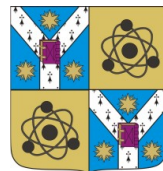


**Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași,
Romania**

FACULTATEA DE FIZICĂ



**Contribuții la modelarea proprietăților
electromecanice efective ale ceramicilor
feroelectrice poroase**

Rezumatul tezei de doctorat

Radu Ștefan Știrbu

Îndrumător: Prof. Dr. Liliana Mitoșeriu

Comisia de doctorat:

Președinte:

Prof.univ.dr. Diana Mardare

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Fizică

Conducător științific:

Prof.univ.dr. Liliana Mitoșeriu

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Fizică

Referenți:

Dr. Vincenzo Buscaglia

*Institute of Condensed Matter chemistry and Technologies for energy
CNR, Genova, Italy*

Dr. Nicoleta Lupu

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică Tehnică Iași

Conf. dr. Ioan Dumitru

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Facultatea de Fizică

Mulțumiri

Doresc să mulțumesc, mai întâi de toate, doamnei Prof. Univ. Dr. Liliana Mitoșeriu, care m-a îndrumat cu multă dedicare și profesionalism, pe tot parcursul realizării studiilor necesare și pe parcursul redactării acestei teze.

Apoi, doresc să mulțumesc întregii comisii de îndrumare, domnilor Prof. Univ. Dr. Laurențiu Stoleriu și domnului Lect. Univ. Dr. Leontin Pădurariu, pentru felul crucial în care au contribuit la aceste studii, prin competențele lor în domeniul fizicii computaționale, și domnei CS II. Dr. Cristina-Elena Ciomaga pentru prepararea și caracterizările eșantionaelor ceramice întrebuințate.

Mai mult, doresc să mulțumesc tuturor celorlalți membri ai grupului DFM, adică domnului Lect. Univ. Dr. Ing. Vlad-Alexandru Lukacs, doamnei CSIII Dr. Felicia Gheorghiu și doamnei CS Dr. Nadejda Horchidan.

La realizarea studiilor care alcătuiesc această teză a contribuit și domnul dr. Roland Brunner, alături de grupul de la Leoben, care a realizat analiza XCT a materialelor.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc tuturor celor apropiați, întregii familii, prietenei mele, tuturor colegilor, tuturor cercurilor de prieteni și apropiați pentru că m-ați suportat de-a lungul ultimilor ani... Știu că nu a fost ușor!

Cuprinsul tezei de doctorat

I. Introducere.....	7
I.1 Piezoelectricitatea: privire generală.....	7
I.1.1 Sisteme piezoelectrice, din perspectivă electromecanică.....	11
I.1.2 Ceramici piezoelectrice. Polarizare. Coeficienți de cuplaj.....	18
I.1.3 Comportamentul dinamic al sistemelor piezoelectrice.....	21
I.2 Introducere în feroelectricitate.....	23
I.2.1 Privire generală.....	23
I.2.2 Aspecte empirice privind feroelectricitatea.....	25
I.2.3 Piroelectricitatea și tranziția de fază polar-non-polară.....	27
I.2.4 Modelul cu un singur ion și ruperea de simetrie.....	29
I.2.5 Cuplarea polarizației de câmpul aplicat. Teoria LGD.....	31
I.2.6 Comportamentul dinamic al sistemelor feroelectrice.....	34
I.2.7 Electrostricțiunea.....	36
I.2.8 Termodinamica feroelectricității.....	38
I.2.9 Aspecte teoretice privind modelul Jiles-Atherton.....	42
I.3 Ceramici fero/piezoelectrice poroase.....	48
I.3.1. Stadiul actual.....	48
I.3.2. Formularea problemei.....	53

Referințe la Capitolul I

II. Descrierea metodelor experimentale și numerice întrebuințate.....	67
II.1 Prepararea materialelor ceramice.....	67
II.2 Caracterizarea de fază.....	69
II.3 Analiza microstructurală.....	71
II.4. Descrierea metodelor numerice.....	80
II.4.1. Metoda lui Euler.....	81
II.4.2. Algoritmul RK4.....	82
II.4.3. Metoda diferențelor finite și a elementului finit.....	84
II.4.4 Dinamica compactării pulberilor.....	87
II.4.5 Modele pentru descrierea deformării fazei moi, în timpul presării.....	91
II.4.5.1 Abordarea analitică.....	91
II.4.5.2 Abordarea cu element finit.....	98
II.5. Caracterizarea proprietăților funcționale.....	105
II.5.1. Încercări electromecanice.....	105
II.5.2. Spectroscopia de impedanță.....	112
II.5.3. Încercări sub câmp înalt.....	113

Referințe la Capitolul al II-lea

III. Modelarea comportamentului histeretic al ceramicilor feroelectrice.....	120
III.1. Introducere.....	120
III.2. Abordarea folosind modelul Jiles-Atherton.....	121
III.3. Dependența de porozitate a ciclurilor histeretice.....	123
III.3.1. Simulări pentru sisteme geometrice organizate.....	125

III.3.2. Simulări pentru sisteme geometrice distribuite aleatoriu.....	141
III.3. Concluzii și limitări ale studiului.....	143
<i>Referințe la Capitolul al III-lea</i>	

IV. Studiu computațional privind polarizarea piezoceramicilor.....	149
IV.1. Introducere și motivație.....	149
IV.2. Calculul curbelor de polarizare ale materialelor dense.....	155
IV.3. Experimente de polarizare: observații.....	157
IV.4. Principiile modelului de polarizare locală.....	162
IV.5. Realizarea unui model demonstrativ.....	167
IV.6. Rezultate și observații privind abordarea curentă.....	169
IV.7. Calculul curbelor de polarizare pentru diferite geometrii.....	171
IV.7.1. Aranjament dreptunghiular al porilor.....	171
IV.7.2. Sisteme cu porozitate aleatoriu distribuită.....	172
IV.7.3. Aranjament hexagonal al porilor.....	173
IV.8. Aplicarea modelului la geometrii 2D.....	175
IV.9. Legătura dintre sistemele 2D și originalul 3D.....	192
IV.10. Tranziția la microscală.....	194
IV.11. Calculul curbelor de polarizare cu modelul Jiles-Atherton.....	196
IV.12. Studiu teoretic privind înclinarea axei de polarizare.....	198
<i>Referințe la Capitolul al IV-lea</i>	

V. Folosirea microstructurilor 3D reconstruite, în modelare.....	208
V.1. Introducere și motivație.....	208
V.2. Tehnici de procesare a imaginilor.....	209
V.2.1. Procesarea feliilor individuale, provenite de la XCT.....	209
V.2.2. Obținerea de reconstrucții 3D.....	214
V.3. Estimarea proprietăților specifice de material.....	218
V.3.1. Estimarea permitivității, în geometrie continuă.....	218
V.3.2. Estimarea caracteristicii de polarizare a unei felii din XCT.....	221
V.4. Estimarea proprietăților, folosind suprafețe parametrizate.....	227
<i>Referințe la Capitolul al V-lea</i>	

VI. Concluzii generale.....	234
-----------------------------	-----

I. Introducere

I.1. Introducere în piezoelectricitate

Descoperită în 1880, piezoelectricitatea reprezintă proprietatea unor dielectrici de a se polariza sub acțiunea unui stimul mecanic, în sens direct, sau manifestarea unei deformări, la aplicarea unui câmp electric, în sens reciproc. Schematic, fenomenul poate fi explicat în baza figurii următoare:

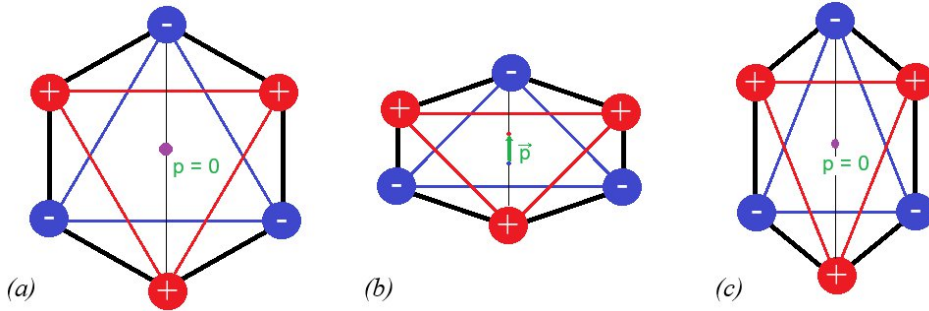


Fig. I.1. Schemă care indică caracterul anizotrop al piezoelectricității (a) structură nedeformată, (b) deformare de-a lungul apotemei, (c) deformare normală la apotemă

În figura I.1.(a), centrii sarcinilor pozitive și negative sunt suprapuși, motiv pentru care celula elementară prezentată nu manifestă moment de dipol. Dacă aceasta se deformează conform figurii I.1.(b), centrii se separă, iar structura se polarizează. Caracterul anizotrop al piezoelectricității este pus în evidență de figura I.1.(c), unde, datorită simetriei de structură, centrii sarcinilor nu se separă. Din punct de vedere matematic, piezoelectricitatea poate fi descrisă cu ajutorul următorului sistem de ecuații:

$$\begin{cases} S = sT + dE \\ D = \epsilon E + dT \end{cases} \quad (I.1)$$

Unde se folosesc următoarele notații: S – deformația specifică, s – compleanța mecanică a materialului, T – tensiunea mecanică, d – constanta de cuplaj piezoelectric, E – intensitatea câmpului electric aplicat, D – inducția electrică, ϵ – permitivitatea electrică a materialului. Prima ecuație reprezintă legea lui Hooke, la care se adaugă un al doilea termen, reprezentând deformația specifică determinată de aplicarea câmpului electric, iar cea de-a doua reprezintă relația fundamentală a mediilor dielectrice, unde polarizația este scrisă ca funcție de tensiunea mecanică indusă în material.

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (I.2)$$

Datorită caracterului anizotrop al piezoelectricității, mărimile descrise mai sus nu reprezintă scalari, ci vectori și tensori, matricea de cuplaj specifică cristalelor perovskitice fiind prezentată în ecuația I.2. Se pot distinge, așadar, două moduri de funcționare: translațional (corespunzând coeficienților de pe linia a treia a

matricii de cuplaj) și rotațional (corespunzând oricăruia dintre coeficienții nenuli de pe primele două linii).

Materialele ceramice nu reprezintă monocristale, ci aglomerări de monocristalite, cu diferite orientări ale direcției principale (notată 3). Dacă se aplică un stimul electric asupra unui corp ceramic abia preparat, acesta nu manifestă vreun răspuns piezoelectric semnificativ, tocmai datorită orientărilor diferite ale cristalitelor, care își compensează, una celeilalte, tendințele individuale de răspuns. Pentru a se evita acest fenomen, materialul se supune unui câmp electric puternic, mult mai puternic decât câmpurile de lucru, care reușește orientarea cvasiuniformă a direcțiilor principale corespunzând cristalitelor, conform figurii următoare:

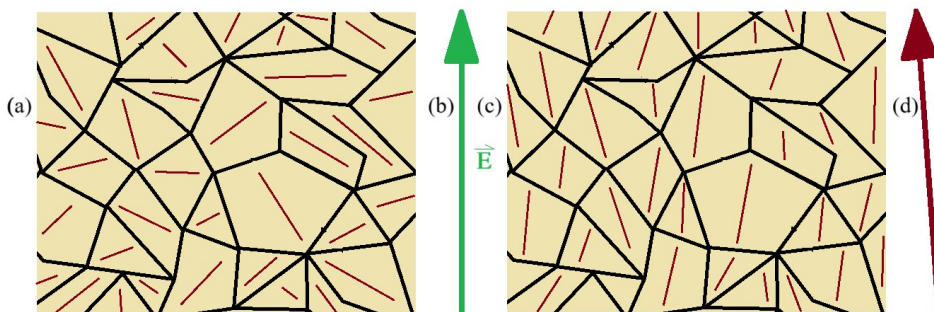


Fig I.2. Schema procesului de polarizare: (a) material proaspăt preparat, (b) vectorul câmp electric, aplicat pentru polarizare, (c) direcții principale cvasialiniate, (d) direcția principală rezultată

Circuitul echivalent unui piezoelectric, funcționând în regim dinamic, este indicat în figura I.3:

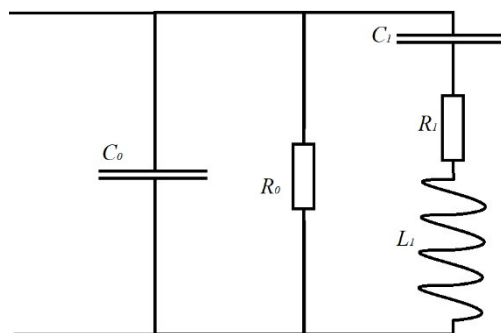


Fig. I.3. Circuitul echivalent unui eșantion piezoelectric:
 C_0 – Capacitatea în regim static, R_0 – rezistență care modelează pierderile dielectrice, L_1 – bobină descriind inerția electrică a sistemului, C_1 – Capacitatea dinamică, R_1 – Rezistor care descrie pierderi în regimuri neliniare, datorate emisiilor termice

Dacă un piezoelectric este pus sub o tensiune alternativă, funcționarea sa poate fi descrisă cu ajutorul unui model de circuit alcătuit din: condensatorul C_0 și rezistorul R_0 , descriind caracterul pur izolator și pierderile specifice oricărui dielectric, la care se adaugă ramura ce conține capacitatea în regim dinamic C_1 , inerția electrică dată de bobina L_1 și posibilele pierderi suplimentare, modelate prin rezistorul R_1 . Circuitului prezentat mai sus îi corespund două frecvențe de rezonanță, una ramurii serie, alta întregului circuit paralel:

$$\begin{cases} f_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{L_1 C_1}} \\ f_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_0 + C_1}{L_1 C_0 C_1}} \end{cases} \quad (I.3)$$

Dacă se reprezintă grafic dependența intensității curentului electric care străbate circuitul exterior piezoelectricului, ca funcție de frecvența de lucru, se obțin cupluri rezonanță-antirezonanță, conform figurii următoare:

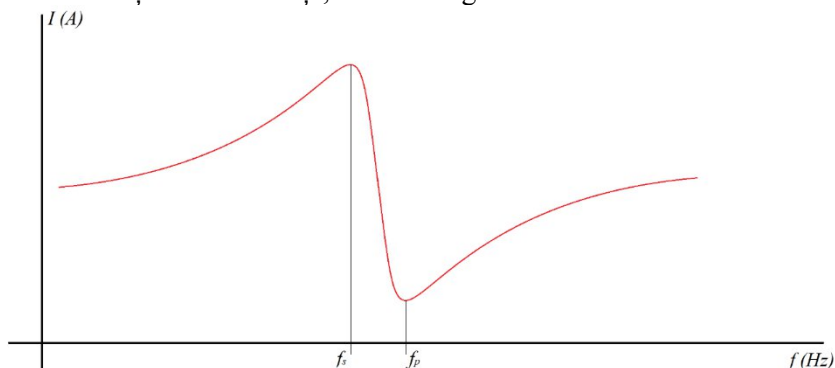


Fig. I.4. Grafic al unui cuplu rezonanță-antirezonanță, corespunzând unui sistem piezoelectric

I.2. Introducere la feroelectricitate

Obținut prin analogie cu feromagnetismul, termenul de feroelectricitate descrie fenomenul prin care, odată înlăturată acțiunea unui câmp electric exterior, sistemul material păstrează o polarizație remanentă nenulă, astfel că răspunsul sau dielectric este nu doar neliniar, ci și histeretic. Practic, materialul este alcătuit din domenii individuale, care interacționează electrostatic cu vecinii, astfel încât, per total, sistemul manifestă rezistență la polarizare și depolarizare. Figura I.5. Reprezintă un ciclu de histeresis feroelectric, alături de o serie de scheme ale domeniilor feroelectrice individuale. Astfel, un material fără istoric feroelectric se situează, inițial, în originea sistemului de axe, unde domeniile sunt dezorganizate. Dacă se aplică un câmp electric cu intensitate crescândă, sistemul evoluează după curba de primă polarizație I, până la starea de cvasialiniere a domeniilor, corespunzătoare saturației A. La reducerea câmpului electric până la 0, interacțiunile electrostatice dintre dipoli mențin polarizația remanentă corespunzătoare punctului B.

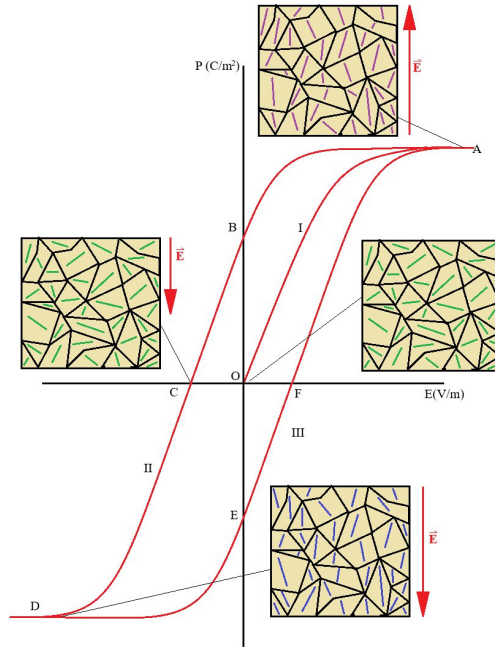


Fig. I.5. Descrierea empirică a unui ciclu de histeresis feroelectric, însoțit de scheme ale orientării domniilor individuale

Dacă se inversează sensul câmpului electric, sistemul trece prin coercitivitatea C, unde domeniile sunt, din nou, dezorganizate, urmând reorientarea lor, în sens opus, până la o nouă saturație, D. Dacă procesul se repetă, sistemul urmează curba III, trecând, din nou, prin remanență și coercitivitate, până la închiderea sa, din nou în punctul A.

Din punct de vedere al termodinamicii sistemului, feroelectricitatea reprezintă un echilibru între interacțiunile fiecărui domeniu cu vecinii și agitația termică, astfel încât, de-asupra unei anumite valori ale temperaturii, numită temperatură Curie, feroelectricitatea nu se mai manifestă. Pentru a explica apariția ciclurilor histeretice, se pot folosi teorii de tipul LGD (Landau-Ginzburg-Devonshire), care exprimă energia liberă a rețelei cristaline ca o dezvoltare în serie de puteri după polarizație:

$$U = U_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - PE \quad (I.4)$$

S-a adăugat energia de 0 (U_0) și termenul $-PE$, care reprezintă interacțiunea directă dintre câmpul electric aplicat și polarizația curentă. Dacă se minimizează relația I.4, se poate extrage expresia câmpului electric aplicat, ca funcție de polarizație:

$$E(P) = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (I.5)$$

Dacă se reprezintă grafic expresia I.5 și se forțează inversarea funcției, se obține un prototip al unui ciclu histeretic, conform figurii I.6.

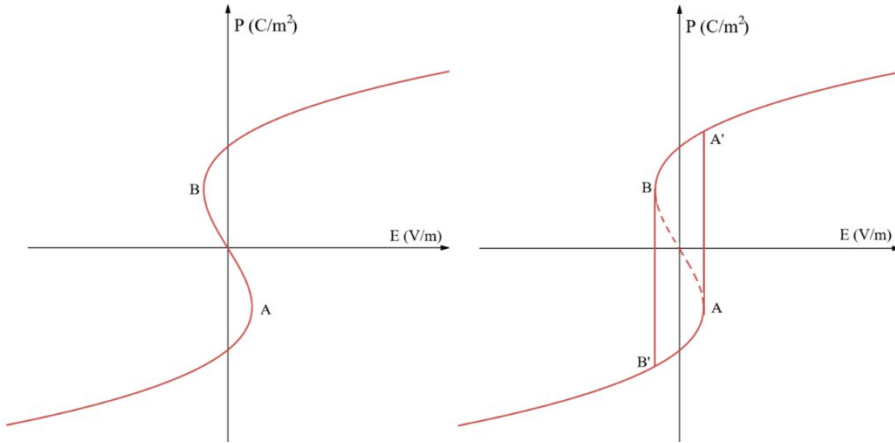


Fig. 1.6. Construcția ciclului histeretic primitiv, folosind teoria LGD

Porțiunea AB nu are sens fizic, așa încât aceasta se înlocuiește cu ajutorul a două verticale reprezentând coercitivitățile sistemului.

Deși foarte generală, teoria LGD este greu de folosit în practică, atât din cauza lipsei de semnificație fizică și de posibilități de determinare (altele decât fitarea) a coeficienților, cât și din cauză că nu reproduce întregul ciclu histeretic, ci doar un arhetip. Acest din urmă neajuns poate fi depășit prin folosirea modelului dinamic Landau-Khalatnikov, care, adesea, pune probleme numerice. Din acest motiv, se poate recurge la folosirea unor modele alternative, precum Jiles-Atherton, care se bazează pe despărțirea polarizației curente în două componente, una anhisteretică și una histeretică (irreversibilă), iar legătura dintre câmpul electric aplicat (E) și câmpul efectiv (E_e), resimțit într-un punct, la un moment dat, se face prin expresia:

$$E_e = E + \alpha P \quad (I.6)$$

Unde α reprezintă coeficientul de interacțiune a domeniilor feroelectrice.

Componenta anhisteretică a polarizației poate fi dată de orice model de dielectric neliniar, de exemplu Langevin:

$$P_{an} = P_s \cdot \left[\coth\left(\frac{E_e}{a}\right) - \frac{a}{E_e} \right] \quad (I.7)$$

În acest context, legătura dintre polarizație și câmpul aplicat se scrie astfel:

$$\frac{dP}{dE} = \frac{(1-c) \cdot \frac{dP_{irr}}{dE_e} + c \cdot \frac{dP_{an}}{dE_e}}{1 - \alpha(1-c) \cdot \frac{dP_{irr}}{dE_e} - \alpha c \cdot \frac{dP_{an}}{dE_e}} \quad (I.8)$$

unde:

$$\frac{dP_{irr}}{dE_e} = \frac{P_{an} - P_{irr}}{k\delta} \quad (I.9)$$

Pe lângă coeficientul de interacțiune a domeniilor feroelectrice, se mai disting încă trei coeficienți:

- *Factorul de reversibilitate al polarizației (c)* – reprezintă fracția de polarizație reversibilă din polarizația curentă totală
- *Densitatea de pereți (a)* – reprezintă o măsură a fragmentării și, deci, a slăbirii interacțiunilor dintre domenii
- *Coeficientul energiei de pinning (k)* – reprezintă rezistența fiecărui domeniu la comutare

I.3. Formularea problemei

Principalul obiectiv al acestei teze de doctorat este reprezentat de propunerea unui model numeric viabil, care să descrie procesul de polarizare al ceramicilor piezoelectrice poroase, prin analiza efectelor de câmp electric local. Acesta are la bază un model simplist, care presupune un caracter histeronic pentru procesul de polarizare, propus anterior de Martinez-Ayuso. Studiul curent propune înlocuirea răspunsului histeronic cu unul mai general, de exemplu calculat folosind modelul Jiles-Atherton, sau determinat experimental, și ținând seama de influența pe care incluziunile poroase îl pot avea asupra direcției principale de polarizare.

Alături de obiectivul principal, teza își propune realizarea unei analize critice referitoare la metoda Berlincourt, de măsurare a proprietăților piezoelectrice ale unor eșantioane și propunerea unor metode de prelucrare a imaginilor furnizate de tehnici precum XCT(X-ray Computer Tomography) și SEM-FIB, pentru crearea de modele geometrice de microstructură, utilizabile, mai apoi, în calcule de proprietăți efective, folosind metoda elementului finit.

II. Descrierea tehnicilor experimentale și numerice întrebuițate

II.1. Prepararea materialelor ceramice

În vederea realizării studiilor descrise în această teză de doctorat, s-au folosit eșantioane ceramice bazate pe BaTiO_3 (BT), cu diverse valori ale porozității. Acestea au fost preparate prin metoda clasică de presare a pulberii și sinterizare a ceramicii, dar, cu un adaos de material de sacrificiu. Acesta este compus fie din microsferice polimerice (PMMA), fie din amidon de porumb, care, în timpul sinterizării arde, lăsând loc incluziunilor poroase. Diagrama procesului de preparare este indicată în figura II.1.

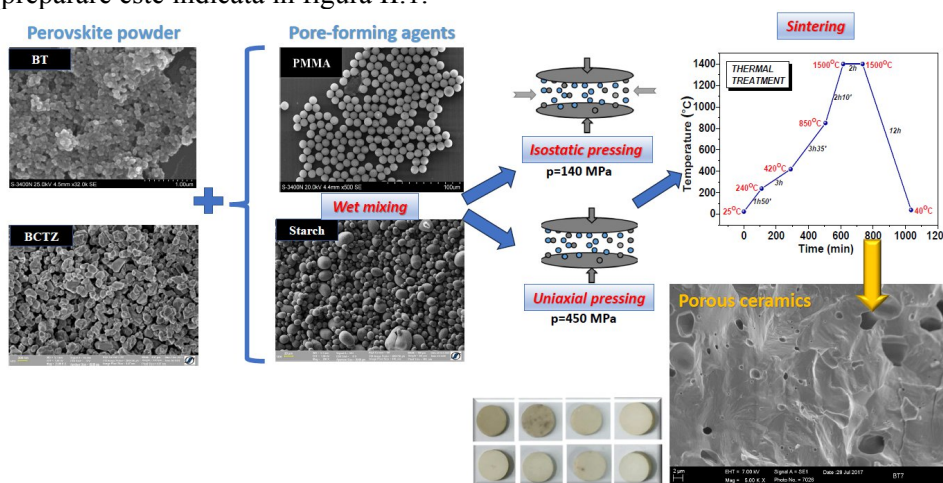


Fig. II.1. Schema procesului de preparare a ceramicilor

După cum se poate observa, s-au folosit două tipuri de presare, uniaxială și izostatică, în încercarea de a obține diferite proprietăți de material. Atât pulberea inițială de BT, cât și eșantioanele obținute, au fost, mai întâi, supuse analizei XRD (X-ray Diffractometry), pentru a se confirma faptul că, de-a lungul procesului de preparare, nu au avut loc fenomene nedorite, de tipul formării de structuri cristaline sau compuși străini. Difractogramele prezentate în figura II.2 relevă, într-adevăr, conservarea structurii specifice titanatului de bariu, cu o ușoară modificare a proporției de fază ortorombică/tetragonală, specifică temperaturii camerei, relevată de detaliul din figura II.2.(b).

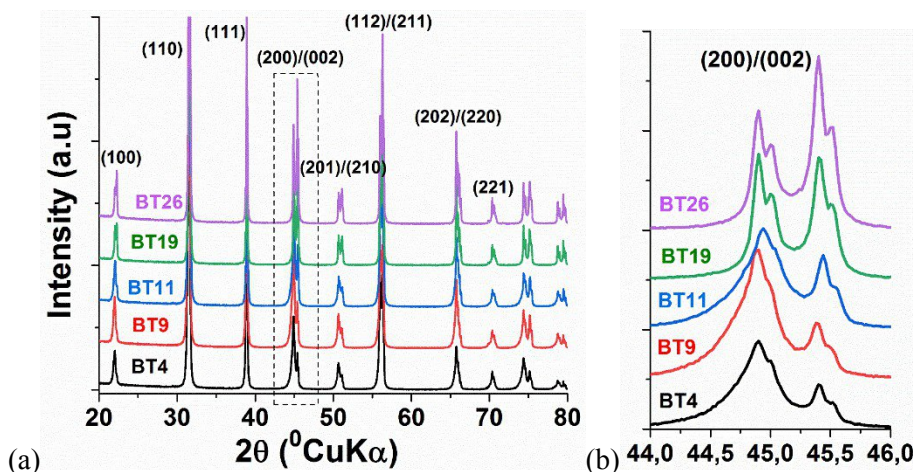
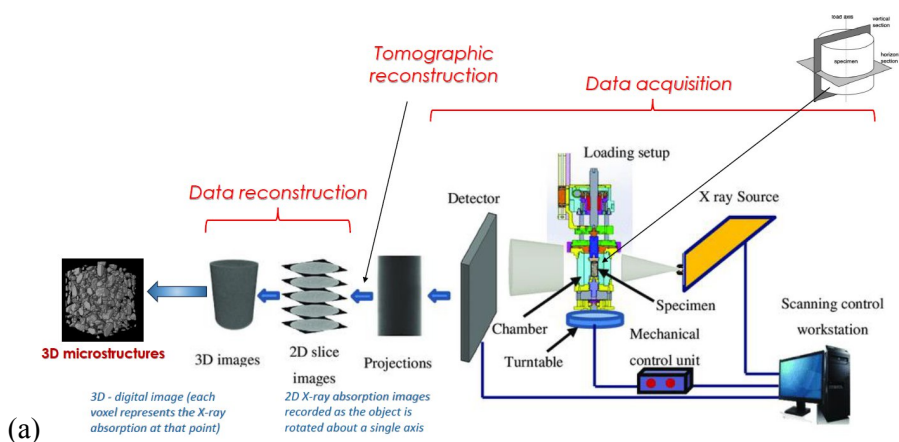


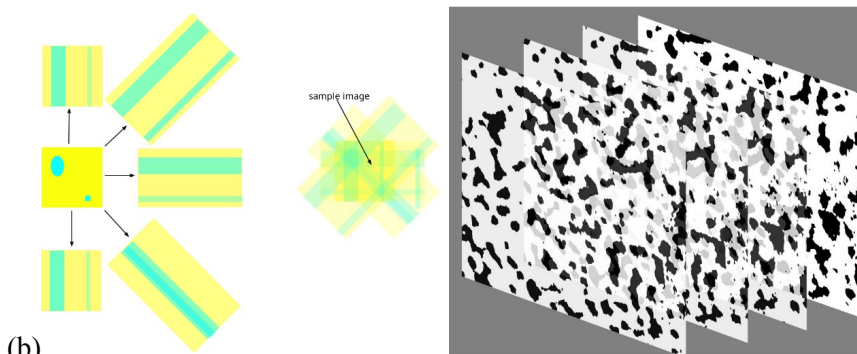
Fig. II.2. (a) Difractograme obținute pe eșantioanele de BT, la diferite porozități, (b) Detaliu din vecinătatea unghiului de difracție $2\theta = 45^{\circ}$

II.2. Analiza microstructurală

Microstructurile materialelor utilizate pentru studiu au fost obținute atât cu ajutorul microscopiei electronice cu scanare (SEM), cât și cu ajutorul tomografiei cu raze X (XCT). Pentru a putea observa detalii de profunzime ale microstructurii, analiza SEM a fost însoțită de FIB (Focused Ion Beam), care permite săparea în material, concomitentă cu prelevarea de imagini de microscopie. Prin suprapunerea microgرافیilor succesive, se pot obține modele tridimensionale ale secțiunii scanate.

Tehnica XCT se bazează pe prelevarea succesivă de imagini radiografice, atât timp cât eșantionul material se rotește în spațiul cuprins între sursa de radiații X și fotodetector. Suprapunerea, la unghiurile potrivite, ale imaginilor obținute, conduce la crearea de structuri tridimensionale, care, procesate, pot, mai apoi, servi drept modele geometrice pentru calcule cu element finit.





(b)
Fig. II.3. (a) Schema unui dispozitiv de realizare a XCT, (b) Principiul suprapunerii imaginilor individuale, pentru obținerea unei felii, (c) Felii obținute în urma scanării unui eșantion de BT poros

II.3. Metode numerice utilizate

În vederea rezolvării ecuațiilor diferențiale dependente exclusiv de timp, s-au întrebuintat, după caz, fie metoda lui Euler (în cazul problemelor simple), fie algoritmul Runge-Kutta 4 (RK4), pentru probleme mai complexe. În cazul problemelor dependente de spațiu (de exemplu, calcul de câmpuri electrice locale în cazul static), s-a folosit metoda elementului finit, așa cum este ea implementată în pachetul COMSOL Multiphysics. În cazul problemelor dependente atât de spațiu, cât și de timp, metoda elementului finit a fost cuplată cu algoritmul RK4.

II.4. Dinamica procesului de compactare a pulberilor

Un studiu restrâns din componența tezei de doctorat a vizat analiza compactării diferitelor tipuri de pulberi de BT, mai exact comparația între felul în care pulberile cu granule sferice și pulberile cu granule cubice densifică. Pentru a susține rezultatele experimentale găsite, s-a realizat un model dinamic, folosind biblioteca Box2D atașată compilatorului GCC, pentru a simula așezarea și compactarea unor forme geometrice plane, circulare sau pătrate, în cadrul unui model dinamic, bazat pe calculul de traiectorii și de ciocniri. Figura II.4 relevă, sistematic, o mai bună compactare a elementelor pătrate, decât a celor rotunde, indiferent de distribuția dimensiunilor lor (dimensiuni egale sau distribuție normală). Figura II.5 arată exemple de sisteme geometrice analizate, observându-se specificitatea compactării în cazul fiecărui tip de pulberi: în cazul elementelor circulare, se observă o compactare omogenă, cu o porozitate inerentă, dată de însăși așezarea elementelor circulare, unele peste altele. Totodată, în cazul elementelor pătrate, se observă formarea de domenii epitaxiale, despărțite de fisuri, care vor sta la baza formării de grăunți cristalini.

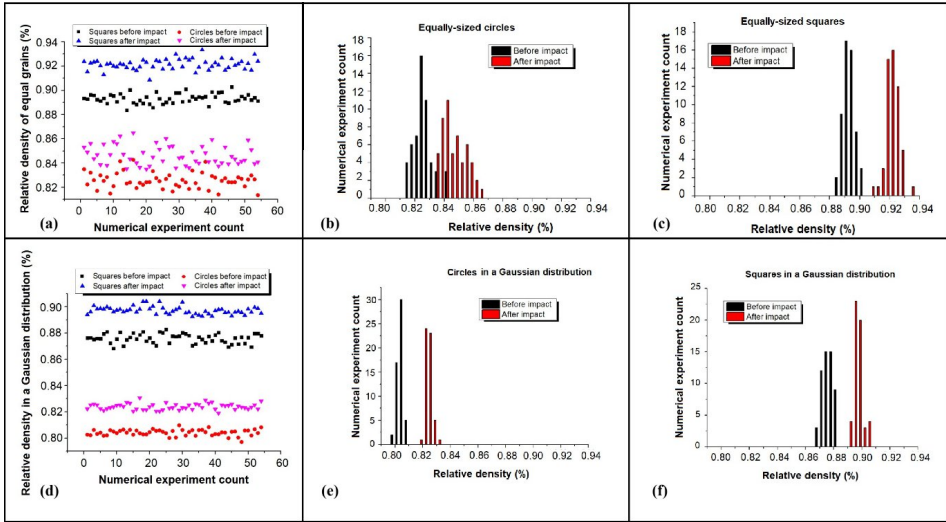


Fig. II.4. (a) Analiza statistică a densificării structurilor geometrice cu granule egale ca dimensiuni, (b) Distribuția de densificare a cercurilor de dimensiuni egale, (c) Distribuția de densificare a pătratelor de dimensiuni egale, (d) Analiza statistică a densificării structurilor geometrice normal distribuite, (e) Distribuția de densificare a cercurilor normal distribuite, (f) Distribuția de densificare a pătratelor normal distribuite

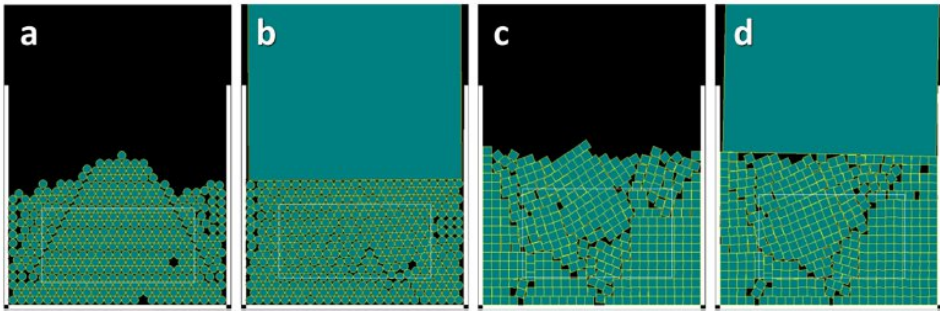


Fig. II.5. Structuri geometrice formate (a) din granule circulare, înaintea densificării, (b) după densificare, (c) din granule pătrate, înaintea densificării, (d) după densificare

II.5. Modele pentru descrierea deformării fazei moi, de-a lungul procesului de presare

II.5.2. Modelul analitic

Modelul analitic se bazează pe următoarele ipoteze:

- Eșantionul este un cilindru infinit-lung.
- Există o singură incluziune poroasă în interiorul cilindrului.

- Tot materialul din cilindru, cu excepția sferei, este omogen și izotrop, cu comportament liniar-elastic, cu proprietăți echivalente cu cele ale materialului poros.

Modelul presupune studiul tensiunilor mecanice (axiale, radiale, tangențiale), normale la suprafețele unui element de volum, construit sub forma unui sector de cilindru, concentric cu incluziunea poroasă, conform figurii II.6.

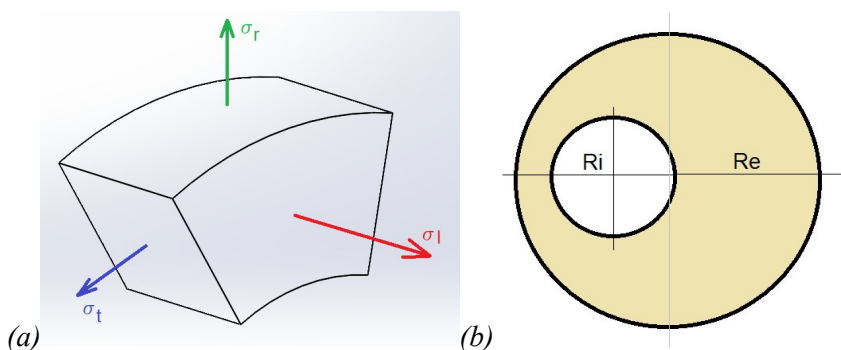
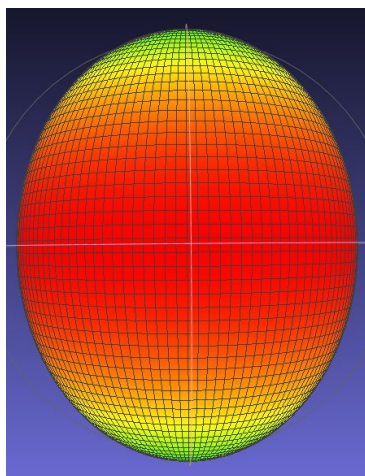


Fig II.6. (a) Element de volum ilustrând starea de tensiuni principale
(b) Secțiune transversală prin cilindru material (de rază R_e), cu incluziunea poroasă de rază R_i

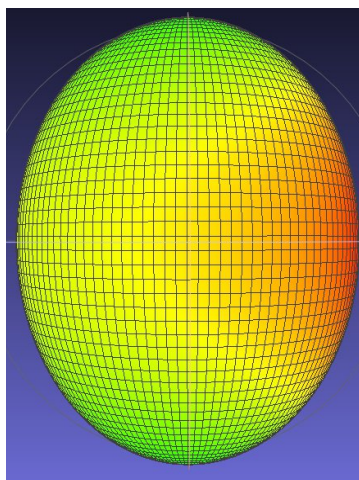
Starea de tensiuni este alcătuită din următoarele componente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_l = \frac{p_e \pi R_e^2}{\pi (R_e^2 - R_i^2)} \\ \sigma_r = \frac{R_i^2 p_i - R_e^2 p_e}{R_e^2 - R_i^2} - \frac{R_i^2 R_e^2 (p_i - p_e)}{R_e^2 - R_i^2} \cdot \frac{1}{r^2} \\ \sigma_r = \frac{R_i^2 p_i - R_e^2 p_e}{R_e^2 - R_i^2} - \frac{R_i^2 R_e^2 (p_i - p_e)}{R_e^2 - R_i^2} \cdot \frac{1}{r^2} \end{array} \right. \quad (II.1)$$

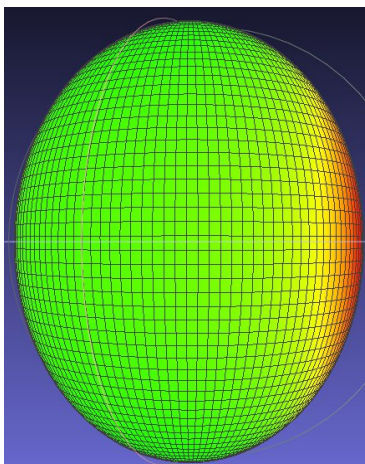
Unde p_e reprezintă presiunea exterioară, aplicată pe eșantion în timpul presării, p_i reprezintă presiunea interioară a porului, considerată egală cu presiunea atmosferică, iar r reprezintă raza curentă la care se face calculul stării de tensiune, măsurată din centrul sferei. Acest model poate fi aplicat, succesiv, în plane care intersectează incluziunea poroasă, pentru a calcula, local, starea de tensiuni și, global, geometria deformată a porului. Astfel, un por de $0.5mm$, plasat într-un cilindru de $5mm$, de modul de elasticitate $2000MPa$, se deformează după cum urmează:



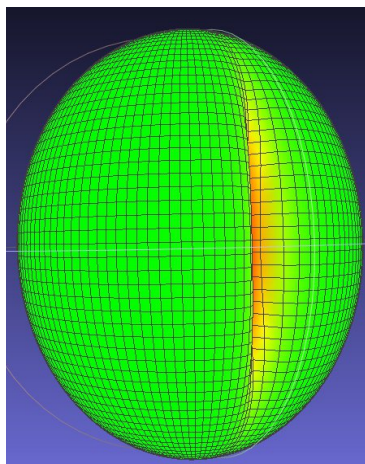
Dezaxare: 0 mm



Dezaxare: 1.4 mm



Dezaxare: 2.9 mm



Dezaxare: 4.4 mm

Fig. II.7. Geometria deformată a unui por, ca funcție de dezaxarea sa față de axa cilindrului

Deși acest model nu poate oferi decât rezultate calitative, el sugerează că, la presarea izostatică a unei ceramici, geometria porilor obținuți din nanosfere de PMMA virează către o formă elipsoidală, orientată cu axa mare în lungul axei cilindrului, fenomen care a fost observat atât în imaginile SEM, cât și la măsurătorile electrice de permitivitate, care au relevat anizotropii.

II.5.6. Modelul numeric

Pentru a crește gradul de generalitate al studiului, a fost aleasă metoda elementului finit, care permite lucrul cu sisteme geometrice complexe. Într-o primă aproximație, a fost totuși păstrată abordarea bidimensională, astfel că au

fost generate structuri corespunzând posibilelor secțiuni longitudinale printr-un cilindru de material, în conformitate cu figura II.8.

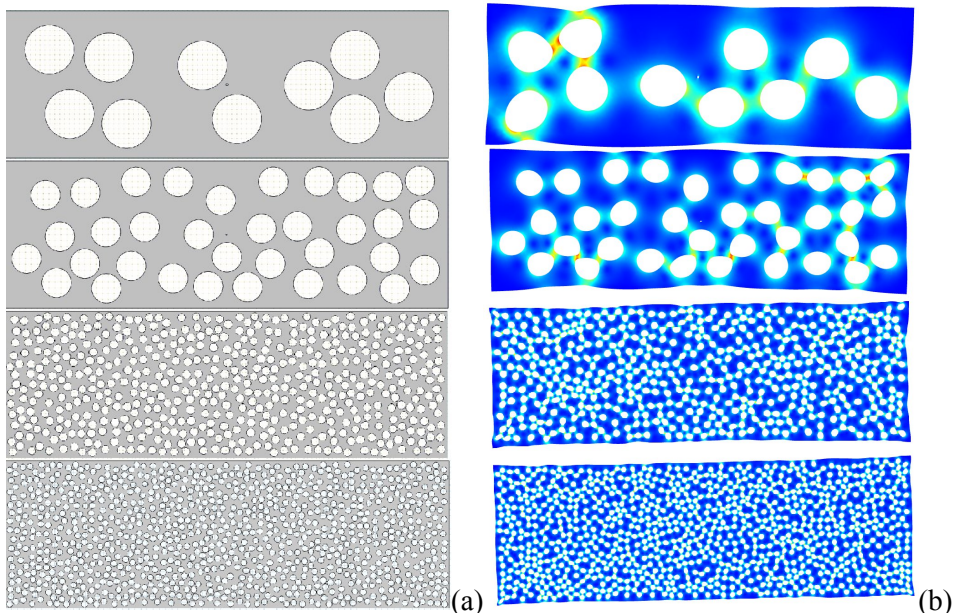


Fig. II.8. (a) Sisteme în starea inițială, conținând 10, 50, 500, respectiv 950 de incluziuni, (b) Aceleași sisteme, deformatе în urma supunerii la presiune izostatică

Pentru fiecare sistem deformat, se determină, geometric, axa cea mai lungă a fiecărui por devenit eliptic, și se calculează unghiul format de aceasta cu orizontala, iar rezultatele sunt folosite pentru a construi distribuții de tipul:

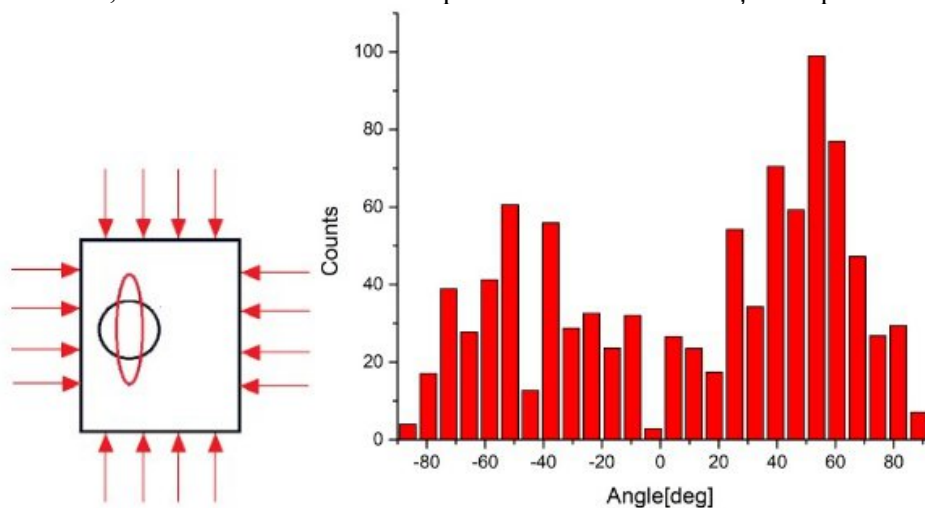


Fig. II.9. (a) Prsiune izostatică, (b) Exemplu de distribuție a înclinării axelor porilor, la un sistem cu 950 de incluziuni

Indiferent de numărul de incluziuni prezente în sistem, distribuția are un aspect bimodal, cu ușoare asimetrii, care constituie mărci ale prezenței anizotropiei căutate în structura deformată. În cazul secțiunilor transversale, distribuția unghiulară este normală, centrată în jurul lui 0, indicând lipsa de anizotropie în acest plan:

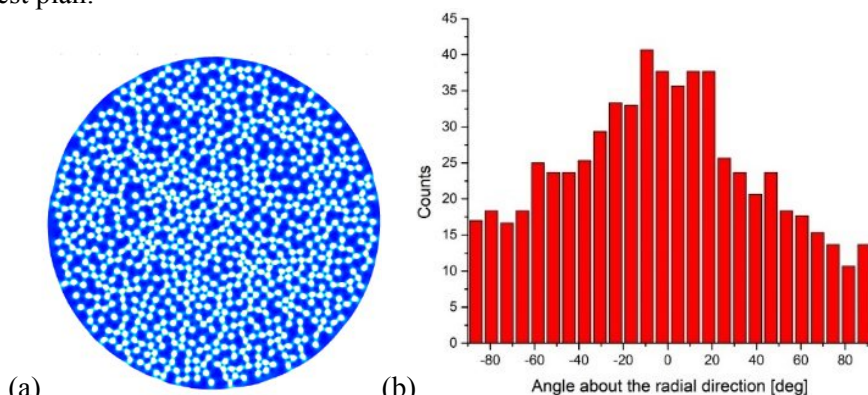


Fig. II.10. (a) Structura supusă la presiune, (b) Distribuția unghiulară în secțiune transversală

La presarea uniaxială, datorită turtirii incluziunilor, distribuția are tot un aspect bimodal, dar simetric și foarte concentrat către unghiuri mari:

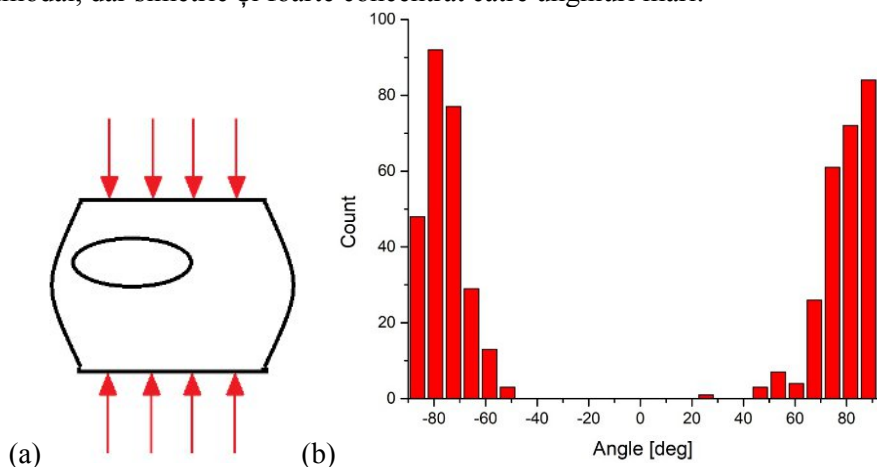


Fig. II.11. (a) Schemă a presării izostatice, (b) Distribuția unghiulară în secțiune longitudinală

II.6. Piezometrul Berlincourt

Piezometrul Berlincourt este construit conform figurii următoare:

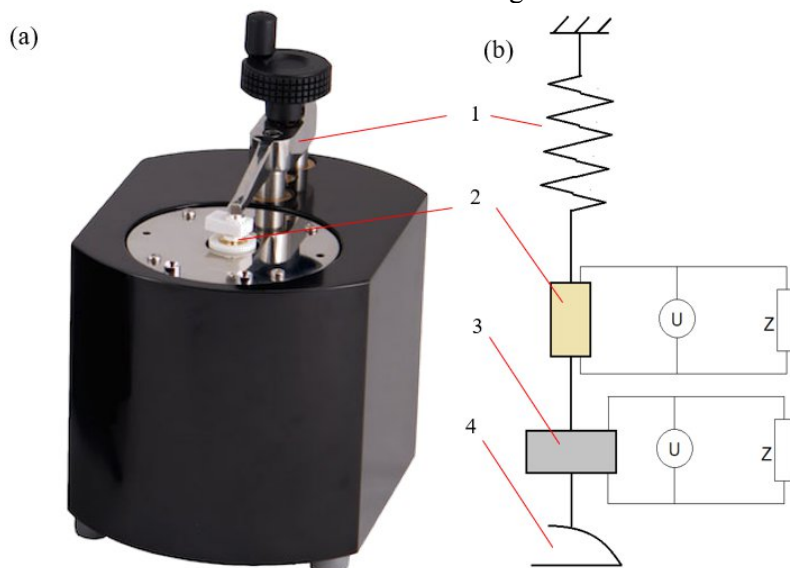


Fig. II.12. Schema piezometrului Berlincourt: 1 — element elastic, 2 — eșantion, 3 — referință internă, 4 — generator sinusoidal de forță

Se aplică, simultan pe eșantionul de măsurat și pe referință, o solicitare mecanică oscilantă, de frecvență bine determinată. Energia electrică disipată, în intervalul de timp, atât de referință, cât și de eșantion, pe două impedanțe identice Z , este calculată, iar coeficientul piezoelectric al probei se determină prin înmulțirea coeficientului referinței cu raportul celor două energii. În această teză se dorește stabilirea influenței condițiilor de rezemare ale eșantionului asupra măsurătorii piezoelectrice. Din acest motiv, s-a realizat un model numeric, în care se testează un corp geometric identic, dar cu proprietăți piezoelectrice dependente de porozitate, sub influența mai multor condiții la limită, după cum este ilustrat în figura II.13. Graficul (1) reprezintă variația constantei piezoelectrice a materialului, ca funcție de porozitate. Dacă proba este simplu rezemată pe o față iar forța activă se aplică pe fața opusă, răspunsul piezoelectric astfel determinat urmează curba (2). Dacă reazemul simplu se înlocuiește cu o încastrare, atunci curba se translează către valori ceva mai mici ale răspunsului piezoelectric (3). Dacă, în plus, se restrâng gradele de libertate ale feței pe care se aplică forța până la o singură translație, atunci răspunsul piezoelectric coboară semnificativ, conform curbei (4). Se observă că, pentru oricare porozitate, valoarea indicată de curba (4) este aproximativ jumătate din valorile indicate de curbele (2) și (3), ceea ce sugerează că restrângerea posibilităților de mișcare ale probei afectează negativ răspunsul piezoelectric. Dată fiind frecarea dintre suprafețele

eșantionului real și electrozi, creșterea forței de strângere din timpul măsurătorii ar trebui să conducă la reducerea răspunsului măsurat.

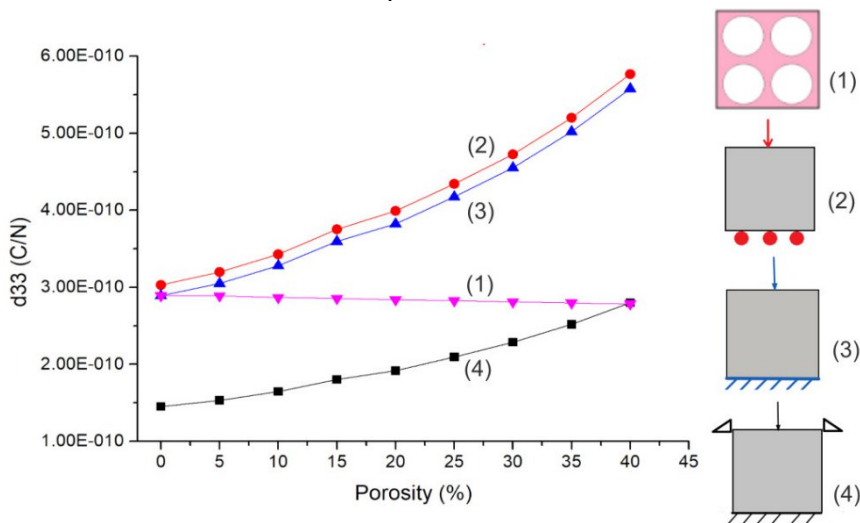


Figura II.13. Răspunsul piezoelectric calculat, pentru diferite metode de rezemare a probei

Pentru a verifica ipoteza mai sus formulată, s-a supus testării un eșantion de probă, din setul piezometrului, având valoarea constantei piezoelectrice declarate de 382 pC/N. Șurubul piezometrului a fost rotit treptat, din momentul primului contact dintre eșantion și ambii electrozi, până la punctul de blocare, iar valorile răspunsurilor au fost înregistrate în graficul II.14.

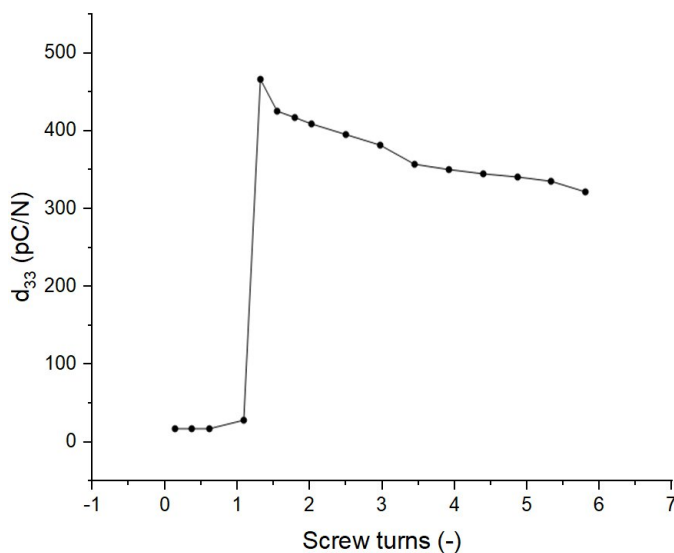


Fig. II.14. Graficul răspunsului măsurat de piezometru, ca funcție de numărul de rotiri ale șurubului de strângere

Scăderea răspunsului, de la 445 pC/N, până la 308 pC/N, de-a lungul strângerii șurubului, susține ipoteza mai sus formulată.

II.7. Spectroscopia de impedanță și măsurătorile de înaltă tensiune

Având ca scop efectuarea măsurătorilor de permitivitate, spectroscopia de impedanță a fost realizată cu ajutorul dispozitivului Solartron 1260, în timp ce măsurătorile de înaltă tensiune, necesare pentru determinarea ciclurilor histeretice, se realizează cu ajutorul circuitului Sawyer-Tower.

III. Modelarea comportamentului histeretic al materialelor ceramice piezo/feroelectrice

În vederea studiului comportamentului histeretic, au fost construite modele geometrice bidimensionale de materiale poroase, cu aranjamente regulate ale porilor, atât rectangulare cât și hexagonale, variindu-se fracția poroasă totală. Ciclurile histeretice, prezentate în figura III.1, au fost calculate folosindu-se modelul Jiles-Atherton, așa cum este implementat în pachetul COMSOL Multiphysics.

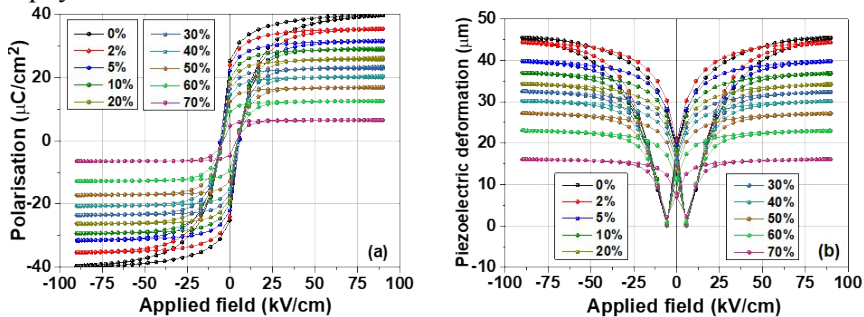


Fig. III.1. (a) Cicluri histeretice feroelectrice și (b) mecanice, calculate pe o plajă de porozități, cuprinse între 0% și 70%, pentru sisteme cu aranjamente dreptunghiulare de incluziuni poroase

Figura III.2 indică evoluția valorilor polarizației și, respectiv, deformației mecanice înregistrate, la saturație, ca funcții de porozitate:

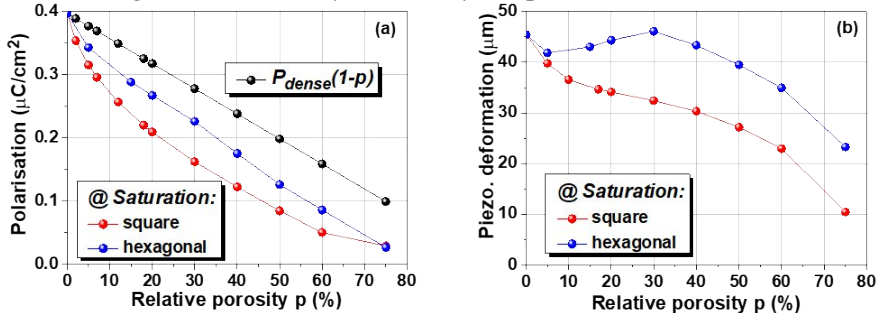


Fig. III.2. Reprezentări ale valorilor polarizației și deformației totale, la saturație, ca funcții de porozitate

Pe de-o parte, se observă că nu există abateri mari de la comportamentul așteptat, anume scăderea liniară a polarizației de saturație, datorată pierderii de material, în cazul ambelor aranjamente studiate, ambele având un comportament liniar, de la o porozitate de 15%, până la 60%. Diferențele sesizabile apar doar în faza inițială, când scăderea este ceva mai abruptă în ambele cazuri, și în apropierea pragului de percolație, unde comportamentul structurii dreptunghiulare se apropie brusc de cel aparținând structurii hexagonale.

Pe de altă parte, în cazul graficelor deformației mecanice, se observă un punct de 0 al derivatei la porozități intermediare (~30%), care marchează o inflexiune la structura dreptunghiulară și un maxim la structura hexagonală. Acest rezultat poate reprezenta un punct de plecare pentru viitoare studii care caută posibile maxime, raportate în literatura de specialitate.

Piezoelectricitatea poate fi descrisă ca o aproximație liniară, la câmpuri mici, a fenomenului mai general de electrostricțiune. Dacă se dorește calcularea proprietăților piezoelectrice folosind cicluri histeretice, se consideră drept reper punctul de remanență. Dacă se ciclează câmpul electric în jurul punctului de remanență, se obțin câte două pante, conform figurii III.3.

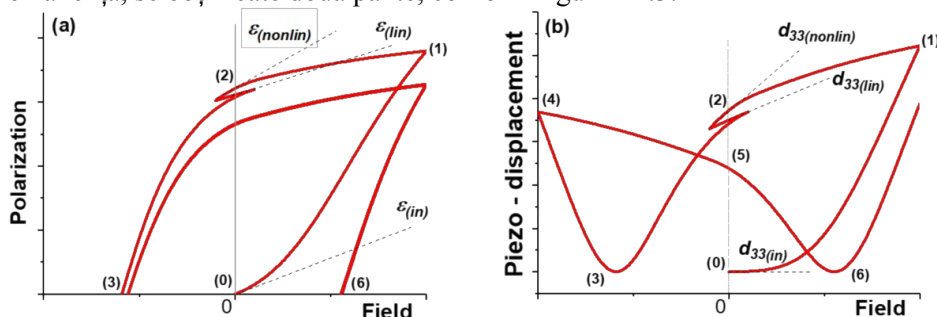


Fig. III.3. Reprezentare a pantelor din vecinătatea remanenței pentru (a) ciclurile de histerezis feroelectric și (b) deformație mecanică

Se observă că, în vecinătatea remanenței, există două pante rezultate din ciclarea câmpului electric în jurul valorii nule: o pantă corespunzătoare descreșterii neliniare a polarizației, pe ciclul de histerezis și o a doua, mai puțin înclinată, cvasiliniară, corespunzătoare răspunsului piezoelectric. Figura III.4 prezintă evoluțiile permitivității, constantei piezoelectrice, modulului de elasticitate și figurii de merit, calculate pentru porozități subpercolate, cu aranjamentele date. Valorile obținute prin calcul de pante sunt comparate, cu excepția modulului de elasticitate, cu valorile calculate în regim cvasistatic (la câmpuri mici), pentru aceleași sisteme geometrice.

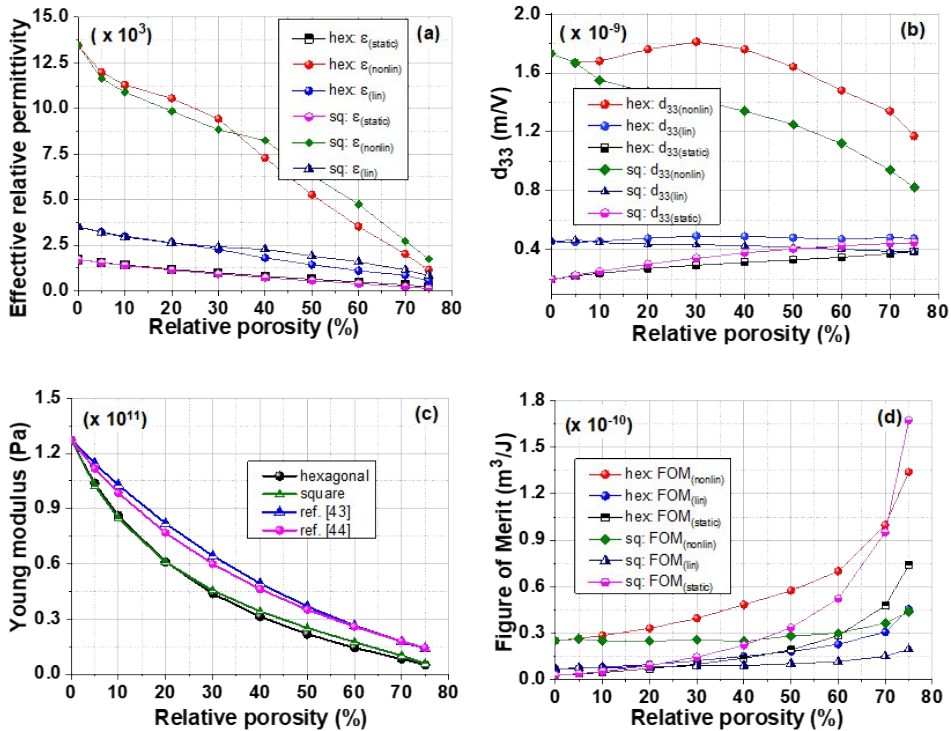


Fig. III.4. Valori obținute în regim dinamic pentru (a) permitivitate, (b) coeficientul de cuplaj piezoelectric, (c) modulul de elasticitate, (d) figura de merit

Se observă că atât valorile, cât și trendurile evoluției acestora, determinate în regim dinamic, din panta corespunzătoare evoluției liniare, sunt similare cu acelea determinate în cazul static, valorile găsite în regim nelinier fiind sensibil mai mari, atât în cazul permitivității, cât și în cazul constantei piezoelectrice. Este de remarcat asemănarea dintre trendurile prezentate în figura III.4.(b) și cele din figura III.2, cu privire la existența maximului local de răspuns piezoelectric, la valori intermediare.

Au fost efectuate calcule și pe sisteme cu distribuții aleatorii de incluziuni poroase, dar, în acest caz nu se pot stabili decât intervale în care se pot situa parametrii de interes. Se mai poate nota și faptul că, în aceste cazuri, răspunsul feroelectric pare a fi amplificat de felul în care clusterizează, pe direcție orizontală, lanțurile de incluziuni poroase, care concentrează mai mult sau mai puțin câmpul electric local.

IV. Studiu numeric privind procesul de polarizare și influența sa asupra proprietăților efective ale ceramicilor piezoelectrice poroase

IV.1. Noțiuni teoretice

Acest capitol își propune elaborarea unui model robust, care, în cadrul simulărilor, țină cont atât de porozitatea sistemului, cât și de intensitatea câmpului electric aplicat în vederea polarizării. Acesta se bazează pe un model existent în literatură, formulat de Martinez-Ayuso, care consideră că materialul piezoelectric poate avea două stări: polarizat și nepolarizat. La aplicarea unui câmp electric extern puternic, se determină distribuția de câmpuri din volumul materialului și, dacă acesta depășește o valoare prag, se consideră că, în acel punct, materialul este polarizat, atribuindu-se proprietățile specifice. În caz contrar, se consideră că materialul nu se polarizează. Modelul propus în această teză extinde ideea prezentată mai sus, prin adoptarea unei relații între intensitatea câmpului electric local și proprietățile piezoelectrice atribuite. Această relație poate fi determinată, de exemplu, prin procedura descrisă în capitolul anterior, de găsim a remanențelor din modelul Jiles-Atherton. Spre exemplu, la aplicarea unui câmp electric de forma celui prezentat în figura IV.1.(a), se obține graficul polarizației prezentat în figura IV.1.(b):

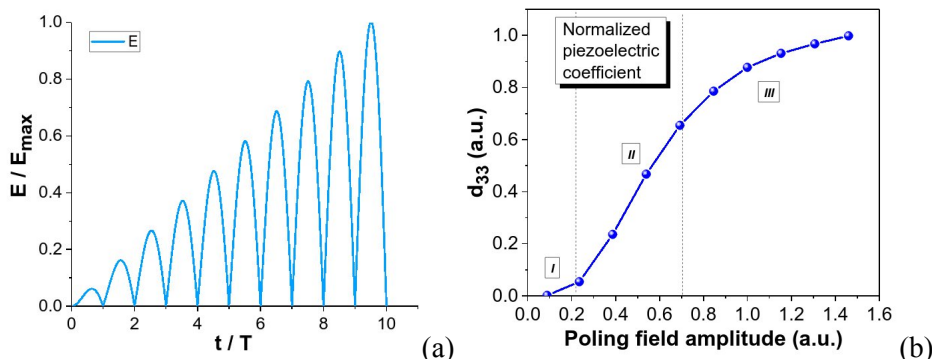


Fig. IV.1. (a) Evoluția, în timp, a câmpului electric aplicat, (b) Graficul polarizației sistemului

Din modelul Jiles-Atherton rezultă o saturare a constantei piezoelectrice, peste o anumită valoare a câmpului de polarizare. Pentru a crește acuratețea și apropierea de realitate a modelului, se va considera apariția unei depolarizări locale a materialului, odată ce intensitatea câmpului electric local depășește o valoare prag, conform figurii IV.2.

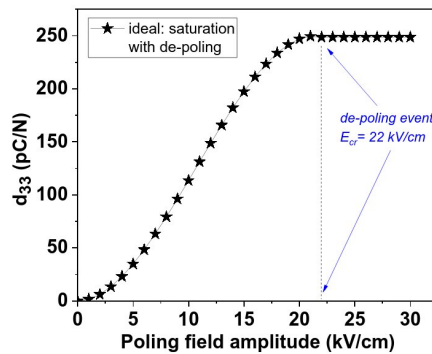


Fig. IV.2. Grafic al evoluției constantei piezoelectrice a materialului dens, cu depolarizare peste valoarea prag a câmpului aplicat

Odată ce această curbă a fost determinată, s-a construit primul model geometric de material poros, prezentat în figura IV.3:

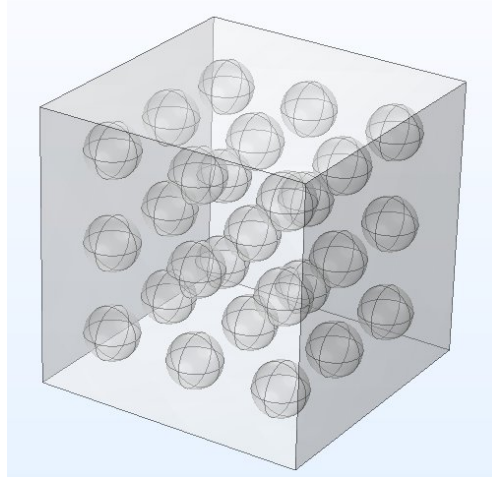


Fig. IV.3. Model geometric de microstructură, cu porozitate de 10%

Acesta este alcătuit dintr-un cub de material, din care s-au extras 27 de sfere, într-un aranjament dreptunghiular. Prin varierea volumului individual al fiecărei sfere, se ajustează porozitatea totală a sistemului.

Primul pas în rularea modelului construit este aplicarea câmpului electric de polarizare. În urma calculelor, din COMSOL Multiphysics se exportă un fișier conținând, pentru fiecare nod al rețelei de discretizare, componentele vectorului câmp electric local. Acestea sunt folosite ca input pentru un software extern, care calculează înclinarea axei de polarizare și valoarea locală a constantei piezoelectrice, după legea descrisă mai sus. Aceste rezultate sunt importate înapoi în pachetul COMSOL Multiphysics, unde sunt folosite după cum urmează: se definește un sistem de coordonate local, rotit față de sistemul de coordonate global, cu unghiurile calculate mai sus, pentru a descrie înclinarea direcției de

polarizare locale și, în fiecare punct, se atribuie valorile constantei piezoelectrice calculate după legea dată. Nu se intervine asupra permitivității electrice a materialului, fapt care reprezintă una dintre limitările acestei abordări.

IV.2. Rezultate obținute în urma rulării modelului

Modelul a fost rulat pentru structuri cu porozități cuprinse între 0% și pragul de percolație de 45%, la câmpuri de polarizare cuprinse între 0kV/cm și 30kV/cm, obținându-se curbele de polarizare prezentate mai jos:

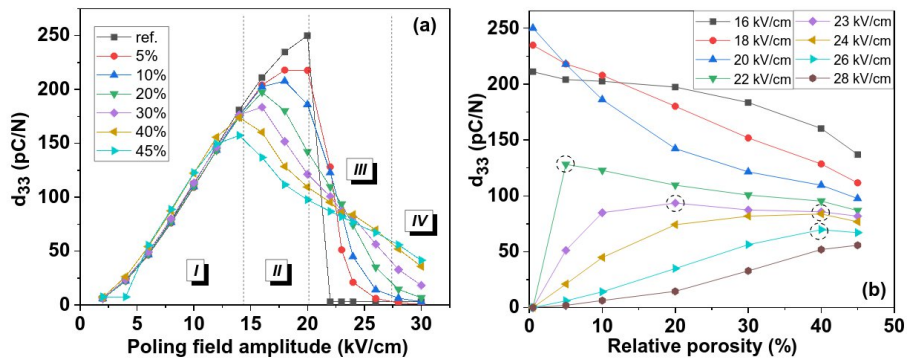


Fig.IV.4. Curbe de polarizare, reprezentate ca funcții de câmpul aplicat (a), respectiv de porozitate (b)

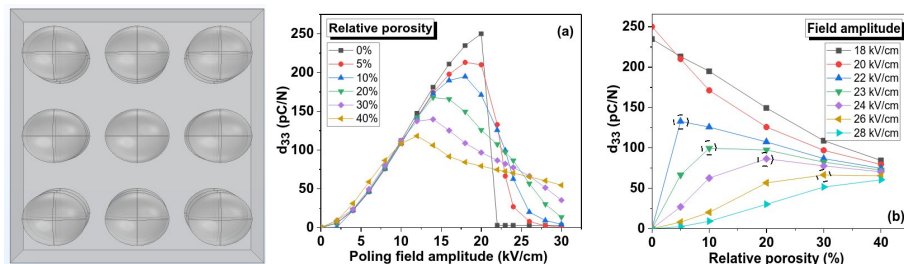
În urma rulării, s-au obținut curbele de polare prezentate în figura IV.4.(a), unde se pot distinge patru regiuni:

- I. Cuprinsă între 0 și 12kV/cm, reprezintă zona în care ceramica se polarizează relativ uniform, indiferent de nivelul de porozitate, motiv pentru care toate curbele obținute sunt practic suprapuse.
- II. Este zona în care apar primele depolarizări locale, care, per total, contribuie la scăderea răspunsului piezoelectric. Fenomenul este cu atât mai pronunțat, cu cât porozitatea este mai mare, deoarece un nivel mai ridicat al acesteia înseamnă concentrări mai mari de câmpuri între pori adiacenți, aflați pe același strat, conducând mai repede la depolarizări. În această regiune, creșterea porozității conduce nemijlocit la scăderea răspunsului piezoelectric.
- III. Cuprinsă între punctul de depolarizare al ceramicii dense (20kV/cm) și 27 kV/cm, este regiunea în care au loc intersecții ale curbelor de polarizare, motiv pentru care, aici nu se poate stabili o legătură clară între porozitate și intensitatea răspunsului piezoelectric.
- IV. Este regiunea situată la dreapta tuturor intersecțiilor curbelor de polarizare, caracterizată prin faptul că mărirea porozității conduce la creșterea răspunsului piezoelectric. Acest rezultat este justificat prin faptul că, la porozități mari, există material ecranat de straturile de pori, care abia acum se polarizează și manifestă răspuns piezoelectric.

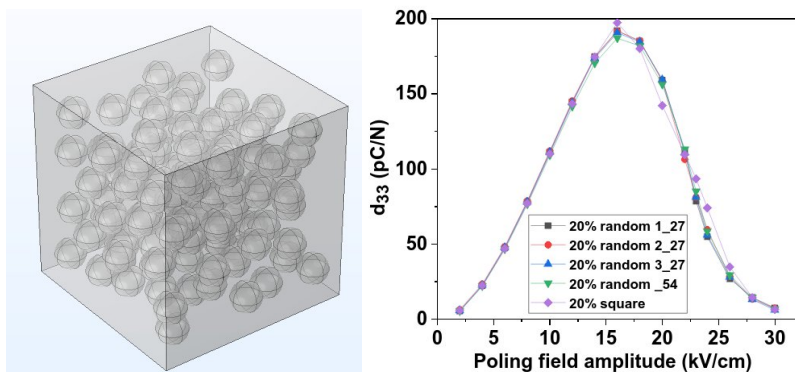
Dacă se schimbă modul de reprezentare al regiunii III, în sensul în care pe abscisă se trece porozitatea, iar în scală de culori se reprezintă intensitatea câmpului de polarizare, se obține figura IV.4.(b), unde, pentru câmpuri cuprinse între 22kV/cm și 26kV/cm, se înregistrează apariția maximelor locale.

Rezultate similare se obțin și pentru următoarele sisteme:

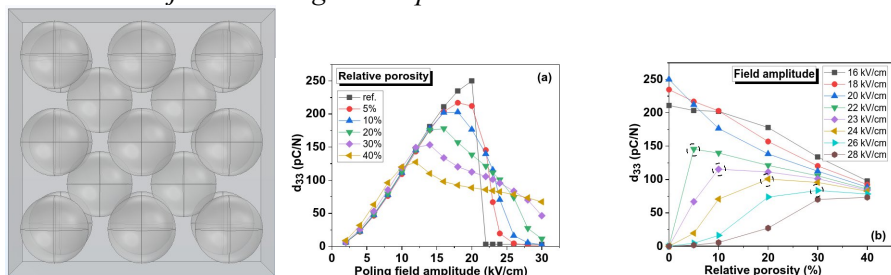
- *Cu pori elipsoidali*



- *Cu pori sferici, distribuiți aleatoriu*



- *Cu aranjament hexagonal al porilor*



O privire mai atentă asupra curbelor din graficul IV.4.(a), sugerează apariția a două fenomene distincte, reprezentate printr-un punct de maxim, la valori ale câmpului aplicat de până la 20kV/cm, respectiv printr-un punct de inflexiune, la valori mai mari. Fizic, aceste fenomene se traduc printr-o polarizare diferențiată, mai întâi a materialului cuprins între porii adiacenți aparținând aceluiași strat, urmată, mai apoi, de polarizarea materialului cuprins între straturi, idee ce este dezvoltată în subcapitolul următor.

IV.3. Studiul sistemelor bidimensionale

În vederea augmentării fenomenelor de polarizare și depolarizare, s-a trecut la studiul structurilor geometrice bidimensionale, care prezintă avantajul acumulării mai puternice de câmpuri locale. Pentru a menține, totuși, o legătură cu sistemul tridimensional studiat, geometriile plane au fost obținute prin secționarea sistemului original, la diverse adâncimi, cuprinse între o suprafață laterală și planul vertical de simetrie al primei coloane de incluziuni sferice.

Rezultatele obținute de această dată sunt prezentate în figura următoare:

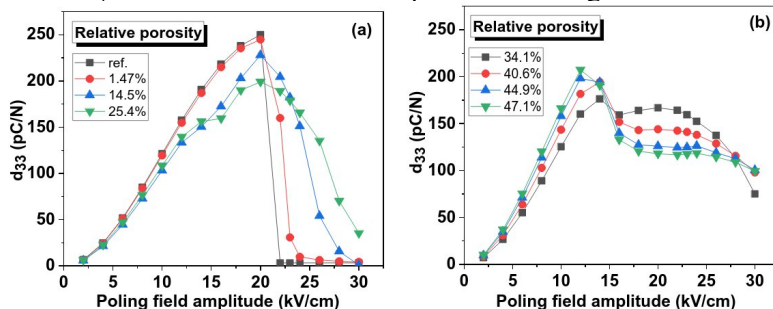


Fig. IV.5. Curbe de polarizare calculate pentru sisteme bidimensionale (a) cu porozitate mică, (b) cu porozitate mare

Ca principiu, curbele sunt similare celor prezentate în figura IV.2, cu excepția faptului că cele două fenomene de polarizare/depolarizare prezentate mai sus sunt puternic augmentate, astfel încât, atât maximum înregistrat la câmpuri relativ mici (la porozități mari), cât și cel înregistrat la câmpuri mari (și porozități mici) sunt evident vizibile.

Această idee a condus la încercarea de a separa cele două fenomene, prin deconvoluția curbelor de polarizare în două peak-uri de natură gaussiană, precum în figura de mai jos:

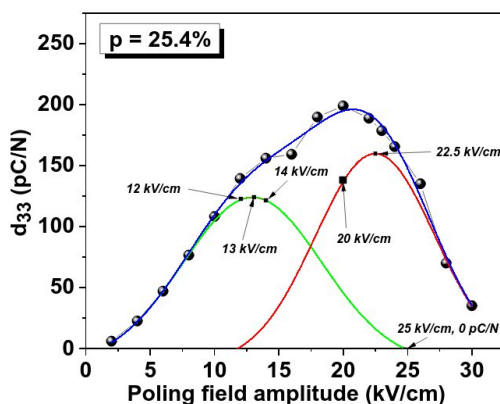
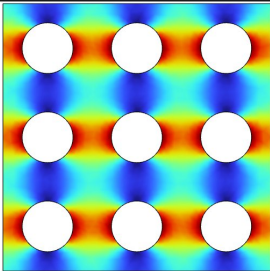
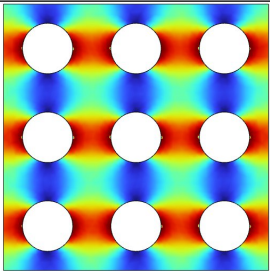
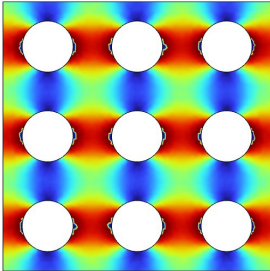
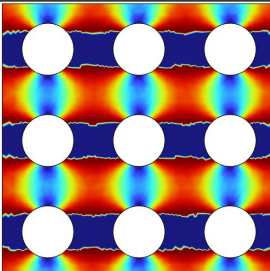
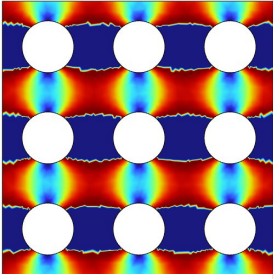
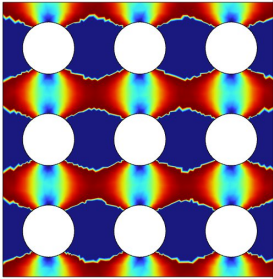
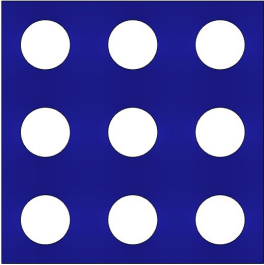
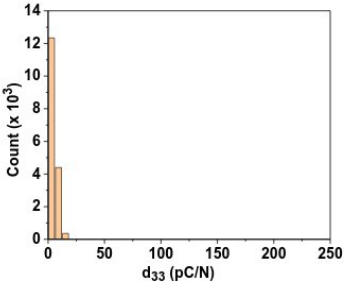


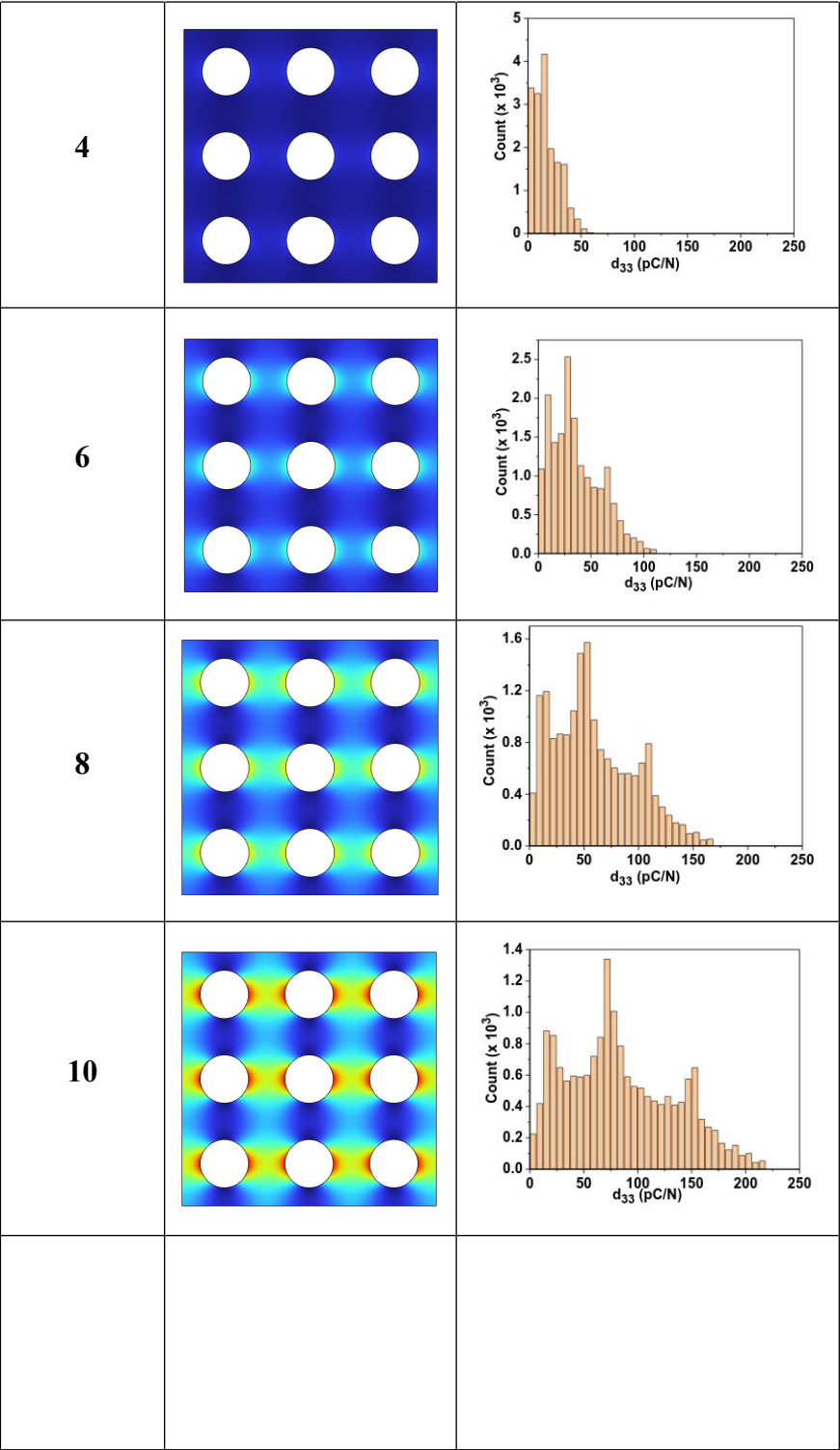
Fig. IV.6. Deconvoluția curbei de polarizare a sistemului cu 25.4% porozitate
În figura IV.6, alături de încercarea de deconvoluție a celor două fenomene, au fost marcate câteva puncte importante, pentru care s-au realizat următoarele hărți de d_{33} local:

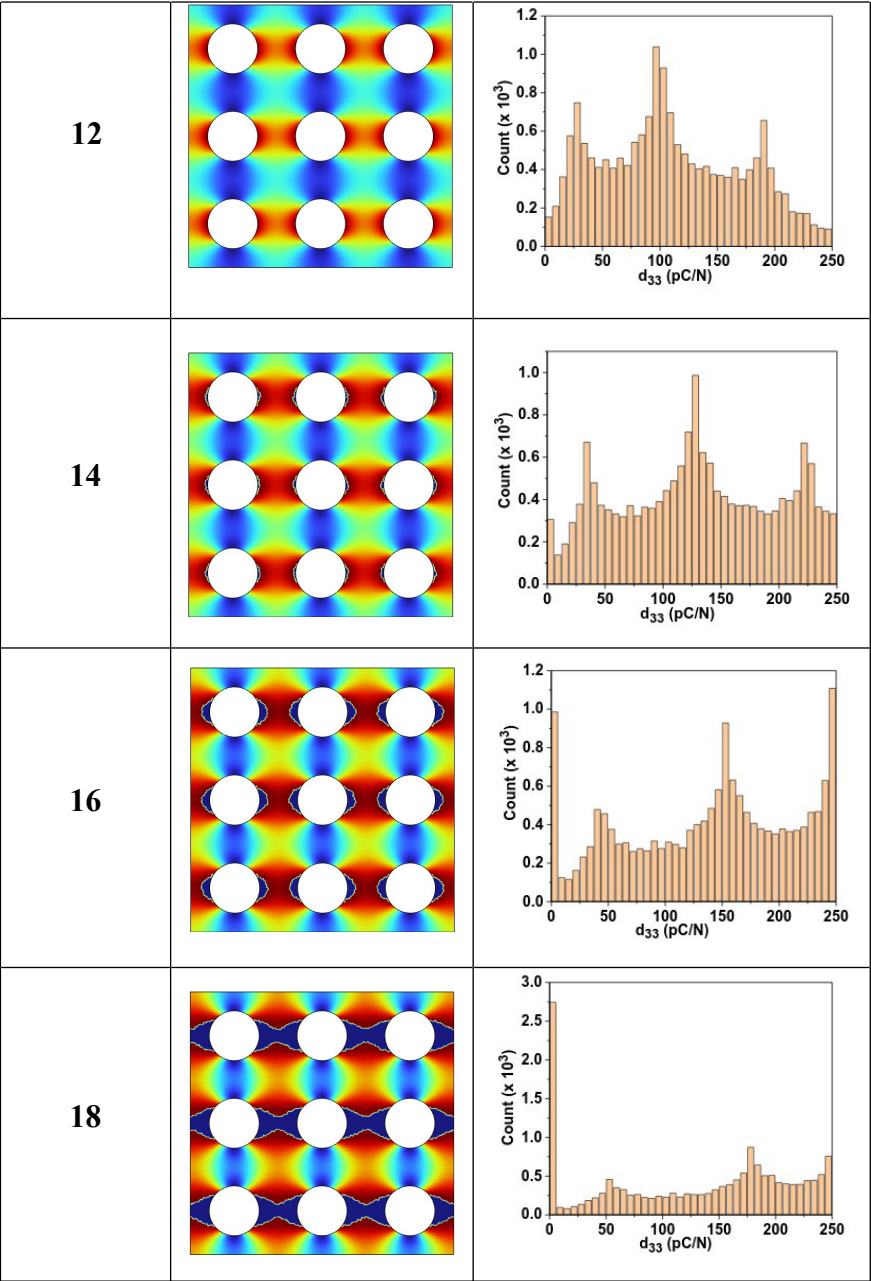
Câmp aplicat	Harta de d_{33}	Explicații
12 kV/cm		Punct situat imediat înaintea maximului de polarizare a materialului dintre porii adiacenți.
13 kV/cm		Punctul în care se manifestă primele fenomene de depolarizare.
14 kV/cm		Punct situat la începutul pantei descendente a fenomenului de polarizare a materialului dintre porii aparținând aceluiași start.
20 kV/cm		Punct situat în zona abruptă de depolarizare a materialului situat între pori adiacenți.

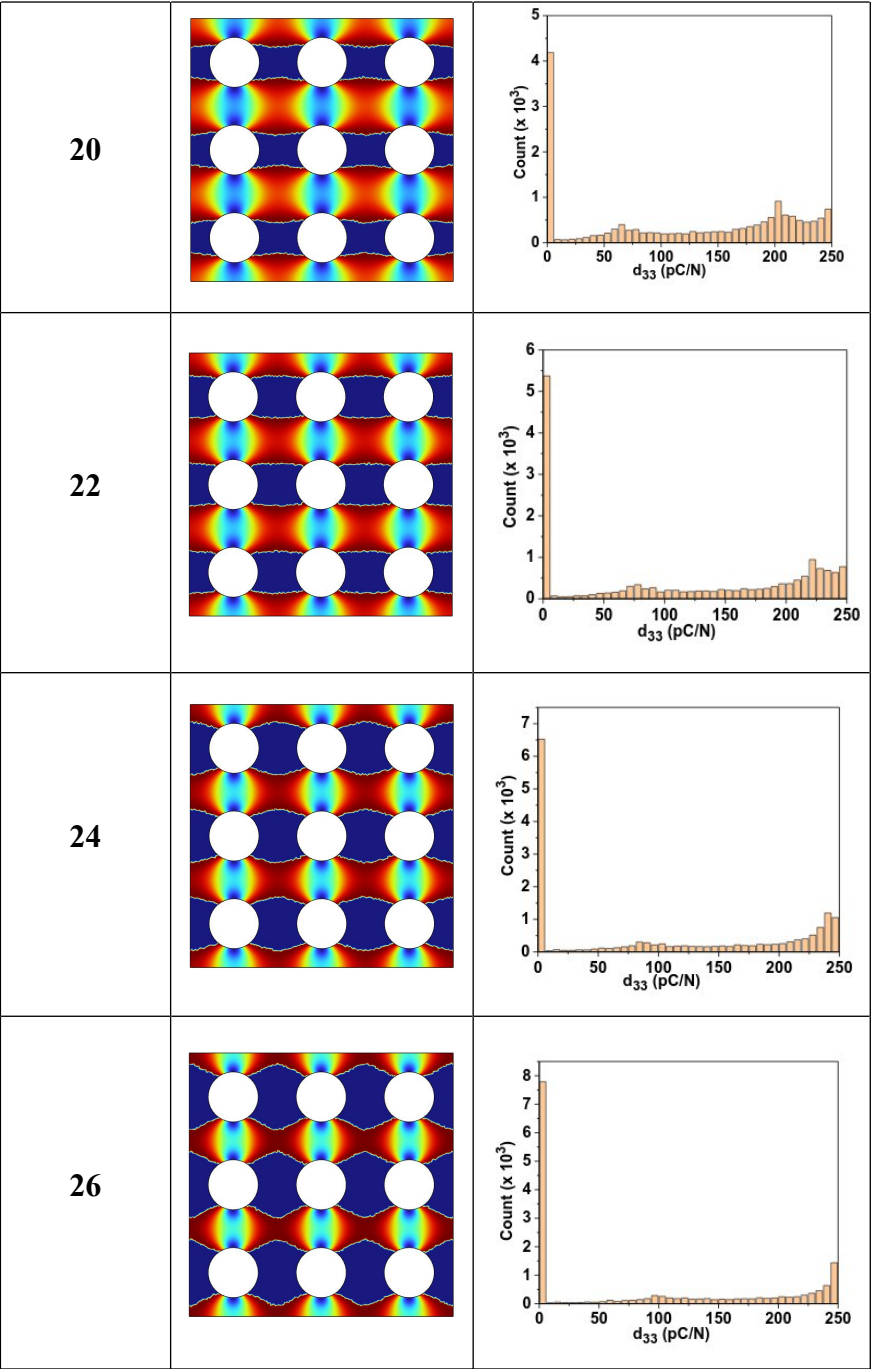
22.5 kV/cm		Punctul de maxim al polarizării materialului dintre straturi poroase adiacente.
25 kV/cm		Punctul în care nu mai există material care manifestă răspuns piezoelectric în spațiile adiacente porilor.
Color scale	 0 pC/N 25	

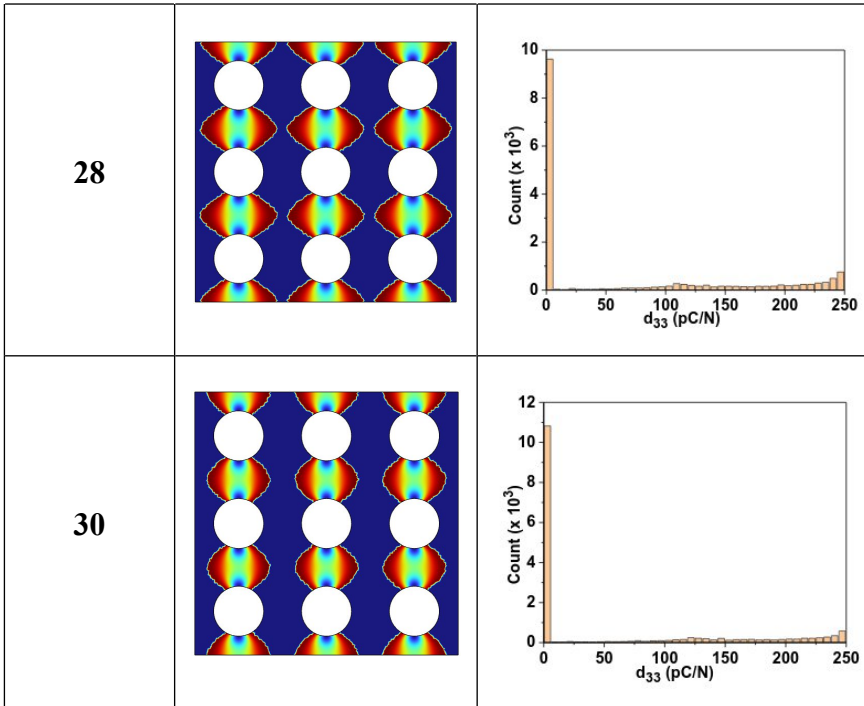
Pentru sistemul cu porozitate de 25.4%, au fost realizate o serie de hărți de d_{33} local, pe o plajă largă de valori ale câmpului electric aplicat, care sunt prezentate mai jos, alături de histogramele care contorizează distribuțiile de valori corespunzătoare fiecărei hărți:

E (kV/cm)	Harta de d_{33}	Distribuții de d_{33}
2		

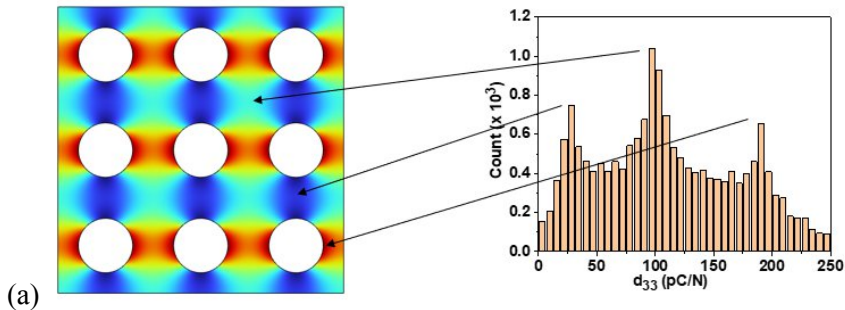


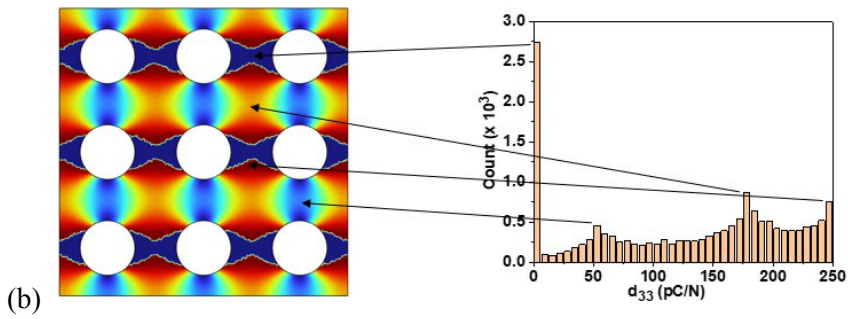






Încă de la un câmp aplicat de 6kV/cm, se observă apariția a trei maxime pe distribuția de d_{33} local, care se dezvoltă, mai apoi, până la 14kV/cm. Cel mai din stânga este reprezentat de zona de material ecranat, care rămâne în urmă, de-a lungul procesului de polarizare. Cel de-al doilea reprezintă zona de polarizare a materialului situat între rândurile adiacente de pori, corespunzând, în linii mari, procesului de polarizare al unui material dens. Maximul aflat cel mai la dreapta corespunde polarizării materialului dintre porii de pe același rând, motiv pentru care acesta se deplasează cel mai repede către partea superioară a distribuției, pe care o atinge undeva între 14kV/cm și 16kV/cm, fenomen asociat cu depolarizarea. Datorită depolarizării, distribuția manifestă un al patrulea maxim, aflat la 0, care devine din ce în ce mai dominant, pe măsură ce câmpul aplicat continuă să crească. Schematic, fenomenul este ilustrat în figura următoare:





(b)
Fig. IV.7. Hartă și distribuție de d_{33} local, la câmpurile de (a) 14kV/cm ,
(b) 18kV/cm

S-a încercat reproducerea evoluției distribuțiilor de d_{33} prin deconvoluția lor la un sistem de trei maxime, urmat de încercarea de găsire a unor legi de deplasare a lor.

IV.4. Trecerea de la macrosală la microsală

În cazurile analizate până în acest punct, dimensiunile de gabarit ale sistemelor și dimensiunile porilor au fost comparabile, fapt care nu se verifică în cazul ceramicilor poroase reale. Din acest motiv, un test al veridicității rezultatelor se poate realiza prin multiplicarea incluziunilor poroase, dar menținerea porozității totale constante. Astfel, în sistemul bidimensional, cele 9 incluziuni au fost înlocuite cu altele 16, 100, 400 și, în final 625, după care au fost realizate aceleași calcule.

Figura următoare ilustrează curba de polarizare obținută pentru sistemele mai sus menționate, toate păstrând porozitatea de 25.4%:

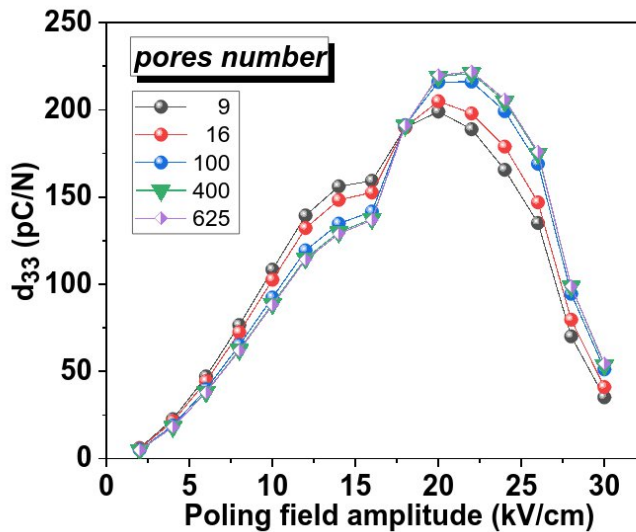


Fig. IV.8. Curbe de polarizare pentru sistemele cu 9,16,100,400,625 de incluziuni

Deși sistemele cu puține incluziuni subestimează maximul de la câmpuri aplicate mari și îl supraestimează pe cel corespunzător câmpurilor mici, alura generală a curbelor de polarizare rămâne similară în toate cazurile. Deoarece curbele date de sistemele cu 400, respectiv 625 de incluziuni se suprapun, se poate conchide că, pentru dimensiuni ale porilor și mai mici (mai apropiate de realitate), forma graficelor nu se va mai modifica, ceea ce demonstrează relevanța studiului propus.

IV.5. Calculul curbelor de polarizare, folosind modelul Jiles-Atherton

Această abordare are la bază calculul de curbe de polarizare, descris în partea de început a capitolului 4. Spre exemplificare, s-au calculat curbe specifice unei porțiuni dintr-un sistem oarecare, care resimt câmpuri locale fie mai intense, fie mai slabe decât câmpul aplicat. Figura IV.9 prezintă cinci astfel de curbe, una pentru o regiune care resimte câmpul aplicat, altele două (notate + și ++), care resimt câmpuri mai intense și altele două, care resimt câmpuri mai slabe (notate – și —):

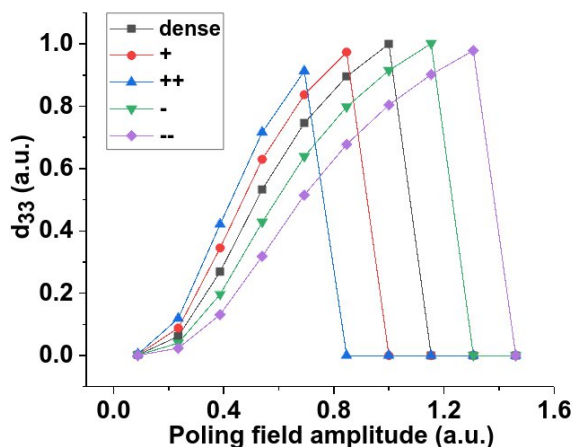


Fig. IV.9. Curbe calculate cu modelul Jiles-Atherton

Au fost, apoi, construite sisteme unidimensionale cu distribuții de câmpuri de următoarele tipuri:

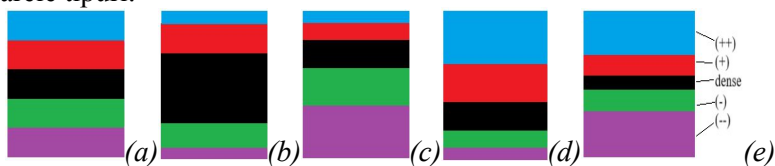


Fig IV.10. Sisteme unidimensionale cu distribuții de câmpuri (a) uniforme, (b) normale, (c) dominate de câmpuri joase, (d) dominate de câmpuri înalte, (e) bimodale

Se pot obține curbele de polarizare specifice fiecărui sistem în parte, prin medierea curbelor din figura IV.9, cu următorii coeficienți:

<i>Configurație</i>	<i>(++)</i>	<i>(+)</i>	<i>Dense</i>	<i>(-)</i>	<i>(--)</i>
<i>Uniformă</i>	1	1	1	1	1
<i>Normală</i>	0.4	0.8	1	0.8	0.4
<i>Câmpuri joase</i>	0.2	0.4	0.6	0.8	1
<i>Câmpuri înalte</i>	1	0.8	0.6	0.4	0.2
<i>Bimodală</i>	1	0.6	0.4	0.6	1

Curbele de polarizare astfel obținute sunt prezentate mai jos:

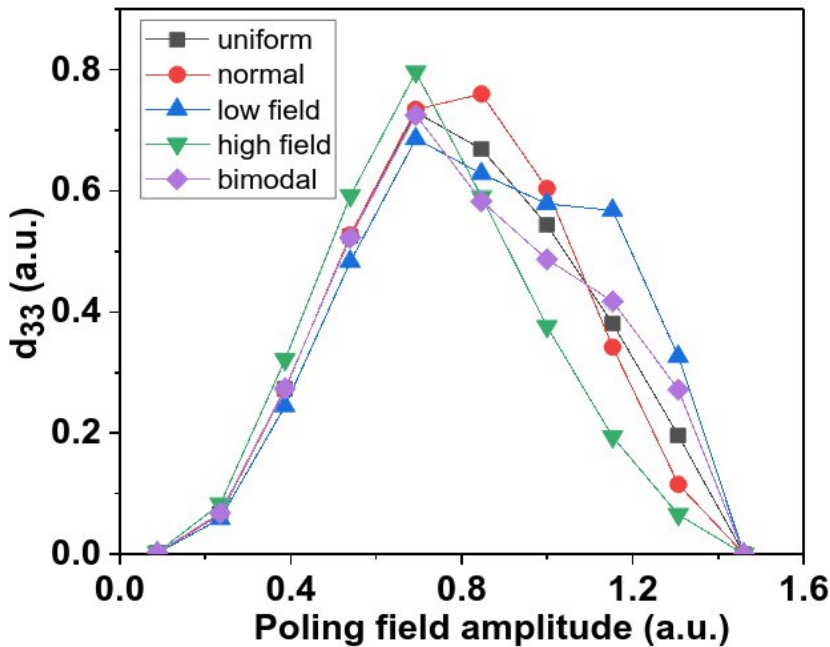


Fig. IV.11. Curbe de polarizare pentru diverse sisteme unidimensionale, calculate folosind modelul Jiles-Atherton

V. Metode de reconstrucție a microstructurilor obținute prin prelucrarea imaginilor de microscopie electronică și tomografie

Transformarea imaginilor de la tomografie în entități geometrice folosibile în procesul de modelare are la bază, mai întâi, îngustarea domeniului histogramei tonurilor de gri, astfel încât aceasta să se reducă doar la domeniul care conține

informația utilă. Odată ce histograma a fost decupată, se pot aplica algoritmi de rafinare a rugozității muchiilor, urmate de mărirea contrastului, până la separarea completă a celor două faze (ceramică și por) din alcătuirea sistemului. Figura următoare prezintă, comparativ, imaginile unei felii de la tomografie, înainte și după procesul de prelucrare:

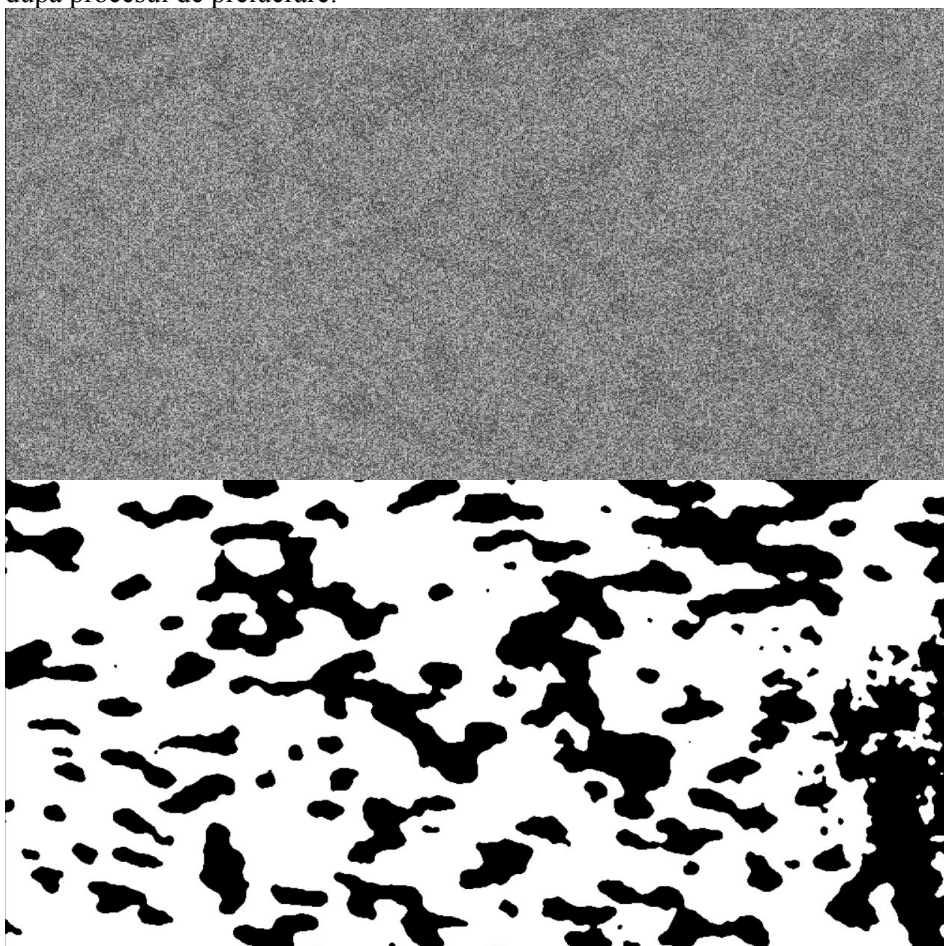


Fig. V.1. Comparație între imaginile unei felii tomografice, înainte și după procesare

Imaginea obținută în urma procesării poate fi importată, cu ajutorul modulului dedicat, în COMSOL Multiphysics, acolo unde contururile acestora pot fi transformate în entități geometrice.

Dacă metoda de calcul a curbelor de polarizare se aplică asupra unui astfel de sistem, se obțin graficele din figura următoare:

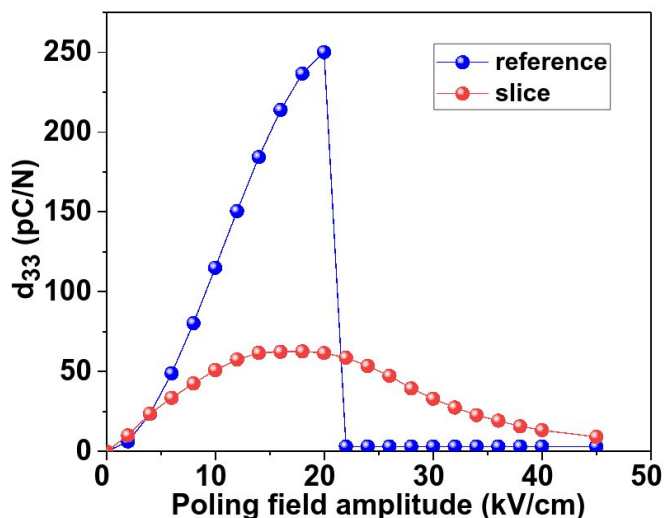


Fig. V.2. Curbe de polarizare obținute pe o felie provenită de la XCT

Din păcate, complexitatea geometrică a unei structuri reale nu poate fi reprodusă printr-un sistem bidimensional, motiv pentru care răspunsul calculat este atât de slab.

O metodă de a trece, măcar parțial, peste acest neajuns este definirea de funcții de interpolare care descriu permitivitatea sistemului, ca funcție de coordonatele sale carteziene, pe baza imaginilor 3D provenite de la XCT.

Graficul unei astfel de funcții, unde se poate decela între matricea ceramică și pori este prezentat în figura următoare:

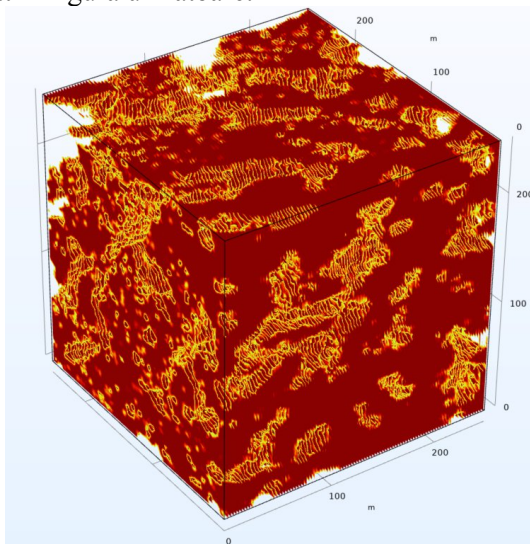


Fig. V.3. Reprezentarea funcției de interpolare care prezintă permitivitatea electrică a sistemului

Calcululele realizate prin metoda elementului finit pot fi realizate dacă permitivitățile descrise prin această funcție sunt atribuite unui continuu geometric. Spre exemplu, pentru sistemul din figura V.3, s-au obținut următoarele valori ale permitivității, care relevă prezența anizotropiei:

<i>Direcția</i>	<i>Energia totală stocată (J)</i>	<i>Permitivitatea relativă</i>
<i>Z</i>	<i>1.07E-06</i>	<i>969</i>
<i>X</i>	<i>1.23E-06</i>	<i>1113</i>
<i>Y</i>	<i>1.08E-06</i>	<i>972</i>

Dacă se dorește estimarea unor proprietăți mai complexe (constantă piezoelectrică și module de elasticitate), este necesară parametrizarea suprafețelor care despart porii de matricea ceramică. Prin acest procedeu, se pot obține valori pentru constantele de material, în regiuni ale sistemului unde nu apar dificultăți numerice de calcul.

VI. Concluzii generale

Această teză își propune să îmbunătățească înțelegerea proprietăților electromecanice ale ceramicilor fero/piezoelectrice poroase, prin abordări matematice, analitice și numerice. Comportamentul piezo/feroelectric și electromecanic al acestor materiale reprezintă echilibrul dintre două efecte opuse: reducerea fracției materialului activ, din cauza creșterii porozității, ceea ce scade constantele materialului, și distribuția neomogenă a câmpului local, care poate amplifica răspunsurile, în configurații geometrice favorabile. Studiul explorează posibilitatea identificării de niveluri optime de porozitate, aranjamente ale porilor și condiții de polarizare pentru a maximiza performanțele funcționale.

Un obiectiv esențial este explicarea observațiilor experimentale privind prepararea probelor ceramice, cum ar fi compactarea pulberii și efectele presării asupra anizotropiei și microstructurii. O investigație dedicată modelează compactarea pulberilor cu particule sferice versus cuboidale, evidențiind modele distincte de porozitate după sinterizare. Particulele circulare generează pori mici, distribuiți uniform, în timp ce particulele cubice formează regiuni dense, cu interfețe poroase extinse.

Observațiile privind proprietățile dielectrice și piezoelectrice anizotrope în ceramici pe bază de BaTiO₃ au condus la modelarea deformării incluziunilor moi în timpul presării. Atât metodele analitice, cât și metoda elementului finit (FEM) au confirmat că presarea izostatică induce pori alungiți, indiferent de nivelul de porozitate. În plus, calculele numerice evaluează acuratețea metodei Berlincourt pentru caracterizarea piezoelectrică, relevând potențiale erori de măsurare, cauzate de interacțiunile la limită dintre eșantion și electrozi.

O abordare inovatoare din această teză consideră piezoelectricitatea ca un caz particular de electrostricțiune. Prin utilizarea unui model de histerezis, studiul examinează modul în care porozitatea, aranjamentele porilor și intensitatea câmpului electric extern influențează polarizarea ceramicilor și răspunsurile lor

piezoelectrice. Simulările indică faptul că aranjamentele hexagonale sunt mai avantajoase față de cele dreptunghiulare, susținând ideea vehiculată în literatură, conform căreia ar putea exista un răspuns piezoelectric optim apare la porozități medii.

O contribuție semnificativă a acestui studiu este analiza computațională detaliată a procesului de polarizare și influența sa asupra constantelor piezoelectrice efective, studiu care extinde un model deja existent în literatură. Calculele prin metoda elementului finit evidențiază comportamente complexe de polarizare în ceramicile poroase, identificând, drept factori cu contribuții puternice, nivelul de porozitate, aranjamentele porilor și intensitatea câmpului electric aplicat. Studiul relevă, de asemenea, posibilitatea existenței unor maxime locale de polarizare, în domeniul porozităților medii. În mod remarcabil, efectele de depolarizare și străpungere dielectrică, la valori critice ale câmpului aplicat, adesea neglijate în literatură, sunt identificate ca factori cheie care influențează răspunsul piezoelectric.

În plus, tranziția de la macroporozitate la microporozitate este examinată prin compararea sistemelor cu numere diferite de pori, menținându-se constantă porozitatea. Deși valorile absolute ale constantei piezoelectrice diferă, modelul reușește să surprindă fenomenele de polarizare/depolarizare și să evidențieze potențialele maxime și minime locale ale răspunsului piezoelectric.

Capitolul final propune o metodă inovatoare pentru estimarea proprietăților electrice, mecanice și piezoelectrice ale ceramicilor, utilizând calcule cu element finit, bazate pe microstructuri 3D reale, reconstruite din imagini XCT și SEM-FIB. Deși această abordare promite progrese semnificative, limitări legate de lipsa resurselor computaționale suficiente și de lipsa relevanței volumice a eșantioanelor analizate împiedică obținerea unor rezultate statistic relevante.

Per ansamblu, această teză aduce o contribuție la înțelegerea comportamentului ceramicilor fero/piezoelectrice poroase, prin furnizarea unor modele avansate pentru compactarea pulberii, procesele de polarizare și caracterizarea piezoelectrică.

Lista lucrărilor publicate în publicații indexate ISI:

1. Leontin Padurariu, Lavinia-Petronela Curecheriu, Cristina-Elena Ciomaga, Mirela Airimioaei, Nadejda Horchidan, Cipriana Cioclea, Vlad-Alexandru Lukacs, **Radu-Stefan Stirbu**, Liliana Mitoseriu, Modifications of structural, dielectric and ferroelectric properties induced by porosity in BaTiO₃ ceramics with phase coexistence, Journal of Alloys and Compounds 889, 161699 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161699>
2. **Radu Stefan Stirbu**, Leontin Padurariu, Fereshteh Falah Chamasemani , Roland Brunner, Liliana Mitoseriu, Mesoscale Models for Describing the Formation of Anisotropic Porosity and Strain-Stress Distributions during the Pressing Step in Electroceramics, Materials 15, 6839 (2022), <https://doi.org/10.3390/ma15196839>
3. Cristina Elena Ciomaga, Nadejda Horchidan, Leontin Padurariu, **Radu Stefan Stirbu**, Vasile Tiron, Florin Mihai Tufescu, Ionut Topala, Oana Condurache, Mihaela Botea, Ioana Pintilie, Lucian Pintilie, Aurelian Rotaru, Gabriel Caruntu, Liliana Mitoseriu, BaTiO₃ nanocubes-Gelatin composites for piezoelectric harvesting: Modeling and experimental study, Ceramics International 48, 25880-25893 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.264>
4. Leontin Padurariu, Fereshteh Falah Chamasemani, Roland Brunner, Lavinia Petronela Curecheriu, Vlad Alexandru Lukacs, **Radu Stefan Stirbu**, Cristina Elena Ciomaga, Liliana Mitoseriu, Analysis of local vs. macroscopic properties of porous BaTiO₃ ceramics based on 3D reconstructed ceramic microstructures, Acta Materialia 255, 119084 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119084>
5. Leontin Padurariu, Nadejda Horchidan, Cristina Elena Ciomaga, Lavinia Petronela Curecheriu, Vlad Alexandru Lukacs, **Radu Stefan Stirbu**, George Stoian, Mihaela Botea, Mihaela Florea, Valentin Adrian Maraloiu, Lucian Pintilie, Aurelian Rotaru, and Liliana Mitoseriu, Properties of (Ag–BaTiO₃)–PVDF Sub-Percolative Hybrid Composites, ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 5744–5759 (2023), <https://doi.org/10.1021/acsami.2c15641>
6. Nadejda Horchidan, Lavinia P. Curecheriu, Vlad A. Lukacs, **Radu S. Stirbu**, Florin M. Tufescu, Ioan Dumitru, George Stoian, Cristina E. Ciomaga, Porosity effect on the functional properties and energy

- harvesting performance of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ ceramics, Journal of American Ceramic Society 107, 3230-3242 (2023), <https://doi.org/10.1111/jace.19622>
7. Vlad Alexandru Lukacs, **Radu Stirbu**, Oana Andreea Condurache, Lavinia Petronela Curecheriu, Mirela Airimioaei, Cristina Elena Ciomaga, George Stoian, Gabriel Caruntu, Liliana Mitoseriu, Maria Teresa Buscaglia, Cuboidal vs equiaxed: The role of nanopowder assembly during BaTiO₃ ceramic pressing step, Journal of Materials Science & Technology 189, 13-24 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.11.064>
 8. **Radu Stefan Stirbu**, Liliana Mitoseriu, Modeling of hysteretic response of porous piezo/ferroelectric ceramics, Computational Materials Science 232, 112633 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112633>

Lista prezentărilor la conferințe internaționale și naționale:

1. **14th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics**, Novi Sad, Serbia, 2021
2. **Ceramics in Europe 2022**, Krakow, Poland, 2022
3. **7th International HYMA Conference**, Genoa, Italy, 2022
4. **The XVIIIth Conference of the European Ceramic Society**, Lyon, France, 2023
5. **15th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics**, Novi Sad, Serbia, 2023
6. **10th ROCAM International Conference**, Bucharest, Romania, 2024
7. **19th Electroceramics Conference**, Vilnius, Lithuania, 2024
8. **60th FTEM National Conference**, Iasi, Romania, 2022

Participări la Școli de vară:

1. 2022 Krakow Summer School on Cold Sintering
2. 2023 Lyon Summer School on Advanced Characterization
- 60th FTEM National Conference, Iasi, Romania, 2022
- on Techniques

Participări la proiecte de cercetare:

1. PN-III-P4-ID-PCCF-2016-0175: High-k Nanoparticle Multilayer Dielectrics for Nanoelectronics and Energy Storage Applications (HighKDevice)

2. PN-III-P4-ID-PCE-2020-1988: Engineering of lead-free porous ceramic materials for piezo-, pyroelectric sensors with energy harvesting applications (EnginPOR)
3. PN-III-P1-1.1-TE-2019-1929: A new material design paradigm in electroceramics: charged defects engineering (ElectroChargEng).

Bibliografie selectivă

J. Curie & P. Curie, Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces, Bull. Soc. Minerolog. de France, 3, 90-93 (1880)

G. Lippmann, Principle of the conservation of electricity, Annales de Chimie et de Physique, 24, 145 (1881)

S. Trolier-McKinstry, S. Zhang, A.J. Bell, X. Tan, High-performance piezoelectric crystals, ceramics, and films, Ann. Rev. Mater. Res. 48 191-217 (2018)

J. F. Nye, Physical Properties of Crystals. Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, England (1985)

S Mohith, A.R. Upadhya, K.P. Navin, S.M. Kulkarni, M. Rao, Recent trends in piezoelectric actuators for precision motion and their applications: a review, Smart Mater. & Structures 30, 013002 (2021)

N. Ma, B.P. Zhang, W.G. Yang, D. Guo, Phase structure and nano-domain in high performance of BaTiO₃ piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 32, 1059-1066 (2012)

V.A. Lukacs, G. Caruntu, O. Condurache, C.E. Ciomaga, L.P. Curecheriu, L. Padurariu, M. Ignat, M. Airimioaei, G. Stoian, A. Rotaru, L. Mitoseriu, Preparation and properties of porous BaTiO₃ nanostructured ceramics produced from cuboidal nanocrystals, Ceram. Int. 47, 18105–18115 (2021)

V.A. Lukacs, M. Airimioaei, L. Padurariu, L.P. Curecheriu, C.E. Ciomaga, A. Bencan, G. Drazic, M. Avakian, J.L. Jones, G. Stoian, M. Deluca, R. Brunner,

A. Rotaru, L. Mitoseriu, Phase coexistence and grain size effects on the functional properties of BaTiO₃ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42, 2230–2247 (2022)

N. Horchidan, L. Padurariu, C.E. Ciomaga, L.P. Curecheriu, M. Airimioaei, F. Doroftei, F. Tufescu, L. Mitoseriu, Room temperature phase superposition as origin of enhanced functional properties in BaTiO₃-based ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 40, 1258–1268 (2020)

L. Salvo, P. Cloetens, E. Maire, S. Zabler, J.J. Blandin, J.Y. Buffiere, W. Ludwig, E. Boller, D. Bellet, C. Josserond, X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 200, 273-286 (2003)

E.N. Landis, D.T. Keane, X-ray microtomography, *Mater. Charact.* 61, 1305-1316 (2010)

S. Trolier-McKinstry, S. Zhang, A.J. Bell, X. Tan, High-performance piezoelectric crystals, ceramics, and films, *Ann. Rev. Mater. Res.* 48, 191-217 (2018)

J.I. Roscow, H. Pearce, H. Khanbareh, S. Kar-Narayan, C.R. Bowen, Modified energy harvesting figures of merit for stress- and strain-driven piezoelectric systems, *Eur. Phys. J. Special Topics* 228, 1537-1554 (2019)

A. Rybyanets, Porous piezoelectric ceramics – a historical overview, *Ferroelectrics* 419, 90-96 (2011)

M. Yan, Z. Xiao, J. Ye, X. Yuan, Z. Li, C. Bowen, Y. Zhang, D. Zhang, Porous ferroelectric materials for energy technologies: current status and future perspectives, *Energy Environ. Sci.* 14, 6158 (2021)

E.R. Rwenyagila, S.F. Mwanga, Landau theoretical interpretation of domain and domain walls in ferroelectric ferroics, *ARPJ. Eng. & Appl. Sciences.* 13, 160-174 (2018)

- Cao. W. Constructing Landau-Ginzburg-Devonshire Type Models for Ferroelectric Systems Based on Symmetry, *Ferroelectrics*, 375, 28-39 (2008)
- T.K. Song, Landau-Khalatnikov Simulations for Ferroelectric Switching in Ferroelectric Random Access Memory Application, *J. Kor. Phys. Soc.* 46, 5-9 (2005)
- L.D Landau, I.M. Khalatnikov, On the anomalous absorption of sound near a second order phase transition point, *Collected Papers of L.D. Landau*, pp. 626-629 (1965)
- K. Yazawa, A. Zakutayev, G. Brennecka, A Landau-Devonshire analysis of strain effects on ferroelectric $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$, *Appl. Phys. Lett.* 121, 042902 (2022)
- A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, D. Remiens, C. Soyer, Theoretical description of ferroelectric and pyroelectric hystereses in the disordered ferroelectric-semiconductor films, *J. Appl. Phys.* 100, 014109 (2006)
- R.K. Pandey, *Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. (2019)
- B. Volker, P. Marton, C. Elsasser, M. Kamlah, Multiscale modeling for ferroelectric materials: a transition from the atomic level to phase-field modeling, *Contin. Mech. Thermodyn.* 23, 435-451 (2011)
- I. Rychetsky, J. Petzelt, Dielectric spectra of grainy high-permittivity materials, *Ferroelectrics* 303, 137-140 (2004)
- I. Rychetsky, D. Nuzhny, J. Petzelt, Giant permittivity effects from the core-shell structure modeling of the dielectric spectra, *Ferroelectrics* 569, 9-20 (2020)
- P.P. Wu, X.Q. Ma, J.X. Zhang, L.Q. Chen, Phase-field model of multiferroic composites: domain structures of ferroelectric particles embedded in a ferromagnetic matrix, *Phyl. Mag.* 90 125-140 (2010)