

**STUDIUL PROPRIETĂȚILOR
ELECTRICE ALE MATERIALELOR
CERAMICE DE TIP NaTaO_3 CU
STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ**

Dan Mălăescu

Conducător științific

**C.S. I. dr.
Ioan Grozescu**

**STUDIUL PROPRIETĂȚILOR
ELECTRICE ALE MATERIALELOR
CERAMICE DE TIP NaTaO_3 CU
STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ**

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea Politehnica din Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Fiz. Dan Mălăescu

Conducător științific: C.S.I. dr. fiz. Ioan Grozescu

Cuvânt înainte

În ultimii ani, sinteza compușilor cu structură perovskitică ABO_3 , cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între (1-100) nm, a atras interesul cercetătorilor, în special când au început cercetările pentru găsirea de noi materiale ceramice cu proprietăți electrice sau termoelectrice prestabilite, ceea ce le conferă aplicabilitate în domenii diverse, cum ar fi: electronică, telecomunicații, optică, energetică, etc. În același timp, pentru limitarea utilizării sistemelor perovskitice pe bază de plumb existente pe piață, s-au efectuat studii de obținere a unor materiale alternative fără plumb, compatibile cu cele mai actuale directive de mediu. În acest fel s-au dezvoltat compuși pe bază de oxizi de niobiu și tantal, cum ar fi tantalatul de sodiu ($NaTaO_3$), un oxid perovskit care reprezintă o alternativă fezabilă la compușii pe bază de plumb. Acest compus este un feroelectric, a cărui structură cristalină la temperatura camerei depinde de metoda de preparare, care la rândul său influențează proprietățile electrice, termoelectrice sau fotocatalitice ale compusului. Lucrarea de față abordează atât problematica obținerii și caracterizării din punct de vedere morfologic și structural cât și studiul proprietăților electrice prin măsurători de impedanță complexă a materialelor ceramice perovskitice de tip $NaTaO_3$ nedopate sau dopate cu ioni metalici de Cu sau Al.

Lucrarea a fost elaborată în urma cercetărilor efectuate la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată (I.N.C.D.E.M.C.) Timișoara și la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara.

Mulțumesc pe această cale conducătorului de doctorat domnului fizician **dr. C.S.I Ioan Grozescu** pentru sprijinul acordat pe parcursul elaborării prezentei lucrări, pentru încredere, înțelegere și profesionalism.

Obținerea și caracterizarea morfo-structurală a probelor s-a realizat în cadrul I.N.C.D.E.M.C. Timișoara, fapt pentru care doresc să aduc calde mulțumiri doamnei **CS dr. Paulina Vlăzan** pentru ajutorul acordat în obținerea probelor de $NaTaO_3$ și analiza elementală prin spectroscopie de raze X și doamnei **CS dr. fiz. Paula Sfirloagă** din cadrul aceluiași institut pentru sprijinul acordat în caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și prin dispersie de energie (EDX) a probelor.

Doresc să le mulțumesc și distinșilor profesori de la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara, **conf. univ. dr. Cătălin Marin**, **conf. univ. dr. Aurel Ercuța** și **conf. univ. dr. Paul Barvinschi**, ale căror sugestii, idei și discuții fructuoase pe întregul parcurs al studiilor mele doctorale au fost deosebit de utile.

Totodată menționez faptul că această lucrare este rezultatul proiectului finanțat din contractul POSDRU/159/1.5/S/137750 (2014), proiect strategic "Programe doctorale și postdoctorale – suport pentru creșterea competitivității cercetării în domeniul Științelor exacte" cofinanțat din Fondul Social European - Investiția în oameni, prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Nu în ultimul rând, mulțumirile se îndreaptă către părinții mei, care mi-au acordat sprijinul necondiționat și echilibrul necesar desfășurării întregii activități profesionale din perioada doctoratului.

Timișoara, februarie 2018

Dan Mălăescu

Mălăescu, Dan

Studiul proprietăților electrice ale materialelor ceramice de tip NaTaO_3 cu structură perovskitică

Rezumat,

Lucrarea abordează problematica obținerii și caracterizării din punct de vedere morfologic, structural și al proprietăților electrice a materialelor ceramice perovskitice de tip NaTaO_3 nedopate sau dopate cu ioni metalici de Cu sau Al. Obiectivele principale ale cercetării urmărite în teza de doctorat se referă la: i) studiul dependenței de frecvență și temperatură a conductivității electrice a probelor de NaTaO_3 preparate prin metode diferite utilizând măsurătorile de impedanță complexă; ii) investigații experimentale și teoretice asupra mecanismului de conducție electrică în probele de NaTaO_3 investigate; iii) efectul dopanților asupra conductivității electrice statice și dinamice a probelor preparate prin aceeași metodă; iv) efectul metodei de obținere a probelor dopate cu același tip de ioni metalici, asupra performanței electrice a acestora. Primul capitol tratează noțiuni generale despre importanța temei, caracteristicile materialelor perovskitice în general și caracteristicile tantalatului de sodiu (NaTaO_3) în mod special, fiind specificate totodată aplicațiile și utilizările lor în diverse domenii. În capitolul al doilea, s-a pus accentul pe studiul documentat referitor la metodele de obținere a compușilor de tip ABO_3 cu structură perovskitică (metode convenționale sau ceramice și metode neconvenționale) fiind descrise pe scurt metodele chimice de preparare a compușilor ABO_3 sub formă de pulbere, iar capitolul trei sintetizează metodele de analiză structurală și morfologică ce pot fi aplicate probelor de NaTaO_3 și tehnicile de determinare ale proprietăților electrice ale acestora. Capitolul patru prezintă principalele contribuții privind prepararea și analiza structurală și morfologică a probelor realizate. Ultimile două capitole cuprind contribuțiile proprii referitoare la studiile experimentale privind proprietățile electrice și analiza mecanismelor de conducție din probele de NaTaO_3 nedopate sau dopate cu ioni metalici de Al sau Cu, și explicarea acestora cu diferite modele teoretice.

Cuprins

Cuprins	6
INTRODUCERE	9
Capitolul 1	14
COMPUȘI CU STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ	14
1.1. <i>Perovskiti. Noțiuni generale</i>	14
1.2. <i>Structuri perovskitice</i>	15
1.3. <i>Proprietăți fizico-chimice ale oxizilor pe bază de tantal</i>	19
1.4. <i>Proprietăți electrice ale materialelor perovskitice</i>	21
1.5. <i>Proprietăți dielectrice ale materialelor perovskitice</i>	22
1.5.1. <i>Permitivitatea dielectrică complexă</i>	22
1.5.2. <i>Impedanța complexă</i>	24
1.6. <i>Proprietăți electrochimice</i>	25
1.7. <i>Proprietăți termoelectrice</i>	26
Capitolul 2	28
OBȚINEREA COMPUȘILOR DE TIP ABO_3 CU STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ	28
2.1. <i>Considerații generale</i>	28
2.2. <i>Metoda ceramicii convenționale</i>	30
2.3. <i>Metoda hidrotermală</i>	31
2.3.1. <i>Metoda hidrotermală asistată ultrasonic</i>	33
2.3.2. <i>Metoda hidrotermală în câmp de microunde</i>	34
2.4. <i>Metoda solvotermală</i>	35
2.5. <i>Metoda sol-gel</i>	35
2.6. <i>Metoda coprecipitării chimice</i>	36
2.6.1. <i>Metoda coprecipitării chimice asistată ultrasonic</i>	37
2.6.2. <i>Metoda coprecipitării chimice asistată de microunde</i>	37
Capitolul 3	39
METODE DE CARACTERIZARE ALE COMPUȘILOR DE TIP ABO_3 CU STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ	39
3.1. <i>Introducere</i>	39
3.2. <i>Analiza structurală prin difracție cu raze X</i>	39
3.3. <i>Microscopie electronică de baleiaj/spectroscopia cu energie dispersată de raze X (SEM/EDAX)</i>	41
3.4. <i>Spectroscopia în infraroșu (FT-IR)</i>	43
3.5. <i>Spectroscopia UV-VIS</i>	44
3.6. <i>Măsurarea rezistivității electrice</i>	45
3.6.1. <i>Metoda celor patru sonde coliniare</i>	45
3.6.2. <i>Metoda celor două sonde</i>	46
3.6.3. <i>Instalație experimentală realizată în laborator pentru măsurarea dependenței de temperatură a rezistivității electrice</i>	47
3.7. <i>Metoda RLC-metrului pentru determinarea impedanței complexe a probelor</i>	48
Capitolul 4	51
PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI MORFOLOGICĂ A PROBELOR PEROVSKITICE DE $NaTaO_3$	51

4.1. Considerații generale	51
4.2. Metoda hidrotermală de sinteză a probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere.....	51
4.2.1. Analiza structurală prin difracție cu raze X a probelor	52
4.2.2. Caracterizarea morfologică a probelor prin analiza SEM/EDAX	54
4.3. Sinteza probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere nedopate/dopate cu ioni de Al sau Cu prin metoda ultrasonării.....	56
4.3.1. Analiza structurală prin difracție cu raze X a probelor	56
4.3.2. Caracterizarea morfologică a probelor prin analiza SEM/EDAX	58
4.4. Sinteza probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere nedopate/dopate cu ioni de Al sau Cu prin metoda sol-gel.....	59
4.4.1. Analiza structurală prin difracție cu raze X a probelor.....	60
4.4.2. Caracterizarea morfologică a probelor prin analiza SEM/EDAX	61
4.5. Analiza probelor de NaTaO_3 prin spectroscopia în infraroșu (FT-IR)	62
4.6. Concluzii parțiale.....	65
Capitolul 5	66
STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE PROBELOR PEROVSKITICE DE NaTaO_3 NEDOPATE	66
5.1. Studiul proprietăților electrice ale unor materiale oxidice compozite pe bază de tantal și sodiu [119].....	66
5.1.1. Scopul studiului.....	66
5.1.2. Probe. Caracterizare morfo-structurală	66
5.1.3. Analiza prin spectroscopie UV-VIS	68
5.1.4. Proprietăți electrice ale probelor NaTaO_3 investigate	69
5.1.5. Concluzii parțiale	72
5.2. Studiul proprietăților electrice ale probelor de NaTaO_3 prin metoda spectroscopiei de impedanță [131]	73
5.2.1. Scopul studiului.....	73
5.2.2. Probe. Caracterizare morfo-structurală	74
5.2.3. Măsurători electrice; spectroscopia de impedanță.....	75
5.2.4. Rezultate experimentale și discuții	77
5.2.5. Concluzii parțiale	79
5.3. Model pentru determinarea componentelor permitivității dielectrice complexe a materialelor perovskitice de tip NaTaO_3 utilizând măsurătorile de impedanță complexă	80
5.3.1. Considerații teoretice asupra modelului propus	80
5.3.2. Verificarea modelului.....	82
5.3.3. Concluzii parțiale	86
Capitolul 6	87
STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE PROBELOR PEROVSKITICE DE NaTaO_3 DOPATE CU IONI METALICI	87
6.1. Studiu privind structura și mecanismele de conducție electrică în materiale ceramice perovskitice de tip NaTaO_3 dopate cu ioni de Cu [115]	87
6.1.1. Scopul studiului.....	87
6.1.2. Caracterizarea morfo-structurală și optică a probei	87
6.1.3. Dependența de frecvență și temperatură a impedanței complexe a probei	90
6.1.4. Analiza mecanismului conducției electrice în proba investigată.....	92

6.1.5. Concluzii parțiale	99
6.2. Studiu privind performanța electrică a probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al obținute prin metode diferite	100
6.2.1. Scopul studiului	100
6.2.2. Proprietățile morfo-structurale și optice ale probelor	100
6.2.3. Dependența de frecvență a impedanței complexe a probelor	103
6.2.4. Analiza performanței electrice a probelor perovskitice NaTaO_3 dopate cu ioni de Al	106
6.2.5. Concluzii parțiale	108
6.3. Studiul comparativ privind mecanismele de conducție electrică în probele NaTaO_3 obținute prin metoda sol-gel și dopate cu ioni metalici de Al sau Cu	109
6.3.1. Scopul studiului	109
6.3.2. Proprietățile structurale, morfologice și optice ale probelor	109
6.3.3. Dependența de frecvență și temperatură a impedanței complexe a probelor	111
6.3.4. Dependența de frecvență și temperatură a conductivității electrice a probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al sau Cu	116
6.3.5. Concluzii parțiale	123
Capitolul 7	124
CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	124
Bibliografie:	130
ANEXA 1	137
Lista lucrărilor științifice	137
Listă abrevieri	139
Listă figurilor	140

INTRODUCERE

Prepararea materialelor ceramice din pulberi nanocristaline cu proprietăți optime pentru aplicațiile dorite este considerată dificilă și complexă datorită factorilor ce trebuie luați în considerare pentru a putea asigura reproductibilitatea acestora. Variația proprietăților în cazul materialelor nanocristaline de tipul ABO_3 este legată de distribuția cationilor între pozițiile tetraedrice și octaedrice ale rețelei cristaline, care depind de condițiile și metoda de sinteză. Sinteza compușilor cu structură perovskitică ABO_3 reprezintă un domeniu de mare interes la ora actuală, datorită proprietăților particulare ale acestor materiale, ceea ce le conferă aplicabilitate în domenii diverse (electronică, telecomunicații, optică, energetică, medicină, biologie, etc.). Sinteza acestor materiale cu dimensiuni ale particulelor cuprinse în domeniul 1-100 nm, a atras interesul cercetătorilor, mai ales în ultimul deceniu când au început cercetările pentru găsirea de noi materiale ceramice cu proprietăți electrice sau termoelectrice. Dintre materialele cu structură perovskitică mai cunoscute, sunt cele pe bază de plumb, de tipul $PbZrO_3$ și $PbTiO_3$ (PZT) cu comportare piezoelectrică, utilizându-se ca senzori și traductoare piezoelectrice [17]. Pentru a preveni și limita utilizarea sistemelor pe bază de plumb existente pe piață, s-au efectuat studii de obținere a unor materiale alternative fără plumb compatibile cu cele mai actuale directive de mediu. În acest fel s-au dezvoltat compuși pe bază de oxizi de niobiu și tantal, cum ar fi tantalatii alcalini și niobații, considerați a fi cei mai promițători compuși din lista de materiale ceramice funcționale pentru tehnologii viitoare [18, 19]. Dintre acești compuși, tantalatul de sodiu ($NaTaO_3$) este un oxid perovskit care reprezintă o alternativă fezabilă la compușii pe bază de plumb [36,37].

Cei mai importanți parametri aferenți structurilor perovskitice, și care sunt utilizați pentru a modifica compoziția chimică, sunt lărgimea benzii (interacțiunea electron hopping) și gradul de ocupare al benzii (sau nivelul de dopaj). Acești parametri controlează energia cinetică a electronilor de conducție, care determină atât fenomenele ce rezultă la contactul metal – izolator, cât și relația ferromagnetic – antiferromagnetic în perovskiti adică tipul de interacțiuni magnetice [38].

O altă trăsătură importantă a perovskitilor și a structurilor asemănătoare este faptul că acești compuși sunt potriviți pentru procesul de dopare, deoarece structura lor este foarte stabilă în ceea ce privește modificările la nivelul pozițiilor tetraedrice A.

Metodele de obținere a materialelor nanocristaline perovskitice [69] pot fi împărțite în două categorii: a) metode ceramice sau convenționale; b) metode neconvenționale. În prima categorie, obținerea materialelor oxidice de tipul ABO_3 sub formă de nanoparticule se realizează prin reacții în fază solidă la temperaturi relativ ridicate, din precursori oxizi metalici sau prin descompunerea termică în oxizi a carbonaților, azotaților, oxalaților, sulfaților, etc. [70]. În cadrul celei de a doua categorii, a metodelor neconvenționale, obținerea nanomaterialelor oxidice de tip perovskit ABO_3 se poate realiza pe cale umedă, la temperaturi relativ scăzute înlăturând astfel dezavantajele specifice metodei ceramice. Avantajul procedeelor pe cale umedă constă în obținerea unei distribuții moleculare omogene, asigurarea unui control mai bun asupra condițiilor de reacție, o distribuție dimensională strânsă, aproape uniformă, obținându-se particule cu granulație fină și suprafață specifică controlată în funcție de domeniul de aplicație propus. Cele mai utilizate metode neconvenționale sunt: metoda

hidrotermală, metoda solvotermală, metoda sol-gel, coprecipitarea chimică, metoda microemulsiei, etc.

Scopul principal al prezentei cercetări constă în obținerea materialelor ceramice perovskitice de tantalat de sodiu (NaTaO_3) sub formă de pulbere nedopate sau dopate cu ioni metalici de Al sau Cu, cu proprietăți electrice controlate, utilizând metode de sinteză îmbunătățite față de cele raportate în literatura de specialitate, care să asigure un control riguros al dimensiunilor, structurii și proprietăților acestora.

Obiectivele principale ale tezei constau în:

- obținerea și caracterizarea morfo-structurală a probelor de NaTaO_3 sub formă de pulberi preparate prin metode diferite: metoda hidrotermală, metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție și metoda sol-gel precum și modificarea proprietăților fizice ale probelor obținute prin adăugarea de dopanți;
- studierea proprietăților electrice și optice ale probelor de NaTaO_3 obținute prin diferite metode;
- studiul dependenței de frecvență și temperatură a conductivității electrice a probelor de NaTaO_3 sub formă de pulberi preparate prin metode diferite utilizând măsurătorile de impedanță complexă;
- investigații experimentale și teoretice asupra mecanismului de conducție electrică în diferite probe de NaTaO_3 nedopate sau dopate cu ioni metalici;
- efectul dopanților asupra conductivității electrice statice și dinamice a probelor preparate prin aceeași metodă;
- efectul metodei de obținere a probelor dopate cu același tip de ioni metalici, asupra performanței electrice a acestora.

Toate aceste obiective au fost îndeplinite, iar studiile realizate au făcut obiectul unor articole publicate, a unor rezultate prezentate la conferințe internaționale conducând la o serie de rezultate și contribuții originale prezentate în capitolele 4, 5 și 6 ale tezei de doctorat.

În acest sens, am prezentat metodele de preparare, caracteristicile structurale și morfologice ale unui număr de unsprezece probe de tantalat de sodiu (NaTaO_3) nedopate sau dopate cu ioni metalici de Cu sau Al, obținute prin: metoda hidrotermală, metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, metoda sol-gel și metoda ultrasonării și metoda sol-gel cu utilizarea dopanților. Pulberile astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și structural dar și prin măsurători electrice în câmp static și dinamic.

Teza de doctorat este structurată în șase capitole, precedate de introducere și urmate de concluzii, bibliografie și anexe.

Capitolul 1 prezintă un studiu de literatură în care sunt cuprinse noțiuni referitoare la importanța temei, caracteristicile materialelor perovskitice în general și caracteristicile tantalatului de sodiu (NaTaO_3) de tip perovskit în mod special, fiind specificate totodată aplicațiile și utilizările lor în diverse domenii. Sunt prezentate diverse aspecte legate de proprietățile electrice, electrochimice, optice și termoelectrice specifice care sunt prezentate la modul general în partea de final a capitolului.

Capitolul 2 constituie un studiu documentat referitor la metodele de obținere a compușilor de tip ABO_3 cu structură perovskitică (metode convenționale sau ceramice și metode neconvenționale) fiind descrise pe scurt metodele chimice de preparare a compușilor ABO_3 sub formă de pulbere. Metoda ceramică convențională numită și metoda reacției în fază solidă este utilizată pentru fabricarea compușilor sub formă de pulberi în cantități mari, cu costuri minime și randament mare. Metodele neconvenționale de sinteză au apărut odată cu progresele tehnologice din domeniul științei materialelor ca o adaptare la cerințele pieței pentru materiale avansate. Dintre metodele neconvenționale descrise în lucrare pentru obținerea compușilor ceramici ABO_3

amintesc: metoda hidrotermală, metoda ultrasonării, metoda sol-gel și metoda coprecipitării chimice.

Capitolul 3 sintetizează metodele de analiză structurală și morfologică ce pot fi aplicate probelor de NaTaO_3 și tehnicile de determinare ale proprietăților electrice ale acestora. Dintre numeroasele metode de caracterizare (morfologică, structurală, elementală, de fază, electrică, dielectrică) sunt prezentate acele metode care au fost utilizate în elaborarea lucrării. Analiza structurală și morfologică a materialelor de tip perovskit a fost realizată în principal prin difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleaj (SEM/EDAX), spectroscopie UV-VIS, spectroscopie în infraroșu (FT-IR) iar investigarea unor proprietăți electrice ale materialelor investigate s-a făcut prin diverse măsurători electrice statice și dinamice.

În capitolul 4 sunt prezentate contribuțiile proprii la prepararea probelor de NaTaO_3 și caracterizarea morfologică și structurală a probelor obținute. Au fost sintetizate unsprezece probe de tantalat de sodiu nedopate sau dopate cu ioni metalici de Al sau Cu, prin trei metode diferite de sinteză (metoda hidrotermală clasică, metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, metoda sol-gel și metoda ultrasonării și metoda sol-gel cu utilizarea dopanților) utilizând diferiți precursori. Toate probele au fost analizate structural și morfologic prin difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleaj (SEM/EDAX), spectroscopie UV-VIS și spectroscopie în infraroșu (FT-IR). O parte din aceste cercetări au fost comunicate ca cercetări preliminare la conferințe internaționale sau publicate în reviste ISI [115].

Capitolul 5 cuprinde studiile experimentale și contribuțiile proprii în determinarea proprietăților electrice ale probelor perovskitice de NaTaO_3 nedopate. Astfel a fost studiată influența metodei de preparare ale unor materiale oxidice compozite pe bază de tantal și sodiu asupra conductivității lor electrice pentru două probe compozite pe bază de oxizi de Ta-Na sub formă de pulbere, comparativ cu o probă de NaTaO_3 cu structură perovskitică. Dependența de temperatură a probelor a fost măsurată cu ajutorul unei instalații experimentale de laborator pe care am conceput-o și realizat-o. Pe baza măsurătorilor de rezistivitate electrică s-a determinat energia de activare termică a probelor E_a , confirmând astfel comportamentul tipic semiconductoarelor pentru probele investigate. În domeniul de temperatură investigat (30 - 200) °C, mecanismul de conducție electrică în probele investigate a fost analizat pe baza modelului teoretic Mott de salt pe distanță variabilă VRH (*variable range hopping model*), putând astfel calcula parametrii aferenți modelului: coeficientul caracteristic de temperatură T_0 , densitatea stărilor localizate la nivel Fermi $N(E_F)$, distanța de salt R și energia de salt W .

Un alt studiu prezentat în acest capitol este studiul proprietăților electrice ale probelor de NaTaO_3 utilizând metoda impedanței complexe. Acesta a fost aplicat pentru patru probe de NaTaO_3 , preparate prin două metode: metoda hidrotermală și respectiv metoda sol-gel. Scopul studiului a constat în investigarea caracteristicilor dielectrice și rezistive ale probelor urmărind totodată și efectul metodei de sinteză și a compoziției probelor asupra acestor caracteristici. În acest sens am determinat componentele reală Z' și imaginară Z'' ale impedanței complexe a probelor în funcție de frecvența f a câmpului, în banda de frecvențe (20 Hz - 2 MHz) și la temperatura camerei. Din măsurătorile de impedanță complexă și a spectrului de impedanță obținut experimental pentru probele investigate, am corelat aceste rezultate cu caracteristicile morfo-structurale și metoda de obținere a probelor investigate și totodată s-a determinat circuitul electric echivalent corespunzător spectrului de impedanță obținut experimental și pe baza acestuia au fost evaluați parametrii rezistivi (R) și capacitivi (C) aferenți circuitului echivalent care corespund contribuțiilor particulelor și respectiv limitei de separare a particulelor.

Ultimul studiu prezentat în capitol a constatat în propunerea unui model teoretic de determinare a componentelor permitivității dielectrice complexe a probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere, obținute prin două metode diferite, utilizând măsurătorile de impedanță complexă. Pe baza modelului teoretic dezvoltat am arătat că cele două componente ($\epsilon'_r(\omega)$ și $\epsilon''_r(\omega)$) pot fi determinate dacă se cunoaște atât geometria probei (lungimea d și aria secțiunii transversale A) cât și componentele reală $Z'(\omega)$ și imaginară $Z''(\omega)$ a impedanței complexe a acesteia.

Modelul permite determinarea componentelor reală și imaginară a permitivității dielectrice complexe datorate doar relaxării dielectrice, prin eliminarea pierderilor prin conducție, rezultatele obținute fiind similare cu cele obținute de alți autori utilizând alte metode de măsurare, pentru același tip de probe.

Rezultatele cercetărilor proprii obținute și prezentate în cap. 5, au fost publicate în reviste ISI [119], BDI [131] sau comunicate la conferințe internaționale.

Capitolul 6 prezintă studiile experimentale și contribuțiile proprii în determinarea proprietăților electrice ale probelor perovskitice de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al sau Cu. Astfel, un prim studiu se referă la influența dopării cu ioni de Cu a unei probe de NaTaO_3 obținută prin ultrasunare (proba US-Cu), asupra structurii și mecanismelor de conducție electrică din această probă. Pe baza măsurătorilor de impedanță complexă, în domeniul de frecvență cuprins între 20 Hz și 2 MHz și la temperaturi din domeniul (303–393) K am determinat spectrul de conductivitate care prezintă două părți: un platou la frecvențe joase, care corespunde conductivității statice (*dc-conductivity*) și o regiune de dispersie la frecvențe mari corespunzătoare creșterii rapide a conductivității (*ac-conductivity*). Rezultatele arată că în domeniul de joasă temperatură, cuprins între 30 °C și 70 °C, conductivitatea statică crește cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi peste 80 °C conductivitatea statică σ_{dc} descrește cu creșterea temperaturii, comportare ce a fost explicată pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott. Energia de activare termică pentru conducție E_{cond} , a fost determinată din măsurători de conductivitate statică și arată o creștere liniară cu creșterea temperaturii, între 175 meV and 215 meV. Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{ac} au fost explicate pe baza modelului teoretic CBH (*correlated barrier hopping*), în care fenomenul de conducție din proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu, este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate. Utilizând acest model am determinat energia benzii interzise W_m a probei investigate.

Rezultatele obținute pentru W_m arată că doparea tantalatului de sodiu NaTaO_3 cu ioni metalici de Cu conduce la scăderea benzii de energie interzise a probei ceea ce poate determina o creștere a conductivității electrice a probelor NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Cu. Aceste rezultate au fost publicate în lucrarea ISI [115].

Un alt studiu prezentat în acest capitol se referă la influența metodei de preparare asupra performanței electrice a două probe de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al dar obținute prin două metode diferite: metoda sol-gel (proba SG-Al) și metoda ultrasunării (proba US-Al), studiu realizat pe baza măsurătorilor de impedanță complexă.

Conductivitatea statică σ_{dc} corespunzătoare probei SG-Al este mai mare de aproximativ 6,5 ori decât cea corespunzătoare probei US-Al, ceea ce ar putea constitui o creștere a performanței din punct de vedere electric pentru probele NaTaO_3 sintetizate prin metoda sol-gel în raport cu probele obținute prin metoda ultrasunării și dopate cu ioni metalici de Al. Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{ac} a celor două probe, au permis determinarea energiei benzii interzise W_m și a lungimii de salt minim R_{min} , folosind modelul teoretic CBH. Aceste rezultate arată că

doparea materialului ceramic NaTaO_3 cu ioni metalici de Al conduce la scăderea benzii de energie interzise sub 1 eV , pentru ambele probe dopate indiferent de metoda de preparare utilizată, mai mică decât în cazul materialului nedopat, ceea ce poate determina o creștere a conductivității electrice deci a performanței electrice a probelor NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al.

Ultimul studiu prezentat în acest capitol se referă la efectul dopantului asupra mecanismelor de conducție electrică din două probe de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu și preparate prin aceeași metodă sol-gel. Rezultatele arată că energia de activare datorată conducției, E_{cond} este mai mare în cazul probei SG-Cu față de proba SG-Al, comportament explicat pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott. Totodată, rezultatul obținut poate fi pus în corelație și cu faptul că în probele investigate fenomenul de conducție în câmp alternativ σ_{ac} este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate, conform modelului CBH, care în cazul probei de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (SG-Cu) este prezent doar la temperaturi ridicate, peste $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Toate aceste ultime rezultate sunt contribuții originale și au fost trimise spre publicare la o revistă cu factor ISI (*Ceramics International*).

În finalul tezei de doctorat sunt prezentate concluziile generale și contribuțiile originale ale autorului.

Cercetările și studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat au fost diseminate într-un număr de 6 articole sau raportări prezentate la conferințe, dintre care 2 articole în publicații cotate ISI, 1 în publicație indexate BDI și 3 lucrări prezentate la conferințe internaționale.

Capitolul 1

COMPUȘI CU STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ

1.1. Perovskiți. Noțiuni generale

În anul 1802 chimistul suedez A. G. Ekerberg în urma analizării unor minerale cu niobiu a reușit să izoleze oxidul unui metal necunoscut până atunci, căruia i-a dat numele de tantal (Ta). Inițial, în mod eronat s-a considerat faptul că cele două elemente, niobiul și tantalul sunt identice, confuzia fiind eliminată de către chimistul german Heinrich Rose în 1846, care a stabilit că cele două elemente metalice sunt distincte. Reluând cercetările întreprinse de către Ekberg și Rose, în anul 1905 Werner von Bolton a reușit să obțină tantal metalic rafinat prin topirea în vid a pulberii metalice [1]. Tantalul metalic (Ta) este foarte stabil și nu este toxic, devenind împreună cu oxizii săi complecși atractiv pentru aplicații. Totodată Ta are o bună rezistență la coroziune, datorită unui strat de oxid natural de protecție [2,3], care este pentaoxidul de tantal (Ta_2O_5), unul dintre cei mai importanți oxizi utilizați în aplicații optice, electronice și medicale [3]. Spre exemplu, tantalul metalic este utilizat pe scară largă în implanturi ortopedice datorită biocompatibilității relativ bune în comparație cu alte metale [3].

De asemenea tantalajii alcalini cu structuri de tip perovskit cum ar fi, tantalatul de potasiu ($KTaO_3$ - *KTO*), tantalatul de sodiu ($NaTaO_3$ - *NTO*) și tantalatul de litiu ($LiTaO_3$ - *LTO*), sunt materiale ceramice funcționale importante, a căror proprietăți fizico-chimice le recomandă ca potențiali candidați pentru aplicații în domeniul microelectronicii, proceselor fotocatalitice, tehnologia informației, conversia energiei electrice sau medicină [4].

O structură de tip perovskit se poate defini ca fiind o celulă cubică elementară având formula chimică ABO_3 , în care cationii A reprezintă un metal monovalent sau bivalent din clasa metalelor alcaline, alcalino-pământoase sau chiar lantanide și ocupă pozițiile din colțurile cubului, cationii B reprezintă un metal tetravalent sau pentavalent și ocupă poziția centrală a cubului. Anionii de oxigen O, sunt așezați în mijlocul fețelor cubului (figura 1.1 a). De asemenea, structura perovskit poate fi considerată ca fiind formată dintr-o serie de octaedre BO_6 aranjate într-un model cubic simplu (figura 1.1 b). Aceste octaedre sunt legate între ele prin atomii de oxigen care sunt puși în comun cu atomii A ocupând spațiile dintre octaedre. Pentru astfel de perovskiți constanta rețelei are valoarea în jur de 4 Å.

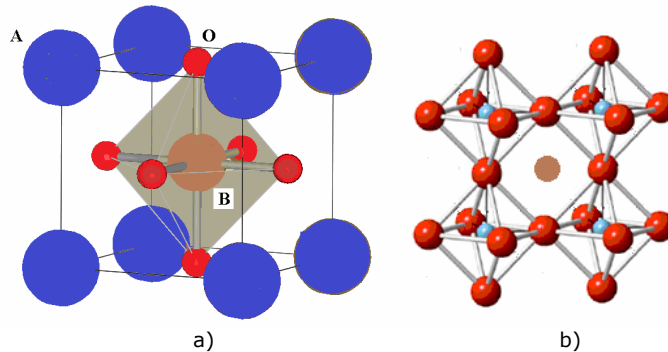


Fig.1.1. Structuri de tip perovskit ABO_3 (a) celula elementară; (b) serie de octaedre BO_6

Denumirea de *perovskit* a fost dată inițial oxidului de calciu și titan ($CaTiO_3$), un mineral descris pentru prima dată de mineralogul german Gustav Rose în anul 1839 și a cărei structură cristalină omologă este arătată în figura 1.2.



Fig. 1.2. Mineralul $CaTiO_3$ cu structură de perovskit

1.2. Structuri perovskitice

Prin aplicarea unui câmp electric asupra unei structuri perovskit, cationul B este deplasat în sensul câmpului iar anionii de oxigen sunt deplasați în poziția opusă, având loc astfel o rupere de simetrie, ceea ce generează în celulă apariția unui moment dipolar diferit de zero și astfel o polarizație macroscopică de tip feroelectric. Ca urmare, rețeaua cristalină nu mai este cubică, deplasarea cationului central B fiind însoțită totodată și de o deformare a rețelei cristaline pe această direcție. În acest fel celula devine tetragonală, cu polarizația de-a lungul direcției de deplasare a cationului central B. Un avantaj practic al structurii perovskit este posibilitatea substituției cu o gamă diversă de elemente metalice din tabelul periodic (de peste 90%) [5, 6], în pozițiile A și B, fără ca aceste substituții să genereze schimbări majore în structura cristalină globală, dar oferind posibilitatea de a induce proprietăți funcționale diferite. Aceasta conduce la un număr foarte mare de compuși cu proprietăți remarcabile, cum ar fi: feroelectrici ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, PZT), piezoelectrice (PZT, (K, Na) NbO_3 -NN), feromagnetici ($SrRuO_3$), compuși cu conductivitate de tip ionică-electronică ((La, Sr) MnO_3), compuși cu mobilitate

electronică mare (SrTiO_3), compuși cu proprietăți optice neliniare (LiNbO_3 , LiTaO_3) și proprietăți catalitice (NaTaO_3) etc. [5, 7].

Studii detaliate asupra structurii, compoziției și purității perovskitelor pot fi realizate prin utilizarea tehnicilor moderne de analiză, cum ar fi: difracția de raze X și tehnica împrăștierii de neutroni. Analiza structurii celulei cristaline perovskitice oferă informații care pot indica faptul dacă structura este ideală sau distorsionată. În general, perovskitii prezintă o structură cubică sau pseudo-cubică, însă pe măsură ce tehnicile experimentale s-au dezvoltat, determinarea structurii cristaline a fost mai precisă și ca urmare numărul de simetrii propuse a crescut, putându-se evidenția și structurile distorsionate. La temperatura camerei, o mare parte din materialele perovskit au structură distorsionată ortorombică cu simetrie $Pnma$. Totodată, este posibilă și o distorsiune mai pronunțată de tip romboedrică cu simetrie spațială $R3c$, structuri reprezentate schematic în figura 1.3 a) și b) [8], structurile distorsionale fiind datorate diferențelor dintre dimensiunile cationilor ceea ce conduce la apariția efectului Jahn-Teller [9].

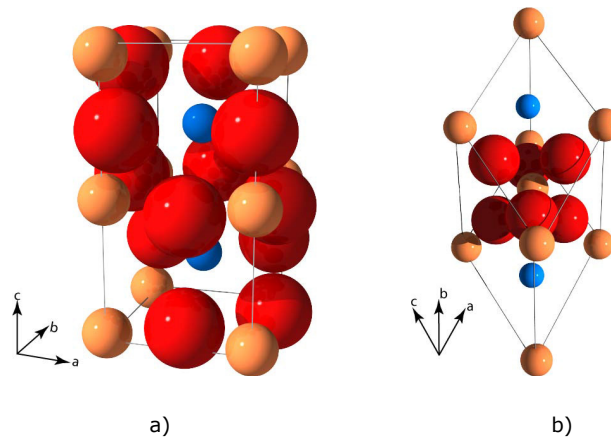


Fig. 1.3. Structuri distorsionate ABO_3 reprezentate schematic: a) ortorombică ($Pnma$); b) romboedrică ($R3c$) (ionii A - sfere albastre; ionii B - sfere maro și ionii de oxigen - sfere roșii) [8].

Considerând o celulă perovskitică ideală, se poate stabili o relație între suma razelor ionilor implicați în celulă:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

unde r_A este raza cationului A; r_B , raza cationului B și r_O , raza anionului (a oxigenului).

Evaluarea gradului de distorsiune al unei structuri perovskitice se poate face prin introducerea *factorului de toleranță* t descris de Goldschmidt [10] prin relația:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.2)$$

Dacă factorul de toleranță este egal cu unitatea a ($t = 1$), există o combinație perfectă între dimensiunile ionilor participanți, care conduce la o structură cubică ideală. Dacă t are o valoare diferită de unitate, atunci se observă structuri de tip *calcit* și *aragonit* (pentru $t > 1$) și respectiv de tip *ilmenit* (pentru $t < 1$). Aceste distorsiuni sunt datorate dimensiunii prea mici a cationului A, astfel că octaedrele se înclină pentru a optimiza poziția acestui cation în spațiul dintre octaedre. În structurile perovskite cu

factori de toleranță mai mari decât unitatea, deplasările cationice sunt frecvent observate. Tabelul 1.1 indică factorii de toleranță Goldschmidt pentru compușii perovskiti obișnuiți.

Tabelul 1.1. Factorii de toleranță pentru unii compuși perovskitici obișnuiți [11]

Compusul	t	Grup spațial	Sistem de înclinare
BaTiO ₃	1,071	$P4mm$	$a^0a^0c^0$
SrTiO ₃	1,009	$Pm\bar{3}m$	$a^0a^0a^0$
NaTaO ₃	0,974	$Pnma$	$a^+b^-b^-$
CaTiO ₃	0,973	$Pnma$	$a^+b^-b^-$

Superscripturile + și - se referă la înclinarea unei axe date, în direcțiile x, y și z. Un + indică faptul că înclinările succesive în jurul unei axe sunt egale în aceeași direcție (în față) și un - indică faptul că înclinările succesive pe o axă sunt egale ca valoare, dar opuse în direcția (în afara fazei). Indicele 0 este folosit când structura nu prezintă nici o înclinare [11].

Perovskitii cu structură ideală (figura 1.4 a) sunt izolatori electrici, între atomii din nodurile rețelei cristaline existând forțe de legătură foarte puternice care îi imobilizează în aceste poziții. Compușii distorsionați (figura 1.4 b și c), prezintă proprietăți electrice și magnetice diferite de perovskitii cu structură ideală și destul de greu de evaluat teoretic. Ca exemple de perovskiti simpli, cu proprietăți care au atras atenția cercetătorilor fiind utili în aplicații, se pot aminti: BaTiO₃ feroelectric, PbZrO₃ și NaNbO₃ antiferoelectrics și mai recent NaTaO₃ (figura 1.5).

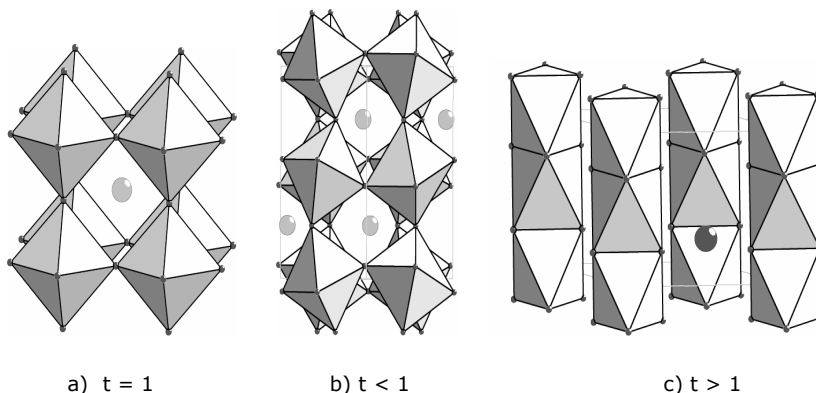


Fig. 1.4. Structuri perovskitice în funcție de factorul de toleranță t : a) structură cubică ideală; b) structuri de tip ilmenit; c) diverse structuri hexagonale (calcit și aragonit)

O descriere a perovskitului NaTaO₃ cu structura cubică (figura 1.6 a)), din grupul spațial $Pm\bar{3}m$, a fost făcută pentru prima dată de Ismailzade [12, 13].

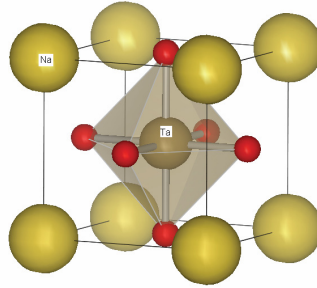


Fig. 1.5. Structura cristalină a NaTaO_3 cu structură perovskitică

În acest caz al perovskitului cu structură cubică, din Fig. 1.6 (a), descrierea cea mai frecventă este cea în care cationul Na se află în centrul unui cub definit de opt unități octaedrice TaO_6 din colțurile cubului. Cationul de Na este înconjurat de 12 anioni de O dispuși într-o structură dodecaedrică, iar cationul Ta ocupă pozițiile octaedrice cu șase ioni de O .

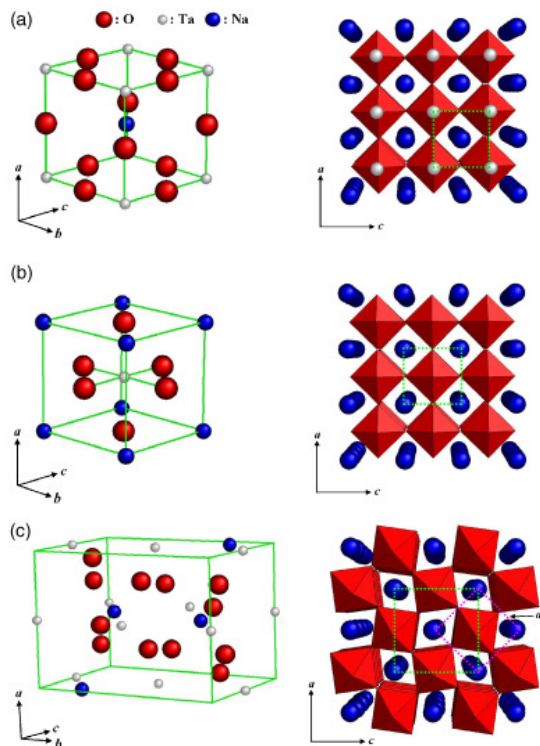


Fig. 1.6. Celula unitate și structurile cristaline ale NaTaO_3 : (a) cubică; (b) monoclinică; (c) ortorombică [13]

Structura monoclinică a pulberii NaTaO_3 cu grupul spațial $P2/m$ a fost studiată cu ajutorul difracției de raze X (XRD) [12]. Comparativ cu faza cubică, deplasările ionilor Ta în faza monoclinică sunt foarte mici. Deplasarea paralelă a ionilor de Na și O de-a lungul axei b_p este observată în rețeaua NaTaO_3 , unde prin a_p , b_p și c_p este indicată celula primitivă pentru rețeaua perovskitică cubică. Deoarece abaterile de la structura cubică ideală sunt minore, unghiul β al structurii monoclinice (fig. 1.6 (b)) este foarte aproape de 90° .

Structura ortorombică a pulberii NaTaO_3 cu grupul spațial $Pcmm$ a fost determinată folosind difracția de neutroni [14]. Structura ortorombică NaTaO_3 în $Pcmm$ implică o înclinare în fază a octoedrilor înspre axa c_p și o înclinare a axelor octaedrice paralele cu axa b_p . Structura ortorombică a NaTaO_3 este prezentată în Fig. 1.6 (c), în care celula unitate este construită prin $(1,41a_p \times 2b_p \times 1,41c_p)$ cu înclinare evidentă a octoedrelor TaO_6 .

În concluzie, se poate afirma că în structura de tip perovskit distorsiunile au loc ca urmare a substituției cationilor. Acest fapt poate fi folosit la obținerea și controlul proprietăților fizice și chimice prestabilite, diferitele structuri rezultate fiind funcție de grupul spațial și factorul de toleranță.

1.3. Proprietăți fizico-chimice ale oxizilor pe bază de tantal

Tantalul (Ta) este un metal de tranziție cu caracteristici unice, fiind unul dintre cele mai refractare metale, având temperatura de topire ridicată (peste 2000°C), ceea ce arată că elementul este extrem de stabil. Compușii pe bază de oxizi de tantal, așa-numiții tantalati, reprezintă un grup interesant de materiale, care constă în principal din combinații ale cationilor metalelor alcaline sau alcalino-pământoase cu anioni de tipul TaO_3 sau Ta_2O_6 . Unul dintre cei mai importanți oxizi utilizați în numeroase aplicații [15, 16] este pentaoxidul de tantal (Ta_2O_5). Recent, Ta_2O_5 a devenit un material interesant pentru reacțiile fotocatalitice, el comportându-se ca un material semiconductor cu o lărgime de bandă de aproximativ 4 eV [3]. Totodată, datorită structurii de cristal versatil, cu un aranjament stratificat al ionilor, este relativ ușor să se realizeze o migrare a purtătorilor de sarcină, ceea ce conduce la o creștere a fotoactivității materialului [3].

Alte materiale cu structură perovskitică cunoscute, sunt cele pe bază de plumb, de tipul PbZrO_3 și PbTiO_3 (PZT) cu comportare piezoelectrică, utilizându-se ca senzori și traductoare piezoelectrice [17]. Utilizarea acestor compuși în special a celor cu o concentrație masică de plumb mai mare de 60% este însă restricționată, din cauza toxicității plumbului [18]. Pentru a preveni și limita utilizarea sistemelor pe bază de plumb existente pe piață, s-au efectuat studii de obținere a unor materiale alternative fără plumb compatibile cu cele mai actuale directive de mediu. În acest fel s-au dezvoltat compuși pe bază de oxizi de niobiu și tantal, cum ar fi tantalatii alcalini și niobații, considerați a fi cei mai promițători compuși din lista de materiale ceramice funcționale pentru tehnologii viitoare [18, 19]. Printre acești compuși pot fi amintiți tantalatii alcalini cu structuri de tip perovskit cum ar fi, tantalatul de potasiu (KTaO_3 - KTO), tantalatul de sodiu (NaTaO_3 - NTO) și tantalatul de litiu (LiTaO_3 - LTO), un grup de oxizi complecși cu caracteristici deosebite. Compusul LTO aparține feroelectricilor de temperatură înaltă, fiind util în industria auto și aerospațială [20]. Compusul KTaO_3 este un dielectric cu pierderi mici (10^{-4} - 10^{-5}) și rămâne în starea paraelectrică (PE) într-un interval larg de temperatură, având și câteva caracteristici feroelectrice (FE) [21]. Astfel de materiale cu pierderi mici pot fi utilizate ca dielectric pentru condensatori sau componente electronice ale dispozitivelor cu microunde. Compusul NaTaO_3 este, de asemenea un feroelectric (FE) [22, 23], a cărui structură cristalină la temperatura

camerei depinde de metoda de preparare, care la rândul său influențează activitatea fotocatalitică a compusului NTO [24].

Din grupul de tantalati alcalini cu structuri de tip perovskit, compușii *KTO*, *NTO* și *LTO*, prezintă caracteristici structurale, fizice și chimice importante, ce stau la baza aplicațiilor practice (tabelul 1.2).

Tabelul 1.2. Caracteristici structurale, fizice și chimice ale compușilor ABO_3 unde $A=K, Li, Na$ iar $B=Ta$, selectate din lucrările [25 - 27]

Caracteristica	$KTaO_3$ (KTO)	$LiTaO_3$ (LTO)	$NaTaO_3$ (NTO)
Masa moleculară (g/mol)	268.04	235.89	251.94
Punct de topire (°C)	1360	1650	1810
Conductivitatea termică la temperatura camerei ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	8.5	4.6	-
Structura cristalină	cubic	trigonal	ortorombic
Grup spațial	$Pm\bar{3}m$	R3c	Pbnm
Parametrii de rețea	$a = 3.9885 \text{ \AA}$	$a_{hex} = 5.1543 \text{ \AA}$ $c_{hex} = 13.7835 \text{ \AA}$ sau $a_{rh} = 5.474 \text{ \AA}$	$a = 5.4768 \text{ \AA}$ $b = 5.5212 \text{ \AA}$ $c = 7.7890 \text{ \AA}$
Lărgimea de bandă E_g (eV)	3.7	4.5	4.0

NTO face parte din familia perovskitilor și are o structură ortorombică cu un grup spațial *Pbnm* ($a = 5.4768 \text{ \AA}$, $b = 5.5212 \text{ \AA}$, și $c = 7.7890 \text{ \AA}$) la temperatura camerei [28]. Structura *Pbnm* la temperatură joasă este creată prin înclinarea TaO_6 de-a lungul axelor a și b cu același unghi, dar în direcție opusă și simultan, de-a lungul axei c cu un unghi diferit. Structura ortorombică *Cmcm* la temperatură ridicată se caracterizează prin înclinarea simultană a octaedrilor TaO_6 și atomului de oxigen față de aproximativ două dintre axe, înclinarea octaedrului fiind succesivă în afara fazei de-a lungul axei b , și în fază de-a lungul axei c [28].

Structura de bandă electronică a compusului NTO a fost recent calculată prin metoda DFT (Density Functional Theory) [29], din care rezultă că benzile de valență de valori mici sunt datorate stărilor 2s iar cele de valori mari sunt datorate stărilor 2p ale atomului de oxigen O, în timp ce benzile de conducție de valori scăzute sunt datorate stărilor 5d ale atomului de Ta. Lărgimea de bandă estimată pentru compusul NTO utilizând măsurători optice (analiza UV-vis), este de aproximativ 4 eV [29, 30]. Studiile dielectrice recente la temperatură joasă [22, 23], au arătat că tantalatul de sodiu $NaTaO_3$ are caracteristici de feroelectric incipient. Aceasta înseamnă că tranzițiile structurale sunt determinate de fononii situați la marginea zonei Brillouin [23].

Obținerea de material ceramic perovskit de tip $NaTaO_3$ este mai complicată decât obținerea de ceramică de tip KTO, datorită sensibilității la umiditate a precursorilor alcalini utilizați. Totodată, temperatura de sinterizare necesară pentru a obține ceramică NTO este în mod normal situată peste 1550 °C [31, 32], mult mai mare decât cea din cazul obținerii ceramicii KTO. Temperatura de sinterizare ridicată conduce la evaporarea puternică a sodiului și apariția unor faze de Ta, cum ar fi $Na_2Ta_4O_{11}$ și $Na_2Ta_8O_{21}$, care sunt prezente frecvent în ceramica NTO sinterizată [32] și care afectează proprietățile electrice și dielectrice ale probelor NTO, raportate în puține lucrări până în prezent. În lucrarea [32] autorii au raportat că ceramica NTO cu fază secundară $Na_2Ta_4O_{11}$, format

ca urmare a evaporării sodiului peste 1550 °C, prezintă o permitivitate ridicată (de 142) în raport cu ceramica monofazică NaTaO₃ sinterizată la temperatura de 1640 °C la temperatura camerei, datorată chiar existenței fazei secundare.

1.4. Proprietăți electrice ale materialelor perovskitice

Inițial, majoritatea materialelor de tip perovskit cu structura ABO₃ utilizate pe scară largă în diferite aplicații electronice și microelectronice, s-au realizat din compuși pe bază de plumb, cum ar fi titanatul de plumb, zirconatul de plumb, etc. În ultimii ani, la nivel mondial s-au efectuat studii pentru îmbunătățirea caracteristicilor de performanță ale materialelor de tip ABO₃ fără plumb, care să poată fi folosite în aplicațiile de dispozitive microelectronice/electronice [33-35]. Dintre acestea, tantalatul de sodiu (NaTaO₃) este un oxid perovskit care reprezintă o alternativă fezabilă la compușii pe bază de plumb [36,37].

Cei mai importanți parametri aferenți structurilor perovskitice, și care sunt utilizați pentru a modifica compoziția chimică, sunt lărgimea benzii (interacțiunea electron hopping) și gradul de ocupare al benzii (sau nivelul de dopaj). Acești parametri controlează energia cinetică a electronilor de conducție, care determină atât fenomenele ce rezultă la contactul metal – izolator, cât și relația ferromagnetic – antiferromagnetic în perovskiti adică tipul de interacțiuni magnetice [38].

O altă trăsătură importantă a perovskitelor și a structurilor asemănătoare este faptul că acești compuși sunt potriviți pentru procesul de dopare, deoarece structura lor este foarte stabilă în ceea ce privește modificările la nivelul pozițiilor tetraedrice A.

Dintre proprietățile fundamentale ale perovskitelor amintesc următoarele: proprietăți electrice, proprietăți electrochimice, proprietăți termoelectrice, proprietăți de transport.

Se cunoaște că rezistența electrică R a unui material sub forma unei probe de lungime l și secțiune S , depinde de natura sa chimică și de dimensiunile probei, fiind valabilă relația:

$$R = \frac{\rho l}{S} = \frac{l}{\sigma S} \quad (1.2)$$

unde $\rho = 1/\sigma$ reprezintă rezistivitatea electrică a probei fiind definită ca inversul conductivității electrice σ . Determinările experimentale asupra dependenței conductivității de temperatura $\sigma = f(T)$, arată o dependență de tip exponențial [39], de forma:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{2kT}\right) \quad (1.3)$$

unde E_A reprezintă energia de activare termică a conductivității, k este constanta lui Boltzmann iar σ_0 , este factorul pre-exponențial al conductivității. Logaritmând ecuația (1.3) se obține forma liniarizată a acestei ecuații:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_A}{2k}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (1.4)$$

Graficul relației (1.4) în coordonate $\ln \sigma$ și $1/T$ este o dreaptă de ecuație $y = A + B \cdot x$. Determinând prin fitare panta dreptei, $B = E_A / 2k$, se poate calcula apoi energia de activare termică a conductivității:

$$E_A = 2kB \quad (1.5)$$

În lucrările [40-42] se arată că pentru unele sisteme compozite cum sunt și oxizii de tantal, dependența de temperatura a conductivității este dată de relația:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (1.6)$$

unde σ_0 reprezintă factorul pre-exponențial și T_0 temperatura caracteristică. Aceasta comportare poate fi explicată pe baza modelului de salt variabil VRH (*variable hopping range*), care explică mecanismul conducerii electrice în funcție de temperatură pentru sisteme compozite. În procesul de hopping diferența de energie este întotdeauna dată de un fonon. Probabilitatea de hopping poate deveni atât de mică încât tranzițiile către poziții îndepărtate ca distanță, necesitând mai puțină energie, devin mai probabile.

O aplicație recentă în care ar putea fi folosite aceste materiale este senzorul de câmp magnetic, care se bazează pe fenomenul de magnetorezistență anizotropică, care reprezintă proprietatea unui material de a-și modifica rezistivitatea electrică când asupra lui este aplicat un câmp magnetic extern [43].

1.5. Proprietăți dielectrice ale materialelor perovskitice

1.5.1. Permitivitatea dielectrică complexă

Orice substanță dielectrică, sau un material compozit poate fi caracterizat prin permitivitatea sa dielectrică, care reprezintă capacitatea substanței de a înmagazina energia electrică la interacțiunea cu un câmp electric. Dacă interacțiunea are loc cu un câmp electric alternativ de forma $E = E_0 e^{i\omega t}$ (unde ω reprezintă pulsația, E_0 amplitudinea câmpului iar $i = (-1)^{1/2}$), permitivitatea dielectrică poate fi reprezentată printr-o funcție complexă dependentă de frecvență [44]:

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \quad (1.7)$$

unde $\epsilon_r(\omega)$ este forma complexă a permitivității dielectrice relative [44], iar ϵ_0 reprezintă permitivitatea dielectrică a vidului.

Densitatea curentului total \vec{j}_T prin dielectric, rezultată în urma aplicării câmpului alternativ este dată de suma densității curentului de conducție $\vec{j}_c = \sigma \vec{E}$ și cea a curentului de deplasare $\vec{j}_D = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$, unde σ reprezintă conductivitatea electrică a materialului investigat [S/m]. Ca urmare, pentru un câmp alternativ, cu variație armonică, \vec{j}_T se poate scrie sub forma:

$$\vec{j}_T = i\omega\epsilon_0 \left(\epsilon_r + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \right) \vec{E} \quad (1.8)$$

Având în vedere că permitivitatea dielectrică relativă este o mărime complexă scrisă sub forma, $\epsilon_r(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, relația (1.8) devine:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \left(\epsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \quad (1.9)$$

Componenta ϵ' , reprezintă partea reală a permitivității dielectrice complexe, fiind corelată cu energia înmagazinată, iar componenta ϵ'' , reprezintă partea imaginară a permitivității dielectrice complexe, corelată cu energia disipată. Partea imaginară are două componente: prima componentă, $\epsilon''(\omega)$ este datorată pierderilor dielectrice prin

polarizare iar cea de a doua componentă, $\sigma/\omega\epsilon_0$ este corelată cu pierderile prin conducție electrică [44].

Spectrul electric al unei substanțe ori amestec de substanțe este definit ca o reprezentare grafică a părții reale și imaginare a permitivității dielectrice complexe în funcție de frecvența câmpului $f = \omega/2\pi$. În general, procesele de polarizare sunt caracterizate de o scădere exponențială, cu un timp de relaxare τ , și o frecvență critică, $f_c = 1/2\pi\tau$, la care are loc cea mai mare pierdere/disipare de energie [44, 45], fenomen ce poartă numele de relaxare Debye.

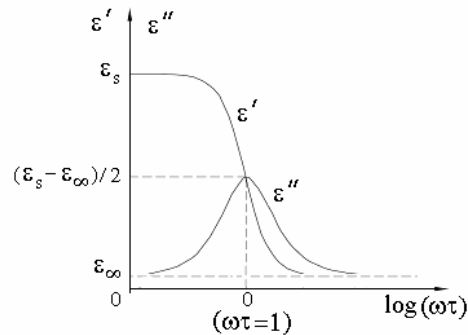


Fig. 1.7. Dependența de frecvență a componentelor $\epsilon'(\omega)$ și $\epsilon''(\omega)$ pentru un dielectric de tip Debye în absența pierderilor prin conducție

El este descris foarte bine cu ajutorul unei ecuații dependente de frecvență pentru permitivitatea dielectrică complexă, ecuație cunoscută drept ecuația Debye:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 + i\omega\tau)} - i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (1.10)$$

Din ecuația (1.10) rezultă imediat sistemul de ecuații Debye, (1.11) și (1.12) prin care se evidențiază dependența de frecvență a componentelor reală și imaginare ale permitivității dielectrice complexe, reprezentată grafic în figura 1.7:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.11)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.12)$$

În ecuațiile Debye (1.11) și (1.12), prin ϵ_∞ s-a notat permitivitatea dielectrică măsurată în domeniul frecvențelor înalte, iar prin ϵ_s s-a notat permitivitatea dielectrică măsurată în domeniul frecvențelor joase sau permitivitatea statică. Raportul dintre partea imaginară a permitivității dielectrice complexe și partea reală a acesteia, se numește tangenta unghiului de pierdere sau factor de disipație, $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$.

Proprietățile dielectrice ale compușilor de tip NTO au fost puțin studiate determinându-se dependența de frecvență și temperatură a componentelor reală (ϵ') și imaginară (ϵ'') ale permitivității dielectrice complexe în domeniul frecvențelor joase [46]. Se observă că ambele componente scad cu creșterea frecvenței. În plus, componenta imaginară ϵ'' , prezintă un maxim care se deplasează către frecvențe mai mari atunci când temperatura crește [46]. Totodată, permitivitatea dielectrică a probelor

depinde foarte mult de compoziția acestora și de metoda de preparare, valorile componentelor ϵ' și ϵ'' la 25 °C și 1 kHz fiind 290 și respectiv 172 care cresc la valoarea 1270 și respectiv 287 la modificarea compoziției probei ceramice NTO [46]. Motivul pentru aceste valori ridicate ale constantei dielectrice ar putea fi corelat atât cu factori extrinseci cum ar fi efectul limitei de grăunți sau distribuția dimensională a particulelor din probă, dar și cu factori intrinseci legați de modificările structurii electronice localizate datorită modificării compoziției chimice a probei.

În lucrarea [22], autorii studiază răspunsul dielectric al probelor de ceramică de tip NaTaO₃ obținute prin metoda convențională a amestecului de oxizi cât și a filmelor subțiri de NaTaO₃, în funcție de frecvență și temperatură, între 1 kHz și 1MHz. Permitivitatea dielectrică a ceramicii NaTaO₃ este independentă de frecvență și crește cu la răcirea probei, până la valoarea 324, care este cea mai mare valoare raportată vreodată pentru ceramică NaTaO₃. În contrast, filmele NaTaO₃ prezintă fenomenul de relaxare ce apare la temperaturi foarte joase între 20 și 30 K. Timpul de relaxare variază după legea lui Arrhenius, permițând astfel determinarea energiei de activare a cărei valoare este 51 meV comportarea fiind atribuită modelului de salt al polaronului ("polaron hopping").

1.5.2. Impedanța complexă

Un material ceramic introdus în câmp alternativ, se comportă ca o impedanță complexă Z , de forma:

$$\underline{Z} = R + iX \quad , \quad i = \sqrt{-1} \quad (1.13)$$

unde R și X reprezintă partea reală ($R = \text{Re}Z = Z'$), respectiv imaginară ($X = \text{Im}Z = Z''$) a impedanței complexe, adică rezistența de pierderi și reactanța probei, care poate fi inductivă ($X_L = \omega L$) sau capacitivă ($X_C = 1/\omega C$). Se știe că în cazul unei celule capacitive cu probă, plasată într-un câmp alternativ de frecvență ω , schema electrică echivalentă [44] este cea arătată în figura 1.8.

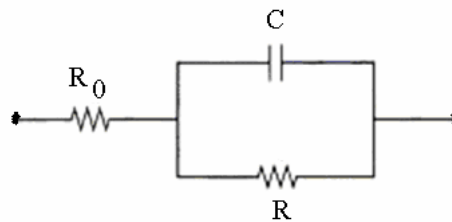


Fig. 1.8. Circuitul echivalent al impedanței Z a probei

În această figură, R și C reprezintă rezistența și capacitatea celulei de măsură cu probă iar prin R_0 s-a notat rezistența ohmică datorată conexiunilor și contactului electrozilor cu proba.

Pe baza măsurătorilor de impedanță complexă se poate determina conductivitatea în curent alternativ σ_{AC} , care se poate exprima prin legea universală a lui Jonscher [47] :

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (1.8)$$

unde σ_{DC} este conductivitatea statică, independentă de frecvență dar dependentă de temperatură, iar al doilea termen ($A\omega^n$) este dependent de frecvență, exponentul n fiind dependent de temperatură și ia valori între 0 și 1 [47].

1.6. Proprietăți electrochimice

Studiul comportării electrochimice a perovskitelor în medii apoase alcaline și neutre este foarte important în clarificarea mecanismelor chimice ce au loc atât la interfața perovskit/soluție de electrolit, cât și în interiorul compusului, precum și modul cum acestea influențează capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului de către acești oxizi mici.

Dintre numeroasele metode de sinteză aplicate în obținerea materialelor perovskitice, cea mai utilizată metodă de preparare este *reacția în stare solidă, sau metoda ceramică*, fiind o metodă convențională de sinteză directă care constă în calcinarea amestecurilor de oxizi, carbonați și/sau nitrați [46]. Compușii chimici solizi, nu reacționează unul cu celălalt la temperatura ambiantă, de aceea este necesară încălzirea amestecului de reactivi la temperaturi înalte de (1000 - 1500) °C, temperatură la care reacția începe să se producă. Dacă toți reactivii sunt în stare solidă, atunci metoda de sinteză se numește metoda ceramică.

Metoda ceramică prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi:

- procesul de difuzie este destul de lent și de lungă durată, pentru că toți participanții la reacție sunt în stare solidă, reacția putând fi însă accelerată prin mojarări intermediare în etapa de sinterizare;
- nu s-a găsit o modalitate de monitorizare a etapei în care se găsește reacția chimică la un moment dat;
- este destul de dificil de a obține produși finali cu o compoziție omogenă.

O altă metodă este *metoda sol-gel* fiind cea mai utilizată și cea mai dezvoltată pentru prepararea diverselor materiale sub formă de pulberi și filme subțiri. Această metodă de sinteză oferă avantaje specifice în cazul preparării compușilor oxidici multicompenți cu structura perovskitică [48, 49]. Metoda sol-gel este caracterizată prin reacții chimice care se produc în condiții moderate (de unde provine și denumirea) de obicei, la temperaturi destul de joase, chiar mai mici de 500 °C. În principal metoda sol-gel, implică formarea unor soluții concentrate de săruri, care ulterior sunt transformate într-un gel semirigid și în final vor forma oxizii corespunzători prin dispariția solventului. Gelul deshidratat este încălzit la o temperatură apropiată de cea a obținerii produsului final. Formarea unui gel asigură un grad înalt de omogenitate și reduce necesitatea difuziei atomice în timpul procesului de calcinare caracteristic metodei reacțiilor în stare solidă.

Metoda de sinteză sol-gel capătă o importanță din ce în ce mai mare, datorită multiplelor avantaje pe care le prezintă, cum ar fi: obținerea unor compuși foarte puri; temperatura de sinteză mică; obținerea unor compuși omogeni; posibilitatea obținerii unor materiale imposibil de sintetizat pe alte căi cum ar fi fibrele, acoperirile sau filmele subțiri.

Studiile comportării electrochimice ale perovskitelor au la baza următoarele metode specifice: voltametrie liniară și ciclică, metoda dreptei Tafel utilizată în studiile cinetice, metodele crono electrochimice (studiul variației potențialului în circuit deschis, cronoamperometrie, cronopotentiometrie și cronocoulometrie) și spectroscopie de impedanță electrochimică. Principiul de funcționare al spectroscopiei de impedanță electrochimice se bazează pe suprapunerea unui semnal alternativ de joasă amplitudine

care să nu modifice sesizabil proprietățile interfeței, semnal care conține o frecvență de excitație, peste potențialul electrozului și urmărirea răspunsului interfeței la această perturbație [50, 51].

În spectroscopia de impedanță electrochimică măsurarea valorilor impedanței sistemului în funcție de frecvență are ca rezultat înregistrarea unui spectru de impedanță. Reprezentarea grafică a spectrelor de impedanță se face fie sub forma diagramelor Nyquist, fie ca diagrame Bode (figura 1.9).

Diagrama Nyquist se obține prin reprezentarea părții imaginare a impedanței Z_{Im} ca funcție de partea reală a impedanței Z_{Re} , iar forma graficului este caracteristică pentru un anumit proces de la interfață. Diagramele Bode prezintă variația valorii absolute a impedanței sub forma $|Z|$ sau $\log |Z|$ și a unghiului de fază (defazajului) în funcție de valoarea frecvenței la care s-a făcut determinarea. Reprezentarea spectrelor de impedanță în cazul sistemelor electrochimice presupune asimilarea lor cu un circuit echivalent care să descrie procesele care au loc la nivelul interfeței perovskit/electrolit (figura 1.9 a). Această metodă de studiu este nedistructivă și prezintă avantajul de a realiza obținerea de informații cantitative despre sistemul electrochimic studiat prin păstrarea acestuia în starea de echilibru [51].

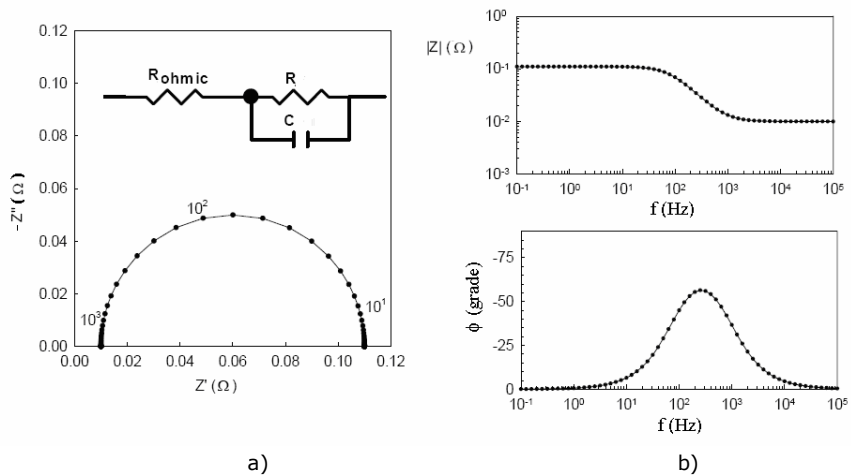


Fig. 1.9. Reprezentarea grafică a spectrelor de impedanță: a - diagrama Nyquist; b - diagramele Bode, cu circuitul electric echivalent

1.7. Proprietăți termoelectrice

Până în prezent, materialele și dispozitivele termoelectrice au fost mult prea ineficiente pentru a fi rentabile în majoritatea aplicațiilor. În același timp, materialele de tip bulk au fost explorate și s-a constatat că se pot obține într-adevăr randamente înalte [52]. Ele se pot studia din punctul de vedere al eficienței conversiei energiei termice în energie electrică. Creșterea eficienței și îmbunătățirea performanțelor materialelor termoelectrice obținute, presupune controlul deplasării fononilor, care pot transporta căldura și a electronilor care transportă curentul electric și o parte din căldură.

Dezvoltarea unor materiale oxidice noi, cum ar fi: Na_2CoO_4 , CaMnO_3 , (ZnO) (In_2O_3), ZnO și CuAlO_2 a început în Japonia [53]. Cele mai multe dintre materialele oxidice termoelectrice dezvoltate, prezintă însă o valoare scăzută a mobilității electronilor și ca urmare a apărut necesitatea găsirii altor materiale [54]. În acest fel, studiile efectuate au permis obținerea prin metoda sol-gel a pulberilor de NaTaO_3 cu caracteristici semiconductoare și care sunt mult utilizate în aplicații fotocatalitice și sisteme fotoelectrochimice [55]. O altă tehnică de sintetizare pentru obținerea tantalatului de sodiu este metoda sol-gel, urmată de un proces de calcinare [56], care garantează astfel dezvoltarea procesului de formare a structurilor semiconductoare la parametri aleși (temperatură și presiune), evitând formarea acestor materiale la temperaturi și presiuni intermediare.

Pentru dezvoltarea de dispozitive termoelectrice cu scopul de a converti energia termică pierdută în energie electrică, compușii de tip compozite ceramice pe baza de NaTaO_3 sunt utilizați cu succes în ultimul timp pentru aplicații referitoare la generarea de energie sau ca răcitoare Peltier, într-o gamă superioară de temperaturi (750-1300 K) [36], [57].

Astfel în lucrarea [57], pentru o probă de NaTaO_3 dopată cu 50% mol Fe_2O_3 , pentru o diferență de temperatură de 800 K, a fost măsurată o tensiune Seebeck de -320 mV , aceasta fiind cea mai mare tensiune Seebeck obținută pentru probe pe bază de Na-Ta și conduce la un coeficient Seebeck de -0.45 mV/K .

Performanța unui material termoelectric sau eficiența cu care acesta generează energie este determinată de figura de merit, prin relația:

$$ZT = \sigma S^2 T / \lambda \quad (1.9)$$

unde S este coeficientul Seebeck; σ , conductivitatea electrică; λ , conductivitatea termică iar T este temperatura absolută.

Valoarea figurii de merit este direct proporțională cu pătratul coeficientului Seebeck, temperatura și conductivitatea electrică și invers proporțională cu conductivitatea termică. În cercetările legate de dezvoltarea de noi materiale termoelectrice se urmărește reducerea conductivității termice a materialului, valoarea sa minimă realizându-se atunci când drumul liber al fononilor devine egal cu distanța dintre atomii constitutivi. Conductivitatea termică se referă la transferul de căldură prin material și este legat de conductivitatea electrică prin legea Wiedemann-Franz [58, 59]:

$$\lambda = L_0 \sigma T \quad (1.10)$$

unde $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2$ reprezintă numărul Lorenz (k fiind constanta lui Boltzmann), a cărui valoare este egală cu $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$.

Capitolul 2

OBȚINEREA COMPUSILOR DE TIP ABO_3 CU STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ

2.1. Considerații generale

Proprietățile fizice ale oxizilor de tip perovskit, se pot modifica foarte mult prin modificarea structurii cristaline și electronice ale acestora. În același timp, structura perovskitică este capabilă să permită substituirea a peste 90% din elementele metalice din tabelul periodic, fie în starea tetraedrică A fie în starea octaedrică B [7, 8]. Aceasta conduce la un număr foarte mare de compuși cu proprietăți remarcabile, cum ar fi: feroelectrici ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, PZT), piezoelectrici (PZT, (K, Na) NbO_3 -NN), feromagnetici ($SrRuO_3$), compuși cu proprietăți optice neliniare ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$) și proprietăți catalitice ($NaTaO_3$) etc., compuși cu conductivitate de tip ionică-electronică ((La, Sr) MnO_3), compuși cu mobilitate electronică mare ($SrTiO_3$), [7, 9].

Sinteza compușilor cu structură perovskitică ABO_3 reprezintă un domeniu de mare interes la ora actuală, datorită proprietăților particulare ale acestor materiale, ceea ce le conferă aplicabilitate în domenii diverse (electronică, telecomunicații, optică, energetică, medicină, biologie, etc.). Sinteza acestor materiale care au dimensiunile particulelor cuprinse în domeniul 1-100 nm, a atras interesul cercetătorilor, mai ales în ultimul deceniu când au început cercetările pentru găsirea de noi materiale ceramice cu proprietăți termoelectrice. Astfel, materiale perovskitice ca $SrTiO_3$ [60, 61], $NaCoO_3$ [62] și $CaCoO_3$ [63], s-au dovedit a avea un factor de merit ZT ridicat. În continuarea cercetărilor pe această direcție, a fost identificat și dezvoltat un nou material perovskitic, ca de exemplu tantalatul de sodiu ($NaTaO_3$), cu proprietăți termoelectrice, dar și un bun material fotocatalitic [64]. Totodată, materialul compozit $NaTaO_3$ - Fe_2O_3 prezintă o tensiune Seebeck mare de -300 mV la un gradient de temperatură mare, $\Delta T=650$ K, cu dependența de temperatură liniară [36, 57, 65], însă conductivitatea electrică este mică, astfel că pentru creșterea factorului de putere și a figurii de merit trebuie să fie mărită.

În plus, dezvoltarea de noi materiale care nu conțin plumb cu tehnologii microelectronice, conduce la o creștere a eficienței și miniaturizării dispozitivelor puternic integrate. În acest scop, materialele astfel obținute vor avea dimensiuni din ce în ce mai mici ale particulelor de ordinul 10^{-9} m [66], ceea ce conduce la o îmbunătățire a proprietăților fizice, electrice și piezoelectrice ale ceramicii sintetizate din astfel de pulberi nanocristaline [67, 68].

Prepararea materialelor ceramice din pulberi nanocristaline cu proprietăți optime pentru aplicațiile dorite este considerată dificilă și complexă datorită factorilor ce trebuie luați în considerare pentru a putea asigura reproductibilitatea acestora. Variația proprietăților în cazul materialelor nanocristaline de tipul ABO_3 este legată de distribuția cationilor între pozițiile tetraedrice și octaedrice ale rețelei cristaline, care depind de condițiile și metoda de sinteză. La obținerea prin metode chimice ale nanoparticulelor cu proprietăți dorite, factorii cei mai importanți care trebuie luați în considerare sunt

proprietățile structurale (structură cristalină sau amorfă, dimensiune, forma și morfologia suprafeței) și proprietățile chimice (compoziția materialului, a interfeței și a suprafeței).

Au fost propuse numeroase metode pentru sinteza pulberilor nanocristaline [46], alegerea metodei de preparare a pulberilor depinzând de materiile prime disponibile, proprietățile prestabilite necesare pentru diferite aplicații și mijloacele tehnice disponibile. Metode de obținere a materialelor nanocristaline perovskitice [69] pot fi împărțite în două categorii: a) metode ceramice sau convenționale; b) metode neconvenționale.

În prima categorie, obținerea materialelor oxidice de tipul ABO_3 sub formă de nanoparticule se realizează prin reacții în fază solidă la temperaturi relativ ridicate, din precursori oxizi metalici sau prin descompunerea termică în oxizi a carbonaților, azotaților, oxalaților, sulfaților, etc. [70]. Avantajul acestei metode este obținerea de materiale bine cristalizate, iar dezavantajul este că procedeul presupune o serie de operații care trebuie efectuate înaintea tratamentului termic cum ar fi: măcinare și amestecare (omogenizare), procese ce pot duce la impurificare și pierderi de materiale.

În cadrul celei de a doua categorii, a metodelor neconvenționale, obținerea nanomaterialelor oxidice de tip perovskit ABO_3 se poate realiza pe cale umedă, la temperaturi relativ scăzute înlăturând astfel dezavantajele specifice metodei ceramice. Avantajul procedeelor pe cale umedă constă în obținerea unei distribuții moleculare omogene, asigurarea unui control mai bun asupra condițiilor de reacție, o distribuție dimensională strânsă, aproape uniformă, obținându-se particule cu granulație fină și suprafață specifică controlată în funcție de domeniul de aplicație propus. Cele mai utilizate metode neconvenționale sunt: metoda hidrotermală, metoda solvotermală, metoda sol-gel, coprecipitarea chimică, metoda microemulsiei, etc.

Yiguo Su et al., arată în lucrarea [71], că nanoparticulele probelor de $NaTaO_3$ sub formă de pulbere pot fi preparate prin *metoda hidrotermală simplă*. În acest scop, s-au folosit următoarele materiale și cantități: 0,442 g Ta_2O_5 , 9,0 g hidroxid de sodiu și 22,5 ml apă deionizată, care au fost pe deplin amestecate prin agitare magnetică. Amestecul astfel obținut s-a adăugat într-o autoclavă căptușită cu teflon, cu o capacitate de 30ml, care s-a închis și s-a menținut la temperatura de 200 °C pentru 24h. După răcire la temperatura camerei, în aer, amestecul a fost filtrat și spălat cu apă distilată, după care s-a uscat în aer la 60 °C timp de 12 ore. Produsul $NaTaO_3$ astfel obținut este sub forma unei pulberi albe cristaline cu o puritate ridicată, după cum a rezultat din analiza prin difracție cu raze X (XRD).

Utilizând aceeași metodă hidrotermală, au fost preparate probe de $NaTaO_3$ dopate cu ioni metalici M de tipul ($M=V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$), așa cum se arată în lucrarea [72]. Ta_2O_5 și oxidul metalic aflate într-un anumit raport molar (1:0,25, 1:0,50, 1:0,75, 1:1, 1:1,25) au fost măcinate într-un mojar și apoi acest produs împreună cu NaOH 45g au fost amestecate prin agitare magnetică, iar amestecul astfel obținut, urmează în continuare etapele descrise anterior.

În lucrarea [22], se arată că probele ceramice $NaTaO_3$ au fost preparate prin metoda *reacției în fază solidă*, sau *metoda ceramică* pornind de la Na_2CO_3 și Ta_2O_5 , cu raportul $Na/Ta=1.05$ pentru a compensa evaporarea de sodiu în timpul sinterizării. Pulberile obținute prin această metodă conțin particule având dimensiuni sub 5 μm .

O alternativă la metoda reacției în stare solidă, utilizată pentru obținerea nanoparticulelor $NaTaO_3$ este *metoda sol-gel* [73]. Agenții reactivi utilizați în metoda sol-gel [74] au fost CH_3COONa (Nihon Shiyaku), $TaCl_5$ (Alfa Aesar) și acid citric ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$: Riedel-deHaën). Soluțiile de CH_3COONa (0,9 M), $TaCl_5$ (0,8M) și acid citric (4,6M) au fost amestecate pentru a forma o soluție coloidală de $NaTaO_3$. Raportul molar, $Na/Ta/acid\ citric$ a fost 1/1/5. Soluția se agită continuu la temperatura de 90 °C până

când solul a devenit un gel. Gelul a fost apoi calcinat la 350 °C timp de 1 oră și la 500 °C timp de 3 ore pentru a rezulta particulele de NaTaO₃. Acest material perovskit de tip NaTaO₃ derivat din sinteza sol-gel prezintă o activitate fotocatalitică remarcabil mai mare în apă decât materialul NaTaO₃ sintetizat prin metoda reacției în stare solidă. Totodată, NaTaO₃ obținut prin sol-gel și stare solidă, au structuri cristaline diferite: monoclinic *P2/m* și respectiv ortorombic *Pcmn*.

Utilizând *metoda calcinării* [74] autorii au obținut pulberi de NaTaO₃ utilizând următoarele materii prime: Na₂CO₃ (puritate 99,5%) și Ta₂O₅ (puritate 99,99%) amestecate la 1420 K, timp de 10 h, în aer, folosind un creuzet de platină. Raportul *Na/Ta* utilizat în materiile prime a fost *Na/Ta=1* și respectiv *Na/Ta=1.05*. Pulberea NaTaO₃ se spală cu apă distilată pentru a elimina excesul de Na. Amestecând pulberea NaTaO₃ cu NiO pulberea rezultată NiO/NaTaO₃ se calcinează la 640 K timp de 1 oră constatându-se că activitatea fotocatalitică a acestui amestec a crescut foarte mult [75] față de cea a pulberii NaTaO₃.

2.2. Metoda ceramicii convenționale

Metoda ceramică convențională numită și metoda reacției în fază solidă constă în obținerea pulberii de NaTaO₃ prin reacții la temperaturi ridicate în fază solidă a oxizilor sau a compuşilor care se descompun termic în oxizi (carbonați, azotați, sulfati, oxalați etc.). Procedul presupune anterior omogenizarea în cantitățile corespunzătoare a compoziției chimice dorite și a conținutului în substanța utilă. Această metodă este utilizată pentru fabricarea compuşilor sub formă de pulberi în cantități mari, cu costuri minime și randament mare (figura 2.1).

După cum se observă din figura 2.1, utilizarea unor materii prime (precursori) selectate după puritatea chimică, proprietățile morfologice, determină spre exemplu, caracteristicile dielectrice ale probelor obținute prin această metodă. Valorile permitivității dielectrice ale probelor de NaTaO₃ prezintă o variație largă de la câteva unități până la câteva sute [22]. Satisfacere a tuturor condițiilor nu este posibilă decât în anumite limite. Puritatea chimică și cantitatea de impurități din materiile prime sunt determinate cu ajutorul analizelor chimice și fizico-chimice.

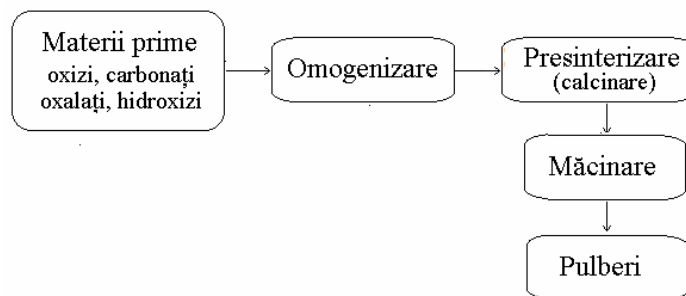


Fig. 2.1. Schemă pentru metoda ceramicii convenționale

Omogenizarea materiilor prime se poate face prin omogenizarea uscată a pulberilor sau prin omogenizarea în mediu umed (apă, solvenți organici) cu ajutorul morilor cu bile, sau cu ajutorul unui omogenizator cu palete. Scopul principal constă în

evitarea fenomenului de sedimentare, astfel încât amestecul de materii prime să prezinte o compoziție constantă. Amestecurile de materii prime sunt supuse operației de presinterizare (calcinare), prin reacții în fază solidă, în aer, la temperaturi cuprinse între 800-1500°C pentru cele mai multe sisteme de tip perovskit. Morfologia compusului format prin calcinare este determinată de mecanismul de reacție și de caracteristicile fizico-chimice ale reactanților. Măcinarea produsului presinterizat, duce la obținerea unei pulberi având proprietăți corespunzătoare pentru presare (de ex. compresibilitatea) și sinterizare.

A. Tkach și colaboratorii [22], au preparat probe de ceramică NaTaO₃ utilizând ca precursori carbonatul de sodiu (Na₂CO₃) și Ta₂O₅, în anumite proporții. După măcinarea într-o moară cu bile, timp de 5 ore, pulberile se usucă și apoi se calcinează la 825 °C timp de 8 ore. Pulberile calcinate au fost măcinate din nou timp de 5 ore pentru a se obține pulberi cu o dimensiune a particulei mai mică de 5 μm. Sinterizarea a fost realizată în aer la 1250 °C timp de 1 oră cu încălzire și răcire de 5 °C/min. Analiza prin difracție cu raze X (XRD) a ceramicii obținute a arătat că proba NaTaO₃ are structură de perovskit ortorombică.

2.3. Metoda hidrotermală

Această metodă este o metodă eficientă de obținere a nano-microparticulelor fiind studiată în condiții de temperatură și presiune redusă sub influența unor parametri cum ar fi temperatura, presiunea (gradul de umplere), tipul solventului, timpul în care se realizează experimentul, pH-ul și concentrația reactanților. Prin metoda hidrotermală se obțin, din soluții, diferite categorii de materiale anorganice nanostructurate. În funcție de proprietățile chimice corespunzătoare precursorului și solventului, un astfel de sistem poate fi omogen (dacă precursorii sunt solubili în condițiile respective de temperatură și presiune) și eterogen (dacă precursorul este parțial solubil în acele condiții). Pentru a crește solubilitatea, se utilizează o presiune inițială înaltă.

În mod normal, procesul de sinteză hidrotermală este o reacție într-o singură etapă. Toți reactanții sub formă de soluții apoase se adaugă în autoclavă care apoi este închisă ermetic. Astfel de condiții de presiune și temperatură permit utilizarea unor autoclave de tip Morey, cu o construcție simplă cu captușeală de teflon care favorizează obținerea nanoparticulelor. Procedeele experimentale constă în obținerea unor soluții de precursori de concentrație dorită și amestecarea acestora sub agitare continuă pentru a se obține o soluție omogenă care se introduce în autoclavă. Procesul de autoclavare se realizează la temperaturi mai mici de 250 °C iar timpul de reacție se stabilește în funcție de materialul ce urmează a fi obținut. După autoclavare, precipitatul se separă prin decantare și filtrare iar în cazul particulelor foarte mici separarea se face prin centrifugare. Pentru îndepărtarea produșilor secundari solubili, precipitatul se spală de mai multe ori cu apă distilată și cu alcool, apoi se usucă în etuvă la 60 °C. În timpul procesului hidrotermal, temperatura și presiunea în autoclavă sunt foarte importante pentru produșii de reacție, influențând modul de cristalizare și morfologia produsului. În sistemele hidrotermale, efectul predominant este temperatura, astfel că permitivitatea dielectrică a pulberii obținute scade cu creșterea temperaturii și crește cu creșterea presiunii [76].

Formarea de oxizi metalici prin metoda hidrotermală se desfășoară astfel: ionii de metal din soluție reacționează cu ionii agentului de precipitare și formează precipitatul, care apoi, sub acțiunea temperaturii, se deshidratează sau se descompune în soluție la temperatură ridicată și se formează nanostructuri de oxizi metalici [77]. Metoda hidrotermală prezintă multe avantaje, cel mai semnificativ fiind obținerea unui

produs cristalin omogen, în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută. Totodată, această metodă favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, o distribuție dimensională redusă, omogenitatea fazei și control asupra morfologiei particulelor.



Fig. 2.2. Autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel

Deși mecanismul de reacție pentru obținerea nanostructurilor oxidice este similar cu creșterea cristalelor de cuarț prin metoda hidrotermală, autoclavele utilizate pentru sinteza acestora este mult mai simplă. În figura 2.2. este prezentată o autoclava tipică pentru sinteza nanostructurilor oxidice. Obținerea oxizilor perovskitici de tipul ABO_3 este realizată de obicei în autoclave mici de tip Morey, prevăzute cu căptușeală de teflon (figura 2.2.). Sinteza hidrotermală a particulelor de oxizi ternari se realizează de obicei la temperaturi mai mici de 250°C și presiuni sub 100 bar.

Temperatura și cantitatea de soluție adăugată în autoclavă, determină în cea mai mare parte presiunea internă produsă. Este o metodă care se utilizează pe scară largă pentru producerea de particule mici în industria ceramicii. Această metodă prezintă multe avantaje, ca de exemplu obținerea unui produs cristalin omogen, ce poate fi obținut în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută (mai mică de 150°C).

În lucrarea [77] autorii au preparat probe de NaTaO_3 utilizând metoda hidrotermală simplă. Toți reactivii au fost de grad analitic și utilizați fără alte purificări. Inițial, Ta_2O_5 , hidroxid de sodiu NaOH , și o anumită cantitate cuprinsă între ($100\text{-}500\ \mu\text{l}$) de $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ s-au adăugat în $40\ \text{ml}$ de apă deionizată, iar tot acest amestec s-a introdus într-o autoclavă de teflon având volumul $50\ \text{ml}$ căptușită cu oțel inoxidabil. Raportul molar Ta/OH^- a variat de la $1/5$ până la $1/20$. Autoclava s-a închis și s-a introdus într-un cuptor încălzit în prealabil pentru a se efectua tratamentul hidrotermal în intervalul de temperatură de ($160 - 200$) $^{\circ}\text{C}$ sub presiune timp de 12 ore. După prelucrarea hidrotermală, precipitatul rezultat a fost colectat prin centrifugare și spălat cu apă deionizată, iar în final, probele au fost uscate la $80\ ^{\circ}\text{C}$. Rezultatele obținute din analiza RX arată că NaTaO_3 are o structură de perovskit pură atunci când temperatura de sinteză este mai mare de $180\ ^{\circ}\text{C}$. Totodată probele prezintă proprietăți fotocatalitice în lumină vizibilă.

2.3.1. Metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Reacțiile chimice cum ar fi sintezele chimice, studiile de cinetică, degradarea polimerilor se desfășoară în faza lichidă, în condiții omogene sau eterogene și ca urmare, efectele fizice ale iradierii ultrasonice ale proceselor chimice care au loc doar în faza lichidă [78], sunt de luat în considerare. Această metodă este cunoscută sub denumirea de metoda hidrotermală asistată ultrasonic (figura 2.3). Prin modificarea parametrilor de lucru (temperatură, presiune, intensitate a câmpului ultrasonic și timp de creștere) se obțin nanomateriale cu dimensiuni variate și proprietăți diferite [79].

În metoda hidrotermală asistată ultrasonic [80], autoclava care conține mediul de reacție/soluție este încălzită într-un cuptor electric clasic, iar soluția este bombardată cu unde ultrasonore, fie prin pereții autoclavei, fie direct cu ajutorul sonotrodei imersate în soluție. Datorită efectelor cauzate de cavitație, în soluție se produce o mișcare continuă a moleculelor generând zone unde moleculele sunt comprimate, urmate de zone unde există un deficit de molecule, cauzat de compresia și rarefierea dată de undă. Nanomaterialele obținute au dispersie dimensională mică și cel mai important lucru este că durata de cristalizare este redusă substanțial, cinetica de reacție este îmbunătățită și acestea pot avea loc la temperaturi semnificativ mai mici decât în metodele hidrotermale clasice. Reducerea timpului de cristalizare se datorează pe de o parte multiplicării centrilor de nucleație din cauza cavitației, dar și datorită agitației provocată de undele ultrasonice care alimentează cristalele noi formate cu soluție proaspătă.

Dezavantajul acestei metode constă în modul de încălzire, care se realizează în cuptoare prevăzute cu rezistențe electrice și care au inerție termică ridicată, iar transmiterea căldurii are loc prin intermediul pereților autoclavei, care este adesea din materiale termoizolante cum ar fi teflonul. Aceasta ar putea duce la o cristalizare prematură și deci, la obținerea de nanocristale cu caracteristici greu controlabile.



Fig. 2.3. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic

Pentru sinteza probei NaTaO_3 , prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic, materiile prime folosite de autori în lucrarea [80], au fost $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ și hidroxid de sodiu, din care se prepară o soluție, sub agitare continuă, sub forma unei suspensii de culoare albă. Această suspensie a fost supusă unui proces de ultrasonare, realizată cu un

procesor de ultrasunete tip Sonics Vibrator de celule de 750 W. Gelul obținut a fost spălat cu apă și etanol pentru a îndepărta produsele secundare și apoi se usucă la 80 °C timp de 2 ore. Pulberea a fost tratată termic la 400, 600 și 800 °C timp de 6 ore.

2.3.2. Metoda hidrotermală în câmp de microunde

Dacă în mediul de creștere hidrotermal se aplică un câmp de microunde, se asigură încălzirea directă a soluției în întreg volumul acesteia, diferită de încălzirea prin conducție termică, de la pereții incintei spre mediul de reacție, ca în cuptoarele clasice [81]. Această metodă este cunoscută sub denumirea de metoda hidrotermală în câmp de microunde. În figura 2.4 se arată montajul experimental corespunzător metodei hidrotermale în câmp de microunde, compus dintr-un cuptor cu microunde în care se află plasată autoclava în care are loc procesul hidrotermal de obținere a nanoparticulelor.

Prin utilizarea microundelor se au în vedere două criterii: a) *caracteristicile de performanță ale utilizării microundelor*, redate prin încălzirea rapidă, putere mare de penetrare a radiației, controlul riguros al distribuției câmpului electric; b) *caracteristicile economice ale utilizării microundelor* redate prin îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale materialului, controlul dimensiunii materialului, consum redus de energie electrică consumată, costuri scăzute ale echipamentului și de operare.

Avantajul acestei metode față de metoda clasică hidrotermală, constă în încălzirea directă în tot volumul soluției, prin intermediul câmpului de microunde, și nu prin conducție termică, de la pereții incintei spre mediul de reacție, ca în cuptoarele clasice. Viteza de creștere a temperaturii este foarte mare (de ordinul a zecilor de grade pe minut), ceea ce duce la eliminarea efectelor nedorite ale fenomenelor tranzitorii la temperaturi intermediare.



Fig. 2.4. Montaj experimental aferent metodei hidrotermale în câmp de microunde

Dezavantajul metodei este legat de măsurarea temperaturii, temperatura probei fiind cel mai important parametru în controlul procesului de încălzire. Într-un mediu cu microunde, măsurarea temperaturii prezintă numeroase dificultăți, deoarece ea trebuie făcută direct în interiorul probei și nu în vecinătatea sa, în condițiile în care microundele încălzesc proba însăși. În mod convențional, măsurarea temperaturii se face folosind

termocuple însă ele nu sunt adecvate deoarece prezența unor metale în mediul cu microunde poate cauza interferențe electromagnetice, astfel că măsurarea temperaturii în această metodă se face cu un termometru cu senzor în IR, ținând cont de emisia termică a conținutului din autoclavă.

În lucrarea [82], autorii arată că o metodă rapidă și ușoară pentru prepararea de nanocristale perovskit NaTaO_3 cu Ta_2O_5 și NaOH ca materii prime, este metoda hidrotermală asistată cu microunde (MHT). Nanocristalele perovskit NaTaO_3 preparate prin metoda MHT prezintă o activitate fotocatalitică pentru descompunerea totală a apei mai mare de două ori decât cele preparate prin metoda hidrotermală clasică.

2.4. Metoda solvotermală

Această metodă este asemănătoare cu metoda hidrotermală, deosebirea constând în faptul că în cazul metodei hidrotermale se folosește ca solubilizant doar soluțiile apoase, pe când în cazul metodei solvotermale se folosesc alți solubilizanți (de obicei compuși organici) [83]. În general, sinteza solvotermală a materialelor nanocristaline constă în dizolvarea precursorilor într-un solvent organic și introducerea amestecului rezultat într-un sistem închis (autoclavă) rezistent la temperatură și presiune. Controlul temperaturii, presiunii, duratei procesului, a gradului de umplere al autoclavei și a concentrației precursorilor contribuie foarte mult la obținerea de nanocristale cu dimensiunile și tipurile de cristalizare dorite. Utilizând metoda solvotermală se beneficiază atât de avantajele și beneficiile metodei hidrotermale cât și ale metodei sol-gel.

Caracteristicile cele mai importante ale metodei solvotermale constă în faptul că favorizează formarea produsului preconizat într-o singură etapă, contribuie la diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, la obținerea unei distribuții dimensionale mici, omogenitatea fazei și controlul asupra morfologiei particulelor la o temperatură de reacție relativ scăzută (sub 200°C). Totodată, dezavantajul metodei constă în separarea greoaie de faza organică a nanoparticulelor, în cazul compușilor organici cu vâscozitate mare.

În lucrarea [84] autorii descriu metoda de sinteză solvotermală folosind $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ ca materie primă și etanolul ca solvent, pentru obținerea perovskitelor de tantalat alcalini NaTaO_3 și KTaO_3 , cu morfologie cubică, cu lungimea muchiei de aproximativ 5 nm și respectiv 16 nm.

2.5. Metoda sol-gel

În prezent, metoda sol-gel este cea mai utilizată metodă de sinteză deoarece ea poate fi aplicată unei game largi de compoziții de materiale oferind posibilitatea de a controla forma, dimensiunile și distribuția dimensiunilor particulelor. Este un proces versatil ce poate fi utilizat în obținerea diverselor materiale ceramice. Astfel, pulberile ceramice ultrafine și uniforme se formează prin precipitare, spray piroliză sau tehnici de emulsie, iar în condiții specifice se pot obține nanostructuri.

Așa cum îi sugerează și denumirea, procesul sol-gel implică dezvoltarea rețelelor anorganice prin formarea de suspensii coloidale (soli), urmată de gelifierea solilor pentru formarea de rețea lichidă într-o fază continuă (gel) [85]. Polimerizarea completă și pierderea de solvent conduce la tranziția din faza de sol lichid, în faza de gel solid. Un gel umed se va forma atunci când solul este mulat într-un tipar, iar gelul umed este

convertit într-un material ceramic dens, supus ulterior unui tratament de uscare și calcinare. Față de alte tehnici de sinteză, metoda sol-gel prezintă multe avantaje cum ar fi: puritatea, omogenitatea, controlul stoechiometriei, ușurința în procesare, control asupra compoziției, abilitate de a acoperi suprafețe extinse și complexe.

În procesul sol-gel, atunci când sunt folosite săruri metalice, ele sunt dizolvate în medii apoase unde disociază în ioni cu sarcină pozitivă M^+ (cationi) și ioni cu sarcină negativă X^- (anioni), care sunt considerați uneori impurități ce trebuie să fie eliminate pentru a obține oxizi metalici puri. Ținând cont de faptul că apa prezintă un moment electric dipolar, sarcina pozitivă z^+ a unui cation atrage sarcina parțial negativă a atomului de oxigen din molecula de apă și deci, cationul este înconjurat de un număr N de molecule de apă care constituie primul strat de solvatare. Formula chimică a complexului format de către ionul solvatat este $[M(H_2O)_N]^{z+}$ unde valoarea lui N pentru un tip de metal dat este cuprinsă între 4 și 8 [86].

În lucrarea [87], autorii au obținut probe sub formă de pulbere de $NaTaO_3$ de tip perovskit cu structură ortorombică, prin metoda sol-gel. Ca materiale de pornire au utilizat un amestec Na_2CO_3 (99,0%, Aldrich) și Ta_2O_5 (99,0%, Aldrich), în proporție stoechiometrică adecvată, la care s-a adăugat o cantitate de Na (5%). Acest amestec a fost tratat termic la 850 °C timp de 12 ore, viteza de încălzire fiind de 1.3 °C/min. Pe de altă parte, autorii au arătat că compușii $NaTaO_3$ sintetizați prin metoda sol-gel în această lucrare, au suprafața specifică de de 4 ori mai mare valori decât cea obținută prin metoda reacției în fază solidă, datorită prezenței particulelor nanometrice, demonstrând totodată și performanță fotocatalitică ridicată.

2.6. Metoda coprecipitării chimice

Prin metoda coprecipitării chimice pot fi realizate sinteze de nanoparticule din săruri solubile în soluții apoase, urmată de descompunerea termică a acestora în oxizi. Reacțiile pentru sinteza oxizilor se pot clasifica în două categorii: reacții care produc direct un oxid și reacții care produc un precursor care apoi trebuie supus uscării, calcinării, etc.

Prođușii reacțiilor de coprecipitare, în special aceia obținuți la temperatura camerei sau la o temperatură apropiată de aceasta, sunt de obicei amorfi. În aceste cazuri hidroxizii sau carbonații metalelor, sunt precipitați din soluție și apoi sunt supuși calcinării sau procesului de recoacere. Reacțiile de coprecipitare implică apariția simultană a nucleației, creșterii, coagregării sau procese de aglomerare. Din cauza dificultăților în separarea fiecărui proces de studiu independent, mecanismele fundamentale ale coprecipitare nu sunt încă bine înțelese [88].

Obținerea de materiale se poate realiza în mai multe moduri, cea mai folosită metodă pentru sinteza de nanoparticule fiind reacțiile chimice, alese astfel încât precipitatul rezultat să fie cu solubilitate scăzută, soluția ajungând rapid la condiția de suprasaturație. Reacțiile chimice folosite pentru a induce coprecipitarea sunt: reacții de dublu schimb, de oxido-reducere, fotoreducere, oxidare, și hidroliză. În paralel, precipitarea poate fi indusă prin modificarea parametrilor legați de alte aspecte cum ar fi solubilitatea, temperatura și concentrația reactanților. Dacă compusul conține doar unul sau două elemente (de exemplu, un metal, un oxid binar, etc), reacțiile de precipitare sunt simple, în schimb în sistemele mai complicate ternare și cuarternare, procesul este complex speciile multiple fiind precipitate simultan.

Dimensiunea, morfologia și granulometria particulelor este determinată de condițiile de reacție caracteristice procesului de amestecare, cum ar fi viteza de adăugare a reactantului și viteza de agitare. Un dezavantaj al metodei coprecipitării

chimice este legat de obținerea produșilor de reacție amorfi sau slab cristalizați ce necesită tratamente termice pentru creșterea gradului de cristalinitate, apariția fenomenului de agregare (aglomerare) în timpul procesului și distribuție dimensională largă a particulelor.

Metoda coprecipitării chimice este o tehnică simplă care a fost folosită cu succes de către autori în lucrarea [89] pentru prepararea probelor de NaNbO_3 (NN) și NaTaO_3 (NT) pure, ultrafine, cu faze unice. În acest sens o soluție alcoolică de carbonat de amoniu și hidroxid de amoniu a fost utilizată pentru a precipita cationii de Na^+ și Nb^{5+} (sau TA^{5+}), în condiții bazice. La încălzire la $700\text{ }^\circ\text{C}$, acești precursori contribuie la obținerea produselor respective. Pentru comparație, ambele pulberi NN și NT au fost preparate prin metoda tradițională în stare solidă. Probele sub formă de pulbere au fost analizate prin difracție cu raze X prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).

2.6.1. Metoda coprecipitării chimice asistată ultrasonic

Ultrasunetele se propagă prin orice mediu (solid, lichid, gaz) care are proprietăți elastice, determinând o mișcare continuă a moleculelor mediului cu zone unde moleculele sunt comprimate, urmate de zone unde există un deficit de molecule, cauzat de compresia și rarefierea dată de undă. Pentru lichide și gaze, oscilația particulelor are loc în direcția de propagare, producând unde longitudinale. Utilizarea ultrasunetelor pentru producția de nanoparticule a fost un subiect de cercetare de mare interes. Acest lucru se datorează metodei sonochimice care este o metodă simplă și în cele mai multe cazuri, materialul este obținut în fază amorfă. Sonochimia este zona de cercetare în care moleculele sunt supuse reacției chimice ca urmare a aplicării de radiații cu ultrasunete puternice [90].

Undele sonore utilizate în metoda coprecipitării chimice asistată ultrasonic, contribuie la agitarea acustică sau modificarea mediului de reacție, modificând astfel viteza de cristalizare. O serie de teorii au fost dezvoltate în scopul de a explica modul în care radiația ultrasonică de 20 kHz poate rupe legăturile chimice, aceste efecte fiind o consecință a cavitației acustice [91], nu o interacțiune directă a undelor ultrasonore cu speciile moleculare.

Cavitația este fenomenul de formare și implozie a bulelor din structura solventului, ca urmare a undelor ultrasonice care trec prin ea. Procesul de creștere a bulei are loc prin difuzia vaporilor formați în soluție în volumul bulei, iar atunci când dimensiunea bulei atinge valoarea maximă, apare colapsul [92]. În urma acestor fenomene apar puncte de încălzire locală intensă și presiuni ridicate într-un interval foarte scurt de timp (aproximativ 5000 și 1000 atm în condiții adiabatice). Viteza mare de încălzire și de răcire estimată la valori de aproximativ 10^9 K/s [93], împiedică aglomerarea și cristalizare haotică, astfel că în fiecare bulă se formează doar câteva centre de nucleație a căror creștere este limitată.

2.6.2. Metoda coprecipitării chimice asistată de microunde

Încălzirea rapidă a amestecurilor de reacție cu ajutorul microundelor, în special a celor ce conțin apă, pentru obținerea nanoparticulelor este denumită coprecipitare asistată de microunde. Caracteristica principală a încălzirii dielectrice cu microunde este faptul că utilizează proprietățile dielectrice ale lichidelor, solidelor și amestecurile acestora pentru a converti energia microundelor în căldură care astfel accelerează reacțiile chimice. Această metodă oferă avantajul unor timpi de reacție foarte scurți. Se

obțin astfel particule foarte mici și cu distribuție granulometrică îngustă [94]. Un alt avantaj al metodei coprecipitării chimice asistată de microunde îl reprezintă randamentul îmbunătățit, căile de reacție fiind activate selectiv. Metoda poate reduce timpul de sinteză, iar adoptarea metodei cu microunde conduce la posibilitatea de a obține noi structuri ale materialelor care nu pot fi obținute prin metode convenționale [95].

Dezavantajul metodei este controlul defectuos al temperaturii mediului de reacție. Deși încălzirea în câmp de microunde este uniformă, datorită pierderilor de energie influențate de factorul dielectric apare o instabilitate termică și o neuniformitate a temperaturii.

S-au făcut câteva încercări pentru a stabili condițiile în care are loc creșterea temperaturii și cum poate fi aceasta controlată. Această metodă a fost aplicată în general pentru a sintetiza nanoparticule de oxizi metalici din componența unor ferite de cobalt [96].

Capitolul 3

METODE DE CARACTERIZARE ALE COMPUȘILOR DE TIP ABO_3 CU STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ

3.1. Introducere

Cunoașterea proprietăților fizico-chimice ale nano-micromaterialelor este necesară atât în procesele tehnologice cât și în cercetare. În ultimile decenii s-au dezvoltat numeroase tehnici de investigare a structurii cristaline, morfologiei, studiului suprafeței, compoziției chimice, proprietăților optice, electrice și magnetice, etc. La ora actuală sunt folosite tot mai mult procedee analitice instrumentale, care față de metodele chimico-analitice clasice, au avantajul de a fi rapide, complet automatizabile și posibil de a fi cuplate la calculator, în vederea prelucrării datelor experimentale.

Dintre numeroasele metode de caracterizare (morfologică, structurală, elementală, de fază, electrică, dielectrică, magnetică) vor fi prezentate acele metode care au fost utilizate în elborarea lucrării. Analiza structurală și morfologică a nano-micromaterialelor de tip perovskit a fost realizată în principal prin: analiza prin difracție cu raze X (XRD), microscopia electronică de transmisie (TEM), microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopia în infraroșu (FT-IR), spectroscopie UV-VIS, precum și prin măsurători electrice, termice și dielectrice utilizând spectroscopia de impedanță complexă.

3.2. Analiza structurală prin difracție cu raze X

Analiza prin difracție cu raze X reprezintă o tehnică nedistructivă care permite obținerea de informații referitoare la compoziția chimică și structura cristalină a materialelor **sub formă de pulbere sau solid**. Analizele calitative de fază cu ajutorul spectrelor de radiație X sunt deosebit de importante, pentru identificarea compușilor cristalini.

Prin difracția razelor X pe pulberi cristaline se obțin spectre caracteristice, specifice și unice pentru fiecare specie cristalină. Aceste spectre pot fi utilizate la determinarea prezenței sau absenței unei faze cristaline [97, 98].

Pentru studiul materialelor cu raze X se folosește linia K_{α} , de cele mai multe ori linia K_{β} fiind filtrată cu ajutorul unui film absorbant (de exemplu o folie subțire de nichel). Cuprul este cel mai folosit metal care poate fi păstrat cu ușurință la temperaturi scăzute, deoarece are o conductivitate termică mare și produce linii K_{α} și K_{β} puternice [98]. Lungimea de undă corespunzătoare liniei K_{α} a cuprului este $\lambda=0.1541\text{nm}$. Principiul de bază al metodei de caracterizare a materialelor prin difracție de raze X se bazează pe legătura dintre împrăștierea razelor X și așezarea ordonată în spațiu a atomilor. Presupunem un sistem de plane reticulare N_1, N_2, N_3 care se repetă la aceeași distanță d . Pe aceste plane cade un fascicul de raze X sub unghiul θ și având lungimea de undă λ (figura 3.1). Distanța d dintre centrele a doi atomi vecini, mai exact ordinul ei de

mărime, reprezintă chiar diametrul atomic. Ca urmare, prin această metodă ce permite măsurarea mărimii d , se poate determina modul de aranjare a atomilor în material.

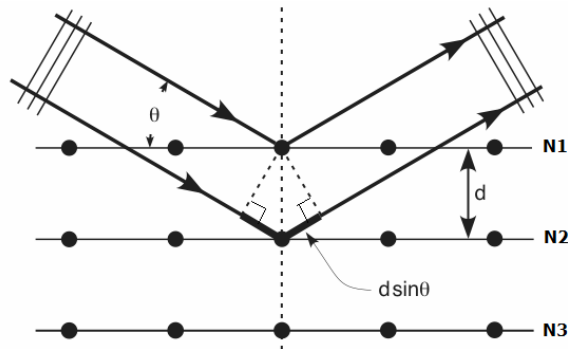


Fig. 3.1. Difracția unui fascicul de radiație X pe un șir de plane reticulare cu distanța d între ele

Pentru ca radiațiile reflectate să prezinte un maxim de difracție trebuie ca diferența de drum ($2d \sin \vartheta$) (figura 3.1), să fie egală cu un multiplu întreg de lungimi de undă, conform relației [99]:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (3.1)$$

unde λ este lungimea de undă a radiației X, n este ordinul difracției și θ este unghiul de difracție. Relația (3.1) exprimă legea Bragg, fiind o consecință a periodicității rețelei și decurge dintr-o ecuație mult mai generală, ecuația de difracție a lui Laue [100].

Analiza de fază a unui amestec de componente cristaline prin tehnici de difracție cu radiații X se bazează pe faptul că o componentă produce o figură de difracție caracteristică, indiferent dacă acea componentă este prezentă singură sau în amestec cu alta. Intensitatea maximului de difracție al unui anumit component din amestec, depinde de concentrația acelui component în amestec. Cu toate acestea, relația dintre intensitate și concentrație nu este liniară, din cauza că intensitatea de difracție depinde semnificativ de coeficientul de absorbție al amestecului, care, la rândul lui, variază cu concentrația componentului. Intensitatea fasciculului difractat este de forma:

$$I = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[\left(\frac{w_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \frac{1}{v^2} \left[F^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \frac{e^{-2M}}{2w} \quad (3.2)$$

unde I este intensitatea integrală a maximului de difracție; I_0 reprezintă intensitatea fasciculului incident; A reprezintă secțiunea transversală a fasciculului incident; λ este lungimea de undă a radiației incidente; r este raza cercului difractometrului; w_0 este o constantă; e reprezintă sarcina electronului; m este masa electronului; v este volumul celulei elementare; F reprezintă factorul de structură; p este factorul de multiplicitate, θ este unghiul Bragg, e^{-2M} reprezintă factorul de temperatură, w este coeficientul de absorbție liniară.

Pentru efectuarea unei analize cantitative prin difracție de raze X se identifică mai întâi fazele prezente în probă, începându-se cu o analiză calitativă. Această identificare poate să nu fie simplă din cauza multitudinii de componente care pot fi prezente în proba multifazică. Trebuie să accentuăm faptul că, în general, nu este suficientă o singură metodă pentru determinarea compoziției unui amestec multifazic. În

afara unei analize prin difracție cu raze X ar mai fi necesară cel puțin o analiză elementală. În lipsa acesteia se poate folosi comparația spectrelor de raze X obținute prin metoda pulberilor cu spectrele din bazele de date existente: (PDF = Powder Diffraction Files, ASTM = American Society for Testing Materials, JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pearson Database, etc). În aceste baze de date sunt trecute sub formă de tabele valorile „ d ” respectiv „ θ ” împreună cu intensitățile lor relative (intensitatea exprimată în procente față de linia cea mai intensă) și indicii Miller „ hkl ” ale acestor linii, pentru peste 65.000 de compuși și faze cristaline.



Fig. 3.2. Difractometrul Bruker AXS D8 Advance

Analiza prin difracție RX s-a efectuat în “Laboratorul pentru determinări cristalografice pe corp solid (LDCCS)” de la Facultatea de Fizică din cadrul Universității de Vest din Timișoara. Analiza de fază a probei s-a realizat pe baza spectrului de difracție cu radiații X înregistrat cu ajutorul unui difractometru Bruker-AXS D8 Advance (figura 3.2), într-un montaj $\theta:2\theta$, folosind radiația MoK_α (50 kV, 40 mA, filtru de Zr, $\lambda = 0.07093$ nm). Cu ajutorul unor programe specializate de calcul se realizează ulterior indexarea maximelor de difracție obținute experimental și se determină constanta de rețea. Avantajul net al echipamentului îl constituie timpul redus de achiziție și utilizarea unei cantități mici de probă.

3.3. Microscopie electronică de baleiaj/spectroscopia cu energie dispersată de raze X (SEM/EDAX)

În studiul corpului solid, majoritatea tehnicilor de analiză utilizează fasciculele de electroni ca niște sonde de investigare a materialului. La interacțiunea dintre fasciculul de electroni și suprafața corpului solid, pot avea loc procese de emisie secundară, de excitare a atomilor materialului cu emisie de raze X caracteristice, emisie de fotoni sau

electroni Auger [101]. Este foarte important să se cunoască interacțiunea dintre electroni și substanță pentru a putea interpreta diversele semnale ce se obțin în urma acestei interacțiuni.

Pentru studiul morfologiei suprafețelor cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați se folosesc microscopul electronice de baleiaj care dau posibilitatea examinării unor probe cu suprafețe neregulate și cu o grosime ce variază între câțiva centimetri și înălțimea 1 cm, imaginea formată a obiectelor cercetate fiind tridimensională.

Pentru obținerea unui fascicul de electroni foarte îngust (cu diametrul sub 100\AA), fasciculul care este produs de un tun electronic este micșorat cu ajutorul a 2 sau 3 lentile electromagnetice. În interiorul ultimei lentile electromagnetice se găsesc două bobine de deflexiune activate de un curent de baleiaj. În acest fel, fasciculul primar de electroni este focalizat și astfel determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste proba investigată, realizându-se o baleiere a suprafeței acesteia [102]. Baleierea suprafeței se realizează fie prin deplasarea mecanică a probei în fasciculul electronic menținut fix, fie prin deviația fasciculului de electroni cu ajutorul unor câmpuri electrostatice sau electromagnetice variabile aplicate pe două direcții reciproc perpendiculare [103].

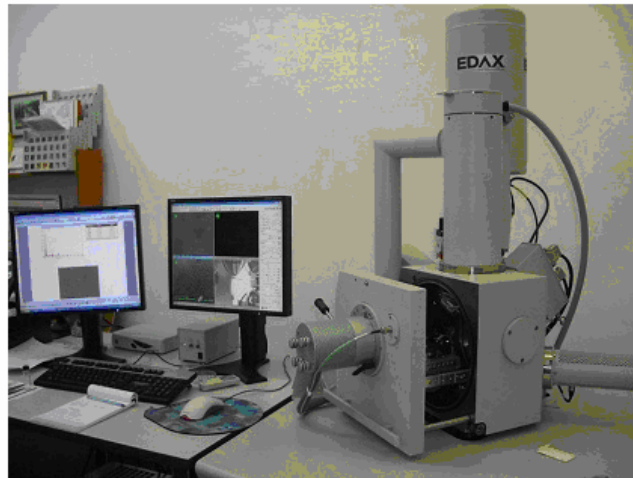


Fig. 3.3. Dispozitivul electronic de baleiaj Inspect S (FEI Company) și Edax. Inspect S

În cazul microscopiei electronice de baleiaj, se utilizează un microscop electronic cu baleiaj (SEM) în cazul căruia mersul razelor pentru formarea imaginii este asemănător cu cel din cazul unui microscop optic. Lungimea de undă asociată electronilor accelerați sub o diferență de potențial V , este dată de relația [101]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV(1+eV/2mc^2)}} \quad (3.3)$$

unde h este constanta lui Planck; m - masa electronului; e - sarcina electronului; c - viteza luminii; V - tensiunea de accelerare.

Pentru tensiuni de accelerare uzuale, conform relației (3.3), lungimile de undă sunt mai mici decât lungimea de undă a luminii de ($10^4 - 10^5$) ori. Ca urmare, rezoluția microscopului electronic de baleiaj este net superioară rezoluției microscopului optic.

Caracterizarea probelor cu structură perovskitică s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj - Inspect S (FEI Company) +Edax. Inspect S (figura 3.3), permițând o rezoluție de 133eV, de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara, Departamentul de Materie Condensată.

Microscopul electronic de baleiaj este utilizat pentru analiza calitativă (imagistica) și cantitativă (EDAX) a materialelor. Pot fi analizate probe conductoare și/sau probe preparate prin metode convenționale (acoperite).

Analiza elementală EDAX permite investigarea cantitativă a materialelor studiate, furnizând informații despre elementele componente ale materialului, cât și cuantificarea acestor elemente în procente atomice și procente de masă.

3.4. Spectroscopia în infraroșu (FT-IR)

Spectroscopia în infraroșu FT-IR reprezintă o metodă analitică având la bază principiul absorbției radiațiilor electromagnetice din domeniul infraroșu (IR), de către unele materiale. Interacția materiei condensate cu radiația electromagnetică din domeniul spectral infraroșu $2.5\mu\text{m}-25\mu\text{m}$ ($4000\text{cm}^{-1}-400\text{cm}^{-1}$) determină excitarea unor mișcări de vibrație ale atomilor (ionilor) și moleculelor, producând deformări ale legăturilor dintre aceștia. Au fost puse în evidență, sub forma unor benzi de absorbție, în principal, două tipuri caracteristice de vibrații, și anume: 1) de întindere (de-a lungul legăturii), numite în literatură "*stretching vibrations*"; 2) de deformare (de modificare a unghiurilor dintre legături) numite în literatură "*bending vibrations*". În domeniul IR apropiat, benzile de absorbție obținute permit identificarea acestor legături, precum și cuantificarea diferitelor grupuri funcționale (C=O, O-H, C=S, CH₃, CH₂, C-NO₂, etc.). Pe baza unui mare număr de spectre înregistrate (câteva mii) Colthup a obținut grafice de corelare a frecvențelor de vibrație cu natura atomilor ce vibrează în cadrul legăturii pentru un număr însemnat de grupări de atomi [104]. Fiecare maxim spectral este asociat unei vibrații a unei anumite legături din molecula probei. Funcția graficelor de corelare este de a sugera compoziții și structurile posibile, pentru investigații suplimentare.

Spectrele FT-IR fac posibilă identificarea tuturor tipurilor de compuși organici și anorganici, determinarea grupărilor funcționale în materiale organice, identificarea elementelor cromatografice, determinarea cantitativă a compușilor în amestecuri, determinarea compoziției suprafețelor moleculare, determinarea structurii moleculare (izomeri) și stereochemia moleculelor.

Pe această bază s-a dezvoltat *Spectroscopia de vibrație (Vibrational Spectroscopy)*, care în zilele noastre a devenit o metodă uzuală de analiză a materialelor, aflate în toate cele trei stări de agregare. Aparatura de bază asociată o reprezintă Spectrometrele FTIR (spectrometre cu raport semnal/zgomot îmbunătățit prin filtrare, utilizând metoda Transformatei Fourier, a unui număr mare de spectre înregistrate succesiv).

Pentru examinarea probelor de tantalat de sodiu NaTaO₃ nedopate sau dopate cu ion metalici de Al sau Cu, care au fost preparate prin metode diferite, s-a utilizat spectrometrul Shimadzu IR Prestige-21 (figura 3.4), din dotarea Facultății de Inginerie Chimică, de la Universitatea Politehnică Timișoara (UPT).



Fig. 3.4. Spectrometrul Shimadzu IR Prestige-21 (imagine de ansamblu)

Dintre caracteristicile spectrometrului amintesc: domeniul spectral: 240 cm^{-1} – 12500 cm^{-1} ; rezoluția spectrală: 0.5 cm^{-1} – 2 cm^{-1} (în IR apropiat) și raport semnal/zgomot: 92.5 dB (42000:1).

Prepararea probelor are un rol important în obținerea de rezultate corecte. O cantitate de aproximativ 1-2 mg probă solidă se mojarază cu 200 mg KBr. Pulberea obținută se introduce într-o matrită, iar comprimarea se realizează cu o presă hidraulică eliminându-se simultan aerul din probă cu o pompă de vid. Succesul acestei metode depinde de finețea pulberii obținute. Este foarte important ca proba analizată să fie uscată. Probele astfel obținute au fost măsurate sub formă de pastile în KBr.

3.5. Spectroscopia UV-VIS

Spectroscopia în domeniul vizibil și ultraviolet este o tehnică analitică de investigație a materiei. Prin spectroscopie se măsoară absorbția, transmisia, împrăștierea sau emisia radiației electromagnetice prin interacțiunea cu atomi sau molecule. Absorbția reprezintă transferul energiei electromagnetice de la sursă la atom sau moleculă. Prin împrăștiere lumina este redirecționată ca rezultat al interacțiunii acesteia cu materialul, iar emisia constă în schimbarea energiei electromagnetice de la un nivel energetic la altul. Această tehnică este axată pe măsurarea interacțiunilor energiei radiante cu materia, utilizând aparatură corespunzătoare.

Spectrul unei radiații electromagnetice se obține prin descompunerea radiației utilizând un spectroscop și constă dintr-o succesiune de imagini ale fantei de intrare, formată de diferitele radiații monocromatice ale luminii incidente [105]. Spectrele pot fi clasificate astfel: a) *Spectre de emisie* obținute prin trecerea particulelor probei în stări excitate (prin excitare termică) având energia mai mare, de pe care revin la starea fundamentală, cu energie mai mică, prin emisie de radiații; b) *Spectre de absorbție* obținute prin iradierea probei cu radiații a căror lungime de undă (sau frecvență) variază continuu, astfel că particulele probei vor trece în stări excitate, fiind absorbite anumite porțiuni caracteristice [106].

Probele analizate cu ajutorul spectrofotometriei UV-VIS pot fi: materiale solide, probe lichide, cristale, plăcuțe metalizate sau depuse. Analiza probelor solide se face cu modulul de reflectanță difuză, iar cele lichide cu modulul de absorbție/transmisie. Spectroscopia UV-VIS este folosită ca metodă analitică din două motive. Primul motiv este acela că poate fi folosită la identificarea unor grupuri funcționale din molecule, iar al doilea motiv este acela că poate fi folosită pentru verificarea acestor grupuri funcționale.

Tranzițiile electronice care au loc atunci când o moleculă trece din starea fundamentală într-o stare excitată sunt asociate cu anumite tipuri de spectre. Interpretarea spectrelor poate furniza informații despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, geometria moleculară, legătura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Totodată, prin compararea spectrelor se obțin informații de bază calitative, referitoare la compoziția și structura chimică [107].

Caracterizarea probelor cu structură perovskitică s-a realizat la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara, cu ajutorul Spectrofotometrului UV-VIS Lambda 950, care lucrează în domeniul de lungimi de undă (250-2500) nm permițând atât măsurători de reflexie cât și măsurători de transmisie difuză.

3.6. Măsurarea rezistivității electrice

3.6.1. Metoda celor patru sonde coliniare

Metoda celor patru sonde pentru măsurarea rezistivității electrice ρ a materialelor semiconductoare sau conductoare, poate fi folosită și în cazul compușilor cu structură ABO_3 de tip perovskitică, atât în cazul probelor de dimensiuni mari cât și în cazul straturilor subțiri [108, 109]. Dispozitivul pentru măsurare este confecționat din 4 sonde din fire de tungsten de rază mică, distribuite uniform și coliniar, ca în figura 3.5. Între cele 4 sonde distanța este aceeași egală cu d . Prin sondele extreme se injectează un curent I , de la o sursă de curent de impedanță mare, iar cu ajutorul sondelor interioare se citește tensiunea V , pentru a determina rezistența și respectiv rezistivitatea materialului studiat.

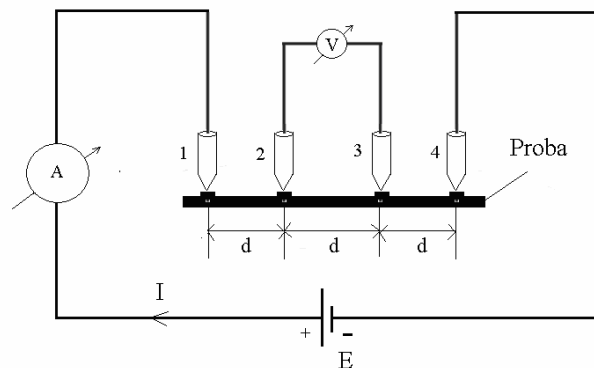


Fig. 3.5. Aranjament experimental pentru măsurarea rezistivității electrice prin metoda celor patru sonde coliniare

În practică pot fi întâlnite două cazuri referitoare la forma probei de studiat: cazul probelor de volum mare și cazul straturilor subțiri.

Cazul probelor de volum mare. În acest caz, grosimea probei h , este mult mai mare decât distanța între sonde d ($h \gg d$) și datorită faptului că în jurul unei sonde avem o distribuție sferică a curentului, ecuația rezistenței se poate scrie sub forma :

$$dR = \rho \left(\frac{dx}{A} \right) \quad (3.4)$$

Prin integrare se obține:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{x} \right) \Big|_{x_1}^{x_2} = \frac{\rho}{4\pi d} \quad (3.5)$$

Datorită superpoziției curentului la cele două vârfuri de sonde exterioare 1 și 4, rezistența R va fi, $R=V/2I$. Rezultă:

$$\rho = 2\pi d \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.6)$$

Cazul straturilor subțiri. În cazul în care proba se prezintă sub forma unui strat subțire, a cărei grosime h este mult mai mică decât distanța între sonde d ($h \ll d$), atunci aria secțiunii A a probei va fi, $A=2\pi xh$. Ca urmare, rezistența R se poate scrie astfel:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi xh} = \frac{\rho}{2\pi h} \ln(x) \Big|_d^{2d} = \frac{\rho}{2\pi h} \ln 2 \quad (3.7)$$

iar rezistivitatea probei va fi:

$$\rho = \frac{\pi h}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.8)$$

În acest caz rezistivitatea nu depinde de d .

3.6.2. Metoda celor două sonde

Metoda de măsurare cu două sonde a rezistivității electrice ρ a compușilor cu structură ABO_3 de tip perovskitică, poate fi folosită în cazul probelor a căror lungime L este mult mai mare decât dimensiunile l și h ale probei analizate (l - lățimea și h - grosimea probei) [109].

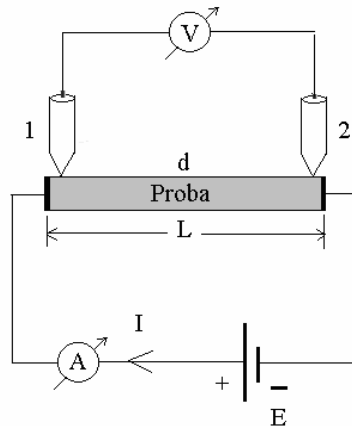


Fig. 3.6. Aranjament experimental pentru măsurarea rezistivității electrice prin metoda celor două sonde

Dispozitivul experimental pentru măsurarea rezistivității electrice cu 2 sonde este arătat în figura 3.6,. Sondele aflate la distanța d , sunt realizate dintr-un material conductor și dur, bine ascuțite în partea unde fac contact cu materialul investigat.

Prin capetele extreme ale probei se injectează un curent I , de la o sursă de curent de impedanță mare, iar cu ajutorul sondelor 1 și 2 se citește tensiunea V , pentru a determina rezistența electrică și respectiv rezistivitatea electrică materialului studiat. Metoda celor 2 sonde este o metodă de măsură precisă pentru măsurarea rezistivității fiind independentă de contactele prin care se injectează curentul. Din valorile I și V măsurate pentru curent și tensiune, se poate determina rezistivitatea ρ a probei cu relația:

$$\rho = \frac{A}{d} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.9)$$

unde A este secțiunea probei.

3.6.3. Instalație experimentală realizată în laborator pentru măsurarea dependenței de temperatură a rezistivității electrice

În vederea măsurării rezistenței electrice a probelor perovskitice de NaTaO_3 atât sub formă de pulbere cât și sub formă presată, la diferite temperaturi T , situate între (30 - 200) °C, am conceput și realizat o instalație experimentală de laborator [110], a cărei schemă este arătată în figura 3.7.

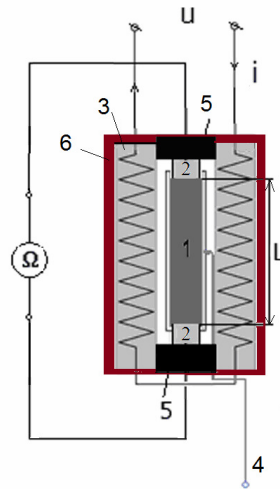


Fig. 3.7. Schema instalației experimentale pentru măsurarea dependenței de temperatură a rezistenței electrice

Se observă din figura 3.7 că proba proba investigată (1) se introduce într-un cuptor electric (3), care este încălzit la o temperatură T cu ajutorul unei rezistențe electrice conectate la o sursă de tensiune, u . Proba (1) este în contact cu doi electrozi (2), care sunt conectați la un ohmmetru, (Ω). Capetele cuptorului sunt izolate cu două dopuri din material termoizolant (5) iar temperatura T a probei se poate măsura cu un

termocuplu (4). Instalația este izolată termic de exterior prin introducerea ei într-o incintă termoizolantă (6). Proba de lungime, L și secțiune, A se introduce într-un tub de sticlă având diametrul $D=3.8\text{ mm}$. Lungimea L a probei este variabilă în funcție de cantitatea de pulbere sau de dimensiunea probei solide obținută prin presare.

Pe baza valorilor experimentale ale rezistenței electrice R a probei, la diferite temperaturi T și cunoscând lungimea, L , și secțiunea, A , a probei, se poate determina rezistivitatea ρ , folosind relația binecunoscută, $R=\rho L/A$. Rezultă:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad (3.10)$$

Ținând cont de legătura dintre rezistivitatea ρ și conductivitatea σ a unei probe, $\rho=1/\sigma$, instalația permite să investigăm și dependența de temperatură a conductivității electrice, σ a probelor investigate.

3.7. Metoda RLC-metrului pentru determinarea impedanței complexe a probelor

Parametrii de circuit electric, rezistența R , reactanța capacitivă X_C și impedanța Z reprezintă mărimi ce caracterizează proprietățile unor elemente de circuit ca rezistoare sau condensatoare, de a disipa sau absorbi energie electromagnetică sub formă de căldură sau energie electrică și la valori care depind de frecvența curentului electric, de temperatură, presiune, etc.

Astfel, în curent continuu se măsoară rezistența electrică a probei de tip perovskit. În curent alternativ se măsoară impedanța și componentele sale (partea reală Z' și partea imaginară Z'') pentru proba aflată într-un condensator.

În domeniul frecvențelor joase, cea mai uzuală metodă pentru determinarea proprietăților dielectrice este cea a utilizării condensatorului și a determinării capacității electrice a probei introduse între plăcile acestuia [111]. Cei doi electrozi care încadrează proba investigată reprezintă o celulă de măsură care se conectează la RLC-metru (figura 3.8). Un astfel de instrument determină rezistența R și reactanța capacitivă X a ansamblului măsurat prin aplicarea unei tensiunii alternative și a determinării valorii curentului prin acesta, este RLC-metru de joasă frecvență de tip Agilent (E4980A) a cărui domeniu de frecvență este între 20 Hz și 2 MHz. Determinarea parametrilor R și X se face fie pe baza unui model tip serie ori paralel pentru ansamblul măsurat [112, 113].



Fig. 3.8. RLC - metru de tip Agilent (E4980A)

Impedanța Z , se reprezintă printr-un număr complex conform relației:

$$Z = R + iX \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (3.11)$$

unde R reprezintă rezistența (partea reală a impedanței) iar X reactanța (partea imaginară a impedanței), modulul impedanței fiind exprimat prin relația:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (3.12)$$

Metoda *spectroscopiei de impedanță* este o metodă de studiu modernă de studiu a proprietăților electrice în câmp alternativ a probelor perovskitice, plasate într-o celulă capacitivă conectată la bornele RLC-metrului. Circuitul electric echivalent al celei poate fi reprezentat prin schema din figura 3.9, unde C și R reprezintă elementele paralele ale materialului dintre electrozi iar R_1 reprezintă rezistența ohmică datorată electrozilor, care uneori se neglijează.

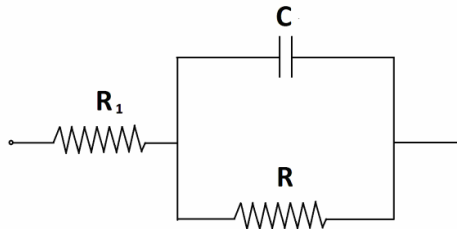


Fig. 3.9. Circuitul echivalent al unei celule utilizate în măsurarea impedanței complexe

Conform schemei circuitului din figura 3.9, impedanța Z este dată de relația:

$$Z = R_1 + \frac{R}{1 - i\omega CR} = R_1 + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} + i \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (3.13)$$

de unde rezultă componentele reală (Z') și componenta imaginară (Z'') a impedanței complexe:

$$Z' = R_1 + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad Z'' = \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (3.14)$$

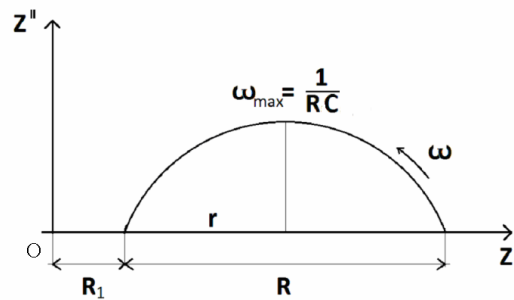


Fig. 3.10. Diagrama Nyquist $Z''(Z')$

Variația cu frecvență a impedanței este de interes și poate fi reprezentată în diferite moduri [112]. Un mod de reprezentare este *diagrama Nyquist*, în care componenta imaginară Z'' se reprezintă în funcție de componenta reală Z' pentru

diferite valori ale lui ω (figura 3.10). Eliminând frecvența ω din ecuația (3.14), rezultă următoarea ecuație:

$$\left(Z' - R_1 - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3.15)$$

După cum se poate observa, relația de mai sus respectă ecuația cercului, în planul $Z'OZ'$ cu centru în $C(R_1 + R/2; 0)$ și rază $r = R/2$ (figura 3.10).

Capitolul 4

PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI MORFOLOGICĂ A PROBELOR PEROVSKITICE DE NaTaO_3

4.1. Considerații generale

În cadrul cercetărilor pe care le-am efectuat, metodele de sinteză propuse pentru obținerea probelor de NaTaO_3 sunt: metoda hidrotermală, metoda sol-gel și metoda ultrasonării. Toate probele de NaTaO_3 astfel obținute, atât nedopate (pure) cât și dopate cu ioni metalici de Cu sau Al și au fost analizate atât din punct de vedere morfo-structural cât și în ceea ce privește proprietățile electrice statice dar și în câmp alternativ la frecvențe joase din domeniul 20Hz - 2 MHz.

În acest sens probele au fost analizate prin difracție cu raze X (XRD), analiza XRD fiind realizată utilizând difractometrul de tip PANalytical - X'Pert PRO MRD, aflat în dotarea Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare în Electrochimie și Materie Condensată Timișoara. Din punct de vedere morfologic, probele au fost analizate, prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Analiza semicantitativă a probelor de NaTaO_3 s-a realizat cu modulul de spectrometrie cu energie dispersată cu raze X (EDX), o componentă a SEM pentru identificarea elementelor chimice existente în probele analizate. În detaliu, spectroscopia de raze X prin disperie de energie (EDX) constă în investigarea probei prin intermediul analizei razelor X emise de către materie în urma bombardamentului cu particule încărcate ca urmare a interacției dintre radiația electromagnetică și materie. Totodată am efectuat spectroscopia în infraroșu FT-IR care reprezintă o metodă analitică având la bază principiul absorbției radiațiilor electromagnetice din domeniul infraroșu (IR), de către unele materiale. În acest sens, am utilizat spectrometrul Shimadzu IR Prestige-21 aflat în dotarea Facultății de Inginerie Chimică, de la Universitatea Politehnică Timișoara (UPT).

Pentru analiza calitativă (imagistică - SEM) și cantitativă (EDAX) am utilizat dispozitivul electronic de baleiaj Quanta 200, aflat în dotarea *Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată* (INCENM) Timișoara.

Parametrii electrici ai probei au fost măsurăți într-o gamă largă de frecvențe (50 Hz-2 MHz) la temperaturi situate între (30-120) °C folosind un RLC-metru tip Agilent E4980A, aflat în dotarea Universității de Vest din Timișoara.

4.2. Metoda hidrotermală de sinteză a probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere

Precursorii utilizați pentru sinteza materialelor ceramice de tip NaTaO_3 prin metoda hidrotermală au fost: 0.500 g pulbere de tantal cu puritatea de 99.9%, 5 ml acid fluorhidric (HF), 0,5 g de acid citric (ca agent de chelare), în 75 ml H_2O și NaOH pentru ajustarea pH-ului la 6,5. Amestecul a fost introdus apoi într-o autoclavă de tip Morey de

capacitate 37,6 ml, ocupând 80% din volumul total al autoclavei, încălzirea având loc în autoclavă cu distribuție omogenă a câmpului termic. Soluția din autoclavă s-a menținut la temperatura de 160 °C (pentru *proba notată cu A*) și respectiv 200 °C (pentru *proba notată cu B*), timp de 12 ore. După decantare și filtrare, precipitatul rezultat a fost spălat cu apă bidistilată pe o hârtie de filtru și apoi pus la uscat într-un cuptor cu aer, la 80° C, rezultând astfel cele două probe sub formă de pulbere, A respectiv B.

Pentru obținerea de noi probe de tantalat de sodiu (NaTaO_3) prin *metoda hidrotermală*, am stabilit un protocol de lucru modificat față de cel pe care l-am folosit la obținerea celor 2 probe inițiale A și B [114].

Astfel, ca precursori am utilizat de asemenea 0.500 g pulbere de tantal cu puritatea de 99.9%, 10 ml acid fluoric (HF), iar ca agent de chelare, s-a folosit ca și anterior acidul citric. Precipitarea a fost realizată în soluție apoasă de hidroxid de sodiu (2M NaOH) la un pH=9, agitându-se cu agitatorul magnetic timp de 2 ore la temperatura de 85 °C. Soluția astfel obținută a fost apoi introdusă în autoclava de tip Morey, iar sintetizarea amestecului din autoclavă s-a făcut prin tratament termic la 2 temperaturi, timp de 6 ore, respectiv 8 ore, obținându-se astfel următoarele 4 probe: proba notată S1 – 600 °C, timp de 6 h; proba notată S2 – 800 °C, timp de 6 h; proba notată S3 – 600 °C, timp de 12 h; proba notată S4 – 800 °C, timp de 12 h.

Pentru fiecare probă, după decantare și filtrare, precipitatul rezultat a fost spălat cu apă bidistilată pe filtru de hârtie apoi a fost uscată în aer încălzit la 80° C, rezultând astfel cele 4 probe de tantalat de sodiu sub formă de pulbere.

În figura 4.1, sunt prezentate fotografiile probelor A și B, respectiv S1, S2, S3 și S4 obținute prin metoda hidrotermală.

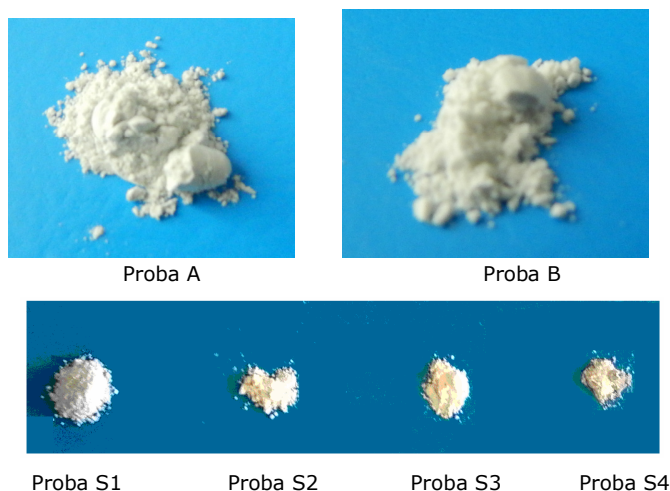


Fig. 4.1. Imaginile probelor de NaTaO_3 obținute prin metoda hidrotermală

4.2.1. Analiza structurală prin difracție cu raze X a probelor

Structura cristalină a probelor **A și B**, respectiv **S1, S2, S3 și S4** obținute prin metoda hidrotermală clasică am investigat-o cu ajutorul difracției cu raze X (XRD).

În figura 4.2 sunt prezentate spectrele de difracție de raze X (XRD) pentru probele investigate A și B, iar în figura 4.3 sunt prezentate spectrele de difracție pentru probele S1, S2, S3 și S4 de pulbere de tantalat de sodiu (NaTaO_3).

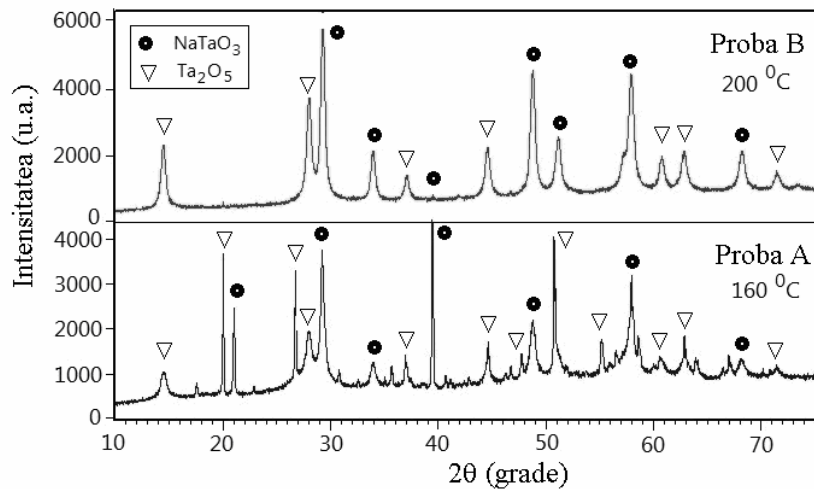


Fig. 4.2. Spectrul RX pentru probele de NaTaO_3 preparate prin metoda hidrotermală la temperatura 160 °C (proba A), respectiv 200 °C (proba B), timp de 12 h

Analiza XRD din figura 4.2, indică faptul că probele A și B, sintetizate prin metoda hidrotermală au două faze, NaTaO_3 și Ta_2O_5 .

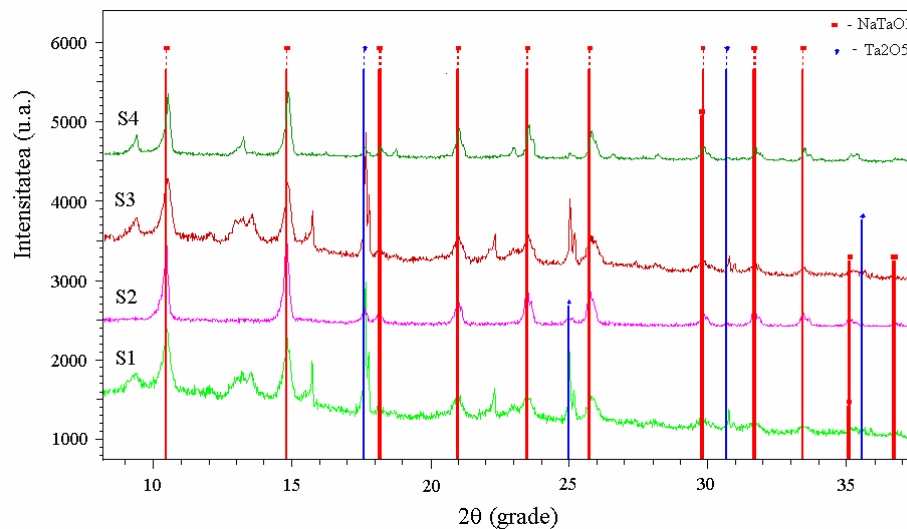


Fig. 4.3. - Spectrele RX ale probelor de NaTaO_3 notate S1, S2, S3 și S4, preparate prin metoda hidrotermală la temperaturi de reacție diferite și timpi diferiți

Așa cum se observă din figura 4.3, pe baza spectrelor XRD obținute pentru cele 4 probe se poate afirma că probele S1, S3 și S4 sunt constituite dintr-un amestec de tantalat de sodiu (NaTaO_3) și oxid de tantal (Ta_2O_5) și ele conțin vârfuri în conformitate cu datele standard (card de JCPDS Nr 74-2478). Proba S2, obținută la temperatura de reacție de 800 °C, timp de 6 h, este formată dintr-o singură fază, cea de tantalat de sodiu, NaTaO_3 fiind astfel complet format. Prin urmare, analiza XRD indică faptul că din cele patru probe, doar proba S2 are faza de NaTaO_3 , celelalte probe având două faze de NaTaO_3 și Ta_2O_5 .

4.2.2. Caracterizarea morfologică a probelor prin analiza SEM/EDAX

În figura 4.4 sunt prezentate rezultatele obținute prin microscopia electronică de baleiaj (SEM) și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), pentru probele A și B, iar în figura 4.5 pentru probele S1, S2, S3 și S4 de pulbere de tantalat de sodiu (NaTaO_3), obținute prin metoda hidrotermală clasică.

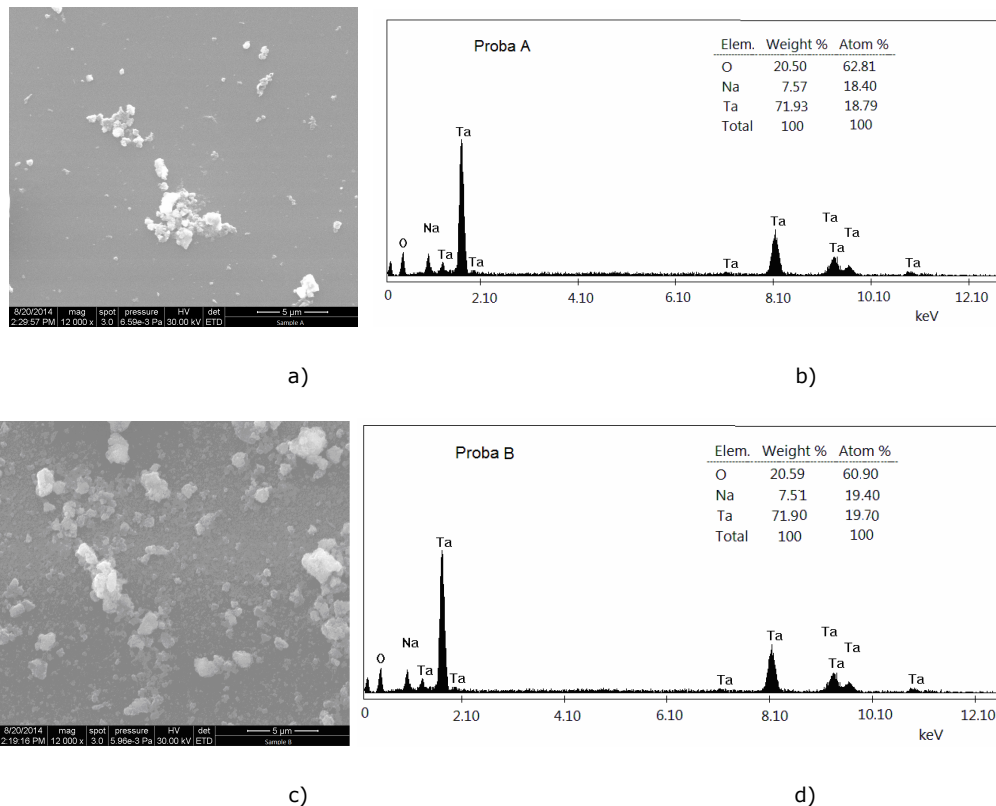


Fig. 4.4. Microfotografia SEM (a - c) și rezultatele analizelor elementare prin microscopie electronică EDAX (b-d) pentru probele A și B de NaTaO_3 investigate.

Se observă din figura 4.4 a) că în proba A, obținută prin metoda hidrotermală la 160 °C, faza cristalină cub de NaTaO₃ este puțin prezentă și această probă este formată din granule legate între ele în grupuri aglomerate. Fig. 4.4 c) arată că faza cristalină a NaTaO₃, obținut prin metoda hidrotermală la 200 °C (proba B) tinde la forma uniformă de cub și dimensiunea granulelor este de aproximativ câteva sute de nanometri. Rezultatele obținute privind analiza elementală prin microscopie electronică EDAX redată în figura 4.4 b) și d), arată că, în ambele probe analizate, elementele principale prezente sunt Na, O, Ta, reprezentate în fiecare probă în procente de masă și procente atomice asemănătoare.

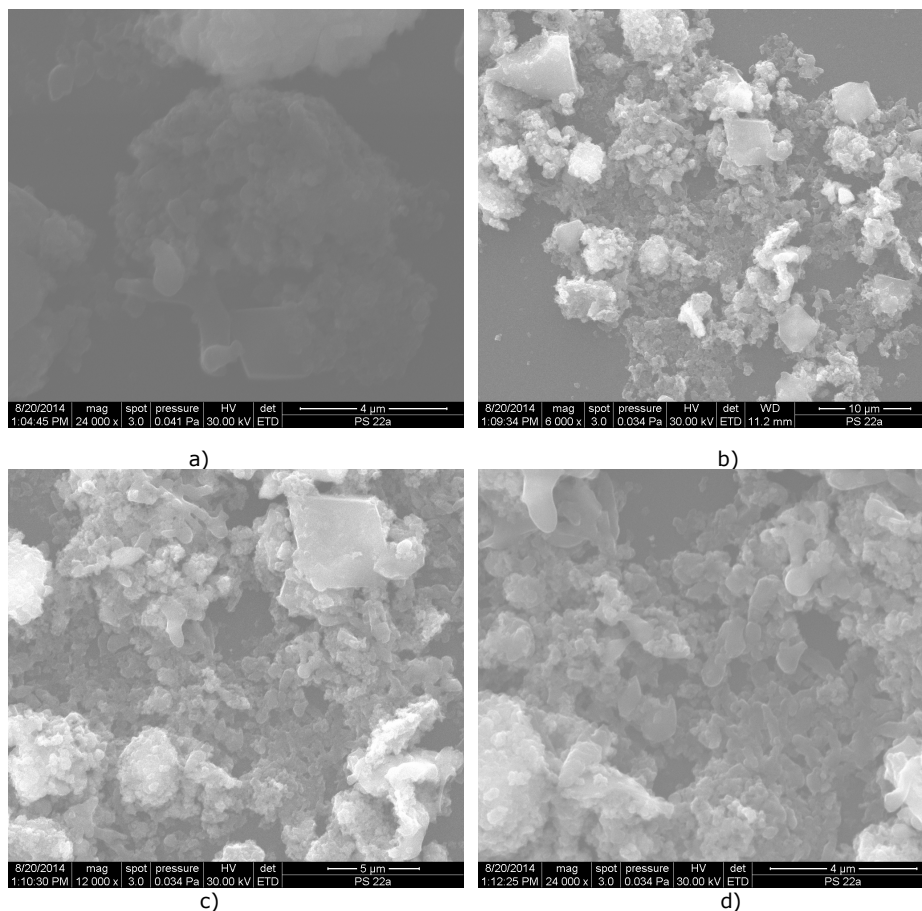


Fig. 4.5. Imaginile SEM ale probelor de NaTaO₃ preparate prin metoda hidrotermală a) proba S1; b) proba S2; c) proba S3; d) proba S4

Din imaginea SEM (fig. 4.5 a, c și d), se observă că probele S1, S3 și S4 obținute prin metoda hidrotermală la 600 °C, timp de 6 h (S1), 600 °C, 12 h (S3) și 800 °C, 12 h (S4), sunt formate din grăunți, conectați între ei în grupuri aglomerate de particule. Fază cristalină cubică de NaTaO₃ este ușor prezentă în aceste probe. Figura 1 b arată că faza

cristalină a NaTaO_3 , obținut prin metoda hidrotermală la $800\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h (proba S2) ia formă uniformă de cub și dimensiunea grăunților este de aproximativ câteva sute de nanometri. Rezultatele sunt în acord cu analiza de difracție cu raze X efectuată pe aceste probe.

4.3. Sinteza probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere nedopate/dopate cu ioni de Al sau Cu prin metoda ultrasonării

Precursorii utilizați pentru sinteza materialelor ceramice de tip NaTaO_3 nedopate sau dopate cu ioni de Cu sau de Al, prin metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție au fost: etoxid de tantal ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$), hidroxid de sodiu (NaOH) și azotat de cupru ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), respectiv azotat de aluminiu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), reprezentând aproximativ 0.04%, toate de calitate analitică, apă bidistilată și alcool etilic.

Procedura detaliată de sinteză este următoarea: s-a adăugat 1 ml etoxid de tantal la 50 ml de apă bidistilată, amestecând continuu pe un agitator magnetic, adăugându-se 0,017 g azotat de cupru, respectiv 0.0375 g azotat de aluminiu. Precipitarea a fost realizată în soluție apoasă de hidroxid de sodiu (2 M NaOH) până la un pH = 13. Suspensia obținută a fost supusă timp de 15 min unui proces de ultrasonare, cu ajutorul procesorului mobil cu sonotrodă tip Sonics Vibra Cell imersată în mediul de reacție, având ca parametri de lucru: amplitudine 80%; pulsatii: 10 secunde On/5 secunde Off. Precipitatul obținut se filtrează și se spală cu apă bidistilată până la pH neutru, apoi este tratat termic la o temperatură de $600\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore [115]. În acest fel, printr-o metodă eficientă și simplă, cu ajutorul vibrațiilor ultrasonice în mediul de reacție, metodă care a fost raportată pentru prima dată de către noi în lucrarea [115], am obținut următoarele probe: NaTaO_3 dopat cu ioni de aluminiu (notată **proba US-Al**) și respectiv NaTaO_3 dopat cu ioni de cupru (notată **proba US-Cu**), a căror imagini sunt arătate în figura 4.6.



Fig. 4.6. Imaginile probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Cu sau Al obținute prin metoda ultrasonării

4.3.1. Analiza structurală prin difracție cu raze X a probelor

Analiza prin difracție cu raze X (*XRD analysis*) permite identificarea fazelor cristaline într-o probă, calcularea parametrilor de rețea și a dimensiunii cristalitelor. Spectrele de difracție cu raze X a probelor sub formă de pulberi au fost înregistrate pe un difractometru Bruker D8 Advance într-o geometrie Bragg-Brentano, cu fante Soller și un detector de scintilație $\text{NaI}(\text{TI})$, folosind radiația $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) (filtru Zr pe

fascicul difractat, 40 kV și 40 mA). Difractometrul a fost fixat să opereze în modul de scanare constantă în intervalul $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 85^{\circ}$ cu punct zero determinat de un standard de cuarț extern. Scanarea a fost realizată cu un pas de mărime pasului de $0.02^{\circ} 2\theta$ și o viteză de scanare de 7 s/pas. Poziția și lățimea maximelor de difracție au fost determinate folosind software-ul de evaluare din pachetul DIFFRAC^{PLUS}. Măsurătorile au fost realizate în laboratorul de difractometrie de la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara. Figura 4.7 prezintă spectrele de difracție pentru probele investigate obținute prin metoda ultrasonării și dopate cu ioni de Al (proba US-Al) respectiv ioni de Cu (proba US-Cu), tratate la 200 °C.

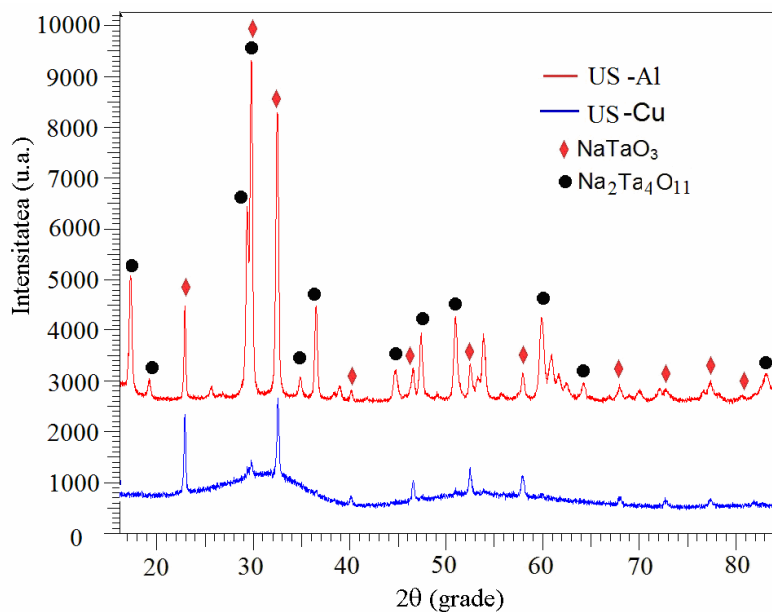


Fig. 4.7. Spectrele RX ale probelor de NaTaO₃ dopate cu ioni de Al respectiv Cu obținute prin metoda ultrasonării (probele US-Al și US-Cu)

Așa cum se observă în figura 4.7 spectrele XRD ale probelor obținute prin metoda ultrasonării (US-Al și US-Cu) arată o cristalinitate scăzută a probelor obținute. Mai mult decât atât, în ambele probe (US-Al și US-Cu) sunt prezente două faze: NaTaO₃ și Na₂Ta₄O₁₁ (natrotantită, conform JCPDS 38-0463).

Din datele de difracție cu raze X pentru linia de lărgire β situată la jumătate din intensitatea maximă ($\beta = \text{FWHM} - \text{the full width at half maximum}$), după scăderea contribuției $K\alpha_2$, a fost calculat diametrul mediu al cristalitelor. Dimensiunea cristalitelor fazei NaTaO₃ în toate probele a fost estimată folosind ecuația Scherrer pe linia de difracție (101).

În cazul probei US-Al dimensiunea cristalitelor a fost estimată folosind ecuația Scherrer pe câteva maxime de difracție care prezintă lărgime suficientă și permite o bună determinare a valorii FWHM: (006), (012), (104), (119) și (1115). Valorile diametrelor medii ale cristalitelor sunt date în Tabelul 4.1. Calitatea difractogramelor pentru probele obținute prin ultrasonare (US) nu permite calcularea parametrilor de rețea.

Tabelul 4.1. Parametrii de structură pentru probele investigate prin analiză de difracție cu raze X (XRD)

Proba	Diametrul mediu al cristalitelor D (nm)	Parametrii de rețea
US-Al		
- faza $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$	26.6	-
- faza NaTaO_3	39.1	-
US-Cu (faza NaTaO_3)	36.8	-

4.3.2. Caracterizarea morfologică a probelor prin analiza SEM/EDAX

În figura 4.8 sunt prezentate rezultatele obținute prin microscopia electronică de baleiaj (SEM) și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), pentru probele de tantalat de sodiu (NaTaO_3) dopate cu ioni de aluminiu (proba US-Al) și respectiv ioni de cupru (proba US-Cu), obținute prin metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție.

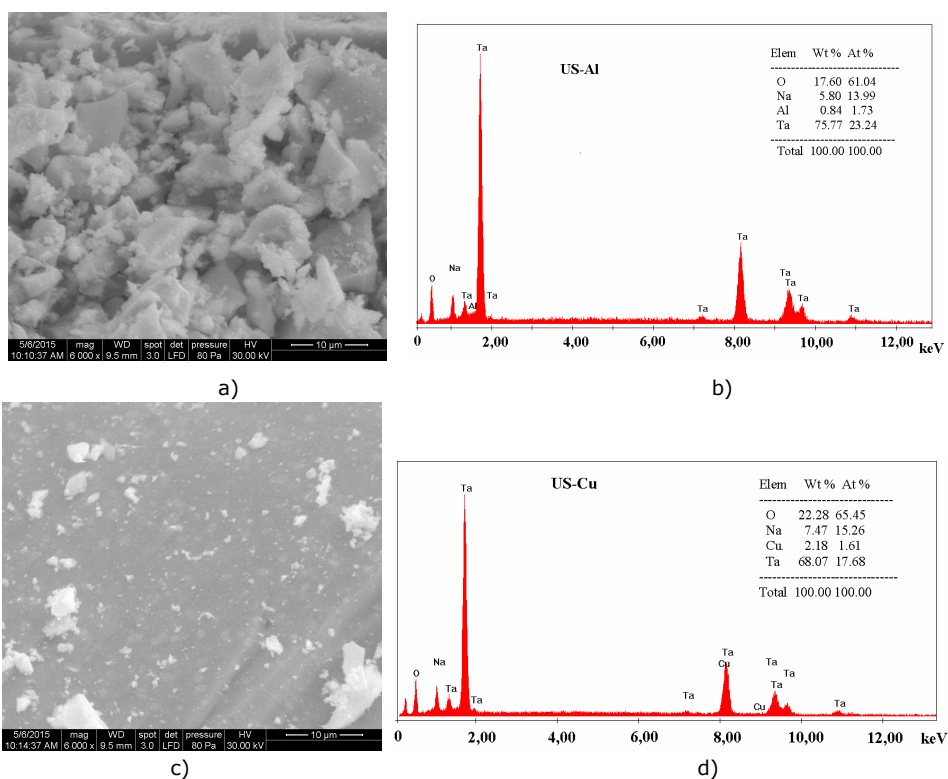
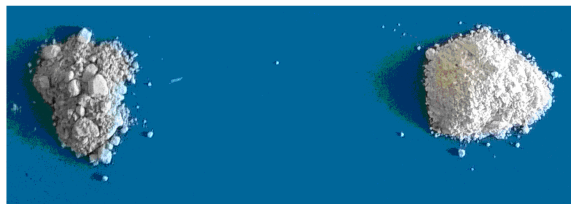


Fig. 4.8. Microfotografia SEM (a -c) și rezultatele analizelor elementale prin microscopie electronică EDAX (b-d) pentru probele US-Al și US-Cu

Se observă din figura 4.8 a) și 4.8 c) că în proba US-Al, respectiv US-Cu obținute prin metoda ultrasonării, faza cristalină cub de NaTaO_3 este puțin prezentă și această probe sunt formate din granule legate între ele în grupuri aglomerate. Rezultatele obținute privind analiza elementală prin microscopie electronică EDAX redată în figura 4.8 b) și d), arată că, în ambele probe analizate, elementele principale prezente sunt Na, O, Ta, Al și respectiv Cu, reprezentate în fiecare probă în procente de masă și procente atomice asemănătoare.

4.4. Sinteza probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere nedopate/dopate cu ioni de Al sau Cu prin metoda sol-gel

Pentru sinteza probelor de tantalat de sodiu (NaTaO_3) prin *metoda sol-gel*, au fost folosite chimicale pur analitice (Aldrich 99.98%). Ca materiale inițiale am utilizat 1 ml etoxid de tantal și o soluție (1:1) de alcool etilic și apă distilată, la temperatura camerei. Precipitarea a fost realizată în soluție apoasă de hidroxid de sodiu (1M NaOH) la un pH = 7, sub agitare continuă utilizând un agitator magnetic. Amestecul rezultat a fost o suspensie albă care în continuare, s-a încălzit timp de 2h la temperatura de 90 °C. Produsul astfel obținut are forma unui gel care a fost uscat într-un cuptor la 110 °C timp de 4 ore. Pentru cristalizare, precipitatul a fost tratat termic timp de 6 ore la 600 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C / min. Proba astfel obținută prin metoda sol-gel este o probă de NaTaO_3 pură sub formă de pulbere, notată **proba SG**.



Proba SG-Cu Proba SG-Al
Fig. 4.9. Imaginile probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Cu sau Al obținute prin metoda sol-gel

Pentru sinteza tantalatului de sodiu (NaTaO_3) dopat cu ioni metalici de Al sau Cu, s-au folosit aceiași precursori și aceleași condiții de reacție, dar în suspensie s-au adăugat sub continuă agitare 0,04 g de azotat de cupru cu formula $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, respectiv azotat de aluminiu cu formula $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Suspensia rezultată s-a încălzit timp de 2h la temperatura de 90 °C, produsul astfel obținut de forma unui gel fiind apoi uscat într-un cuptor la 110°C timp de 4 ore. În final, pentru cristalizare, probele NaTaO_3 dopate atât cu ioni de Al cât și cu ioni de Cu, au fost supuse unui tratament termic timp de 6h la temperatura de 600 °C, cu o rată de încălzire de 5 °C/min.

Cele două probe de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu, obținute prin metoda sol-gel le-am notat în continuare cu indicativul **proba SG-Al**, respectiv **proba SG-Cu**, a căror imagini sunt arătate în figura 4.9.

4.4.1. Analiza structurală prin difracție cu raze X a probelor

Probele notate SG-Al și respectiv SG-Cu, sunt probe de NaTaO_3 dopate cu ioni etalici de Al și respectiv Cu obținute prin metoda sol-gel, au fost analizate prin difracție cu raze X (XRD), obținându-se spectrele de difracție din figura 4.10. Spectrele de difracție cu raze X a probelor SG-Al și SG-Cu sub formă de pulberi au fost înregistrate pe difractometrul Bruker D8 Advance, aflat în laboratorul de difractometrie de la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara.

Așa cum se observă în figura 4.10 spectrele XRD ale probelor obținute prin metoda sol-gel (SG-Al și SG-Cu) sunt similare și prezintă liniile de difracție corespunzătoare unei singure faze bine cristalizate, de tantalat de sodiu NaTaO_3 (în conformitate cu JCPDS 70-0399).

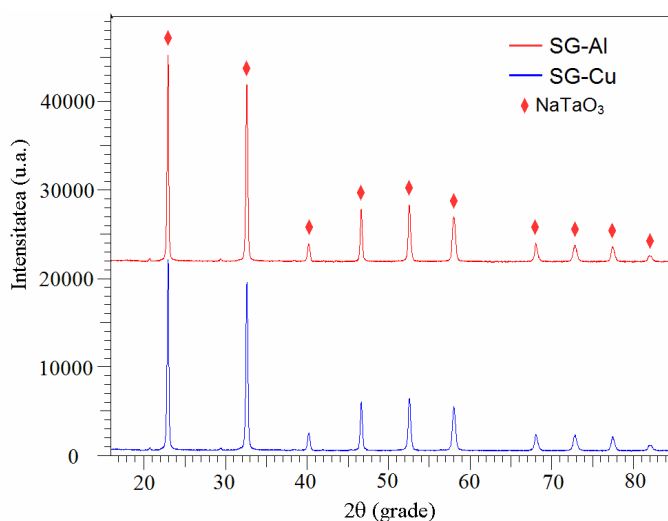


Fig. 4.10. Spectrele RX ale probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al respectiv Cu obținute prin metoda sol-gel (probele SG-Al și SG-Cu)

Din datele de difracție cu raze X pentru linia de lărgire β situată la jumătate din intensitatea maximă ($\beta = \text{FWHM} - \text{the full width at half maximum}$), după scăderea contribuției $\text{K}\alpha_2$, a fost calculat diametrul mediu al cristalitelor. Dimensiunea cristalitelor fazei NaTaO_3 în toate probele a fost estimată folosind ecuația Scherrer pe linia de difracție (101).

Tabelul 4.2. Parametrii de structură pentru probele investigate prin analiză de difracție cu raze X

Proba	Diametrul mediu D (nm)	Parametrii de rețea
SG-Al	39.4	a = 5.5140 Å; b = 7.7510 Å; c = 5.4950 Å grupul spațial <i>Pcmn</i> (număr grup spațial 62), ortorombică
SG-Cu	37.7	a = 5.5138 Å; b = 7.7508 Å; c = 5.4940 Å grupul spațial <i>Pcmn</i> (număr grup spațial 62), ortorombică

Valorile diametrelor medii ale cristalitelor, calculate folosind ecuația Scherrer pe câteva maxime de difracție care prezintă lărgime suficientă și permite o bună determinare a valorii FWHM: (006), (012), (104), (119) și (1115), sunt date în Tabelul 4.1. Spectrul de difracție cu raze X a pulberii a probelor SG-Al și SG-Cu au fost indexate cu ajutorul programului EXPO2004 [116], conducând la parametrii de rețea indicați în Tabelul 4.2, rezultatele fiind în concordanță cu grupul spațial *Pcmn* (număr grup spațial 62), aparținând familiei cristalografice ortorombică. Valorile obținute pentru parametrii de rețea sunt foarte apropiate de cele obținute anterior de Ahtee și Unonius [117].

4.4.2. Caracterizarea morfologică a probelor prin analiza SEM/EDAX

În figura 4.11 sunt prezentate rezultatele obținute prin microscopia electronică de baleiaj (SEM) și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), pentru probele de tantalat de sodiu (NaTaO_3) dopate cu ioni de aluminiu (proba SG-Al) și respectiv ioni de cupru (proba SG-Cu), obținute prin metoda sol-gel.

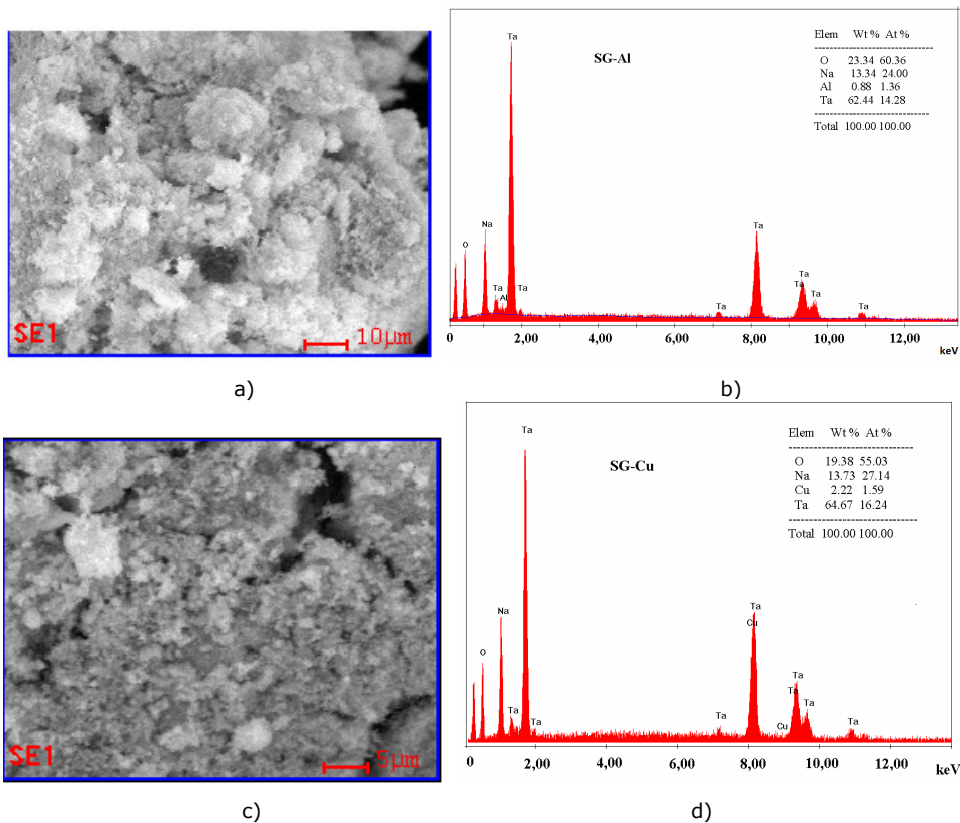


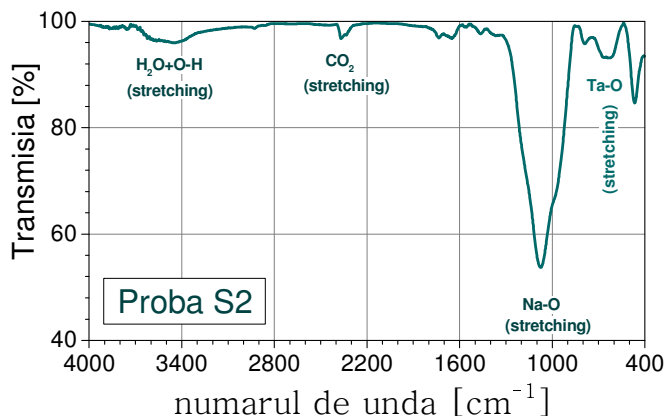
Fig. 4.11. Imagini SEM (a -c) și rezultatele analizelor elementare prin microscopie electronică EDAX (b-d) pentru probele SG-Al și SG-Cu

Din imaginea SEM (fig. 4.11 a și c), se observă că probele SG-Al și SG-Cu obținute prin metoda sol-gel arată că faza cristalină a NaTaO_3 , este prezentă, dimensiunea cristalitelor fiind în jur de 36 nm. Rezultatele sunt în acord cu analiza de difracție cu raze X efectuată pe aceste probe. Rezultatele obținute privind analiza elementală prin microscopie electronică EDAX redate în figura 4.11 b) și d), arată că, în ambele probe analizate, elementele principale prezente sunt Na, O, Ta, Al și respectiv Cu, reprezentate în fiecare probă în procente de masă și procente atomice asemănătoare.

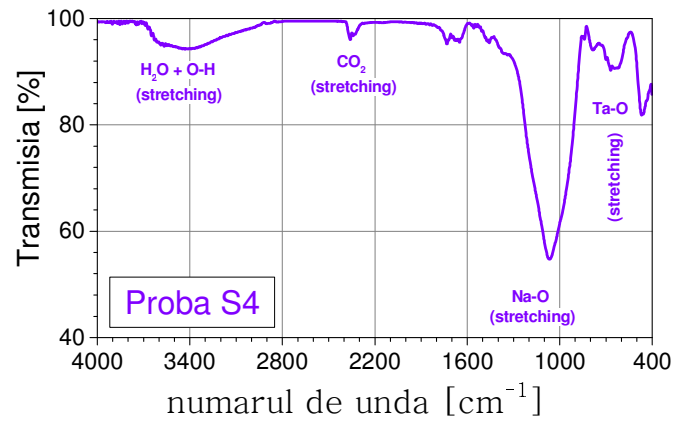
4.5. Analiza probelor de NaTaO_3 prin spectroscopia în infraroșu (FT-IR)

Probele spectrometrice au fost preparate prin înglobarea sub presiune a unor eșantioane din pulberile sintetizate în pastile de KBr. S-a avut în vedere evitarea distorsiilor benzilor de absorbție prin efect Christiansen, ce apare din cauza unei eventuale dispersii anormale (a indicelui de refracție) în banda de absorbție, precum și a denaturării spectrelor din cauza grosimii neuniforme a pastilelor suport (efect care se manifestă prin lărgirea benzilor de absorbție intensă, precum și creșterea în intensitate a benzilor de absorbție slabă, ambele nejustificate). În plus, s-a ținut cont de faptul (nedorit) că atât o granulație prea mare a probei, cât și insuficienta omogenizare în pastila de KBr produc artefacte, astfel alterând spectrul de absorbție real.

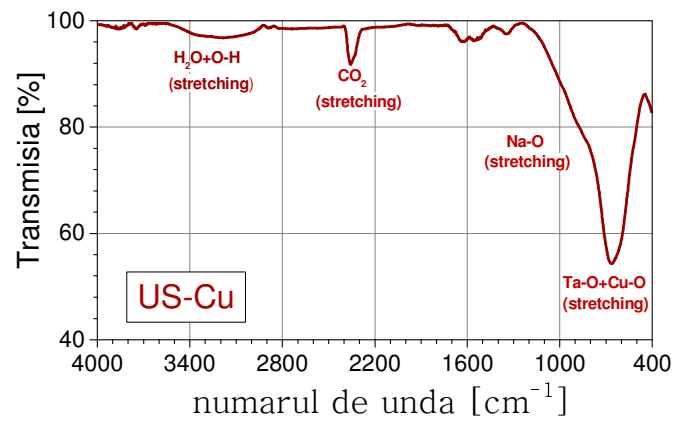
Odată luate aceste precauții, au fost analizate cinci probe, după cum urmează: două probe de NaTaO_3 nedopate, obținute prin metoda hidrotermală notate cu S2 respectiv S4; trei probe de NaTaO_3 dopate cu ioni de Cu (US-Cu și SG-Cu) respectiv ioni de Al (SG-Al), obținute fie prin ultrasonare (US) fie prin metoda sol-gel (SG), spectrele de absorbție în IR fiind înregistrate în condiții identice.



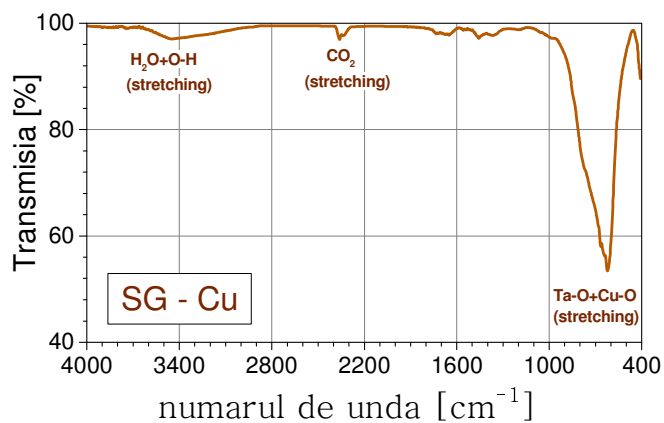
(a)



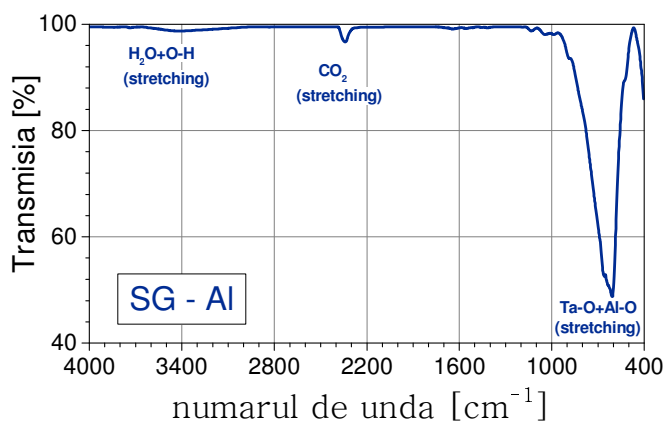
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4.12. Spectrele FT-IR ale probelor de NaTaO_3 nedopate S2 (a); S4 (b); proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu obținută prin metoda ultrasonării US-Cu (c); proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu obținută prin metoda sol-gel SG-Cu (d); proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Al obținută prin metoda sol-gel SG-Al (e)

Pentru identificarea benzilor de absorbție s-au folosit datele existente în literatura de specialitate [118]. Analizând rezultatele obținute, putem afirma următoarele: 1) cele două probe de NaTaO_3 pur S2 și S4 (fig. 4.12 a și b) prezintă spectre de absorbție în IR aproape identice, singura deosebire (mică) decurgând,

probabil, din diferența de granulație și de cristalinitate, inerente deosebirilor privind metoda de sinteză, confirmând rezultatul obținut prin difracție de raze X pentru aceste probe (fig. 4.3) în care apare o singură fază. În ambele spectre din fig. 4.12 a) și b), se regăsesc banda principală de absorbție (la 1100 cm^{-1}) atribuită vibrațiilor (stretching) grupului funcțional Na-O, precum și trei benzi distincte de absorbție (mai slabe), ce indică excitarea unor vibrații (stretching) ale grupului Ta-O;

2) prezența ionilor dopanți de Cu în structura NaTaO_3 preparate atât prin metoda ultrasonării (US-Cu, fig. 4.12 c)) cât și prin metoda sol-gel (SG-Cu, fig. 4.12 d)), provoacă o micșorare semnificativă, până la dispariție, a ponderii benzii de absorbție principale (Na-O), însoțită de apariția unei benzi puternice de absorbție atribuită excitării unor vibrații (stretching) ale grupurilor Ta-O și Cu-O, cu o pondere mult mai mare a celor din urmă;

3) această situație se repetă, în mod similar dar cu o pondere mult mai mare, în cazul prezenței ionilor dopanți de Al în structura NaTaO_3 preparată prin metoda sol-gel (SG-Al, fig. 4.12 e)).

Este important de precizat faptul că, din câte cunoaștem, asemenea modificări dramatice ale spectrelor de absorbție în IR a NaTaO_3 în urma dopării cu ioni de Cu sau Al nu a fost încă semnalată în literatură și urmează ca explicația acestor modificări substanțiale ale spectrelor să constituie obiectul unor cercetări viitoare.

4.6. Concluzii parțiale

În acest studiu, am utilizat trei metode de sinteză pentru obținerea probelor de NaTaO_3 : metoda hidrotermală, metoda sol-gel și metoda ultrasonării. Astfel au fost preparate 11 probe de NaTaO_3 , atât nedopate (pure) cât și dopate cu ioni metalici de Cu sau Al și care au fost analizate din punct de vedere morfologic și structural, prin difracție cu raze X, analiză SEM/EDAX și spectroscopie în infraroșu (FT-IR).

Analiza de difracție cu raze X, arată că metoda sol-gel este cea mai indicată metodă pentru sinteza probelor de NaTaO_3 pure, cu o singură fază cristalină. Spectrul de difracție cu raze X a pulberii probelor SG-Al și SG-Cu au permis determinarea parametrilor de rețea și arată că probele se încadrează în grupul spațial $Pcmn$ (număr grup spațial 62), aparținând familiei cristalografice ortorombice.

Pe baza metodei ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, raportată pentru prima dată de către noi, am sintetizat două probe de NaTaO_3 dopate cu ioni de aluminiu (**proba US-Al**) și respectiv NaTaO_3 dopat cu ioni de cupru (**proba US-Cu**), rezultatele fiind publicate recent în lucrarea [114].

Spectrele de absorbție în IR ale probelor de NaTaO_3 pure (S2 și S4) și care au fost preparate prin metoda hidrotermală, supuse tratamentului termic la aceeași temperatură de $800\text{ }^\circ\text{C}$ dar timpi diferiți (6 ore proba S2 și 12 ore proba S4), prezintă spectre de absorbție în IR aproape identice. Banda principală de absorbție (la 1100 cm^{-1}) este atribuită vibrațiilor (stretching) grupului funcțional Na-O, precum și celor trei benzi distincte de absorbție (mai slabe), ce indică excitarea unor vibrații (stretching) ale grupului Ta-O.

În cazul prezenței ionilor dopanți de Cu sau Al în structura NaTaO_3 , indiferent de metoda de sinteză (ultrasonare sau sol-gel) are loc o micșorare semnificativă a ponderii benzii de absorbție principale (Na-O), până la dispariție, însoțită de apariția unei benzi puternice de absorbție ce poate fi atribuită excitării unor vibrații (stretching) ale grupurilor Ta-O și Cu-O (sau Al-O) cu o pondere mult mai mare în cazul dopării cu Al.

Capitolul 5

STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE PROBELOR PEROVSKITICE DE NaTaO₃ NEDOPATE

5.1. Studiul proprietăților electrice ale unor materiale oxidice compozite pe bază de tantal și sodiu [119]

5.1.1. Scopul studiului

NaTaO₃ este un oxid de tip perovskit și are multe aplicații cum ar fi detecția în ultraviolet-vizibil (UV-VIS) [120], senzori de gaz [121], memorii nanoelectronice și electroceramice [122]. Cercetările recente arată că materialele ceramice compozite de tip NaTaO₃, pot fi utilizate ca un nou material termoelectric pentru producerea de energie [37, 67], sau ca un promițător fotocatalizator [123].

Studiul pe care l-am efectuat [119], reprezintă un pas firesc pentru găsirea de noi materiale, care să poată fi utilizate în aplicații termoelectrice. În acest sens am obținut noi materiale compozite care conțin pe lângă NaTaO₃ și alți oxizi de sodiu și de tantal, care pot rezulta din reacția de obținere, cu scopul de a compara proprietățile electrice ale acestora cu cele ale materialului perovskit NaTaO₃ pur.

Proprietățile morfo-structurale, fotocatalitice și electrice ale probelor, au fost investigate prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiză spectrală UV-vis și măsurători de rezistivitate electrică în intervalul de temperatură cuprins între 30 °C și 175 °C.

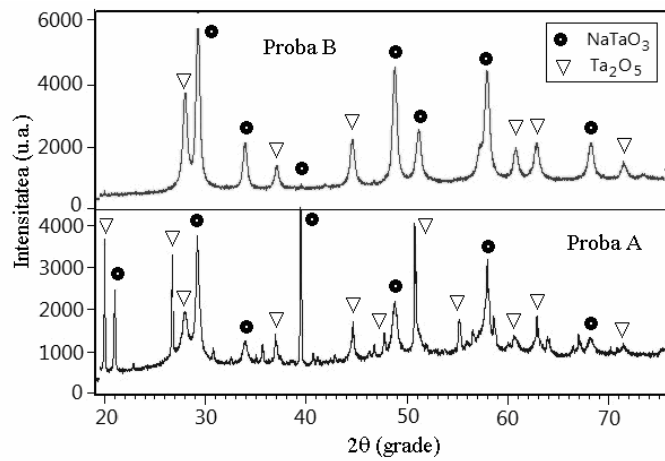
Pe baza măsurărilor electrice ale rezistivității și a dependenței acesteia de temperatură, mi-am propus să determin energia de activare termică a rezistivității E_a , pentru probele investigate, iar mecanismul de conductivitate electrică statică din probe să îl pot explica pe baza unor modele teoretice.

5.1.2. Probe. Caracterizare morfo-structurală

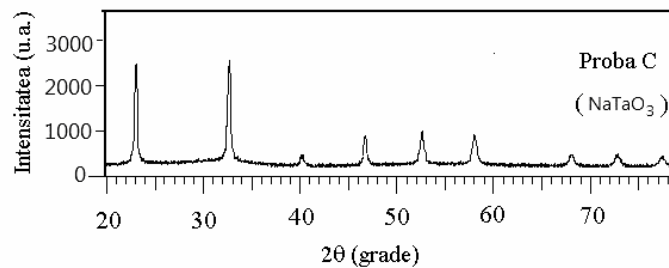
Pentru realizarea acestui studiu au fost sintetizate două probe de materiale compozite pe bază de oxizi de Na-Ta, sub formă de pulbere, cu metoda hidrotermală, la temperaturi de reacție de 160° C (proba A) și 200 ° C (proba B), așa cum am arătat în capitolul 4. Pentru referință, o a treia probă de tantalat de sodiu (NaTaO₃ pur) a fost preparată prin metoda sol-gel (proba C) [119].

Structura cristalină a probelor obținute, a fost investigată prin difracție cu raze X (XRD) utilizând difractometrul PANalytical - X'Pert PRO MPD cu tub de Cu, aflat în dotarea INCDEMC Timișoara. Difractogramele probelor investigate sunt prezentate în figura 5.1, care arată că probele A și B constau dintr-un amestec de oxizi de Na-Ta

(inclusiv NaTaO_3 și alți compuși), în timp ce proba C este tantalat de sodiu (NaTaO_3) pur (conform cartelei JCPDS de date standard Nr. 74-2478).



a)



b)

Fig. 5.1. Spectrul XRD al probelor A și B (a) respectiv a probei C (b)

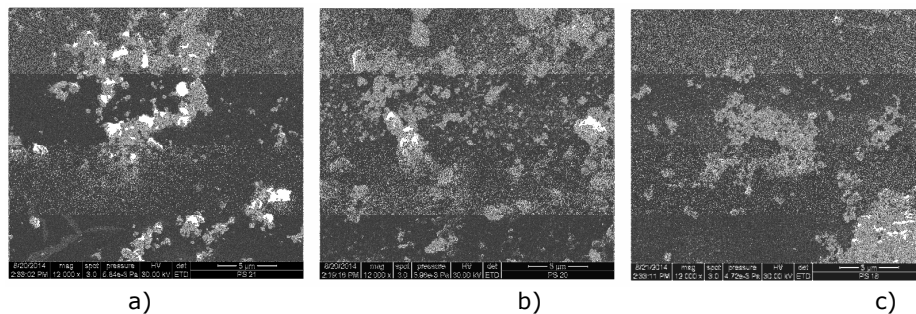


Fig. 5.2. Imagini SEM ale probelor investigate: (a) proba A, (b) proba B (c) proba C

Morfologia probelor A, B și C a fost observată cu ajutorul unui microscop electronic de scanare de tip PANalytical iar imaginile SEM sunt prezentate în figura 5.2.

Așa cum se poate observa din figura 5.2, probele constau din particule mici (grăunți), conectate între ele în grupuri, formând astfel aglomerate. Dimensiunea granulelor din proba C este mai mică decât cea a granulelor probelor A și B.

5.1.3. Analiza prin spectroscopie UV-VIS

Analiza prin spectroscopie UV-VIS a probelor a fost realizată folosind spectrometrul tip DRUV-VIS Lambda Perkin-Elmer 950 (cu domeniul în intervalul de lucru 200 nm - 600 nm). Figura 5.3 prezintă spectrele de absorbție UV-VIS pentru cele 3 probe. Lungimea de undă λ_g , de la capătul intervalului de absorbție, a fost determinată ca intersecția dintre axa lungimii de undă cu linia tangentei trasate pe spectrul de absorbție [73].

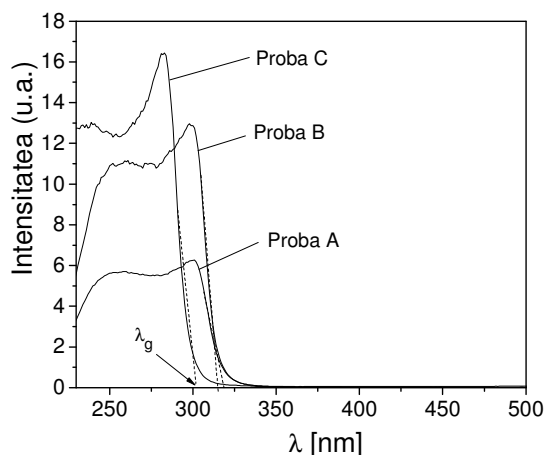


Fig. 5.3. Spectrul UV-vis pentru probele investigate

Așa cum se observă din figura 5.3, valorile lungimii de undă λ_g , pentru cele trei probe sunt: $\lambda_g=319 \text{ nm}$ pentru proba A, $\lambda_g=315 \text{ nm}$ pentru proba B și $\lambda_g=302 \text{ nm}$ pentru proba C. Valorile energiei benzii interzise (band gap energy) E_g , au fost calculate din spectrul UV-vis utilizând următoarea ecuație [126]:

$$E_g (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_g (\text{nm})} \quad (5.1)$$

Valorile obținute pentru E_g sunt 3.88 eV pentru proba A, 3.93 eV pentru proba B și 4.1 eV pentru proba C, fiind de același ordin de mărime cu valorile raportate în Ref. [124] unde pentru obținerea probei NaTaO_3 s-a utilizat metoda hidroteternală. În Ref. [73] valorile pentru E_g sunt de ordinul de mărime (4.0 - 4.1) eV unde pentru obținerea NaTaO_3 s-a utilizat metoda sol-gel, în timp ce în Ref. [125], s-a raportat valoarea $E_g=3.8 \text{ eV}$ pentru obținerea lui NaTaO_3 , însă prin metoda ultrasonică.

Prezența altor oxizi de sodiu și tantal în afară de NaTaO_3 duce la scăderea valorii energiei benzii interzise, care pot fi utile pentru fotocataliză, în care aceasta are loc la frecvențe mai mici decât în cazul tantalatului de sodiu pur NaTaO_3 , (mai aproape de domeniul vizibil).

5.1.4. Proprietăți electrice ale probelor NaTaO_3 investigate

5.1.4.1. Studiul dependenței de temperatură a rezistivității electrice

În vederea măsurării rezistenței electrice a probelor perovskitice de NaTaO_3 sub formă de pulbere, la diferite temperaturi T , situate între $(30 - 200)^\circ\text{C}$, am conceput și realizat instalația experimentală de laborator, a cărei schemă este arătată în figura 3.7.

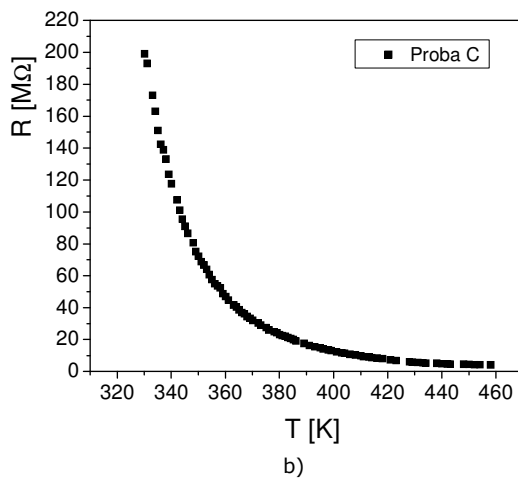
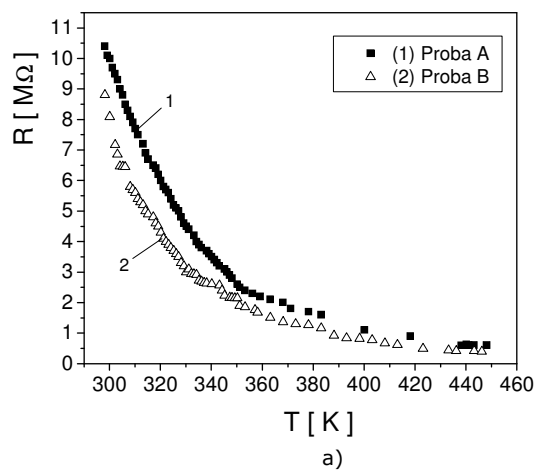


Fig. 5.4. Dependența de temperatură a rezistenței electrice a probelor

Proba are lungimea L și secțiune A , fiind introdusă într-un tub de sticlă având diametrul $D=3,8$ mm. Lungimea L a probelor investigate a fost $L=11$ mm. Pe baza

valorilor experimentale R determinate la diferite temperaturi T și cunoscând lungimea, L , și secțiunea A a probei, se poate determina rezistivitatea ρ , folosind relația binecunoscută, $R=\rho(L/A)$. Pe baza măsurătorilor experimentale ale rezistenței electrice R , la diferite temperaturi T , situate între (30 - 200) °C, în figura 5.4 este arătată dependența de temperatură $R(T)$ a probelor investigate A, B și C.

Așa cum se observă din figura 5.4, dependențele $R(T)$ ale probelor investigate sunt aproximativ exponențiale, ceea ce indică faptul că probele au o comportare tipică unui semiconductor [111]. Utilizând valorile experimentale măsurate ale rezistenței electrice R a probei, la diferite temperaturi T și cunoscând lungimea L , și secțiunea A , a probei, se poate determina rezistivitatea electrică ρ . În figura 5.5 sunt arătate dependențele experimentale ale $\ln\rho$ de T^{-1} pentru probele investigate.

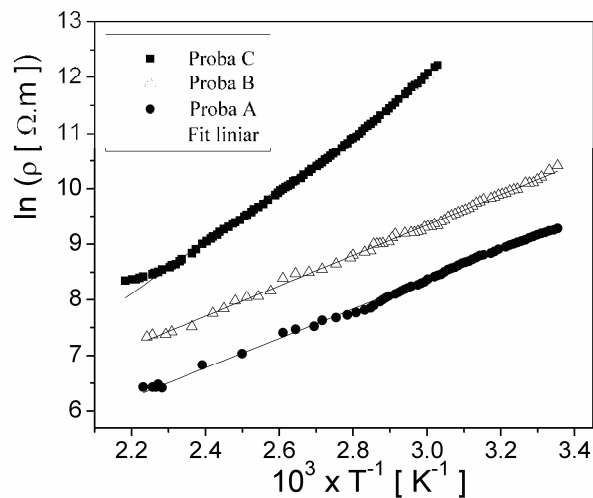


Fig. 5.5. Dependentele experimentale $\ln\rho$ de T^{-1} pentru probele investigate

Se poate observa din figura 5.5 că aceste dependențe sunt aproximativ liniare, fiind în concordanță cu o ecuație de forma:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{2kT}\right) \quad (5.2)$$

În această ecuație, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K este constanta lui Boltzmann, E_a este energia de activare termică a rezistivității probei iar ρ_0 reprezintă factorul pre-exponențial al rezistivității.

Valorile parametrilor E_a și ρ_0 au fost determinate din fitul liniar al dependenței experimentale $\ln\rho(T^{-1})$, din figura 5.5, [119] obținându-se următoarele valori indicate în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Valorile energiei de activare și factorului pre-exponențial

Proba	Energia de activare E_a [eV]	Factorul pre-exponențial ρ_0 [$\Omega \cdot \text{cm}$]
A	0,47	151,6
B	0,45	315,2
C	0,82	9414,1

5.1.4.2. Model teoretic pentru explicarea mecanismului de conducție electrică din probe

Valorile obținute de către noi [119] pentru energia de activare efectivă E_a , a probelor investigate sunt similare cu cele determinate în Ref. [126] pentru probe ceramice de NaTaO_3 (adică 0.53 eV la 1 kHz). Valorile mari obținute pentru factorul pre-exponential ρ_0 , a probelor, indică faptul că mecanismul de conducție în aceste probe poate fi explicat prin modelul salturilor electronilor (*hopping process*) între stările localizate [127-129]. În conformitate cu acest model, se poate presupune că saltul electronilor între stările localizate este determinat prin mecanismul VRH (*variable-range-hopping*) elaborat de Mott în lucrarea [42]. Ca urmare, conductivitatea statică σ_{dc} , este dată de următoarea ecuație [119], [130]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (5.3)$$

unde, T_0 reprezintă coeficientul caracteristic de temperatură fiind dat de relația:

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{kN(E_F)} \quad (5.4)$$

În Eq. (5.4), $N(E_F)$ este densitatea stărilor localizate la nivelul Fermi E_F ; $\alpha \approx 10^9 \text{ m}^{-1}$ reprezintă o măsură a localizării și $\lambda \approx 16.6$, este o constantă adimensională [130]. Alți parametri Mott, cum ar fi distanța de salt (*the hopping distance*) R și energia de salt (*the hopping energy*) W sunt dați de următoarele expresii:

$$R = \left(\frac{9}{8\alpha kTN(E_F)} \right)^{1/4} \quad (5.5)$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (5.6)$$

Dependențele $\ln \sigma_{dc}(T^{-1/4})$, corespunzătoare modelului Mott pentru probele investigate sunt prezentate în figura 5.6.

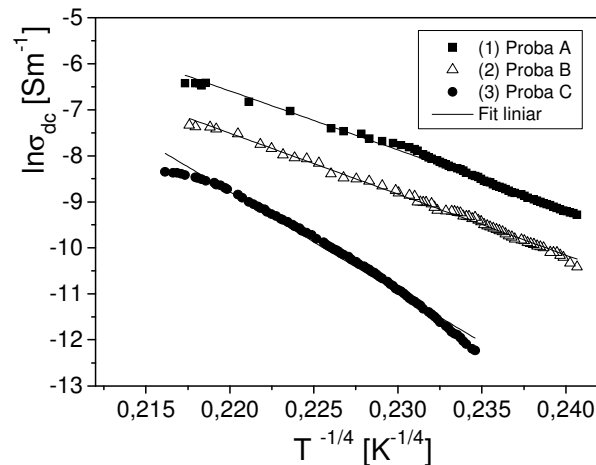


Fig. 5.6. Dependenta $\ln \sigma_{dc}$ în funcție de $T^{-1/4}$ pentru probele investigate

În conformitate cu ecuația (5.3), prin fitarea dependențelor experimentale $\ln\sigma$ în funcție de $(T^{-1/4})$, din figura 5.6 cu o ecuație liniară, se obțin parametrii T_0 ai probelor. Din ecuația (5.4) și utilizând valorile obținute pentru T_0 am calculat densitatea stărilor localizate la nivelul Fermi $N(E_F)$. Valorile obținute pentru parametrii T_0 și $N(E_F)$, sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Parametrii Mott calculați la trei temperaturi pentru probele A, B și C

Proba	T_0 [K]	$N(E_F)$ [cm ⁻³ .eV ⁻¹]	R [nm]			W [meV]		
			300 K	350 K	440K	300 K	350 K	440 K
A	0.27×10^9	7.13×10^{17}	15.7	15.1	14.3	86	97	115
B	0.31×10^9	6.21×10^{17}	16.3	15.7	14.8	89	100	119
C	2.25×10^9	0.85×10^{17}	26.7	25.7	24.2	147	164	197

Din tabelul 5.2 se constată că parametrii Mott obținuți pentru probele A și B sunt aproximativ egali. Densitatea stărilor localizate la nivelul Fermi $N(E_F)$ este mai mică în cazul probei C, decât pentru probele A și B, ca urmare a faptului că proba C constă numai dintr-o singură fază, de NaTaO₃ pur.

Folosind valorile calculate pentru $N(E_F)$ precum și ecuațiile (5.5) și (5.6), am determinat distanța de salt R și respectiv energia de salt W la trei temperaturi, din intervalul investigat. Valorile obținute pentru R și W sunt prezentate în tabelul 5.2. După cum se poate observa din tabelul 5.2, pentru toate probele distanța de salt R , descreește cu creșterea de temperatură și energia de salt W , crește cu creșterea temperaturii. De asemenea, distanța de salt R și energia de salt W sunt mai mari pentru proba C decât pentru probele A și B. Acest rezultat poate fi corelat cu faptul că proba C are numai o singură fază (de NaTaO₃) în timp ce probele A și B sunt amestecuri de oxizi de sodiu și tantal.

Pe baza rezultatelor prezentate în tabelul 5.2 se poate observa în plus că raportul dintre energia de salt W și energia termică kT are valori cuprinse în intervalul (3 - 4), iar mărimea aR este mult mai mare decât unitatea pentru toate probele. Aceste rezultate sunt în acord cu modelul Mott de salt pe distanțe variabile (VRH) [119, 130].

5.1.5. Concluzii parțiale

Două probe de materiale compozite de oxizi Na-Ta au fost sintetizate prin metoda hidrotermală la temperaturi de reacție diferite, timp de 12 ore (160 °C pentru proba A și respectiv 200 °C pentru proba B). Ca probă de referință am ales o a treia probă, constând din NaTaO₃ pur și care a fost preparată prin metoda sol-gel (pe care am notat-o proba C).

Probele au fost analizate prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiză spectrală UV-vis și măsurători de rezistivitate electrică.

Energia benzii interzise (band gap energy) E_g a probelor, a fost evaluată din spectrul UV-vis, obținându-se următoarele valori: 3,88 eV pentru proba A și 3,93 eV pentru proba B, foarte aproape de valoarea E_g a NaTaO₃ pur (4.01 eV pentru proba C).

Prin urmare, se poate spune că probele A și B pot fi utilizate în fotocataliză într-un mod similar cu NaTaO_3 pur.

Energia de activare efectivă E_a , a fost evaluată prin măsurători de rezistivitate electrică, obținându-se valoarea 0,47 eV (pentru proba A), 0,45 eV (pentru proba B) și 0,82 eV (pentru proba C), confirmând astfel comportamentul tipic semiconductoarelor pentru toate probele.

În domeniul de temperatură investigat, mecanismul de conducție statică în toate probele a fost bine explicat utilizând modelul teoretic Mott (VRH) de salt pe distanță variabilă (*variable range hopping model*). Bazat pe acest model, au putut fi calculați următorii parametri aferenți modelului: coeficientul caracteristic de temperatură T_0 , densitatea stărilor localizate la nivel Fermi $N(E_F)$, distanța de salt R și energia de salt W .

Parametrii Mott ai probelor A și B au aproximativ aceleași valori, dar sunt mult diferite de cele ale probei C. Această diferență poate fi corelată cu compoziția probelor și anume, probele A și B sunt amestecuri de NaTaO_3 și oxizi de sodiu și tantal (Na-Ta), în timp ce proba C este NaTaO_3 pur.

În concluzie, rezultatele experimentale au arătat că proprietățile fotocatalitice ale probelor investigate nu sunt afectate semnificativ de prezența unor oxizi de sodiu și tantal, alături de NaTaO_3 , dar proprietățile electrice depind foarte mult de compoziția probei.

5.2. Studiul proprietăților electrice ale probelor de NaTaO_3 prin metoda spectroscopiei de impedanță [131]

5.2.1. Scopul studiului

Pentru obținerea pulberilor NaTaO_3 , cu structură perovskitică, sunt utilizate diferite metode cum ar fi: coprecipitare, metoda sol-gel, metoda hidrotermală și tehnici de emulsie coloidale. Aceste metode permit controlul eficient al compoziției morfologice și chimice a probei care influențează astfel proprietățile electrice, dielectrice sau fotocatalitice.

Scopul acestui studiu a fost de a investiga caracteristicile dielectrice și rezistive ale probelor de NaTaO_3 prin metoda impedanței complexe, în funcție de frecvența f a câmpului, la temperatură (T) constantă, urmărind totodată și efectul metodei de sinteză și a compoziției probelor asupra acestor caracteristici [131].

Toate probele au fost investigate din punctul de vedere al proprietăților morfo-structurale prin difracție cu raze X și microscopie electronică de baleiaj (SEM), iar din punct de vedere al caracteristicilor electrice prin măsurători de impedanță complexă în intervalul de frecvență cuprins între (20 Hz - 2 MHz) la temperatura camerei.

Pe baza măsurătorilor de impedanță complexă pentru probele investigate, am determinat componentele reală și imaginară ale impedanței complexe urmărind să corelez rezultatele obținute cu caracteristicile morfo-structurale și metoda de obținere a probelor investigate. Totodată, mi-am propus să determin circuitul electric echivalent corespunzător spectrului de impedanță obținut experimental și pe baza acestuia să evaluez parametrii rezistivi (R) și capacitivi (C) aferenți circuitului echivalent care corespund contribuțiilor particulelor și respectiv limitei de separare a particulelor.

5.2.2. Probe. Caracterizare morfo-structurală

În vederea realizării acestui studiu, am utilizat 4 probe obținute prin două metode diferite de sinteză, metoda hidrotermală și metoda sol-gel. Probele perovskitice de tantalat de sodiu (NaTaO_3) sub formă de pulbere notate cu S1 și S3, au fost obținute prin metoda hidrotermală clasică modificată, la aceeași temperatură de reacție (600°C), dar la timpuri de sinterizare diferiți: 6 h pentru proba S1 și respectiv 12 h pentru proba S3 [131], în timp ce proba S2 a fost obținută tot prin metoda hidrotermală dar la temperatura de reacție (800°C) și timp de sinterizare 6 h (vezi cap. 4). Ce-a de a patra probă, notată SG (vezi cap. 4) a fost obținută prin metoda sol-gel, descrisă în lucrarea [132].

Structura cristalină a probelor obținute a fost investigată prin difracție cu raze X (XRD) folosind difractometrul PANalytical - X'Pert PRO MPD. Pulberea a fost investigată din punct de vedere morfologic cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj PANalytical, efectuându-se analiza (SEM).

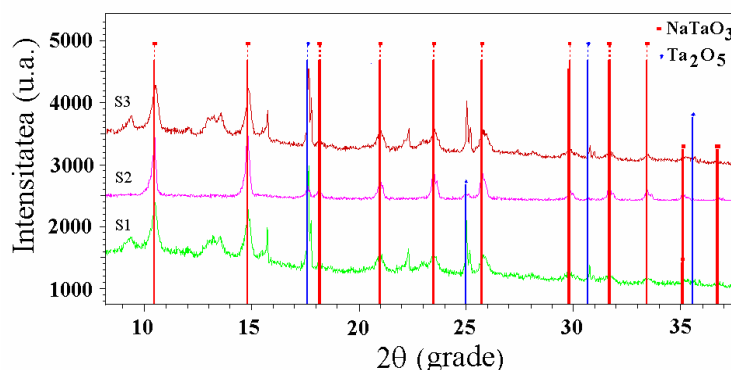


Fig. 5.7. Spectrele de difracție ale probelor S1, S2 și S3 obținute prin metoda hidrotermală

Spectrele XRD ale probelor investigate sunt prezentate în figura 5.7, pentru probele S1, S2 și S3 obținute prin metoda hidrotermală, iar în figura 5.8 este arătat spectriul de difracție pentru proba SG obținută prin metoda sol-gel. Analiza structurală RX (XRD) (figura 5.7), indică faptul că probele S1 și S3 au două faze (NaTaO_3 și Ta_2O_5), iar proba S2 are faza de NaTaO_3 cu structură perovskit, ca fază predominantă, în conformitate cu standardul de date (JCPDS nr. 74-2478).

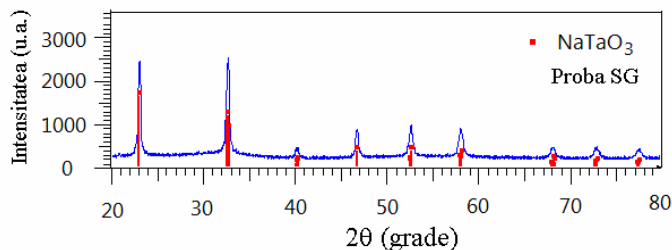


Fig. 5.8. Spectrul de difracție corespunzător probei SG obținută prin metoda sol-gel

Așa cum se observă în figura 5.8 spectrul XRD a probei SG obținută prin metoda sol-gel prezintă liniile de difracție corespunzătoare unei singure faze bine cristalizate, de tantalat de sodiu NaTaO_3 (în conformitate cu JCPDS 70-0399).

Morfologia probelor NaTaO_3 a fost studiată folosind analiza SEM iar imaginile obținute sunt prezentate în figura 5.9.

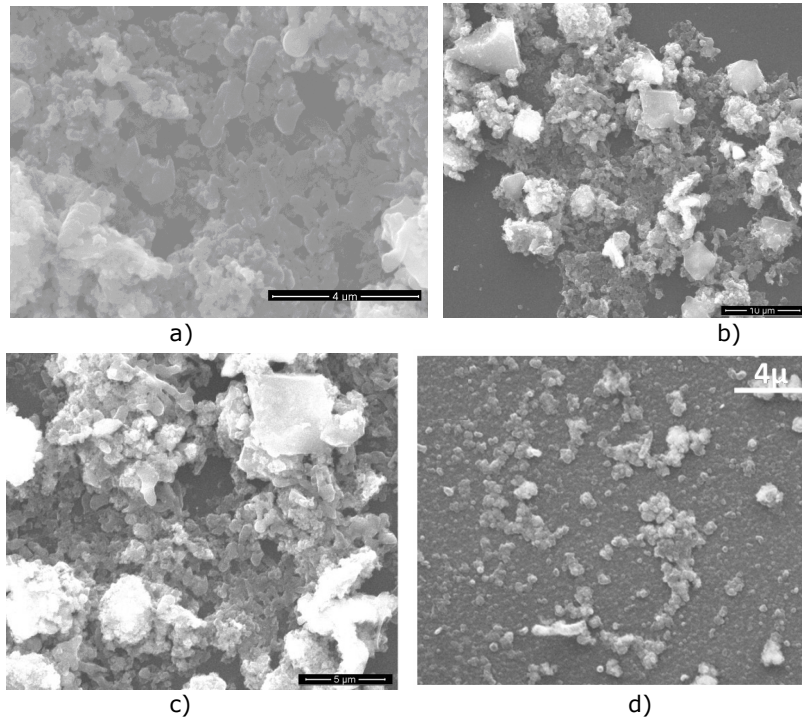


Fig. 5.9. Imaginile SEM ale probelor NaTaO_3 : a) proba S1; b) proba S2; c) proba S3 și d) proba S4

Din imaginea SEM (fig. 5.9 a și c), se observă că probele S1 și S3 obținute prin metoda hidrotermală la 600 °C, timp de 6 h (S1), 600 °C, 12 h (S3), sunt formate din grăunți, conectați între ei în grupuri aglomerate de particule, fază cristalină cubică de NaTaO_3 fiind ușor prezentă în aceste probe. Figura 5.9 b, arată că faza cristalină a probei NaTaO_3 , obținută tot prin metoda hidrotermală dar la 800 °C, 6 h (proba S2) ia formă uniformă de cub și dimensiunea grăunților este de aproximativ câteva sute de nanometri. În cazul probei SG, obținută prin metoda sol-gel (fig. 5.9 d) particulele au formă sferică dimensiunea acestora fiind de aproximativ 40 nm așa cum se arată în lucrarea [131]. Rezultatele sunt în acord cu analiza de difracție cu raze X efectuată pe aceste probe.

5.2.3. Măsurători electrice; spectroscopia de impedanță

Instalația experimentală realizată în laborator și descrisă în cap. 3 (fig. 3.7), am conectat-o la bornele unui RLC-metru (Agilent tip E4980A), așa cum se arată în figura

5.10, cu ajutorul căruia am determinat dependența de frecvență a componentei reale Z' (rezistență R) și imaginare Z'' (reactanța $-X$) a impedanței complexe $Z(f) = Z'(f) - iZ''(f)$ a probelor, în intervalul de frecvență 20Hz - 2MHz, la diferite temperaturi. În acest caz măsurătorile s-au efectuat la temperatura camerei.

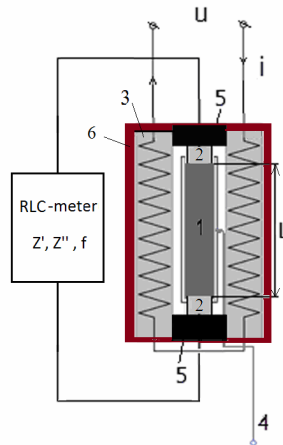


Fig. 5.10. Schema instalației experimentale pentru măsurarea dependenței de frecvență și temperatură a impedanței complexe

O tehnică importantă pentru studiul proprietăților electrice ale materialelor compozite este spectroscopia de impedanță complexă (CIS), aplicată într-un domeniu foarte larg de frecvențe [112, 133]. Măsurătorile de impedanță complexă ale probei oferă informații utile despre componenta reală Z' (partea rezistivă) și componenta imaginară Z'' (partea reactivă) a impedanței complexe. În tehnica CIS, componenta imaginară Z'' a impedanței complexe este reprezentată grafic în funcție de componenta reală Z' , astfel obținându-se diagrama Nyquist sau arcul Cole-Cole [112] (fig. 5.11 a).

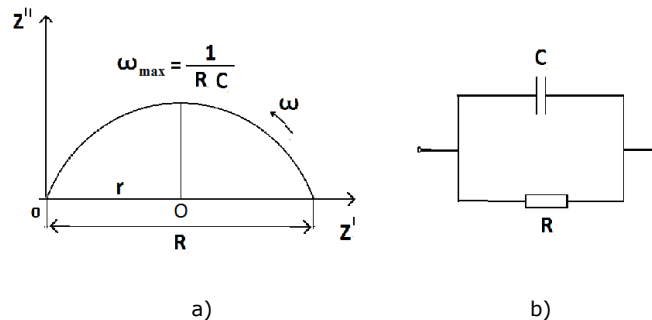


Fig. 5.11. Arcul Cole-Cole (a) și circuitul electric ideal echivalent (b)

Analiza de impedanță se bazează pe un circuit echivalent ideal paralel format dintr-un rezistor de rezistență R și un condensator de capacitate C , (figura 5.11 b)) cu răspunsul electric prezentat în figura 5.11 a). Rezistența R se determină din diametrul

semicercului iar capacitatea C se calculează din frecvența corespunzătoare valorii maxime a semicercului.

Din punct de vedere microstructural, modelul unei probe de material compozit se presupune a fi compus din plăci conductoare paralele (atribuite grăunților/particulelor), separate prin plăci rezistive (corespunzând limitelor de grăunți/particule) [133,134]. Pentru astfel de materiale, sunt observate două arce de cerc Cole-Cole; primul semicerc de la frecvențe joase reprezintă limita de grăunți, iar al doilea semicerc înregistrat la frecvențe înalte corespunde proprietăților materialului sub formă de grăunți/particule.

5.2.4. Rezultate experimentale și discuții

Dependențele experimentale de frecvență ale componentelor reală (Z') și imaginară (Z'') ale impedanței complexe pentru probele investigate S1, S2, S3 și SG, în domeniul de frecvență investigat (20Hz - 2MHz) la temperatura camerei, sunt arătate în figura 5.12 a), b), c) și d).

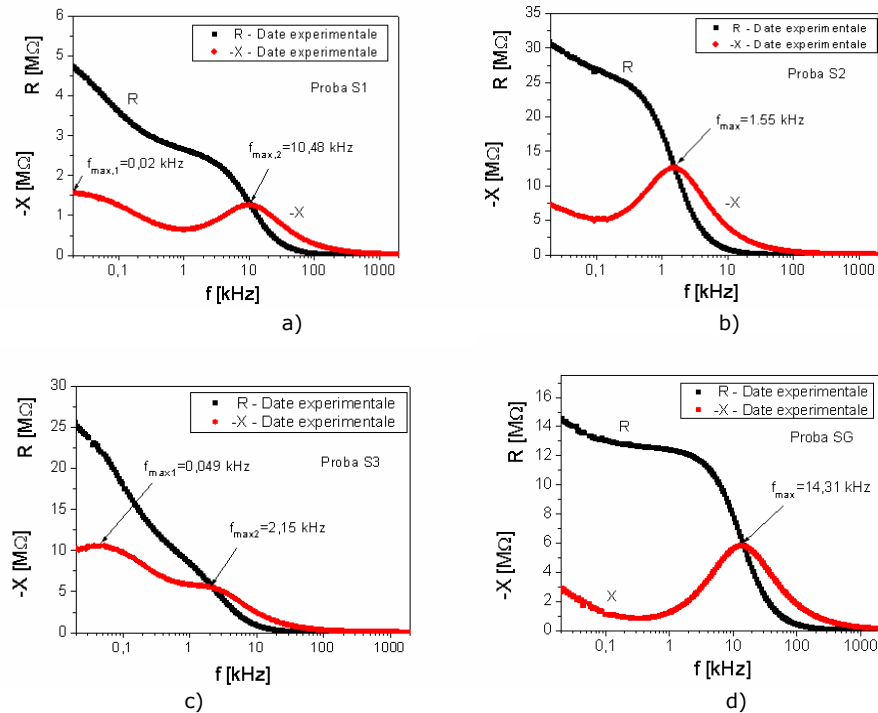


Fig. 5.12. Dependența de frecvență a componentelor reală Z' (rezistența R) și imaginară Z'' (reactanța $-X$) a impedanței complexe a probelor S1 (a), S2 (b), S3 (c) și SG (d)

Așa cum se observă în figura 5.12, componenta reală Z' a impedanței complexe descrește accentuat cu creșterea frecvenței, pentru probele S1 și S3 (fig. 5.12 a) și 5.12 c) în timp ce pentru probele S2 și SG descreșterea este mai lentă la începutul intervalului de frecvență (fig. 5.12 b și 5.12 d). Ca urmare, conductivitatea electrică a

probelor crește cu creșterea frecvenței. Componenta imaginară $Z''(f)$ are două maxime pentru probele S1 și S3 și un singur maxim pentru probele S2 și SG. Cele două maxime obținute pentru probele S1 și S3, unul la joasă frecvență ($f_{max,1}$), și al doilea maxim la frecvențe înalte ($f_{max,2}$), corespund la două procese de relaxare datorate particulelor și respectiv efectelor limitei de grăunți/particule [131]. Valorile experimentale pentru $f_{max,1}$ și $f_{max,2}$, pentru toate probele sunt trecute în tabelul 5.3. Conform cu teoria lui Debye [45], relația de legătură dintre frecvența maximă f_{max} la care componenta imaginară $Z''(f)$ are un maxim și timpul de relaxare τ este dată de ecuația:

$$2\pi f_{max} \tau = 1 \quad (5.7)$$

Tabelul 5.3. Parametrii schemei echivalente aferenți probelor investigate

Proba	S1	S2	S3	SG
$f_{max,1}$ [Hz]	20	-	47	-
$f_{max,2}$ [kHz]	10,48	1,55	2,15	14,31
τ_1 [ms]	7,96	-	3,38	-
τ_2 [μ s]	15,19	102,73	74,06	10,43
R_G [M Ω]	2,80	27,30	12,20	12,60
C_G [pF]	5,01	3,47	5,60	0,815
R_{GB} [M Ω]	4,70	-	24,10	-
C_{GB} [nF]	1,69	-	0,14	-

Utilizând valorile experimentale ale frecvenței f_{max} din tabelul 5.3 în ecuația (5.7), am putut calcula timpul de relaxare corespunzător fiecărei probe. Valorile obținute pentru timpii de relaxare τ sunt trecute în tabelul 5.3.

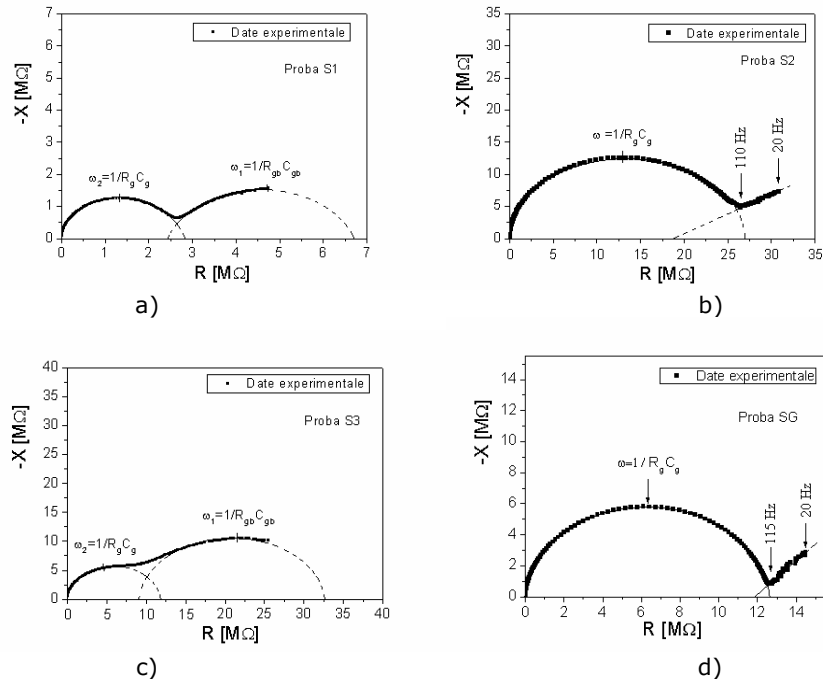


Fig. 5.13. Arcul Cole-Cole pentru proba S1 (a), S2 (b), S3 (c) și proba SG (d)

În figura 5.13, am reprezentat grafic dependența componentei imaginare Z'' de componenta reală Z' a impedanței complexe în întreaga gamă de frecvență și la temperatura camerei, rezultând arcele Cole-Cole pentru probele investigate [131].

Așa cum se observă în figura 5.13 a) și c), dependența $Z''(Z')$ pentru probele S1 și S3 obținute prin metoda hidrotermală, la temperatura de 600 °C dar timpi de sinterizare diferiți (6 ore pentru proba S1 și 12 ore pentru proba S3), prezintă două semicercuri, ceea ce indică o distribuție de tip Cole-Cole. Acest lucru poate fi pus în corelație cu structura acstora obținută prin analiză de difracție RX (fig. 5.7), din care rezultă că probele S1 și S3 au două faze (NaTaO_3 și Ta_2O_5).

În cazul probei S2 (fig. 5.13 b)) obținută tot prin metoda hidrotermală dar la 800 °C cu timp de sinterizare 12 ore, cât și în cazul probei SG (fig. 5.13 d)), obținută prin metoda sol-gel, dependența $Z''(Z')$ prezintă un semicerc și o porțiune liniară la începutul domeniului de joasă frecvență (între 20 Hz și 115 Hz). Această comportare a probelor poate fi pusă în corelație cu structura acstora obținută prin analiză de difracție RX (fig. 5.7 și fig. 5.8), care arată că probele S2 și SG au o singură fază (NaTaO_3) cu structură perovskit.

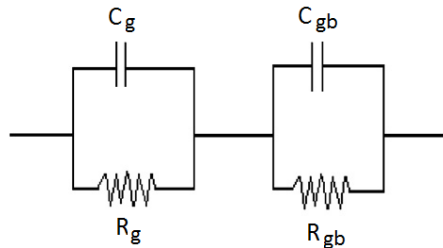


Fig. 5.14. Modelul propus pentru analiza datelor de spectroscopie de impedanță

Răspunsul electric al probelor poate fi reprezentat prin două circuite RC paralele echivalente, conectate în serie (așa cum se arată în figura 5.14) [112, 135].

În figura 5.14 parametrii R_G , C_G și $\omega_G = 1/R_G C_G$ corespund particulelor iar parametrii R_{GB} , C_{GB} și $\omega_{GB} = 1/R_{GB} C_{GB}$ sunt atribuiți limitelor (granițelor) de grăunți/particule. Utilizând datele experimentale din figura 5.14, circuitul echivalent din figura 3.6 și ecuația: $2\pi f_{\max} = 1/RC$, am calculat parametrii menționați mai sus la temperatura camerei, ținând cont de faptul că rezistența R se determină din diametrul semicercului iar capacitatea C se calculează din frecvența corespunzătoare valorii maxime a semicercului. Valorile obținute pentru parametrii corespunzători schemei echivalente aferenți probelor investigate, sunt trecute în tabelul 5.3.

5.2.5. Concluzii parțiale

Studiul efectuat prezintă o analiză a proprietăților electrice determinate din măsurători de impedanță complexă, pentru patru probe de material perovskit NaTaO_3 care au fost obținute fie prin metoda hidrotermală, la aceeași temperatură de reacție 600 °C, dar cu timpi diferiți de sinterizare (6 ore pentru proba S1 și 12 ore pentru proba S3), respectiv 800 °C cu timp de sinterizare 12 ore (proba S2), fie prin metoda sol-gel (proba SG). Natura fazei cristaline a probelor a fost examinată prin difracție cu raze X și

studiul morfologiei suprafeței a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).

Spectrul XRD indică faptul că structura cristalină a probelor S1 și S3 are două faze (NaTaO_3 și Ta_2O_5), faza predominantă fiind NaTaO_3 cu structură perovskit, în timp ce structura cristalină a probelor S2 și SG are o singură fază (NaTaO_3).

Măsurătorile de impedanță complexe, $Z(f)=Z'(f) - jZ''(f)$, în intervalul de frecvențe 20 Hz - 2 MHz, la temperatura camerei, arată că componenta imaginară Z'' a probelor S1 și S3 prezintă două maxime corespunzătoare la două procese de relaxare iar componenta imaginară Z'' a probelor S2 și SG prezintă un singur maxim. Din aceste măsurători s-au determinat timpii de relaxare corespunzători pentru probele investigate.

Rezultatele obținute prin măsurători de impedanță complexă, au arătat că dependența $Z''(Z')$ pentru probele S1 și S3 obținute prin metoda hidrotermală, la temperatura de 600 °C dar timp de sinterizare diferiți (6 ore pentru proba S1 și 12 ore pentru proba S3), prezintă două semicercuri ceea ce înseamnă că proprietățile capacitive și rezistive ale probelor sunt determinate prin două procese de relaxare, corespunzând particulelor și limitelor de separație dintre grăunți/particule. Acest lucru este în corelație cu faptul că structura cristalină a acestor probe are două faze (NaTaO_3 și Ta_2O_5).

În cazul probei S2 obținută tot prin metoda hidrotermală dar la 800 °C cu timp de sinterizare 12 ore, cât și în cazul probei SG, obținută prin metoda sol-gel, dependența $Z''(Z')$ prezintă un semicerc și o porțiune liniară la începutul domeniului de joasă frecvență (între 20 Hz și 115 Hz). Această comportare a probelor poate fi pusă în corelație cu faptul că structura cristalină a acestor probe are o singură fază (NaTaO_3) cu structură perovskit.

Rezultatele obținute din spectroscopie de impedanță complexă $Z''(Z')$ au fost fitate cu două circuite echivalente RC paralel conectate în serie iar parametrii R și C au fost evaluați.

5.3. Model pentru determinarea componentelor permitivității dielectrice complexe a materialelor perovskitice de tip NaTaO_3 utilizând măsurătorile de impedanță complexă

5.3.1. Considerații teoretice asupra modelului propus

Așa cum s-a arătat anterior, dependența de frecvență a componentelor reală Z' (sau rezistența R) și imaginară Z'' (sau reactanța capacitivă $-X$) a impedanței complexe $Z^* = Z' - jZ''$, a probelor investigate în gama de frecvențe cuprinsă între 20 Hz și 2 MHz la temperatură constantă, se poate determina experimental utilizând un RLC-metru tip Agilent E4980A. Se știe că rezistivitatea electrică complexă ρ^* , a unei probe se poate scrie sub forma:

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' \quad (5.8)$$

În relația (5.8), prin ρ' și ρ'' s-a notat componenta reală și respectiv imaginară a rezistivității electrice complexe, exprimate prin relațiile [112, 136]:

$$\rho' = \frac{Z'A}{d} \quad (5.9)$$

$$\rho'' = \frac{Z''A}{d}$$

unde d și A reprezintă lungimea respectiv aria secțiunii transversale a probei.

Conductivitatea electrică complexă σ^* a probei, se definește ca inversul rezistivității electrice complexe, adică:

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = \sigma' + i\sigma'' \quad (5.10)$$

În relația (5.10), σ' și σ'' reprezintă componentele reală și imaginară ale conductivității electrice complexe, ce pot fi exprimate prin relațiile [112]:

$$\begin{aligned} \sigma' &= \frac{\rho'}{M} \\ \sigma'' &= \frac{\rho''}{M} \end{aligned} \quad (5.11)$$

unde M reprezintă modulul complex al impedanței, definit prin relația:

$$M = |Z^*|^2 \cdot \left(\frac{A}{d}\right)^2 \quad (5.12)$$

În relația (5.12), $|Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ reprezintă modulul impedanței complexe a probei. Ținând cont de relațiile (5.9), (5.11) și (5.12), componentele σ' și σ'' ale conductivității electrice complexe pot fi exprimate sub forma:

$$\begin{aligned} \sigma' &= \frac{Z'}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A} \\ \sigma'' &= \frac{Z''}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Totodată, se știe că [112] legătura dintre conductivitatea electrică complexă σ^* și permitivitatea dielectrică relativă complexă ε^* a unei probe este dată de relația:

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r^* = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'') = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r'' + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r' \quad (5.14)$$

unde ε_r' și ε_r'' reprezintă componentele reală și imaginară ale permitivității dielectrice relative complexe; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ este permitivitatea dielectrică a vidului iar $\omega = 2\pi f$ este frecvența unghiulară a câmpului. Componentele ε_r' și ε_r'' ale permitivității dielectrice relative complexe pot fi astfel determinate din relațiile (5.13) și (5.14). Rezultă:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r' &= \frac{1}{\omega\varepsilon_0} \cdot \frac{Z''}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A} \\ \varepsilon_r'' &= \frac{1}{\omega\varepsilon_0} \cdot \frac{Z'}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A} \end{aligned} \quad (5.15)$$

În concluzie, relațiile (5.15) ne arată dependența de frecvență a componentelor $\varepsilon_r'(\omega)$ și $\varepsilon_r''(\omega)$ ale permitivității dielectrice relative complexe. Se observă că ele pot fi determinate dacă se cunoaște atât geometria probei (lungimea d și aria secțiunii transversale A) cât și componentele reală $Z'(\omega)$ și imaginară $Z''(\omega)$ a impedanței complexe a acesteia.

Trebuie specificat faptul că $\varepsilon_r''(\omega)$, determinat în acest mod, exprimă pierderile dielectrice totale din material, datorate atât pierderilor prin conducție cât și pierderilor prin relaxare dielectrică [44].

5.3.2. Verificarea modelului

În vederea verificării modelului propus am ales următoarele probe de NaTaO_3 , dintre cele obținute prin metodele descrise în capitolul 4: proba A și proba S2 obținute prin metoda hidrotermală și proba SG obținută prin metoda sol-gel.

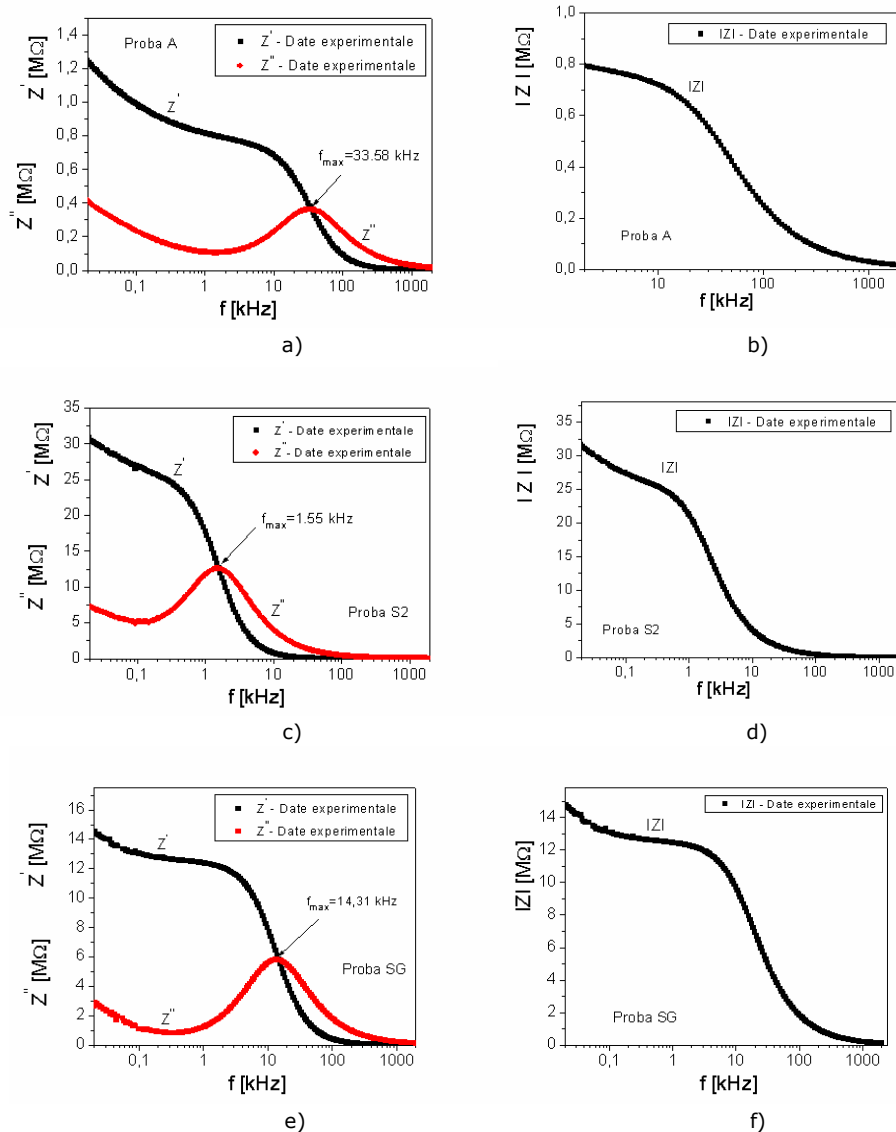


Fig. 5.15. Dependența de frecvență a componentelor impedanței complexe pentru proba A (a), proba S2 (c) și proba SG (e) respectiv a modulului impedanței complexe pentru proba A (b), pentru proba S2 (d) și proba SG (f)

Pentru aceste trei probe am determinat dependența de frecvență a componentelor $\varepsilon'_r(\omega)$ și $\varepsilon''_r(\omega)$ ale permitivității dielectrice relative complexe, pe baza măsurătorilor experimentale ale componentelor reală și imaginară ale impedanței complexe $Z^* = Z' - iZ''$ ($i = \sqrt{-1}$), în gama de frecvențe cuprinsă între 20 Hz și 2 MHz la temperatura camerei. Toate măsurătorile s-au efectuat utilizând un RLC-metru tip Agilent E4980A, așa cum am prezentat în capitoul precedent.

În figura 5.15 a), c) și e) este arătată dependența de frecvență a componentelor reală Z' respectiv imaginară Z'' a impedanței complexe Z^* , pentru probele investigate, obținută experimental iar în figura 5.15 b), d) și f), este arătată dependența de frecvență a modului impedanței complexe $|Z^*|$ a celor trei probe.

Din figura 5.15 a), c) și e) se observă că pentru toate probele, componenta reală Z' scade cu creșterea frecvenței în timp ce componenta imaginară Z'' are un maxim la frecvențe de ordinul kHz-ilor, ceea ce arată existența unui proces de relaxare dielectrică. Utilizând valoarea experimentală a frecvenței f_{max} la care Z'' este maxim și ecuația (5.7) rezultă următoarele valori pentru timpul de relaxare corespunzător celor trei probe: $\tau_1 = 4.74 \mu s$, $\tau_2 = 102.71 \mu s$ și respectiv $\tau_3 = 10.43 \mu s$. Totodată, din figura 5.15 b), d) și f) se observă că pentru ambele probe, modulul impedanței complexe $|Z^*|$, scade cu creșterea frecvenței.

Folosind valorile obținute experimental pentru Z' și Z'' , cât și pentru modulul impedanței $|Z^*|$ (fig. 5.15) și ținând cont că probele au formă cilindrică de lungime $L = 11$ mm și diametru $D = 3,8$ mm (aria $A = 11,33$ mm²), cu relațiile (5.16) am determinat componentele $\varepsilon'_r(\omega)$ și $\varepsilon''_r(\omega)$ ale permitivității dielectrice relative complexe totale, reprezentate grafic în figura 5.16, pentru cele trei probe.

Așa cum se observă din figura 5.16, pentru toate cele trei probe valoarea componentei imaginare $\varepsilon''_r(\omega)$ este mai mare decât valoarea componentei reale $\varepsilon'_r(\omega)$ în domeniul de frecvență cuprins între 20 Hz și 10 kHz (pentru proba A), 20 Hz și 1,4 kHz (pentru proba S2) și 20 Hz și 15 kHz (pentru proba SG), ceea ce indică faptul că în aceste probe predomină pierderile prin conducție în acest domeniu de frecvențe, față de cele datorate relaxării dielectrice [45]. Pentru frecvențe mai mari de 10 kHz (proba A), 1,4 kHz (proba S2) respectiv 15 kHz (proba SG), componenta $\varepsilon''_r(\omega)$ scade cu creșterea frecvenței f a câmpului și tinde către valori foarte mici, ceea ce arată că la frecvențe înalte pierderile prin conducție devin neglijabile [44], predominând cele datorate relaxării dielectrice. Cum pierderile dielectrice totale din material ($\varepsilon''_r(\omega)$), sunt datorate atât pierderilor prin conducție ($\varepsilon''_{r,c}(\omega)$) cât și pierderilor prin relaxare dielectrică ($\varepsilon''_{r,r}(\omega)$), se poate scrie:

$$\varepsilon''_r(\omega) = \varepsilon''_{r,c}(\omega) + \varepsilon''_{r,r}(\omega) \quad (5.16)$$

În general, pierderile datorate conducției pot fi exprimate prin relația:

$$\varepsilon''_{r,c}(\omega) \cong \frac{\sigma_c}{2\pi f \varepsilon_0} \quad (5.17)$$

unde σ_c reprezintă conductivitatea electrică statică sau în curent continuu.

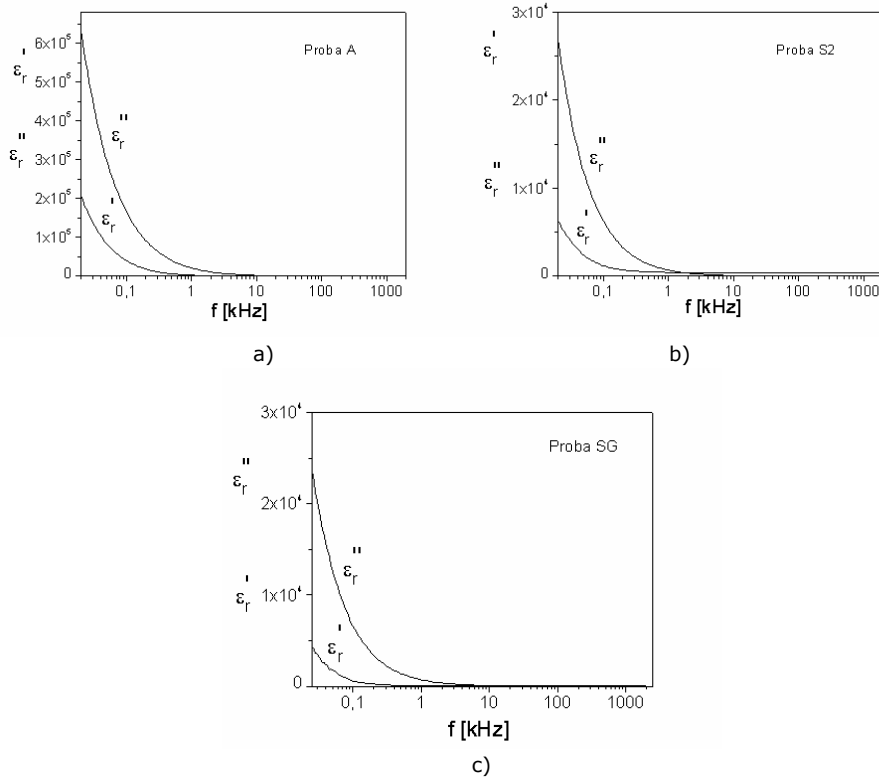


Fig. 5.16. Dependența de frecvență a componentelor permitivității dielectrice complexe pentru proba A (a), proba S2 (b) și respectiv pentru proba SG (c)

Pentru a determina componenta $\epsilon_{r,r}''(\omega)$ datorată doar relaxării dielectrice, trebuie eliminate pierderile prin conducție din relația (5.16). În acest sens, conform relației (5.17), din dependența $\epsilon_{r,c}''(f^{-1})$ pentru domeniul de frecvențe 20 Hz - 10 kHz (pentru proba A), 20 Hz - 1,4 kHz (pentru proba S2) și 20 Hz - 15 kHz (pentru proba SG), prin fitare se poate determina conductivitatea de curent continuu, σ_c . Rezultatele sunt indicate în figura 5.17, iar valorile obținute din fitare sunt: $\sigma_{dc(\text{proba A})}=0.738 \cdot 10^{-3}$ S/m, $\sigma_{dc(\text{proba S2})}=0.305 \cdot 10^{-4}$ S/m și respectiv $\sigma_{dc(\text{proba SG})}=0.332 \cdot 10^{-4}$ S/m.

Ținând cont de valoarea conductivității σ_c obținută prin fitare pentru cele 3 probe, din relațiile (5.16) și (5.17) am determinat componenta $\epsilon_{r,r}''(\omega)$ datorată relaxării dielectrice. Rezultatele obținute sunt reprezentate în figura 5.18. Dependențele din figura 5.18 sunt tipice unei dependențe de tip Debye [45]. Se observă că partea reală a permitivității dielectrice complexe scade cu frecvența iar partea imaginară prezintă un maxim la frecvența f_{max} , pentru cele trei probe, valorile obținute fiind $f_{max(\text{Proba A})}=66.5$ Hz, $f_{max(\text{Proba S2})}=54.2$ Hz și $f_{max(\text{Proba SG})}=60.1$ Hz.

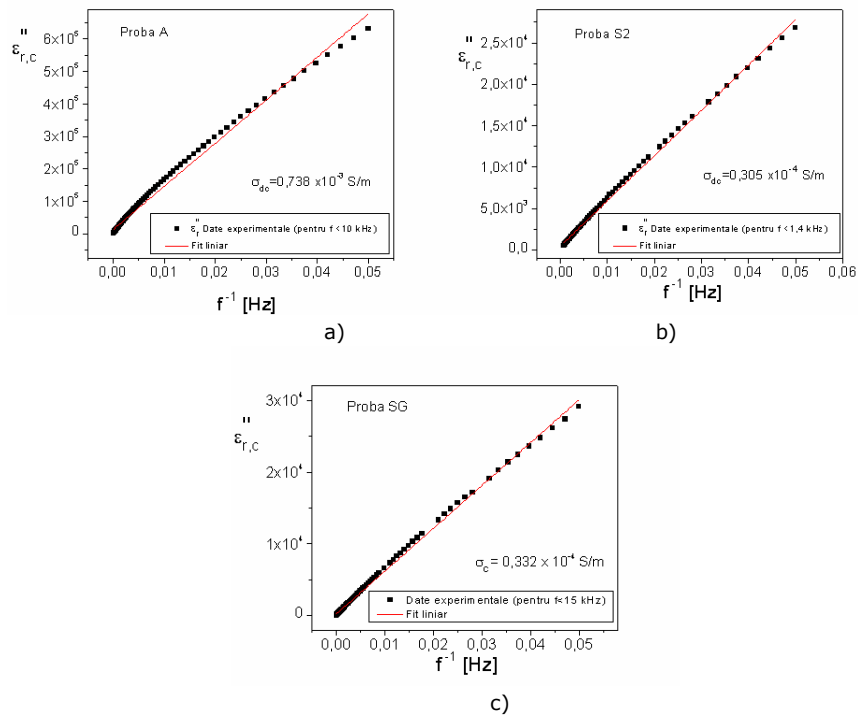
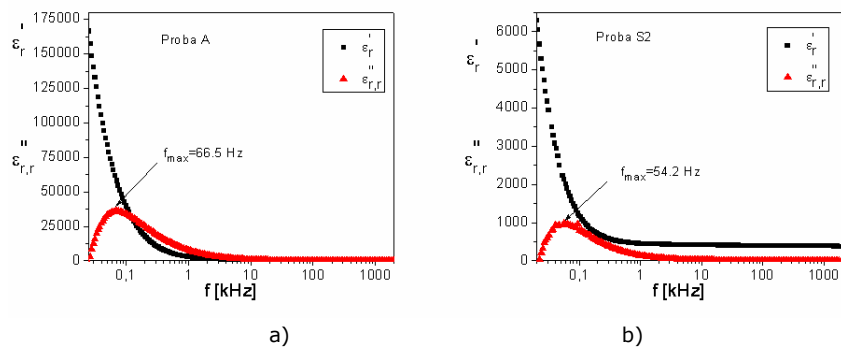


Fig. 5.17. Dependența experimentală $\varepsilon''_{r,c}(f^{-1})$ și fitul liniar corespunzător probelor investigate



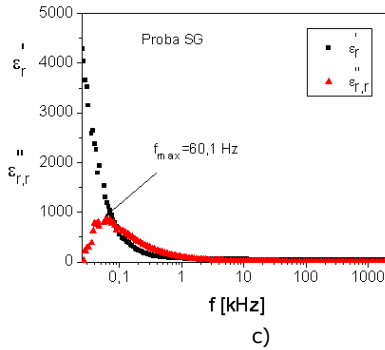


Fig. 5.18. Dependența de frecvență a componentelor permitivității dielectrice complexe datorate relaxării dielectrice pentru proba A (a), proba S2 (b) și proba SG (c)

Așa cum se observă din figura 5.18, valorile obținute pentru componenta reală $\epsilon'_r(\omega)$ a permitivității relative complexe pentru cele 3 probe, sunt cuprinse între ($10^3 - 10^5$) fiind similare cu cele obținute de alți autori ($10^3 - 10^4$) în lucrarea [137], pentru probe perovskitice de același tip, NaTaO_3 sau KTaO_3 . Acest lucru arată că modelul propus pentru determinarea componentelor permitivității dielectrice complexe a probelor perovskitice de tip NaTaO_3 utilizând măsurătorile de impedanță complexă, este verificat și poate fi utilizat cu succes.

Ținând cont de ecuația lui Debye (5.7) și de frecvența f_{max} la care componenta imaginară $\epsilon''_{r,f}(\omega)$ prezintă un maxim (fig. 5.18), am calculat timpii de relaxare corespunzători probelor de NaTaO_3 investigate, obținând următoarele valori: $\tau_{(\text{Proba A})} = 2.39 \text{ ms}$, $\tau_{(\text{Proba S2})} = 2.94 \text{ ms}$ și $\tau_{(\text{Proba SG})} = 2.65 \text{ ms}$, indicând faptul că procesul de relaxare este lent, tipic unor particule de dimensiuni mari, fapt ce este în corelație cu rezultatele obținute din analiza de difracție cu raze X pentru aceste probe (paragraful 5.1).

5.3.3. Concluzii parțiale

În acest studiu, am propus un model teoretic de determinare a componentelor permitivității dielectrice complexe a probelor de NaTaO_3 sub formă de pulbere, obținute prin două metode diferite, utilizând măsurătorile de impedanță complexă.

Pe baza modelului teoretic dezvoltat am arătat că cele două componente ($\epsilon'_r(\omega)$ și $\epsilon''_{r,f}(\omega)$) pot fi determinate dacă se cunoaște atât geometria probei (lungimea d și aria secțiunii transversale A) cât și componentele reală $Z'(\omega)$ și imaginară $Z''(\omega)$ a impedanței complexe a acesteia.

Modelul permite determinarea componentelor reală și imaginară a permitivității dielectrice complexe datorate doar relaxării dielectrice, prin eliminarea pierderilor prin conducție, rezultatele obținute fiind similare cu cele obținute de alți autori utilizând alte metode de măsurare, pentru același tip de probe.

Capitolul 6

STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE PROBELOR PEROVSKITICE DE NaTaO₃ DOPATE CU IONI METALICI

6.1. Studiu privind structura și mecanismele de conducție electrică în materiale ceramice perovskitice de tip NaTaO₃ dopate cu ioni de Cu [115]

6.1.1. Scopul studiului

Într-un perovskit de tip ABO₃, variind stoichiometria sau doparea unei stări de valență diferită cu un cation, în principiu aceasta poate să conducă la schimbarea structurii electronice a materialului, care dictează proprietățile optice și proprietățile electrice [138, 139] ale acestuia.

Sinteza probei de tantalat de sodiu dopată cu ioni de cupru, NaTaO₃:Cu s-a realizat printr-o metodă eficientă și simplă, cu ajutorul vibrațiilor ultrasonice în mediul de reacție, urmată de tratament termic, așa cum am descris în cap. 4, fiind raportată pentru prima dată de către noi în lucrarea [115].

Scopul inițial al studiului a fost cel de a efectua investigații asupra proprietăților structurale, morfologice și optice, prin difracție cu raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de absorbție optică UV-Vis, pentru proba de NaTaO₃:Cu. Totodată, un alt scop al cercetării a fost efectuarea unui studiu referitor la conductivitatea electrică în câmp alternativ pe baza măsurătorilor de impedanță complexă atât în funcție de frecvența câmpului din domeniul (20 Hz - 2 MHz) cât și în funcție de temperatură din domeniul (30-120) °C, iar rezultatele obținute să poată fi explicate pe baza unor modele teoretice existente în literatură, specifice sistemelor ceramice de tip perovskitic.

6.1.2. Caracterizarea morfo-structurală și optică a probei

Pentru sinteza probei s-au folosit următorii precursori: etoxid de tantal (Ta(OC₂H₅)₅), hidroxid de sodiu (NaOH) și azotat de cupru (Cu(NO₃)₂), toate de calitate analitică, apă bidistilată și alcool etilic. Procedura detaliată de sinteză este cea descrisă în capitolul 4, și în lucrarea [115].

Confirmarea fazei perovskit și a structurii cristaline a compusului au fost determinate cu un difractometru cu tub de cupru de tip PRO PANalytical X'Pert MPD, la temperatura camerei, într-o gamă largă de unghi Bragg ($20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$), la o viteză de scanare de 2°/min. Spectrele de reflexie a luminii în domeniul ultraviolet-vizibil (UV-Vis) au fost măsurate prin spectrometrie de difuziune, cu ajutorul unui dispozitiv Lambda 950

Perkin Elmer, între 200 și 500 nm. Analiza cantitativă și harta elementală au fost realizate cu ajutorul unui microscopiei electronice de baleiaj tip Inspect S (SEM) și analiza dispersiei energiei cu raze X (EDX).

Spectrul XRD pentru proba $\text{NaTaO}_3:\text{Cu}$ dopată este prezentat în figura 6.1. Din analiza spectrului de difracție se poate observa că materialul are structură perovskitică. Totodată, din spectrul de difracție din figura 6.1 se observă prezența unor picuri corespunzătoare fazei secundare, $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ și Na_2CO_3 , în concentrație mică. Pentru a evidenția existența cuprului în proba de tantalat de sodiu, a fost făcută o imagine mărită a vârfului la $32,5^\circ$, care corespunde planului (220) (comparativ cu NaTaO_3 nedopat sintetizat prin aceeași metodă și în aceleași condiții) (fig. 6.1, medalion). Astfel, se poate observa că în cazul materialului dopat vârful este deplasat ușor spre stânga, ceea ce indică prezența dopantului în rețeaua NaTaO_3 .

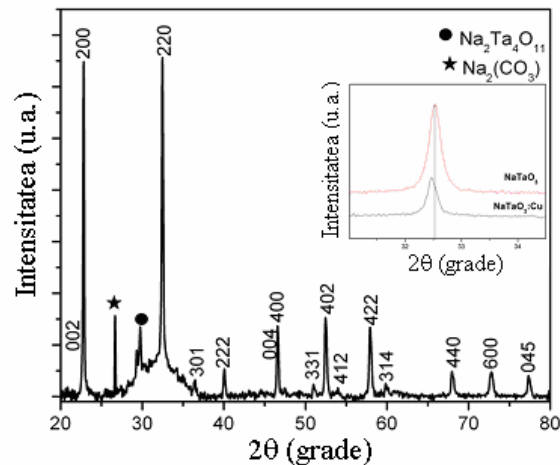


Fig. 6.1. Spectrul XRD pentru proba de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (US-Cu)

Analiza calitativă și cantitativă a probei cât și mapa elementelor sunt prezentate în figura 6.2.

Din analiza EDX a compoziției probei se poate observa compoziția chimică a pulberii care constă din ceea ce era de așteptat (O, Na, Cu și Ta). De asemenea, elementele mapei atestă omogenitatea compusului studiat.

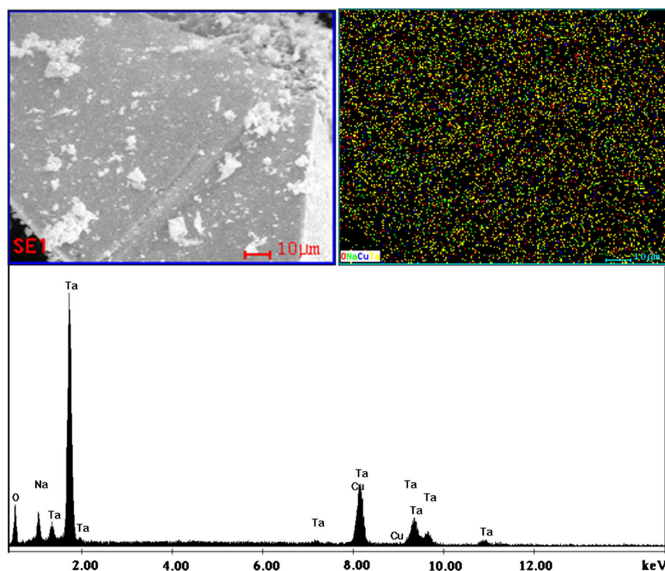


Fig. 6.2. Analiza calitativă, cantitativă și mapa elementelor pentru proba de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (US-Cu)

Spectrul de absorbție pentru proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu este arătat în figura 6.3. Lungimea de undă de absorbție, λ_g , a fost determinată ca interceptia pe axa lungimii de undă a tangentei trasată pe porțiunea liniară a spectrului de absorbție (fig. 3.14). Valoarea energiei benzii interzise (E_g) pentru proba investigată a fost calculată din spectrul UV-vis, folosind ecuația Kubelka-Munk [126] și relația (5.1) (vezi cap. 5). Utilizând ecuația (5.1) și valoarea găsită experimental pentru λ_g din figura 6.3, rezultă pentru E_g valoarea de **3.61 eV**, fiind în acord cu valorile obținute în alte lucrări, cum ar fi: 3.8 eV, pentru probele NaTaO_3 pure, obținute prin metoda ultrasonării [140] și 4 eV, pentru probele NaTaO_3 pure, obținute prin metoda hidrotermală [124].

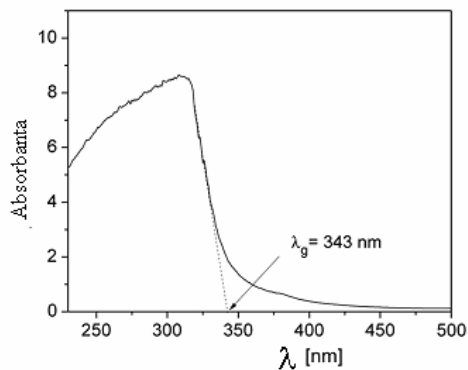
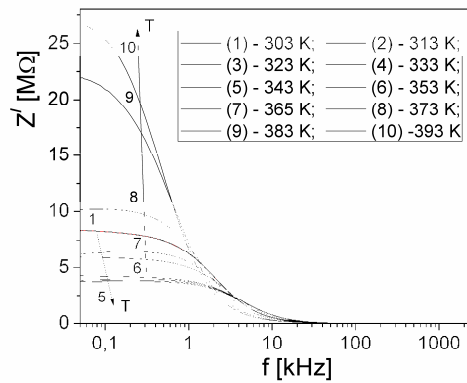


Fig. 6.3. Spectrele UV-vis al probei de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (US-Cu)

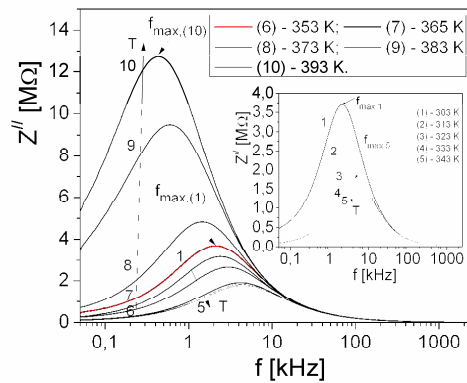
Prezența ionilor dopanți de Cu în structura NaTaO_3 conduce la substituția cu ioni metalici de Cu în locul tantalului [141], care are ca efect scăderea valorii benzii de energie și posibilitatea de a utiliza aceste materiale pentru fotocataliză la frecvențe mai mici decât în cazul NaTaO_3 pur (mai aproape de domeniul vizibil).

6.1.3. Dependența de frecvență și temperatură a impedanței complexe a probei

Dependența de frecvență a componentei reale Z' (rezistență R) și imaginare Z'' (reactanța $-X$) a impedanței complexe $Z = Z' - i Z''$ (unde $i = \sqrt{-1}$) a probei investigate, în intervalul de frecvență 20Hz - 2MHz și la temperaturi cuprinse între (30-120) °C a fost măsurată cu ajutorul unui RLC-metru (Agilent tip E4980A). Măsurătorile s-au efectuat cu instalația experimentală prezentată în figura 5.10 (vezi cap. 5).



(a)



(b)

Fig. 6.4. Dependența de frecvență și temperatură a componentei reale (Z') (a) și imaginare (Z'') (b) a impedanței complexe a probei de NaTaO_3 dopate cu ioni de Cu (proba US-Cu)

În figura 6.4 este arătată dependența de frecvență și temperatură a componentelor reală (Z') și imaginară (Z'') a impedanței complexe a probei de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu [115].

Așa cum se observă din figura 6.4 (a), pentru o temperatură T constantă, componenta reală a impedanței complexe scade cu creșterea frecvenței. Valoarea inițială a lui Z' (la frecvențe joase), descrește prin creșterea temperaturii în domeniul cuprins între 30°C până la 70°C , în timp ce peste 80°C , Z' crește foarte mult.

Componenta imaginară Z'' prezintă un maxim la o frecvență f_{max} pentru toate cele 10 temperaturi investigate. Această comportare arată existența unui proces de relaxare electrică în probă, care este datorat prezenței purtătorilor de sarcină în proba investigată [142-144].

Din figura 6.4 b) se observă că în intervalul de temperatură cuprins între $(30 - 70)^\circ\text{C}$, frecvența f_{max} se deplasează spre valori mai mari iar prin creșterea temperaturii peste 80°C , f_{max} se deplasează către valori mai mici. Poziția maximumului componentei Z'' permite determinarea timpului de relaxare (τ) utilizând relația, $2\pi f_{max} \tau = 1$ [45], pentru fiecare temperatură investigată. Dependența de temperatură a timpului de relaxare (τ) este arătată în figura 6.5 [115].

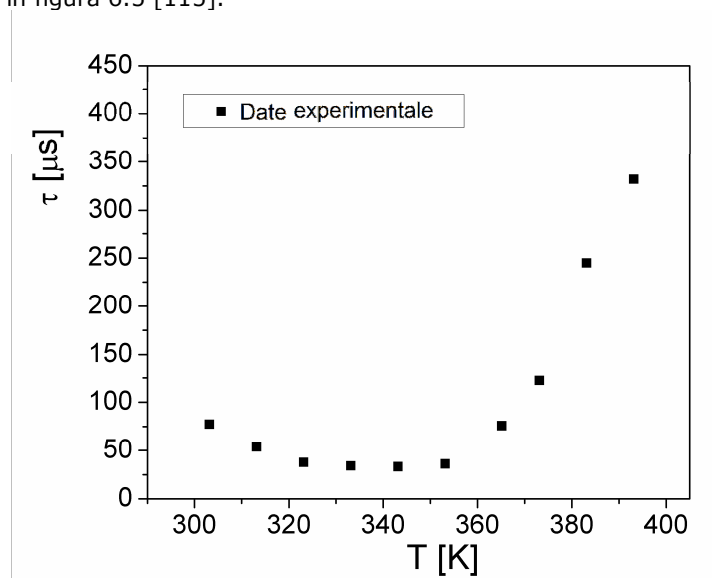


Fig. 6.5. Dependența de temperatură a timpului de relaxare τ pentru proba US-Cu

Așa cum se observă în figura 6.5, la temperaturi cuprinse între 30°C și 70°C , timpul de relaxare descrește cu temperatura, în concordanță cu o lege de tip Arrhenius (ecuația (6.1)), în timp ce la temperaturi ridicate între $(80-120)^\circ\text{C}$, timpul de relaxare crește rapid cu creșterea temperaturii.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{relax}}{kT}\right) \quad (6.1)$$

În ecuația (6.1) τ_0 reprezintă factorul pre-exponential al timpului de relaxare, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, este constanta lui Boltzmann iar ΔE_{relax} este energia de activare a probei datorată proceselor de relaxare.

În domeniul de temperaturi cuprins între $30 \text{ }^\circ\text{C}$ și $70 \text{ }^\circ\text{C}$, în care timpul de relaxare respectă o lege de tip Arrhenius, prin logaritizarea ecuației (6.1), rezultă:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{\Delta E_{relax}}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.2)$$

din care se poate determina ΔE_{relax} , prin reprezentarea grafică a dependenței experimentale a lui $\ln \tau$ de T^{-1} pentru proba investigată, arătată în figura 6.6.

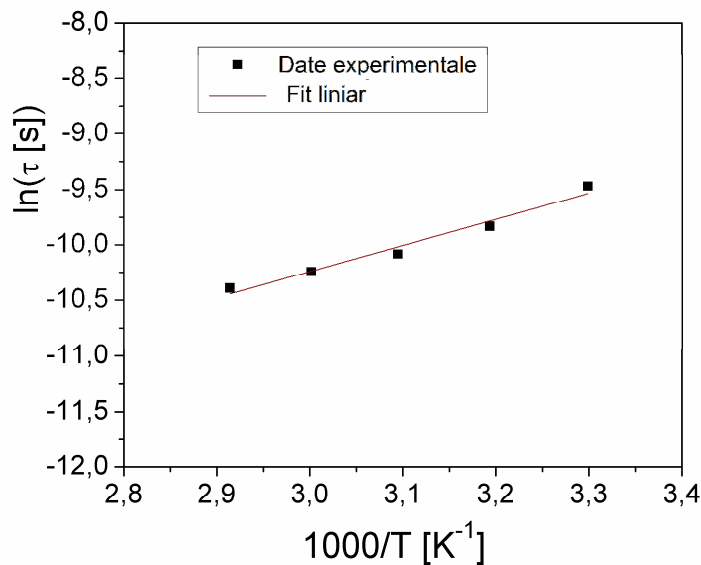


Fig. 6.6. Dependenta lui $\ln \tau$ de T^{-1} în domeniul de temperatură ($30 - 70$) $^\circ\text{C}$ pentru proba US-Cu

Din fitul liniar al dependenței experimentale $\ln \tau(T^{-1})$, din fig. 6.6 și în acord cu ecuația (6.2), am determinat energia de activare a probei datorată proceselor de relaxare, valoarea obținută fiind $\Delta E_{relax} = 0.20 \text{ eV}$.

6.1.4. Analiza mecanismului conducției electrice în proba investigată

Procesele de conducție datorate transportului purtătorilor de sarcină (electroni/goluri sau cationi/anioni) în probe de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici (Me) au fost analizate pe baza măsurătorilor conductivității electrice în aceste probe. Sub influența câmpului aplicat, purtătorii de sarcină pot migra, ei contribuind astfel la răspunsul electric al sistemului [145]. Apariția și comportarea conductivității în curent alternativ (*AC conductivity*) a fost explicată de către Jonscher [146], utilizând următoarea ecuație:

$$\sigma = \sigma_{dc}(T) + \sigma_{ac}(\omega, T) \quad (6.3)$$

unde σ este conductivitatea totală; $\sigma_{dc}(T)$ este componenta continuă (*dc-component*) a conductivității electrice, independentă de frecvență, dar dependentă de temperatură; $\sigma_{ac}(\omega, T)$ este conductivitatea în curent alternativ (*AC conductivity*) care depinde atât de frecvență cât și de temperatură. Această componentă este corelată cu procesele de relaxare dielectrică determinate de purtătorii de sarcină electrică localizată, având următoarea expresie [146, 147] :

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = A(T)\omega^n(T) \quad (6.4)$$

unde $A(T)$ este un parametru depinzând de temperatură iar parametrul exponent n este adimensional depinzând de temperatură ($n < 1$) [148].

Pe baza valorilor experimentale ale componentelor (Z') și (Z'') ale impedanței complexe din figure 6.4 și cunoscând geometria probei, am putut calcula conductivitatea totală σ care este aceeași cu componenta reală σ' , utilizând relația (5.13), pe baza modelului teoretic descris în cap. 5. În figura 6.7 este arătată dependența de frecvență a conductivității totale σ , de unde se vede că pentru fiecare temperatură T , conductivitatea σ rămâne constantă la joasă frecvență, apoi crește rapid prin creșterea frecvenței [115].

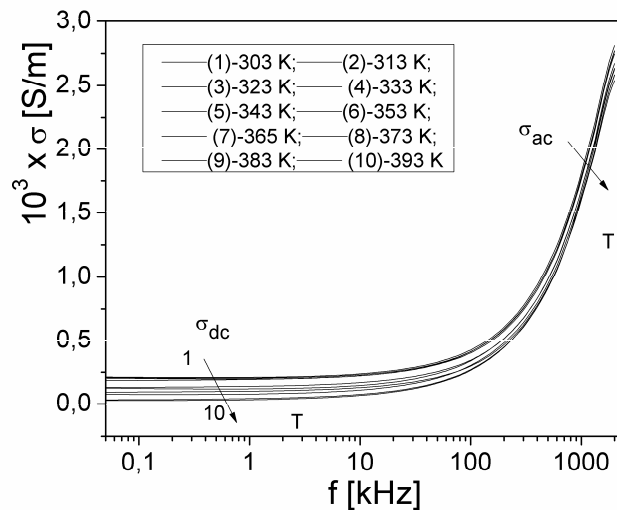


Fig. 6.7. Dependența de frecvență a conductivității totale σ a probei US-Cu la diferite temperaturi

Spectrul de conductivitate din figura 6.7, poate fi împărțit în două părți: 1) un platou la frecvențe joase, care arată o comportare independentă de frecvență (prima componentă a conductivității, σ_{dc}); 2) o regiune de dispersie, corespunzând unei creșteri bruște a conductivității la frecvențe înalte (a doua componentă a conductivității, σ_{ac}).

În figura 6.8 este arătată dependența de frecvență a conductivității statice σ_{dc} , la toate temperaturile investigate pentru proba $NaTaO_3$ dopată cu ioni de Cu . Din această figură se observă că $\sigma_{dc}(T)$ rămâne aproximativ constantă până la frecvența de 2 kHz.

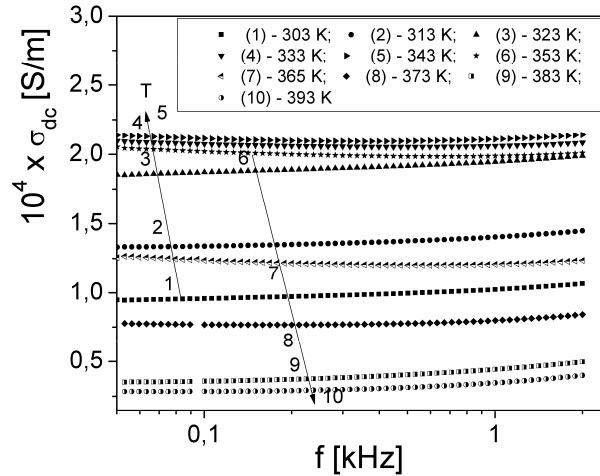


Fig. 6.8. Dependența de frecvență a conductivității statice σ_{dc} la diferite temperaturi

Pe baza valorilor obținute pentru conductivitatea statică σ_{dc} , din fig. 6.8, la toate temperaturile T la care s-au efectuat măsurătorile, am reprezentat grafic dependența de temperatură a conductivității statice, $\sigma_{dc}(T)$, arătată în figura 6.9.

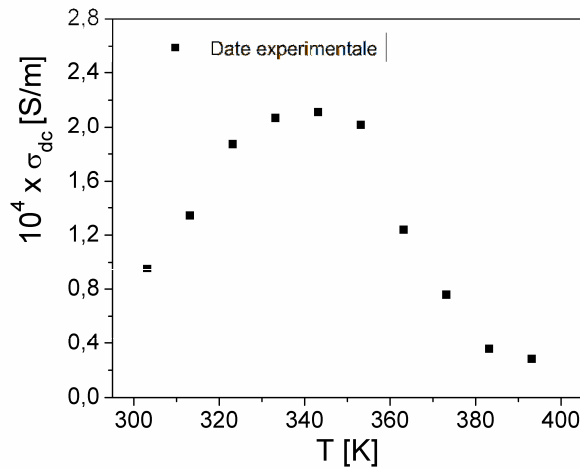


Fig. 6.9. Dependența de temperatură a conductivității statice $\sigma_{dc}(T)$

Așa cum se vede din figura 6.9, componenta $\sigma_{dc}(T)$ crește când temperatura crește de la 30 °C la 70 °C, indicând faptul că procesul de conducție este activat termic, și apoi descrește cu creșterea temperaturii de la 80 °C la 120 °C. Așa cum arată Mott și Davis [42] în domeniul de joasă temperatură, electronii nu sunt liberi și conductivitatea crește cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi peste 80 °C electronii devin toți liberi și ca urmare conductivitatea statică σ_{dc} descrește cu creșterea temperaturii.

Pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott [42], dependența de temperatură a conductivității statice σ_{dc} este descrisă prin următoarea ecuație:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \quad (6.5)$$

unde σ_0 este termenul pre-exponențial și $B = 4E_{cond}/kT^{3/4}$, E_{cond} fiind energia de activare termică pentru conducție electrică [42, 136]. Pe baza ecuației (6.5) am reprezentat grafic dependența experimentală a mărimii $\ln \sigma_{dc}$ de $1/T^{1/4}$ a probei, arătată în figura 6.10.

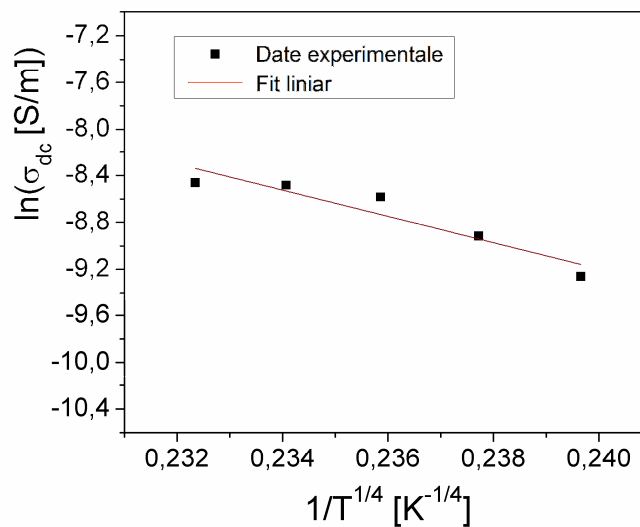
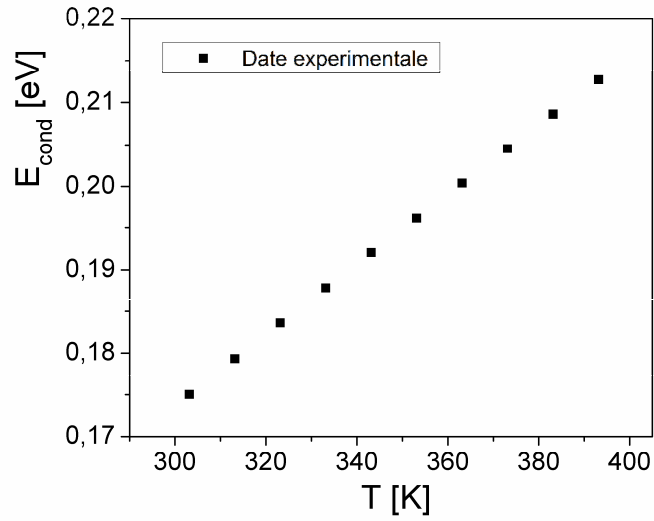


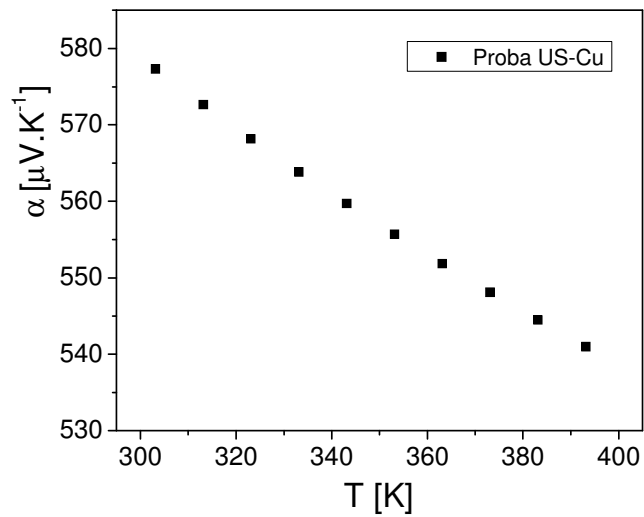
Fig. 6.10. Dependenta $\ln \sigma_{dc}(T^{-1/4})$

Prin fitarea cu o dreaptă a dependenței experimentale, $\ln \sigma_{dc}(T^{-1/4})$ din figura 6.10, am obținut parametrul B și apoi am putut calcula energia de activare pentru conducție. Figura 6.11 a) arată dependența de temperatură a energiei de activare, $E_{cond}(T)$.

După cum se poate observa din figura 6.11 a), E_{cond} crește liniar cu creșterea temperaturii, ceea ce indică o comportare similară cu a materialelor sub formă de pulbere [115] și o concordanță cu modelul VRH, adică conducția electrică în proba investigată poate fi explicată prin procesul saltului de electroni între stările localizate [149]. Valorile obținute pentru E_{cond} (între 0.175 eV și 0.215 eV) sunt similare cu valoarea obținută pentru energia de activare datorată proceselor de relaxare ($\Delta E_{relax} = 0.20 \text{ eV}$).



(a)



(b)

Fig. 6.11. Dependența de temperatură a energiei de activare E_{cond} (a) respectiv a puterii termoelectrice α (b)

Cunoscând energia de activare pentru conducție $E_{A,cond}$, am putut calcula puterea termoelectrică α pentru proba investigată US-Cu, utilizând ecuația, $\alpha = (E_{A,cond} / eT)$ [150]. Ca urmare dependența de temperatură a puterii termoelectrice este arătată în figura 6.11 b). Valorile obținute pentru α din figura 6.11 b), arată că proba prezintă o

impedanță mare (vezi fig. 6.4) și are o comportare de semiconductor. În același timp, rezultatul obținut este în acord cu diagrama teoretică a benzilor de energie [36], propusă pentru sistemele de tip ABO_3 . Așa cum se vede în figura 6.11 b), puterea termoelectrică α pentru proba de $NaTaO_3$ dopată cu ioni de Cu și preparată prin metoda ultrasonării (US-Cu), descrește cu temperatura, ceea ce indică faptul că energia de activare a conducerii electrice, poate fi datorată atât unui proces intrinsec de generare termică a purtătorilor de sarcină prin scăderea benzii de energie interzise cât și unui proces extrinsec prin ionizarea impurităților [150, 151].

În regiunea de dispersie corespunzătoare frecvențelor mari ($f > 100$ kHz, fig. 6.7), conductivitate alternativă $\sigma_{ac}(\omega, T)$, respectă ecuația (6.4). Logaritmand această ecuație, se obține următoarea relație:

$$\ln \sigma_{ac} = \ln A + n(T) \ln \omega \quad (6.6)$$

care arată o dependență liniară între $\ln \sigma_{ac}$ și $\ln \omega$. În figura 6.12 este arătată dependența experimentală, $\ln(\sigma_{ac})$ de $\ln(\omega)$, pentru fiecare temperatură și în domeniul frecvențelor înalte ($f > 100$ kHz), unde este valabilă ecuația (6.4).

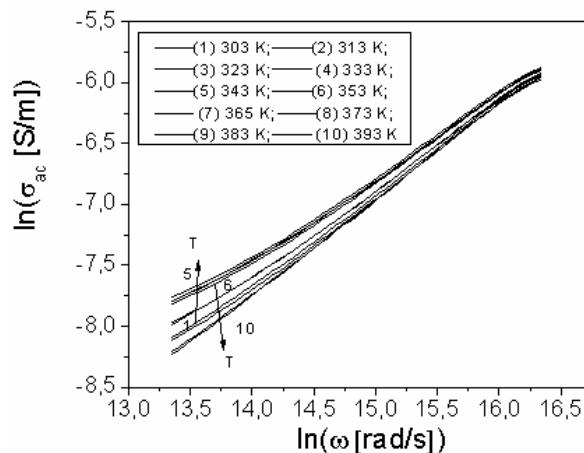


Fig. 6.12. Dependența $\ln(\sigma_{ac})$ de $\ln(\omega)$ pentru diferite temperaturi

Prin fitarea dependenței experimentale $\ln(\sigma)(\ln(\omega))$, din figura 6.12 cu o dreaptă, se poate determina exponentul n corespunzător fiecărei temperaturi T , pe baza ecuației (6.6). În figura 6.13 am prezentat dependența de temperatură a exponentului n [115]. Studiul variației cu temperatura a exponentului n , furnizează informații legate de mecanismul de conducție electrică din probele investigate.

Din figura 6.13, se observă că la creșterea temperaturii de la 30 °C la 70 °C exponentul n descrește de la 0.75 la 0.66 , în timp ce la temperaturi peste 80 °C, n crește de la 0.66 la 0.79 . Creșterea exponentului n prin creșterea temperaturii la valori de peste 80 °C, arată un proces de salt al electronilor care are loc între stările învecinate. Totodată se observă că exponentul n , are valori relativ mari ($n > 0,5$), ceea ce arată că în proba investigată fenomenul de conducție este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate, conform modelului CBH (*correlated barrier hopping*) [152].

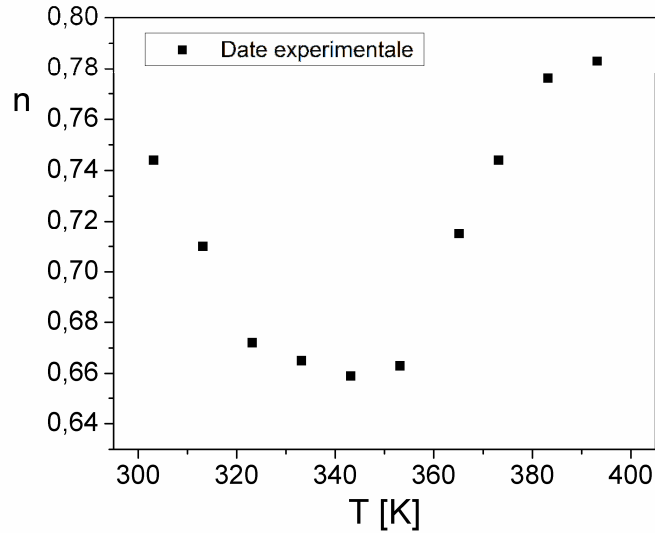


Fig. 6.13. Dependenta de temperatură a exponentului n

Conform acestui model, exponentul n poate fi scris într-o primă aproximație [152] sub forma:

$$n = 1 - (6kT / W_m) \quad (6.7)$$

unde W_m reprezintă energia maximă a barierei, considerată egală cu energia benzii interzise. Cunoscând valorile exponentului n determinate și prezentate în figura 6.13 și utilizând relația (6.7) am determinat energia benzii interzise W_m pentru proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (US-Cu), la toate temperaturile investigate, [115] rezultatele obținute fiind arătate în figura 6.14.

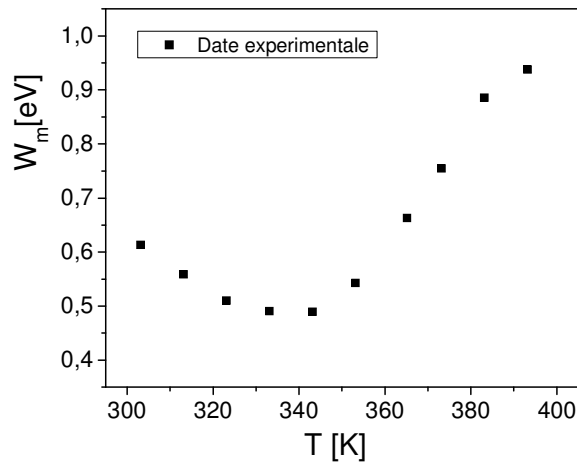


Fig. 6.14. Dependenta de temperatură a energiei benzii interzise W_m pentru proba US-Cu

Așa cum se observă în figura 6.14, adăugarea de ioni metalici de Cu în structura tantalatului de sodiu NaTaO_3 , conduce la o scădere a energiei benzii interzise W_m , care are un minim la valoarea $0,48 \text{ eV}$ la temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ după care începe să crească. Valoarea minimă a energiei benzii interzise W_m pentru proba investigată se corelează foarte bine cu conductivitatea statică σ_{dc} , care are un maxim la temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (vezi fig. 6.9). Valorile obținute pentru W_m din figura 6.14, sunt în concordanță cu cele obținute de alți autori [35, 36, 153], pentru probe de NaTaO_3 nedopate sau dopate cu ioni metalici (valori între $0,5 \text{ eV}$ și 2 eV).

6.1.5. Concluzii parțiale

Poba de NaTaO_3 sub formă de pulbere, dopată cu ioni metalici de Cu, cu dimensiunea nanoparticulelor de aproximativ 70 nm , a fost obținută prin metoda ultrasonării urmată de un tratament termic la $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Lărgimea benzii interzise determinată din măsurători de spectroscopie UV-Vis a fost de 3.61 eV .

Utilizând măsurătorile de impedanță complexă în domeniul de frecvență cuprins între 20 Hz și 2 MHz și la temperaturi din domeniul ($303\text{--}393$) K am determinat componenta reală Z' și imaginară Z'' a impedanței complexe a probei. Componenta imaginară Z'' prezintă un maxim la o frecvență f_{max} pentru toate temperaturile investigate, ceea ce arată existența unui proces de relaxare electrică, datorat prezenței purtătorilor de sarcină în proba investigată, putând determina astfel timpii de relaxare corespunzători. Prin creșterea temperaturii între $30 \text{ }^\circ\text{C}$ și $70 \text{ }^\circ\text{C}$, timpul de relaxare descrește cu temperatura, după o lege de tip Arrhenius, în timp ce la temperaturi ridicate între ($80\text{--}120$) $^\circ\text{C}$, timpul de relaxare crește rapid cu creșterea temperaturii. În domeniul temperaturilor cuprinse între $30 \text{ }^\circ\text{C}$ și $70 \text{ }^\circ\text{C}$, am evaluat energia de activare termică datorată procesului de relaxare obținând valoarea $0,20 \text{ eV}$.

Spectrul de conductivitate obținut pe baza măsurătorilor de impedanță complexă, prezintă două părți: un platou la frecvențe joase, care corespunde conductivității statice (*dc-conductivity*) și o regiune de dispersie la frecvențe mari corespunzătoare creșterii rapide a conductivității (*ac-conductivity*).

Din dependența de temperatură a conductivității statice $\sigma_{dc}(T)$ și pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott, am putut explica mecanismul conducerii electrice în proba investigată prin saltul purtătorilor de sarcină între stările localizate. Astfel, în domeniul de joasă temperatură, cuprins între $30 \text{ }^\circ\text{C}$ și $70 \text{ }^\circ\text{C}$, electronii nu sunt liberi și conductivitatea statică crește cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi peste $80 \text{ }^\circ\text{C}$ electronii devin toți liberi și ca urmare conductivitatea statică σ_{dc} descrește cu creșterea temperaturii.

Energia de activare termică pentru conducție E_{cond} a fost determinată din măsurători de conductivitate statică (*dc-conductivity*) și arată o creștere liniară a energiei de activare E_{cond} cu creșterea temperaturii, între 175 meV and 215 meV . Valorile astfel obținute sunt similare cu valoarea obținută pentru energia datorată proceselor de relaxare din probă ($\Delta E_{relax} = 0.20 \text{ eV}$).

Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{ac} a probelor, arată că σ_{ac} crește brusc la frecvențe mari ale câmpului ($f > 200 \text{ kHz}$) și depinde de temperatură. Aceste rezultate pot fi explicate pe baza modelului teoretic CBH (*correlated barrier hopping*), în care fenomenul de conducție din probele NaTaO_3 dopate cu ioni metalici (de ex. ioni de Cu), este datorat unui proces de salt a purtătorilor de

sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate. Utilizând acest model am determinat energia benzii interzise W_m a probelor investigate.

Rezultatele obținute pentru W_m corespunzătoare probei investigate, în domeniul de temperatură cuprins între 30 °C și 70 °C, arată că doparea tantalatului de sodiu NaTaO_3 cu ioni metalici de Cu conduce la scăderea benzii de energie interzise a probei ceea ce poate determina o creștere a conductivității electrice deci a performanței electrice a probelor NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Cu.

6.2. Studiu privind performanța electrică a probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al obținute prin metode diferite

6.2.1. Scopul studiului

În ultimii ani, a crescut interesul cercetătorilor în domeniul dezvoltării de materiale noi ceramice, care prezintă proprietăți fizice și chimice superioare [154]. Un astfel de material este și materialul perovskitic, NaTaO_3 , cu potențiale proprietăți termoelectrice. Se cunoaște faptul că doparea materialelor ceramice cu ioni metalici, reprezintă o metodă eficientă pentru reducerea benzii interzise a oxidului semiconductor și deplasarea lungimii de undă de prag spre domeniul vizibil, deoarece stările de impuritate aferente trebuie să fie mai aproape de nivelul maxim al benzii de valență [146].

În acest sens, studiul proprietăților electrice, termice sau optice ale materialelor ceramice perovskitice NaTaO_3 dopate cu ioni metalici este de interes. În vederea evaluării performanțelor electrice ale acestor materiale, am ales două probe de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al, care au fost obținute prin două metode diferite: metoda ultrasonării (proba US-Al) și metoda sol-gel (proba SG-Al), sinteza acestor probe fiind descrisă în capitolul 2.

Scopul acestui studiu a fost de a efectua investigații referitoare la conductivitatea electrică în câmp alternativ a celor două probe, pe baza măsurătorilor de impedanță complexă în funcție de frecvența câmpului din domeniul (20Hz-2 MHz) la temperatura camerei, în vederea evaluării performanței electrice a materialelor ceramice dopate cu ioni metalici de Al.

6.2.2. Proprietățile morfo-structurale și optice ale probelor

Pentru sinteza probei NaTaO_3 dopată cu ioni de Al, obținută prin metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, notată cu US-Al, s-au folosit următorii precursori: etoxid de tantal ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$), hidroxid de sodiu (NaOH) și azotat de aluminiu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), toate de calitate analitică, apă bidistilată și alcool etilic. Procedura detaliată de sinteză este cea descrisă în capitolul 4, paragraful 4.2.

Pentru sinteza probei NaTaO_3 dopată cu ioni de Al, obținută prin metoda sol-gel, notată cu SG-Al, s-au folosit următorii precursori: etoxid de tantal ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) și o soluție (1:1) de alcool etilic și apă distilată, la temperatura camerei. Precipitarea a fost realizată în soluție apoasă de hidroxid de sodiu (1M NaOH) la un pH = 7, sub agitare continuă utilizând un agitator magnetic. Procedura detaliată de sinteză este cea descrisă în capitolul 4, paragraful 4.3.

Analiza prin difracție cu raze X (*XRD analysis*) permite identificarea fazelor cristaline în cele două probe. Spectrele de difracție cu raze X a probelor sub formă de

pulberi US-Al și SG-Al, au fost înregistrate pe un difractometru Bruker D8 Advance într-o geometrie Bragg-Brentano, cu fante Soller, fiind arătate în figura 6.15 a) și respectiv b).

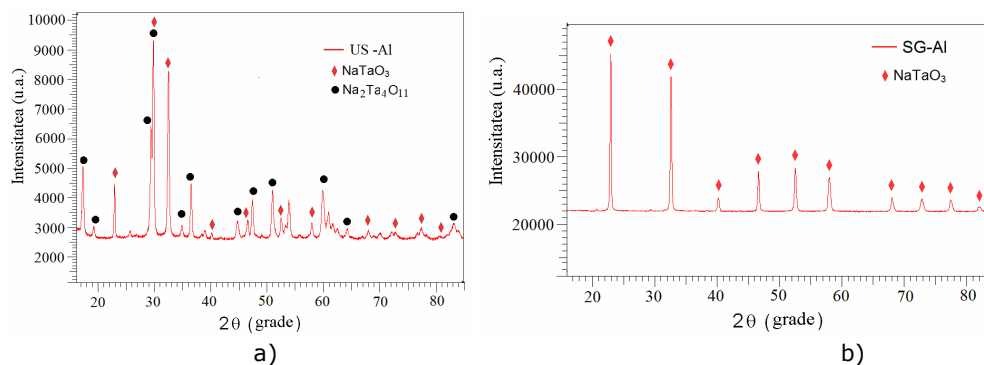
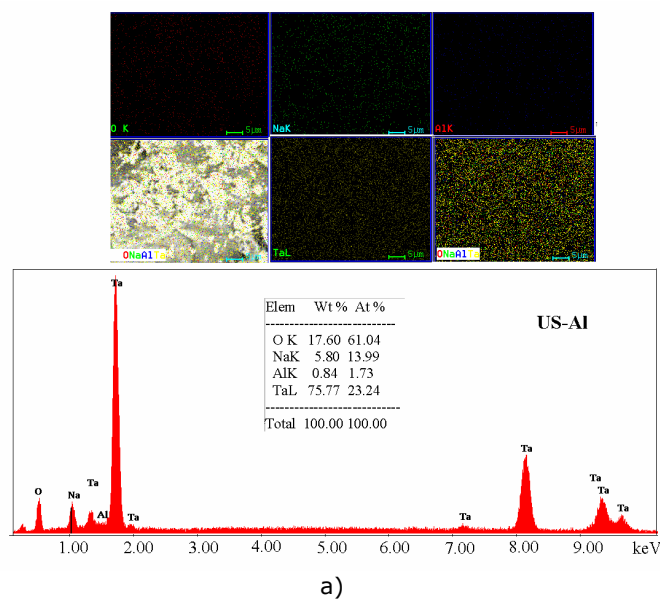


Fig. 6.15. Spectrele RX ale probelor de NaTaO₃ dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

În proba US-Al sunt prezente două faze: NaTaO₃ și Na₂Ta₄O₁₁ iar în proba SG-Al este prezentă doar faza NaTaO₃, conform spectrului RX din fig. 6.15.

Analiza calitativă și cantitativă a probelor cât și mapa elementelor sunt prezentate în figura 6.16.



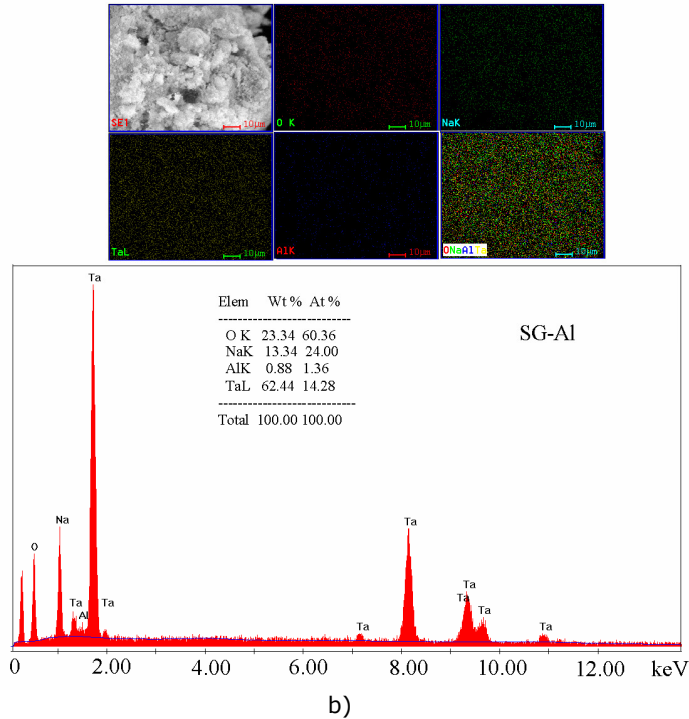


Fig. 6.16. Analiza calitativă, cantitativă și mapa elementelor probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

Din analiza EDX a compoziției probelor din fig. 6.16, se poate observa compoziția chimică a pulberii care constă din ceea ce era de așteptat (O, Na, Al și Ta). De asemenea, elementele mapei atestă omogenitatea compusului studiat.

Spectrul de absorbție pentru proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Al, obținută prin metoda ultrasonării (US-Al), respectiv prin metoda sol-gel (SG-Al) este arătat în figura 6.17. Utilizând ecuația (5.1) (vezi cap. 5) și valoarea găsită experimental pentru λ_g din figura 6.17, rezultă pentru lărgimea benzii interzise E_g valoarea de **3.74 eV** (pentru proba US-Al), respectiv **3.85 eV** (pentru proba SG-Al). Aceste valori sunt în acord cu valorile obținute în alte lucrări, [124, 140], dar sunt mai mici decât valorile de (4,0 -4,1) eV obținute pentru probe de NaTaO_3 nedopate.

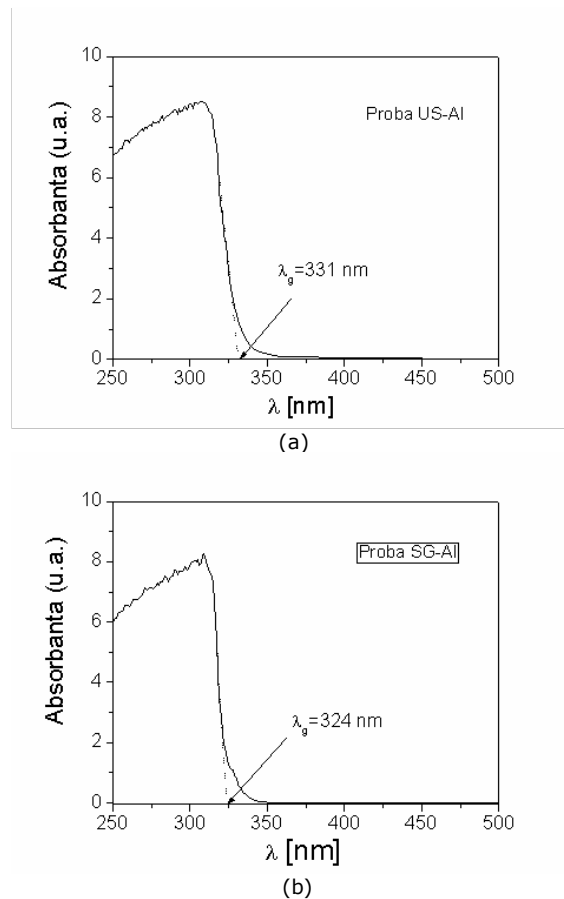


Fig. 6.17. Spectrul UV-vis pentru probele investigate de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

6.2.3. Dependența de frecvență a impedanței complexe a probelor

Dependența de frecvență a componentei reale Z' și imaginare Z'' a impedanței complexe $Z = Z' - i Z''$ (unde $i = \sqrt{-1}$) a probelor US-Al respectiv SG-Al, în intervalul de frecvență 20Hz - 2MHz, la temperatura camerei, măsurată cu ajutorul unui RLC-metru (Agilent tip E4980A), este arătată în figura 6.18.

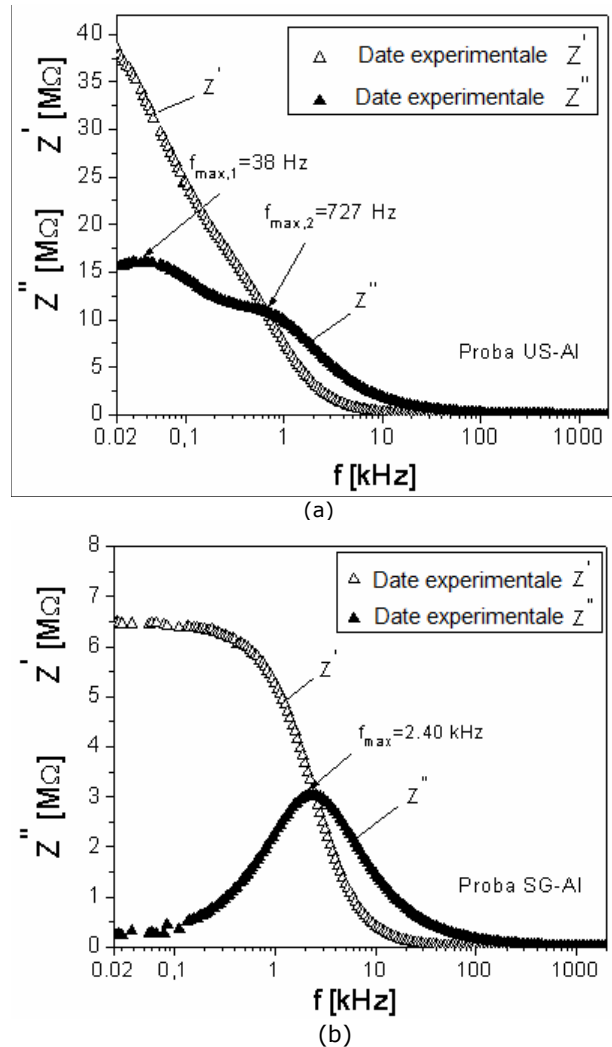


Fig. 6.18. Dependența de frecvență a componentelor impedanței complexe a probei de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

Așa cum se observă în figura 6.18, componenta reală Z' a impedanței complexe scade accentuat cu creșterea frecvenței pentru proba US-Al (fig. 6.18 a)) obținută prin metoda ultrasonării cu sonotroda imersată în mediul de reacție, în timp ce pentru proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel componenta Z' rămâne constantă până la frecvența de aproximativ 1 kHz, după care scade cu creșterea frecvenței (fig. 6.18 b)). Totodată, valorile componentei Z' corespunzătoare probei US-Al sunt mult mai mari (zeci de $\text{M}\Omega$) decât cele ale probei SG-Al (unități de $\text{M}\Omega$). Componenta imaginară $Z''(f)$ are două maxime pentru proba US-Al și un singur maxim pentru proba SG-Al, în acord cu analiza RX obținută pentru cele două probe. Cele două maxime obținute pentru proba

US-Al, unul la joasă frecvență ($f_{max,1}=0,038 \text{ kHz}$), și al doilea maxim la frecvențe înalte ($f_{max,2}=0,727 \text{ kHz}$), corespund la două procese de relaxare datorate particulelor și respectiv efectelor limitei de grăunți/particule. Maximul componentei Z'' pentru proba SG-Al, corespunde frecvenței $f_{max}=2,40 \text{ kHz}$. Ca urmare timpilor de relaxare corespunzători s-au determinat obținându-se valorile: $\tau_1=4,19 \text{ ms}$, $\tau_2=0,219 \text{ ms}$ (pentru proba US-Al) și respectiv $\tau=66,30 \mu\text{s}$ (pentru proba SG-Al).

În figura 6.19, am reprezentat grafic dependența componentei imaginare Z'' de componenta reală Z' a impedanței complexe în întreaga gamă de frecvență și la temperatura camerei, rezultând arcele Cole-Cole (diagrama Niquist) pentru probele investigate.

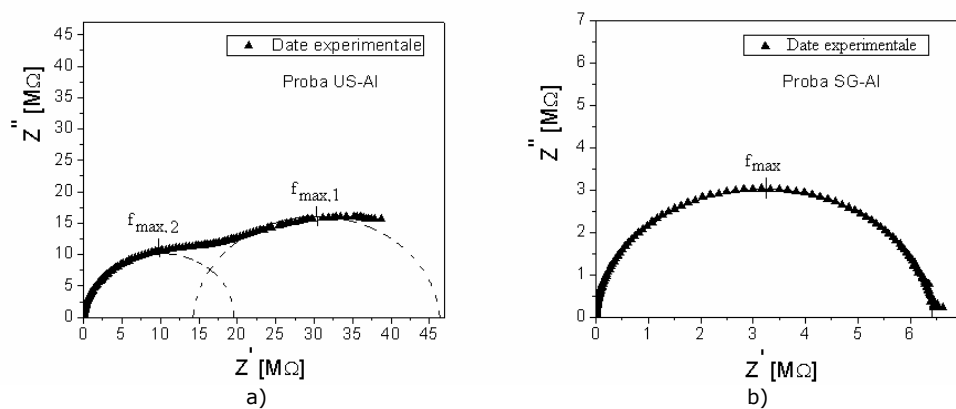


Fig. 6.19. Arcul Cole-Cole pentru proba US-Al (a) și proba SG-Al (b)

Așa cum am aratat în cap. 5 (figura 5.15), răspunsul electric al probelor poate fi reprezentat prin două circuite RC paralel echivalente, conectate în serie în care parametrii R_G , C_G și $\omega_G=1/R_G C_G$ corespund grăunților/particulelor (*boundary*) iar parametrii R_{GB} , C_{GB} și $\omega_{GB}=1/R_{GB} C_{GB}$ sunt atribuiți limitelor (granițelor) de grăunți/particule (*grain boundary*). Utilizând datele experimentale din figura 6.19, circuitul echivalent din figura 5.15 și ecuația: $2\pi f_{max}=1/RC$, am calculat parametrii menționați mai sus la temperatura camerei, ținând cont de faptul că rezistența R se determină din diametrul semicercului iar capacitatea C se calculează din frecvența corespunzătoare valorii maxime a semicercului. Valorile obținute pentru parametrii corespunzători schemei echivalente aferenți probelor investigate, sunt trecute în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Parametrii schemei echivalente aferenți probelor investigate

Proba	R_G [M Ω]	C_G [pF]	R_{GB} [M Ω]	C_{GB} [nF]
US-Al	19,80	11,06	37,20	0,11
SG-Al	6,51	10,19	-	-

6.2.4. Analiza performanței electrice a probelor perovskitice NaTaO_3 dopate cu ioni de Al

Performanța electrică a materialelor ceramice este dată de analiza procesului de conducție electrică din aceste materiale și efectul dopării cu ioni metalici asupra acestui proces. Procesul de conducție electrică datorat transportului purtătorilor de sarcină (electroni sau goluri) în probele de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al obținute prin două metode diferite, metoda ultrasonării și metoda sol-gel, a fost analizat pe baza măsurătorilor de conductivitate electrică din aceste probe. Sub influența câmpului electric aplicat, purtătorii de sarcină se pot deplasa astfel că apare o contribuție în răspunsul electric al sistemului, evidențiată prin conductivitatea electrică în câmp alternativ care a fost explicată de către Jonscher [146], utilizând ecuația (6.3).

Pe baza valorilor experimentale ale componentelor Z' și Z'' ale impedanței complexe (fig. 6.18) am calculat conductivitatea totală σ pentru probele investigate, a cărei dependență de frecvență este arătată în figura 6.20 a) pentru proba US-Al și respectiv 6.20 b) pentru proba SG-Al.

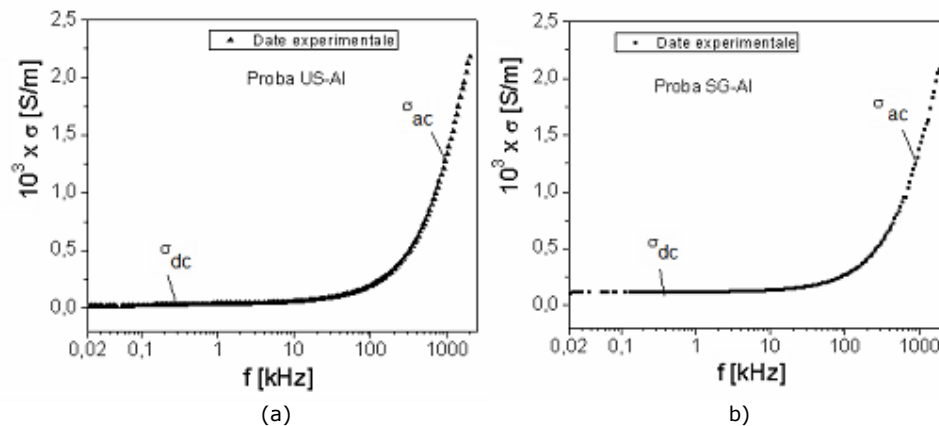


Fig. 6.20. Dependența de frecvență a conductivității totale σ a probei de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

Așa cum se observă din figura 6.20 a) și b), componenta σ_{dc} a conductivității pentru ambele probe, rămâne aproximativ constantă până la frecvența de 10 kHz, având valorile: $\sigma_{dc}(US-Al) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ și $\sigma_{dc}(SG-Al) = 1,076 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$. Ca urmare, conductivitatea statică σ_{dc} corespunzătoare probei de NaTaO_3 dopată cu ioni metalici de Al, obținută prin metoda sol-gel este mai mare de aproximativ 6,5 ori decât cea corespunzătoare probei obținute prin metoda ultrasonării, ceea ce arată o performanță crescută din punct de vedere electric pentru probele sintetizate prin metoda sol-gel și dopate cu ioni metalici în raport cu probele obținute prin alte metode.

În regiunea de dispersie corespunzătoare frecvențelor ridicate, componenta alternativă a conductivității, σ_{ac} variază cu frecvența și temperatura după legea Jonscher, $\sigma_{ac}(\omega, T) = A(T)\omega^{n(T)}$, așa cum am arătat în paragraful precedent. În figura 6.21 este prezentată dependența $\ln(\sigma_{ac})$ de $\ln(\omega)$, pentru cele două materiale.

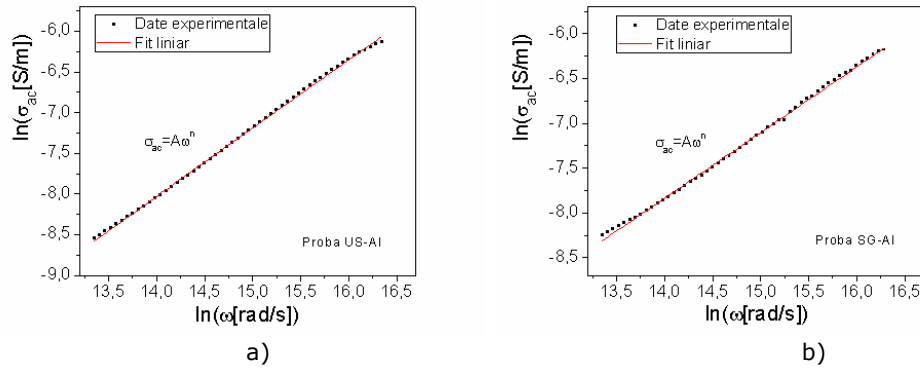


Fig. 6.21. Dependența $\ln \sigma_{ac}(\ln \omega)$ pentru probele US-Al (a) și SG-Al (b)

Prin fitarea dependenței experimentale $\ln(\sigma)(\ln(\omega))$, din figura 6.21 cu o dreaptă, se poate determina exponentul n corespunzător fiecărei probe și parametrul A , valorile obținute fiind; $n_{(proba\ US-Al)}=0,838$, $A_{(proba\ US-Al)}=2,61 \cdot 10^{-9}\ S/m$; $n_{(proba\ SG-Al)}=0,733$, $A_{(proba\ SG-Al)}=1,37 \cdot 10^{-8}\ S/m$. Aceste valori sunt similare cu cele obținute în lucrarea [153], dar pentru probe ceramice de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Ag respectiv Fe.

Valorile relativ mari obținute pentru exponentul n , (peste 0,7) arată că în probele investigate fenomenul de conducție este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate, conform modelului CBH (*correlated barrier hopping*) [152, 155]. Conform acestui model, exponentul n poate fi scris într-o primă aproximație [152] sub forma ecuației (6.7), din care se poate determina energia maximă a barierei, considerată egală cu energia benzii interzise W_m pentru cele două probe, obținând valorile: $W_m=0,968\ eV$ (pentru proba US-Al) și respectiv $W_m=0,583\ eV$ (pentru proba SG-Al), care sunt în concordanță cu cele obținute de alți autori pentru probe ceramice de NaTaO_3 dopat cu Fe, Nb sau Ag [36, 37, 153, 126, 145]. Adăugarea de ioni metalici de Al în structura compusului perovskitic NaTaO_3 conduce la o scădere a energiei benzii interzise, comparativ cu materialul nedopat NaTaO_3 , la care energia benzii interzise este între (1 - 3) eV [36, 156].

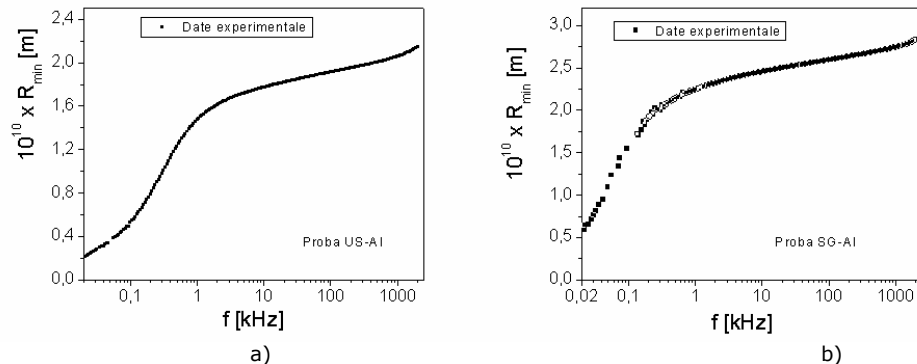


Fig. 6.22. Dependența de frecvență a distanței de salt minime R_{min} , pentru probele US-Al (a) și SG-Al (b)

Utilizând valorile W_m și modelul CBH, am putut calcula lungimea minimă de salt R_{min} , dată de ecuația:

$$R_{min} = 4e^2 f / \sigma'' W_m \quad (6.8)$$

reprezentată grafic în funcție de frecvență în figura 6.22 a), pentru proba US-Al și 6.22 b) pentru proba SG-Al.

Așa cum se vede din figura 6.22, pentru ambele probe R_{min} prezintă valori foarte mici în regiunea de frecvență joasă ($\sim 10^{-10}$ m), după care începe o creștere continuă cu creșterea frecvenței, observându-se o tendință de saturație în regiunea de frecvență mare, valorile R_{min} la saturație pentru proba SG-Al fiind puțin mai mari decât cele obținute pentru proba US-Al. Acest comportament poate fi atribuit fenomenului conducției electrice datorită mobilității cu rază scurtă a purtătorilor de sarcină, în conformitate cu modelul CBH [152, 155].

6.2.5. Concluzii parțiale

Două probe ceramice de NaTaO_3 sub formă de pulbere, dopate cu ioni metalici de Al, obținute prin metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție (proba US-Al) și respectiv prin metoda sol-gel (proba SG-Al), au fost investigate din punct de vedere structural și morfologic și din punct de vedere al proprietăților optice și electrice. Lărgimea benzii interzise determinată din măsurători de spectroscopie UV-Vis a fost de 3.74 eV (pentru proba US-Al), respectiv 3.82 eV (pentru proba SG-Al).

Rezultatele obținute prin măsurători de impedanță complexă, au arătat că diagrama Niquist $Z''(Z')$ pentru proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Al și obținută prin metoda ultrasonării (US-Al), prezintă două semicercuri ceea ce înseamnă că proprietățile capacitive și rezistive ale probei sunt determinate prin două procese de relaxare, corespunzând particulelor și limitelor de separație dintre grăunți/particule. Acest lucru este în corelație cu faptul că structura cristalină a acestei probe are două faze NaTaO_3 și $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ obținută din analiza RX a probei (fig. 6.15 a)).

În cazul probei NaTaO_3 dopată cu ioni de Al și obținută prin metoda sol-gel (SG-Al), diagrama Niquist $Z''(Z')$ prezintă un singur semicerc, această comportare a probei fiind pusă în corelație cu faptul că structura cristalină a probei are o singură fază (NaTaO_3) cu structură perovskit (fig. 6.15 b)).

Rezultatele obținute din spectroscopie de impedanță complexă $Z''(Z')$ au fost fitate cu două circuite echivalente RC paralel conectate în serie iar parametrii R și C au fost evaluați.

Conductivitatea electrică a probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al a fost studiată în domeniul de frecvență cuprins între 20 Hz și 2 MHz și la temperatura camerei pe baza măsurătorilor de impedanță complexă. Componenta σ_{dc} pentru ambele probe rămâne aproximativ constantă până la frecvența de 10 kHz, având valorile: $\sigma_{dc}(\text{US-Al}) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ și $\sigma_{dc}(\text{SG-Al}) = 1,076 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$. Ca urmare, conductivitatea statică σ_{dc} corespunzătoare probei de NaTaO_3 dopată cu ioni metalici de Al, obținută prin metoda sol-gel este mai mare de aproximativ 6,5 ori decât cea corespunzătoare probei obținute prin metoda ultrasonării, ceea ce ar putea constitui o creștere a performanței din punct de vedere electric pentru probele NaTaO_3 sintetizate prin metoda sol-gel în raport cu probele obținute prin metoda ultrasonării și dopate cu ioni metalici de Al.

Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{ac} a celor două probe, a putut fi explicată pe baza modelului teoretic CBH (*correlated barrier hopping*), în care fenomenul de conducție din probele ceramice de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al, este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările

vecine cele mai apropiate. Utilizând acest model am determinat energia benzii interzise W_m și lungimea de salt minim R_{min} .

Rezultatele obținute pentru W_m și R_{min} corespunzătoare probelor US-Al și SG-Al, arată că prin doparea materialului ceramic NaTaO_3 cu ioni metalici de Al conduce la scăderea benzii de energie interzise sub 1 eV, mai mică decât în cazul materialului nedopat, ceea ce poate determina o creștere a conductivității electrice deci a performanței electrice a probelor NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al.

6.3. Studiul comparativ privind mecanismele de conducție electrică în probele NaTaO_3 obținute prin metoda sol-gel și dopate cu ioni metalici de Al sau Cu

6.3.1. Scopul studiului

Materialele ceramice NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al sau Cu, au fost sintetizate prin metoda sol-gel, obținându-se astfel două probe, notate cu SG-Al (proba S1 dopată cu ioni de Al) și respectiv SG-Cu (proba S2 dopată cu ioni de Cu).

Bazat pe analiza de difracție cu raze X, analiza SEM/EDAX, spectroscopia UV-vis, au fost investigate proprietățile structurale, morfologice și fotocatalitice ale probelor.

Utilizând măsurătorile de impedanță complexă în domeniul de frecvență situat între 20 Hz și 2 MHz și la diferite temperaturi din domeniul (25–100) °C, am realizat un studiu experimental comparativ referitor la dependența de frecvență și temperatură a impedanței complexe a probelor, a conductivității electrice statice și în curent alternativ a acestora. Totodată rezultatele obținute le-am comparat cu modele teoretice adecvate existente în literatura de specialitate.

6.3.2. Proprietățile structurale, morfologice și optice ale probelor

Probele notate SG-Al (proba S1) și respectiv SG-Cu (proba S2), sunt probe de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al și respectiv Cu obținute prin metoda sol-gel. Structura probelor a fost analizată prin difracție cu raze X (XRD), cu difractometrul Bruker D8 Advance, obținându-se spectrele de difracție prezentate în figura 4.10, din capitolul 4. Spectrele XRD ale probelor sunt similare și prezintă liniile de difracție corespunzătoare unei singure faze bine cristalizate, de tantalat de sodiu NaTaO_3 (în conformitate cu JCPDS 70-0399).

În figura 6.23 sunt prezentate rezultatele obținute prin microscopia electronică de baleiaj (SEM) și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), pentru probele de tantalat de sodiu (NaTaO_3) dopate cu ioni de aluminiu (proba SG-Al) și respectiv ioni de cupru (proba SG-Cu), obținute prin metoda sol-gel.

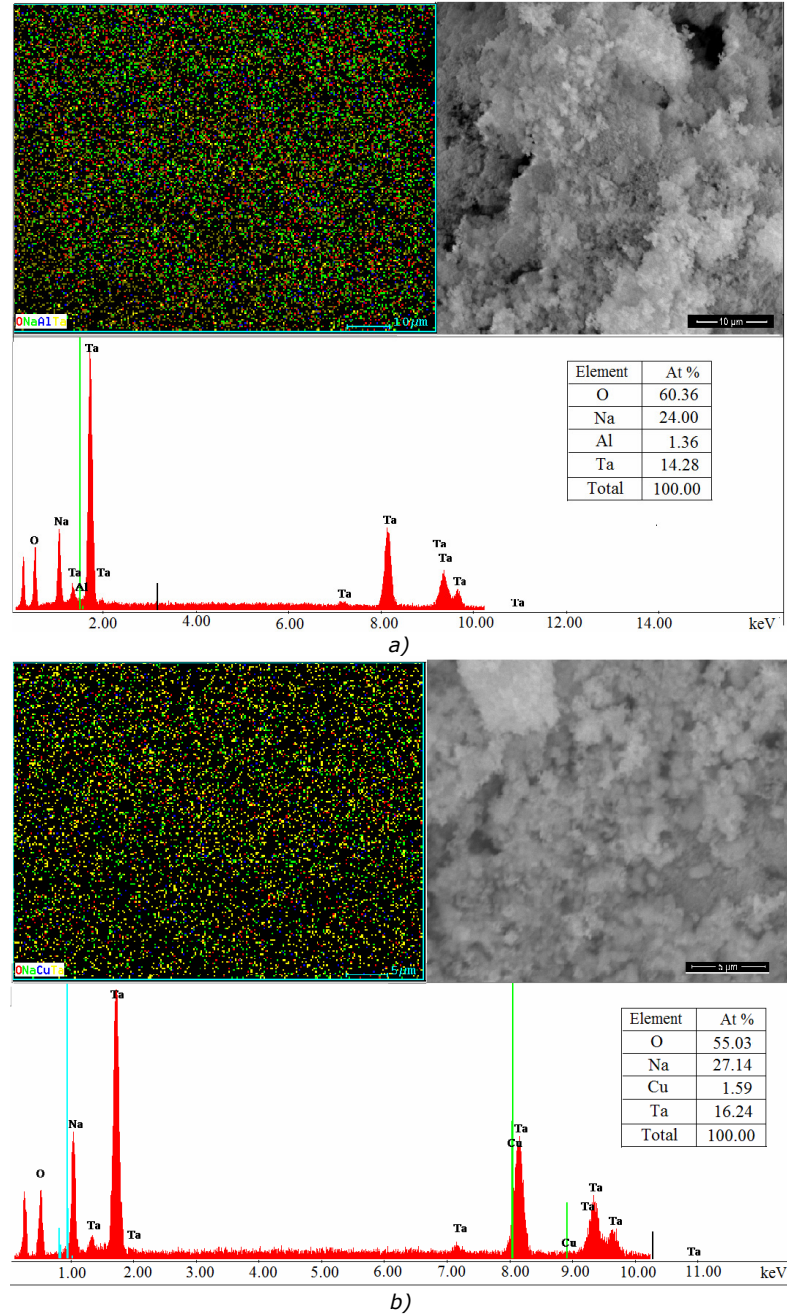


Fig. 6.23. Imagini SEM, spectrul EDX mapa elementală pentru probele S1 (a) și S2 (b)

Rezultatele obținute privind analiza elementală prin microscopie electronică EDAX redată în figura 6.23 a) și b), arată că în ambele probe analizate, elementele principale prezente sunt Na, O, Ta, Al și respectiv Cu, reprezentate în fiecare probă în procente de masă și procente atomice asemănătoare.

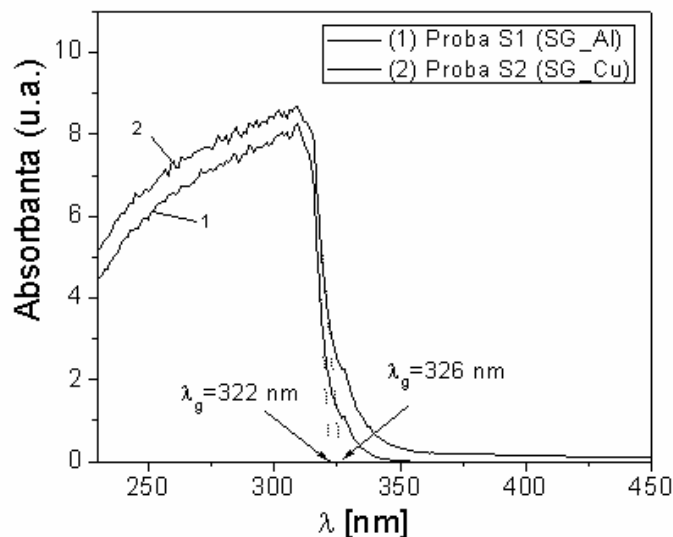
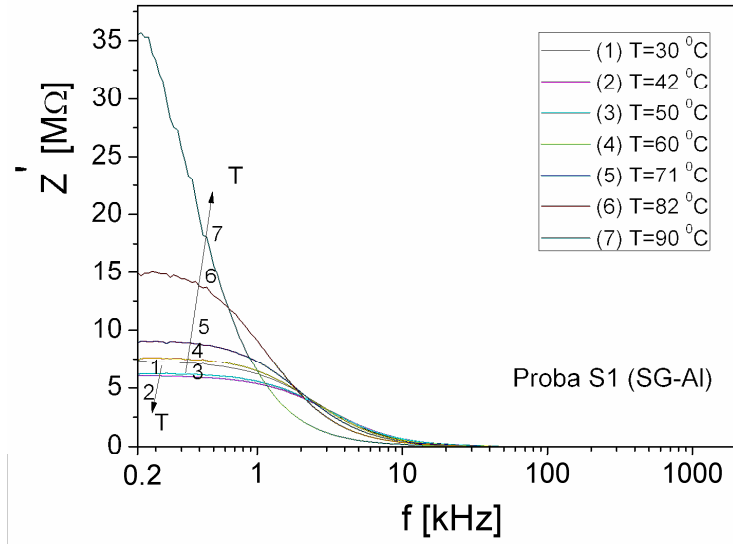


Fig. 6.24. Spectrul UV-vis pentru probele investigate de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu

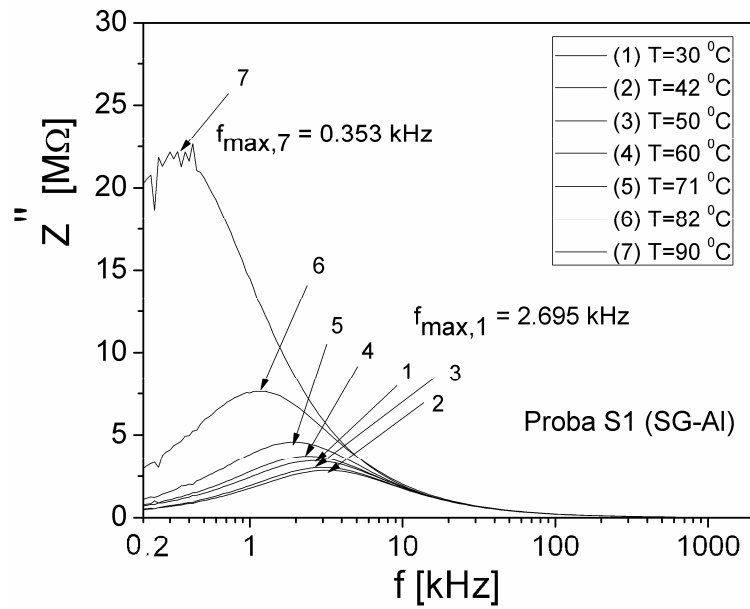
Spectrul de absorbție pentru probele NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu, sintetizate prin metoda sol-gel este arătat în figura 6.24. Utilizând ecuația (5.1) (vezi cap. 5) și valoarea găsită experimental pentru λ_g din figura 6.24, rezultă pentru lărgimea benzii interzise E_g valoarea de **3.85 eV** pentru proba S1 (SG-Al), respectiv **3.80 eV** pentru proba S2 (SG-Cu). Aceste valori sunt în acord cu valorile obținute în alte lucrări, [124, 140], dar sunt mai mici decât valorile de (4,0 -4,1) eV obținute pentru probe de NaTaO_3 nedopate.

6.3.3. Dependența de frecvență și temperatură a impedenței complexe a probelor

Dependența de frecvență și temperatură a componentelor Z' și Z'' a impedenței complexe a probelor, în domeniul de frecvență situat între (200 Hz - 2 MHz) și la diferite situare între (29 - 90) $^{\circ}\text{C}$, este arătată în figura 6.25 pentru proba S1 (SG-Al), respectiv în figura 6.26 pentru proba S2 (SG-Cu).



(a)



(b)

Fig. 6.25. Dependența de frecvență și temperatură a componentelor Z' (a) și Z'' (b) a impedanței complexe a probei S1 (SG-Al)

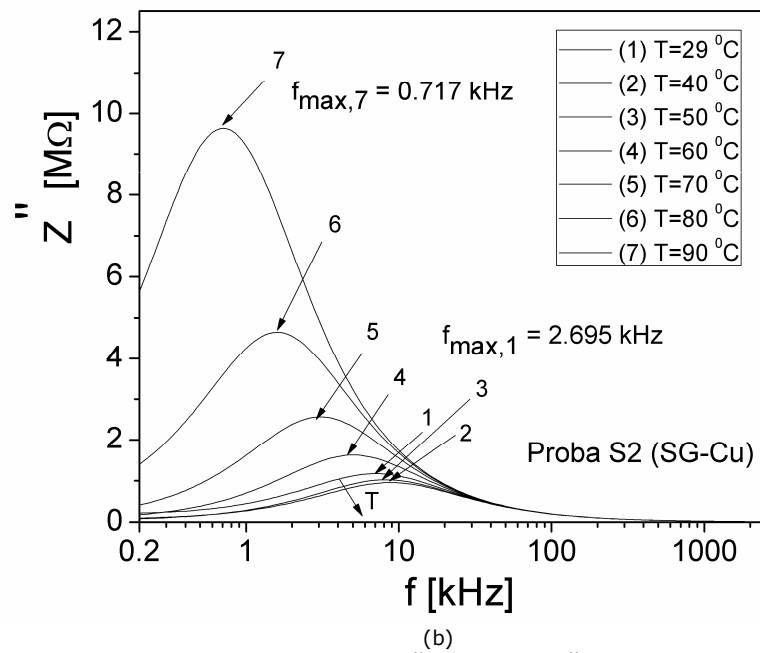
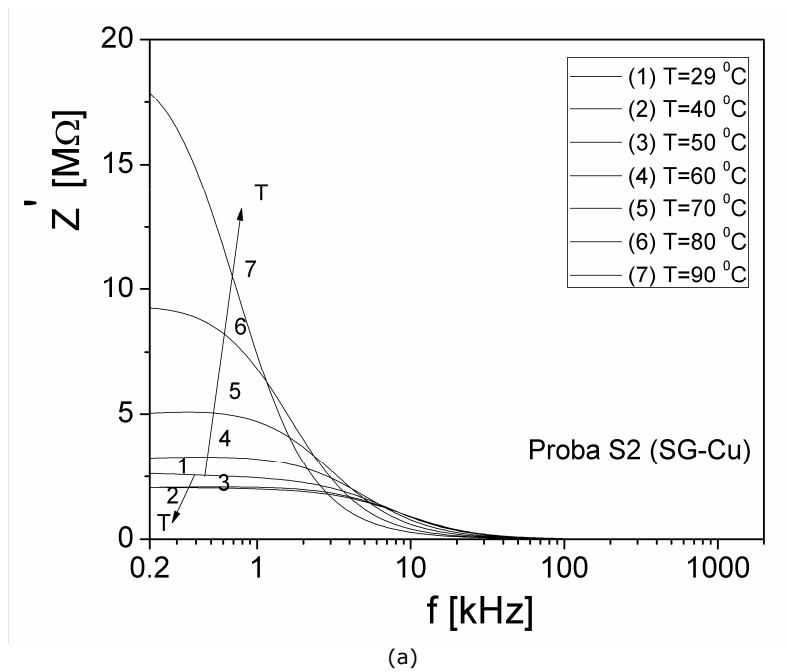


Fig. 6.26. Dependența de frecvență și temperatură a componentelor Z' (a) și Z'' (b) a impedanței complexe a probei S2 (SG-Cu)

Așa cum se observă din figurile 6.25 a) și 6.26 a), pentru o temperatură T constantă, componenta reală Z' a impedanței complexe descrește cu creșterea frecvenței, pentru ambele probe. La frecvențe joase cuprinse între 200 Hz și 600 Hz prin creșterea temperaturii până la aproximativ (40-50) °C, se observă că Z' descrește puțin, apoi începe să crească mult, până la valori de 35 M Ω (proba S1, SG-Al), respectiv 16 M Ω (proba S2, SG-Cu), prin creșterea temperaturii în intervalul (50-90) °C.

Componenta imaginară Z'' pentru cele două probe prezintă un maxim la o frecvență f_{max} pentru toate cele șapte temperaturi la care s-au făcut măsurătorile (fig. 6.25 b) și fig. 6.26 b)). Valorile experimentale obținute pentru frecvența f_{max} sunt trecute în tabelul 6.1.

Din figura 6.23 b) și d) se vede că în domeniul de temperatură (29-50) °C, frecvența f_{max} se deplasează către valori mari, iar prin creșterea temperaturii în domeniul (50 - 90) °C, f_{max} se deplasează către valori mai mici. Această comportare ar putea fi datorată structurii de tip perovskit ale celor două probe așa cum a rezultat din analiza RX a probelor.

Bazat pe valorile experimentale f_{max} (figura 6.23 b) și d)) și pe ecuația Debye, $\tau=1/2\pi f_{max}$ am calculat timpii de relaxare τ , pentru cele două probe la fiecare temperatură T . Valorile τ obținute pentru proba S1 (SG-Al) și proba S2 (US-Cu), sunt trecute în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Valorile pentru timpii de relaxare și elementele R și C corespunzătoare circuitului echivalent

Proba	f_{max} [Hz]	τ [μ s]	R_g [M Ω]	C_g [pF]
S1 (SG-Al)				
30 °C	2695	59,08	7,5	7,87
42 °C	2923	54,47	6,4	8,51
50 °C	2800	56,86	6,6	8,61
60 °C	2307	69,02	7,8	8,84
71 °C	1957	81,36	9,5	8,56
82 °C	1152	138,22	16,0	8,63
90 °C	353	451,09	46,2	9,76
S2 (SG-Cu)				
29 °C	7127	22,34	2,44	9,15
40 °C	8661	18,38	2,06	8,92
50 °C	7940	20,05	2,22	9,03
60 °C	5260	30,27	3,32	9,11
70 °C	3127	50,92	5,4	9,43
80 °C	1633	97,51	9,5	10,26
90 °C	717	222,08	20,2	11,00

În figura 6.27 este arătată dependența componentei imaginare de componenta reală $Z''(Z')$ (diagrama Nyquist sau arcul Cole-Cole) pentru cele două probe la diferite temperaturi din domeniul investigat.

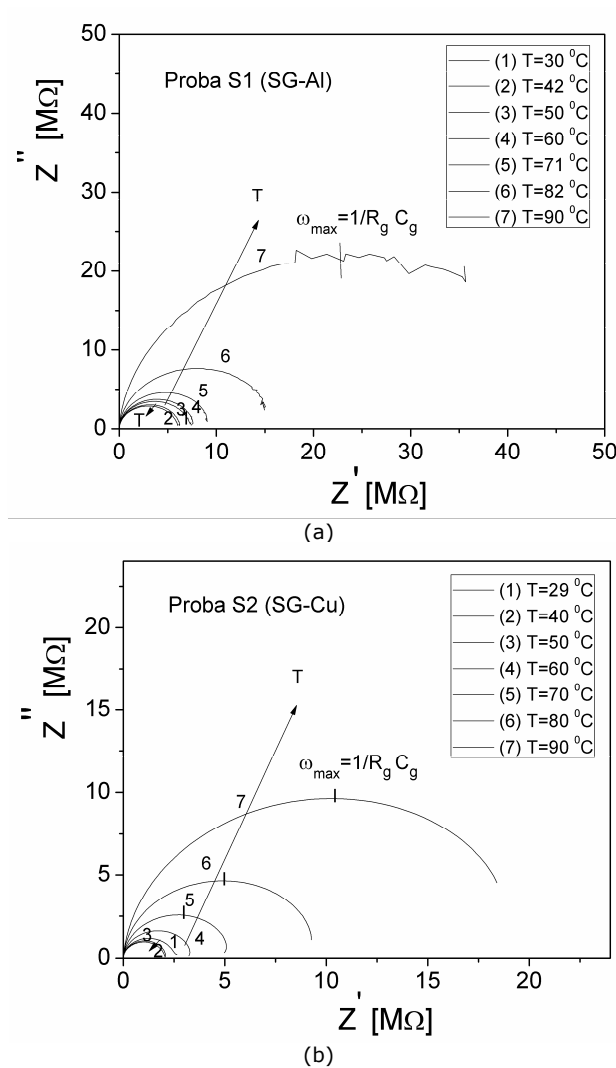


Fig. 6.27. Diagrama Nyquist pentru (a) proba S1 (SG-Al) și (b) proba S2 (SG-Cu)

Din figura 6.27 a) și b) se observă că în domeniul temperaturilor joase cuprinse între (29 - 42) °C, diametrul semicercului se micșorează prin creșterea temperaturii, iar pentru temperaturi mai mari cuprinse între (50 - 90) °C, diametrul semicercului crește odată cu creșterea temperaturii. Diametrul fiecărui semicerc reprezintă rezistența R_g (dată de particulele/grăunții din probă) corespunzătoare schemei echivalente a fiecărei probe, reprezentată printr-un circuit electric paralel RC (vezi cap. 3). Maximul fiecărui semicerc corespunde frecvenței maxime f_{max} . Ținând cont de circuitul echivalent RC și de relația $2\pi f_{max} = 1/RC$, (unde $RC = \tau$) am determinat parametrii schemei echivalente corespunzătoare probelor investigate. Valorile obținute sunt trecute în tabelul 6.1, iar în

figura 6.28 este reprezentată dependența de temperatură a acestor parametri ai schemei echivalente pentru probele investigate.

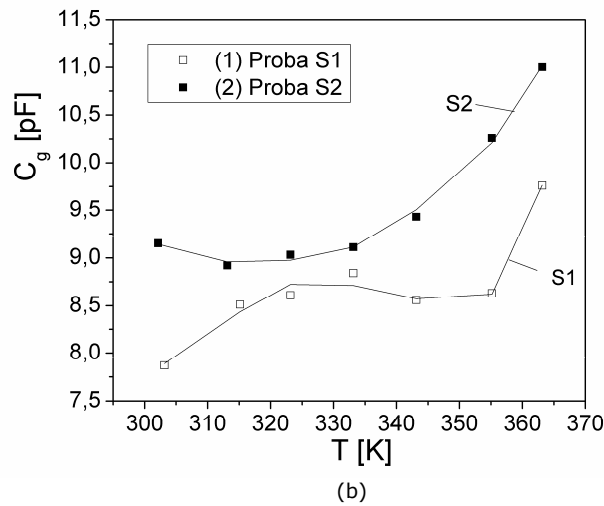
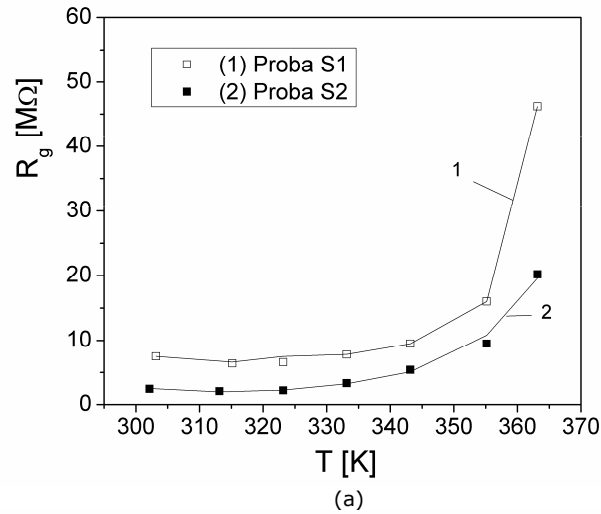


Fig. 6.28. Dependența de temperatură a componentelor schemei echivalente R_g (a) și C_g (b) corespunzătoare probelor de NaTaO_3 dopate cu Al (proba S1) respectiv cu Cu (proba S2)

6.3.4. Dependența de frecvență și temperatură a conductivității electrice a probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Al sau Cu

Pe baza valorilor experimentale ale componentelor Z' și Z'' ale impedanței complexe din figure 6.25 și 6.26, am putut calcula conductivitatea totală σ care este

aceeași cu componenta reală σ' , utilizând relația (5.14), pe baza modelului teoretic descris în capitolul 5, pentru ambele probe. Dependența de frecvență a conductivității totale pentru probele investigate este arătată în figura 6.29 a) pentru proba SG-Al și respectiv 6.26 b) pentru proba SG-Cu [157].

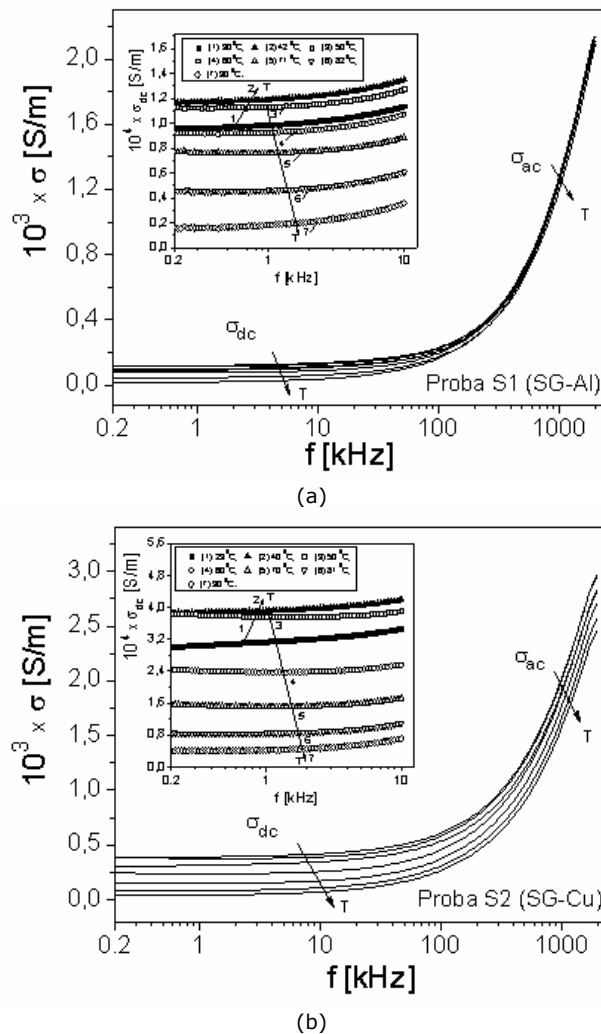


Fig. 6.29. Dependența de frecvență și temperatură a conductivității totale σ ; a probelor de NaTaO_3 : (a) dopate cu ioni de Al proba S1 (SG-Al); (b) dopate cu ioni de Cu proba S2 (SG-Cu)

După cum se observă din figura 6.29, în cazul ambelor probe, conductivitatea totală este formată din două componente, conform modelului teoretic al lui Jonscher [146]: prima componentă notată σ_{dc} și numită conductivitate în curent continuu și a doua componentă notată σ_{ac} și numită conductivitate în curent alternativ. Totodată, din figura 6.29 a) și b) se observă că σ_{dc} pentru fiecare temperatură T rămâne aproximativ constantă până în jurul frecvenței de 10 kHz, după care urmează o creștere abruptă

pentru ambele probe. În figura 6.30, am reprezentat dependența conductivității statice σ_{dc} de frecvență în domeniul (200 Hz-10 kHz) la diferite temperaturi din domeniul (30 - 90) °C.

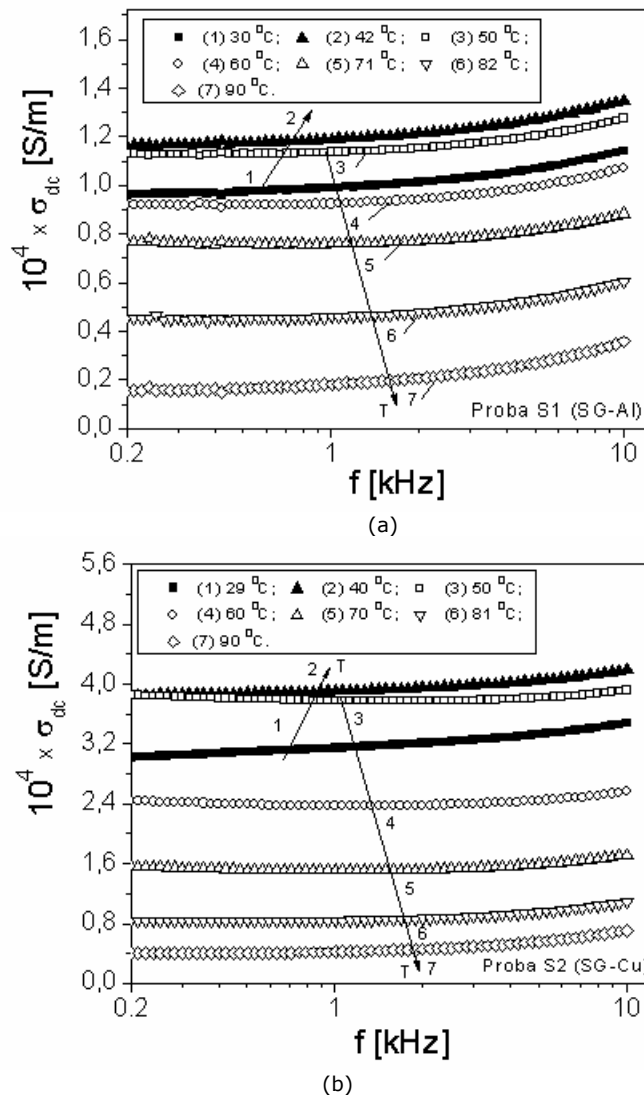


Fig. 6.30. Dependența de frecvență a conductivității statice σ_{dc} la diferite temperaturi pentru probele de NaTaO_3 : (a) dopate cu ioni de Al (SG-Al); (b) dopate cu ioni de Cu (SG-Cu)

Pe baza valorilor obținute pentru conductivitatea statică σ_{dc} , din fig. 6.30, la toate temperaturile T la care s-au efectuat măsurătorile, am reprezentat grafic dependența de temperatură a conductivității statice, $\sigma_{dc}(T)$, arătată în figura 6.31.

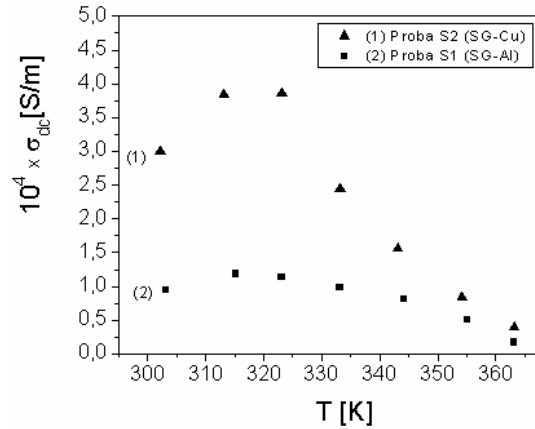


Fig. 6.31. Dependenta de temperatură a conductivității statice $\sigma_{dc}(T)$ a probelor

Din figura 6.31 se observă că $\sigma_{dc}(T)$, crește când temperatura crește de la 30 °C la 50 °C, indicând faptul că procesul de conducție este activat termic, și apoi descrește cu creșterea temperaturii de la 50 °C la 90 °C. În domeniul de joasă temperatură electronii nu sunt liberi și conductivitatea crește cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi peste 50 °C toți electronii devin liberi și ca urmare conductivitatea statică σ_{dc} descrește cu creșterea temperaturii [42]. În conformitate cu modelul VRH a lui Mott și Davis [42], în domeniul de temperaturi joase, expresia conductivității este dată de relația (6.5), iar în figura 6.32, este reprezentată grafic dependența $\ln \sigma_{dc}(T^{-1/4})$, pentru cele două probe.

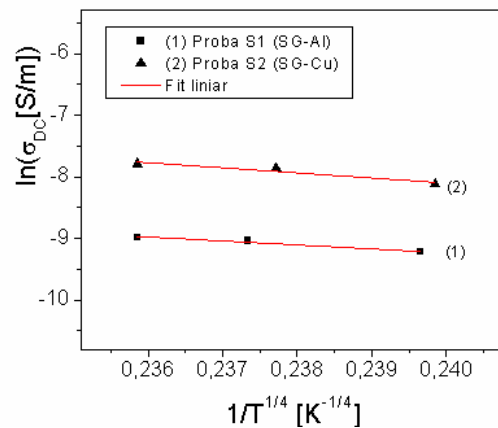


Fig. 6.32. Dependenta $\ln \sigma_{dc}(T^{-1/4})$

Prin fitarea cu o dreaptă a dependenței experimentale, $\ln \sigma_{dc}(T^{-1/4})$ din figura 6.32, am obținut parametrul B (panta dreptei) și apoi am putut calcula energia de activare pentru conducție [157]. Figura 6.33 arată dependența de temperatură a energiei de activare, $E_{cond}(T)$, corespunzătoare celor două probe.

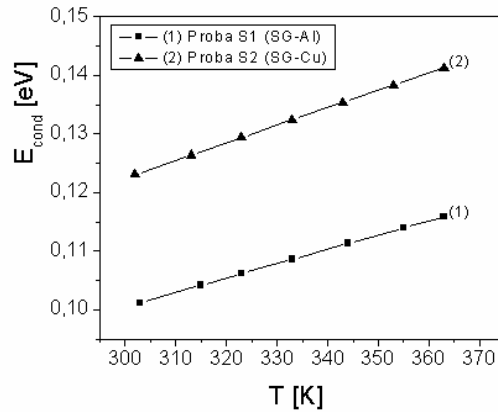


Fig. 6.33. Dependenta de temperatură a energiei de activare E_{cond} pentru probele NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu

După cum se poate observa din figura 6.33, E_{cond} crește liniar cu creșterea temperaturii, dependență similară cu a materialelor sub formă de pulbere [144] și o concordanță cu modelul VRH, adică conducția electrică în proba investigată poate fi explicată prin procesul saltului de electroni între stările localizate [130]. Valorile obținute pentru E_{cond} sunt cuprinse între 0.100 eV și 0.140 eV fiind similare cu valoarea obținută de alți autori [153] pentru energia de activare a unor probe similare de NaTaO_3 dopate cu ioni de Fe, Ag.

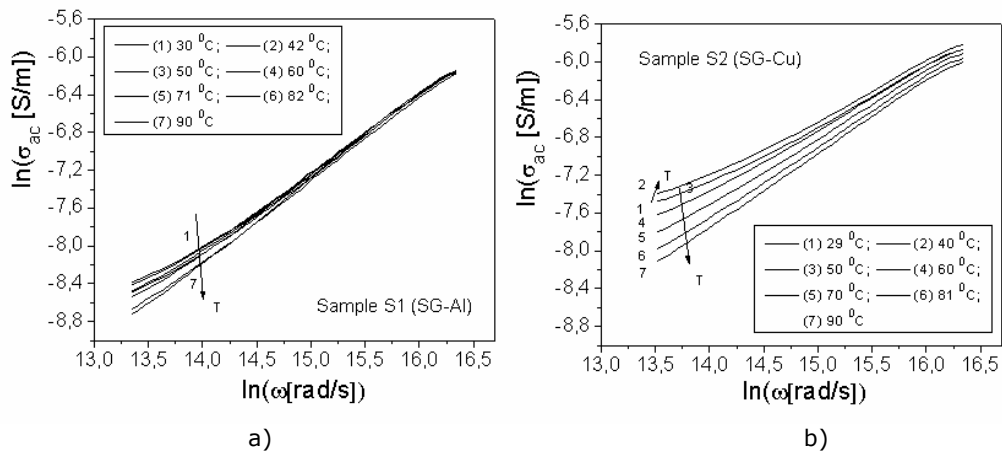


Fig. 6.34. Dependenta $\ln \sigma_{ac}(\ln \omega)$ la temperaturi diferite pentru probele SG-Al (a) și SG-Cu (b)

În regiunea de dispersie corespunzătoare frecvențelor mari (fig. 6.26), conductivitate alternativă $\sigma_{ac}(\omega, T)$, respectă ecuația (6.4), care prin logaritmare arată o dependență liniară între $\ln\sigma_{ac}$ și $\ln\omega$. În figura 6.34 este arătată dependența experimentală, $\ln(\sigma_{ac})$ de $\ln(\omega)$, pentru fiecare temperatură și pentru probele S1 și respectiv S2.

Prin fitarea dependenței experimentale $\ln(\sigma)(\ln(\omega))$, din figura 6.34 cu o dreaptă, se poate determina exponentul n corespunzător fiecărei probe și parametrul A , valorile obținute fiind trecute în tabelul 6.2, fiind similare cu cele obținute în lucrarea [157], dar pentru probe ceramice de NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Ag respectiv Fe.

Tabelul 6.2. Valorile parametrului A și exponentului n rezultate din fitarea $\ln(\sigma)(\ln(\omega))$

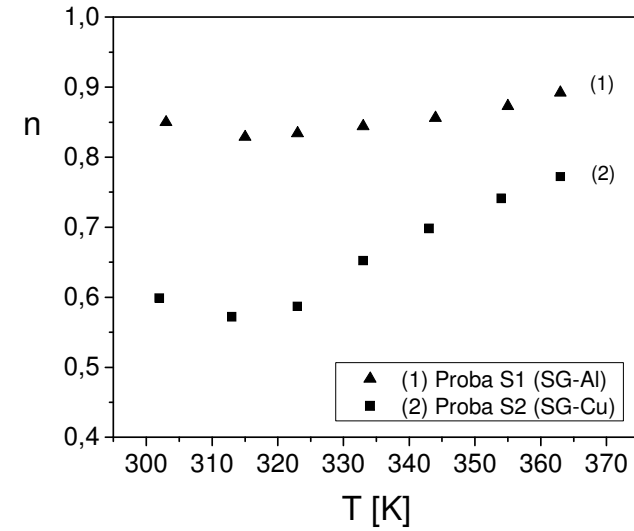
Probe	T [K]	A [S/m]	n
S1 (SG-Al)	303	0.34×10^{-8}	0,850
	315	0.54×10^{-8}	0,829
	323	0.47×10^{-8}	0,834
	333	0.35×10^{-8}	0,844
	344	0.26×10^{-8}	0,856
	355	0.17×10^{-8}	0,873
	363	0.11×10^{-8}	0,892
S2 (SG-Cu)	302	1.59×10^{-7}	0,599
	313	2.58×10^{-7}	0,572
	323	2.02×10^{-7}	0,587
	333	0.69×10^{-7}	0,652
	343	0.31×10^{-7}	0,698
	354	0.15×10^{-7}	0,741
	363	0.087×10^{-7}	0,772

Din tabelul 6.2 se observă că în cazul probei S1 de NaTaO_3 dopată cu ioni de Al, exponentul n are valori relativ mari (peste 0,7), la toate temperaturile T investigate, în timp ce în cazul probei S2 de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu, valori mari pentru exponentul n (peste 0,7) se obțin doar la creșterea temperaturii peste 70 °C. Valorile relativ mari obținute pentru exponentul n , (peste 0,7) arată că în probele investigate fenomenul de conducție este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate, conform modelului CBH (*correlated barrier hopping*) [152, 155], care în cazul probei S2 de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu este prezent doar la temperaturi ridicate, peste 70 °C. Totodată acest rezultat poate fi pus în corelație și cu faptul că energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S2 este mai mare decât energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S1, așa cum rezultă din figura 6.33. Dependența de temperatură a exponentului n pentru cele două probe este arătată în figura 6.35. a).

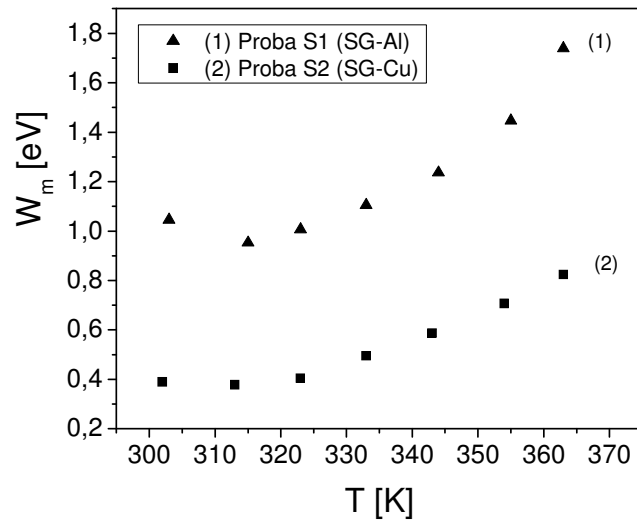
Conform acestui model, exponentul n poate fi scris într-o primă aproximație [152] sub forma ecuației (6.7), din care se poate determina energia maximă a barierei, considerată egală cu energia benzii interzise W_m pentru cele două probe, a cărei dependență de temperatură este arătată în figura 6.35 b).

Din figura 6.35. b) se observă că adăugarea de ioni metalici de Al sau Cu în structura compusului perovskitic NaTaO_3 conduce la o scădere a energiei benzii interzise, până la temperaturi de (40-50) °C, după care W_m începe să crească odată cu creșterea temperaturii, tinzând către valori de 0,9 eV (pentru proba S1) respectiv 0,75 eV (pentru

proba S2), apropiindu-se de valoarea energiei benzii interzise a materialului nedopat NaTaO_3 , care este între (1 - 3) eV [36, 156].



(a)



(b)

Fig. 6.35. Dependența de temperatură a exponentului n (a) și a energiei benzii interzise W_m (b) pentru cele două probe

Acest rezultat poate fi pus în corelație cu faptul că în probele investigate fenomenul de conducție este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate, care în cazul probei S2 de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu este prezent doar la temperaturi ridicate, peste 70°C . Totodată acest rezultat poate fi pus în corelație și cu faptul că energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S2 este mai mare decât energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S1, așa cum rezultă din figura 6.30.

6.3.5. Concluzii parțiale

Două probe ceramice de NaTaO_3 sub formă de pulbere, obținute prin metoda sol-gel și dopate cu ioni metalici de Al (proba S1 sau SG-Al) sau dopate cu ioni de Cu (proba S2 sau SG-Cu), au fost investigate din punct de vedere structural și morfologic și din punct de vedere al proprietăților optice și electrice. Lărgimea benzii interzise determinată din măsurători de spectroscopie UV-Vis a fost de 3.85 eV (pentru proba SG-Al), respectiv 3.80 eV (pentru proba SG-Cu).

Conductivitatea electrică a probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu a fost studiată în domeniul de frecvență cuprins între 200 Hz și 2 MHz și la temperaturi diferite din domeniul $(30-90)^\circ\text{C}$, pe baza măsurătorilor de impedanță complexă. Rezultatele arată că spectrul de conductivitate pentru ambele probe, pentru fiecare temperatură T , este format atât din componenta statică σ_{dc} , corespunzătoare frecvențelor joase cât și din componenta de curent alternativ σ_{ac} care crește rapid cu frecvența și corespunde frecvențelor înalte.

Componenta σ_{dc} pentru ambele probe rămâne aproximativ constantă până la frecvența de 10 kHz , la fiecare temperatură T investigată. Conductivitatea $\sigma_{dc}(T)$, crește cu temperatura când temperatura T crește de la 30°C la 50°C , indicând faptul că procesul de conducție este activat termic, și apoi descrește cu creșterea temperaturii de la 50°C la 90°C . În domeniul de joasă temperatură electronii nu sunt liberi și conductivitatea crește cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi peste 50°C toți electronii devin liberi și ca urmare conductivitatea statică σ_{dc} descrește cu creșterea temperaturii, în acord cu teoria lui Mott și Davis. Ca urmare, energia de activare datorată conducției, E_{cond} este mai mare în cazul probei SG-Cu față de proba SG-Al.

Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{ac} a celor două probe, pot fi pus în corelație cu faptul că în probele investigate fenomenul de conducție este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate, care în cazul probei S2 de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu este prezent doar la temperaturi ridicate, peste 70°C . Totodată, rezultatul obținut poate fi pus în corelație și cu faptul că energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S2 dopată cu ioni de Cu, este mai mare decât energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S1, dopată cu ioni de Al.

Capitolul 7

CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat au urmărit aspecte teoretice și experimentale referitoare la proprietățile electrice ale materialelor ceramice perovskitice NaTaO_3 nedopate și dopate cu ioni metalici de Al sau Cu. În acest sens, în lucrare m-am ocupat de obținerea probelor, caracterizarea morfo-structurală a acestora precum și studiul conductivității statice și dinamice într-un domeniu de frecvență, cuprins între 20 Hz și 2 MHz, la diferite temperaturi situate între 30 °C și 200 °C, contribuind astfel la evidențierea și elucidarea mecanismelor privind procesele de relaxare și conducție electrică din probe. Totodată, în vederea determinării rezistivității electrice a materialelor ceramice investigate, am pus la punct o instalație experimentală care permite totodată și determinarea dependenței rezistivității/conductivității electrice de temperatură.

În lucrare sunt incluse cercetările pe care le-am efectuat la Universitatea "Politehnica" din Timișoara, în perioada 2013-2016, precum și unele rezultate referitoare la obținerea și caracterizarea morfologică și structurală a probelor, obținute la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată (I.N.C.E.M.C.) Timișoara, sau cele privind caracterizarea electrică a materialelor perovskitice, obținute la Universitatea de Vest din Timișoara. Principalele rezultate obținute din studiul efectuat, sunt după cum urmează:

1. Pentru măsurători am preparat 11 probe de tantalat de sodiu (NaTaO_3), nedopate sau dopate cu ioni metalici de Cu sau Al, folosind trei metode diferite de sinteză și precursori diferiți: metoda hidrotermală clasică, metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, metoda sol-gel și metoda sol-gel cu utilizarea dopanților. Astfel pentru obținerea probelor A, B (hidrotermală clasică) și a probelor S1, S2, S3 și S4 (hidrotermală modificată) au fost utilizați aceeași precursori dar în cantități diferite, iar sinteza amestecului pentru aceste probe s-a realizat timp de 6 ore sau 12 ore însă la temperaturi diferite cuprinse între 160 °C și 800 °C. Pentru obținerea probelor US-Cu și US-Al prin metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, metodă care a fost raportată pentru prima dată de către noi în lucrarea [115], au fost utilizați ca precursori etoxidul de tantal ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$), hidroxidul de sodiu (NaOH) și azotatul de cupru ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), respectiv azotatul de aluminiu ($\text{Al}(\text{NO}_2)_3$), apă bidistilată și alcool etilic. Pentru obținerea probei SG prin metoda sol-gel, am utilizat 1 ml etoxid de tantal și o soluție (1:1) de alcool etilic și apă distilată, la temperatura camerei, precipitarea fiind realizată în soluție apoasă de hidroxid de sodiu (1M NaOH) la un pH = 7. Produsul astfel obținut are forma unui gel care a fost uscat într-un cuptor la 110 °C timp de 4 ore. Probele SG-Al și respectiv SG-Cu s-au obținut prin metoda sol-gel cu utilizarea dopanților folosindu-se aceeași precursori și aceleași condiții de reacție, dar în suspensie s-au adăugat sub continuă agitare 0,04 g de azotat de aluminiu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), respectiv azotat de cupru ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), iar în final probele au fost supuse unui tratament termic timp de 6h la temperatura de 600 °C.

2. Toate probele au fost analizate din punct de vedere morfologic și structural, prin analiza de difracție cu raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM),

spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDAX), spectroscopie UV-VIS și spectroscopie în infraroșu (FT-IR). Pe baza acestor analize am determinat pentru probele investigate parametrii rețelei cristaline, fazele majoritare din analiza de difracție RX confirmate de analiza FT-IR și dimensiunile medii ale cristalitelor, toate rezultatele analizelor structurale și morfologice fiind sintetizate în cap. 4.

3. Analiza de difracție cu raze X, arată că metoda sol-gel este cea mai indicată metodă pentru sinteza probelor perovskitice de NaTaO_3 pure, cu o singură fază cristalină. Spectrul de difracție cu raze X a pulberii probelor SG-Al și SG-Cu au permis determinarea parametrilor de rețea și arată că probele se încadrează în grupul spațial $Pcmn$ (număr grup spațial 62), aparținând familiei cristalografice ortorombice.

4. Pe baza metodei ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, raportată pentru prima dată de către noi, am sintetizat două probe de NaTaO_3 dopate cu ioni de aluminiu (**proba US-Al**) și respectiv NaTaO_3 dopat cu ioni de cupru (**proba US-Cu**), rezultatele fiind publicate recent în lucrarea [115].

5. Spectrele de absorbție în IR ale probelor de NaTaO_3 pure (S2 și S4) și care au fost preparate prin metoda hidrotermală, supuse tratamentului termic la aceeași temperatură de $800\text{ }^\circ\text{C}$ dar timpi diferiți (6 ore proba S2 și 12 ore proba S4), prezintă spectre de absorbție în IR aproape identice. Banda principală de absorbție (la 1100 cm^{-1}) este atribuită vibrațiilor (stretching) grupului funcțional Na-O, precum și celor trei benzi distincte de absorbție (mai slabe), ce indică excitarea unor vibrații (stretching) ale grupului Ta-O.

6. În cazul prezenței ionilor dopanți de Cu sau Al în structura NaTaO_3 , indiferent de metoda de sinteză (ultrasonare sau sol-gel), spectrele de absorbție în IR ale acestor probe, arată că are loc o micșorare semnificativă a ponderii benzii de absorbție principale (Na-O), până la dispariție, însoțită de apariția unei benzi puternice de absorbție ce poate fi atribuită excitării unor vibrații (stretching) ale grupurilor Ta-O și Cu-O (sau Al-O) cu o pondere mult mai mare în cazul dopării cu Al, rezultat observat pentru prima dată de noi pentru probele investigate și care va fi studiat în cercetările viitoare.

7. În vederea determinării conductivității electrice a probelor și a evidențierii proceselor de relaxare electrică, am efectuat măsurători de impedanță complexă într-un domeniu de frecvențe situat între 20 Hz și 2 MHz și la diferite temperaturi cuprinse între $30\text{ }^\circ\text{C}$ și $200\text{ }^\circ\text{C}$. În acest scop am proiectat și realizat în colectiv o instalație experimentală care poate fi conectată la un RLC-metru tip Agilent 4090-A și care este descrisă în cap. 3.

8. Utilizând instalația experimentală de laborator realizată, am efectuat un studiu referitor la dependența de temperatură a rezistivității electrice la diferite temperaturi T , din domeniul ($30 - 200$) $^\circ\text{C}$, pentru două probe de materiale compozite de oxizi Na-Ta, sintetizate prin metoda hidrotermală la temperaturi de reacție diferite, timp de 12 ore ($160\text{ }^\circ\text{C}$ pentru proba A și respectiv $200\text{ }^\circ\text{C}$ pentru proba B). Ca probă de referință am ales o a treia probă, constând din NaTaO_3 pur și care a fost preparată prin metoda sol-gel (pe care am notat-o proba C). Pe baza măsurătorilor de rezistivitate electrică am determinat energia de activare termică a probelor E_a , obținându-se valoarea $0,47\text{ eV}$ pentru proba A, $0,45\text{ eV}$ pentru proba B (formate dintr-un amestec de oxizi de Na-Ta inclusiv NaTaO_3) și $0,82\text{ eV}$ pentru proba C (proba care conține numai faza perovskit NaTaO_3) confirmând astfel comportamentul tipic semiconductoarelor pentru toate probele.

9. În domeniul de temperatură investigat, mecanismul de conducție statică în toate probele a fost bine explicat utilizând modelul teoretic Mott (VRH) de salt pe distanță variabilă (*variable range hopping model*). Bazat pe acest model, au putut fi calculați următorii parametri aferenți modelului: coeficientul caracteristic de

temperatură T_0 , densitatea stărilor localizate la nivel Fermi $N(E_F)$, distanța de salt R și energia de salt W . Parametrii Mott ai probelor A și B au aproximativ aceleași valori, dar sunt mult diferite de cele ale probei C. Această diferență poate fi corelată cu compoziția probelor și anume, probele A și B sunt amestecuri de NaTaO_3 și oxizi de sodiu și tantal (Na-Ta), în timp ce proba C este NaTaO_3 pur.

10. Din spectrul UV-VIS, pentru probele de materiale compozite de oxizi Na-Ta, am evaluat energia benzii interzise (*band gap energy*) E_G a probelor, obținându-se următoarele valori: 3,88 eV pentru proba A și 3,93 eV pentru proba B, foarte aproape de valoarea E_G a NaTaO_3 pur (4,01 eV pentru proba C). Prin urmare, rezultatele experimentale au arătat că proprietățile fotocatalitice ale probelor investigate nu sunt afectate semnificativ de prezența unor oxizi de sodiu și tantal, alături de NaTaO_3 , adică se poate spune că probele compozite pe bază de oxizi de Na-Ta (probele A și B) pot fi utilizate în fotocataliză într-un mod similar cu NaTaO_3 pur.

Rezultatele evidențiate la punctele **7**, **8**, **9** și **10** au fost publicate în lucrarea: *The Electrical Properties of Some Composite Materials Based on Sodium and Tantalum Oxides*, **Acta Physica Polonica A**, Vol. 129, Nr. 1 (2016) 133-137, având factor ISI (autori **D. Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin).

11. Pe baza măsurătorilor de impedanță complexă, $Z(f)=Z'(f)-iZ''(f)$, în domeniul de frecvențe cuprins între 20 Hz-2 MHz la temperatura camerei am determinat dependența de frecvență a componentelor reală Z' și imaginară Z'' a probelor investigate, obținute fie *prin metoda hidrotermală* la aceeași temperatură de reacție 600 °C, dar cu timpi diferiți de sinterizare (6 ore pentru proba S1 și 12 ore pentru proba S3), respectiv 800 °C cu timp de sinterizare 12 ore (proba S2), fie prin *metoda sol-gel* (proba SG). componenta imaginară Z'' a probelor S1 și S3 prezintă două maxime corespunzătoare la două procese de relaxare iar componenta imaginară Z'' a probelor S2 și SG prezintă un singur maxim. Din aceste măsurători s-au determinat timpii de relaxare corespunzători pentru probele investigate.

12. Rezultatele obținute prin măsurători de impedanță complexă, au arătat că dependența $Z''(Z')$ pentru probele S1 și S3 obținute prin metoda hidrotermală, la temperatura de 600 °C dar timpi de sinterizare diferiți (6 ore pentru proba S1 și 12 ore pentru proba S3), prezintă două semicercuri ceea ce înseamnă că proprietățile capacitive și rezistive ale probelor sunt determinate prin două procese de relaxare, corespunzând particulelor și limitelor de separație dintre grăunți/particule. Acest lucru este în corelație cu faptul că structura cristalină a acestor probe are două faze (NaTaO_3 și Ta_2O_5).

În cazul probei S2 obținută tot prin metoda hidrotermală dar la 800 °C cu timp de sinterizare 12 ore, cât și în cazul probei SG, obținută prin metoda sol-gel, dependența $Z''(Z')$ prezintă un semicerc și o porțiune liniară la începutul domeniului de joasă frecvență (între 20 Hz și 115 Hz). Această comportare a probelor poate fi pusă în corelație cu faptul că structura cristalină a acestor probe are o singură fază (NaTaO_3) cu structură perovskit.

13. Rezultatele obținute din spectroscopia de impedanță complexă $Z''(Z')$ au fost fitate cu două circuite echivalente RC paralel conectate în serie evaluând astfel parametrii R și C ai probelor atribuiți efectelor particulelor și limitelor de separație dintre grăunți/particule. Rezultatele arată că proprietățile capacitive și rezistive ale probelor investigate sunt determinate atât de procesele de conducție cât și de procesele de relaxare din materialele investigate.

Rezultatele evidențiate la punctele **11**, **12** și **13** au fost publicate în lucrarea: *Electric properties of NaTaO_3 obtained by Hydrothermal method*, *Analele Universității de Vest din Timișoara*, LVIII (2015) 48-55, *Seria Fizică* (autori **D. Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin).

14. Utilizând măsurătorile de impedanță complexă, am propus un model teoretic de determinare a componentelor permitivității dielectrice complexe (ϵ' și ϵ'') a probelor de NaTaO_3 dacă se cunoaște atât geometria probei (lungimea d și aria secțiunii transversale A) cât și componentele reală și imaginară (Z' și Z'') a impedanței complexe a acesteia, rezultatele obținute fiind similare cu cele obținute de alți autori utilizând alte metode de măsurare, pentru același tip de probe.

15. Proba de NaTaO_3 sub formă de pulbere, dopată cu ioni metalici de Cu sintetizată prin metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, urmată de un tratament termic la 600°C (proba US-Cu), a fost analizată din punct de vedere electric utilizând măsurătorile de impedanță complexă în domeniul de frecvență cuprins între 20 Hz-2 MHz și la temperaturi din domeniul (303–393) K. Componenta imaginară Z'' prezintă un maxim la o frecvență f_{max} pentru toate temperaturile investigate, ceea ce arată existența unui proces de relaxare electrică, datorat prezenței purtătorilor de sarcină în proba investigată, putând determina astfel timpii de relaxare corespunzători. Prin creșterea temperaturii între 30°C și 70°C , timpul de relaxare descreește cu temperatura, după o lege de tip Arrhenius, în timp ce la temperaturi ridicate între (80 - 120) $^\circ\text{C}$, timpul de relaxare crește rapid cu creșterea temperaturii. În domeniul temperaturilor cuprinse între 30°C și 70°C , am evaluat energia de activare termică datorată procesului de relaxare obținând valoarea $0,20$ eV.

16. Studiul conductivității electrice a probei US-Cu, arată că la toate temperaturile investigate, spectrul de conductivitate, este format atât din componenta statică σ_{DC} (*dc-conductivity*), corespunzătoare frecvențelor joase cât și din componenta de curent alternativ σ_{AC} (*ac-conductivity*), care crește rapid cu frecvența și corespunde frecvențelor înalte.

17. Din dependența de temperatură a conductivității statice $\sigma_{dc}(T)$ și pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott, am determinat energia de activare datorită proceselor de conducție din proba investigată. Rezultatele arată o creștere liniară a energiei de activare E_{cond} , cu creșterea temperaturii, între 175 meV and 215 meV, valorile obținute fiind similare cu cele obținute pentru energia de activare corespunzătoare relaxării electrice ($\Delta E_{relax}=0,20$ eV). Mecanismul conducției electrice în proba investigată poate fi explicat prin saltul purtătorilor de sarcină între stările localizate. Astfel, în domeniul de joasă temperatură, cuprins între 30°C și 70°C , electronii nu sunt liberi și conductivitatea statică crește cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi peste 80°C electronii devin toți liberi și ca urmare conductivitatea statică σ_{dc} descreește cu creșterea temperaturii.

18. Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{AC} a probei, arată că σ_{AC} crește brusc la frecvențe mari ale câmpului ($f > 200$ kHz) și depinde de temperatură. Aceste rezultate pot fi explicate pe baza modelului teoretic CBH (*correlated barrier hopping*), în care fenomenul de conducție din probele NaTaO_3 dopate cu ioni metalici (de ex. ioni de Cu), este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate. Utilizând acest model am determinat energia benzii interzise W_m a probei investigate.

Rezultatele obținute pentru W_m corespunzătoare probei investigate, în domeniul de temperatură cuprins între 30°C și 70°C , arată că doparea tantalatului de sodiu NaTaO_3 cu ioni metalici de Cu conduce la scăderea benzii de energie interzise a probei W_m , care are un minim la valoarea $0,48$ eV la temperatura de 70°C , după care începe să crească, ceea ce poate determina o creștere a conductivității electrice deci a performanței electrice a probelor NaTaO_3 dopate cu ioni metalici de Cu.

Rezultatele evidențiate la punctele **15**, **16**, **17** și **18** au fost publicate în lucrarea: *Synthesis, structural and electrical properties of $\text{NaTaO}_3:\text{Cu}$* , **J. Mater. Sci.**

Mater. Electron., 27, 11, (2016) 11640–11645, având factor ISI (autori P. Sfirloaga, I. Malaescu, M. Poienar, M. C. Nicolae, **D. Malaescu**, P. Vlazan).

19. Analiza comparativă privind performanța electrică a probelor de NaTaO₃ dopate cu ioni de Al obținute prin două metode diferite, metoda ultrasonării (proba US-Al) și metoda sol-gel (proba SG-Al), a fost realizată pe baza măsurătorilor de impedanță complexă prin determinarea conductivității electrice în domeniul de joasă frecvență (20 Hz-2 MHz) la temperatura camerei. Rezultatele obținute arată că diagrama Niquist Z''(Z') pentru proba US-Al prezintă două semicercuri, în timp ce pentru proba SG-Al prezintă un singur semicerc. Acest lucru arată că proprietățile capacitive și rezistive ale probei sunt determinate prin două procese de relaxare (pentru proba US-Al), corespunzând particulelor și limitelor de separație dintre grăunți/particule, respectiv un proces de relaxare (pentru proba SG-Al). Rezultatele sunt în corelație cu faptul că structura cristalină a probei US-Al are două faze NaTaO₃ și Na₂Ta₄O₁₁, iar cea a probei SG-Al are o singură fază (NaTaO₃) cu structură perovskit.

20. Conductivitatea electrică statică σ_{dc} a probelor de NaTaO₃ dopate cu ioni de Al, rămâne aproximativ constantă, pentru ambele probe, până la frecvența de 10 kHz. Valoarea σ_{dc} corespunzătoare probei de NaTaO₃ dopată cu ioni metalici de Al, obținută prin metoda sol-gel (SG-Al) este mai mare de aproximativ 6,5 ori decât cea corespunzătoare probei obținute prin metoda ultrasonării (US-Al), ceea ce poate constitui o creștere a performanței din punct de vedere electric pentru probele NaTaO₃ sintetizate prin metoda sol-gel în raport cu probele obținute prin metoda ultrasonării și dopate cu ioni metalici de Al.

21. Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{ac} a celor două probe, a putut fi explicată pe baza modelului teoretic CBH (*correlated barrier hopping*), în care fenomenul de conducție din probele ceramice de NaTaO₃ dopate cu ioni de Al, este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate. Utilizând acest model am determinat energia benzii interzise W_m și lungimea de salt minim R_{min} . Rezultatele obținute pentru W_m și R_{min} corespunzătoare probelor US-Al și SG-Al, arată că prin doparea materialului ceramic NaTaO₃ cu ioni metalici de Al conduce la scăderea benzii de energie interzise sub 1 eV, mai mică decât în cazul materialului nedopat, ceea ce poate determina o creștere a conductivității electrice deci a performanței electrice a probelor NaTaO₃ dopate cu ioni metalici de Al.

22. Pentru două probe ceramice de NaTaO₃, obținute prin metoda sol-gel însă dopate cu ioni metalici diferiți, de Al (proba S1 sau SG-Al) respectiv ioni de Cu (proba S2 sau SG-Cu), am efectuat un studiu privind efectul dopantului asupra proprietăților electrice ale probelor investigate, utilizând măsurătorile de impedanță complexă în domeniul de frecvență cuprins între 200 Hz și 2 MHz și la temperaturi diferite din domeniul (30-90) °C. Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică arată că spectrul de conductivitate pentru ambele probe, la fiecare temperatură T , este format atât din componenta statică σ_{dc} , corespunzătoare frecvențelor joase și care rămâne aproximativ constantă până la frecvența de 10 kHz și din componenta de curent alternativ σ_{ac} care crește rapid cu frecvența și corespunde frecvențelor înalte ($f > 200$ kHz).

23. Componenta σ_{dc} pentru ambele probe crește cu temperatura, atunci când temperatura T crește de la 30 °C la 50 °C, indicând faptul că procesul de conducție este activat termic, după care descrește cu creșterea temperaturii de la 50 °C la 90 °C, în acord cu teoria VRH a lui Mott și Davis. În acest fel rezultatele arată că energia de activare datorată conducției, E_{cond} este mai mare în cazul probei dopate cu ioni de Cu (SG-Cu) față de proba dopată cu ioni de Al (SG-Al). Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{ac} a celor două probe, pot fi puse în

corelație cu faptul că în probele investigate fenomenul de conducție este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate, conform modelului CBH (*correlated barrier hopping*), care în cazul probei S2 de NaTaO₃ dopată cu ioni de Cu este prezent doar la temperaturi ridicate, peste 70 °C. Totodată, rezultatul obținut poate fi pus în corelație și cu faptul că energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S2 dopată cu ioni de Cu, este mai mare decât energia de activare pentru conducție E_{cond} obținută pentru proba S1, dopată cu ioni de Al.

24. Utilizând modelul CBH (*correlated barrier hopping*), am determinat energia benzii interzise W_m a celor două probe investigate. Din rezultatele obținute, se observă că adăugarea de ioni metalici de Al sau Cu în structura compusului perovskitic NaTaO₃ conduce la o scădere a energiei benzii interzise, până la temperaturi de (40-50) °C, după care W_m începe să crească odată cu creșterea temperaturii, tinzând către valori de 0,9 eV (pentru proba S1 dopată cu ioni de Al) respectiv 0,75 eV (pentru proba S2 dopată cu ioni de Cu), apropiindu-se de valoarea energiei benzii interzise a materialului nedopat NaTaO₃, care este între (1 - 3) eV.

Toate aceste rezultate preliminare, sunt contribuții originale (punctele 19-24) și au fost trimise spre publicare la o revistă cu factor ISI (*Ceramics International*).

Bibliografie:

- [1] D. Marian, *Metale de înaltă puritate*, Editura Tehnică, (1988)
- [2] R. Shaw, K. Goodenough, *Niobium-tantalum: April 2011*, British Geological Survey, Keyworth, (2011)
- [3] P. Zhang, J. Zhang, J. Gong, Tantalum-based Semiconductors for Solar Water Splitting, *Chemical Society Reviews*, 43, 4395, (2014)
- [4] Q. Chenand, G. A.Thouas, Metallic Implant Biomaterials. *Mater. Sci. Eng., R*, 87, 1, (2015)
- [5] W. Cao, Multifunctional Materials: The Basis for Adaptronics, in: *Adaptronics and Smart Structures*, Janocha, H. (Ed.), pp. 29–53, Springer Publishing, Berlin Heidelberg, (2007)
- [6] P. M. Vilarinho, Functional Materials: Properties, Processing and Applications, in: *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials*, Vilarinho, P.M., Rosenwaks, Y., and Kingon, A. (Eds.), pp. 3–33, Springer, Netherlands, (2005)
- [7] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, M. A. Zurbuchen, A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides, *J. Am.Ceram. Soc.*, 91, 2429, (2008)
- [8] F. Wang, I. Grinberg, A. M. Rappe, Band Gap Engineering Strategy via Polarization Rotation in Perovskite Ferroelectrics, *Appl. Phys. Lett.*, 104, 152903, (2014)
- [9] V. Fedorov, Perovskites, in: *Ceramics Science and Technology*, pp. 257–297, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2010)
- [10] A. Munoz, et.al., *J. of Physics: Condensed Matter.*, 12(7), 1361–1376, (2000)
- [11] T. Hashimoto, et.al., *Solid State Ionics*, 132(3-4), 181–188, (2000)
- [12] M. R. Levy, PhD Thesis, University of London, (2005)
- [13]http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Coordination_Numbers/Jahn-Teller_Distortions
- [14] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, VIII, 1927-1928
- [15] G. Wang, J.-H. Lee, Y. Yang, G. Ruan, N. D. Kim, Y. Ji, J. M. Tour, Three-dimensional Networked Nanoporous Ta₂O_{5-x} Memory System for Ultrahigh Density Storage, *Nano Lett.*, 15, 6009, (2015)
- [16] E. M. Larsen, *Tantalum*, McGraw-Hill Professional, New York, (2014)
- [17] P. K. Panda, B. Sahoo, PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review, *Ferroelectrics*, 474, 128, (2015)
- [18] J. Rodel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, Transferring Lead-free Piezoelectric Ceramics Into Application, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35, 1659, (2015)
- [19] M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford, Review of Ag(Nb, Ta)O₃ as a Functional Material, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2549, (2007)
- [20] T. R. Shrout, S. J. Zhang, R. Eitel, C. Stringer, C. A. Randall, High Performance, High Temperature Perovskite Piezoelectrics, in: 14th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, ISAF-04, IEEE, 23–27 Aug. (2004), pp. 126–129.

- [21] R. G. Geyer, B. Riddle, J. Krupka, L. A. Boatner, Microwave Dielectric Properties of Single-crystal Quantum Paraelectrics KTaO_3 and SrTiO_3 at Cryogenic Temperatures. *J. Appl. Phys.*, 97, 104111, (2005)
- [22] A. Tkach, A. Almeida, J. A. Moreira, J. Perez de la Cruz, Y. Romaguera-Barcelay, P. M. Vilarinho, Low-temperature Dielectric Response of NaTaO_3 Ceramics and Films, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 192909, (2012)
- [23] S. Kamba, V. Goian, V. Bovtun, D. Nuzhnyy, M. Kempa, M. Spreitzer, J. Konig, D. Suvorov, Incipient Ferroelectric Properties of NaTaO_3 , *Ferroelectrics*, 426, 206, (2012)
- [24] C. C. Hu, C. C. Tsai, H. Teng, Structure Characterization and Tuning of Perovskite-like NaTaO_3 for Applications in Photoluminescence and Photocatalysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 460, (2009)
- [25] I. Inbar, R. E. Cohen, Comparison of the Electronic Structures and Energetics of Ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 , *Phys. Rev. B*, 53, 1193, (1996)
- [26] M. Adachi, Y. Akishige, T. Asahi, K. Deguchi, K. Gesi, K. Hasebe, T. Hikita, T. Ikeda, Y. Iwata, M. Komukae, T. Mitsui, E. Nakamura, N. Nakatani, M. Okuyama, T. Osaka, A. Sakai, E. Sawaguchi, Y. Shiozaki, T. Takenaka, K. Toyoda, T. Tsukamoto, T. Yagi, NaTaO_3 , 1A-4, KTaO_3 Survey, 1A-5, LiTaO_3 [F], 2A-2, in: *Oxides*, Shiozaki, Y., Nakamura, E., and Mitsui, T. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2001)
- [27] X. P. Wang, J. Y. Wang, H. J. Zhang, Y. G. Yu, J. Wu, W. L. Gao, R. I. Boughton, Thermal Properties of Cubic $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ Crystals, *J. Appl. Phys.*, 103, 033513, (2008)
- [28] B. J. Kennedy, A. K. Prodjosantoso, C. J. Howard, Powder Neutron Diffraction Study of the High Temperature Phase Transitions in NaTaO_3 , *J. Phys.: Condens. Matter.*, 11, 6319, (1999)
- [29] B. Modak, K. Srinivasu, S. K. Ghosh, Band Gap Engineering of NaTaO_3 Using Density Functional Theory: A Charge Compensated Codoping Strategy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 17116, (2014)
- [30] E. Ece Eyi, S. Cabuk, Ab Initio Study of the Structural, Electronic and Optical Properties of NaTaO_3 , *Philos. Mag.*, 90, 2965, (2010)
- [31] A. Aleksandrowicz, K. Wojcik, Electrical Properties of Single Crystals and Ceramic Samples of NaTaO_3 , *Ferroelectrics*, 99, 105, (1989)
- [32] J. Konig, B. Jančar, D. Suvorov, New $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaTaO_3 -based Perovskite Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3621, (2007)
- [33] H. Du, Y. Huang, H. Tang, W. Feng, H. Qin, X. Lu, Structure and electrical properties of $[(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.51})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.04}\text{S}_{0.06})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics, *Ceram. Int.*, 39, 5689–5694, (2013)
- [34] S. Bhagat, K. AmarNath, K.P. Chandra, R.K. Singh, A.R. Kulkarni, K. Prasad, The structural, electrical and magnetic properties of perovskite $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Adv. Mater. Lett.*, 5, 117–121, (2014)
- [35] R. A. Eichel, H. Kungl, Recent developments and future perspectives of lead-free ferroelectrics, *Funct. Mater. Lett.*, 3, 1–4, (2010)
- [36] W. Wunderlich, NaTaO_3 composite ceramics - A new thermoelectric material for energy generation, *J. Nuclear Mater.*, 389, 57–61, (2009)
- [37] X. M. Chen, Y. T. Lu, D. Z. Jin, X. Q. Liu, Dielectric and ferroelectric characterization of $\text{Na}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ solid solution ceramics, *J. Electroceram.*, 15, 21–26, (2005)
- [38] Mark R. Levy, PhD Thesis, Department of Materials imperial College of Science, Technology and Medicine January 2005
- [39] P. S. Kireev, Fizica semiconductoarelor, Ed. Șt. Și Encicl., București, (1977)
- [40] D. Joung, S. I. Khondaker, *Phys. Rev. B*, 86, 235423 (2012)
- [41] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, Electronic properties of doped semiconductors, Springer, Heidelberg, (1984)

- [42] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- [43] M. Coldea, *Magnetorezistenta. Efecte si aplicatii*, Editura Presa Universitara Clujana, (2009)
- [44] B. K. P. Scaife, *Principles of Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford, (1998)
- [45] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York, (1929)
- [46] Uttam K. Mahto, Sumit K. Roy, Kumar AmarNath, Kamal Prasad, Effect of high-energy ball milling on the electrical properties of NaTaO₃ ceramic, *Processing and Application of Ceramics*, 10(3), 143–152, (2016)
- [47] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea, New York, 1983.
- [48] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego, (1990)
- [49] D. Predoi, O. Crisan, A. Jitianu, M. C. Valsangiacom, M. Raileanu, M. Crisan, M. Zaharescu, *Thin Solid Films*, 515, 6319–6323, (2007)
- [50] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, (2000)
- [51] I. Lazau, C. Pacurariu, R. Ianos, R. Lazau, S. Borcanescu, *Metode moderne de analiza si caracterizare a micro si nanomaterialelor*, Editura Politehnica, (2012)
- [52] Vázquez-Cuchillo, A. Manzo-Robledo, R. Zanella, N. Elizondo-Villareal, A. Cruz-López, Characterization of NaTaO₃ synthesized by ultrasonic method, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 498–501, (2013)
- [53] J. Y. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta, *J. Alloys and Compounds*, 312, 326 (2000)
- [54] I. Terasaki, Introduction to Thermoelectricity (Ch 13), *Materials for Energy Conversion Devices*, eds. C. Sorrell, S. Sugihara, J. Nowotny, Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, (2005), pp. 339–357
- [55] Che-Chia Hu, Hsisheng Teng, Influence of structural features on the photocatalytic activity of NaTaO₃ powders from different synthesis methods, *Applied Catalysis A: General*, 331, 44–50, (2007)
- [56] Che-Chia Hu, Ching Cheng, Hsisheng Teng, Sol-Gel Synthesized NaTaO₃ Nanoparticles for H₂ Evolution from Photocatalytic Water Splitting, 211th ECS Meeting, Abstract #1180, The Electrochemical Society.
- [57] Wilfried Wunderlich, Susumu Soga, Microstructure and Seebeck voltage of NaTaO₃ composite ceramics with additions of Mn, Cr, Fe or Ti, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 11, No. 2, pp. 233-236 (2010)
- [58] J. E. Parot, in: A. D. Struckes (Ed.), *Thermal Conductivity of Solids*, Academic Press, New York, (1975)
- [59] A. A. El-Sharkawy, I. H. Rashed, M. S. Zaghloul, M. H. Choneim, *Phys. Stat. Sol. A*, 85 429, (1984)
- [60] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, H. Hosono, K. Koumoto, Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO₃ epitaxial film at high temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 87 092108 (2005)
- [61] H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto, Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃, *Nature Materials*, 6, 129 (2007)
- [62] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals, *Phys. Rev. B*, 56 R12685 (1997)
- [63] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka, An Oxide single crystal with high Thermoelectric Performance in Air, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 L1127 (2000)

- [64] A. Kudo, and H. Kato, Effect of lanthanide-doping into NaTaO₃ photocatalysts for efficient water splitting, *Chemical Physics Letters*, 331, 373-377, (2000)
- [65] W. Wunderlich, T. Mori, O. Sologub, B. Baufeld, SPS-Sintering of NaTaO₃-Fe₂O₃ Composites, *J. Australian Ceramic Society*, 47 [2] 57-60 (2011)
- [66] H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 1-15, (2003)
- [67] M. Cain, R. Morrell, Nanostructured ceramics: a review of their potential, *Appl. Organometal. Chem.*, 15, 321-330, (2001)
- [68] M. L. V. Mahesh, V. V. Bhanuprasad, A. R. James, Enhanced piezoelectric properties and tunability of lead-free ceramics prepared by high-energy ball milling, *J. Electron. Mater.*, 42, 3547-3551, (2013)
- [69] P. Vlăzan, Ferite de cobalt nanocristaline, obținute prin metode alternative. Structură, proprietăți și aplicații potențiale, Editura Politehnica Timișoara, 2 (18) 2012
- [70] Zhang De Yuan, Zang Wen Qiang, *Tehnological Sciences*, 5, 1275, (2011)
- [71] Yiguo Su, Shuwei Wang, Yue Meng, Hui Han, Xiaojing Wang, Dual substitutions of single dopant Cr³⁺ in perovskite NaTaO₃: synthesis, structure, and photocatalytic performance, *RSC Advances*, 2, 12932-12939, (2012)
- [72] Xiaoqing Liu, Yue Meng, Xiaojing Wang, An Investigation on the Transition Metal Doping and Energy Band Structure of NaTaO₃ Nanoparticles, *3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering IPCBEE vol.38 (2012)115-118, IACSIT Press, Singapore*
- [73] Wan-Hsien Lin, Ching Cheng, Che-Chia Hu, Hsisheng Teng, NaTaO₃ photocatalysts of different crystalline structures for water splitting into H₂ and O₂, *Applied Physics Letters* 89(21), 211904, (2006)
- [74] Hideki Kato, Akihiko Kudo, Highly efficient decomposition of pure water into H₂ and O₂ over NaTaO₃ photocatalysts, *Catalysis Letters* 58, 153-155, (1999)
- [75] W. Wolski, E. Wolska, J. Kaczmarek and P. Piszora, *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, 49, 247, (1997)
- [76] K.F. Zhang, S.J. Bao, X. Liu, J. Shi, *Materials Research Bulletin*, 41, 1985, (2006)
- [77] Da-Rui Liu, Yin-Shan Jiang, Gui-Mei Gao, Photocatalytic degradation of an azo dye using N-doped NaTaO₃ synthesized by one-step hydrothermal process, *Chemosphere*, 83, 1546-1552, (2011)
- [78] M. Siva Kumar, A. Gedanken, W. Zhong, H.Y. Jiang, Y.W. Du, D. Bhattacharya, I. Brukental, Y. Yeshurun, A. Felner, *Chem. Mater.*, 16, 3623, (2004)
- [79] S. F. Rus, P. Vlazan, S. Novaconi, P. Sfarloaga, I. Grozescu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 14, (2012)
- [80] P. Sfirloaga, M. Poienar, C. Ianasi, T. Vlase, P. Vlazan, Synthesis and morpho-structural characterization of NaTaO₃ nanomaterials obtained by ultrasonic method with immersed sonotrode, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 127:457-462, (2017)
- [81] A. Ahniyaz, T. Fujiwara, H. Wang, M. Yoshimura, *Key Eng. Mater.*, 264, 230, (2004)
- [82] Jingying Shi, Guiji Liu, Nan Wang, Can Li, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of perovskite NaTaO₃ nanocrystals and their photocatalytic properties, *J. Mater. Chem.*, 22, 18808-18813, (2012)
- [83] S. Yanez-Vilar, M. Sanchez-Andujar, C. Gomez-Aguirre, J. Mira, M.A. Senaris-Rodriguez, S. Castro-Garcia, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2685, (2009)
- [84] Yu Hey, Yongfa Zhu, Solvothermal Synthesis of Sodium and Potassium Tantalate Perovskite Nanocubes, *Chemistry Letters*, Vol.33, No.7, 900-901, (2004)
- [85] O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, V. Glezer, S. Sampath, I. Pankratov, Organically modified sol-gel sensors, *Anal. Chem.*, 67, 22A, (1995)
- [86] C. Jeffrey Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel Sciences*, ISBN-10: 0-1134970-5, (1990).

- [87] Leticia M. Torres-Martínez, Arquímedes Cruz-López, Isaías Juárez-Ramírez, Ma. Elena Meza-de la Rosa, Methylene blue degradation by NaTaO₃ sol-gel doped with Sm and La, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 774–779, (2009)
- [88] T. A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press: San Diego, CA, (1996)
- [89] V. Samuel, A. B. Gaikwad, V. Ravi, A coprecipitation technique to prepare NaNbO₃ and NaTaO₃, *Bulletin of Materials Science*, 29(2), (2006)
- [90] Gareth J. Price, Diane J. Norris, Peter J. West, Polymerization of methyl methacrylate initiated by ultrasound, *Macromolecules*, 25 (24), 6447–6454 (1992)
- [91] L. H. Thomson, L. K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1215, (1999)
- [92] Eun Hee Kim, Hyo Sook Lee, Hui Ping Shao, *Key Engineering Materia*, 277, 1044, (2005)
- [93] R. V. Kumar, Y. Koltpin, X. N. Xu, Y. Yeshurun, A. Gedanken, I. Felner, *Appl. Phys.*, 89, 6324, (2001)
- [94] Y. Jamil, M. R. Ahmad, A. Hafeez, Z. Haq, N. Amin, *Pak. J. Agri. Sci.*, Vol. 45, 59, (2008)
- [95] K. Kamazawa, Y. Tsunoda, K. Odaka, K. Kohn, *J. Phys. Che.Solid*, 60: 1261, (1999)
- [96] F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L. Ecuier, R. W. Cochrane, T. Veres, *Science*, 277, 104, (2004)
- [97] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley & Sons, Ltd., ISBN-10: 0471498580, (2001)
- [98] D. Keith Bowen, Brian K. Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, Taylor & Francis, Ltd., ISBN-10:0850667585, (1998)
- [99] D. Bally, L. Benes, R. Manaila, Ed. Tehn. Bucuresti, (1972)
- [100] *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edition (1971-72). The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, USA
- [101] J.I.Goldstein, D. E. Newbury, P. Echin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray*, 3rd ed., Springer Science, (2003)
- [102] D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Editura Agir, București, (2005)
- [103] K. Jansen, *Microporous Materials*, 22, 531, (1958)
- [104] N. B. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, New York, (1998)
- [105] A. Douglas, F. Skoog, James Holler, Stanley R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. 6th ed.,173, ISBN-13: 978-0495012016, (2006)
- [106] Prabhakar Misraand, Mark Dubinskii, *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers*, Editors, Marcel Dekker, New York, ISBN: 0-8247-0668-4, (2002)
- [107] C. P. Stemmet, J. C. Schouten, T. A. Nijhuis, *Chem. Eng. Sci.*,65,267, (2010)
- [108] F. M. Smits, Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, *Bell System Technical Journal*, 34:711-718 (1958)
- [109] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, 3rd edition, ed. Piscataway NJ, Hoboken N.J., IEEE Press Wiley, (2006)
- [110] **Dan Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, Electric properties of sodium tantalate (NaTaO₃) obtained by hydrothermal method, *Physics Conference TIM-14*, Timisoara, 25-27 Nov., (2014)
- [111] L. Solymar, D. Walsh, *Electrical Properties of Materials*, Oxford University Press, Oxford, (2004)
- [112] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald (Editors), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2005)

- [113] ***** Agilent E4980A Precision LCR Meter, 20 Hz to 2 MHz, User's Guide
- [114] **Dan Malaescu**, Ioan Grozescu, Paula Sfirloaga, Paulina Vlazan, Catalin N. Marin, Characterization of NaTaO₃ obtained by hydrothermal method, *20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 22 September 2014, Szeged, SZAB, Hungary*
- [115] P. Sfirloaga, I. Malaescu, M. Poienar, M. C. Nicolae, **D. Malaescu**, P. Vlazan, Synthesis, structural and electrical properties of NaTaO₃:Cu, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 27, 11, (2016) 11640–11645, DOI 10.1007/s10854-016-5299-2
- [116] A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacobuzzo, A.G. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.* 37, 1025–1028, (2004)
- [117] M. Ahtee and L. Unonius, *Acta Cryst.* A33, 150-154, (1977)
- [118] *** Infrared and Raman Spectroscopy-Principles and Spectral Interpretation, Peter Larkin Elsevier, ISBN:978-0-12-386984-5, 2011
- [119] **D. Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, The Electrical Properties of Some Composite Materials Based on Sodium and Tantalum Oxides, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 129, Nr. 1 133-137 (2016)
- [120] N. Wang, C. Q. Zhang, H. C. He, et. al., *Powder Technology* 205, 61 (2011)
- [121] C. H. Feng, S. P. Ruan, J. J. Li, B. Zou, J. Y. Luo, W. Y. Chen, W. Dong, F. Q. Wu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155, 232, (2011)
- [122] N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1279 (2001).
- [123] X. Li, J. L. Zang, *Catalysis Communications*, 12, 1380 (2011)
- [124] Y.-X. Zhao, D.-R. Liu, F.-F. Li, D.-F. Yang, Y.-S. Jiang, Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-doped NaTaO₃ nanocubes, *Powder Technol.*, 214, 155–160, (2011)
- [125] O. Vázquez-Cuchillo, A. Manzo-Robledo, R. Zanella, N. Elizondo-Villareal, A. Cruz-López, *Ultrasonics Sonochemistry* 20, 498, (2013)
- [126] K. Roy Sumit, S.N. Singh, K. Kumar, K. Prasad, Structural, FTIR and ac conductivity studies of NaMeO₃ (Me≡Nb, Ta) ceramics, *Adv. Mater. Res.*, 2, 173–180, (2013)
- [127] K. Prasad, C. K. Suman, R. N. P. Choudhary, Electrical characterization of Pb₂Bi₃SmTi₅O₁₈ ceramic using impedance spectroscopy, *Adv. Appl. Ceram.*, 105, 258-264, (2006)
- [128] K. Amar Nath, K. Prasad, Structural and electric properties of perovskite Ba(Sm^{1/2}Nb^{1/2})O₃-BaTiO₃ ceramic, *Adv. Mater. Res.*, 1(2), 115-128, (2012)
- [129] R. M. Hill, Hopping conduction in amorphous solids, *Phil. Mag.*, 24, 1307, (1971)
- [130] E. A. Davis, N. F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philosophical Magazine*, Vol. 22, 903-922, (1970)
- [131] **D. Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, *Electric properties of NaTaO₃ obtained by Hydrothermal method*, Analele Universității de Vest din Timișoara, Seria Fizică, Vol. LVIII (2015) 48-55
- [132] P. Sfirloaga, I. Miron, I. Malaescu, C. N. Marin, C. Ianasi, P. Vlazan, *Structural and physical properties of undoped and Ag-doped NaTaO₃ synthesized at low temperature*, Materials Science in Semiconductor processing, 39 (2015) 721-725
- [133] Suchismita Mohanty, R.N.P. Choudhary, R. Padhee, B.N. Parida, *Ceramics International*, 40, 9017–9025, (2014)
- [134] Khalid Mujasam Batoo, *Physica B*, 406, 382–387, (2011)
- [135] N. Siva Kumar, A. Narayanasamy, K. Shinoda, C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, J.M. Greneche, *J. Appl. Phys.*, 102, 013916, (2007)

- [136] S. Khadhraoui, A. Triki, S. Hcini, S. Zemni, M. Oumezzine, Variable-range-hopping conduction and dielectric relaxation in $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_{3+\delta}$ perovskite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371, 69–76, (2014)
- [137] Ashutosh Tiwari, Rosario A. Gerhardt, Magdalena Szutkowska (editors), *Advanced Ceramic Materials*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Beverly, Massachusetts, chapter 9, Functional Tantalum-based Oxides: From the Structure to the Applications, Sebastian Zlotnik, Alexander Tkach and Paula M. Vilarinho, 337–384, (2016)
- [138] I. Mitsunobu, H. Masayoshi, K. Hiromi, T. Hiroaki, I. Seishiro, *J. Colloid Interface Sci.*, 224, 202 (2000)
- [139] Z. Hongjie, C. Gang, L. Yingxuan, T. Yujie, *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 2713 (2010)
- [140] A. Sobhani-Nasab, M. Maddahfar, S.M. Hosseinpour-Mashkani, *J. Mol. Liq.*, 216, 1, (2016)
- [141] S. S. Hosseinpour-Mashkani, A. Sobhani-Nasab, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 27, 4351 (2016)
- [142] M. Nadeem, M. J. Akhtar, A. Y. Khan, *Solid State Commun.*, 134, 431, (2005)
- [143] A. K. Jonscher, *Nature*, 267, 673, (1977)
- [144] C.K. Suman, K. Prasad, R. N. P. Choudhary, *J. Mater. Sci.*, 41, 369–375, (2006)
- [145] H. Rahmouni, M. Nouiri, R. Jemai, N. Kallel, F. Rzigua, A. Selmi, K. Khirouni, S. Alaya, *J. Magn. Magn. Mater.*, 316, 23–28, (2007)
- [146] A. K. Jonscher, *Universal Relaxation Law*, 1st edn. (Chelsea Dielectrics Press, London), 198–200, (1996)
- [147] M. A. El Hiti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 164, 187, (1996)
- [148] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* 22, (1993), 111–195
- [149] Chen Ang, J.R. Jurado, Zhi Yu, M.T. Colomer, J.R. Frade, J.L. Baptista, *Phys. Rev. B*, 57, 19, (1998)
- [150] R. R. Heikes, J. Ure, *Thermoelectricity*, Interscience, New York, (1961)
- [151] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.*, 10(4), 723, (1971)
- [152] S. R. Elliott, A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses, *Philos. Mag. B*, 36 1291–1304, (1977)
- [153] P. Sfirloaga, C.N. Marin, I. Malaescu, P. Vlazan, The electrical performance of ceramics materials with perovskite structure doped with metallic ions, *Ceramics International*, 42, 18960–18964, (2016)
- [154] R.F. Lima, J.C. Sczancoski, M. Siu Li, E. Longo, E.R. Camargo, Structural characterization and photoluminescence behavior of pure and doped potassium strontium niobates ceramics with tetragonal tungsten–bronze structure, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4709–4714.
- [155] S. Bhagat, K. Prasad, Structural and impedance spectroscopy analysis of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramic, *Phys. Status Solidi (a)* 207 (2010) 1232–1239
- [156] W. Wunderlich, B. Baufeld, Development of Thermoelectric Materials Based On NaTaO_3 - composite ceramics, in: Wilfried Wunderlich, Sciyo Janeza Trdine, (eds.), 9, Rijeka, Croatia, 1–28, (2010)
- [157] **D. Malaescu**, P. Sfirloaga, P. Barvinschi, P. Vlazan, C. N. Marin, I. Malaescu, Study of some physical properties of aluminum or copper doped NaTaO_3 powder samples, Physics Conference TIM-15/16, 26-28 May 2016, Timisoara UVT, Romania

ANEXA 1

Lista lucrărilor științifice

A. Articole publicate în reviste ISI

1. **D. Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, The Electrical Properties of Some Composite Materials Based on Sodium and Tantalum Oxides, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 129, Nr. 1 133-137 (2016)

(AIS=0,120 ; IF=0,430)

2. P. Sfirloaga, I. Malaescu, M. Poienar, M. C. Nicolae, **D. Malaescu**, P. Vlazan, Synthesis, structural and electrical properties of NaTaO₃:Cu, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 27, 11, (2016) 11640–11645, DOI 10.1007/s10854-016-5299-2

(AIS=0,480 ; IF=2,019)

B. Articole publicate în reviste BDI

1. **D. Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, Electric properties of NaTaO₃ obtained by Hydrothermal method, *Analele Universității de Vest din Timișoara, Seria Fizică*, Vol. LVIII (2015) 48-55

C. Articole prezentate la conferințe internaționale

1. **Dan Malaescu**, Ioan Grozescu, Paula Sfirloaga, Paulina Vlazan, Catalin N. Marin, Characterization of NaTaO₃ obtained by hydrothermal method, *20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 22 September 2014, Szeged, SZAB, Hungary*

2. **Dan Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, Electric properties of sodium tantalate (NaTaO₃) obtained by hydrothermal method, *Physics Conference TIM-14, Timisoara, 25-27 Nov., (2014), Romania*

3. **D. Malaescu** , P. Sfirloaga, P. Barvinschi, P. Vlazan, C. N. Marin, I. Malaescu, Study of some physical properties of aluminum or copper doped NaTaO₃ powder samples, Physics Conference TIM-15/16, Timisoara, 26-28 May (2016), Romania
4. **D. Malaescu**, M. Poienar, A. Lungu, I. Malaescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, A. Dabici, C.N. Marin, S. Brindusoiu, The AC-conductivity of crednerite Cu_{1+x}Mn_{1-x}O₂ (x=0 and 0.06), TIM 17 International Physics Conference, Timisoara, Romania, May 25-27, 2017.
5. M. Poienar, P. Sfirloaga, I. Malaescu, A. Lungu, **D. Malaescu**, P. Vlazan, Microwave-assisted hydrothermal synthesis and physico-chemical characterization of CuMnO₂ type nanomaterials, 14th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN17)4-7 July 2017, Thessaloniki, Greece.
6. Antoanetta Lungu, **Dan Malaescu**, Paula Sfirloaga, Paulina Vlazan, Radu Banica, Maria Poienar, Iosif Malaescu, The electrical properties of crednerite CuMn_{1-x}M_xO₂ (M=Mg, Al; x=0 - 0.08), IBWAP 2017, Constanta, Romania.
7. A. Lungu, P. Vlazan, **D. Malaescu**, I. Malaescu, M. Lungu, P. Sfirloaga, R. Banica, M. Poienar, Ultrasounds assisted co-precipitation synthesis and photocatalytic activity of crednerite CuMnO₂. The International Conference on Powder Metallurgy and Advanced Materials, RoPM-AM2017.

Listă abrevieri:

(NaTaO₃ - NTO) - tantalat de sodiu
(KTaO₃ - KTO) - tantalat de potasiu
(LiTaO₃ - LTO) - tantalat de litiu
XRD - difracție de raze X
SEM/EDAX - microscopie electronică de baleaj/spectroscopia cu energie dispersată de raze X
UV-VIS - spectroscopie în ultraviolet-vizibil
FT-IR - spectroscopie în infraroșu
VRH - modelul Mott de salt pe distanță variabilă (*variable range hopping*)
CBH - model teoretic pentru conducție electrică (*correlated barrier hopping*)
N(E_F) - densitatea stărilor localizate la nivel Fermi
ZT - factor de merit
E_g - energia de activare termică
E_{cond} - energia de activare datorită conducției electrice
MHT - metoda hidrotermală asistată cu microunde
SG - metoda sol-gel
US - metoda ultrasonării
SG-Cu - proba obținută prin sol-gel dopată cu ioni de cupru
SG-Al - proba obținută prin sol-gel dopată cu ioni de aluminiu
US-Cu - proba obținută prin ultrasonare dopată cu ioni de cupru
US-Al - proba obținută prin ultrasonare dopată cu ioni de aluminiu
σ - conductivitate electrică
σ_{dc} - conductivitate electrică statică
σ_{ac} - conductivitate electrică în câmp alternativ
τ - timp de relaxare
Z - impedanța complexă
Z', Z'' - componentele reală și imaginară a impedanței complexe
W_m - energiei benzii interzise

Lista figurilor:

- Fig. 1.1.** Structuri de tip perovskit ABO_3 (a) celula elementară; (b) serie de octaedre BO_6
- Fig. 1.2.** Mineralul $CaTiO_3$ cu structură de perovskit
- Fig. 1.3.** Structuri distorsionate ABO_3 reprezentate schematic: a) ortorombică ($Pnma$); b) romboedrică ($R3c$) (ionii A - sfere albastre; ionii B - sfere maro și ionii de oxigen - sfere roșii) [8]
- Fig. 1.4.** Structuri perovskitice în funcție de factorul de toleranță t : a) structură cubică ideală; b) structuri de tip ilmenit; c) diverse structuri hexagonale (calcit și aragonit)
- Fig. 1.5.** Structura cristalină a $NaTaO_3$ cu structură perovskitică
- Fig. 1.6.** Celula unitate și structurile cristaline ale $NaTaO_3$: (a) cubică; (b) monoclinică; (c) ortorombică [13]
- Fig. 1.7.** Dependența de frecvență a componentelor $\epsilon'(\omega)$ și $\epsilon''(\omega)$ pentru un dielectric de tip Debye în absența pierderilor prin conducție
- Fig. 1.8.** Circuitul echivalent al impedanței Z a probei
- Fig. 1.9.** Reprezentarea grafică a spectrelor de impedanță: a-diagrama Nyquist; b-diagramele Bode, cu circuitul electric echivalent
- Fig. 2.1.** Schemă pentru metoda ceramicii convenționale
- Fig. 2.2.** Autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel
- Fig. 2.3.** Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda hidrotermală asistată ultrasonic
- Fig. 2.4.** Montaj experimental aferent metodei hidrotermale în câmp de microunde
- Fig. 3.1.** Difrakția unui fascicul de radiație X pe un șir de plane reticulare cu distanța d între ele
- Fig. 3.2.** Difractometrul Bruker AXS D8 Advance
- Fig. 3.3.** Dispozitivul electronic de baleiaj Inspect S (FEI Company) și Edax. Inspect S
- Fig. 3.4.** Spectrometrul Shimadzu IR Prestige-21 (imagine de ansamblu)
- Fig. 3.5.** Aranjament experimental pentru măsurarea rezistivității electrice prin metoda celor patru sonde coliniare
- Fig. 3.6.** Aranjament experimental pentru măsurarea rezistivității electrice prin metoda celor două sonde
- Fig. 3.7.** Schema instalației experimentale pentru măsurarea dependenței de temperatură a rezistenței electrice
- Fig. 3.8.** RLC - metru de tip Agilent (E4980A)
- Fig. 3.9.** Circuitul echivalent al unei celule utilizate în măsurarea impedanței complexe
- Fig. 3.10.** Diagrama Nyquist $Z''(Z')$
- Fig. 4.1.** Imaginile probelor de $NaTaO_3$ obținute prin metoda hidrotermală
- Fig. 4.2.** Spectrul RX pentru probele de $NaTaO_3$ preparate prin metoda hidrotermală la temperatura 160 °C (proba A), respectiv 200 °C (proba B), timp de 12 h
- Fig. 4.3.** - Spectrele RX ale probelor de $NaTaO_3$ notate S1, S2, S3 și S4, preparate prin metoda hidrotermală la temperaturi de reacție diferite și timpi diferiți
- Fig. 4.4.** Microfotografia SEM (a-c) și rezultatele analizelor elementale prin microscopie electronică EDAX (b-d) pentru probele A și B de $NaTaO_3$ investigate
- Fig. 4.5.** Imaginile SEM ale probelor de $NaTaO_3$ preparate prin metoda hidrotermală a) proba S1; b) proba S2; c) proba S3; d) proba S4
- Fig. 4.6.** Imaginile probelor de $NaTaO_3$ dopate cu ioni metalici de Cu sau Al obținute prin metoda ultrasonării
- Fig. 4.7.** Spectrele RX ale probelor de $NaTaO_3$ dopate cu ioni de Al respectiv Cu obținute prin metoda ultrasonării (probele US-Al și US-Cu)
- Fig. 4.8.** Microfotografia SEM (a -c) și rezultatele analizelor elementale prin microscopie electronică EDAX (b-d) pentru probele US-Al și US-Cu
- Fig. 4.9.** Imaginile probelor de $NaTaO_3$ dopate cu ioni metalici de Cu sau Al obținute prin metoda sol-gel
- Fig. 4.10.** Spectrele RX ale probelor de $NaTaO_3$ dopate cu ioni de Al respectiv Cu obținute prin metoda sol-gel (probele SG-Al și SG-Cu)
- Fig. 4.11.** Imagini SEM (a -c) și rezultatele analizelor elementale prin microscopie electronică

EDAX (b-d) pentru probele SG-Al și SG-Cu

Fig. 4.12. Spectrele FT-IR ale probelor de NaTaO_3 nedopate S2 (a); S4 (b); proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu obținută prin metoda ultrasonării US-Cu (c); proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu obținută prin metoda sol-gel SG-Cu (d); proba NaTaO_3 dopată cu ioni de Al obținută prin metoda sol-gel SG-Al (e)

Fig. 5.1. Spectrul XRD al probelor A și B (a) respectiv a probei C (b)

Fig. 5.2. Imagini SEM ale probelor investigate: (a) proba A, (b) proba B (c) proba C

Fig. 5.3. Spectrul UV-vis pentru probele investigate

Fig. 5.4. Dependența de temperatură a rezistenței electrice a probelor

Fig. 5.5. Dependențele experimentale $\ln \rho$ de T^{-1} pentru probele investigate

Fig. 5.6. Dependența $\ln \sigma$ în funcție de $T^{-1/4}$ pentru probele investigate

Fig. 5.7. Spectrele de difracție ale probelor S1, S2 și S3 obținute prin metoda hidrotermală

Fig. 5.8. Spectrul de difracție corespunzător probei SG obținută prin metoda sol-gel

Fig. 5.9. Imaginile SEM ale probelor NaTaO_3 : a) proba S1; b) proba S2; c) proba S3 și d) proba S4

Fig. 5.10. Schema instalației experimentale pentru măsurarea dependenței de frecvență și temperatură a impedanței complexe

Fig. 5.11. Arcul Cole-Cole (a) și circuitul electric ideal echivalent (b)

Fig. 5.12. Dependența de frecvență a componentelor reală Z' (rezistența R) și imaginară Z'' (reactanța $-X$) a impedanței complexe a probelor S1 (a), S2 (b), S3 (c) și SG (d)

Fig. 5.13. Arcul Cole-Cole pentru proba S1 (a), S2 (b), S3 (c) și proba SG (d)

Fig. 5.14. Modelul propus pentru analiza datelor de spectroscopie de impedanță

Fig. 5.15. Dependența de frecvență a componentelor impedanței complexe pentru proba A (a), proba S2 (c) și proba SG (e) respectiv a modulului impedanței complexe pentru proba A (b), pentru proba S2 (d) și proba SG (f)

Fig. 5.16. Dependența de frecvență a componentelor permitivității dielectrice complexe pentru proba A (a), proba S2 (b) și respectiv pentru proba SG (c)

Fig. 5.17. Dependența experimentală $\epsilon''_{r,c}(f^{-1})$ și fitul liniar corespunzător probelor investigate

Fig. 5.18. Dependența de frecvență a componentelor permitivității dielectrice complexe datorate relaxării dielectrice pentru proba A (a), proba S2 (b) și proba SG (c)

Fig. 6.1. Spectrul XRD pentru proba de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (US-Cu)

Fig. 6.2. Analiza calitativă, cantitativă și mapa elementelor pentru proba de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (US-Cu)

Fig. 6.3. Spectrele UV-vis al probei de NaTaO_3 dopată cu ioni de Cu (US-Cu)

Fig. 6.4. Dependența de frecvență și temperatură a componentei reale (Z') (a) și imaginare (Z'') (b) a impedanței complexe a probei de NaTaO_3 dopate cu ioni de Cu (proba US-Cu)

Fig. 6.5. Dependența de temperatură a timpului de relaxare τ pentru proba US-Cu

Fig. 6.6. Dependența $\ln \tau$ de T^{-1} în domeniul de temperatură (30-70) °C pentru proba US-Cu

Fig. 6.7. Dependența de frecvență a conductivității totale σ a probei US-Cu la diferite temperaturi

Fig. 6.8. Dependența de frecvență a conductivității statice σ_{dc} la diferite temperaturi

Fig. 6.9. Dependența de temperatură a conductivității statice $\sigma_{dc}(T)$

Fig. 6.10. Dependența $\ln \sigma_{dc}(T^{-1/4})$

Fig. 6.11. Dependența de temperatură a energiei de activare E_{cond} (a) respectiv a puterii termoelectrice α (b)

Fig. 6.12. Dependența $\ln(\sigma_{ac})$ de $\ln(\omega)$ pentru diferite temperaturi

Fig. 6.13. Dependența de temperatură a exponentului n

Fig. 6.14. Dependența de temperatură a energiei benzii interzise W_m pentru proba US-Cu

Fig. 6.15. Spectrele RX ale probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

Fig. 6.16. Analiza calitativă, cantitativă și mapa elementelor probelor de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda

sol-gel (b)

Fig. 6.17. Spectrul UV-vis pentru probele investigate de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

Fig. 6.18. Dependența de frecvență a componentelor impedanței complexe a probei de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

Fig. 6.19. Arcul Cole–Cole pentru proba US-Al (a) și proba SG-Al (b)

Fig. 6.20. Dependența de frecvență a conductivității totale σ a probei de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al; proba US-Al obținută prin metoda ultrasonării (a) și proba SG-Al obținută prin metoda sol-gel (b)

Fig. 6.21. Dependența $\ln\sigma_{ac}(\ln\omega)$ pentru probele US-Al (a) și SG-Al (b)

Fig. 6.22. Dependența de frecvență a distanței de salt minime R_{min} pentru probele US-Al (a) și SG-Al (b)

Fig. 6.23. Imagini SEM, spectrul EDX mapa elementală pentru probele S1 (a) și S2 (b)

Fig. 6.24. Spectrul UV-vis pentru probele investigate de NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu

Fig. 6.25. Dependența de frecvență și temperatură a componentelor Z' (a) și Z'' (b) a impedanței complexe a probei S1 (SG-Al)

Fig. 6.26. Dependența de frecvență și temperatură a componentelor Z' (a) și Z'' (b) a impedanței complexe a probei S2 (SG-Cu)

Fig. 6.27. Diagrama Nyquist pentru (a) proba S1 (SG-Al) și (b) proba S2 (SG-Cu)

Fig. 6.28. Dependența de temperatură a componentelor schemei echivalente R_g (a) și C_g (b) corespunzătoare probelor de NaTaO_3 dopate cu Al (proba S1) respectiv cu Cu (proba S2)

Fig. 6.29. Dependența de frecvență și temperatură a conductivității totale σ_t a probelor de NaTaO_3 : (a) dopate cu ioni de Al proba S1 (SG-Al); (b) dopate cu ioni de Cu proba S2 (SG-Cu)

Fig. 6.30. Dependența de frecvență a conductivității statice σ_{dc} la diferite temperaturi pentru probele de NaTaO_3 : (a) dopate cu ioni de Al (SG-Al); (b) dopate cu ioni de Cu (SG-Cu)

Fig. 6.31. Dependența de temperatură a conductivității statice $\sigma_{dc}(T)$ a probelor

Fig. 6.32. Dependența $\ln\sigma_{dc}(T^{-1/4})$

Fig. 6.33. Dependența de temperatură a energiei de activare E_{cond} pentru probele NaTaO_3 dopate cu ioni de Al sau Cu

Fig. 6.34. Dependența $\ln\sigma_{ac}(\ln\omega)$ la temperaturi diferite pentru probele SG-Al (a) și SG-Cu (b)

Fig. 6.35. Dependența de temperatură a exponentului n (a) și a energiei benzii interzise W_m (b) pentru cele două probe