

Determinación y análisis de parámetros estructurales de soluciones sólidas tipo $Ba_{1-x}In_xTi_{1-x/4}O_3$ fabricadas por molienda mecánica y tratamiento térmico.
Determination and analysis of structural parameters of $Ba_{1-x}In_xTi_{1-x/4}O_3$ type solid solutions manufactured by mechanical milling and heat treatment.

D. P. Herrera Flores ^a, I. Mendoza-Sánchez ^a, E. D. German-Magaldi ^a, M. Pérez-Labra ^a, M. Reyes-Pérez ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

Se analizó sistemáticamente la evolución estructural de soluciones sólidas $Ba_{1-x}In_xTi_{1-x/4}O_3$ ($x = 0.0, 0.001, 0.03$ y $0.05 In^{3+}$). Los polvos precursores fueron sometidos a molienda mecánica por 6 horas empleando bolas de zirconia y posteriormente fueron sinterizados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas a $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Los resultados obtenidos por DRX indicaron la fase $BaTiO_3$ tetragonal ferroeléctrica en las muestras $x = 0.0$ y 0.001 , mientras que para $x = 0.03$ y 0.05 se determinó una estructura cúbica. El análisis de la evolución estructural obtenida mediante refinamiento Rietveld indicó un incremento en los parámetros a y b así como una disminución en el parámetro c cuando el contenido de In^{3+} incrementó, indicando una disminución progresiva en la relación de tetragonalidad (c/a). El valor promedio del volumen de celda de 64.60 \AA^3 fue observado para todas las composiciones dopadas en comparación con la muestra de $BaTiO_3$ puro de 64.32 \AA^3 . La densidad teórica alcanzó un valor máximo para la muestra con $x = 0.001$ de $6.213\text{ g}/\text{cm}^3$, disminuyendo en composiciones con mayor contenido de dopante.

Palabras Clave: $BaTiO_3$, In^{3+} , Dopaje, Ferroelectricidad

Abstract

The structural evolution of $Ba_{1-x}In_xTi_{1-x/4}O_3$ ($x = 0.0, 0.001, 0.03$, and $0.05 In^{3+}$) solid solutions was systematically analyzed. The precursor powders were subjected to mechanical milling for 6 hours using zirconia balls and subsequently sintered at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 hours at a heating rate of $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The XRD results indicated a ferroelectric tetragonal $BaTiO_3$ phase for samples with $x = 0.0$ and 0.001 , whereas a cubic structure was determined for $x = 0.03$ and 0.05 . The structural evolution analyzed through Rietveld refinement showed an increase in the a and b lattice parameters, along with a decrease in the c parameter as the In^{3+} content increased, indicating a progressive reduction in the tetragonality ratio (c/a). An average unit cell volume of 64.60 \AA^3 was observed for all doped compositions, compared to 64.32 \AA^3 for pure $BaTiO_3$. The theoretical density reached a maximum value of $6.213\text{ g}/\text{cm}^3$ for the sample with $x = 0.001$, decreasing for compositions with higher dopant content.

Keywords: $BaTiO_3$, In^{3+} , Doping, Ferroelectricity

1. Introducción

Los materiales electrocerámicos basados en $BaTiO_3$ han sido ampliamente estudiados debido a su relevancia en la industria electrónica, particularmente por sus aplicaciones en condensadores cerámicos multicapa (MLCs), dispositivos con coeficiente de resistencia positivo (PTCR), sensores, actuadores y dispositivos electro-ópticos (Kingery et al., 1960). A temperatura ambiente, este cerámico presenta una estructura tipo perovskita con simetría tetragonal (grupo espacial $P4mm$). Al incrementarse la temperatura, el material

experimenta una transición de fase de tetragonal a cúbica alrededor de los $130\text{ }^\circ\text{C}$. Esta transición ha sido ampliamente estudiada por su estrecha relación con el cambio del comportamiento ferroeléctrico a paraeléctrico del material (Buscaglia et al., 2000, 2008; Clabel H et al., 2020).

Se sabe que las propiedades eléctricas de este tipo de cerámicas están fuertemente influenciadas por su estructura cristalina. En particular, el alta constante dieléctrica del $BaTiO_3$ se asocia con su relación de tetragonalidad (c/a), la cual se origina a partir de la distorsión tetragonal de la red

*Autor para la correspondencia: me276575@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: he315406@uaeh.edu.mx (Daniela Patricia Herrera-Flores), me276575@uaeh.edu.mx (Irma Mendoza-Sánchez), ge266658@uaeh.edu.mx (Edna Dalila German-Magaldi), miguel_perez5851@uaeh.edu.mx (Miguel Pérez-Labra), mreyes@uaeh.edu.mx (Martín Reyes-Pérez)

cristalina (Kingery et al., 1960; Yongping et al., 2007; Zhang et al., 2020).

Con el objetivo de modificar y mejorar las propiedades dieléctricas, diversos metales de transición han sido estudiados como dopantes en la estructura de este electrocerámico. Entre ellos, el indio (In^{3+}) ha atraído un interés creciente debido a su capacidad para sustituir al catión Ti^{4+} en el sitio B en estructuras tipo ABO_3 , generando vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de carga (Betancur-Granados et al., 2023; Stølen et al., 2006; Zhong et al., 2019a). Esta sustitución induce distorsiones locales en la red, alterando los parámetros estructurales y, en consecuencia, las propiedades dieléctricas, ópticas y magnéticas del material. En este contexto, el presente trabajo se centra en el estudio del efecto del dopaje con In^{3+} en la estructura cristalina y microestructura del sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$), sintetizado mediante el método convencional en estado sólido. Asimismo, se analiza la evolución estructural inducida por la incorporación del dopante y se evalúa su influencia en la estabilidad de fase del material cerámico

2. Método experimental

El titanato de bario dopado con indio se obtuvo mediante el método convencional de reacción en estado sólido, siguiendo la fórmula general $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.001, 0.3$ y 0.05). Para la síntesis se emplearon reactivos de alta pureza: carbonato de bario (BaCO_3 , CAS No. 513-77, 99.9%), óxido de titanio (TiO_2 , CAS No. 13463-67-7, 99.9%) y óxido de indio (In_2O_3 , CAS No. 1312-43-2, 99.9%), todos suministrados por Sigma-Aldrich. Los reactivos se mezclaron de acuerdo con la estequiometría correspondiente al sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, mostrada en la **Tabla 1** durante 6 horas en un molino de bolas a 130 rpm, utilizando un recipiente de polipropileno de alta densidad de 250 mL, bolas de óxido de circonio y acetona como medio de control.

En esta investigación, aunque no se estudió de manera independiente la molienda mecánica, esta etapa con bolas de zirconia actuó como una herramienta de activación mecanoquímica y homogenización de los precursores, facilitando la reducción del tamaño de partícula y aumentando la reactividad del sistema cerámico. Estudios previos han demostrado que la activación, mecánica mediante molienda en sistemas $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ favorece la formación de BaTiO_3 durante la reacción en estado sólido y modifica las condiciones de síntesis de la perovskita mediante la generación de superficies reactivas y defectos estructurales, lo cual es consistente con los defectos observados en los parámetros estructurales de las soluciones estudiadas (Pavlovic et al., 2008).

Posteriormente, la mezcla se sinterizó en aire a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, con una tasa de calentamiento de $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El proceso se realizó en un crisol de platino dentro de una mufla Thermolyne. Finalmente, las muestras sinterizadas se trituraron en un mortero de ágata durante 20 minutos.

Tabla 1 Masas estequiométricas de los precursores utilizados

x	BaCO_3 (g)	TiO_2 (g)	In_2O_3 (g)
0.00	4.9826	2.0174	0
0.001	4.9567	2.0084	0.0349
0.03	4.8745	2.0194	0.1060

0.05	4.8015	2.0208	0.1778
------	--------	--------	--------

El análisis estructural de los polvos sinterizados del sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se realizó mediante la caracterización por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemania) equipado con una fuente de radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$) en un rango amplio de ángulos de Bragg θ ($20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$). La estructura de las fases en cada composición se analizó utilizando el software Match3! (v3.0). De igual manera, con el fin de obtener información detallada sobre los parámetros estructurales, los patrones de difracción se analizaron mediante el método de ajuste de perfil completo de Rietveld (Rietveld, 1967, 1969) empleando el software comercial FullPROF (v8.2) (Rodríguez-Carvajal, 1998). Los perfiles experimentales fueron ajustados utilizando la función analítica pseudo-Voigt.

3. Resultados y Discusión

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos de BaTiO_3 se presentan en la **Figura 1a**. Para las concentraciones $x = 0.0$ y 0.001 , se identifica una fase tetragonal ferroeléctrica característica de BaTiO_3 , de acuerdo con la comparación con la carta de referencia JCPDS 96-151-32-53. En contraste, para $x \geq 0.03$ se observa la presencia de una fase cúbica, en correspondencia con la carta JCPDS 01-075-0461. Adicionalmente, a partir de esta concentración se detecta la aparición de una fase secundaria atribuida a In_2O_3 , identificada mediante la comparación con la carta de referencia JCPDS 00-060-0416, la identificación de esta indica que el límite de solubilidad del In^{3+} en la matriz ha sido rebasado. Sin embargo, dado que la segregación del dopante se observa a partir de dicha concentración ($x = 0.03$) y no en un intervalo más fino de composiciones, no es posible establecer con exactitud el valor del límite de solubilidad, sino únicamente afirmar que se encuentra por debajo o cercano a dicho valor.

La **Figura 1b** muestra una ampliación de la región comprendida entre $44.0 < 2\theta < 46.0$ donde se muestra el pico doble característico de la fase tetragonal ferroeléctrica asociado a las reflexiones (202) / (002) (Kanuru et al., 2016; Zhang et al., 2020). Al incrementar la concentración del dopante se observa la desaparición del doble pico a partir de la composición $x = 0.03$ presentando una sola reflexión correspondiente al plano (200) indicando la presencia de la fase cúbica (Kim et al., 2004).

Asimismo, se observa un desplazamiento de los picos hacia ángulos menores en las muestras con $x = 0.001, 0.03$ y 0.05 , lo cual indica una expansión de la celda unitaria a altas concentraciones de indio. Este comportamiento se atribuye principalmente a la diferencia en los radios iónicos entre In^{3+} (0.80 \AA) y Ti^{4+} (0.605 \AA) (Shannon, 1976), así como al aumento del espacio interplanar (d), el cual se refleja en un incremento en los parámetros de red a y b (Cullity & Stock, 2014). Diversos estudios han demostrado que el In^{3+} sustituye parcialmente al Ti^{4+} en la estructura perovskita, actuando como un dopante aceptor debido a su menor valencia. Esta sustitución induce una ligera distorsión y expansión de la red cristalina (Rahman et al., 2012; Tahir & Amin, 2015; Zhong et al., 2019b), así como también se generan vacancias de

oxígeno como método de compensación de carga para mantener la neutralidad eléctrica de sistema (Ahmed et al., 2006; CHAN et al., 1982; Karlsson et al., 2005; Zhong et al., 2019a). En la práctica, dicha compensación suele ser parcial, ya que no todo el desajuste de carga se neutraliza exclusivamente por vacancias de oxígeno, pudiendo coexistir otros mecanismos como defectos complejos o una compensación incompleta dependiente de las condiciones de la síntesis y sinterización. En consecuencia, aunque la fórmula se exprese de forma nominal como O_3 , el contenido real de oxígeno puede desviarse de la estequiometría ideal, reflejando la presencia de una subred aniónica defectuosa (Pithan et al., 2020).

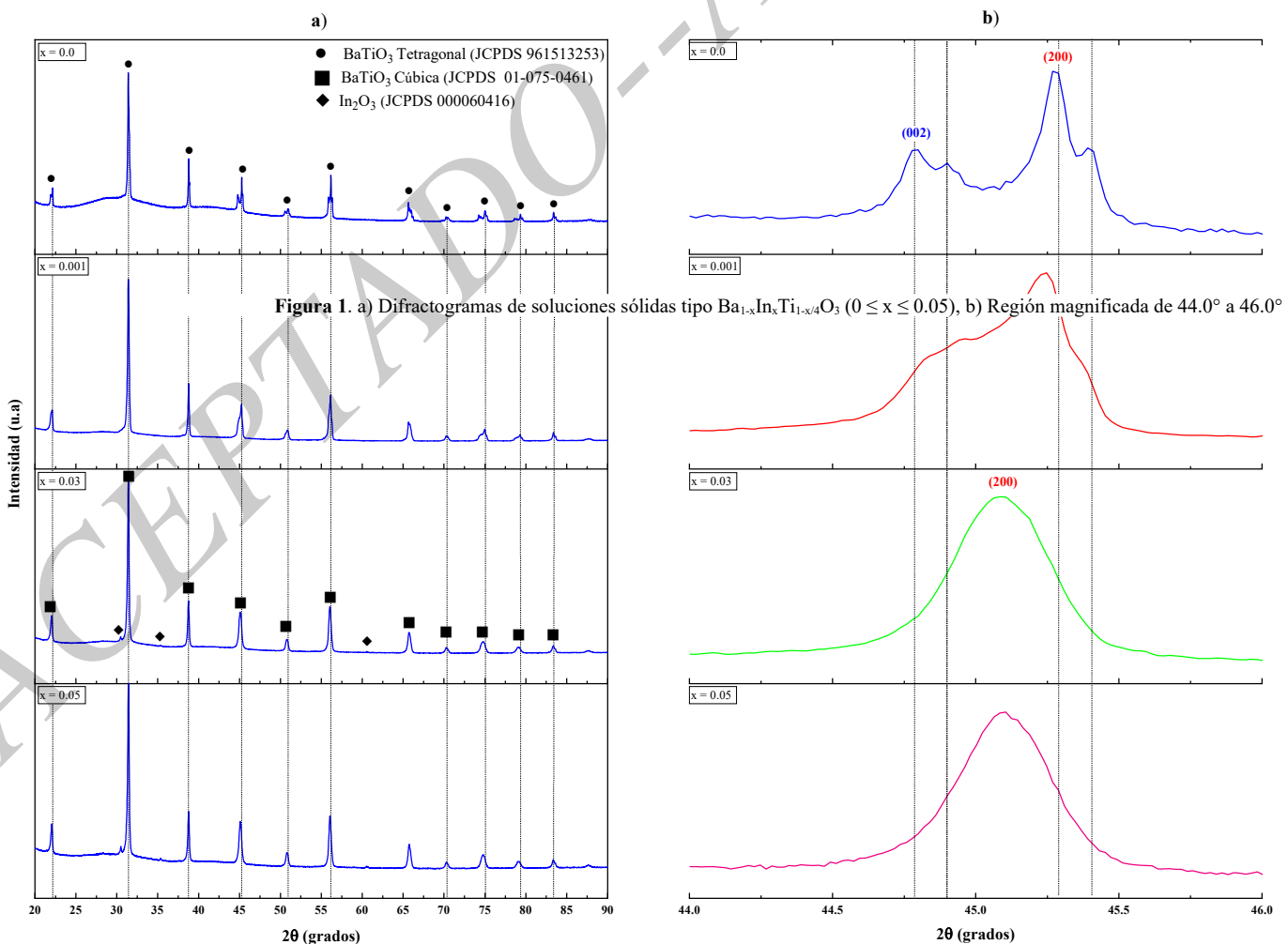
El In^{3+} ha sido estudiado como dopante en otras estructuras tipo perovskita, como BaCeO_3 y BaZrO_3 , donde se ha reportado su incorporación en el sitio B de la red cristalina, reemplazando a los cationes Ce^{4+} o Zr^{4+} sin la precipitación de fases secundarias incluso a niveles de dopaje elevados (hasta un 30% molar), lo que sugiere un límite de solubilidad alto del In^{3+} en dichos perovskitas (Ahmed et al., 2006; Giannici et al., 2007; Karlsson et al., 2005). Asimismo, se ha estudiado la incorporación de In^{3+} en BaTiO_3 , donde tampoco se ha reportado la aparición de fases secundarias (Betancur-Granados et al., 2023; Rahman et al., 2012; Zhong et al., 2019b). No obstante, en el presente estudio se encontró que el límite de solubilidad del In^{3+} es considerablemente más bajo, detectándose la formación de una fase secundaria (In_2O_3) a partir de $x \geq 0.03$ en las posiciones $2\theta = 30.58^\circ$, 35.46° y 60.67° . Cabe destacar que los tratamientos térmicos

reportados en los estudios previos se realizaron a temperaturas superiores a 1250°C , mientras que en este trabajo las muestras fueron sinterizadas a 1100°C , lo que sugiere que la solubilidad del dopante depende fuertemente de la temperatura, como ha sido señalado en diversos estudios (Clabel H et al., 2020; Liu & West, 2009; Makovec et al., n.d.).

Se estudió la evolución estructural de las soluciones sólidas tipo $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ mediante refinamiento Rietveld, en la **Figura 2** se muestran las estructuras detalladas de los refinamientos, donde los puntos corresponden a las intensidades que se midieron experimentalmente (Y_{obs}), las líneas continuas representan los valores de intensidad que fueron calculados (Y_{calc}), y las marcas de verificación indican dónde se encuentran los picos de Bragg calculados (Posiciones de Bragg).

Para las muestras $x = 0.0$ y 0.001 , los parámetros refinados confirman la presencia de una estructura tetragonal ferroeléctrica, característica del BaTiO_3 puro. Por otro lado, los resultados obtenidos para las muestras con $x = 0.03$ y 0.05 , evidencian que, para lograr un ajuste más preciso, fue necesario incluir la fase del óxido de indio (In_2O_3) en el refinamiento Rietveld.

Esta consideración permitió mejorar la concordancia entre los patrones experimentales (Y_{obs}) y los simulados (Y_{calc}), revelando la coexistencia de ambas fases en las composiciones dopadas con indio. En la **Tabla 2** se presentan los parámetros refinados para todas las composiciones. Se observa una



tendencia sistemática en la variación de los parámetros de celda conforme aumenta el contenido de indio, lo que indica que los iones In^{3+} se incorporan parcialmente en la red cristalina del BaTiO_3 .

El tamaño de cristalita presentado en la **Tabla 2** se determinó aplicando el método de Williamson-Hall (Mote et al., 2012). Los resultados indican que al incrementar la cantidad de dopante se conduce a una disminución del tamaño de cristalita,

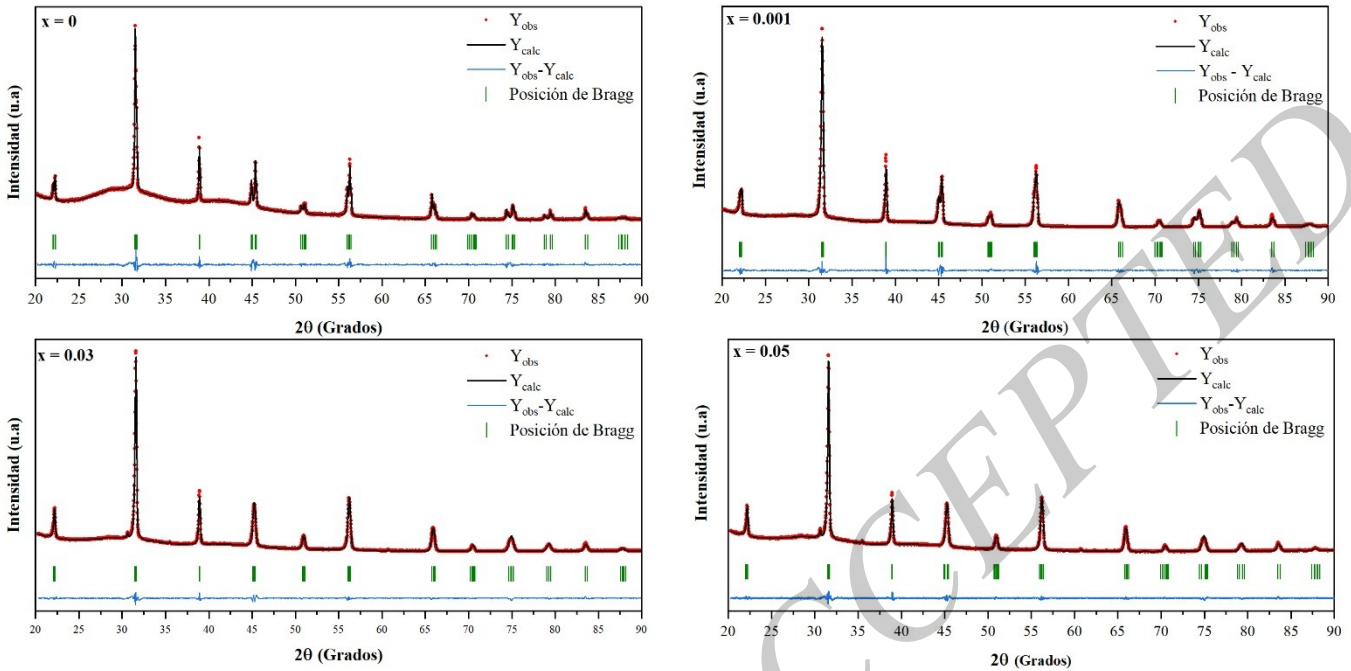


Figura 2. Patrones de refinamiento estructural de $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}$ usando datos de difracción de rayos X

Tabla 2 Resultados de refinamiento Rietveld de soluciones sólidas sinterizadas a 1100 °C

x	Estructura cristalina	Parámetros de red		Tetragonalidad (c/a)	Volumen de celda (Å ³)	Densidad teórica (g/cm ³)	Tamaño de cristalita (nm)	Parámetros que caracterizan la calidad del refinamiento	
		a=b	c					x ²	R _p
0	Tetragonal	3.9937	4.03282	1.0097	64.3249	6.213	91.08	1.37	10.95
0.001	Tetragonal	3.99710	4.02789	1.0077	64.3528	6.213	58.39	2.92	11.7
0.03	Cúbica	4.01802	4.01802	1	64.8688	6.144	82.28	2.35	11.1
0.05	Cúbica	4.01814	4.01814	1	64.8746	6.135	80.45	2.35	11.1

Para las muestras con $x \geq 0.03$, los valores refinados muestran una disminución del parámetro c y un aumento del parámetro a, conduciendo a una relación c/a igual a 1, lo cual sugiere una transición estructural de la fase tetragonal a cúbica. Los parámetros de red a = b aumentan con el incremento en la concentración de indio, pasando de 3.99379 Å para el BaTiO_3 puro a 4.01814 Å para $x = 0.05$, como se muestra en la **Figura 3**.

En contraste, el parámetro c presenta una disminución progresiva de 4.03282 Å a 4.01814 Å conforme aumenta el contenido del dopante. De manera consecuente, la tetragonalidad (c/a) muestra una tendencia lineal decreciente con la concentración de In^{3+} , reduciéndose de 1.0097 hasta aproximarse a la unidad, lo cual indica una transición estructural gradual de la fase tetragonal a la cúbica. Esta distorsión en la red puede atribuirse a la sustitución de los iones de In^{3+} en Ti^{4+} (Lou et al., 2018; Valenzuela-Carrillo et al., 2024).

en comparación con la muestra sin dopar.

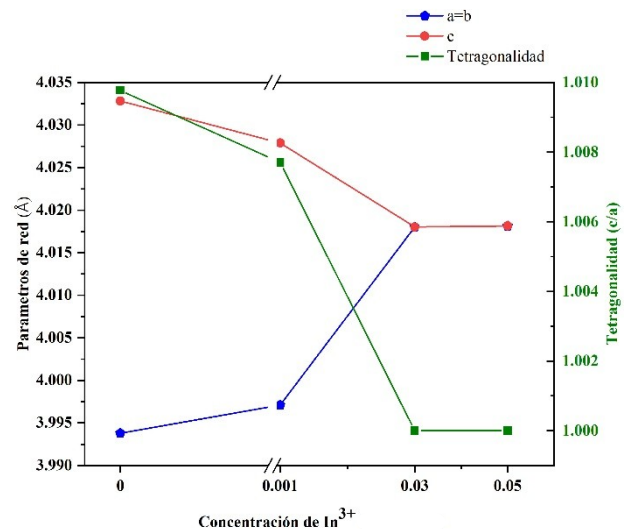


Figura 3. Evolución de los parámetros de red (a , b y c) y la tetragonalidad (c/a) en función de la concentración de In^{3+} en la estructura de BaTiO_3

Esta reducción de tamaño de cristalita con el aumento del contenido de indio ha sido reportada previamente en sistemas similares (Houzouji et al., 1996; Tahir & Amin, 2015; Zhang et al., 2017).

El volumen de la celda unitaria es mayor que el del BaTiO_3 puro en todas las muestras, lo cual es consistente con el desplazamiento de los picos de difracción hacia valores de 2θ menores al incrementar la concentración de indio como se observa en la **Figura 1**. Dicho desplazamiento refleja un aumento en el espaciamiento interplanar (d) de acuerdo con la ley de Bragg y, por lo tanto, una expansión de la celda unitaria, en concordancia con lo reportado previamente (Buscaglia et al., 2000; Wang et al., 2009; Zhang et al., 2017). La adición de iones de In^{3+} disminuye la densidad teórica de las cerámicas. Esta densidad es menor cuanto más aumenta la concentración de los iones de In^{3+} como se representa en la **Figura 4**. La disminución de la densidad puede atribuirse a diversos factores estructurales y microestructurales, entre ellos la relación entre la masa atómica del dopante y la del ion sustituido. Por ejemplo, al reemplazar Ti^{4+} (47.9 g/mol) por In^{3+} (114.8 g/mol), aunque el dopante posee una masa atómica mayor, su tamaño iónico más grande provoca una expansión de la celda unitaria al incorporarse en la red de BaTiO_3 . Dado que la densidad teórica es inversamente proporcional al volumen de la celda unitaria, de acuerdo con (1), donde ρ_t es la densidad teórica, del material, M la masa molar del compuesto (g/mol), N_A el número de Avogadro (6.22×10^{23} átomos/mol) y V_C el volumen de la celda unitaria (cm^3), dicha expansión estructural puede superar el incremento de masa, resultando en una densidad teórica menor. En otras palabras, la expansión de la red aumenta el volumen del material más de lo que contribuye la masa añadida por el dopante, ocasionando una disminución progresiva de la densidad conforme se incrementa la concentración de In^{3+} . En este caso, el efecto estructural de la expansión de la red predomina sobre la contribución del mayor peso atómico del dopante, lo que explica la tendencia observada (Lu et al., 2016).

(1)

$$\rho_t = \frac{2}{N}$$

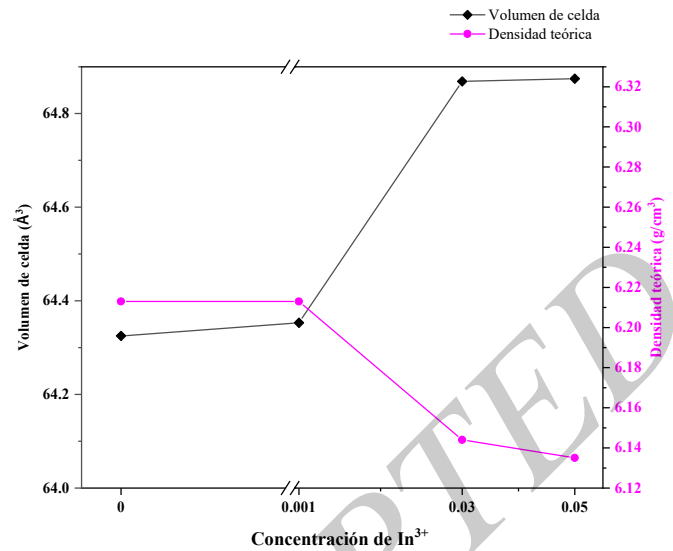


Figura 4. Evolución del volumen de celda y la densidad teórica en función de la concentración de In^{3+} en la estructura de BaTiO_3

4. Conclusiones

El presente estudio permitió analizar la evolución estructural del sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) sintetizado mediante el método convencional en estado sólido. A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X y refinamiento Rietveld, se concluye lo siguiente:

- El BaTiO_3 puro y la muestra con baja concentración de indio ($x = 0.001$) presentan una estructura tetragonal ferroeléctrica estable, característica del BaTiO_3 a temperatura ambiente. Sin embargo, para concentraciones de $x \geq 0.03$ se observa una transición estructural de fase tetragonal a cúbica, acompañada de una disminución progresiva de la tetragonalidad (c/a).
- El desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos menores y la expansión del volumen de celda confirman la incorporación parcial de iones In^{3+} en los sitios Ti^{4+} de la red perovskita. Esta sustitución genera distorsiones locales en la estructura y la formación de vacancias de oxígeno para compensar la diferencia de carga.
- A concentraciones de indio superiores a $x = 0.03$ se detecta la aparición de una fase secundaria atribuida a In_2O_3 , lo cual sugiere que el límite de solubilidad del In^{3+} en la red del BaTiO_3 es bajo, de acuerdo con las condiciones de sinterización empleadas (1100 °C). Este comportamiento contrasta con lo reportado en otros sistemas perovskita donde el In^{3+} muestra una mayor solubilidad a temperaturas superiores.
- El tamaño de cristalita disminuye con el incremento del contenido de indio, indicando que la incorporación del dopante inhibe el crecimiento de grano durante el proceso de sinterización.
- La transición de fase de tetragonal a cúbica observada con el incremento del dopante tiene gran relevancia, ya que está estrechamente relacionada con la pérdida de la polarización espontánea y, por tanto, con la desaparición de las propiedades ferroeléctricas características

del BaTiO₃. Este cambio estructural influye directamente en las propiedades dieléctricas y funcionales del material, lo que resulta fundamental para ajustar su desempeño en aplicaciones electrónicas.

• En conjunto, estos resultados evidencian que el BaTiO₃ dopado con In³⁺ presenta un alto potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos avanzados, debido a la mejora y modulación de sus propiedades dieléctricas, estabilidad térmica y control microestructural. Estas características lo hacen especialmente atractivo para su uso en capacitores cerámicos multicapa, sensores, actuadores y componentes para almacenamiento de energía. Asimismo, la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante el nivel de dopaje amplia su viabilidad en aplicaciones microelectrónicas y sistemas funcionales de próxima generación.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI, México) y al Consejo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Hidalgo (CITNOVA) por el apoyo financiero, así como al Área Académica de Ciencias de la Tierra y de Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México (AACTyM-UAEH), por el apoyo técnico.

5. Referencias

- Ahmed, I., Eriksson, S. G., Ahlberg, E., Knee, C. S., Berastegui, P., Johansson, L. G., Rundlöf, H., Karlsson, M., Matic, A., Börjesson, L., & Engberg, D. (2006). Synthesis and structural characterization of perovskite type proton conducting BaZr_{1-x}In_xO_{3-δ} (0.0 ≤ x ≤ 0.75). *Solid State Ionics*, 177(17–18), 1395–1403. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.009>
- Betancur-Granados, N., Ning, K., Tobón, J. I., Restrepo, O. J., Shulman, H., Pilgrim, S. M., Schulze, W. A., & Tidrow, S. C. (2023). Dipole engineering: Properties of In³⁺ and Ta⁵⁺ dipole substituted BaTiO₃. *Ceramics International*, 49(21), 33965–33971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.091>
- Buscaglia, M. T., Bassoli, M., Buscaglia, V., & Vormberg, R. (2008). Solid-state synthesis of nanocrystalline BaTiO₃: Reaction kinetics and powder properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 2862–2869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02576.x>
- Buscaglia, M. T., Buscaglia, V., Viviani, M., Nanni, P., & Hanuskova, M. (2000). Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(12), 1997–2007. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00076-5)
- CHAN, N. -H., SHARMA, R. K., & SMYTH, D. M. (1982). Nonstoichiometry in Acceptor-Doped BaTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(3), 167–170. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10388.x>
- Clabel H, J. L., Awan, I. T., Pinto, A. H., Nogueira, I. C., Bezzon, V. D. N., Leite, E. R., Balogh, D. T., Mastelaro, V. R., Ferreira, S. O., & Marega, E. (2020). Insights on the mechanism of solid state reaction between TiO₂ and BaCO₃ to produce BaTiO₃ powders: The role of calcination, milling, and mixing solvent. *Ceramics International*, 46(3), 2987–3001. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.296>
- Giannici, F., Longo, A., Balerna, A., Kreuer, K. D., & Martorana, A. (2007). Indium doping in barium cerate: The relation between local symmetry and the formation and mobility of protonic defects. *Chemistry of Materials*, 19(23), 5714–5720. <https://doi.org/10.1021/cm701902p>
- Houzouji, T., Saito, N., Kudo, A., & Sakata, T. (1996). Electroluminescence of TiO₂ film and TiO₂:Cu²⁺ film prepared by the sol-gel method. *Chemical Physics Letters*, 254(1–2), 109–113. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00284-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00284-9)
- Kanuru, S. R., Baskar, K., & Dhanasekaran, R. (2016). Synthesis, structural, morphological and electrical properties of NBT–BT ceramics for piezoelectric applications. *Ceramics International*, 42(5), 6054–6064. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.12.162>
- Karlsson, M., Björketun, M. E., Sundell, P. G., Matic, A., Wahnström, G., Engberg, D., Börjesson, L., Ahmed, I., Eriksson, S., & Berastegui, P. (2005). Vibrational properties of protons in hydrated BaIn_xZr_{1-x}O_{3-x/2}. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(9). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.094303>
- Kim, Y. II, Jung, J. K., & Ryu, K. S. (2004). Structural study of nano BaTiO₃ powder by Rietveld refinement. *Materials Research Bulletin*, 39(7–8), 1045–1053. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.03.001>
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1960). *Introduction to ceramics*.
- Liu, Y., & West, A. R. (2009). Ho-doped BaTiO₃: Polymorphism, phase equilibria and dielectric properties of BaTi_{1-x}HoxO_{3-x/2}: 0 ≤ x ≤ 0.17. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(15), 3249–3257. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.033>
- Lou, Q., Shi, X., Ruan, X., Zeng, J., Man, Z., Zheng, L., Park, C. H., & Li, G. (2018). Ferroelectric properties of Li-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(8), 3597–3604. <https://doi.org/10.1111/jace.15480>
- Lu, D. Y., Peng, Y. Y., Yu, X. Y., & Sun, X. Y. (2016). Dielectric properties and defect chemistry of La and Tb co-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 681, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.119>
- Makovec, D., Samardžija, Z., & Drogenik, M. (n.d.). Solid Solubility of Holmium, Yttrium, and Dysprosium in BaTiO₃.
- Mote, V., Purushotham, Y., & Dole, B. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *SpringerVD Mote, YP Purushotham, BN DoleJournal of Theoretical and Applied Physics*, 2012•Springer, 6(1). <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
- Rahman, S. M. H., Knee, C. S., Ahmed, I., Eriksson, S. G., & Haugsrud, R. (2012). 50 mol% indium substituted BaTiO₃: Characterization of structure and conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9), 7975–7982. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.139>
- Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Rodríguez-Carvajal, J. and R. T. (1998). FullProf. 98 and WinPLOTR: new windows 95/NT applications for diffraction. *Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter*, 20, May–August.
- Stølen, S., Bakken, E., & Mohn, C. E. (2006). Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(4), 429–447. <https://doi.org/10.1039/B512271F>
- Tahir, M., & Amin, N. A. S. (2015). Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.037>
- Valenzuela-Carrillo, M. I., Pérez-Labra, M., Barrientos-Hernández, F. R., Romero-Serrano, J. A., Reyes-Pérez, M., Cruz-Ramírez, A., Flores-Guerrero, M. U., & Juárez-Tapia, J. C. (2024). Synthesis and structural evolution of Ba_{1-3x}La_{2x}Ti_{1-3x}Bi_{4x}O₃ solid solutions (0.0 ≤ x ≤ 0.05). *Heliyon*, 10(19), e38463. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38463>
- Wang, E., Yang, W., & Cao, Y. (2009). Unique surface Chemistry C, 113(49), 20912–20917. <https://doi.org/10.1021/jp9041793>
- Yongping, P., Wenhu, Y., & Shoutian, C. (2007). Influence of Rare Earths on Electric Properties and Microstructure of Barium Titanate Ceramics. *Journal of Rare Earths*, 25(5), 154–157. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60546-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60546-8)
- Zhang, W., Feng, Q., Hosono, E., Asakura, D., Miyawaki, J., & Harada, Y. (2020). Tetragonal Distortion of a BaTiO₃ /Bi_{0.5} Na_{0.5} TiO₃ Nanocomposite Responsible for Anomalous Piezoelectric and Ferroelectric Behaviors. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01845>
- Zhang, W., Liu, Y., Pei, X., & Chen, X. (2017). Effects of indium doping on properties of xIn-0.1%Gd-TiO₂ photocatalyst synthesized by sol-gel method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 104, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2016.12.031>
- Zhong, D., Liu, W., Tan, P., Zhu, A., Qiao, L., Bian, Y., & Pan, J. (2019a). Efficient hydrogen generation of indium doped BaTiO₃ decorated with CdSe quantum dots: Novel understanding of the effect of doping strategy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1627–1639. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.113>
- Zhong, D., Liu, W., Tan, P., Zhu, A., Qiao, L., Bian, Y., & Pan, J. (2019b). Efficient hydrogen generation of indium doped BaTiO₃ decorated with CdSe quantum dots: Novel understanding of the effect of doping strategy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1627–1639. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.113>

Pithan, C., Katsu, H., & Waser, R. (2020). Defect chemistry of donor-doped BaTiO₃ with BaO-excess for reduction-resistant PTCR thermistor applications – redox-behaviour. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(15), 8219–8232. <https://doi.org/10.1039/c9cp06793k>

Pavlović, V. P., Stojanović, B. D., Pavlović, V. B., Marinković-Stanojević, Z., Živković, Lj., & Ristić, M. M. (2008). Synthesis of BaTiO₃ from a

mechanically activated BaCO₃–TiO₂ system. *Science of Sintering*, 40(1), 21–26. <https://doi.org/10.2298/sos0801019p>

ACEPTADO--ACCEPTED