

UNIVERSITATEA DE VEST DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE FIZICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ

**CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA, CARACTERIZAREA ȘI
STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE UNOR
COMPUȘI OXIDICI DE TIP PEROVSKIT**

REZUMAT

Conducator de doctorat:

Prof. univ. dr. MĂLĂESCU Iosif

Student-doctorand:

CĂȘUȚ Cristian

INTRODUCERE

Cercetarea științifică care face obiectul tezei mele de doctorat, a fost realizată cu ajutorul domnului prof. univ. dr. Iosif Mălăescu, și a urmărit în primul rând o abordare experimentală în scopul obținerii de materiale oxidice de tip ABO_3 , de calitate foarte bună și caracterizarea morfo-structurală, dar și studiul proprietăților electrice ale acestora. Aceste studii au fost realizate atât în cadrul Facultății de Fizică a Universității de Vest din Timișoara, cât și în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara (INCEMC Timișoara).

Perovskitul pe care se bazează în cea mai mare parte această lucrare, este ferita de bismuth ($BiFeO_3$, BFO) atât în stare pură dar și dopată cu ioni de impuritate.

Există un interes foarte mare pentru dezvoltarea și caracterizarea materialelor multiferoice, în care coexistă atât ordonare feromagnetică, cât și cea feroelectrică, deoarece prezintă proprietăți fizice bogate și oferă oportunități interesante pentru stocarea datelor, aplicații spintronice, senzori, electromagneți și aplicații fotovoltaice. Dintre toate materialele multiferoice studiate până acum, $BiFeO_3$ (BFO) a atras o atenție considerabilă, deoarece prezintă la temperaturi mult peste temperatura camerei, atât ordonări feroelectrice intrinseci ($T_C \sim 1103$ K) cât și antiiferomagnetice de tip G ($T_N \sim 643$ K) simultan.

Sinteza hidrotermală s-a dovedit a fi o soluție atractivă pentru producerea de cristale BFO bine definite, de fază pură. Până în prezent, cercetările în acest domeniu s-au concentrat pe înțelegerea relațiilor dintre parametrii experimentali externi în cadrul procesului de sinteză hidrotermală și fazele cristaline rezultate ale feritelor de bismut, neglijând rolul soluțiilor utilizate pentru obținerea fazelor cristaline. Două soluții cristalizatoare sunt utilizate în mod obișnuit în sinteza hidrotermală a feritei de bismut, acestea fiind hidroxidul de sodiu NaOH și hidroxidul de potasiu KOH. Ca urmare a prezenței ambilor cristalizatori în literatură de specialitate, a fost analizat rolul acestora în apariția unor anumite faze a produselor finale, în raport cu ceilalți parametri de sinteză.

Utilizând o metodă hidrotermală modificată față de cea utilizată frecvent în literatura de specialitate, am reușit să obțin $BiFeO_3$ monofazic, fază pură, iar mai apoi variind anumiți parametri de sinteză am reușit să fac o trecere controlată de la $BiFeO_3$ la $Bi_2Fe_4O_9$ monofazic, trecând treptat prin diferite amestecuri procentuale ale celor doi perovskiți. Tot prin modificarea unor parametri am reușit obținerea unei faze tetragonale a feritei de bismut. Această fază tetragonală nefiind obținută în pudre în trecut, doar pe filme subțiri cu substraturi care ajutau creșterea controlată a cristalelor, pentru a induce o dezvoltare preferențială a fazei tetragonale.

Tot prin modificarea unor parametri a fost obținută și selenita de fier, $Bi_{25}FeO_{40}$, care a fost obținută sub forma unor cristale de dimensiuni care au fost controlate din parametrii sintezei, ajungând până la valori micrometrice, ceea ce a permis realizarea unui studiu asupra proprietăților acestor cristale și posibile aplicații ale cristalelor în funcție de dimensiunile lor.

Până în prezent au fost realizate destul de puține studii care să urmărească proprietățile electrice ale acestor compuși, foarte intens fiind studiată doar ferita de bismut $BiFeO_3$. Având în vedere acest fapt, în cadrul acestei teze de doctorat, mi-am propus obținerea unor compuși oxidici de tip perovskit, caracterizarea acestora atât din punct de vedere structural cât și

morfologic, precum și realizarea unor studii ale proprietăților electrice statice și dinamice, în vederea utilizării lor în diverse aplicații. Aceste studii electrice au fost realizate în câmp de joasă frecvență prin determinarea conductivității electrice și a permitivității dielectrice în funcție de temperatură, respectiv frecvență, utilizând metoda impedanței complexe.

Scopul cercetărilor aferente tezei de doctorat s-a realizat prin atingerea celor trei obiective generale propuse la începerea studiilor doctorale. Primul obiectiv a fost obținerea unor probe care au fost studiate în această teză de doctorat. În acest sens au fost obținute prin metoda de sinteză hidrotermală mai multe probe pe bază de oxizi feroici de tip perovskit, cum ar fi BiFeO_3 fază pură, BiFeO_3 cu diferite faze de impurități, BiFeO_3 polimorf cu fază tetragonală neîntâlnită în literatura de specialitate, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ în fază pură și în amestecuri solide cu BiFeO_3 , respectiv $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, în diferite concentrații și $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ cu morfologii impresionante, ale căror efecte asupra proprietăților materialului au fost studiate.

Un al doilea obiectiv a fost caracterizarea fiecărei probe, atât din punct de vedere morfologic, cât și din punct de vedere structural. Fiecare probă amintită a fost caracterizată utilizând aparatura pusă la dispoziție de Facultatea de Fizică din cadrul Universității de Vest din Timișoara, în colaborare cu INCEMC Timișoara, pentru anumite analize.

Al treilea obiectiv a fost analiza proprietăților electrice, utilizând metoda impedanței complexe, pentru probele obținute.

După cum se observă și din obiectivele propuse, această teză de doctorat are la baza în primul rând o parte experimentală, obținerea materialelor, reglarea parametrilor de reacție pentru a obține materiale monofazice și studiul proprietăților structurale și electrice ale acestora. Obiectivele au fost îndeplinite, rezultatele obținute fiind publicate în 4 articole științifice publicate în reviste cotate ISI, prezentate la 8 conferințe internaționale și premiate cu titlul "Gold diploma" la două ediții diferite ale unui salon de invenție internațional. Aceste contribuții originale sunt prezentate în cele ce urmează, în capitolele IV, V și VI ale tezei de doctorat.

Teza de doctorat este alcătuită din 6 capitole, cărora li se adaugă o introducere, concluziile generale și contribuțiile proprii, bibliografia și anexele. În continuare, fiecare din cele șase capitole vor fi prezentate pe scurt.

CAPITOLUL I. PEROVSKIȚI OXIDICI DE TIP BFO

1.1. Compușii de tip $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$

Oxizii de fier de bismut (BFO) sunt de forma chimică $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, unde x, y și z sunt numere care indică stoichiometria atomilor dintr-o celulă unitară. Rapoarte diferite ale acestor numere dau naștere la diferite faze ale BFO cu proprietăți diferite. În continuare vor fi prezentați trei astfel de compuși BFO, care vor fi întâlniți în restul acestei teze.

BiFeO_3 având o structură de perovskit distorsionată romboedrică este unul dintre cei mai cunoscuți perovskiți, având un comportament multiferroic. Materialele de tip silenit $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ cu structură poliedrică specială Bi–O prezintă proprietăți promițătoare, cum ar fi modulul piezo ridicat, mobilitate ridicată a purtătorului de sarcină și fotosensibilitate ridicată. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ este un material de tip multiferroic, fiind un compus funcțional important care a fost

recomandat drept un catalizator eficient fără platină datorită eficienței catalitice ridicate pentru oxidarea amoniacului la NO. O parte din ferită nanocristalină este folosită și ca purtător magnetic pentru livrarea medicamentelor și, de asemenea, ca nanoparticule compozite de fotocatalizator antimicrobian. [1]

Monocristalele de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ au fost produse prin tehnica de creștere a soluției cu semințe superioare. M. Valant a propus că formula structurală a silenitului de fier este $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{19.5}$ iar ionii Bi^{5+} nu ar putea exista în structură, dar în $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, s-a demonstrat existența în structură a Bi^{5+} .

Recent, tehnologia fotocatalitică a semiconductorilor a fost considerată o abordare eficientă pentru scăderea poluanților aposi din apele uzate și se așteaptă ca aceștia să reprezinte soluția multor probleme de poluare și de producere a energiei. În structura lui $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, ionul Bi^{3+} ocupă poziția octaedrică formând un caz de poliedre BiO_5 concertate de colț ($E = \text{pereche de electroni inerti } 6s^2$), în timp ce ionul Bi^{5+} și Fe^{3+} împărtășesc poziția tetraedrică în cușcă și sugerează că poziția Bi^{3+} tetraedrică este însoțită de locuri libere de oxigen. Unele materiale de tip ferită nanocristalină, pot fi utilizate ca purtător magnetic pentru livrarea medicamentelor și, de asemenea, utilizate ca nanoparticule compozite de fotocatalizator antimicrobian.

1.2. BiFeO_3

Compusul denumit în mod obișnuit „ferită de bismut” în literatură are formula chimică BiFeO_3 . BiFeO_3 are o structură cristalină romboedrică la temperatura camerei cu grupul spațial $R3c$. [2] Deși sistemele cristaline romboedrice sunt de obicei descrise cu coordonate hexagonale, BiFeO_3 a fost descris în mod obișnuit cu o structură cristalină pseudocubică.

Morfologiile comune ale cristalelor includ cilindri [3,4], cuburi [5-8] și octaedri. [6,8-10]

Reprezentarea pseudocubică este folosită pentru a descrie proprietățile BiFeO_3 mai intuitiv. Proprietățile feroelectrice se datorează polarizării electronilor $6s^2$ pe Bi^{3+} de-a lungul axei $[111]$ pseudocubice și are ordine antiferomagnetică de-a lungul planurilor ionilor Fe^{3+} perpendiculare pe această axă. [2,11] BiFeO_3 prezintă efectul magnetoelectric, adică polarizarea poate fi controlată de un câmp magnetic și magnetizarea poate fi indusă de un câmp electric, la temperatura camerei.

În prezent nu există aplicații, dar cercetările în BiFeO_3 încearcă să exploateze proprietățile magnetoelectrice ale acestuia. Acest cuplaj magnetoelectric permite potențiale aplicații în dispozitivele de ultimă generație, cum ar fi spintronica, dispozitive care manipulează spin-urile electronilor pentru a oferi un grad suplimentar de libertate pentru controlul dispozitivului. O aplicație a acestor dispozitive include dispozitive de stocare a datelor ale căror date pot fi scrise electric și citite magnetic prin interacțiuni cuplate cu spin [12].

1.3. $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ este denumit și ca material „mullit” în literatură. Este un material ortorombic cu grupa spațială $Pbam$. Cele mai comune morfologii pentru cristalele de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ prin creșterea hidrotermală sunt plachetele și cuburile. [13-18]

Deși paramagnetic la temperatura camerei, are o temperatură de ordonare magnetică $T_N \approx 264 \text{ K}$ sub care este antiferomagnetic. [15,19-21] $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ este un material

semiconductor cu o bandă interzisă care s-a dovedit a fi ușor de reglat în intervalul de la 1,9 la 2,3 eV, în funcție de grosimea plachetelor. [13-17]

Datorită proprietăților sale semiconductoare, are potențialul de a servi în aplicații în care un semiconductor poate fi utilizat de obicei. Alte aplicații includ utilizarea sa ca catalizator de oxidare a amoniului pentru a forma gaz NO, fiind un potențial înlocuitor al catalizatorilor mai scumpi [2] Studii recente au arătat că funcționează bine ca un fotocatalizator pentru descompunerea compușilor organici, cum ar fi metil oranj-ului și a rodaminei B. [13,15,22] Un alt studiu a demonstrat eficacitatea acestuia în îndepărtarea ionilor de metale grele din soluții apoase pentru aplicații de remediere a mediului [22]

1.4. $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ este raportat în mod obișnuit ca $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ în literatură și, de asemenea, adesea menționat ca material „selenit”. [23,24] Are grupul spațial cubic I23. S-a raportat că are un ion Bi^{5+} pe unitate de celulă pentru a echilibra sarcina negativă în exces a O^{2-} în timp ce toți ceilalți ioni Bi și Fe sunt în starea de oxidare 3+. [23]

Materialele silenite sunt adesea studiate datorită proprietăților lor fonice comune (de exemplu, foto-refractive, foto-conductoare, electro-optice etc.). $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ s-a dovedit a avea o mobilitate foarte bună a încărcăturilor fotogenerate, marcându-și utilizarea ca un fotocatalizator. [24,25]

$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ a fost utilizat pentru degradarea fotocatalitică a diferitelor substanțe organice toxice. [25]

CAPITOLUL II – METODE DE OBTINERE A COMPUȘILOR DE TIP BFO

Utilizând informațiile preluate din literatura de specialitate și nenumăratele experimente realizate încă din perioada studiilor masterale, care au continuat mai apoi pe toată durata studiilor doctorale, mi-au oferit o perspectivă destul de clară asupra formării fazelor intermediare și a modului în care pot fi controlate rezultatele sintezei prin modificarea parametrilor de reacție.

Metoda de sinteză utilizată și prezentată în cele ce urmează, propune un model de creștere a BFO, bazeazăndu-se strict pe observația din cadrul unei cercetări de tip “trial and error” [26,27]. Repetarea proceselor de sinteză modificând câte un singur parametru, a permis studierea efectului acestor modificări și reglarea cantităților de precursori, a temperaturilor utilizate, a vitezei de creștere/scădere a temperaturii și a presiunii din autoclavă pentru a obține toți compușii doriți.

Pentru obținerea fazei pure a compușilor perovskitici de diferite tipuri și cu diferite structuri, utilizând metoda de sinteză hidrotermală prezentată anterior, au fost utilizați precursorii enumerați în cele ce urmează.

Toți precursorii utilizați pentru obținerea compusului BiFeO_3 și a unor faze secundare sau impurități, au fost achiziționați de la firma Sigma-Aldrich având un grad de puritate >98%

Cristalele de BiFeO_3 și $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ au fost crescute folosind o metodă de sinteză hidrotermală din soluții de săruri care conțin bismut - (Bi^{3+}) și fier - (Fe^{3+}) reacționate într-un mediu bazic, fiind folosit ca

mineralizator hidroxidul de sodiu $NaOH$. Aceste soluții au fost agitate la temperatura camerei pentru a reacționa pentru o perioadă de timp bine determinată pentru fiecare compus în parte, înainte de un tratament final la cuptor și spălarea ulterioară cu apă și diluat HNO_3 pentru a îndepărta compușii solubili nedorți.

Sărurile de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ și $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ au fost dizolvate în apă distilată pentru a face soluții omogene de ioni de Bi și Fe care mai apoi au fost amestecate. Soluțiile de diferite molarități au fost obținute după ce s-au calculat cantitățile necesare din fiecare precursor în raport cu volumul final de 15 mL (în cazul autoclavelor de dimensiuni mici) respectiv 25 mL (în cazul autoclavelor de dimensiuni mai mari). Pentru obținerea feritei de bismut pure s-a utilizat un raport de 1:1 între azotatul de bismut și azotatul de fier. Pentru o mai bună solubilitate, acestea au fost dizolvate în apă la o temperatură mai mare decât temperatura camerei ($45^\circ C$). Soluțiile rezultate au fost introduse în același recipient și agitate la ~ 400 rpm până când cristalele de sare s-au dizolvat complet. S-a adăugat H_2O într-un alt recipient pentru dizolvarea hidroxidului de sodiu, (cantitatea de apă fiind cea necesară pentru atingerea volumului final de soluție dorit). Soluția de $NaOH$ a fost agitată pentru un minim suplimentar de 10 minute pentru a obține un lichid omogen, care mai apoi a fost adăugat soluției inițiale de săruri. Soluția inițială de săruri avea o culoare albă, ușor gălbuie datorită fierului din sistem. În momentul introducerii soluției de hidroxid de sodiu, culoarea soluției se schimba brusc, într-un maro foarte închis, care în timp, odată cu omogenizarea acestei soluții finale, se schimba în maro deschis.

Soluția finală era transferată într-o autoclavă metalică, cu interior de teflon. Au fost utilizate două tipuri diferite de autoclave, cu volume diferite, 75 mL respectiv 120 mL. După introducerea soluțiilor în autoclave, acestea au fost închise etanș și introduse într-un cuptor electric. Acest cuptor a permis setarea temperaturii, a vitezei de încălzire, a duratei sintezei și a timpului de răcire [28]. Și acești parametri au fost modificați pe rând pentru a observa modificările rezultatelor obținute.

Prođușii finali au fost scoși din autoclave și spălați. Pentru produșii de reacție care prezentau compuși secundari nedorți și solubili, s-a utilizat spălarea acestora cu o soluție de acid azotic (HNO_3) pentru îndepărtarea compușilor secundari, urmată de spălare cu apă distilată. După spălare toți compușii au fost uscați în etuvă la temperatura de $60^\circ C$, înainte de a fi colectați și pregătiți pentru diferitele proceduri de caracterizare morfologică, structurală și măsurare a proprietăților electrice.

CAPITOLUL III. METODE DE CARACTERIZARE STRUCTURALĂ ȘI MORFOLOGICĂ ȘI DE DETERMINARE A PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE COMPUȘILOR DE TIP BFO

Dintre numeroasele metode de caracterizare (morfologică, structurală, elementală, de fază, electrică, dielectrică, magnetică) sunt prezentate acele metode care au fost utilizate în analiza morfo-structurală a probelor studiate în teza mea de doctorat. Analiza structurală și morfologică a nanomaterialelor de tip perovskit a fost realizată în principal prin difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleaj (SEM/EDAX) iar investigarea unor proprietăți electrice și magnetice ale nanomaterialelor investigate s-a făcut prin diverse măsurători electrice și magnetice.

În **figura 2**, este ilustrat spectrul de difracție pentru pudra de $BiFeO_3$ fază pură, în paralel cu figura de difracție a $BiFeO_3$ din baza de date a programului utilizat – PDF 01-082-1524. Suprapunerea perfectă a tuturor maximelor, arată faptul că în pudra analizată avem o singură fază de ferită de bismut pură.

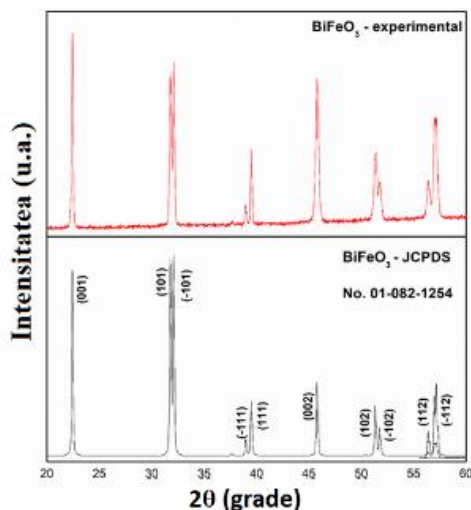


Figura 2 Spectrul de difracție de raze X pe ferita de bismut, fază pură

Utilizând microscopul electronic de baleaj, modelul Inspect S Philips (FEI, Olanda) microstructura probelor sinterizate a fost pusă în evidență. Astfel s-a putut observa (figura 3) că ferita de bismut apare sub forma unor aglomerări de particule micrometrice.

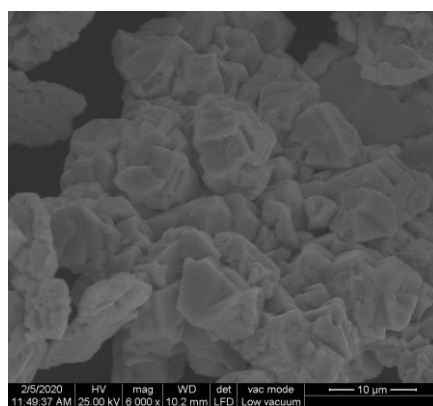


Figura 3: Microstructura BiFeO₃ fază pură (10μm)

CAPITOLUL IV. CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA PEROVSKITULUI BIFEO₃ BIFAZIC BAZAT PE POLIMORFISMUL DINTRE FAZA TETRAGONALĂ ȘI CEA ROMBODREALA [29]

Scopul studiului a fost acela de a demonstra capacitatea ceramicii BiFeO₃ de a se transforma în faze alotrope tetragonale și romboedrice, confirmând simulările teoretice care propuneau faptul că polimorfismul poate fi stabilizat chiar și sub formă de pulbere. Pe baza studiului nostru experimental, NaOH(aq) este propus ca principalul responsabil pentru tensiunea (strain) din structura fazei romboedrice. În plus, caracterizarea în profunzime a acestei ceramicii bifazice deschide noi oportunități pentru viitoare posibile aplicații ale BiFeO₃.

Figura 5 prezintă modele XRD corespunzătoare ceramicii BFO la diferite temperaturi. Până la valoarea de 200° C a temperaturii, modelele XRD nu au arătat diferențe evidente. A

fost detectat un vârf suplimentar în modelul XRD corespunzător la 200 °C care rămâne stabil până la 400 °C.

Doar în studiile filmelor subțiri de ferită de bismut pe substraturi monocristaline (001) LaAlO_3 sau SrTiO_3 , acest vârf la 2θ de 39,67° a fost evidențiat și indexat ca (002) al fazei T a BFO [30]. Luând în considerare semnalul scăzut al fazei T, o analiză Rietveld este dificil de efectuat.

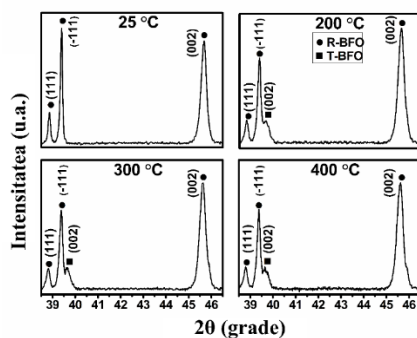


Figura 5. Spectrul de difracție al ceramicii BFO la diferite temperaturi (25 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C).

Curba DTA a probei a fost obținută utilizând un echipament „LABSYS evo SETARAM” cu precizie de cântărire +/- 0,01 % în aer sau Ar ca gaz de purjare cu debit de 30 mL/min. Viteze de încălzire de 2 °C/min și 10 °C/min între 30 și 700 °C folosind un creuzet de alumina și greutatea probelor a fost de aproximativ 40,0 mg.

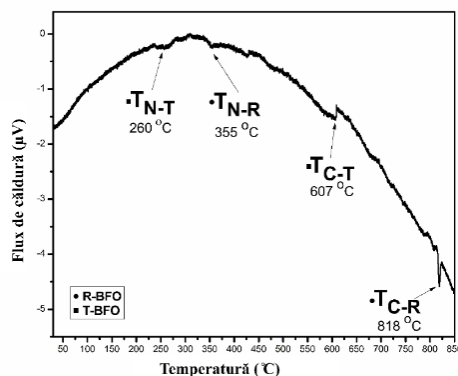


Figura 6. Dependența fluxului de căldură cu temperatura pentru ceramica BiFeO_3 așa cum este preparată.

Pentru a efectua o analiză completă a ceramicii BFO din perspectiva polimorfilor, am determinat valoarea benzii interzise a ceramicii BFO, utilizând extrapolarea dependenței $[F(R\infty)hv]^2$ de energia fotonului incident (hv). Valorile obținute sunt 1,59 eV respectiv 2,1 eV, în conformitate cu simulările teoretice, banda interzisă scăzută fiind atribuită fazei T a BFO și cealaltă fazei R a BFO [31,32].

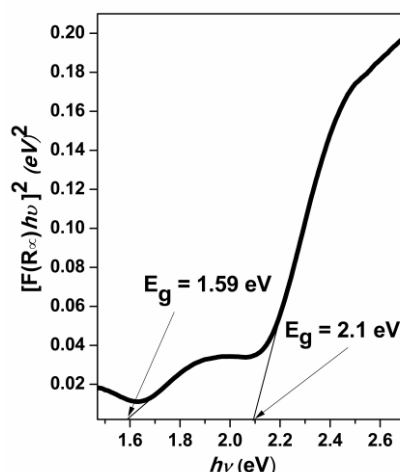


Figura 7. Band gap of BFO ceramics calculated from the diffuse reflectance spectrum.

Dependența de temperatură (figura 8a) a constantei dielectrice și a pierderilor dielectrice (figura 8b) măsurate la 10 kHz arată două vârfuri dielectrice cu maxime la 220 °C și cca. 370 °C. Din cauza limitărilor de temperatură a aparatului de măsură, valorile constantei dielectrice au putut fi analizate doar până la valoarea de 350 °C, iar al doilea vârf dielectric încă se formează, valoarea maximă neputând fi observată. Având în vedere măsurătorile dielectrice studiate anterior pe pulberi de BFO, acest maxim care apare la aproximativ 370 °C este asociat cu temperatura Neel a fazei romboedrale stabile [33,34]. Se observă o evoluție similară a pierderii dielectrice în funcție de temperatură.

Pentru a înțelege originea acestei temperaturi neobișnuite de tranziție scăzută relevată de comportamentul dielectric al ceramicii BFO și corelarea cu proprietățile fizice ale filmului T-BFO, se propune un studiu aprofundat bazat pe investigarea structurii cristaline și electronice.

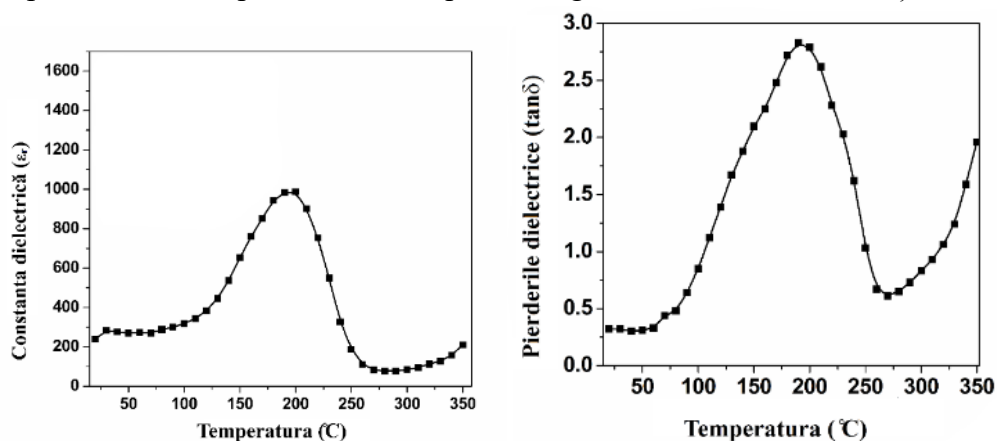


Figura 8. Dependența de temperatură a (a) constantei dielectrice, (b) pierderilor dielectrice pentru discul ceramic sinterizat BFO, la 10 kHz.

Concluzii parțiale

Ceramica BiFeO₃ în fază pură a fost sintetizată cu succes prin metoda hidrotermală folosind o concentrație de NaOH scăzută și o temperatură de sinteză comparabilă cu anumite studii din literatura de specialitate. Studiul nostru experimental a prezentat coexistența

polimorfilor romboedrici și tetragonali la temperatura camerei, confirmând simulările teoretică ale fazei tetragonală metastabilă, care poate fi stabilizată chiar și în ceramica BFO.

CAPITOLUL V. CONTRIBUTII PRIVIND OBTINERE PEROVKITULUI BIFEO₃ UTILIZAND METODA HIDROTERMALA ASISTATA CU APA OXIGENATA SI INFLUENTA ACESTEIA ASUPRA PROPRIETATILOR ELECTRICE [35]

Curentul de scurgere (*leakege current*) foarte mare, este o proprietate a feritei de bismut negativă, care nu permite utilizarea acestui material în aplicații. Acești curenți de scurgere au fost atribuiți prezenței vacanțelor de oxigen (V_O) [36,37] și Bi vacante (V_{Bi}) [38].

Scopul studiului a fost reducerea concentrației de V_{Bi} în timpul sintezei ceramicii BFO și de a investiga mecanismele de conducție, posibilitatea de a controla aceste mecanisme prin schimbarea parametrilor de sinteză, și modul în care vacanțele de bismut influențează aceste mecanisme. Astfel, folosind peroxid de hidrogen (H_2O_2) ca parte a mediului hidrotermal, s-a obținut o ceramică $BiFeO_3$ de tip p (numită în continuare S3) caracterizată prin conductivitate scăzută. În conformitate cu studiul nostru, peroxidul de hidrogen a acționat ca un donator de electroni în structura de tip perovskit, controlând defectele semiconductorului $BiFeO_3$.

Analizele FT-IR și Mott-Schottky au evidențiat reducerea V_{Bi} în proba sintetizată prin metoda hidrotermală asistată de peroxid de hidrogen, față de cele două probe de referință (S1 și S2) obținute prin metoda clasică. Astfel, lungimea legăturii interatomice, Fe-O, este mult mai mare în S3 (2 Å) decât în S1 sau S2 (1,96 Å), împreună cu reducerea valorii densității golurilor de la $7,57 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ în cazul S1 respectiv S2, la $3,49 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ în cazul S3, confirmă efectul benefic al peroxidului de hidrogen asupra controlului defectelor în semiconductorul $BiFeO_3$.

Valorile constantei dielectrice a lui S3 sunt mai mici cu aproximativ 40% în timp ce pierderile dielectrice au o scădere și mai substanțială fiind de peste 3 ori mai mici decât cele ale celorlalte două probe. (figura 9 a și b)

S1 și S2 au, de asemenea, o dependență mult mai puternică de frecvență în cazul pierderilor dielectrice decât S3, ceea ce indică faptul că *leakege current-ul* (curentul de scurgere) a avut o influență semnificativă asupra proprietăților dielectrice ale primelor două [39].

Aceste valori foarte mici ale pierderilor dielectrice sunt în acord cu valorile prezentate în figura 9c, unde se poate observa că rezistența electrică a probei 3 este de peste trei ori mai mare la 100 Hz decât valorile de referință ale probelor 1 și 2

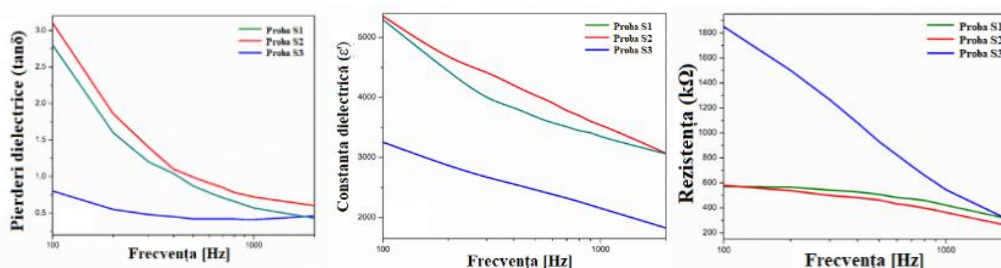


Figura 9. Dependența de frecvență a (a) componentei reale (ϵ'), (b) componentei imaginare (ϵ'') a permitivității dielectrice complexe și (c) a rezistenței probelor

CAPITOLUL VI. EFECTUL FAZELOR DE IMPURITĂȚI ASUPRA UNOR PROPRIETĂȚI ELECTRICE ÎN CÂMP DE JOASĂ FRECVENȚĂ ÎN MATERIALELE PEROVSKITICE DE TIP BiFeO_3 [40]

Scopul acestui studiu este de a investiga mecanismele de conducție electrică în ferita de bismut și modul în care fazele de impurități Bi_2O_3 și Fe_2O_3 influențează aceste mecanisme, ținând cont de modelul teoretic VRH (*variable range hopping*) al lui Mott [41,42]. De asemenea, a fost studiat efectul impurităților de fază din materialul BFO asupra energiei termice de activare a conducției și al parametrilor Mott. Pentru aceasta, au fost efectuate măsurători experimentale ale conductivității electrice și ale permitivității dielectrice complexe pe un domeniu larg de temperatură și frecvență.

Spectrul de difracție de raze X al pulberilor BFO obținute prin metoda hidrotermală este prezentat în figura 10.

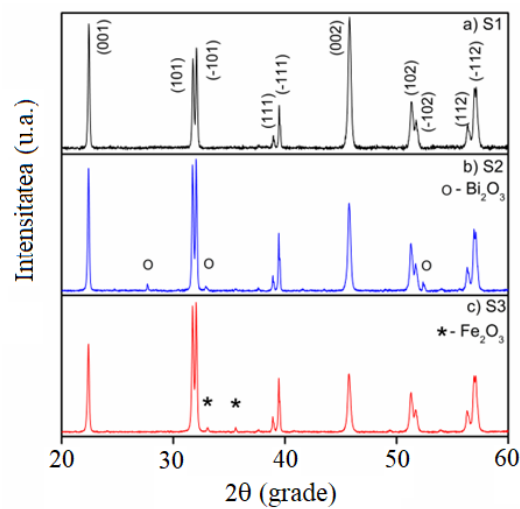


Figura 10. Spectrele de difracție de raze X pentru BFO pur (a), BFO cu faza de impurități Bi_2O_3 (b) și BFO cu faza de impurități Fe_2O_3 (c).

Folosind valorile măsurate ale conductivității σ_{DC} pe intervalul de temperatură în care probele au comportare de semiconductor ($300 \text{ K} - T_{\max}$), dependențele $(\ln\sigma_{DC})(1/T^{1/4})$ au fost reprezentate grafic pentru toate cele trei probe și prezentate în figura 11.

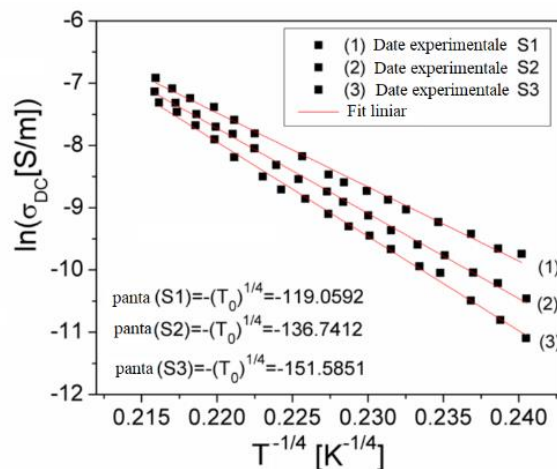


Figura 11 Dependența $\ln\sigma_{DC}(T^{-1/4})$ pentru probele investigate

Prin fitarea acestor dependențe experimentale $\ln\sigma_{DC}(T^{-1/4})$ cu o linie dreaptă, a fost determinat coeficientul caracteristic de temperatură, T_0 al fiecărei probe (vezi figura. 11). Cunoscând valorile lui T_0 , și folosind ecuația (1) am calculat densitatea stărilor permise la nivelul Fermi, $N(E_F)$, pentru fiecare probă investigată, valorile obținute fiind prezentate în Tabelul 2.

$$T_0 = \frac{\lambda a^3}{kN(E_F)} \quad (1)$$

Tabelul 2. Parametrii Mott ai probelor.

Numele probei	T [K]	$N(E_F)$ [$\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$]	R_h [nm]	W_h [eV]
S1 (BFO)	318	$6.944 \cdot 10^{17}$	15.57	0.091
	375		14.94	0.103
	438		14.37	0.116
S2 (BFO- Bi ₂ O ₃)	318	$3.446 \cdot 10^{17}$	18.56	0.108
	375		17.80	0.123
	438		17.12	0.138
S3 (BFO- Fe ₂ O ₃)	318	$2.278 \cdot 10^{17}$	20.57	0.120
	375		19.75	0.136
	438		18.99	0.153

În figura 12, sunt prezentate dependențele E_A , în funcție de temperatură, T. După cum se poate observa din figura 12, $E_{A,cond}$ variază liniar cu temperatura pentru toate probele, astfel încât mecanismul de conducție din probe poate fi explicat prin saltul între stările localizate ale purtătorilor de sarcină, conform modelului VRH [41].

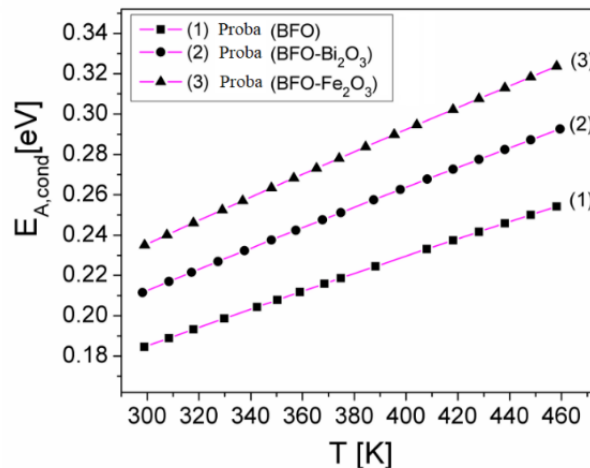


Figura 12. Dependența de temperatură a energiei de activare a conducției electrice a probelor investigate.

Procesele posibile de relaxare dielectrică din probe pot fi investigate prin determinarea componentei de relaxare a permitivității, ϵ_{rel}'' . Pentru aceasta, folosind valorile măsurate ale ϵ'' și σ_{DC} , componenta de relaxare a părții imaginare a permitivității dielectrice complexe a probelor a fost determinată din relația (6.11). Dependența de frecvență a acestei componente este arătată în figura 13.

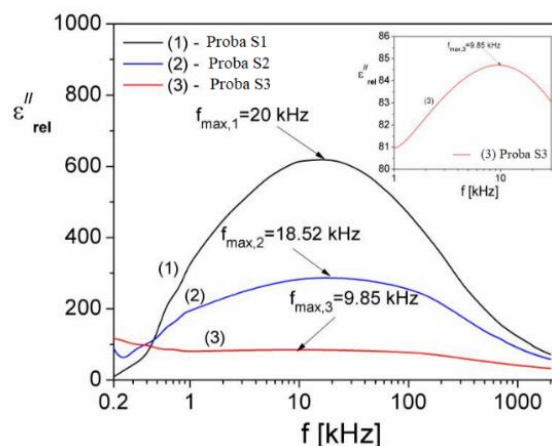


Figura 13. Dependenta de frecvență a componentelor imaginare (ϵ''_{rel}), datorită relaxării dielectrice pentru probele S1, S2 și S3.

După cum se poate observa din Figura 13, ϵ''_{rel} prezintă un maxim pentru toate probele, la o frecvență f_{max} ($S1$) = 20 kHz, pentru proba S1; f_{max} ($S2$) = 18,52 kHz, pentru proba S2 și f_{max} ($S3$) = 9,85 kHz, pentru proba S3, indicând existența în aceste probe a unei relaxări dielectrice interfaciale [43]. Timpul de relaxare corespunzător τ poate fi determinat folosind ecuația Debye, $2\pi f_{max}\tau = 1$ [44] și valorile obținute sunt: $\tau(S1) = 7,96 \mu s$; $\tau(S2) = 8,60 \mu s$ și, respectiv, $\tau(S3) = 16,16 \mu s$.

Concluzii parțiale

Au fost investigate proprietățile electrice ale probelor obținute, prin determinarea dependențelor de frecvență și temperatură atât ale conductivității electrice (σ) cât și ale permitivității dielectrice complexe (ϵ), în intervalul de frecvență (200 Hz - 2 MHz) și diferite temperaturi de la 25 °C la 290 °C, utilizând măsurătorile de impedanță complexă.

Pe baza modelului VRH, în cazul tuturor probelor au fost determinate *pentru prima dată* parametrii Mott: lungimea de salt R_h , energia de salt W_h și densitatea stărilor permise la nivelul Fermi, $N(E_F)$. Rezultatele arată că atât R_h , cât și W_h cresc, la o temperatură constantă în prezența fazelor de impurități, comparativ cu valorile R_h și W_h din proba de BFO pur. De asemenea, densitatea stărilor la nivelul Fermi, nu depinde de temperatură însă valoarea $N(E_F)$ scade în prezența fazelor de impurități, în comparație cu valoarea $N(E_F)$ din proba BFO pură. Această scădere a lui $N(E_F)$ a fost atribuită creșterii distanței de salt între stările localizate ale purtătorilor de sarcină.

CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Cercetarea științifică care face obiectul tezei mele de doctorat a avut ca obiectiv principal obținerea unor perovskiti oxidici de tip BiFeO_3 pur, cât și probe de ferită de bismut cu impurități de tip $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Bi_2O_3 și Fe_2O_3 . În acest sens, în lucrare m-am ocupat de obținerea probelor, caracterizarea morfo-structurală a acestora precum și studiul conductivității electrice și a permitivității dielectrice complexe într-un domeniu de frecvență, cuprins între 200 Hz și 2 MHz, la diferite temperaturi situate între 25 °C și 290 °C, contribuind

astfel la evidențierea și elucidarea mecanismelor privind procesele de relaxare și conducție electrică din probe. Permitivitatea dielectrică complexă (ϵ) și conductivitatea electrică (σ) au fost determinate prin măsurători de impedanță complexă, în acest sens contribuind la realizarea în laborator a unei instalații experimentale care permite determinarea dependenței de frecvență și temperatură a impedanței complexe a probelor perovskitice investigate.

În lucrare sunt incluse cercetările pe care le-am efectuat atât în cadrul Facultății de Fizică a Universității de Vest din Timișoara, cât și în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara (INCEMC Timișoara), în perioada 2019 - 2023 sub atenta coordonare a domnului prof. univ. dr. Iosif Mălăescu.

În cele ce urmează, voi prezenta cele mai importante contribuții originale obținute pe parcursul studiilor doctorale.

1. Pentru obținerea probelor, am utilizat o metodă hidrotermală modificată față de cea utilizată frecvent în literatura de specialitate, cu care am reușit să obțin ferita de bismut BiFeO_3 fază pură, BiFeO_3 cu diferite faze de impurități, BiFeO_3 polimorf cu fază tetragonală, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ în fază pură și în amestecuri solide cu BiFeO_3 , respectiv $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, în diferite concentrații și $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ cu morfologii impresionante, ale căror efecte asupra proprietăților materialului le-am studiat.
2. Am demonstrat că sinteza hidrotermală modificată utilizată în teză pentru obținerea probelor, este capabilă să producă materiale complexe de tip BFO de interes BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ și $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Aceste trei faze formează cristale cu structuri diferite și, prin urmare proprietăți semiconductoare diferite, existând un interes sporit pentru BiFeO_3 datorat potențialului lui ca material magnetoelectric la temperatura camerei. Ca urmare, sinteza hidrotermală modificată a demonstrat capacitatea acesteia de a produce fiecare fază separat sau o combinație controlată a acestora, dovedindu-se promițătoare pentru extinderea sintezei hidrotermale și la alte materiale.
3. Prin modificarea unor parametri de reacție (concentrație de NaOH scăzută), utilizând metoda de sinteză hidrotermală, am reușit *pentru prima dată obținerea unei faze tetragonale* a feritei de bismut. Această fază tetragonală nu a mai fost obținută pentru pulberi până în prezent, doar pe filme subțiri cu subtraturi care ajutau creșterea controlată a cristalelor, pentru a induce o dezvoltare preferențială a fazei tetragonale. Sinteza acestei faze sub formă de pulbere în combinație cu faza obișnuită, cea romboedrală, ajută la formarea unei granițe la interfața dintre cele două, efect numit PPB (*polymorphic phase boundary - limită de fază polimorfă*).

4. Toate probele BFO investigate, au fost caracterizate structural, în primul rând cu ajutorul difractometrului cu raze X pentru identificarea fazelor prezente în pulberile obținute și pentru confirmarea purității compușilor monofazați. Analiza morfologiilor obținute s-a realizat cu ajutorul microscopiei electronice de baleaj (SEM). Probele au fost apoi caracterizate mai amănunțit din punct de vedere structural utilizându-se spectroscopia UV-VIS, spectroscopie în infraroșu (FT-IR), spectroscopie de raze X (EDAX), analiză termogravimetrică (TGA) și analiza Mott Schottky.
5. Am demonstrat coexistența polimorfilor T și R *pentru prima dată în pulberi ceramice*, utilizând atât difracția cu raze X în cameră de temperatură, cât și analiza termogravimetrică (TGA). La diferite temperaturi s-a putut observa prezența acestora formând granițe la limita fazelor morfotrope și efectul acestora fiind de așteptat să aducă o îmbunătățire a performanței piezoelectrice.
6. Pe baza măsurătorilor UV-VIS am determinat bandgapele interzise pentru T-BFO și R-BFO, valorile obținute fiind 1,59 eV respectiv 2,1 eV, în conformitate cu simulările teoretice.
7. În vederea determinării conductivității electrice și a permitivității dielectrice complexe a probelor și a evidențierii proceselor de relaxare electrică, am efectuat măsurători de impedanță complexă într-un domeniu de frecvențe situat între 200 Hz și 2 MHz și la diferite temperaturi cuprinse între 25 °C și 290 °C. În acest scop am contribuit la realizarea în colectiv a unei instalații experimentale în laborator, care poate fi conectată la un RLC-metru și care este descrisă în capitolul III.
8. Rezultatele evidențiate la punctele **3, 5, 6 și 7** au fost publicate în lucrarea: *Biphasic BiFeO₃ ceramics based on rhombohedral and tetragonal polymorphs*, Advances in Applied Ceramics, 2023 (autori **Căsuț Cristian**; Bucur Raul; Miclău Nicolae; Mălăescu Iosif; Miclău Marinela).
9. Cristalele rezultate de BiFeO₃, Bi₂₅FeO₄₀ și Bi₂Fe₄O₉ pot avea o varietate de forme și dimensiuni, în funcție de precursori și parametrii de reacție. Diferitele morfologii obținute pentru toate cele trei, dar în special cristalele *piramidale* de Bi₂₅FeO₄₀, au fost analizate utilizând microscopia electronica de baleaj (SEM) și oferă suficiente informații pentru a înțelege exact procesul de creștere și factorii care influențează dimensiunea acestora și eventualele plane preferențiale de creștere.

10. Pentru studiul defectelor structurale ale BiFeO_3 și o posibilă soluție reprezentată de o metodă inovativă de sinteză, am preparat trei probe. Primele două probe au fost obținute utilizând o metodă hidrotermală clasică și au fost utilizate drept referință (S1 și S2), iar o a treia S3 a fost obținută prin metoda inovativă propusă.
11. Prin determinarea permitivității dielectrice complexe (ϵ) și a conductivității electrice (σ) am confirmat problemele structurale raportate în literatura de specialitate. Aceste probleme se referă la concentrația foarte mare de defecte structurale (vacanțe de oxigen și de bismut) care contribuie la un curent de scurgere (*leakage current*) foarte mare.
12. Am reușit să reducem numărul de vacanțe de bismut (V_{Bi}) printr-o metodă de sinteză hidrotermală inovatoare, prin care am propus introducerea unei cantități de peroxid de hidrogen (H_2O_2) ca parte a mediului hidrotermal.
13. Analizele FT-IR și Mott-Schottky au evidențiat reducerea V_{Bi} în proba sintetizată prin metoda hidrotermală asistată de peroxid de hidrogen. Astfel, lungimea legăturii interatomice, Fe-O, este mult mai mare în proba obținută cu ajutorul H_2O_2 (2 Å) decât în cea obținută prin metoda clasică (1,96 Å). Aceste valori împreună cu reducerea valorii densității golurilor de la $7,57 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ în cazul probei obținute prin metoda clasică, la $3,49 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ în cazul probei obținute cu ajutorul H_2O_2 , confirmă *pentru prima dată*, efectul benefic al peroxidului de hidrogen asupra controlului defectelor în semiconductorul BiFeO_3 .
14. Am demonstrat că reducerea vacanțelor de bismut are o contribuție așteptată la caracteristica dielectrică, și anume scăderea atât a constantei dielectrice cât și a pierderilor dielectrice împreună cu creșterea rezistivității electrice. Mai mult, comportamentele dielectrice similare ale S1 și S2 relevă faptul că prezența fazei de impuritate $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ nu afectează în mod semnificativ proprietățile dielectrice. În concluzie, peroxidul de hidrogen (H_2O_2) a acționat ca donor de electroni, electronii furnizați de acesta reușind să compenseze numărul de h^+ generat de acceptorul neocupat V_{Bi} , ducând la scăderea concentrației de h^+ .
15. Rezultatele evidențiate la punctele 10, 11, 12, 13 și 14 au fost publicate în lucrarea: *Increasing Electrical Resistivity of P-Type BiFeO_3 Ceramics by Hydrogen Peroxide-Assisted Hydrothermal Synthesis*, Materials, 2023 (autori **Căsuț Cristian**; Ursu Daniel; Mălăescu Iosif; Miclău Marinela).

- 16.** Probabilitatea foarte mare de obținere a feritei de bismut împreună cu diferite tipuri de impurități, a motivat studiul efectelor acestor impurități asupra diferitelor proprietăți electrice ale ceramicii BFO. Pentru acest studiu, am pregătit trei probe: o probă de BFO monofazic și două probe de BFO cu faze secundare de impurități de oxid de bismuth (Bi_2O_3), respectiv oxid de fier (Fe_2O_3).
- 17.** Utilizând difracția cu raze X am determinat concentrația de faze de impurități din probe și am determinat dimensiunea cristalitului și deformarea rețelei, pentru fiecare probă în conformitate cu ecuația Williamson-Hall. Am demonstrat astfel, că prezența fazelor de impurități Bi_2O_3 și Fe_2O_3 influențează cristalizarea particulelor de BiFeO_3 , deoarece dimensiunea cristalitelor este redusă de la 182,1 nm la 82,5 nm (proba S2) și 62,7 nm (proba S3) și în același timp, scade și deformarea efectivă a rețelei, ϵ .
- 18.** Mecanismul de conducție electrică a probelor de BFO și modul în care fazele de impurități Bi_2O_3 și Fe_2O_3 afectează aceste mecanisme, au fost determinate ținând cont de modelul teoretic VRH (*variable range hopping*) a lui Mott.
- 19.** Spectrul de conductivitate $\sigma(f)$ al tuturor probelor, urmează legea universală a lui Jonscher la temperatură constantă (25 °C), fiind prezente 2 regiuni: o regiune în care conductivitatea rămâne aproximativ constantă cu frecvența, corespunzătoare componentei statice (σ_{DC}) și o a doua regiune în care conductivitatea crește rapid cu creșterea frecvenței, corespunzătoare componentei dinamice (σ_{AC}).
- 20.** Folosind dependența de temperatură a conductivității electrice statice σ_{DC} , la o valoare constantă a frecvenței ($f=0,5$ kHz) și pe baza modelului VRH, au fost analizate mecanismele de conducție din probe și efectul fazelor de impurități Bi_2O_3 și Fe_2O_3 din proba BFO asupra conductivității σ_{DC} . Prezența fazelor de impurități în probele BFO induce energii mai mari de activare termică a conducției, acest rezultat fiind corelat cu scăderea conductivității statice σ_{DC} , la aceste probe comparativ cu proba de BFO pur.
- 21.** Pe baza modelului VRH, aplicat acestor probe au fost determinat pentru prima dată parametrii Mott ai modelului: lungimea de salt (R_h), energia de salt (W_h) și densitatea stărilor permise la nivel Fermi ($N(E_F)$). Rezultatele arată că atât R_h , cât și W_h cresc, la o temperatură constantă în prezența fazelor de impurități, comparativ cu valorile R_h și W_h din proba de BFO pur. De asemenea, densitatea stărilor la nivelul Fermi, nu depinde de temperatură însă valoarea $N(E_F)$ scade în prezența fazelor de impurități, în comparație cu

valoarea $N(E_F)$ din proba BFO pură. Această scădere a lui $N(E_F)$ a fost atribuită creșterii distanței de salt între stările localizate ale purtătorilor de sarcină.

22. Pe baza dependenței de temperatură atât a conductivității statice σ_{DC} , cât și a componentei reale ϵ' a permitivității dielectrice complexe, a fost evidențiată o tranziție a eșantioanelor de la un comportament asemănător semiconductorului la un comportament asemănător conductorului, la temperaturi cuprinse între (465-490 K).
23. Rezultatele obținute arată că la frecvențe joase (până la aproximativ 0,5 kHz), componenta ϵ'' are valori mult mai mari decât ϵ' , rezultând astfel că până la aceste frecvențe, pierderile de conducție în probe sunt predominante față de cele datorate relaxării dielectrice. Având în vedere valorile obținute pentru conductivitate statică σ_{DC} a probelor și eliminând pierderile datorate conducției electrice a fost evidențiat un proces de relaxare dielectrică, care a fost atribuit polarizării interfaciale.
24. Rezultatele evidențiate la punctele **16-22** au fost publicate în lucrarea: *The Effect of Bi_2O_3 and Fe_2O_3 Impurity Phases in $BiFeO_3$ Perovskite Materials on Some Electrical Properties in the Low-Frequency Field*, Materials, 2022 (autori **Căsuț Cristian**; Mălăescu Iosif; Marin Catalin Nicolae; Miclău Marinela)

DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Disponibilitatea materialelor multiferoice de tip BFO, atât sub formă ceramică, cât și sub formă de amestecuri compozite, cu multifuncționalitate care implică temperatură Currie ridicată, temperatură Néel ridicată, piezoelectricitate (fără plumb) și flexibilitate mare a absorbției diferitelor lungimi de undă în regiunea de vizibil, oferă oportunități nenumărate pentru aplicațiile lor practice, cum ar fi stocarea datelor, spintronica și dispozitivele de conversie a energiei solare. Continuarea cercetărilor legate de aceste materiale, se va realiza urmând câteva direcții clare, bine definite și prezentate în cele ce urmează:

1. O direcție viitoare de cercetare va fi studiul efectului PPB-urilor prezentate în capitolul IV, asupra proprietăților BFO și modul în care creșterea concentrației fazei tetragonale ar putea modifica anumite proprietăți electrice.
2. Continuarea studiilor și înțelegerea profundă a mecanismelor pentru controlul precis al concentrației de defecte (vacanțe de bismut și oxigen).

Prin controlul acestor imperfecțiuni ale structurii se pot obține materiale cu proprietățile electrice dorite.

3. Morfologiile și dimensiunile acestor morfologii obținute prin metoda hidrotermală propusă în cazul $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, împreună cu valorile benzii interzise, propun ca aceste *piramide* micrometrice să fie utilizate în aplicații fotovoltaice. Un studiu viitor va fi realizat pentru optimizarea dimensiunii acestor *piramide*, prin controlul parametrilor de reacție, pentru posibilele aplicații.
4. Introducerea ceramicilor BFO în diferiți elastomeri ar putea produce materiale compozite cu proprietăți electrice variabile. Acești elastomeri ar putea fi utilizați pentru producerea de *dispositive flexibile*. Un prim studiu a fost realizat deja, împreună cu dl. Prof. Iosif Mălăescu, iar conceptul a fost prezentat în cadrul celei de-a treia ediții a salonului internațional de invenție *INVENTCOR*, fiind premiat cu titlul "GOLD Diploma"

Bibliografie selectivă

- 1 Antonio Perejón, Eva Gil-González, Pedro E Sánchez-Jiménez, Anthony R West, and Luis A Pérez-Maqueda, "Electrical properties of bismuth ferrites: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$," *Journal of the European Ceramic Society* **39** (2-3), 330-339 (2019).
- 2 AM Kadomtseva, Yu F Popov, AP Pyatakov, GP Vorob'Ev, AK Zvezdin, and D Viehland, "Phase transitions in multiferroic BiFeO_3 crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail'," *Phase Transitions* **79** (12), 1019-1042 (2006).
- 3 LJ Di, H Yang, T Xian, JY Ma, HM Zhang, JL Jiang, ZQ Wei, and WJ Feng, "Growth of BiFeO_3 microcylinders under a hydrothermal condition," *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2-2 (2015).
- 4 Min Zhou, Wenjuan Li, Yong Du, Defen Kong, Ze Wang, Yi Meng, Xiaolan Sun, Tingjiang Yan, Desheng Kong, and Jinmao You, "Hydrothermal synthesis of bismuth ferrite Fenton-like catalysts and their properties," *Journal of Nanoparticle Research* **18**, 1-15 (2016).
- 5 Jian-Ping Zhou, Ruo-Lin Yang, Rui-Juan Xiao, Xiao-Ming Chen, and Chao-Yong Deng, "Structure and phase transition of BiFeO_3 cubic micro-particles prepared by hydrothermal method," *Materials Research Bulletin* **47** (11), 3630-3636 (2012).
- 6 Kazumasa Suzuki, Yasuaki Tokudome, Hiroshi Tsuda, and Masahide Takahashi, "Morphology control of BiFeO_3 aggregates via hydrothermal synthesis," *Journal of Applied Crystallography* **49** (1), 168-174 (2016).
- 7 Abby R Goldman, Jeremy L Fredricks, and Lara A Estroff, "Exploring reaction pathways in the hydrothermal growth of phase-pure bismuth ferrites," *Journal of Crystal Growth* **468**, 104-109 (2017).
- 8 Xuqing Xu, Qianrui Xu, Yajun Huang, Xiuxiu Hu, Yuqing Huang, Gaoyu Wang, Xiaolin Hu, and Naifeng Zhuang, "Control of crystal phase and morphology in

- hydrothermal synthesis of BiFeO₃ crystal," *Journal of Crystal Growth* **437**, 42-48 (2016).
- 9 Xian-Zhi Chen, Zhong-Cheng Qiu, Jian-Ping Zhou, Gangqiang Zhu, Xiao-Bing Bian, and Peng Liu, "Large-scale growth and shape evolution of bismuth ferrite particles with a hydrothermal method," *Materials Chemistry and Physics* **126** (3), 560-567 (2011).
- 10 L Hou, ZY Lu, YC Dai, KH Zuo, YF Xia, ZM Ren, J Wu, XG Lu, YP Zeng, and X Li, "Self-assembled growth of BiFeO₃ meso-octahedral particles synthesized by a facile surfactant-free hydrothermal method," *Journal of Crystal Growth* **434**, 42-46 (2016).
- 11 Nicola A Spaldin, Sang-Wook Cheong, and Ramamoorthy Ramesh, "Multiferroics: Past, present, and future," *Phys. Today* **63** (10), 38-43 (2010).
- 12 Gustau Catalan and James F Scott, "Physics and applications of bismuth ferrite," *Advanced Materials* **21** (24), 2463-2485 (2009).
- 13 Qian-Jing Ruan and Wei-De Zhang, "Tunable morphology of Bi₂Fe₄O₉ crystals for photocatalytic oxidation," *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (10), 4168-4173 (2009).
- 14 Yi Du, Zhenxiang Cheng, Shixue Dou, and Xiaolin Wang, "Tunable morphology and magnetic properties of Bi₂Fe₄O₉ nanocrystal synthesized by hydrothermal method," *Journal of nanoscience and nanotechnology* **11** (3), 2691-2695 (2011).
- 15 Xinyi Zhang, Jun Lv, Laure Bourgeois, Jianwu Cui, Yucheng Wu, Huanting Wang, and Paul A Webley, "Formation and photocatalytic properties of bismuth ferrite submicrocrystals with tunable morphologies," *New Journal of Chemistry* **35** (4), 937-941 (2011).
- 16 Dengrong Cai, Dan Du, Shengwen Yu, and Jinrong Cheng, "Oriented growth of Bi₂Fe₄O₉ crystal and its photocatalytic activity," *Procedia Engineering* **27**, 577-582 (2012).
- 17 Cho-Jen Tsai, Ching-Yu Yang, Ying-Chan Liao, and Yu-Lun Chueh, "Hydrothermally grown bismuth ferrites: controllable phases and morphologies in a mixed KOH/NaOH mineralizer," *Journal of Materials Chemistry* **22** (34), 17432-17436 (2012).
- 18 Tianli Wu, Lin Liu, Mingyu Pi, Dingke Zhang, and Shijian Chen, "Enhanced magnetic and photocatalytic properties of Bi₂Fe₄O₉ semiconductor with large exposed (001) surface," *Applied Surface Science* **377**, 253-261 (2016).
- 19 Jian-Tao Han, Yun-Hui Huang, Rui-Jie Jia, Guang-Cun Shan, Rui-Qian Guo, and Wei Huang, "Synthesis and magnetic property of submicron Bi₂Fe₄O₉," *Journal of Crystal Growth* **294** (2), 469-473 (2006).
- 20 Xinyi Zhang, Laure Bourgeois, Jianfeng Yao, Huanting Wang, and Paul A Webley, "Tuning the Morphology of Bismuth Ferrite Nano- and Microcrystals: From Sheets to Fibers," *Small* **3** (9), 1523-1528 (2007).
- 21 Tae-Jin Park, Georgia C Papaefthymiou, Arnold R Moodenbaugh, Yuanbing Mao, and Stanislaus S Wong, "Synthesis and characterization of submicron single-crystalline Bi₂Fe₄O₉ cubes," *Journal of Materials Chemistry* **15** (21), 2099-2105 (2005).
- 22 Miaomiao Kong, Hui Song, Fenghua Li, Dongmei Dai, and Hongtao Gao, "Facile synthesis of Bi₂Fe₄O₉ nanoplate and its application as a novel adsorbent for Cu (II) removal," *Journal of environmental chemical engineering* **5** (1), 69-78 (2017).
- 23 Roberto Köferstein, Toni Buttler, and Stefan G Ebbinghaus, "Investigations on Bi₂₅FeO₄₀ powders synthesized by hydrothermal and combustion-like processes," *Journal of Solid State Chemistry* **217**, 50-56 (2014).

- 24 Armandina ML Lopes, João P Araújo, and Stanislav Ferdov, "Room temperature synthesis of Bi₂₅FeO₃₉ and hydrothermal kinetic relations between sillenite-and distorted perovskite-type bismuth ferrites," *Dalton Transactions* **43** (48), 18010-18016 (2014).
- 25 Lei Zhang, Xiang Zhang, Yue Zou, You-He Xu, Cheng-Ling Pan, Jin-Song Hu, and Chang-Min Hou, "Hydrothermal synthesis, influencing factors and excellent photocatalytic performance of novel nanoparticle-assembled Bi₂₅FeO₄₀ tetrahedrons," *CrystEngComm* **17** (34), 6527-6537 (2015).
- 26 Cristian Casut, Raul Bucur, Daniel Ursu, Nyerges Stefania, Nicolae Miclău, Paul Barvinschi, Alina Zamfir, and Marinela Miclău, presented at the TIM19 Physics Conference Timisoara, Romania, 2019 (unpublished).
- 27 Cristian Casut, Raul Bucur, Daniel Ursu, Nicolae Miclău, Paul Barvinschi, Alina Zamfir, and Marinela Miclău, presented at the 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 2019 (unpublished).
- 28 Cristian Casut, Iosif Malaescu, and Marinela Miclău, presented at the TIM 20-21 Physics Conference Timisoara, Romania, 2021 (unpublished).
- 29 Cristian Casut, Raul Bucur, Nicolae Miclău, Iosif Malaescu, and Marinela Miclău, "Biphasic BiFeO₃ ceramics based on rhombohedral and tetragonal polymorphs," *Advances in Applied Ceramics*, 1-8 (2023).
- 30 Qi Zhang, Hsin-Hui Huang, Daniel Sando, Max Summers, Paul Munroe, Owen Standard, and Nagarajan Valanoor, "Mixed-phase bismuth ferrite thin films by chemical solution deposition," *Journal of Materials Chemistry C* **6** (11), 2882-2888 (2018).
- 31 MN Abdillah and D Triyono, presented at the *Journal of Physics: Conference Series*, 2019 (unpublished).
- 32 Cristian Casut, Marinela Miclău, Raul Bucur, Daniel Ursu, Nicolae Miclău, Iosif Malaescu, and Alina Zamfir, presented at the 3rd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, Bucharest, Romania, 2020 (unpublished).
- 33 Wei Xie, Rui Li, and Qingyu Xu, "Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation," *Scientific reports* **8** (1), 8752 (2018).
- 34 RJ Zeches, MD Rossell, JX Zhang, AJ Hatt, Q He, C-H Yang, A Kumar, CH Wang, A Melville, and C Adamo, "A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO₃," *science* **326** (5955), 977-980 (2009).
- 35 Cristian Casut, Raul Bucur, Daniel Ursu, Iosif Malaescu, and Marinela Miclău, "Increasing Electrical Resistivity of P-Type BiFeO₃ Ceramics by Hydrogen Peroxide-Assisted Hydrothermal Synthesis," *Materials* **16** (8), 3130 (2023).
- 36 Tiantian Yang, Jie Wei, Zehao Sun, Yunpeng Li, Zhiting Liu, Youlong Xu, Guogang Chen, Tiangang Wang, Hai Sun, and Zhenxiang Cheng, "Design of oxygen vacancy in BiFeO₃-based films for higher photovoltaic performance," *Applied Surface Science* **575**, 151713 (2022).
- 37 H Yang, YQ Wang, H Wang, and QX Jia, "Oxygen concentration and its effect on the leakage current in BiFeO₃ thin films," *Applied physics letters* **96** (1), 012909 (2010).
- 38 Lu Xia, Thomas Tybell, and Sverre M Selbach, "Bi vacancy formation in BiFeO₃ epitaxial thin films under compressive (001)-strain from first principles," *Journal of Materials Chemistry C* **7** (16), 4870-4878 (2019).
- 39 Yan Hong Gu, Yu Wang, Feng Chen, Helen Lai Wah Chan, and Wan Ping Chen, "Nonstoichiometric BiFe_{0.9}Ti_{0.05}O₃ multiferroic ceramics with ultrahigh electrical resistivity," *Journal of applied physics* **108** (9), 094112 (2010).

- 40 Cristian Casut, Iosif Malaescu, Catalin Nicolae Marin, and Marinela Miclau, "The Effect of Bi₂O₃ and Fe₂O₃ Impurity Phases in BiFeO₃ Perovskite Materials on Some Electrical Properties in the Low-Frequency Field," *Materials* **15** (14), 4764 (2022).
- 41 Nevill Francis Mott and Edward A Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. (Oxford university press, 2012).
- 42 EA Davis and Nff Mott, "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors," *Philosophical magazine* **22** (179), 0903-0922 (1970).
- 43 Arti Gupta and Ratnamala Chatterjee, "Magnetic, dielectric, magnetoelectric, and microstructural studies demonstrating improved magnetoelectric sensitivity in three-phase BaTiO₃-CoFe₂O₄-poly (vinylidene-fluoride) composite," *Journal of applied physics* **106** (2), 024110 (2009).
- 44 P Debye, "Polar molecules, the chemical catalog company," Inc., New York, 77-108 (1929).