

# Uticaj veličine zrna na električne karakteristike dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike

Vesna Paunović, član ETRAN i Member, IEEE, Neda Stanojević Member, IEEE, Zoran Prijić, Member, IEEE

**Apstrakt – U ovom radu, ispitivan je uticaj mikrostrukture, veličine zrna i domenske strukture na električne karakteristike Ho dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike. Za dopiranje su korišćene različite koncentracije Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u rasponu od 0.01 do 1.0 at% Ho. Za sve uzorce sinterovane ispod eutektičke temperature (1332°C), karakteristična je uniformna mikrostruktura sa prosečnom veličinom zrna od 1 - 5 μm. U Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramici sinterovanoj na temperaturi iznad eutektičke temperature, kod uzoraka dopiranih većom koncentracijom dopanata, primećena je pojava sekundarnih abnormalnih zrna sa domenskom strukturom. Svi sinterovani uzorci su izolatori i pokazuju visoku električnu otpornost. Više vrednosti dielektrične konstante dobijene su za uzorce sa nižom koncentracijom dopanata (0.01 i 0.1 at% Ho) sinterovane na 1350°C. Za uzorce sa sadržajem Ho iznad 0.5 at%, niža vrednost dielektrične konstante je posledica sekundarnog abnormalnog rasta zrna i prisustva neferoelektrične faze bogate Ho. Za sve ispitivane uzorce korišćenjem Kiri - Vajsovog zakona izračunati su dielektrični parametri karakteristični za ovaj tip keramike, kao što su Kirijeva temperatura, Kirijeva konstanta i Kiri - Vajsova temperatura.**

**Ključne reči – Ho-BaTiO<sub>3</sub>, domenska struktura, dielektrična konstanta, Kirijeva temperatura.**

## I. UVOD

BaTiO<sub>3</sub> je jedan od najčešće korišćenih feroelektričnih materijala jer se njegova električna svojstva mogu prilagoditi da zadovolje zahteve za različitim elektrokeramičkim komponentama. Raznolika primena proizilazi iz mogućnosti projektovanja električnih svojstava keramike dodavanjem odgovarajućeg aditiva/dopanta i kontrole sastava i mikrostrukture kroz proces sinterovanja [1-4]. Rast zrna i električna i dielektrična svojstva, kao što su specifična električna otpornost ( $\rho$ ), dielektrična konstanta ( $\epsilon_r$ ), tangens ugla gubitaka ( $\tan \delta$ ), su veoma osetljivi na vrstu i količinu aditiva. U zavisnosti od količine aditiva, specifična električna otpornost može na sobnoj temperaturi dostići vrednost od  $10^{10} \Omega\text{m}$ , mereno u izolatorskoj keramici, do  $10 \Omega\text{m}$  u poluprovodnoj keramici. Pored lantana, distorzijuma i erbijuma, od retkih zemalja holmjum je jedan od veoma korisnih dopanata koji se mogu ugraditi u BaTiO<sub>3</sub> [5-7].

Vesna Paunović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: [vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs](mailto:vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs)). ORCID ID (<https://orcid.org/0000-0002-6615-4673>)

Neda Stanojević – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: [neda.s@elfak.rs](mailto:neda.s@elfak.rs)). ORCID ID (<https://orcid.org/0000-0001-5328-5466>)

Zoran Prijić – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: [zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs](mailto:zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs)). ORCID ID (<https://orcid.org/0000-0002-0443-7475>)

Kako je radijus jona trovalentnog katjona Ho<sup>3+</sup> po veličini između jonskih radijusa Ba<sup>2+</sup> ili Ti<sup>4+</sup> jona, on može da zauzme Ba ili Ti položaje u perovskitoj strukturi BaTiO<sub>3</sub> keramike.

Ugradnja male koncentracije Ho<sup>3+</sup> jona (0.20-0.30 at%) koji zamjenjuje Ba mesta u strukturi perovskita dovodi do n-tipa poluprovodnika sa PTC efektom i do značajne promene mikrostrukture.

Zamena Ba<sup>2+</sup> jona sa Ho<sup>3+</sup> jonima zahteva formiranje negativno nanelektrisanih defekata koji mogu biti kompenzovani trima vrstama mehanizma kompenzacije koji takođe zavise od opsega koncentracije Ho: vakancijama barijuma (V<sub>Ba</sub><sup>II</sup>), vakancijama titana (V<sub>Ti</sub><sup>III</sup>) što predstavlja jonski kompenzacioni mehanizam, i elektronima (e<sup>-</sup>) što predstavlja elektronsko kompenzacioni mehanizam [7, 8].

U jako Ho dopiranoj BaTiO<sub>3</sub> keramici (0.5 at% i više Ho), koju karakteriše sitnozrna mikrostruktura, može se postići visoka električna otpornost odnosno izolatorska svojstva keramike, kao i velika stabilnost. U dopiranoj keramici na bazi BaTiO<sub>3</sub> može se uočiti ogroman raspon mikrostrukturnih karakteristika, od mikrostrukture sa malim zrnima za veći sadržaj aditiva do bimodalne mikrostrukture sa normalnom i abnormalnom veličinom zrna za nižu koncentraciju dopanata [9,10].

Niža koncentracija donora, nazvana kao prag inhibicije rasta zrna, u keramici dopiranoj sa Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, javlja se između 0.20 i 0.50 mol%. Pojava sekundarnih abnormalnih zrna sa domenskom strukturom u sitnozrnjoj matrici takođe je uobičajena u BaTiO<sub>3</sub> keramici. Međutim, pored različitog uticaja aditiva na mikrostrukturu dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike, mora se istaći da formiranje tečne faze iznad eutektičke temperature i efekat odnosa Ba/Ti, takođe mogu uticati na razvoj mikrostrukture.

U ovom radu je ispitivana BaTiO<sub>3</sub> dopirana keramika sa različitim količinama Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u pogledu mikrostrukture i dielektričnih svojstava. Uzorci dopiranog barijum titanata su sinterovani na temperaturama ispod i iznad eutektičke temperature. Takođe je proučavan efekat sekundarne faze bogate Ho i pojava sekundarnih abnormalnih zrna na dielektrično ponašanje Ho dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike.

## II. EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorci korišćeni u radu su pripremljeni konvencionalnim postupkom sinterovanja mešanih oksida počevši od komercijalnog praha BaTiO<sub>3</sub> (Rhone Poulenc Ba/Ti=0.996±0.004) i Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka chemika). Sadržaj Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

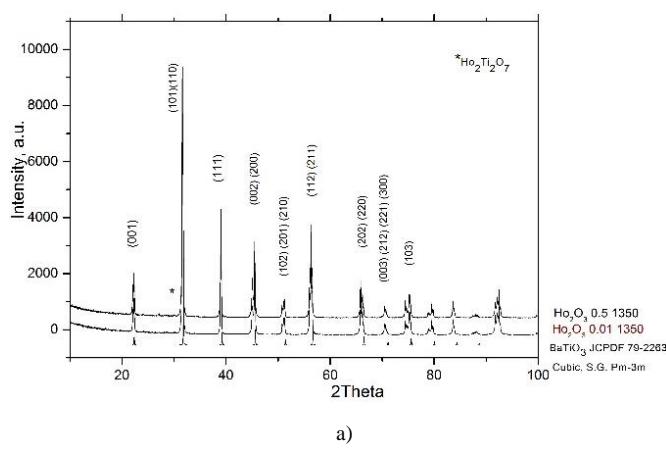
kretao se između 0.01 i 1.0 at% Ho. Uzorci su označeni kao 0.01Ho-BaTiO<sub>3</sub> za (0.01 at% Ho-dopiran BaTiO<sub>3</sub>) i tako dalje. Početni prahovi su mleveni u izopropil alkoholu tokom 24 sata, a zatim su sušeni na 200°C nekoliko sati. Prahovi su presovani u disk prečnika 10 mm i debljine 3 mm pritiskom od 120 MPa. Kompakti su sinterovani na 1320° i 1350°C u atmosferi vazduha 4 sata. Mikrostrukture sinterovanih ili hemijski nagrizanih uzorka posmatrane su skenirajućim elektronskim mikroskopom JEOL-JSM 5300 opremljenim EDS-QX 2000S sistemom.

Agilent 4284A LCR-metar je korišćen za merenje dielektričnih karakteristika uzorka. Proces merenja je potpuno automatizovan. Agilent 82357B GPIB (IEEE-488) je korišćen za povezivanje LCR metra sa računarom na USB interfejs [11, 12]. Termopar je postavljen u neposrednoj blizini uzorka koji se ispituje unutar peći. Povezuje se sa računarom pomoću uređaja za unos temperature NI USB-TC01 kompanije National Instruments [13]. Razvijen je kompjuterski program za podešavanje parametara i kontrolu toka testa. Tri seta parametara se mogu podesiti kroz grafički korisnički interfejs: frekvencija (f), impedansa (Z) i temperatura (T). Parametri su mereni u frekvencijskom opsegu od 100Hz do 1MHz, dok je temperaturni opseg bio od 20°C do 180°C.

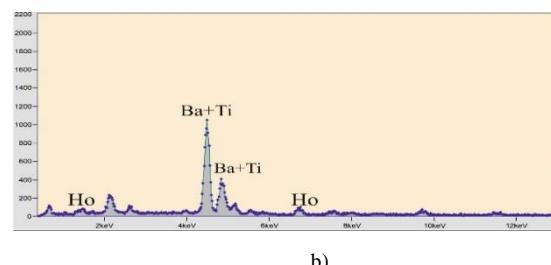
### III. REZULTATI I DISKUSIJA

#### A. Mikrostruktura svojstva

Gustina Ho dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike se kretala od 82-93 % teorijske gustine (TD), u zavisnosti od količine aditiva i temperature sinterovanja. Gustina je veća za uzorce dopirane nižom koncentracijom aditiva i sinterovane na 1350°C. Manja gustina BaTiO<sub>3</sub> dopiranog većom koncentracijom Ho može se pripisati formiranju faze bogate Ho, Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze, koja efikasno usporava difuziju tokom početne faze sinterovanja. Postojanje nove faze vidljivo je iz XRD spektra prikazanog na slici 1a.



a)

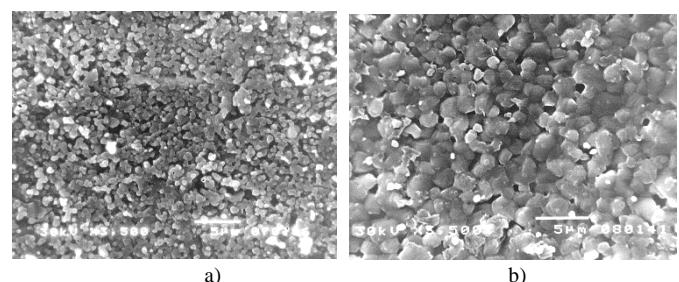


b)

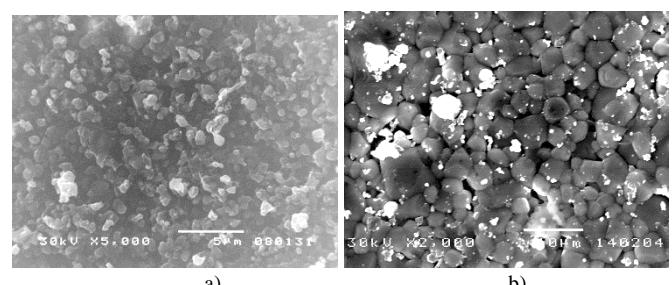
Sl. 1. a) XRD spekatar i b) EDS spektar Ho dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike.

Takođe analizom odgovarajućeg EDS spektra moguće je videti postojanje oblasti bogatih Ho (sl. 1b). Postojanje Ho pika u dopiranim uzorcima ukazuje da je faza bogata Ho u koegzistenciji sa nominalnom fazom perovskita. Međutim, nehomogena ugradnja Ho u rešetku BaTiO<sub>3</sub> i dalje ostaje kao druga mogućnost. Vredi reći da se koncentracije manje od 1.0 at% ne mogu detektovati pomoću EDS-a, osim ako nije prisutna nehomogena distribucija ili segregacija aditiva.

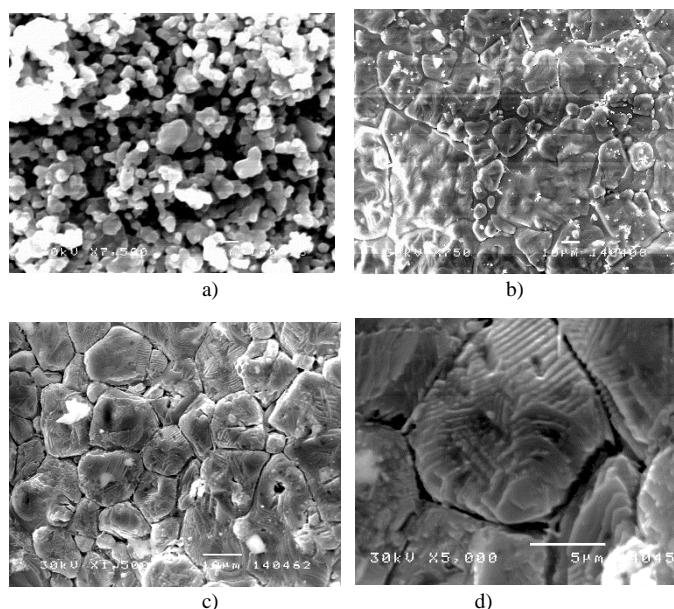
Što se tiče mikrostrukturalnih karakteristika, u uzorcima sa malom koncentracijom aditiva, kao što je 0.01 i 0.1Ho-BaTiO<sub>3</sub>, primećuje se sitnozrna mikrostruktura, bez ikakvih dokaza za eksplicitni bimodalni rast zrna. Jedan od mogućih razloga za odsustvo bimodalne mikrostrukture u ovim uzorcima može biti visok procenat poroznosti. Za količinu Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ispod granične vrednosti dolazi do inhibicije rasta zrna i formira se uniformna i sitnozrna mikrostruktura, na 1320°C kao što je ilustrovano na sl. 2. Veličina zrna kretala se u rasponu od 1 do 3 µm.

Sl. 2. SEM mikrostruktura a) 0.01 Ho-BaTiO<sub>3</sub> i b) 0.1 Ho-BaTiO<sub>3</sub>, T<sub>sin</sub>=1320°C.

Na 1350°C mikrostruktura za uzorce sa 0.01 i 0.1 at% Ho je slična onoj dobijenoj na nižoj temperaturi sinterovanja, kao što je ilustrovano na sl. 3. I za ove uzorce karakteristična je homogena sitnozrna mikrostruktura i veličina zrna od 1 do 5 µm.

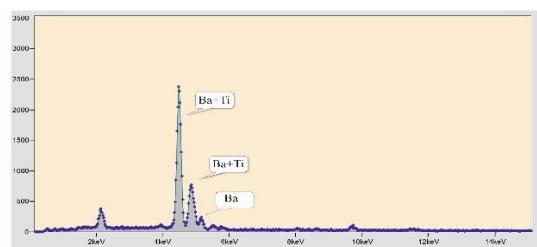
Sl. 3. SEM mikrostruktura a) 0.01 Ho-BaTiO<sub>3</sub> i b) 0.1 Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramike sinterovane na 1350°C.

S druge strane, mikrostrukturna evolucija u uzorcima dopiranim većom koncentracijom Ho, sinterovanim na 1350°C, posebno za uzorke sa 0.5 i 1.0 at% Ho (sl. 4) bila je prilično drugačija od one koja je uočena u niže dopiranim uzorcima. Što se tiče temperature, proces sinterovanja Ho-dopiranog BaTiO<sub>3</sub> može se podeliti na dva različita regiona, region ispod eutektičke (1332°C) i iznad eutektičke temperature, imajući u vidu da eutektička temperatura treba da bude niža zbog prisustva aditiva. Na 1350°C sinterovanje u prisustvu tečne faze, sa nehomogenom raspoređenom tečnom fazom, doprinosi sekundarnom abnormalnom rastu zrna, za razliku od matrice finih zrna. Sitnozrna matrica je povezana sa regionima gde su granice zrna zakriviljene i gde se javlja normalan rast zrna (slika 4a). Regioni sa sekundarnim abnormalnim zrnima sa strukturom domena takođe su evidentni u uzorcima sinterovanim na 1350°C, kao što je prikazano na sl. 4b - d.



Sl. 4. SEM mikrostruktura 1.0 Ho-BaTiO<sub>3</sub> sinterovanog na 1350°C a) sitnozna mikrostruktura, b) struktura sa abnormalnim rastom zrna, c) i d) domenska struktura.

Abnormalna zrna, koja sadrže domene, nalaze se nasumično u veoma ograničenim regionima, iako glavni deo uzorka pokazuje mikrostrukturu male veličine zrna. Jedna od posebnosti karakteristika mikrostrukture, uočene u uzorcima sinterovanim iznad eutektičke temperature, su nazubljene karakteristike duž granica zrna i pojava strukture domena u sekundarnim abnormalnim zrnima. U poređenju sa sličnim rezultatima, dielektrična konstanta ( $\epsilon_r$ ) u uzorcima dopiranim Ho, ima nešto veću vrednost na niskoj frekvenciji i postaje skoro konstantna na frekvencijama većim od 3 kHz. Takođe više vrednosti izmerene su za keramiku sinterovanu na većoj temperaturi sinterovanja i dopiranu manjom koncentracijom aditiva (sl. 6). Dielektrična konstanta za 0.01Ho-BaTiO<sub>3</sub> sinterovan na 1350°C iznosila je 2400.



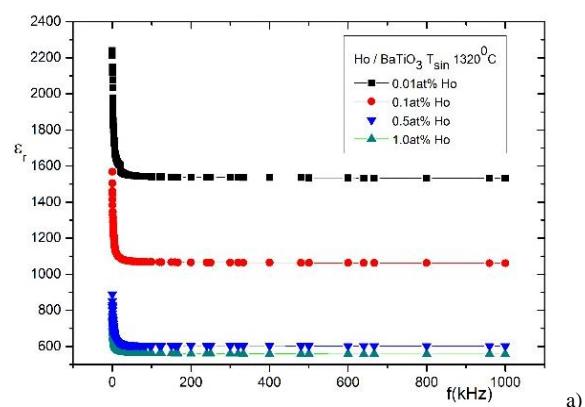
Sl.5. EDS spektar Ho dopirane BaTiO<sub>3</sub> keramike uzet sa abnormalnih zrna.

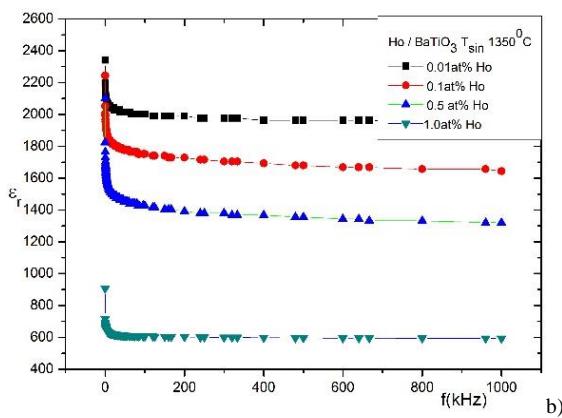
Imajući u vidu da je u početnom prahu BaTiO<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> bio u višku veruje se da brzo taloženje materijala kroz tečni film bogat Ti na granicama zrna dovodi do brzog rasta zrna i formiranja sekundarnih abnormalnih zrna. Veličina zrna sekundarnih abnormalnih zrna bila je u opsegu 10-30 μm. Sa slike 4c i 4d procenjena širina domena je oko 0.5 μm i granični sloj domena ≈ 0.1 μm. Struktura slučajnog domena je povezana sa visokom otpornošću/dielektričnim ponašanjem, koje se nalazi u našim uzorcima, a dobro definisana struktura domena odgovara niskoj otpornosti i PTC efektu.

### B. Električna svojstva

Svi ispitivani uzorci sinterovani na 1320°C -1350°C, bili su žute i tamno žute boje, a što se tiče električne otpornosti bili su električni izolatori sa otpornošću od  $10^9 \Omega\text{m}$  na sobnoj temperaturi. Veruje se da je za ovo zaslужan isključivo jonski kompenzacioni mehanizam, kod kog zbog nepokretnosti katjonskih vakancija na sobnoj temperaturi dopirani uzorci ostaju izolatori. Takođe, u mikrostrukturi sitnih zrna, debljina graničnog izolacionog sloja zrna postaje uporediva sa veličinom zrna i stoga je specifična električna otpornost veoma visoka.

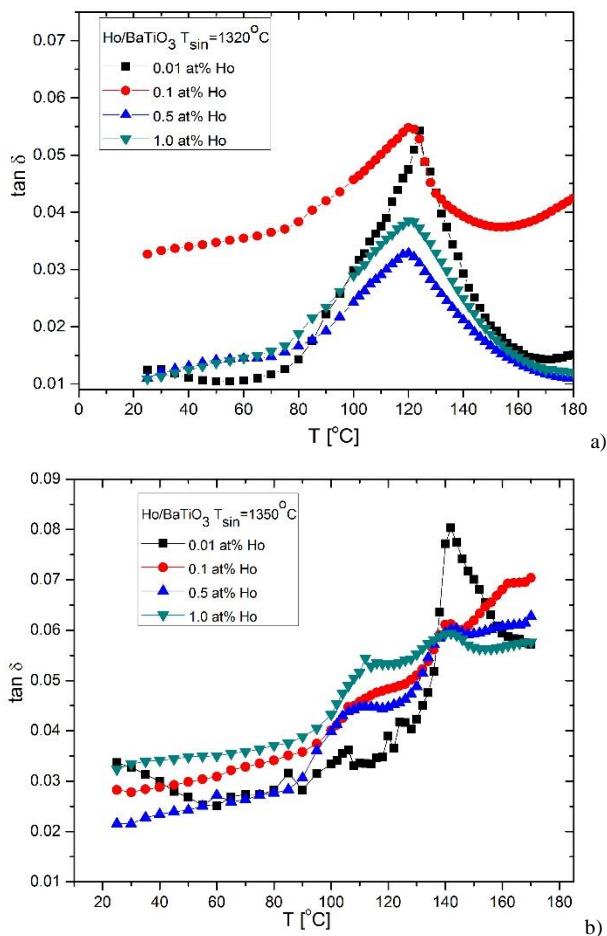
Promena dielektričnih svojstava je praćena merenjem kapacitivnosti, odnosno dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka u opsegu frekvencija od 100 Hz do 1MHz. Prema dobijenim rezultatima, dielektrična konstanta ( $\epsilon_r$ ) u uzorcima dopiranim Ho, ima nešto veću vrednost na niskoj frekvenciji i postaje skoro konstantna na frekvencijama većim od 3 kHz. Takođe više vrednosti izmerene su za keramiku sinterovanu na većoj temperaturi sinterovanja i dopiranu manjom koncentracijom aditiva (sl. 6). Dielektrična konstanta za 0.01Ho-BaTiO<sub>3</sub> sinterovan na 1350°C iznosila je 2400.





Sl. 6. Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije za Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramiku sinterovano na a) 1320°C i b) 1350°C.

Vrednosti dielektričnih gubitaka ( $\tan \delta$ ) bili su manji u odnosu na nedopiranu BaTiO<sub>3</sub> keramiku i kretali su se u opsegu od 0.01 do 0.05 za keramiku sinterovanu na 1320°C i od 0.02 do 0.08 za keramiku sinterovanu na 1350°C (sl. 7).



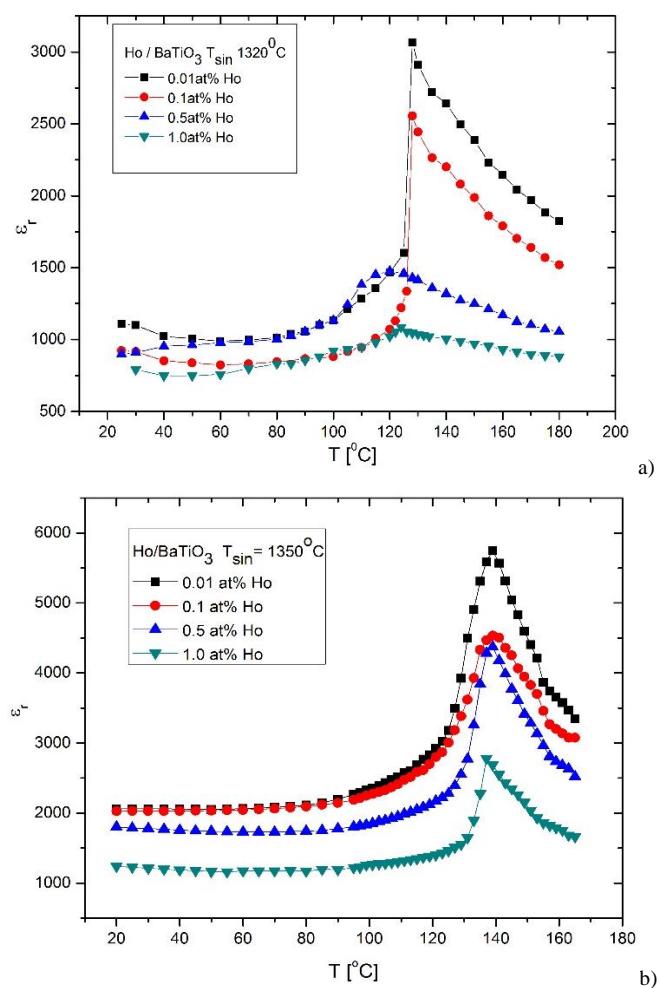
Sl. 7. Zavisnost dielektričnih gubitaka od temperature za Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramiku sinterovano na a) 1320°C i b) 1350°C.

Promene dielektrične konstante u funkciji temperature jasno manifestuje uticaj sadržaja aditiva i dobijenog mikrostrukturnog sastava (sl. 8). Vrednost dielektrične konstante raste sa povećanjem temperature sinterovanja i opada sa povećanjem koncentracije aditiva. Među ispitivanim

uzorcima, najveća vrednost dielektrične konstante, merena na 1kHz, na sobnoj ( $\epsilon_r = 2059$ ) i Kirijevoj temperaturi ( $\epsilon_r = 5800$ ) i najveća promena sa temperaturom izmerena je kod 0.01Ho-BaTiO<sub>3</sub> uzorka sinterovanih na 1350°C koji se odlikuju sitnozrnastom i ujednačenom mikrostrukturom.

Varijacije u dielektričnoj konstanti u nisko i jako dopiranoj Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramici, sinterovanoj na istoj temperaturi, posledica su, prvo, različite gustine dopirane keramike i drugo, prisustva Ho-bogate faze i formiranja sekundarnih abnormalnih zrna sa domenskom struktururom.

Relativno stabilan odziv dielektrične konstante u funkciji temperature do 100°C primećen je u svim dopiranim uzorcima. Sa većom koncentracijom aditiva (1.0 at% Ho), primećena je manja promena dielektrične konstante sa temperaturom u celom temperaturnom intervalu naročito kod uzorka sinterovanih na 1320°C



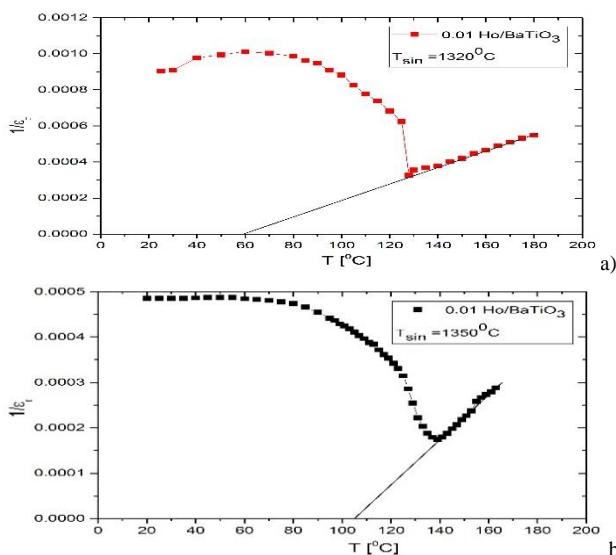
Sl. 8. Zavisnost dielektrične konstante od temperature merena na 1 kHz za Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramiku sinterovano na a) 1320°C i b) 1350°C.

Dielektrično ponašanje Ho-BaTiO<sub>3</sub> u feroelektričnom režimu ukazuje na prilično značajan uticaj poroznosti i temperature sinterovanja. Pored ovih parametara, uloga tečne faze i sekundarne faze je veoma složena. Pojava nove faze poput Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i sekundarnih abnormalnih zrna na 1350°C dovodi do smanjenja dielektrične konstante.

Svi uzorci imaju oštar fazni prelaz i prate Kiri-Vajsov zakon kao što je ilustrovano na slici 9 za neke od njih. Podaci za druge uzorke su izostavljeni radi jasnoće iako su korišćeni za izračunavanje Kirijeve konstante ( $C$ ) i Kirijeve temperature ( $T_C$ ). Dielektrični parametri su prikazani u tabeli 1.

Kirijeva temperatura ( $T_C$ ) na kojoj vrednost  $\varepsilon_r$  dostiže maksimalnu vrednost kretala se od 122°C do 135°C.

Fitovanjem zavisnosti recipročne vrednosti dielektrične konstante od temperature, kao što je prikazano na slici 9, dobijaju se vrednosti Kiri-Vajsove temperature  $T_0$ . Ova temperatura ima nižu vrednost od Kirijeve temperature  $T_C$  za sve izmerene uzorke.



Sl. 9. Recipročna vrednost dielektrične konstante 0.01Ho-BaTiO<sub>3</sub> u funkciji temperature: a)  $T_{\text{sin}}=1320^{\circ}\text{C}$  i b)  $T_{\text{sin}}=1350^{\circ}\text{C}$ .

TABELA I.  
Dielektrični parametri za ispitivane uzorke

Uzorci BaTiO <sub>3</sub>	$\varepsilon_r$ na $T=300\text{K}$	$\varepsilon_r$ na $T_C$	$\tan \delta$ na $T=300\text{K}$	$T_0$ [°C]	$C$ [K] · $10^5$
T <sub>sin</sub> 1320°C					
0.01at%Ho	1150	3300	0.012	60	2.21
0.1at%Ho	900	2500	0.032	70	1.59
0.5at%Ho	900	1470	0.011	75	1.09
1.0at%Ho	700	1117	0.010	80	1.01
T <sub>sin</sub> 1350°C					
0.01at%Ho	2150	5800	0.033	105	2.02
0.1at%Ho	2100	4500	0.028	75	1.99
0.5at%Ho	1900	4400	0.021	88	1.90
1.0at%Ho	1300	2700	0.032	70	1.70

Na osnovu Kiri-Vajsovog zakona izračunavaju se vrednosti Kirijeve konstante  $C$  za sve izmerene uzorke. Vrednost Kirijeve konstante opada sa porastom koncentracije aditiva tako da se najveća vrednost izračunava za uzorke sa koncentracijom aditiva 0.01 at% ( $C=2.21 \cdot 10^5$  K), a najmanja za uzorke sa koncentracijom aditiva 1.0 at% ( $C=1.01 \cdot 10^5$  K). Uzorke sa najvećom vrednošću  $C$  karakterišu homogena mikrostruktura i veća gustina. Vrednosti za Kirijevu konstantu u skladu su sa promenom gustine ispitivanih uzoraka, kao i sa mikrostrukturnim karakteristikama.

#### IV. ZAKLJUČAK

BaTiO<sub>3</sub> keramika dopirana holmijumom je ispitana u pogledu mikrostrukture i dielektričnih svojstava. Ispitivanja su pokazala da je za temperaturu sinterovanja od 1320°C i 1350°C gustina keramike varirala od 82% teorijske gustine (TD), za uzorke dopirane većom koncentracijom dopanata do 93% TD za uzorke sa niskom koncentracijom dopanata.

Generalno, iako postoji značajna razlika u gustini dopirane keramike, dobijena je pretežno sitnozrnasta mikrostruktura sa zrnima veličine 1 - 5 µm. Svi uzorci, nezavisno od temperature sinterovanja, su električni izolatori sa otpornošću od  $10^9$  Ωm na sobnoj temperaturi. Razlike u vrednostima dielektrične konstante u nisko i jako dopiranoj Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramici su prvenstveno posledica različite gustine dopirane keramike i drugo, prisustva Ho-bogate faze i formiranja sekundarnih abnormalnih zrna sa domenskom strukturom. Najveća vrednost dielektrične konstante izmerena je za 0.01 Ho-BaTiO<sub>3</sub> keramiku sinterovanu na 1350 °C i iznosi na sobnoj temperaturi 2059, a na Kirijevoj temperaturi 5800. Vrednosti dielektričnih gubitaka bile su u opsegu 0.01-0.08. Svi uzorci prate Kiri Vajsov zakon sa oštrim faznim prelazom. Kirijeva konstanta ( $C$ ) opada sa povećanjem količine aditiva. Uzorke sa najvećom vrednošću  $C$  karakterišu krupnozrna mikrostruktura i veća gustina. Kirijeva temperatura ( $T_C$ ) se kretala u opsegu od 122°C do 135°C.

#### ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ev. br. 451-03-47/2023-01/200102).

#### LITERATURA

- [1] S. Wang, G.O. Dayton "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Based X7R Materials" *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10], pp 2677-2682, 1999.
- [2] C.Pithan, D. Hennings, R. Waser "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Powders for MLCC" *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 [1], pp.1-14, 2005.
- [3] V. Paunovic, V. V. Mitic, Lj. Kocic, "Dielectric characteristics of donor-acceptor modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Ceram. Int.* vol. 42, no. 10, pp. 11692-11699, 2016.
- [4] D.Ltzke, H.Abicht, "The influence of different additives and the mode of their addition on the sintering behavior and the properties of semiconducting barium titanate ceramics" *Solid State Sciences* 2, pp.149-159, 2000.

- [5] V. Paunovic, V. V. Mitic, M. Miljkovic, V. Pavlovic, Lj. Živkovic, "Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additive Effects on BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Microstructure and Dielectric Properties" *Science of Sintering*, vol. 44, no. 2, pp. 223-233, 2012.
- [6] D. Makovec, Z. Samardzija M. Drofenik "Solid Solubility of Holmium, Yttrium and Dysprosium in BaTiO<sub>3</sub>" *J.Am.Ceram.Soc.*, 87 [7], pp. 1324-1329 (2004).
- [7] D. Lu, X.Sun, M.Toda, "Electron Spin Resonance Investigations and Compensation Mechanism of Europium-Doped Barium Titanate Ceramics" *Japanese Journal of Applied Physics* 45 [11] pp.8782-8788 (2006).
- [8] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Ghigna, M. Viviani, G. Spinolo, A. Testino and P. Nanni, "Amphoteric behaviour of Er<sup>3+</sup> dopants in BaTiO<sub>3</sub>: an Er-LIII edge EXAFS assessment" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, pp. 3710, 2004.
- [9] B. Zhou, R. Li, J. Cai, J. Xu, Z. Zhao, J. Pei, "Grain size effect on electrical properties of novel BaTiO<sub>3</sub>/PVDE composite piezoelectric ceramics", *Materials Research Express*, Vol. 5, No.9, 2018
- [10] S. Patel, M. Kumar, "Influence of grain size on the electrocaloric and pyroelectric properties in non-reducible BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *AIP advances*, 10, 085302, 2020.
- [11] Agilent 4284A Precision LCR Meter Operation Manual, 8th Ed., Agilent Technologies, 2001.
- [12] 82357B USB/GPIB Interface Quick Start Guide, Keysight Technologies, 2018, <https://www.keysight.com>.
- [13] USB-TC01 Temperature Input Device, National Instruments, 2017, <http://www.ni.com/en/rs/support/model.usb-tc01.html>.

## ABSTRACT

This paper investigated the influence of microstructure, grain size, and domain structure on the electrical characteristics of Ho-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. Different concentrations of Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ranging from 0.01 to 1.0 at% Ho were used for doping. For all samples sintered below the eutectic temperature (1332°C), a uniform microstructure with an average grain size of 1-5 mm is characteristic. In Ho-BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at a temperature above the eutectic, in samples doped with a higher concentration of dopants, the appearance of secondary abnormal grains with a domain structure was observed.

All sintered samples are insulators and show high electrical resistivity. Higher values of the dielectric constant were obtained for ceramics with a lower concentration of dopants (0.01 and 0.1 at% Ho) sintered at 1350°C. For samples with Ho content above 0.5 at%, the lower value of the dielectric constant is a consequence of secondary abnormal grain growth and the presence of a non-ferroelectric phase rich in Ho. Dielectric parameters characteristic for this type of ceramics, such as Curie temperature, Curie constant, and Curie - Weiss temperature, were calculated for all tested samples.

### Gain size effect on electrical characteristics of doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics

Vesna Paunović, Neda Stanojević, Zoran Prijić