## FONDUL SOCIAL EUROPEAN

#### Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013 Proiect POSDRU/107/1.5/S/76813 – *Investitii în cercetare-inovare-dezvoltare pentru viitor* 

(DocInvest)



## UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

**Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor** Departamentul de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice și Nanomateriale

# CERAMICI PE BAZĂ DE BaTiO<sub>3</sub> PRIETENOASE MEDIULUI ENVIRONMENTAL FRIENDLY BaTiO<sub>3</sub> CERAMICS

## **REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

#### Conducător de doctorat

Prof.dr.ing. Adelina-Carmen IANCULESCU

Doctorand

Ing. Catalina-Andreea VASILESCU

București

2013

#### MULŢUMIRI

În primul rând îi mulțumesc d-nei *Prof.dr.ing.Adelina-Carmen Ianculescu* pentru îndrumarea pe parcursul realizarii tezei, pentru încrederea, răbdarea, înțelegerea și sprijinul acordat în realizarea acestei lucrări.

Mulţumesc comisiei de doctorat: *Prof.dr.ing. Vasile Lavric*, *Dr. Chim. Maria Zaharescu*, Membru Corespondent al Academiei Române, *Dr. Chim. Mircea Nicolae Palamaru* si *Prof. Dr. Ing. Daniela Cristina Berger* pentru că au acceptat să facă parte din comisia de susținere publică a acestei teze, pentru timpul acordat și recomandările extrem de utile.

De asemenea, aduc mulţumiri d-lor *Dr. Bernard Durand* şi *Dr. Pierre Alphonse* de la Universitatea Paul Sabatier, Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Energétiques, Toulouse, Franţa, pentru faptul că mi-au oferit prilejul de a realiza ceramici nanostructurate de BZT prin sinterizare neconvenţională cu ajutorul plasmei (Spark Plasma Sintering-SPS).

Adresez mulțumiri d-nei **Dr. Andreja Gajovic** de la Institute Rudjer Boskovic, Zagreb, Croația și d-lui **Dr. Marco Deluca** de la Institut für Struktur-und Funktionskeramik, Austria pentru analizele Raman efectuate.

Mulțumesc doamnei *Dr. Ioana Pintilie* și domnului *Dr. Lucian Pintilie* pentru faptul că mi-au acordat șansa de a lucra timp de aproape 4 luni în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, domnului *Dr. Ing. Marin Cernea* pentru sprijinul pe care mi l-a acordat, domnului *Dr. Lucian Trupina* pentru analizele AFM și PFM realizate, precum și doamnei *Dr. Iuliana Pasuk* pentru analizele de difracție de raze X realizate.

Mulţumesc doamnei *Dr. Maria Crişan*, domnului *Dr. Dorel Crişan*, doamnei *Dr. Mariuca Gartner*, domnului *Dr. Mihai Atanasescu* si domnului *Dr. Nicolae Drăgan* din cadrul Institutului de Chimie Fizică "Ilie. G. Murgulescu" pentru analizele elipsometrice realizate pe filme şi sprjin în determinări structurale.

Doresc să mulțumesc doamnei *Prof.dr. Daniela Berger* și domnului *Prof.dr.ing. Cristian Matei* pentru sintezele pe care le-am efectuat împreună.

Mulțumesc doamnei *Ş.I. dr.ing. Alina Melinescu*, *Ş.I. dr.ing. Ștefania Stoleriu* și doamnei *Conf.dr.ing. Georgeta Voicu*, precum și domnului *Conf.dr.ing. Sorin Jinga* pentru ajutorul acordat și mai ales pentru sfaturile practice, utile pe care mi le-au dat.

De asemenea, mulțumesc domnului *Dr. Eugeniu Vasile* și domnei *CS III Roxana Trușcă* pentru analizele SEM-FEG, XRD și domnului *Dr. Bogdan Vasile* pentru analizele TEM realizate.

Mulțumesc doamnei *Prof.dr. Liliana Mitoşeriu*, *Dr. Cristina Ciomaga*, *Dr. Lavinia Curecheriu* din cadrul Universității Al. I. Cuza, Iași pentru măsurătorile electrice efectuate.

Mulțumesc doamnei *Dr. Carmen Galassi* de la Institute of Science and Technology of Ceramics ISTEC-CNR, Faenza, Italia pentru analizele FORC efectuate.

Mulțumesc colegilor de doctorat *Andreia Ilie* și *Mihai Călugaru* care m-au ajutat ori de câte ori am avut nevoie și care au devenit mai mult decât simplii colegi, prieteni.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei mele care m-a încurajat și susținut pe parcursul realizării acestei teze de doctorat.

Această lucrare a fost realizată cu sprijinul financiar al Ministerului Muncii, Familiei și Protectiei Sociale prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr.POSDRU/107/1.5/S/76813. Infrastructura și materialele necesare au provenit din proiectele PN-II-ID-PCE-2011-3-0668 (2011-2013), PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0031 (2012-2014) și Program FP7-ESF COST nr. MP0904 / decembrie 2009, Domeniul: Materials, Physical and Nanosciences, perioada de derulare 2010 – 2014.

## **CUPRINS**

## PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII IN DOMENIUL MATERIALELOR PE BAZĂ DE TITANAT DE BARIU

## **1. CONSIDERAȚII TEORETICE**

#### **1.1. Introducere**

1.2. Starea feroelectrică versus starea de tip relaxor

#### 1.3. Strucutra de tip perovskit

- 1.3.1. Titanatul de bariu: structură și proprietăți
- 1.3.2. Efecte dimensionale în materialele pe bază de BaTiO<sub>3</sub>
- 1.3.3. Soluții solide pe bază de BaTiO<sub>3</sub>
  - 1.3.3.1. Soluții solide izovalente: sisteme oxidice și proprietăți
  - 1.3.3.2. Soluții solide heterovalente: compoziții și proprietăți

#### 1.4. Metode de preparare și sinterizare a ceramicilor de tip perovskit

- 1.4.1. Metoda tradițională a reacției în fază solidă
- 1.4.2. Metoda sol-gel
- 1.4.3. Metoda precursorilor polimerici (Pechini)
- 1.4.4. Sinterizare clasică versus sinterizare în descărcare de plasmă (SPS)

# 1.5. Metode de caracterizare morfo-structurală și funcțională utilizate pentru caracterizarea materialelor perovskitice

- 1.5.1. Difracția de raze X (XRD)
- 1.5.2. Spectroscopia IR și Raman
- 1.5.3. Metode de analiză termică
- 1.5.4. Microscopia electronică de baleiaj
- 1.5.5. Microscopie electronica de transmisie (TEM)
- 1.5.6. Microscopia de forță atomică (AFM)
- 1.5.7. Spectroelipsometria
- 1.5.8. Caracterizarea dielectrică
- 1.5.9. Caracterizarea piezoelectrică

#### 1.6. Bibliografie

## PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII PERSONALE

## 2. JUSTIFICAREA ALEGERII COMPOZIȚIILOR

## 3. MATERIALE MICRO SI NANOSTRUCTURATE DE TIP BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ)

# **3.1.** Ceramica BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) procesată prin metoda tradițională a reacțiilor în fază solidă

- 3.1.1. Alegerea compozițiilor
- 3.1.2. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a ceramicilor
- 3.1.3. Mecanismul de formare și compoziția fazală
- 3.1.4. Microstructura
- 3.1.5. Proprietăți dielectrice
  - 3.1.5.1. Comportamentul dielectric la câmpuri joase
  - 3.1.5.2. Comportamentul dielectric la câmpuri înalte (tunabilitatea dc)

#### 3.2. Ceramica de tip BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) preparată prin metoda Pechini modificată

3.2.1. Nanopulberi BTZ preparate prin metoda Pechini modificată

3.2.1.1. De ce metoda Pechini?

- 3.2.1.2. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a nanopulberilor
- 3.2.1.3. Caracterizarea termică și structurală a precursorilor
- 3.2.1.4. Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor oxidice
- 3.2.2. Ceramici BTZ obținute prin sinterizare clasică
  - 3.2.2.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a ceramicilor BTZ
  - 3.2.2.2. Compoziția fazală și parametrii structurali
  - 3.2.2.3. Microstructura
  - 3.2.2.4. Proprietățile dielectrice
- 3.2.3. Ceramici BTZ obținute prin sinterizare în descărcare de plasmă (SPS)
  - 3.2.3.1. De ce materiale ceramice BTZ-SPS ?
  - 3.2.3.2. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a ceramicilor
  - BTZ-SPS
  - 3.2.3.3. Compoziția fazală și parametrii structurali
  - 3.2.3.4. Microstructura
  - 3.2.3.5. Proprietățile dielectrice

## 3.3. Straturi subțiri de tip BaTi<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>3</sub> (BTZ)

- 3.3.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a filmelor BTZ
- 3.3.2. Comportamentul termic al precursorului gelic
- 3.3.3. Caracterizarea fazală și structurală
- 3.3.4. Caracterizarea morfologică și topografică
- 3.3.5. Caracterizarea funcțională
  - 3.3.5.1. Proprietățile optice
  - 3.3.5.2. Proprietățile dielectrice
- 3.4. Concluzii
- 3.5. Bibliografie

### 4. MATERIALE MICRO SI NANOSTRUCTURATE DE TIP BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTS)

#### 4.1. Nanopulberi BTS preparate prin metoda Pechini modificată

- 4.1.1. De ce soluții solideBaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>?
- 4.1.2. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a nanopulberilor BTS
- 4.1.3. Caracterizarea precursorilor
  - 4.1.3.1. Comportamentul termic al precursorilor
  - 4.1.3.1. Structura
- 4.1.4. Caracterizarea nanopulberilor oxidice
  - 4.1.4.1. Compoziția fazală și structura
  - 4.1.4.2. Morfologia

#### 4.2. Ceramica BTS preparată prin metoda Pechini modificată

- 4.2.1. Compoziția fazală și parametrii structurali
- 4.2.2. Microstructura
- 4.2.3. Proprietățile dielectrice
- 4.3. Concluzii

#### 4.4. Bibliografie

#### 5. MATERIALE MICRO SI NANOSTRUCTURATE DE TIP Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT)

#### 5.1. Ceramica Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT-P) preparată prin metoda Pechini modificată

- 5.1.1. De ce BaTiO<sub>3</sub> dopat cu Ce?
- 5.1.2. Nanopulberi BCT-P preparate prin metoda Pechini modificată

5.1.2.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a nanopulberilor BCT-P

- 5.1.2.2. Caracterizarea morfo-structurală a nanopulberilor de BCT-P
- 5.1.3. Ceramici BCT-P obținute prin sinterizare clasică

5.1.3.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a ceramicilor BCT-P

5.1.3.2. Compoziția fazală și parametrii structurali

5.1.3.3. Microstructura

5.1.3.4. Proprietățile dielectrice

5.1.3.5. Studiul mecanismului de încorporare și al tranzițiilor de fază prin spectroscopie Raman

#### 5.2. Ceramica Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT-SG) preparată prin metoda sol-gel

5.2.1. Nanopulberi BCT preparate prin diverse variante ale procedeului sol-gel

5.2.1.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a nanopulberilor BCT-SG

- 5.2.1.2. Caracterizarea morfo-structurală a nanopulberilor de BCT-SG
- 5.2.2. Ceramici BCT-SG obținute prin sinterizare clasică

5.2.2.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a ceramicilor BCT-SG

- 5.2.2.2. Compoziția fazală
- 5.2.2.3. Microstructura
- 5.2.2.4. Proprietățile dielectrice
- 5.2.3. Ceramici BCT-P obținute prin sinterizare în descărcare de plasmă

5.2.3.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a ceramicilor

BCT-P

5.2.3.2. Compoziția fazală și parametrii structurali

- 5.2.3.3. Microstructura
- 5.2.3.4. Proprietățile dielectrice

#### 5.3. Straturi subțiri de tip Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,8875</sub>O<sub>3</sub> (BCT5)

- 5.3.1. Procedura experimentală de preparare și caracterizare a filmelor BCT5
- 5.3.2. Caracterizarea fazală și structurală
- 5.3.3. Caracterizarea morfologică și topografică
- 5.3.3. Caracterizarea funcțională
  - 5.3.3.1. Proprietățile optice

- 5.3.3.2. Proprietățile piezoelectrice
- 5.3.3.3. Proprietățile dielectrice
- 5.3.3.4. Proprietățile feroelectrice

## 5.4. Structuri unidimensionale de compoziție Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,8875</sub>O<sub>3</sub> (BCT5)

5.4.1. Procedura experimentală de preparare şi caracterizare a nanotuburilor şi nanofirelor de BCT55.4.2. Caracterizarea morfologică şi funcțională a nanostructurilor

unidimensionale

## 5.5. Concluzii

5.6. Bibilografie

## 6. CONCLUZII GENERALE

Referințele bibliografice sunt grupate la sfârșitul rezumatului tezei.

*Nota:* În prezentul rezumat numerotarea figurilor și tabelelor este identică cu cea din teză.

#### INTRODUCERE

In această teză am studiat câteva sisteme alternative din categoria produselor prietenoase mediului (*green chemistry*) care să înlocuiască materialele tradiționale cu toxicitate ridicată (bazate pe Pb) în industria electroceramică. Materialele feroelectrice au numeroase aplicații în industria electronică datorită caracterului lor multifuncțional (feroelectric, piezoelectric, piezoelectric, tunabilitate, etc.). O mare parte dintre feroelectricii utilizați în dispozitive în microelectronică sunt derivați ai Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) sau sunt relaxori cu Pb de tip PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> (PMN), întrucât aceștia au demonstrat performanțe superioare precum permitivități înalte, coeficienți piro- și piezoelectrici mari, proprietăți de comutare relevante pentru aplicații în stocarea informației (memorii feroelectrice FeRAM, NVRAM, etc.), dispozitive cu efect de câmp (FeFET), etc.

Conform directivei 2002/95/EC/27.01.2003 a Parlamentului European, UE a recomandat limitarea și, când este posibil, înlocuirea substanțelor periculoase din echipamentele electrice și electronice. Una dintre aceste substanțe periculoase pentru om și mediu este plumbul (Pb), un element volatil, toxic și nereciclabil. Ca atare, au fost dezvoltate programe europene precum rețeaua POLECER (WP9 Environmental Aspects of Polar Electroceramics), Consorțiul LEAF (Lead-free piezoelectric ceramics based on alkali niobates G5RD-CT-2001-00431) cu 9 parteneri, coordonat de Ferroperm Piezoceramics A/S Danemarca. Începând cu anul 2000, orice conferință în domeniul electroceramicilor sau fero/piezoelectricilor, conține o secțiune dedicată materialelor fero/piezoelectrice pe bază de compuși oxidici fără Pb.

Dezvoltarea de materiale electroceramice competitive pe bază de compuşi netoxici pentru om și mediu și în general, preocuparea pentru o industrie nepoluantă și pentru respectarea mediului este și o prioritate românească, alături de cea europeană.

Sistemele ce se urmăresc a fi investigate au aplicații directe ca elemente pasive în circuite electronice, elemente de memorie și componente tunabile, iar una din aplicațiile propuse vizează utilizarea în circuitele de microunde pentru telefonie mobilă și în general, în comunicațiile prin satelit. Aceste soluții vizează identificarea, obținerea și caracterizarea unor compoziții oxidice fără Pb în care proprietățile funcționale să fie comparabile cu cele ale sistemelor relaxoare cu Pb, în vederea înlocuirii acestora din urma în microelectronică.

Materialele piezoelectrice de tip Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, precum și relaxorii de tip Pb( $M_{1/3}^{2+}, M_{2/3}^{5+}$ )O<sub>3</sub> si Pb( $M_{2/3}^{3+}, M_{1/3}^{6+}$ )O<sub>3</sub> sub formă pură, dopată sau de soluții solide cu PbTiO<sub>3</sub>, folosesc în toate etapele procesării (sinteza pulberilor, măcinare, calcinare, sinterizare) oxizi de Pb. Găsirea unor relaxori fără Pb cu proprietăți funcționale similare celor cu Pb în vederea reducerii toxicității aferente procesării acestora a devenit o prioritate pe plan mondial [1-2].

Rezultate preliminare în domeniul BZT au arătat o dependență puternică a microstructurilor și a proprietăților de metoda de preparare a pulberilor [5]. Valori foarte mari ale permitivității la temperatura camerei (7.000) și la tranziția feroelectrică-paraelectrică (30.000) și, proprietăți excelente de comutare au fost obținute în ceramici de BZT sinterizate din nanopulberi preparate prin reacție în stare solidă [3-6]. La o compoziție dată, a rezultat tendința spre starea relaxoare odată cu scăderea granulației [6], ceea ce încurajează ideea de a studia sistematic acest efect în ceramici cu BZT cu granulații într-un domeniul larg (inclusiv submicronic) și de a încerca să inducem starea relaxoare prin reducerea granulației și în celelalte soluții solide ale BaTiO<sub>3</sub> cu Ce și Sn.

Celelalte sisteme propuse,  $BaTiO_3$  dopat cu Sn și Ce sunt foarte puțin investigate în literatură și studiul lor prin metode alternative reprezintă o noutate pe plan internațional, atât în ceea ce privește obținerea de microstructuri cu un grad înalt de omogenitate și densitate, a investigării mecanismelor de formare a fazei perovskitice, cât și a mecanismelor fundamentale ce determină tranziția feroelectric-relaxor.

Utilizarea unor astfel de produse nanostructurate se înscrie în tendința actuală de miniaturizare și integrare din industria electronic [7], în care se dorește realizarea unor proprietăți funcționale cât mai bune într-un volum cât mai mic. Un argument în favoarea studiilor efectelor dimensionale în produse feroelectrice precum pulberi, nanoceramici este și faptul că s-a demonstrat recent că, în sisteme nanostructurate pe bază de BaTiO<sub>3</sub>, se pot obține proprietăți dielectrice [8] și piezoelectrice [4] prestabilite prin reglarea judicioasă a granulației prin tehnica și parametrii de procesare aleși.

Pentru materialele nanostructurate, beneficiile preconizate, profit estimat, rentabilitate se referă la realizarea unor materiale cu impact în tehnologiile IT și comunicații, optimizarea unor tehnologii pentru producerea dielectricilor ceramici în țară, propunerea de aplicații, acumulare de cunoaștere în domeniul nanomaterialelor.

### **1.3. Structura de tip perovskit**

Mai multe specii metalice pot coordina anioni  $O^{2-}$  în structuri stabile perovskitice de tip *ABO*<sub>3</sub>. Structura perovskitică ideală prezintă o celulă elementară de simetrie cubică, cu fețe centrate și volum centrat, în care, în vârfurile cubului sunt plasați cationii de rază ionică mare ( $r_A$ 

= 0,90 – 1,30 Å), în centrul cubului se află cationul *B* de rază ionică mică ( $r_B$  = 0,51 – 0,85 Å), iar mijlocul fețelor este ocupat de anionii O<sup>2-</sup>(Fig.1.17(a)).



Fig.1.17. a) Celula elementară perovskitică ideală (nedistorsionată); (b) rețeaua perovskitică constituită din interconectarea tridimensională a octaedrilor BO<sub>6</sub> (imagini preluate din http://www.crystalmaker.com/crystalmaker/action/gallery.html)

1.3.1. Titanatul de bariu: structură și proprietăți

Titanatul de bariu BaTiO<sub>3</sub> este unul dintre feroelectricii cei mai utilizați în industria microelectronică (producție de  $\approx$  11000 tone în 2002), în special ca material dielectric pentru condensatori ceramici multistrat – MLCC (Fig. 1.19), ca material de bază pentru actuatori piezoelectrici, elemente electroluminescente, detectori piroelectrici, capacități integrate sau senzori și controleri de temperatură bazați pe coeficientul pozitiv al rezistenței cu temperatura (PTCR) [57-59]. Una dintre tendințele actuale în industria microelectronică o reprezintă necesitatea miniaturizării componentelor feroelectrice. Astfel, dezvoltarea actuală a condensatorilor ceramici se desfășoară în două direcții: (*i*) dezvoltarea de capacități cât mai mari și (*ii*) obținerea de componente ce ocupă un volum cât mai mic. Pentru a realiza prima condiție este necesară găsirea de noi materiale cu permitivitate dielectrică foarte mare. Dintre materialele care satisfac această condiție, principalele candidate sunt feroelectricii, relaxorii sau soluțiile solide feroelectric-relaxor în domeniul de concentrații care conduc la coexistenta mai multor faze cristaline (Morphotropic Phase Boundary - MPB). Pentru o capacitate volumică  $C_v$  mare într-un volum cât mai mic, întrucât  $C_v \sim \varepsilon_r \cdot n/d^2$  unde *n* este numărul de straturi iar *d* grosimea unui strat

ceramic (Fig. 2.35), grosimea stratului dielectric trebuie să fie cât mai mică, iar numărul de straturi cât mai mare. În viitorul apropiat, grosimea unui strat dielectric urmează să devină submicrometrică, iar numărul de straturi dielectrice ar putea depăși 1000 [60-62].

Întrucât proprietățile feroelectricilor sunt puternic dependente de granulație, este de un mare interes practic investigarea proprietăților ceramicilor cu dimensiuni granulare variabile, în vederea obținerii de informații importante pentru proiectarea generației viitoare de condensatori ceramici multistrat MLCC.





După cum s-a arătat mai sus, feroelectricitatea apare numai în compuși de tip perovskit pentru care la temperaturi inferioare unei temeraturi de tranziția  $T_{\rm C}$ , apar mici deformări în raport cu rețeaua cubică ideală.

Reprezentantul tipic al perovskiților oxidici este titanatul de bariu (BaTiO<sub>3</sub>), un compus feroelectric clasic la temperatură ambiantă. În faza sa paraelectrică (nepolară), stabilă într-un interval larg de temperatură ( $120^{\circ} - 1460^{\circ}$ C), simetria celulei elementare este cubică, ionul de Ti<sup>4+</sup> ocupând poziția centrală a celulei elementare (Fig. 1.20(a)).



Fig. 1.20. (a) Structura cristalină a  $BaTiO_3$  în fazele cubică și tetragonală

Proprietățile feroelectricilor, deci și ale BaTiO<sub>3</sub>, sunt în general puternic dependente de o serie de factori precum: compoziție, microstructură și caracteristicile de suprafață (mecanice și electrice) [62,74]. Au fost determinate proprietăți dielectrice, feroelectrice, piezoelectrice și

piroelectrice în BaTiO<sub>3</sub> dopat, sau în soluții solide cu diferite compoziții. Pentru o compoziție dată, proprietățile sunt diferite dacă sistemul este monocristal, pulbere sau ceramică policristalină, film, etc. [62,74, 64-65]. Într-o stare dată, proprietățile ceramicilor nedopate de BaTiO<sub>3</sub> s-au dovedit a fi puternic dependente de granulație [65-68,75]. Studiul efectelor dimensionale în feroelectrici a început cu observația că feroelectricitatea dispare în monocristale de BaTiO<sub>3</sub> atunci când dimensiunea acestora scade sub 1  $\mu$ m (Kniepkamp, Heywang [76]).

Jonker si Noorlander [69] au considerat că un efect similar trebuie să apară și în ceramica policristalină de BaTiO<sub>3</sub> la scăderea granulației. Ei au observat că o ceramică de BaTiO<sub>3</sub> cu granulația de cca. 1 µm are o constantă dielectrică foarte mare, de circa  $\varepsilon_{\rm r} \approx 4000$  la temperatura camerei, față de  $\varepsilon_r \approx 1500$  într-o ceramică cu granulația de 100 µm. Pentru o ceramică submicronică (cu granulația de ~ 0,5  $\div$  1 µm), constanta dielectrică la temperaturi  $T < T_{\rm C}$  poate ajunge la valoarea de ~ 5000. Prima explicație a aceastei valori mari de permitivitate în faza feroelectrică pentru microstructuri fin granulate a fost dată de Buessem și colaboratorii [77] considerând contribuțiile tensiunilor reziduale generatoare de efecte complexe de compresiune între granule vecine. În titanatul de bariu fin granulat (< 1 µm) studiile lui Hutchins [78] au demonstrat că frecvența producerii orientărilor la 90° este foarte mult redusă. Little [79] a măsurat grosimea peretelui de 90° și a găsit că este egală cu 0,4 µm, fapt ce sugerează improbabilitatea apariției unui astfel de domeniu într-o ceramică cu granulația  $\sim 1 \mu m$ . Prin urmare, din cauza imposibilității de relaxare (prin reorientări repetate la 90° ale domeniilor intragranulare) atât a tensiunilor elastice induse de transformarea structurală cubic-tetragonal (determinată de tranziția para-fero), cât si de stresul rezidual determinat de eventuale efecte de depolarizare, o ceramică de titanat de bariu fin granulată va fi mult mai tensionată decât una grosieră. Astfel, într-o granulă individuală submicronică, distributia tensiunii interne este foarte complexă, depinzând de distribuția orientărilor în granulele adiacente.

Ţinând seama de formula Goldschmidt, substituția pe poziția A a celulei elementare perovskitice cu specii cationice de rază ionică mai mică (Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) decât cea a ionului Ba<sup>2+</sup>, precum și substituția pe poziția B cu specii cationice de rază ionică mai mare decât cea a ionului Ti<sup>4+</sup> (Sn<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>) duc la scăderea progresivă a temperaturii Curie și respectiv, la deplasarea maximului de permitivitate către temperaturi mai reduse, pe măsură ce proporția de substituent crește. În mod concurent, substituția pe poziția A cu cationi de rază ionică mai mare decât cea a ionului Ba<sup>2+</sup> cum este cazul ionului de Pb<sup>2+</sup> determină creșterea temperaturii Curie și deplasarea maximului de permitivitate către valori de temperatură cu atât mai ridicate, cu cât conținutul de Pb<sup>2+</sup> este mai mare. Teoretic, un fenomen similar de creștere a temperaturii tranziției de fază ar trebui să se producă și în cazul unor substituții pe poziția *B* cu cationi de rază mai mică decât cea a Ti<sup>4+</sup>, care ar fi predispuși unor descentrări mai importante în cavitatea octaedrică decât cea produsă de titan [139]. Din cauza lipsei de cationi metalici cu stare de oxidare stabilă 4+ și cu raza ionică mai mică decât cea a ionului Ti<sup>4+</sup>, astfel de soluții solide nu sunt însă cunoscute în literatura de specialitate. Prin urmare, soluții solide ca Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> vor avea temperaturi Curie dependente de gradul de substituție, cu valori mai scăzute decât cea a BaTiO<sub>3</sub> pur, în timp ce soluția solidă de tip Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> prezintă temperaturi Curie mai ridicate decât cea a BaTiO<sub>3</sub>.

În cazul soluțiilor solide heterovalente, ionii dopanți au sarcina mai mare sau mai mică decât a ionului substituit în funcție de categoria de material care se dorește a se obține și în funcție de aplicația vizată. În general, soluțiile solide heterovalente se realizează cu dopanți donori [186].

În cazul utilizării unor adaosuri substituente heterovalente donoare, fie pe poziții de Ba2+ (ex.  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ), fie pe pozitii de Ti<sup>4+</sup> (ex.  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ ), chiar în cazul unei similitudini a razelor ionice corespunzătoare cationilor substituenti și substituiți, izomorfia este doar partială din cauza diferenței de valență, care modifică chimia defectelor de retea. În cazul unor proporții mai importante de adaosuri heterovalente, defectele compensatoare care se formează în vederea mentinerii electroneutralității se acumulează, ducând în final la segregarea de faze secundare fără proprietăți dielectrice deosebite, care afectează performanțele materialului în ansamblu. Tot din cauza izomorfiei limitate, scăderea temperaturii Curie are loc rapid, pentru concentrații mult mai mici de substituenti heterovalenti fată de cazul adaosurilor izovalente. De aceea se adaugă cantități reduse de adaosuri heterovalente, în vederea obținerii fazei unice cu permitivitate ridicată la temperatura ambiantă. Pentru a avea un material izolator, aceste concentrații de dopanți heterovalenți (în special de tip donor) trebuie să fie totuși situate deasupra concentrației critice (> 0,5at.%), concentrație sub care materialul devine semiconductor datorită modificării mecanismului de compensare de sarcină, de la unul de tip ionic la unul electronic. De obicei, se utilizează concentrații de adaosuri heterovalente de 1 - 5 at.% (x = 0.01 - 0.05). Astfel, printr-o dopare corespunzătoare se pot obține constante dielectrice cu valori foarte ridicate la temperatura ambiantă. În alegerea dopantului se ține seama de 3 criterii: stabilitatea dopantului (substituentului) în starea de valență respectivă, similitudinea dimensională cu specia substituită si lipsa de volatilitate, mai ales în cazul unor temperaturi înalte de sinterizare.

# 3. MATERIALE MICRO SI NANOSTRUCTURATE DE TIP BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 3.2.1. Nanopulberi preparate prin metoda Pechini modificată

## 3.2.1.1. De ce metoda Pechini ?

În literatura de specialitate, există destul de puține lucrări care descriu caracteristicile structurale și proprietățile funcționale ale ceramicii BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BZT), ce utilizează metodele chimice umede de sinteză pentru obținerea pulberilor [22-27]. Metoda precursorilor polimerici, bazată în principal pe procedeul Pechini [28] este una dintre cele mai utilizate metode de sinteză pentru obținerea nanopulberilor oxidice pure, fine, stoechiometrice, omogene din punct de vedere compozițional și morfologic, cu distribuție granulometrică îngustă. De asemenea, procedura Pechini, numită și metoda sol-gel modificată prezintă avantajul unor costuri mai scăzute ale precursorilor decât în cazul variantei alcoxidice, considerată a fi ruta sol-gel clasică. Omogenizarea la nivel molecular a precursorilor asigură o morfologie controlată a nanopulberilor rezultate, care în final contribuie la obținerea de ceramici dense cu microstructură uniform, la temperaturi de sinterizare mai scăzute decât în cazul procesării pe ruta ceramică tradițională.

#### Caracterizarea pulberilor oxidice

#### A. Compoziția fazală și structura cristalină

Figura 3.13(a) prezintă difractogramele pulberilor de titanat de bariu nedopat (BaTiO<sub>3</sub>), rezultate în urma tratamentului termic la diverse temperaturi, cu palier de menținere la temperatura maximă de 2 ore. Se constată faptul că tratamentele termice efectuate la temperaturi mai joase (65 °C și respectiv, 750°C) nu conduc la o conversie totală a precursorului în compusul oxidic de interes. Sunt detectate ca faze secundare cantități reduse de BaCO<sub>3</sub> (witherit) și TiO<sub>2</sub> (rutil) care apar ca intermediari ce se formează în ultima etapă de descompunere a precursorului amorf. Creșterea temperaturii de tratament termic la 850°C determină obținerea unei compoziții monofazice alcătuite exclusiv din faza perovskitică. Și în cazul compozițiilor BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, tratamentul termic la temperatura de 850°C în condițiile unui palier de 2 ore se dovedește suficient pentru obținerea fazei perovskitice unice, corespunzătoare soluțiilor solide de tip BTZ (Fig. 3.13(b)). Detaliul corespunzător domeniului de unghiuri de difracție  $2\theta = 44-46^{\circ}$ (dreptunghiul verde, punctat în Fig. 3.13(b)) arată clar formarea soluțiilor solide prin integrarea izomorfă a zirconiului pe poziții de titan prin deplasarea picurilor de difracție către valori mai reduse ale unghiurilor de difracție. Lipsa oricărei asimetrii în profilul picului (200), indică faza cubică a nanopulberilor BTZ (Fig. 3.13(c)).



**Fig. 3.13.** Difractogramele pulberilor corespunzătoare: (a) BaTiO<sub>3</sub> obținut la diverse temperaturi de tratament termic; (b) soluțiilor solide BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> obținute în urma tratamentului termic la 850°C, timp de 2 ore și (c) detaliu corespunzător domeniului de unghiuri de difracție  $2\theta = 44 - 46^{\circ}$  (dreptunghiul verde,

punctat din Fig. 3.13(b)), arătând profilul simetric al picului (200) pentru compozițiile BTZ

#### 3.2.2. Ceramici de tip BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) obținute prin sinterizare clasică

Se constată obținerea unei fazei unice perovskitice, cu structura tetragonală corespunzătoare ceramicii de BaTiO<sub>3</sub> obținută în urma sinterizării la  $1300^{\circ}$ C timp de 4 ore, respectiv 8 ore.

#### 3.2.2.4. Proprietățile dielectrice

A. Comportamentul dielectric la câmpuri joase

(a) Proprietăți dielectrice în funcție de frecvență

Caracterizarea dielectrică în funcție de frecvență s-a realizat la temperatura camerei și indică o scădere ușoară a permitivității dielectrice, în domeniul de frecvență  $1 - 10^5$  Hz.

Pentru ceramica BTZ sinterizată la 1300°C, timp de 8 ore, s-a observat o dependență de compoziție a permitivității dielectrice la o frecvență fixă (Fig. 3.25(a)). Valorile maxime ale permitivității relative variază între 9336 – 11204 și au fost obținute pentru compoziția x = 0,20, în domeniul de frecvențe menționat. Valorile sensibil mai mari pentru x = 0,20 ale constantei dielectrice, în comparație cu probele x = 0,15 și x = 0,10, se datorează proximității tranziției de fază feroelectric-paraelectric, la temperatura camerei, pentru ceramică de compoziție BaTi<sub>0,80</sub>Zr<sub>0,20</sub>O<sub>3</sub>.

Creșterea permitivității relative și a pierderilor dielectrice la frecvențe joase (100 Hz) pentru compoziția x = 0,10 și x = 0,15 este cel mai probabil asociată efectelor de sarcină spațială activată termic la frecvențe joase (efecte Maxwell-Wagner). Acestea sunt cel mai probabil, responsabile și pentru pierderile dielectrice mari ale compozițiilor menționate la valori scăzute ale frecvenței (tan = 10 %, pentru frecvența de sub 100 Hz), așa cum se poate oberva în Fig. 3.24(b). Valoarea mare a permitivității obținută pentru x = 0,20 este o proprietate intrinsecă și este, de asemenea, asociată cu cele mai mici valori ale pierderilor dielectrice (în jur de 5%) pentru compoziția dată (x = 0,20) pe tot domeniul frecvențelor ( $1 - 10^5$  Hz). La valori ale frecvenței de 1 kHz, toate ceramicile studiate prezintă proprietăți dielectrice bune, cu valori ale pierderilor (tan < 4%). Pentru compozițiile BTZ cu concentrația de Zr, x = 0,15 și, respectiv x = 0,20 s-a observat o mică anomalie a pierderilor dielectrice pentru valori ale frecvenței cuprinse între  $10^2 - 10^4$  Hz, care poat fi asociată cu procesul de relaxare dipolară sau alt mecanism de dispersie.

Pierderile mai mari și valorile mai reduse de permitivitate pentru compozițiile cu conținut de Zr mai scăzut pot fi explicate și prin prisma efectelor microstructurale. Astfel, granulația redusă, în cazul compoziției BTZ cu x = 0,10 și de asemenea proporția mare de granule mici în compoziția cu x = 0,15, asociată cu prezența porozității de tip intergranular în ambele cazuri, contribuie la o densitate semnificativă de stări de interfață în materialele respective, care pot determina curenți de scurgere, care afectează într-o oarecare măsură valorile de permitivitate și pierderi dielectrice.



Fig. 3.25. Dependența frecvenței de proprietățile dielectrice ale ceramicilor BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, preparate prin metoda Pechini modificată și sinterizate la 1300°C/8 ore:
(a) constanta dielectrică și (b) pierderile dielectrice.

Așa cum s-a arătat și pentru alte soluții solide ale  $BaTiO_3$ , și în cazul încorporăii Zr pe poziții *B*, odată cu creșterea gradului de substituție a Ti cu Zr, evoluția diagramelor FORC indică

tranziția de fază de la starea tipică feroelectrică, la starea de tip relaxor. Astfel, creșterea conținutului de substituent determină o creștere gradată a contribuției reversibile (caracterizată de câmp coercitiv  $E_c = 0$ , de-a lungul celei de-a doua axe bisectoare), pe seama reducerii gradate a intensității FORC comutabile, împreună cu o reducere a câmpului corespunzător maximului distribuției  $E_c$  (Fig. 3.35(b), (d) și (f)). Această tendință demonstrează deplasarea treptată a speciilor dipolare către coercitivitate 0, altfel spus, către starea de tip relaxor.



Fig. 3.35. Buclele experimentale P(E) rezultate în urma analizei FORC și distribuțiile FORC corespunzătoare ceramicilor BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, sinterizate la 1300°C timp de 8 ore cu: (a) și (b) x = 0,10; (c) și (d) x = 0,15 și, (e) și (f) x = 0,20.

#### 3.2.3.1. De ce materiale ceramice BTZ-SPS ?

În ultimii ani, au fost depuse eforturi susținute în cercetarea materialelor feroelectrice neliniare, datorită potențialelor lor aplicații în dispozitive tunabile de înaltă frecvență, precum

schimbători de fază, filtre, antene, etc. Aceste aplicații impun necesitatea utilizării de materiale dielectrice, cu tunabilitate mare ( $n = \varepsilon(E)/\varepsilon(0) \ge 1,5$ ), constante dielectric moderate (< 1000) și pierderi dielectrice cât mai reduse [72-75]. Toate aceste cerințe sunt uneori incompatibile, și prin urmare, dificil de a fi îndeplinite simultan, ceea ce face ca interesul pentru a găsi noi materiale sau combinații de materiale care să asigure un compromis acceptabil între acești parametri electrici să fie tot mai mare și concretizat în cercetări tot mai aprofundate.

Printre perovskiții fără Pb, ceramicile pe bază de BaTiO<sub>3</sub>, fie nedopat, dar mai ales sub formă de soluții solide au atras atenția din punct de vedere al posibilelor aplicații tunabile în domeniul microundelor [76-77]. Principalul dezavantaj, pentru aceste utilizări constă în dependența de tip histeretic P(E) și de pierderile mari la frecvențe în domeniul ~ $10^4 - 10^6$  Hz, cauzate de fenomenele de relaxare corespunzătoare peretilor dintre domenii din astfel de materiale feroelectrice [78]. În acest context, soluțiile solide de tip BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) pot fi alese ca alternativă viabilă pentru aplicațiile menționate. După cum s-a arătat și în subcapitolele anterioare, ceramicile BTZ prezintă caracteristici înalt rezistive la câmpuri înalte, deoarece Zr<sup>4+</sup> este mai stabil decât Ti<sup>4+</sup>, care în anumite conditii poate fi redus partial la Ti<sup>3+</sup>, generând astfel fenomene de conductie prin mecanism polaronic. Pe lângă acest aspect, prin formarea unor astfel de soluții solide, se pot obține valori ridicate ale tunabilității și bucle histerezis înguste la creșterea concentrației de Zr (caracter mixt feroelectric – relaxor), așa cum s-a raportat, atât în unele studii din literatură [80-81], cât și în studiul propriu, referitor la ceramicile BTZ sinterizate convențional, prezentat anterior. Un alt avantaj rezidă în stabilitatea termică mai mare prezentată de solutiile solide Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> în starea paraelectrică, fată de solutiile solide de tip (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, devenite deja "clasice", pentru aplicațiile menționate [82-83].

#### 3.2.3.2. Microstructura

Pentru toate ceramicile analizate, imaginile SEM-FEG în fractură (Fig. 3.41) indică o densificare foarte bună, reflectată și în datele de densitate relativă (determinată ca raport dintre densitatea aparentă și densitatea teoretică calculată pe baza datelor difractometrice), care arată valori de 98,7 – 99,3%. Dimensiunea medie granulară evaluată din măsurarea a cel puțin 100 de granule din diverse zone, pentru fiecare din ceramicile investigate, și prelucrarea statistică a acestor date (histogramele prezentate ca inserții în imaginile SEM-FEG) arată valori ușor mai ridicate față de dimensiunea medie de cristalit și demonstrează natura monocristalină a acestor grăunți. Numai ceramica de BaTiO<sub>3</sub> sinterizată prin metoda SPS la 1000°C prezintă o dimensiune medie granulară de  $\sim 2,3$  ori mai mare decât dimensiunea medie de cristalit, ceea ce ar putea

indica în acest caz formarea unor granule alcătuite din cel puțin două cristalite demarcate prin sublimite granulare. Oricum, atât în cazul probelor de BaTiO<sub>3</sub> nedopat, cât și în cazul celor de tip BTZ, dimensiunea medie granulară prezintă valori sub 100 nm, determinând încadrarea acestor materiale în categoria ceramicilor nanostructurate.

# Trebuie notat faptul că este pentru prima oară când se raportează dimensiuni granulare nanometrice pentru ceramici de compoziție BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.

Dimensiunea granulară cea mai redusă este cea corespunzătoare ceramicii de compoziție  $BaTi_{0,80}Zr_{0,20}O_3$ ,  $\langle d_{SEM} \rangle = 32$  nm (Fig. 3.41(f)), ceea ce indică influența favorabilă a creșterii proporției de substituent asupra reducerii granulației (Tabelul 3.13).





(a)

(c)



(d)



Fig. 3.41. Imagini SEM-FEG în fractură corespunzătoare ceramicilor de tip BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, obținute în urma sinterizării cu ajutorul plasmei: (a) x = 0, la 950°C; (b) x = 0, la 1000°C; (c) x = 0,10, la 1050°C – imagine generală; (d) x = 0,10, la 1050°C – detaliu; (e) x = 0,15, la 1050°C și (f) x = 0,20, la 1050°C. Inserțiile din figurile (a), (b), (c), (e) și (f) prezintă histogramele corespunzătoare distribuției granulelor după

#### dimensiunea acestora

Fig. 3.53 prezintă comparativ evoluția permitivității dielectrice în funcție de temperatură la frecvența de 20 kHz pentru ceramicile sinterizate SPS, în scopul evidențierii efectului conținutului de adaos substituent asupra tipului și temperaturii tranziției de fază, cât și asupra valorilor de permitivitate pe tot intervalul de temperaturi studiat.



Fig. 3.53. Reprezentare comparativă a variației constantei dielectrice cu temperatura pentru ceramicile de tip  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $0 \le x \le 1$ ), sinterizate cu ajutorul plasmei

Astfel, se poate observa mai clar creșterea difuzivității tranziției feroelectric – paraelectric și deplasarea maximului de permitivitate către temperaturi mai joase, odată cu creșterea proporției de Zr. De asemenea, trebuie subliniat faptul că temperaturile de tranziție de fază  $T_c$  în ceramicile

BTZ-SPS nanostructurate prezintă valori foarte apropiate de ceramicile microstructurate de aceeași compoziție provenite, de asemenea, din pulberi preparate prin metoda Pechini (pentru x = 0,10:  $T_c \sim 81^{\circ}$ C, față de ~82°C în ceramica microstructurată, pentru x = 0,15:  $T_c = 58^{\circ}$ C, față de ~50°C și pentru x = 0,20:  $T_c \sim 20^{\circ}$ C, în ambele cazuri) [105]. După cum s-a arătat și anterior, aceste valori sunt sensibil mai scăzute față de cele raportate de alți autori pentru ceramici preparate prin metoda reacțiilor în fază solidă [81], dar sunt foarte apropiate (cu excepția BaTiO<sub>3</sub> nedopat) de cele obținute prin metoda ceramică clasică, în condițiile descrise în capitolul 3.1.

În ceea ce privește valoarea permitivității dielectrice, se constată obținerea unor valori mult mai scăzute pentru ceramicile nanostructurate preparate prin tehnica SPS, față de cele corespunzătoare ceramicilor microstructurate procesate pe ruta reacțiilor în fază solidă dar, mai ales, în comparație cu cele specifice ceramicilor provenite din pulberi sintetizate prin metoda Pechini, dar sinterizate convențional (care înregistrează valorile cele mai ridicate). Granulația ceramicilor joacă un rol major în comportamentul dielectic, scăderea dimensiunii medii granulare, mai ales la scală nanometrică, conducând nu numai la scăderea dramatică a permitivității dielectrice, dar și la aplatizarea puternică, aproape pănă la dispariție a maximului  $\varepsilon_r(T)$ . În Fig. 3.54 este prezentată comparativ, variația permitivității relative în funcție de temperatură pentru ceramica BTZ cu x = 0,15, cu diferite granulații induse de rutele de preparare și strategiile de sinterizare diferite utilizate.



Fig. 3.54. Variația permitivității relative în funcție de temperatură pentru ceramica BTZ cu x = 0,15, cu diferite granulații induse de rutele de preparare și strategiile de sinterizare diferite

### Straturi subțiri de tip BaTi<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>3</sub> (BTZ)

În literatura de specialitate, nu s-a găsit nicio lucrare referitoare la caracterizarea structurală, optică și dielectrică a filmelor subtiri de  $BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$ , obținute prin metoda solgel. Prin urmare, un obiectiv important al cercetării de față constă în prepararea prin metoda sol-

gel a unor filme de  $BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$  de diferite grosimi și investigarea topografiei suprafeței, caracteristicilor optice și dielectrice, precum și a influenței numărului de depuneri asupra gradului de cristalinitate al filmelor.

#### Caracterizarea morfologică și topografică

Figurile 3.60(a) și (b) prezintă imagini 2D și 3D obținute prin microscopie de forță atomică (AFM) ale suprafețelor filmelor subțiri cu patru straturi (realizat din 4 depuneri successive, notat cu BTZ4) și, respectiv, 6 straturi (BTZ6). Așa cum se poate observa din Fig. 3.60, suprafețele filmelor de BTZ nu au defecte: sunt lipsite de fisuri, nu prezinta exfolieri (ceea ce indică o bună aderență, atât între depuneri, cât și între prima depunere și substrat) și prezintă granule a căror morfologie depinde de condițiile de preparare a solului precursor și de depunere.



Fig. 3.60. Imagini AFM topografice 2D și 3D ale suprafețelor filmelor subțiri: (a) BTZ4 si (b) BTZ6

Filmul cu 4 straturi (BTZ4) prezintă granule mari și mici (Fig. 3.60(a)), în timp ce filmul cu 6 straturi (BTZ6) prezintă o suprafață mult mai omogenă, cu granule similare din punct de vedere al formei și dimensiunii (Fig. 3.60(b)). Imaginile AFM 2D și 3D din Fig. 3.60(a) indică faptul că proba BTZ4 prezintă o distribuție complexă și bimodală a dimensiunilor granulelor, ca

rezultat al procesului discontinuu de creștere. Prin urmare, microstructura de suprafață este formată din granule mici, cu diametrul mediu de 36 nm (Fig. 3.61(a)), care coexistă cu granule mai mari, cu dimensiunea medie de 95 nm (Fig. 3.61(a)), formate prin coalescența celor mai mici. Se obsevă că în filmele subțiri BTZ4, predomină granulele mari.

#### Proprietățile dielectrice

Răspunsul în funcție de frecvență a fost analizat pentru filmele cu 4 straturi (BTZ4), respectiv 6 depuneri (BTZ6). În ambele cazuri permitivitatea dielectrică în funcție de frecvență arată o dependență de tip exponențială (Fig. 3.66(a) și (b)), specifică sistemelor dezordonate și în mod evident diferită de rezonanțele Debye prezentate de ceramicile de BaTiO<sub>3</sub> nedopat. Acest comportament a fost atribuit neomogenităților determinate de concentrația mare de limite granulare și de defecte, care modifică densitatea de sarcină locală [152].

Pentru ambele probe se înregistrează pierderi dielectrice destul de ridicate, în special în regiunea de frecvențe joase (tan $\delta = 0.8 \ln f = 500 \text{ Hz}$ ), datorită contribuției importante a poarizării interfaciale (Fig. 3.66(a), (b)). Valorile pierderilor dielectrice se stabilizează, rămânând practic constante (tan $\delta = 0,1$ ) la o frecvență destul de ridicată (~ 10<sup>5</sup> Hz), pentru proba cu 4 depuneri (BTZ4) și la o frecvență semnificativ mai scăzută (2 × 10<sup>3</sup> Hz), pentru proba cu 6 depuneri. Se constată, de asemenea, că filmul BTZ6, cu număr mai mare de depuneri, prezintă o valoare mai ridicată a permitivității dielectrice, pe tot domeniul de frecvențe studiat, datorită gradului de cristalinitate mai ridicat, rugozitătii mai reduse și uniformității microstructurale mai mari, față de filmul cu doar 4 depuneri (BTZ4).



**Fig. 3.66.** Variația proprietăților dielectrice (permitivitatea relativă și pierderile dielectrice) în funcție de frecvență pentru: (a) filmul cu 4 depuneri (BTZ4) și (b) filmul cu 6 depuneri (BTZ6)

Aceste rezultate sunt în acord cu cele raportate pentru filmele multistrat de BaTiO<sub>3</sub> nedopat [146], cu mențiunea că, în cazul de față valorile permitivității dielectrice sunt mai reduse,

dar și pierderile dielectrice sunt ușor mai scăzute față de cele înregistrate pentru filmele multistrat de BaTiO<sub>3</sub> nedopat, datorită structurii pseudocubice induse atât dimensional (dimensiunea redusă de cristalit) cât și compozițional (concentrația de Zr, x = 0,15 determină proximitatea tranziției de fază feroelectric – paraelectric), cu efect conjugat asupra diminuării drastice a caracterului feroelectric al filmelor.

## 4. MATERIALE MICRO SI NANOSTRUCTURATE DE TIP BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Alt tip de materiale netoxice, prietenoase mediului, care ar putea fi utilizate ca alternativă la electroceramicile pe bază de Pb sunt constituite de soluțiile solide de tip BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. La temperatura camerei, permitivitatea ceramicilor de tip BTZ procesate clasic nu este atât de ridicată precum cea a ceramicilor de tip BTS. După cum s-a arătat și în capitolul 1, similitudinea mai mare între raza ionică a Sn<sup>4+</sup> (r(Sn<sup>4+</sup>) = 0,69 Å pentru numărul de coordinare NC = 6) și cea a Ti<sup>4+</sup> (r(Ti<sup>4+</sup>) = 0,605 Å), față de cea a Zr<sup>4+</sup> (r(Zr<sup>4+</sup>) = 0,72 Å) utilizat de asemenea, ca substituent izovalent pe poziții de titan, face ca substituția Sn<sup>4+</sup>  $\leftrightarrow$  Ti<sup>4+</sup> să se realizeze mai ușor, necesitând temperaturi de tratament termic mai scăzute pentru obținerea de compoziții monofazice, decât în cazul substituției Zr<sup>4+</sup>  $\leftrightarrow$  Ti<sup>4+</sup>. Din acest motiv, această susbtituție este mai eficace în deplasarea temperaturii Curie spre temperaturi mai scăzute, fiind necesară o concentrație mai redusă de Sn pentru obținerea compoziției morfotropice, decât în cazul Zr (x = 0,125 în cazul BTS față de x = 0,20 în cazul BTZ).

Nu s-a găsit până în prezent nicio referință în literatura de specialitate, cu privire la proprietățile soluțiilor solide de tip BTS (cu concentrații de Sn în zona de coexistență a caracterului feroelectric – relaxor) preparate prin metode Pechini. Prin urmare, unul din scopurile tezei a fost prepararea prin această metodă a nanopulberilor și apoi a ceramicilor corespunzătoare, prin sinterizare convențională în aceleași condiții în care au fost preparate și ceramicile de BTZ, în scopul comparării caractersiticilor celor două tipuri de soluții solide. În acest caz nu s-au preparat și ceramici nanostructurate de tip BTS prin tehnica SPS, deoarece ținând seama de mediul puternic reducător dezvoltat în timpul sinterizării cu ajutorul plasmei este posibil ca Sn<sup>4+</sup> să fie redus în concentrație destul de mare la Sn<sup>2+</sup>, care, în general, nu poate fi acomodat de structura perovskitică și, în consecință, este de așteptat să părăsească rețeaua sub formă de fază secundară segregată, ceea ce face ca stoichiometria soluției solide perovskitice să nu poată fi controlată, iar proprietățile funcționale să fie afectate.

Proprietățile dielectrice în funcție de temperatură

Pentru a avea o imagine calitativă a modului în care tranziția de fază este influențată de proporția de Sn, au fost reprezentate comparativ pe același grafic variațiile părții reale a permitivității (Fig. 4.26(a) și (b)) și, respectiv ale pierderilor dielectrice (Fig. 4.26(c) și (d)), la frecvența de 1 kHz, pentru cele două serii de ceramici, cu diverse concentrații de Sn, sinterizate în condiții diferite. Se observă că picul  $\varepsilon'(T)$  înregistrează valoarea cea mai ridicată pentru compoziția x = 0,10, în cazul sinterizării la 1300°C, timp de 8 ore și, respectiv pentru compoziția cu x = 0,20, în cazul sinterizării la 1400°C, timp de 4 ore (Fig. 4.26(a) și (b)). În ceea ce privește pierderile dielectrice, pentru ambele serii de ceramici se constată valori anormal de mari ale acestei proprietăți pentru compoziția BTS cu x = 0,10, ceea ce susține presupunerea unei importante contribuții extrinseci, de natură conductivă (Fig. 4.26(c) și (d)).



**Fig. 4.26.** Reprezentarea comparativă a variației în funcție de temperatură, la frecvența de 1 kHz, a părții reale a permitivității dielectrice (a) și (b) și a pierderilor dielectrice (c) și (d) pentru ceramicile BTS cu diverse proporții de Sn, sinterizate la 1300°C, timp de 8 ore ((a) și (c)) și, respectiv la 1400°C, timp de 4 ore ((b) și (d)).

Rezultatele din studiul prezent, referitoare la valoarea temperaturii tranziției de fază feroelectric – paraelectric pentru ceramicile analizate sunt apropiate de cele raportate de alți autori care au preparat soluții solide BTS de compoziții similare prin metoda ceramică a reacțiilor în fază solidă [22-29,30], dar sunt diferite, în sensul unor valori semnificativ mai scăzute (cu 30 – 40°C mai mici) pentru toate compozițiile analizate, decât cele raportate de Du *și colaboratorii* [29], pentru ceramicile derivate din pulberi preparate pe ruta sol-gel, varianta acetat. Totuși, aceste valori raportate de grupul lui Du rămân singulare în literatura de specialitate [29]. Comparând rezultatele obținute pentru ceramicile BTS derivate din pulberi Pechini, cu cele corespunzătoare ceramicilor BTZ preparate după aceeași procedură și sinterizate în condiții identice, se constată nu numai obținerea unor valori diferite de permitivitate, dar și o evoluție diferită a temperaturii de tranziție feroelectric – paraelectric, în sensul unei scăderi mult mai accentuate cu creșterea concentrației de adaos substituent izovalent în cazul soluțiilor solide BTS, față de cazul ceramicilor BTZ, ceea ce indică o eficiență mult mai mare a Sn din acest punct de vedere, după cum s-a menționat și la începutul acestui capitol (Fig. 4.28).



Fig. 4.28. Variația temperaturii tranziției de fază feroelectric – paraelectric in funcție de proporția și natura adaosului substituent izovalent, în ceramici de tip  $BaTi_{1-x}M_xO_3$  derivate din pulberi sintetizate prin metoda Pechini și sinterizate clasic în diverse condiții

Diagramele Cole-Cole la temperatura camerei, obținute pentru ceramicile BTS sinterizate la 1400°C, timp de 4 ore, arată o componentă unică, indiferent de concentrația de Sn din soluția solidă (Fig. 4.29(b)), în timp ce pentru ceramicile BTS cu granulație mai fină, obținute în urma sinterizării la 1300°C, timp de 8 ore, se pare că granulația mai fină induce apariția, pe lângă componenta intrinsecă de la frecvențe inalte (în apropierea originii), a unei contribuții suplimentare extrinseci, în domeniul fecvențelor mai joase, asociate fenomenelor de limită granulară (Fig. 4.29(a)).



**Fig. 4.28.** Diagrame Cole-Cole la temperatura camerei, pentru ceramicile BTS sinterizate: (a) la 1300°C, timp de 8 ore și (b) la 1400°C, timp de 4 ore

În ceea ce privește influența temperaturii asupra variației impedanței imaginare în funcție de impedanța reală, diagramele Cole-Cole indică clar o accentuare a mecanismului extrinsec din zona de frecvențe joase pe măsura creșterii temperaturii de măsurare (Fig. 4.30).

Astfel, la temperatura de  $120^{\circ}$ C această contributie devine aproape paralelă cu ordonata în cazul compozițiior BTS cu concentrații mai mari de Sn (x = 0,15 și x = 0,20), indiferent de condițiile de sinterizare, ceea ce arată prevalența componentei (reactanței) capacitive în defavoarea celei inductive, indicând astfel caracterul înalt izolator al materialelor respective (Fig. 4.30(b)-(e)).





**Fig. 4.29.** Diagrame Cole-Cole la diverse temperaturi pentru ceramicile BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> sinterizate la 1300°C, timp de 8 ore (a), (c) și (e) și, respectiv la 1400°C, timp de 4 ore (b),(d) și (f) cu diverse proporții de Sn: (a) și (b) x = 0,10; (c) și (d) x = 0,15 și (e) și (f) x = 0,20

#### 5. MATERIALE MICRO ȘI NANOSTRUCTURATE DE TIP Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT)

Ceramicile pe bază de BaTiO<sub>3</sub> dopate cu specii donoare prezintă o anduranță foarte mare la tensiunile induse de câmpurile electrice continue, precum și o deplasare a temperaturii Curie spre valori mai reduse de temperatură fără aplatizarea permitivității dielectrice maxime pe măsură ce concentrația dopantului crește în intervalul compozițional de solubilitate [1, 2]. În ceea ce privește microstructura, se știe că peste o concentrație critică de dopant donor (~ 0,5 at.%, valoare corespunzătoare de asemenea, pentru o creștere bruscă a rezistivității electrice), are loc o inhibare puternică a creșterii granulelor cunoscută ca "anomalia de creștere granulară" [3-6]. Având în vedere controversele existente în literatură, s-a încercat o analiză completă și detaliată a influenței raportului cationic și a temperaturii de sinterizare asupra parametrilor structurali, caracteristicilor microstructurale și proprietăților dielectrice ale ceramicilor de BaTiO<sub>3</sub> dopate cu 5% Ce, obținute în urma sinterizării convenționale din nanopulberile preparate prin metoda Pechini modificată.

De asemenea, având în vedere faptul că o lucrare recentă asupra ceramicilor de BaTiO<sub>3</sub> dopate cu La a arătat că astfel de materiale continuă să prezinte comportament izolator chiar și în cazul unui conținut de dopant donor situat sub concentrația critică, atunci când sinterizarea se realizează în aer la temperaturi nu foarte ridicate (≤ 1300°C) și în condițiile aplicării unei răciri lente [35], ulterior au fost analizate în acest studiu și compoziții de BaTiO<sub>3</sub> dopate cu concentrații de ceriu mult mai scăzute. Astfel, au fost preparate prin aceeasi procedură Pechini modificată si au fost investigate din punct de vedere al caracteristicilor morfo-structurale și funcționale, ceramici cu concentrația critică de dopant de 0,5 at.%Ce, corespunzând formulelor stoechiometrice şi nestoechiometrice  $Ba_{0.95}Ce_{0.05}TiO_3$ şi respectiv.  $Ba_{0.995}Ce_{0.005}Ti_{0.99875}(V_{Ti})_{0.00125}O_3$ , precum și ceramici cu un conținut de dopant de 0,25 at. %Ce, descrise de formula Ba<sub>0.9975</sub>Ce<sub>0.0025</sub>TiO<sub>3</sub>.

#### Morfologia

Imaginile TEM și HRTEM ale pulberilor cu concentrație scăzută de Ce ( $x \le 0,005$ ) sunt prezentate în Fig. 5.3(a) – (f). În toate cele trei cazuri se constată obținerea unor particule echiaxiale, poliedrale (uneori chiar cubice), destul de izolate (Fig. 5.3(a), (c) și (e)). Pentru pulberea cu concentrația minimă de ceriu (x = 0,0025) dimensiunea medie de particulă estimată a fost de 34,7 nm, în timp ce pentru pulberile cu concentrația de Ce x = 0,005, s-au determinat dimensiuni medii de particulă de 39,2 nm pentru compoziția stoechiometrică, și respectiv, 69,1 nm pentru compoziția nestoechiometrică.





(b)





**Fig. 5.3.** (a), (c) și (d) - Imagini TEM și (b), (d) și (f) imagini HRTEM pentru pulberile de Ce-BaTiO<sub>3</sub> cu concentrație redusă de Ce, obținute în urma tratamentului termic la 900°C, timp de 2 ore, cu compozițiile:

(a) și (b)  $Ba_{0,9975}Ce_{0,0025}TiO_3$ ; (c) și (d)  $Ba_{0,995}Ce_{0,005}TiO_3$  și (e) și (f)  $Ba_{0,995}Ce_{0,005}Ti_{0,99875}O_3$ 



## Proprietățile dielectrice

**Fig. 5.18.** (a) Constanta dielectrică și (b) pierderile dielectrice exprimate prin tan $\delta$ , în funcție de temperatură, pentru ceramicile cu 5% Ce<sup>3+</sup>-BaTiO<sub>3</sub>, la frecvența de 1 kHz

Tranzițiile de fază de tip feroelectric – paraelectric (la temperaturile Curie  $T_{\rm C}$ ) sunt evidentiate clar de maximele corespunzătoare permitivității, indicând o tranziție ascutită de fază feroelectric – paraelectric, pentru ceramicile sinterizate la temperaturi mai inalte (1300°C) și o tranziție ușor mai difuză pentru probele sinterizate la temperaturi mai scăzute (1200°C). Tranziția de fază difuză pentru probele sinterizate la temperaturi mai joase este cel mai probabil, favorizată de o densificare mai slabă si de o granulație mai fină. Pentru aceste compoziții, temperatura Curie  $T_{\rm C}$  este plasată în intervalul de 25 – 35°C, cu excepția probei B corespunzătoare formulei nominale Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>TiO<sub>3</sub>, sinterizată la 1300°C, pentru care  $T_{\rm C}$  este mult mai ridicată (în jurul valorii de ~ 102°C). Această valoare anormală a  $T_{\rm C}$  este apropiată de temperatura tranziției de fază tetragonal – cubic a BaTiO<sub>3</sub> nedopat (110 – 120°C) și pare să explice structura tetragonală pură detectată prin difracție de raze X la temperatura camerei, care este caracteristică stării feroelectrice tipice, spre deosebire de proba (A) de compoziție similară dar sinterizată la o temperatură mai joasă, pentru care amestecul de faze de simetrie cubică și tetragonală, detectate la temperatura camerei este cel mai probabil indus de proximitatea tranziției de fază feroelectric paraelectric. Cu toate acestea, se poate observa că, pentru ambele compoziții investigate aici și sinterizate la temperaturi mai scăzute (1200°C), valorile temperaturii Curie sunt ceva mai mari, de 36°C și 35°C pentru probele ceramice A și respectiv C, prin comparație cu valoarea de 25°C a probei D, cu vacante de titan induse, sinterizată la 1300 °C. Potrivit lui Jing colab. [26], o valoare de ~ 40 °C a  $T_{\rm C}$  se obține pentru compoziția cu 4% at. Ce<sup>3+</sup> solubilizat în BaTiO<sub>3</sub> pe poziții de Ba, astfel că am presupus că un continut aproape similar de Ce<sup>3+</sup> ar fi putut să fi fost încorporat în faza perovskitică a ceramicilor noastre A și C, sinterizate la 1200°C. Numai proba ceramică monofazică D, cu defecte compensatoare induse și sinterizată la 1300°C, prezintă o valoare normală a temperaturii Curie, raportată la datele din literatură pentru o încorporare de 5 at.%Ce<sup>3+</sup> pe poziții de Ba în rețeaua BaTiO<sub>3</sub> [1, 11, 12, 31] și, în consecință, numai în această probă, compoziția soluției solide perovskitice pare să coincidă cu formula nominală Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.9875</sub>(V<sub>Ti</sub>''')<sub>0.0125</sub>O<sub>3</sub>. In acest caz, spre deosebire de ceramicile cu proporții reduse de dopant ( $\leq 0.5$  at.%Ce<sup>3+</sup>), caracteristicile celorlalte două tranziții de fază nu sunt bine definite în Fig. 5.18(a). Pentru temperatura tranziției de faze ortorombic – tetragonal  $(T_1)$ , au fost determinate pentru probele A, C și D valori din intervalul de (-25, - 40)°C. Pe lângă scăderea semnificativă a valorii temperaturii Curie în cazul compozițiilor dopate cu peste 1 at.% Ce<sup>3+</sup>, în raport cu ceramica de BaTiO<sub>3</sub> nedopat, deplasarea suplimentară a temperaturii tranziției de faze ortorombic – tetragonal spre valori de temperatură mai scăzute susține concluzia că, la ceramicile A, C și D, ceriul a fost reținut în rețeaua perovskitică, exclusiv ca Ce<sup>3+</sup> pe poziții de Ba. Ca și în cazul temperaturii Curie, se poate observa că, pentru ambele ceramici A și C sinterizate la temperatură mai joasă (1200°C), valorile corespunzătoare tranziției de faze ortorombic – tetragonal  $T_1$  sunt ceva mai ridicate, de ~ -25°C, în comparație cu valoarea de ~ -39°C determinată pentru proba D, demonstrând încă o dată că, la 1200°C nu tot conținutul de ceriu indicat de compoziția nominală este integrat în rețeaua perovskitică.

Singura explicație rezonabilă pentru acest comportament atipic este o încorporare izovalentă a unei anumite cantități de ceriu ca Ce<sup>4+</sup> pe poziții de Ti<sup>4+</sup>. Este bine cunoscut faptul, că încorporarea izovalentă a ceriului ca Ce<sup>4+</sup> pe poziții de Ti<sup>4+</sup> induce o scădere mult mai puțin pronunțată a temperaturii Curie și o creștere concomitentă puternică a temperaturii tranziției de faze ortorombic – tetragonal, comparativ cu cea de ~ 5°C, specifică titanatului de bariu pur [27]. Luând în considerație că anomalia de la ~51°C, detectată în ceramica B, poate fi atribuită tranziției de faze ortorombic – tetragonal care este deplasată către temperaturi mult mai ridicate decât în cazul BaTiO<sub>3</sub> nedopat și ținând cont de sensibilitatea mare a temperaturii  $T_1$  la încorporarea izomorfă a Ce<sup>4+</sup> pe poziții de Ti<sup>4+</sup> [27], se poate concluziona că, pentru această probă, cel mai probabil, o cantitate importantă de ceriu a fost reținută ca Ce<sup>4+</sup> pe poziții de Ti<sup>4+</sup>.

# 5.1.3.5. Studiul mecanismului de încorporare și al tranzițiilor de fază prin spectroscopie Raman

În spectrul de la temperatura camerei al acestei probe, se poate observa un pic suplimentar, destul de scăzut ca intensitate, situat la 780 cm<sup>-1</sup> și indicat de săgeata de culoare albastru-închis în Fig. 5.20(b) și evidențat încă și mai bine de inserția plasată în colțul din stângasus al aceleiași figuri. Acest pic desul de mic este în general, caracteristic substituției pe poziție *B* (a ionilor de Ti) în soluțiile solide pe bază de BaTiO<sub>3</sub> [38, 41]. Prezența acestui pic susține ipoteza noastră privind încorporarea predominantă a ceriului ca Ce<sup>4+</sup> pe poziții de titan în rețeaua perovskitică a probei ceramice de tip Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>, sinterizată la 1300°C. Spre deosebire de acest caz, în proba Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.9875</sub>(V<sub>Ti</sub>'''')<sub>0.0125</sub>O<sub>3</sub> sinterizată în condiții similare, distorsionarea romboedrică apare la temperaturi mult mai scăzute (< -150°C) dacă luăm în considerare doar prezența modului situat la 490 cm<sup>-1</sup> (Fig. 5.20 (c)). În ceea ce privește modificarea tetragonală, aceasta este încă identificată la temperatura de 15 °C, dar lipsește la temperaturi mai ridicate.



Fig. 5.20. Evoluția spectrelor Raman cu temperatura pentru probele ceramice sinterizate la 1300°C timp de 4 ore: (a) proba B cu compozitia Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>TiO<sub>3</sub>, în domeniul de temperatură de la -190°C la 15°C; (b) proba B în domeniul de temperatură de la 25°C la 110 °C, inserție: detaliu (dreptunghi albastru-închis) pentru numere de undă din regiunea 600 - 850 cm<sup>-1</sup> şi, (c) proba D cu compoziția
Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,9875</sub>(V<sub>Ti</sub><sup>m</sup>)<sub>0,0125</sub>O<sub>3</sub>, în domeniul de temperatura (-190 – 25°C), inserție: detaliu (dreptunghi verde) pentru numere de undă în regiunea 650 - 900 cm<sup>-1</sup>.

Acest rezultat este în concordanță cu datele dielectrice, care au relevat faptul că pentru această compoziție, temperatura Curie coincide cu temperatura camerei. O altă caracteristică interesantă în spectrele Raman ale acestei ceramici este prezența unui pic, de asemenea scăzut ca intensitate, situat la ~ 840 cm<sup>-1</sup> (indicat prin săgeata verde în Fig. 5.20(c)), specific substituției pe poziții *A* (de Ba) ale rețelei perovskitice. Apariția acestui pic sugerează că, în acest caz, întreaga cantitate de dopant este integrată ca Ce<sup>3+</sup> pe poziții de Ba<sup>2+</sup>. Acest mod este mai bine vizualizat în inserția plasată în colțul din dreapta-sus al Fig. 5.20(c). Trebuie menționat faptul că acest mod nu a fost observat în spectrele Raman ale probei stoechiometrice B, descrisă de formula nominală Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>TiO<sub>3</sub>, cel mai probabil din cauza cantității semnificativ mai reduse de ceriu încorporată pe pozițiile de Ba în această ceramică [42, 43].

### Ceramica Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT-SG) preparată prin metoda sol-gel

#### Ceramici BCT-SG obținute prin sinterizare clasică

#### Proprietățile dielectrice

Proprietățile dielectrice ale ceramicilor de  $Ba_{1-x}Ce_xTiO_3$  au fost investigate prin efectuarea de măsurători electrice, în configurație de condensator plan – paralel, prin aplicarea de electrozi de Ag pe suprafețele discurilor ceramice. Măsurătorile de capacitate electrica și pierderi dielectrice au fost efectuate la temperaturi cuprinse între -250 și + 200 °C, în domeniul de frecvență 1 - 10<sup>6</sup> Hz și la o tensiune de 0 V, prin utilizarea unei punți RLC, model HIOKI 3532-50.

a) Influența proporției de substituent



Fig.5.37. Variația constantei dielectrice cu temperatura pentru ceramicile  $Ba_{1-x}Ce_xTiO_3$ , x = 0,05; 0,005 și 0.0025, sinterizate la 1300 °C timp de 4 ore

Din datele de literatură se cunoaște că scăderea temperaturii punctului Curie (Tc) al ceramicii de BaTiO<sub>3</sub> este liniară până la 8 mol%Ce și are o valoare de 21°C/mol%Ce, atunci când ceriul este folosit ca dopant pe poziția bariului [46]. În acest sens, o temperatură Curie de 24 °C pentru un adaos de 5 mol%Ce la BaTiO<sub>3</sub>, este normală (Fig.5.37).

Din Fig.5.37 se observă că ceramicile de Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, preparate pornind de la acetat de bariu și sinterizate la 1300 °C, timp de 4 ore în aer, măsurate la o frecvență de 1 kHz, prezintă temperaturi ale punctului Curie în funcție de concentrația de ceriu. Astfel, ceramica cu x = 0.0025 prezintă *Tc* = 144 °C și o constantă dielectrică relativă ( $\varepsilon_r$ ) la această temperatură  $\varepsilon_r$  = 9907, ceramica cu x = 0,005 prezintă *Tc* = 129 °C și  $\varepsilon_r$  = 2448 iar ceramica cu x = 0,05 prezintă *Tc* = 24 °C și  $\varepsilon_r$  = 7758. Se constată deci, că odată cu creșterea concentrației de ceriu, scade temperatura Curie dar scade și valoarea permitivității dielectrice relative.

#### b) Influența stoechiometriei



Fig.5.38. Variația constantei dielectrice cu temperatura, la 1 kHz, pentru ceramici de Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>TiO<sub>3</sub> si Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>Ti<sub>0.99875</sub>O<sub>3</sub>, sinterizate la aceeași temperatură dar, pulberile au fost calcinate la temperaturi diferite

Ceramicile stoichiometrie diferită cu a titanului  $(Ba_{0.995}Ce_{0.005}TiO_{3})$ şi Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>Ti<sub>0.99875</sub>O<sub>3</sub>) obținute din pulberi calcinate la 900 °C, timp de 2 ore și sinterizate la 1300 °C, timp de 4 ore (Fig.5.38(a)), prezintă următoarele valori ale permitivității dielectrice relative:  $\varepsilon_r \sim 3198$  la  $T_c = 129$  °C și respectiv,  $\varepsilon_r \sim 2448$  la  $T_c = 133$  °C, la 1 kHz. În cazul acelorași ceramici dar calcinate la 1200 °C, 2 ore și sinterizate la 1300 °C, 4 ore valorile permitivităților relative sunt ușor mai mari, mai ales pentru proba cu vacanțe de titan induse ( $\varepsilon_r \sim$ 3020- Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>TiO<sub>3</sub> si  $\varepsilon_r \sim 3260$ - Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>Ti<sub>0.99875</sub>O<sub>3</sub>), la fel si valorile temperaturilor Curie (Fig.5.38(b)). În cazul ceramicilor cu x = 0.05, cu și fără vacanțe de titan, sinterizate la 1300 °C, timp de 4 ore, valorile permitivităților relative obținute la o frecvență fixă v = 1 kHz sunt ( $\varepsilon_r \sim 6349$ , pentru proba fără vacanțe de titan și  $\varepsilon_r \sim 7758$  pentru proba cu vacanțe de titan (Fig.5.38(c)). De asemenea, se remarcă temperaturile Curie apropiate de temperatura camerei (24 si respectiv 21°C).

### c) Influența suprafeței specifice a pulberilor oxidice

În Fig.5.39 sunt prezentate variațiile constantei dielectrice în funcție de temperatură pentru ceramici de  $Ba_{0.995}Ce_{0.005}TiO_3$  și  $Ba_{0.995}Ce_{0.005}Ti_{0.99875}O_3$ , obținute din pulberi calcinate la 900°C și 1200 °C, deci din pulberi cu morfologie diferită și implicit cu suprafețe specifice diferite.



Fig.5.39. Variația constantei dielectrice cu temperatura, la 1 kHz, pentru ceramici de Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>TiO<sub>3</sub> și Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>Ti<sub>0.99875</sub>O<sub>3</sub> obținute din pulberi calcinate la 900 și 1200 °C

Din analiza valorilor permitivităților dielectrice și ale temperaturilor Curie ale ceramicilor, cu și fără vacanțe de titan, se constată că temperatura Curie variază puțin cu temperatura de calcinare (129 °C / 140 °C pentru ceramica de Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>TiO<sub>3</sub> și respectiv, 133 °C / 141° C pentru Ba<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.005</sub>Ti<sub>0.99875</sub>O<sub>3</sub>). În schimb, se observă că permitivitatea dielectrică scade cu prezența vacanțelor de titan când temperatura de calcinare este mai mică (900 °C,  $\varepsilon_r = 2452$  față de  $\varepsilon_r = 3209$  la ceramica fără vacanțe de titan) și are variație în sens contrar când calcinarea se face la 1200 °C ( $\varepsilon_r = 3265$  la ceramica cu vacanțe de Ti față de  $\varepsilon_r = 3003$  la ceramica fără vacanțe de titan induse). Aceasta se explică prin faptul că vacanțele de titan create prin nonstoichiometria titanului participă alături de vacanțele de bariu create prin adiția ceriului pe poziția atomilor de bariu, la compensarea excesului de sarcină datorat înlocuirii atomilor bivalenți de bariu cu atomi trivalenți de ceriu. Deci, un comportament de donor care contribuie la creșterea permitivității dielectrice; acesta fiind și scopul dopării cu ceriu. Influența suprafeței specifice a pulberilor este deci mai puțin importantă în comparație cu granulometria ceramicii sinterizate. Se cunoaște faptul că pentru BaTiO<sub>3</sub>, ceramica cu granule cu diametrul median de ~1,1 µm prezintă maximul de constantă dielectrică în raport cu diametrul granulelor ceramicii.

#### d) Influența tipului de precursor de Ba

Variația constantei dielectrice cu temperatura, la 1 kHz pentru o ceramică de Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> preparată pornind de acetat de bariu sau de la izopropoxid de bariu este prezentată în Fig.5.40.



Fig.5.40. Variația constantei dielectrice cu temperatură pentru două ceramici de Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> preparate diferit, pornind de la acetat de bariu sau de la izopropoxid de bariu

Se observă că ceramica de Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> obținută din alcoxid de bariu prezintă caracteristici dielectrice mai slabe (temperatură Curie mai joasă Tc = 10 °C față de Tc = 24 °C a ceramicii derivate din acetat de bariu și, constanta dielectrică mai mică  $\varepsilon_r = 5587$  față de  $\varepsilon_r = 6330$  a ceramicii provenite din acetat de Ba. Acest comportament electric al ceramicii obținute din alcoxizi poate fi explicat prin creșterea anormală a granulelor ceramicii sinterizate, așa cum am prezentat mai sus pe baza imaginilor SEM).

#### Ceramici BCT-SG obținute prin sinterizare cu ajutorul plasmei (SPS)

#### Proprietățile dielectrice

(a) Proprietăți dielectrice în funcție de frecvență

Fig.5.50 prezintă dependența de temperatură a constantei dielectrice a ceramicii de  $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_{0.9875}O_3$  sinterizată prin SPS la 1050 °C, timp de 2 min, măsurată în domeniul de temperatură -250 – 200 °C, pentru anumite frecvențe din intervalul 1 kHz -1 MHz. Pentru compoziția x = 0,05, răspunsul dielectric în funcție de temperatură arată valorile cele mai mari ale permitivității la 1 kHz, acestea scăzând odată cu creșterea frecvenței până la 1 MHz. Astfel, la temperatura camerei (25 °C), constanta dielectrică este de 3,4x10<sup>6</sup> la 1 kHz și, de 6269 la 1 MHz. Scăderea valorii pemitivității dielectrice cu creșterea frecvenței este o comportare normală, întâlnită la toate materialele dielectrice. Nu se poate estima o valoare a temperaturii punctului

Curie corespunzătoare transformării de fază feroelectrică-paraelectrică. Valoarea permitivității dielectrice nu este o valoare reală, ea fiind indusă de microtensiunile interne create la limitele intergranulare mai mult decât de efectele intrinseci.

Valorile pierderilor dielectrice sunt de asemenea ridicate ( $\tan \delta = 9,9$  la 1 kHz și 25 °C 0,575 la 1 MHz și 25 °C) pentru acest tip de materiale care par mai degrabă semiconductori decât dielectrici (Fig.5.50(b)). Această diferență arată caracteristici microstructurale diferite, induse de condiții de sinterizare diferite, ce joacă un rol important în determinarea tipului de tranziție de fază feroelectrică – paralectrică, dar și forma dependenței permitivității de câmpul aplicat.

Variațiile constantei dielectrice și pierderilor dielectrice (tan $\delta$ ) în funcție de temperatură, la diferite frecvențe, sunt prezentate în Fig. 5.50. Aceste ceramici prezintă valori enorme ale permitivității, de până la 10<sup>6</sup> (la temperatura ambiantă și f=1 kHz). Astfel de valori uriașe ale permitivității au mai fost raportate până în prezent pentru materiale bazate pe titanat de bariu, doar pentru ceramica de BaTiO<sub>3</sub> dopată cu 5at%La [48] . Aceste valori ale permitivității sunt chiar mai mari decât cele ale așa-numitei permitivității dielectrice gigante a materialelor CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCT) [49-50].

Mai mult decât atât, în majoritatea cazurilor, pierderile dielectrice rămân într-un interval acceptabil, indiferent de material, temperatură sau frecvență. Nu se observă nicio tranziție Curie corespunzătoare unor schimbări structurale. Au fost obținute prin SPS nanoceramici dense de BaTiO<sub>3</sub> nedopat, cu o dimensiune medie granulară de 50 nm [51]. În acest caz, datele dielectrice prezintă o tranziție de fază largă cu o permitivitate maximă de 1100 la 77°C și 1 kHz. Evident, deoarece ceramica noastră prezintă o granulometrie similară dar un comportament destul de diferit, trebuie luat în seamă conținutul de oxigen din probe [52]. Proprietățile electrice ale ceramicilor de titanat de bariu sunt foarte sensibile la conținutul de oxigen [52]. S-a raportat că probele sinterizate în atmosfera de  $O_2$  pur sunt izolatoare, în timp ce probele recalcinate în aer timp de 30 min după procesul de sinterizare prezintă un caracter semiconductor și limite granulare rezistive.

West și colab. [52] au sugerat că semiconductivitatea probelor calcinate în aer sau argon este asociată integral cu crearea vacanțelor de oxigen. BaTiO<sub>3</sub> poate fi dopat cu ioni La<sup>3+</sup> prin substituirea parțială a ionilor de Ba<sup>2+</sup>. Balanța de sarcină este menținută prin crearea vacanțelor de Ti<sup>4+</sup>. Probele sinterizate la 1350 °C în atmosfera de O<sub>2</sub> (1 bar) sunt izolatoare și fără defecte electronice asociate cu pierderi de O<sub>2</sub> și/sau cu reducerea Ti<sup>4+</sup> la Ti <sup>3+</sup>. În acest caz, pentru o valoare x=0,05,  $\varepsilon'$  atinge o valoare maximă de 19.000 la temperatura ambiantă, în comparație cu 10.000 la 130°C pentru probele nedopate [53]. Acest mecanism este asociat unei acumulări de sarcina la interfețele dintre diferitele materiale "componente" datorită diferenței dintre permitivitățile și conductivitățile lor. Acesta ar putea fi rezultatul unor deplasări macroscopice ale purtătorilor de sarcină (electroni, goluri și ioni) dinspre interiorul volumului (bulk) spre interfețe.

Deci, în această lucrare, valoarea ridicată a constantei dielectrice este legată de poziția dopării și formarea vacanțelor de Ti. Cel mai probabil dintre diferitele mecanisme posibile ar putea fi polarizarea interfacială ce are loc la granițele dintre granule. Dimensiunea foarte mică a granulelor (75 nm) poate explica de ce o polarizare de tip Maxwell-Wagner (MW) este observată într-un domeniu de frecvență relativ mare și de temperatură scăzută.

Datorită dimensiunii granulelor și câmpului electric ac aplicat, purtătorii de sarcină pozitivă (respectiv negativă) ar putea să aibă suficient timp și energie pentru a se deplasa în vecinătatea unei interfețe polarizate negativ (respectiv pozitiv) cu scopul de a construi o sarcină spațială, care presupune cvasi blocarea interfeței chiar și pentru aceste intervale de temperatură și frecvență. Odată ce acest fenomen de polarizare a avut loc, proprietățile rămân constante, demonstrând că nu mai are loc niciun alt mecanism de polarizare. Localizarea intervalelor de temperatură și frecvență pentru relaxare depinde de natura materialului și este influențată de conținutul de Ce și de dimensiunea granulară.



Fig.5.50. Variația constantei dielectrice (a) și a pierderilor dielectrice (b) cu temperatura și frecvența pentru ceramica de Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.9875</sub>O<sub>3</sub> sinterizată prin SPS la 1050 °C, timp de 2 min



Fig.5.51. Variația constantei dielectrice (a) și pierderile dielectrice (b) cu temperatura și frecvența pentru ceramica Ba<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>Ti<sub>0,99875</sub>O<sub>3</sub> sinterizată la 1050 °C, timp de 2 min

Fig.5.51 prezintă dependența de temperatură a constantei dielectrice corespunzătoare ceramicii de Ba<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>Ti<sub>0,99875</sub>O<sub>3</sub> sinterizată prin SP la 1050 °C, timp de 2min, măsurată în domeniul de temperatură -250 – 200 °C şi în domeniul de frecvență 1 kHz -1 MHz. Pentru compoziția x = 0,005, transformarea de fază dielectrică (tetragonală)-paraelectrică (cubică) este cu atât mai difuză cu cât frecvența crește spre 1 MHz. Temperatura Curie, la care constanta dielectrică are valoarea maximă, este de 110 °C (Fig.5.51(a)). La această temperatură, permitivitatea dielectrică a ceramicii de Ba<sub>0,995</sub>Ce<sub>0,005</sub>Ti<sub>0,99875</sub>O<sub>3</sub> este de 19558 la 1 kHz şi scade la 5241 la 1MHz.Valorile pierderilor dielectrice sunt de asemenea în limite noramale pentru acest tip de material. Dacă analizăm valorile pierderilor dielectrice la temperatuta Curie ( $T_c$ ), se constată că cele mai mari pierderi sunt la 1 kHz (tan $\delta = 0,354$ ) unde constanta dielectrică este cea mai mare (la ceramica sinterizată clasic, pierderile dielectrice variază invers proporțional cu constanta dielectrică). Pierderile dielectrice scad cu creșterea frecvenței până la frecvența de 100 kHz (tan $\delta = 0,041$ ) și apoi crește până la valoarea de 0.341 la 1 MHz. Se poate spune că dacă permitivitatea dielectrică variază liniar cu frecvența, pierderile dielectrice au o variație neliniară în raport cu frecvența.

## Straturi subțiri de tip Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,8875</sub>O<sub>3</sub> (BCT5) Proprietățile piezoelectrice

Imaginea răspunsului PFM în fază (Fig.5.65) evidențiază un contrast de culoare clar, ceea ce indică prezența nanoregiunilor polarizate cu diferite orientări ale polarizației în filmul de Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.9875</sub>O<sub>3</sub>.



Fig.5.65. Răspunsul piezoelectric în fază al suprafeței filmului Ba<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.9875</sub>O<sub>3</sub>

Profilul liniilor din imaginile din Fig.5.63 și Fig.5.64 este prezentat în Fig.5.66. Liniile analizate sunt marcate cu roșu pe imaginile din aceste figuri.



**Fig.5.66.** Profilul liniilor care urmează conturul granulelor din Fig.5.63(a) și conturul domeniilor feroelectrice din Fig.5.64(b).

Așa cum se poate observa în Fig.5.66(a) și (b), pe intervalele: 0-100, 100-200, 200-300 și 300-400 nm există același număr de granule (Fig.5.66(a)) și de domenii feroelectrice (Fig.5.66(b)). Mai mult, se observă că cele mai multe domenii feroelectrice au dimensiuni

comparabile cu cele ale granulelor indicând faptul că granulele au o structură de monodomenii feroelectrice.

#### Proprietățile feroelectrice

Ținând seama de valorile proprietăților dielectrice și de răspunsul PFM al acestui film care a indicat prezența domeniilor comutabile, s-au efectuat măsurători de histerezis pentru a determina caracterul lor feroelectric.

Măsurătorile normale de histerezis feroelectric pun în evidență, la diverse frecvențe de măsură, bucle destul de saturate pentru un film atât de subțire, cu o polarizare remanentă de ~ 6  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>, normală în astfel de sisteme nanostructurate (Fig.5.68(a)). Se observă faptul că frecvența nu influențează practic nici valoarea câmpului coercitiv, nici valoarea factorului de rectangularitate a buclei histerezis, acești parametrii prezentând valori identice pentru cele 2 frecvențe (1 kHz și 10 kHz) analizate și indicând un grad de înclinare al ciclului histerezis normal pentru un material feroelectric policristalin.

Măsurători PUND sofisticate, prin intermediul cărora se extrag contribuțiile extrinseci din răspunsul histeretic P(E) al filmului, arată că polarizarea determinată de feroelectricitatea intrinsecă a materialului este aproape cu un ordin de mărime mai mică (Fig.5.68(b)), înregistrând o remanență de 0,8  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> la o frecvență de 10 kHz și, respectiv 1,0  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>, la frecvența de 1 kHz. Aceasta înseamnă că din aria buclei histerezis observată în Fig.5.68(a), doar ~14% se datorează feroelectricității intrinseci a materialului. Contribuțiile extrinseci la comportarea histeretică se presupun a fi determinate de alte fenomene de natură disipativă, cum este influența câmpului electric, care așa cum a arătat Diamond (și așa cum am pus și noi în evidență pentru ceramicile BTZ obținute prin metoda Pechini), pentru soluțiile solide cu compoziții la limita morfotropă și peste aceasta, induce transformarea unor regiuni nepolare în regiuni polare, inducând o "feroelectricitate simulată" [59]. Astfel, pentru comparație, în Fig.5.68(c) este prezentată comparativ comportarea histeretică totală determinată prin metoda clasică a circuitului Sawyer-Tower și comportarea histeretică intrinsecă pusă în evidență prin metoda PUND.



Fig. 5.68. Comportamentul histeretic al filmului BCT10: (a) ciclul histerezis *polarizare – tensiune*; (b) ciclul histerezis *polarizare remanentă – tensiune* şi (c) prezentarea comparativă la frecvența de 10 kHz a naturii histeretice totale (curba albastră) fața de natura histeretică indusă strict de feroelectricitatea intrinsecă (curba roșie)

## Structuri unidimensionale de compoziție Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,8875</sub>O<sub>3</sub> (BCT5) Nanofire de compoziție Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,8875</sub>O<sub>3</sub> (BCT5)

Paşii recenți realizați în sinteza nanomaterialelor și a materialelor cu granule submicronice au contribuit la dezvoltarea unor metode de sinteză controlată a materialelor cu arhitecturi noi. Sunt considerate materiale cu arhitecturi noi: nanofirele, nanotuburile, heterostructurile și compozitele core-shell. Până în prezent au fost preparate câteva materiale cu astfel de arhitecturi care prezintă proprietăți fizice și chimice noi, de interes pentru aplicații speciale. În această lucrare de teză am studiat obținerea și caracterizarea materialelor ceramice din BaTiO<sub>3</sub> dopat cu ceriu, cu diferite forme, de la ceramică presată și sinterizată până la fire/nanofire și tuburi/nanotuburi. Nanofirele de BaTiO<sub>3</sub> dopat cu ceriu prezintă interes din punct de vedere tehnologic și aplicativ pentru dielectrici si piezoelectrici cu o dimensiune.

#### Proprietățile piezoelectrice

Nanofirele de BaTiO<sub>3</sub> dopat cu ceriu ar trebui să prezinte proprietăți dielectrice, dar pentru a evidenția acest lucru nu avem instalațiile și metodologia de realizare a unui condensator uni-dimensional din nanofire. Se găsesc doar câteva referințe bibliografice care prezintă o schemă de realizare a măsurătorilor electrice pe nanofire. În schimb am beneficiat de o instalație de microscopie cu răspuns piezoelectric, PFM, cu ajutorul căreia am reușit să punem în evidență comportamentul piezoelectric al titanatului de bariu. Întotdeauna, măsurătorile PFM sunt însoțite de măsurători AFM.

Astfel, se poate pune în evidență prezența monodomeniilor sau multidomeniilor feroelectrice. Prezentăm investigațiile AFM și PFM pentru mai multe nanofire (Fig.5.74 și Fig.5.75) pentru a evidenția caracterul piezoelectric al mai multor nanofire.



Fig.5.74. Imagini AFM şi PFM ale unor nanofire calcinate de BaTiO<sub>3</sub> dopat cu ceriu În Fig.5.74(a) se observă structura granulară a nanofirelor de titanat de bariu dopat cu ceriu. Granulele au dimensiunile comparabile cu diametrul nanofirelor. Imaginile PFM din

Fig.5.74 (b) și (c) evidențiază caracterul piezoelectric și feroelectric al nanofirelor de BaTiO<sub>3</sub> dopat cu ceriu.

Microscopia cu răspuns piezoelectric vertical (vertical piezoresponse force microscopy (VPFM)) folosește efectul piezoelectric invers pentru a măsura deplasări mici ale suprafeței datorită aplicării unui câmp ac extern la contactul dintre un cantilever conductor și suprafața probei. Vârful cantileverului urmează dilatarea sau contracția suprafeței, permițând ca răspunsul piezioelectric dependent de tensiune să fie redat simultan cu topografia, folosind un amplificator lock-in.

În Fig.5.74(b), regiunile de contrast luminos din imaginea amplitudinii răspunsului PFM, care redă amplitudinea oscilației suprafeței nanofirului de titanat de bariu dopat cu ceriu la aplicarea câmpului electric, indică un răspuns piezoelectric al nanofirului analizat. Aceste regiuni sunt înconjurate de regiuni nepolarizate înguste, care sunt limitele intergranulare. Deoarece tehnica PFM verticală (care măsoară oscilațiile în plan vertical) utilizată de aparatul folosit în această lucrare de teză este sensibilă doar la componenta de polarizare perpendiculară pe suprafața filmului, granulele cu polarizarea în plan prezintă un contrast intermediar (contrast gri deschis în imaginea PFM amplitudine; culorile negru si alb indica polarizare perpendicular pe suprafata filmului, vectorul polarizare fiind indreptat in sus sau in jos).

#### Nanotuburi de compoziție Ba<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ti<sub>0,8875</sub>O<sub>3</sub> (BCT5)

#### Nanotuburi cu diametrul <200 nm

Nanotuburile de BaTiO<sub>3</sub>-Ce care au fost obținute folosind membrana policarbonică cu diametrul porilor egal cu 200 nm (denumite mai departe nanotuburi cu diametrul <200 nm) prezintă o morfologie mai omogenă, așa cum reiese din imaginile SEM obținute în două zone diferite (Fig.5.79).





Fig.5.79. Imagini SEM ale nanotuburilor de BaTiO<sub>3</sub>-Ce, necalcinate, cu diametrul <200 nm

Nanotuburile din prima zonă sunt caracterizate prin: lungimea maximă = 14,10  $\mu$ m, diametrul exterior = 180 - 220 nm și grosimea peretelui = 12-15 nm. Nanotuburile din zona a

doua sunt caracterizate prin: lungimea maximă =  $15,48 \mu m$ , diametrul exterior = 155-175 nm și grosimea peretelui = 11-13 nm. Diferențele dimensionale se explică prin faptul că prin centrifugarea solului acesta se distribuie neuniform din centru spre marginea membranei policarbonice.

#### Proprietățile piezoelectrice

Caracterul feroelectric și piezoelectric ale nanotuburilor de  $BaTiO_3$ -Ce cu diametre diferite (< 100 nm și < 200 nm) a fost investigat prin AFM/PFM.



**Fig.5.82.** Imagini PFM care redau topografia suprafeței (a), răspunsul piezoelectric în amplitudine (b) și răspunsul piezoelectric în fază (c) ale unui nanotub de BaTiO<sub>3</sub>-Ce cu diametrul < 100 nm

Așa cum se vede în Fig.5.82(a), nanotubul de BaTiO<sub>3</sub>-Ce cu diametrul < 100 nm prezintă o structură granulară, conturul granulelor fiind foarte clar. Răspunsul piezoelectric sub forma amplitudinii vibrațiilor suprafeței filmului la aplicarea unui câmp electric alternativ este caracterizat prin zone cu contrast mare culoare, ceea ce înseamnă că nanotubul are zone de polarizație cu orientări diferite (Fig.5.82(b)). Atât răspunsul piezoelectric în amplitudine cât și răspunsul piezoelectric în fază (Fig.5.82(c)) indică faptul că nanotubul de BaTiO<sub>3</sub>-Ce cu diametrul < 100 nm prezintă caracteristici feroelectrice și piezoelectrice. Analizând împreună imaginile din figurile Fig.5.82 (a) și (b) se poate spune că la o granulă corespund mai multe domenii feroelectrice sau, altfel spus, nanotubul prezintă structură cu multidomenii feroelectrice.

#### **CONCLUZII:**

In această teză este prezentată prepararea și caracterizarea structurală și optică a filmelor de  $BaTi_{0,85}Zr_{0,15}O_3$  obținute prin metoda sol-gel; în literatura de specialitate nu s-a găsit nicio lucrare referitoare la acest subject.

De asemenea, această lucrare prezintă pentru prima oară, prepararea și caracterizarea ceramicii nanostructurate de tip BZT. S-a observat faptul că creșterea proporției de substituenți izovalenti pe pozitii *B* determină tranziția de la starea feroelectrică la starea relaxoare.

In lucrare se realizează și un studiu complet al ceramicilor  $Ba_{1-x}Ce_xTiO_3$  preparate prin metode umede diverse, în aceleasi condiții de sinterizare; se constată că tipul metodei de preparare determină microstructuri diferite și proprietăți electrice diferite.

In ceramicile BTZ, scăderea dimensiunii medii granulare conduce la scăderea dramatică a feroelectricității și favorizează comportamentul relaxor, care împreună cu tunabilitatea mare determină potentiale aplicații în domeniul microundelor.

Incorporarea Ce pe poziția A menține caracterul feroelectric accentuat doar în cazul materialelor cu defecte compensatoare prevazute în compoziție.

In cazul compozițiilor fără defecte, anumite metode de preparare și anumite condiții de sinterizare pot conduce la substituții mixte  $Ba^{2+} \rightarrow Ce^{3+}$  și  $Ti^{4+} \rightarrow Ce^{4+}$ .

In această lucrare de teză, sunt prezentate pentru prima oară, obținerea și caracterizarea nanostructurilor unidimensionale – fire și tuburi - de BaTiO<sub>3</sub> dopat.

Tot ca o noutate stiintifică este și studiul proprietăților dielectrice, optice, feroelectrice și piezoelectrice ale filmelor  $Ba_{1-x}Ce_xTiO_3$  prezentat în aceasta teză.

#### **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**:

[1] W. Wolny, European approach to development of new environmentally sustainable electroceramics, Ceram. Intern. 30, 1079 (2004)

[2] Y. Saito et al., *Lead-free piezoceramics*, Nature 432, 82 (2004) and in R&D Review of Toyota, CRDL 41, 2, 22 (2005)

[3] C.E. Ciomaga, M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Stancu, P. Nanni, Phase Trans. 79, 389 (2006)

[4] S. Komini, E. Eguchi, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2043 (2002); T. Karaki et al., Jpn. J.Appl. Phys. 46, L97 (2007)

[5] A. Ianculescu et al., Proc. of the 10<sup>th</sup> Int. Conf. & Exhibition of the ECERS, 17-21 June 2007, Berlin

[6] C.E. Ciomaga, *Contributions to the study of ferroelectric relaxors*, PhD Thesis, Univ. "Al.I. Cuza" Iasi, dec. 2006

- [7] H. Achard et al., Appl. Phys. Lett. 83, 440 (2003); F. Morrison et al., Rev. Adv. Mater. Sci,
- 4, 114 (2003); I.V. Naumov et al., Nature 432, 737 (2004); D.J. Jung et al., J. Phys. Cond. Mat. 17, 4843-52 (2005); J.F. Scott, J. Amer. Ceram. Soc. 88, 1691 (2005)
- [8] M.T. Buscaglia et al., Nanotechnology 15, 1113 (2004) and Phys. Rev. B.73, 064114 (2006)
- [60] Reynod III, T.G., Am. Ceram. Soc. Bull., 2001, 80, 29.
- [61] Randall, C. A., J. Ceram. Soc. Japan, 2001, 109, S2.
- [62] Uchino, K., "Ferroelectric devices", Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [64] Shaw, T. M., Trolier-McKinstry, S., McIntyre, P. C., Annu. Rev. Mater. Sci., 2000, 30, 263.

[65] Dimos, D., Ferroelectric thin films for photonics : properties and applications, in *Ann. Rev. of Mater. Sci*, 1995, 25, 273.

[66] Akdogan, E. K., Leonard, M. R., Safari, A., Size effects in ferroelectric ceramics, in "Handbook of low and high dielectric constant materials for applications", vol. 2, Ed. H.S. Nalwa, Acad. Press., 1999

[67] Arlt, G., Hennings, D., de With, G., J. Appl. Phys., 1985, 58, 1619; Arlt, G., J. Mater. Sci., 1990, 25, 2655.

[68] Zhong, W. L., Wang, Y. G., Zhang, P. L., Qu, B. D., Phys. Rev. B, 1994, 50, 698.

[69] Jonker, G. H., Noorlander, W., "Science of Ceramics" (London: Academic Press.) 1962

- [74] Damjanovic, D., Rep. Prog. Phys. 1998, 61, 1267.
- [75] Li, S., Eastman, J. A., Li, Z., Foster, C. M., Newnham, R. E., Cross, L. E., *Phys. Lett. A*, 1996, 212, 341.
- [76] Kniepkamp, H.,. Heywang, W. Z, Angew. Phys., 1954, 6, 385.
- [77] W. R. Buessem, L. E. Cross, A. K. Goswami, J. Am. Ceram. Soc., 49, 36, 1966
- [78] G. A. Hutchins, G. H. Maher and S. D. Ross, Am. Ceram. Soc. Bull. 66, 681-684 (1987).
- [79] E. A. Little, 1955, Phys. Rev., 98, 978-984.

[139] A.C. Ianculescu, L. Mitoșeriu, "Ceramici avansate cu aplicații în microelectronică- Sisteme micro- și nanostructurate pe bază de titanat de bariu", Ed. Politehnica Press (2007)

186]. Kwan Chi Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, Cap: Ferroelectrics, Piezoelectrics and Pyroelectrics, Ed. Academic press, 2004, 213-260;

[22] Tang XG, Chew KH, Chan HLW. Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics. Acta Mater 2004;52[17]:5177-83

[23] Tang XG, Wang J, Wang XX, Chan HLW. Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. Solid State Commun 2004;131[3-4]:163-8

[24] Rout SK, Badapanda T, Sinha E, Panigrahi S, Barhai PK, Sinha TP. Dielectric and phase transition of  $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$  ceramics prepared by a soft chemical route. Appl Phys A 2008;91[1]:101-6

[25] Bhaskar Reddy S, Prasad Rao K, Ramachandra Rao MS. Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique. Scripta Mater 2007;57[7]:591-4

[26] Outzourhit A, El Idrissi Raghni MA, Hafid ML, Bensamka F, Outzourhit Abdelkader. Characterization of hydrothermally prepared BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. J Alloy Compd 2002;340[1-2]:214-9

[27] Lee BW, Cho SB. Preparation of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  by the hydrothermal process from peroxoprecursors. J Eur Ceram Soc 2005;25[12]:2009-12.

[28] Pechini MP. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same for a capacitor, U.S. Patent No. 3 330 697, (1967)

[72] A. 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.

[73] O. G. Vendik, "Dielectric nonlinearity of the displacive ferroelectrics at UHF", *Ferroelectrics*, **12** [1] (1976), 85-90.

[74] D. Galt, J. Price, J. A. Beall, R. H. Ono, "Characterization of a tunable thin film microwave YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>/SrTiO<sub>3</sub> coplanar capacitor" *Appl. Phys. Lett.*, **63** [12] (1993), 3078-3080.

[75] R. E. Treece, J. B. Thompson, C. H. Mueller, T. Rivkin, M. W. Cromar, "Optimization of SrTiO<sub>3</sub> for applications in tunable resonant circuits", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7** [2] (1997), 2363-2366.

[76] M. W. Cole, W. D. Nothwang, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, "Low dielectric loss and enhanced tunability of  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  based thin films via material compositional design and optimized film processing methods", *J. Appl. Phys.*, **93** [11], 9218-9225 (2003).

[77] S. Agrawal, R. Guo, D. Agrawal, A. S. Bhalla, "Tunable BST:MgO Dielectric Composite by Microwave Sintering", *Ferroelectrics*, **306** [1], 155-163 (2004).

[78] M. Maglione, R. Bohmer, A. Loidl, and U.T. Hochli, "Polar Relaxation Mode in Pure and Iron Doped Barium Titanate", *Phys. Rev. B*, **40**, 11441-11444 (1989).

[80] L. P. Curecheriu, C. Ciomaga, L. Mitoseriu, "Temperature-Dependent Tunability in the Paraelectric State of BaTiO<sub>3</sub>-Based Solid Solutions", *Ferroelectrics*, **391** [1] (2009), 83-90

[81] C. Ciomaga, M. Viviani, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Stancu, P. Nanni, "Preparation and characterisation of the Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics with relaxor properties", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** [13-16] (2007), 4061-4064

[82] J. W. Zhai, X. Yao, L. Y. Zhang, B. Shen, "Dielectric nonlinear characteristics of Ba(Zr<sub>0.35</sub>Ti<sub>0.65</sub>)O<sub>3</sub> thin films grown by a sol-gel process", *Appl. Phys. Lett.*, **84** [16] (2006), 3136-3138.

[83] X. G. Tang, K. H. Chew, H. L. W. Chan, "Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr<sub>v</sub>Ti<sub>1-v</sub>)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics", *Acta Mater.* **52** [17] (2004), 5177-5183.

[105] M. Deluca, C. A. Vasilescu, A. C. Ianculescu, D. C. Berger, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, L. Stoleriu, A. Gajovic, L. Mitoseriu, C. Galassi, "Investigation of the composition-dependent properties of  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ceramics prepared by the modified Pechini method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** [13] (2012), 3551-3566.

[146] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev, Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films, Physical Review Letters 80 (1998) 1988–1991.

[152] B. H. Hoeman, G. M., Ford, L. D. Kaufmann, B. W. Wessels, Dielectric properties of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films", *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998), 2248-2250.

[22] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 99, art. no. 124111 (2006)

[23] V.V. Shvartsman, J. Dec, Z.K. Xu, J. Bany, P. Keburis, W. Kleemann, Phase Transitions Vol. 81 [11–12], 2008, 1013–1021

[24] X. Wei, Y. Feng, L. Hang, X. Yao, Ceramics International 30 (2004) 1401–1404

[25] X. Wei, Y. Feng, L. Hang, X. Yao, Applied Physics Letters, 83, [10] (2003) 2013-2033.

[26] X5. X. Wei, Y. Feng, L. Hang, X. Wan, X. Yao, Ceramics International 30 (2004) 1397– 1400

[27] Wei, X. Yao, Materials Science and Engineering B 137 (2007) 184–188

[28] L. Geske, H. Beige, H.-P. Abicht, V. Mueller, Ferroelectrics, 314 (2005), 97–104

[29] V. Mueller, H. Beige, H.-P. Abicht, Applied Physics Letters, 84, [8] (2004) 1341-1343.

[30] S. G. Lu, Z. K. Xu, and Haydn Chen, Applied Physics Letters, 85, [22] (2004) 5319-5321.

[1] Hennings DFK, Schreinemacher B, Schreinemacher H. High-Permittivity Dielectric Ceramics with High Endurance. J Eur Ceram Soc 1994;13:81.

[2] Morrison FD, Sinclair DC, Skakle JMS, West AR. Novel Doping Mechanism for Very-High-Permittivity Barium Titanate Ceramics. J Am Ceram Soc 1998;81:1957.

[3] Saburi O, Semiconducting bodies in the family *of* barium titanate. J Am Ceram Soc 1961;44:54.

[4] Jonker GH. Some aspects of semiconducting barium titanate. Solid-State Electron 1964;7:895.

[5] Drofenik M, Popovic A, Kolar, D. Grain growth and related effects in doped BaTiO<sub>3</sub>. Am Ceram Bull 1984;63:702.

[6] Desu SB, Payne D. Interfacial segregation in pervoskites: III, microstructure and electrical properties. J Am Ceram Soc 1990;73:3407.

[11] Hwang JH, Han YH. Dielectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>. Jpn J Appl Phys 2000;39:2701.

[12] Hwang JH, Han YH. Electrical Properties of Cerium-Doped BaTiO<sub>3</sub>. J Am Ceram Soc 2001;84:1750.

[26] Jing Z, Yu Z, Ang C. Crystalline structure and dielectric behavior of (Ce,Ba)TiO<sub>3</sub> ceramics.J Mater Res 2002;17:2787.

[27] Jing Z, Yu Z, Ang C. Crystalline structure and dielectric properties of Ba(Ti<sub>1-y</sub>Ce<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>. J Mater Sci 2003;38:1057.

[31] Klassens HA, Philips NV. BaTiO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> dielectric composition, German Patent No. 810 047, (1949).

[35] A. Ianculescu, Z.V. Mocanu, L.P. Curecheriu, L. Mitoşeriu, L. Pădurariu, R. Truşcă, *Dielectric and tunability properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics*, Journal of Alloys and Compounds, **509** [41] (2011), 10040-10049.

[38] Farhi R, El Marssi M, Simon A, Ravez J. A Raman and dielectric study of ferroelectric  $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  ceramics. Eur Phys J B 1999;9[4]:599-604.

[41] Deluca M., Vasilescu CA, Ianculescu AC, Berger DC, Ciomaga CE, Curecheriu LP, Stoleriu

L, Gajovic A, Mitoseriu L, Galassi C. Investigation of the composition-dependent properties of

BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by the modified Pechini method. J Eur Ceram Soc 2012;32 [13]:3551-66.

[42] Lu D-Y, Sun X-Y, Toda M. A novel high-k 'Y5V' barium titanate ceramics co-doped with lanthanum and cerium, J Phys Chem Solids 2007;68:650-64.

[43] Curecheriu LP, Deluca M, Mocanu ZV, Pop MV, Nica V, Horchidan N, Buscaglia M, Buscaglia V, van Bael M, Hardy A, Mitoseriu L. Investigation of the ferroelectric–relaxor crossover in Ce-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics by impedance spectroscopy and Raman study. Phase Trans 2012: 1-12.

[46] H. A. KLASSEN, German Patent No. 810047, Klasse 21g, (1949).

[48]Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, Ch. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J. Y. Chane-Ching, Colossal dielectric permittivity of BaTiO3-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering, J Electroceram (2009) 22:238–244, DOI 10.1007/s10832-007-9396-8

[49] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, High dielectric constant in ACu3Ti4O12 and ACu3Ti3FeO12. J. Solid State Chem. 151, 323 (2000)

[50] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, B. Durand, Dielectric properties of CaCu3Ti4012 based multiphased ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 26, 1245 (2006)

[51] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino,

P. Nanni, C. Harnagea, Z. Zhao, M. Nygren, Ferroelectric properties of dense nano-crystalline BaTiO3 ceramics. Nanotechnology 15(9), 1113 (2004)

[52] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair, A.R. West, Charge compensation mechanisms in La doped BaTiO3. J. Electroceramics 6, 219 (2001)

[53] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, J.M.S. Skakle, A.R. West, Novel doping mechanism for veryhigh permittivity barium titanate ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 81(7), 1957 (1998)

[59] H. Diamond, J. Appl. Phys., **32** [5] (1961), 909-915.

## LISTĂ DE LUCRĂRI

## **ARTICOLE:**

1.Marco Deluca , **Catalina A. Vasilescu** , Adelina C. Ianculescu, et al., "Investigation of the composition-dependent properties of  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ceramics prepared by the modified Pechini method", Journal of the European Ceramic Society Vol. 32(13), 3551–3566, 2012; F.I. = 2.353; SRI = 5.95.

2. **Cătălina A. Vasilescu**, Maria Crișan, Adelina C. Ianculescu, et al., "Structure, morphology and optical properties of multilayered sol–gel  $BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O_3$  thin films", Applied Surface Science, Vol. 265, 510–518, 2013, F.I. = 2.103; SRI = 1.32.

3. **C.A. Vasilescu**, A.C. Ianculescu, D. Berger, C. Matei, M. Olariu, L.P. Curecheriu, A. Gajović, M. Deluca, Z.V. Mocanu, L. Mitoseriu and R. Trusca, Preparation of highly-Ce doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics by the modified-Pechini method and their functional properties- trimis la JECS

4. **Catalina A**. Vasilescu, Lavinia P. Curecheriu, Liliana Mitoseriu and Adelina C. Ianculescu<sup>'</sup> Phase formation, microstructure and functional properties of some  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ceramics – trimis la Buletinul Politehnicii

## PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE:

- C.A.Vasilescu, A.Ianculescu, et al., "Preparation, microstructure and dielectric properties of BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics derived from nanopowders prepared via Pechini method", 17th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, Romania.
- **2.** C.A.Vasilescu, A.Ianculescu, et al., "Investigation of structure, microstructure and dielectric behaviour of 5%Ce-dopped BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by the modified Pechini method" Training School "Nanostructured oxides: from laboratory research to industrial applications", Genova, Italia.
- **3.** C.A.Vasilescu, A.Ianculescu, et al., "Investigation of the composition-dependent properties of BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared via Pechini method" "Electroceramics XIII", Twente-Enschede, Olanda.
- **4. C.A.Vasilescu**, A.Ianculescu, et al., "Characteristics of BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions prepared by the polymeric precursor method" "Electroceramics XIII", Twente-Enschede, Olanda.
- **5. C.A.Vasilescu**, A.Ianculescu, et al., "Influence of stoichiometry on structure, microstructure and dielectric properties of 5%Ce-dopped BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by the modified Pechini method" 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics ISAF 2012; 11th European Conference on Polar Dielectrics (ECAPD 2012); 4th Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (PFM 2012), Aveiro, Portugalia.
- **6.** A.Ianculescu, **C.A.Vasilescu**, et al., "Composition-dependent properties of La-dopped BaTiO<sub>3</sub> ceramics derived from nanopowders prepared via sol-gel method" 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics ISAF 2012; 11th European Conference on

Polar Dielectrics (ECAPD 2012); 4th Conference "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials" (PFM 2012), Aveiro, Portugalia.

- **7. C.A.Vasilescu**, A.Ianculescu, et al., "Study of nanostructured Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> ceramics produced by spark plasma sintering" al 4-lea Congres Internațional de Ceramică, Chicago, SUA.
- Influence of the dopant content and stoichiometry on the properties of the lanthanum-modified barium titanate ceramics prepared by the sol-gel method: Catalina A. Vasilescu, Adelina C. Ianculescu, Bogdan S. Vasile, Maria Crisan, Malina Raileanu, Dorel Crisan, Nicolae Dragan, Lavinia P. Curecheriu, Liliana Mitoseriu, ECERS XIII Limoges, Franta, 2013.

## Prezentare orală în cadrul Student Speech Contest

1. Investigation of structural and functional properties of ferroelectric BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions prepared by the modified Pechini method: *Cătălina Andreea Vasilescu*, ECERS XIII Limoges, Franta, 2013.

## **CONTRACTE:**

- 1. Nanomateriale oxidice cu proprietăți fotocatalitice aplicate în egradarea avansată a compușilor xenobiotici din apă (NATIXEN), **Proiect PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0031 (2012-2014)**.
- 2. Efecte dimensionale, mecanisme de formare și proprietăți în sisteme perovskitice feroice micro si nanostructurate, preparate prin metode alternative, **Proiect PN-II-ID-PCE-2011-3-0668** (2011-2013).
- 3. Single- and multiphase ferroics and multiferroics with restricted geometries (SIMUFER), Program FP7-ESF COST nr. MP0904 / decembrie 2009, Domeniul: Materials, Physical and Nanosciences, perioada de derulare 2010 – 2014

## CITĂRI:

*Articolul:* M. Deluca, C. A. Vasilescu, A. C. Ianculescu, D. C. Berger, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, L. Stoleriu, A. Gajovic, L. Mitoseriu, C. Galassi, "Investigation of the composition-dependent properties of  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ceramics prepared by the modified Pechini method", *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*, 32 [13] (2012) 3551-3566 are **3 citări**:

- 1. D. -Y. Lu, X. -Y. Sun, "Study on defect complexes in high-k sr and Zr Co-doped BaTiO3 ceramics", *Advanced Materials Research*, 750-752 (2013), 501-505.
- 2. D.-Y. Lu, L. Zhang, X.-Y. Sun, "Defect chemistry of a high-k 'Y5V' Ba<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramic", *Ceramics International*, 39 [6] (2013) 6369-6377; **SRI = 4.19492.**
- 3. Z. Cen, C. Zhou, J. Cheng, X. Zhou, W. Li, C. Yan, S. Feng, Y. Liu, D. Lao, "Effect of Zr<sup>4+</sup> substitution on thermal stability and electrical properties of high temperature BiFe<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub>-BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 567 (2013) 110-114; **SRI = 2.85976.**