

Multifuncționalitate în sisteme perovskitice feroice

Drd. Chim. Elena Mirabela Soare

Conducător de Doctorat Prof. Adelina Carmen Ianculescu

Rezumat

În electronica avansată, ceramica perovskită ferroelectrică, în special BaTiO_3 (BT) și soluțiile sale solide, joacă un rol major datorită permitivității dielectrice ridicate, polarizării spontane, coeficientului de rezistivitate pozitiv la temperatură (PTCR), efectelor piezoelectrice și piroelectrice și rezistenței ridicate în câmp de curent continuu. În dispozitivele microelectronice, procesele de miniaturizare și integrare progresivă au accentuat necesitatea utilizării materialelor nanostructurate, caracterizate prin stabilitate termică ridicată, densitate energetică crescută și proprietăți reglabile. Scăderea dimensiunii granulelor și modificările compoziționale obținute prin substituțiile pe situsul A (Ba) sau pe situsul B (Ti) din rețeaua de titanat de bariu reprezintă strategii semnificative pentru modularea performanțelor dielectrice, feroelectrice și de stocare a energiei, datorită proprietăților funcționale personalizate prin nanostructurare. Soluțiile solide pe bază de BT, precum $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) și $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ (BTH), reprezintă două dintre sistemele fără plumb derivate din BT, încă insuficient explorate în domeniul ceramicii nanostructurate. Scopul acestei lucrări este de a oferi o investigație sistematică a influenței dimensiunii granulelor și a conținutului de dopant asupra performanțelor structurale, microstructurale, dielectrice, feroelectrice și de stocare a energiei ale mai multor ceramici nanostructurate BST, BTH și, în special, $\text{BaTi}_{0.90}\text{Hf}_{0.10}\text{O}_3$, consolidate prin sinterizare în descărcare în plasmă (SPS). Prin urmare, obiectivele specifice ale prezentei teze sunt reprezentate de: (i) examinarea influenței reducerii dimensiunii granulare asupra tranzițiilor de fază feroelectrică-paraelectrică și înțelegerea comportamentului feroelectric-relaxor; (ii) corelarea distorsiunilor structurale locale și coexistența fazelor cu caracteristicile funcționale și (iii) clarificarea efectelor compoziționale induse de substituțiile din situsul A și situsul B asupra proprietăților dielectrice și feroelectrice.

Nanopulberile BST au fost preparate utilizând metoda sol-gel „acetat”, în timp ce pulberile $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ au fost sintetizate prin metoda Pechini modificată pentru a garanta morfologia uniformă a particulelor și stoichiometria controlată, urmată de consolidarea nanopulberilor prin sinterizare convențională (CS) și tehnica SPS, obținându-se o nanoceramică densă. Identificarea fazelor a fost realizată prin difracție de raze X (XRD) cu rafinare Rietveld, iar caracterizarea microstructurală a fost efectuată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu pistol cu emisie de câmp (FE-SEM) și microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HR-TEM). Pentru a investiga dezordinea structurală locală și coexistența fazelor, s-a utilizat spectroscopia Raman. Au fost efectuate caracterizări electrice, inclusiv spectroscopie de impedanță, măsurători ale buclei histerezis feroelectrice (P - E), ale tunabilității sub câmpuri electrice înalte de curent continuu, precum și ale performanței de stocare a energiei.

Toate compozițiile investigate aferente ceramicii $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.2$ și 0.4), $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$) și, în special, $\text{BaTi}_{0.90}\text{Hf}_{0.10}\text{O}_3$ au indicat că dimensiunea granulelor influențează modificarea proprietăților dielectrice și feroelectrice.

Soluțiile solide de BTH prezintă o coexistență complexă a fazelor (tetragonală și ortorombică pentru $x = 0.05$; romboedrică și cubică pentru $x = 0.10$ și 0.20) și o trecere de la comportament feroelectric la relaxor odată cu creșterea conținutului de Hf. Acest lucru duce, de asemenea, la o scădere liniară a temperaturii Curie (T_C), de la 385 K la 275 K. Între timp, temperaturile de tranziție între fazele ortorombice-tetragonale și romboedrice-ortorombice cresc simultan. Acest lucru provoacă o singură tranziție de fază feroelectrică-paraelectrică „ciupită” și difuză, care inhibă creșterea granulelor. De asemenea, odată cu creșterea conținutului de Hf, are loc o scădere a rezistivității la limita granulelor. La dimensiuni nanometrice ale granulelor, permitivitatea maximă este semnificativ aplatizată, ceea ce indică un comportament relaxor. Caracterul relaxor este confirmat și de valoarea polarizării care scade progresiv, bucelele histerezis devenind mai înguste și înclinate odată cu creșterea concentrației de Hf, dar și de tunabilitatea redusă.

În special, a fost studiată influența dimensiunii granulelor asupra proprietăților electrice ale ceramicii $\text{BaTi}_{0.90}\text{Hf}_{0.10}\text{O}_3$ preparate prin tehnici alternative de sinterizare. În acest caz, s-a obținut o tranziție clară de la ferroelectric la relaxor odată cu scăderea dimensiunii medii granulare. Aceste rezultate sunt legate de o ușoară scădere a tranziției de fază de la ferroelectric la paraelectric și de o creștere a difuziei odată cu mărirea dimensiunii granulare. Permitivitatea maximă este aplatizată, ceea ce înseamnă o valoare mai mică decât în cazul ceramicii cu granulație grosieră, iar pierderile dielectrice mai mici indică o bună stabilitate termică indusă de scăderea dimensiunii granulelor și creșterea densității limitelor granulare în probele nanocristaline. Corelația dintre conținutul de dopant și dimensiunea granulelor are ca rezultat coexistența polimorfă multifazică, implicând faze romboedrice, ortorombice, tetragonale și cubice. Utilizarea sinterizării prin descărcare în plasmă ca tehnică de consolidare, combinată cu sinteza nanopulberilor prin metode Pechini sau sol-gel, inhibă creșterea granulelor și induce distorsiuni locale, precum și câmpuri de tensiune interne. Acest lucru duce la suprimarea temperaturii Curie, tranziția de fază se lărgeste, pierderea dielectrică scade și apare tranziția feroelectric-relaxor. Toate aceste efecte au loc datorită substituției situsului B (Hf^{4+}) și situsului A (Sr^{2+}) din rețeaua BaTiO_3 , ceea ce îmbunătățește stabilitatea termică și eficiența stocării energiei.

În cazul ceramicii $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, odată cu creșterea dimensiunii medii a granulelor, s-a observat un grad mai mic de difuzie a permitivității maxime în intervalul submicronic al probei, în comparație cu probele la scară nanometrică. Tetragonalitatea este îmbunătățită, iar permitivitatea maximă crește odată cu mărirea dimensiunii granulelor. Temperatura Curie rămâne aproape invariantă, spre deosebire de rapoartele obișnuite pentru ceramica BaTiO_3 cu dimensiuni comparabile ale granulelor. Prin urmare, constanta Curie și temperatura Curie-Weiss scad odată cu reducerea dimensiunii granulelor, sugerând o reducere generală a volumului activ feroelectric. Comutarea feroelectrică a fost observată în toate ceramicile BST cu granulație fină aleasă, atât la scară nanometrică, cât și la nivel macroscopic. Ceramica densă $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ prezintă dimensiuni ale granulelor submicronice, cu fețe și margini bine definite și o structură cubică la temperatura camerei. Variind parametrii SPS, dimensiunea granulelor a scăzut și apare o tranziție de fază foarte difuză în apropierea valorii de 280 K. Scăderea treptată

a permitivității dielectrice, tunabilității și polarizării se reflectă în reducerea dimensiunii granulelor de la submicron la scară nanometrică. Eficiența stocării energiei este diminuată progresiv datorită reducerii dimensiunii granulelor. Caracteristicile obținute ale ceramicii nanostructurate $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ confirmă apariția tendinței de relaxare prin nanostructurare.

De asemenea, am studiat caracterizarea structurală, microstructurală și optică a filmelor subțiri BT ($\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Ti}_{0.9875}\text{O}_3$) dopate cu ceriu, preparate printr-un proces sol-gel modificat pe bază de acetat, combinat cu depunere prin centrifugare. Filmele au prezentat o structură pseudocubică policristalină cu granule nanometrice uniforme, microstructuri dense și suprafețe netede, fără defecte. Elipsometria spectroscopică a indicat că indicele de refracție al filmelor a crescut odată cu lungimea de undă, în timp ce coeficienții de extincție au rămas scăzuți, confirmând o bună transparență optică. În ansamblu, comportamentul materialelor obținute poate fi utilizat pentru aplicații specifice în MLCCs, dispozitive cu microunde reglabile, senzori și performanța stocării energiei.