ Dielectric and tunability properties of La-doped $BaTiO_3$ ceramics, J. Alloy Compd, 509 [41] (2011), 10040–10049.

[19] A. Jain, Y.G. Wang, L.N. Shi, Recent developments in $BaTiO_3$ based lead-free materials for energy storage applications. J. Alloys Compd. 928 (2022), 167066.

[20] M. Zhou, R. Liang, Z. Zhou, X. Dong, Novel $BaTiO_3$-based lead-free ceramic capacitors featuring high energy storage density, high power density, and excellent stability. J. Mater. Chem. C 6 [31] (2018) 8528–8537.

[21] Y. Li, M.-Y. Tang, Z.-G. Zhang, Q. Li, J.-L. Li, $BaTiO_3$-based ceramics with high energy storage density. Rare Met. 42 [4] (2023) 1261–1273.

[22] Y.B. Adediji, A.M. Adeyinka, D.I. Yahya, A review of energy storage applications of lead-free $BaTiO_3$-based dielectric ceramic capacitors. Energy Ecol. Environ. 8 [5] (2023) 401–419.

[23] K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, Ferroelectric materials for microwave tunable applications. J. Electroceram. 11 [1-2] (2003) 5–66.

[24] O.G. Vendik, Dielectric nonlinearity of the displacive ferroelectrics at UHF. Ferroelectrics 12 [1] (1976) 85–90.

[25] **E.M. Soare, C.A. Stanciu, R.E. Pătru, V.A. Surdu, N. Horchidan, L. Mitoșeriu, I. Pintilie, B.Ș. Vasile, A.I. Nicoară, R.D. Trușcă, A.C. Ianculescu, Composition-dependent structural, microstructural and functional characteristics of fine-grained $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ ceramics consolidated by Spark Plasma Sintering. J. Eur. Ceram. Soc. 45 (2025) 117600**

[26] **R.E. Pătru, C.A. Stanciu, V.A. Surdu, E.M. Soare, R.D. Trușcă, B.S. Vasile, A.I. Nicoară, L. Trupină, I. Pasuk, M. Botea, N. Horchidan, L. Mitoşeriu, L. Pintilie, I. Pintilie, A.C. Ianculescu, Downscaling grain size toward the nanometre range - a key-factor for tuning the crystalline structure, phase transitions, dielectric and ferroelectric behaviour in Ba0.8Sr0.2TiO3 ceramics. Prog. Solid State Chem. 74 (2024) 100457**.

[27] T. Takeuchi, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, Y. Saito, C. Masquelier, O. Nakamura, Thickness of Cubic Surface Phase on Barium Titanate Single-Crystalline Grains. J. Am. Ceram. Soc. 77 [6] (1994) 1665–1668

[28] M.B. Smith, K. Page, Th. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus, M.L. Steigerwald. Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale $BaTiO_3$. J. Am. Chem. Soc. 130 [22] (2008) 6955–6963.

[29] V. Petkov, V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, Z. Zhao, Y. Ren. Structural coherence and ferroelectricity decay in submicron- and nano-sized perovskites. Phys. Rev. B 78 [5] (2008) 054107.

[30] K. Page, T. Proffen, M. Niederberger, R. Seshadri, Probing Local Dipoles and Ligand Structure in $BaTiO_3$ Nanoparticles. Chem. Mater. 22 [15] (2010) 4386–4391.

[31] Y. Gao, V.V. Shvartsman, D. Gautam, M. Winterer, D.C. Lupascu. Nanocrystalline Barium Strontium Titanate Ceramics Synthesized via the "Organosol" Route and Spark Plasma Sintering. J. Am. Ceram. Soc. 97 [7] (2014) 2139–2146.

[32] M. Botea, I. Pintilie, V.A. Surdu, C.A. Stanciu, R.D. Truşcă, B. S. Vasile, R. Patru, A.C. Ianculescu, L. Pintilie. Structural, functional properties and enhanced thermal stability of bulk graded (Ba, Sr)TiO_3 structures obtained by spark plasma sintering. J. Mater. Res. Technol. 12 (2021) 2085–2103.

[33] K. Uchino, S. Nomura, Critical Exponents of the Dielectric Constants in Diffused-Phase-Transition Crystals. Ferroelectrics – Lett. Section 44 [1] (1982) 55–61.

[34] J. Li, D. Zhang, S. Qin, T. Li, M. Wu, D. Wang, Y. Bai, X. Lou. Large room-temperature electrocaloric effect in lead-free BaHfxTi1-xO3 ceramics under low electric field, Acta Mater. 115 (2016) 58–67.

[35] M.D. Li, X.G. Tang, S.M. Zeng, Q.X. Liu, Y.P. Jiang, T.F. Zhang, W.H. Li, Large Electrocaloric Effect in Lead-free $Ba(Hf_xTi_{1-x})O_3$ Ferroelectric Ceramics for Clean Energy Applications. ACS Sustain. Chem. Eng. 6 [7] (2018) 8920–8925.

[36] M.D. Li, X.G. Tang, S.M. Zeng, Q.X. Liu, Y.P. Jiang, T.F. Zhang, W.H. Li, Phase structure analysis and pyroelectric energy harvesting performance of $Ba(Hf_xTi_{1-x})O_3$ ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 102 [6] (2019) 3623-3629.

[37] S. Anwar, P.R. Sagdeo, N.P. Lalla, Crossover from classical to relaxor ferroelectrics in $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ ceramics. J. Phys. Condens. Matter. 18 [13] (2006) 3455–3468.

[38] S. Anwar, P.R. Sagdeo, N.P. Lalla, Study of the relaxor behaviour in $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ ($0.20 \leq x \leq 0.30$) ceramics. Solid State Sci. 9 [11] (2007) 1054–1060.

[39] S. Anwar, P.R. Sagdeo, N.P. Lalla, Locating the normal to relaxor phase boundary in $Ba(Ti_{1-x}Hf_x)O_3$ ceramics. Mater. Res. Bull. 43 [7] (2008) 1761–1769.

[40] H.Y. Tian, Y. Wang, J. Miao, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Preparation and characterization of hafnium-doped barium titanate ceramics. J. Alloy Compd. 431 [1-2] (2007) 197–202.

[41] W.H. Payne, V.J. Tennery, Dielectric and Structural Investigations of the System BaTiO3-$BaHfO_3$. J. Am. Ceram. Soc. 48 [8] (1965) 413–417.

[42] J. Fernandez, B. Bindhu, M. Prabu, K. Y. Sandhya, Effects of hafnium on the structural, optical and ferroelectric properties of sol-gel synthesized barium titanate ceramics. J. Korean Ceram. Soc. 59 (2022) 240–251.

[43] P. Elorika, Sh. Anwar, S. Anwar, Impact of synthesis-induced disorder on the structural, electrical, and optical properties of $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$, $0 \leq x \leq 0.08$. Mater. Res. Bull. 167 (2023) 112424.

[44] S.K. Das, B.K Roul, Double hysteresis loop in $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ ferroelectric ceramics. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 26 [8] (2015) 5833-5838

[45] H.M. Yin, W.J. Xu, H.W. Zhou, X.Y. Zhao, Y.N. Huang, Effects of phase composition and grain size on the piezoelectric properties of HfO2-doped barium titanate ceramics. J. Mater. Sci. 54 [19] (2019) 12392-12400.

[46] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO3 ceramics. Phys. Rev. B. 70 (2004) 024107.

[47] M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, C. Galassi, High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics. Phys. Rev. B 73 (2006) 064114.

[48] V. Buscaglia, C.A. Randall, Size and scaling effects in barium titanate. An overview, J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 3744-3758.

[49] V.L. Ene, V.R. Lupu, C.V. Condor, R. E. Patru, L. M. Hrib, L. Amarande, A. I. Nicoara, L. Pintilie, A.C. Ianculescu, Influence of Grain Size on Dielectric Behavior in Lead-Free 0.5Ba(Zr0.2Ti0.8)O3-0.5(Ba0.7Ca0.3)TiO3 Ceramics. Nanomaterials, 13 (2023) 2934.

[50] L. Curecheriu, S.B. Balmus, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, A. Ianculescu, L. Mitoseriu, Grain Size-Dependent Properties of Dense Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 3912–3921.

[51] **R.E. Pătru, C.A. Stanciu, E.M. Soare, V.A. Surdu, R.D. Truşcă, A.I. Nicoară, B.S. Vasile, G. Boni, L. Amarande, N. Horchidan, L.P. Curecheriu, L. Mitoşeriu, L. Pintilie, I. Pintilie, A.C. Ianculescu, Grain size-driven effect on the functional properties in Ba0.6Sr0.4TiO3 ceramics consolidated by spark plasma sintering. J. Eur. Ceram. Soc. 43 (2023) 3250–3265**.

[52] **E.M. Soare, C.A. Stanciu, R.E. Pătru, V.A. Surdu, L. Pădurariu, N. Horchidan, A.I. Nicoară, L. Trupină, B.Ş. Vasile, R.D. Truşcă, L. Mitoşeriu, A.C. Ianculescu, Grain size effects in BaTi0.90Hf0.10O3 ceramics with phase coexistence: the influence of nanostructuring and of the internal stress on the functional properties. J. Mater. Res. Technol. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.08.195**

[53] A.J. Bell, L.E. Cross, A phenomenological Gibbs function for BaTiO3 giving correct E-field dependence of all ferroelectric phase changes. Ferroelectrics 59 (1984) 197–203.

[54] A.J. Bell, Phenomenologically derived electric field-temperature phase diagrams and piezoelectric coefficients for single crystal barium titanate under fields along different axes. J. Appl. Phys. 89 (2001) 3907-3914.

[55] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ceramics. J. Appl. Phys. 92 [3] (2002) 1489–1493

[56] S.P. Yordanov, I. Ivanov, C. P. Carapanov, Dielectric properties of the ferroelectric Bi2Ti2O7 ceramics. J. Phys. D. 31 [7] (1998) 800–806.

[57] L.E. Cross, Relaxor ferroelectrics: An overview. Ferroelectrics 151 (1994) 305–320.

[58] K. Uchino, Ferroelectric Devices. New York: Marcel Dekker Inc.; 2000.

[59] A. Ianculescu, B. Despax, V. Bley, T. Lebey, R. Gavrilă, N. Drăgan, Structure–properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering, J. Eur. Ceram. Soc. 27 [2] (2007) 1129–1135.

[60] S. Yasmin, S. Choudhury, M. A. Hakim, A. H. Bhuiyan, M. J. Rahman, Structural and dielectric properties of pure and cerium-doped barium titanate. J. Ceram. Process. Res. 12 [4] (2011) 387–391.

[61] **E.M. Soare, R. Truşcă, M. Anastasescu, A. Ianculescu, M. Gartner, C.A. Stanciu, Structural and optical characterization of Ce-doped $BaTiO_3$ thin films prepared by the sol-gel method, accepted for publication in U.P.B. Sci. Bull. Series B (2025).**

[62] Y. Iriani, A. Suparmi, A. Marzuki, D.K. Sandi, Microstructures and Optical Properties of Nanocrystalline Pr- doped $BaTiO_3$ Thin Film. Int. J. Thin.Film. Sci. Tec. 11 [3] (2022) 307–311.

[63] C.A. Stanciu, I. Pintilie, A.V. Surdu, R. Truşcă, B.S. Vasile, M.A. Eftimie, A.C. Ianculescu, Influence of sintering strategy on the characteristics of sol-gel $Ba_{1-x}Ce_xTi_{1-x/4}O_3$ ceramics. Nanomaterials. 9 [12] (2019) 167.

[64] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev, Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. Phys. Rev. Lett. 80 [9] (1998) 1988–1991.