

## STUDIUL PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE MATERIALELOR CERAMICE DE TIP $\text{NaTaO}_3$ CU STRUCTURĂ PEROVSKITICĂ

**Teză de doctorat – Rezumat**

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat **Ingineria Maerialelor**

**autor ing. Dan MĂLĂESCU**

conducător științific Prof.univ.dr.ing. **C.S. I dr. Ioan GROZESCU**

**luna martie anul 2018**

Sinteza compușilor cu structură perovskitică  $\text{ABO}_3$  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  $\text{PbZrO}_3$  și  $\text{PbTiO}_3$  (PZT) cu comportare piezoelectrică, utilizându-se ca senzori și traductoare piezoelectrice [1]. 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 tantalajii alcalini și niobații, considerați a fi cei mai promițători compuși din lista de materiale ceramice funcționale pentru tehnologii viitoare [2]. Dintre acești compuși, tantalatul de sodiu ( $\text{NaTaO}_3$ ) este un oxid perovskit care reprezintă o alternativă fezabilă la compușii pe bază de plumb [3].

O 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.

Scopul principal al tezei de doctorat constă în efectuarea de cercetări și studii privind obținerea materialelor ceramice perovskitice de tantalat de sodiu ( $\text{NaTaO}_3$ ) sub formă de pulbere, nedopate sau dopate cu ioni metalici de Al sau Cu, și caracterizarea lor din punct de vedere al proprietăților electrice în vederea utilizării în aplicații. Pentru realizarea scopului propus am avut în vedere mai multe obiective: a) obținerea probelor de tantalat de sodiu ( $\text{NaTaO}_3$ ) sub formă de pulbere, nedopate cât și dopate cu ioni metalici, utilizând diferite metode de sinteză; b) caracterizarea morfo-structurală, optică și studierea proprietăților electrice ale probelor de  $\text{NaTaO}_3$  obținute; c) conceperea și realizarea unei instalații experimentale care să permită atât determinarea conductivității electrice statice cât și a conductivității electrice dinamice a probelor pe baza măsurătorilor de impedanță complexă în domeniul de frecvență (20 Hz – 2 MHz) și la diferite temperaturi cuprinse între (30 – 200) °C; d) investigații experimentale și teoretice asupra mecanismului de conducție electrică în materialele ceramice de  $\text{NaTaO}_3$  nedopate sau dopate cu ioni metalici; e) determinarea parametrilor  $R$  și  $C$  ai schemei echivalente rezultate din măsurătorile de impedanță complexă și din diagramele Nyquist; f) efectul dopanților asupra conductivității electrice statice și

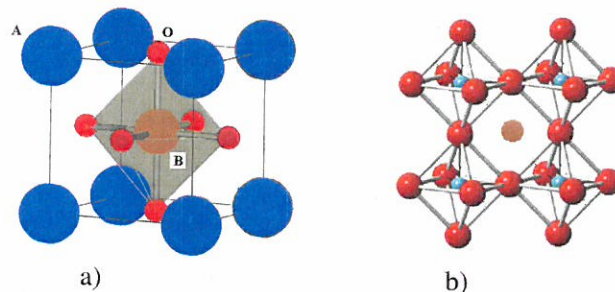
dinamice a probelor preparate prin aceeași metodă; g) efectul metodei de obținere a probelor dopate cu același tip de ioni metalici, asupra performanței electrice a acestora.

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

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

**Capitolul 1** intitulat *Compuși cu structură perovskitică*, prezintă un studiu din literatură în care sunt arătate principalele caracteristici ale materialelor perovskitice în general și caracteristicile tantalatului de sodiu ( $\text{NaTaO}_3$ ) în mod special, fiind specificate totodată aplicațiile și utilizările lor în diverse domenii.

O structură de tip perovskit se poate defini ca fiind o celulă cubică elementară având formula chimică  $\text{ABO}_3$ , 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  $\text{BO}_6$  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 perovskiti constanta rețelei are valoarea în jur de 4 Å.



**Fig.1.1.** Structuri de tip perovskit  $\text{ABO}_3$  (a) celula elementară; (b) serie de octaedre  $\text{BO}_6$

O descriere a perovskitului  $\text{NaTaO}_3$  cu structura cubică (figura 1.2), din grupul spațial  $Pm3m$ , a fost făcută pentru prima dată de Ismailzade [4].

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 – antiferomagnetic în perovskiti adică tipul de interacțiuni magnetice [4]. În partea de final a capitolului, sunt prezentate aspecte generale legate de proprietățile electrice, electrochimice, optice și termoelectrice ale tantalatului de sodiu.

Determinările experimentale asupra dependenței de temperatură a conductivității electrice,  $\sigma = f(T)$ , arată o dependență de tip exponențial [5], după o lege de tip Arrhenius, permițând astfel determinarea energiei de activare a conductivității. Proprietățile dielectrice ale compușilor de tip NTO au fost puțin studiate determinându-se dependența de frecvență și temperatură a componentelor reală ( $\epsilon'$ ) și imaginară ( $\epsilon''$ ) ale permitivității dielectrice complexe în domeniul frecvențelor joase [6]. Se observă că ambele componente scad cu creșterea frecvenței. Pe baza măsurătorilor de impedanță complexă se poate determina

conductivitatea în curent alternativ  $\sigma_{ac}$ , a probelor investigate, care teoretic, se poate exprima prin legea universală a lui Jonscher [7]. 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 [8].

Pentru dezvoltarea de dispozitive termoelectrice cu scopul de a converti energia termică pierdută în energie electrică, compușii de tip compozite ceramice pe baza de  $\text{NaTaO}_3$ , 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) [9, 10].

**Capitolul 2** constituie un studiu documentat referitor la metodele de obținere a compușilor de tip  $\text{ABO}_3$  cu structură perovskitică (metode convenționale sau ceramice și metode neconvenționale), fiind descrise pe scurt metodele chimice de preparare a compușilor  $\text{ABO}_3$  sub formă de pulbere.

Au fost propuse numeroase metode pentru sinteza pulberilor nanocristaline [6], 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 pot fi împărțite în două categorii: a) metode ceramice sau convenționale; b) metode neconvenționale.

În prima categorie, obținerea materialelor oxidice de tipul  $\text{ABO}_3$  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. [11]. 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  $\text{ABO}_3$  se poate realiza pe cale umedă, la temperaturi relativ scăzute înlăturând astfel dezavantajele specifice metodei ceramice. Avantajul procedeelelor 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 [12], că nanoparticulele probelor de  $\text{NaTaO}_3$  sub formă de pulbere pot fi preparate prin *metoda hidrotermală simplă*. În acest scop, s-au folosit următoarele materiale și cantități: 0,442 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 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  $\text{NaTaO}_3$  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).

O alternativă la metoda reacției în fază solidă, utilizată pentru obținerea nanoparticulelor  $\text{NaTaO}_3$ , este *metoda sol-gel* [13]. Agenții reactivi utilizați în metoda sol-gel [74] au fost  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Nihon Shiyaku),  $\text{TaCl}_5$  (Alfa Aesar) și acid citric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Riedel-deHaën). Soluțiile de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,9 M),  $\text{TaCl}_5$  (0,8M) și acid citric (4,6M) au fost amestecate pentru a forma o soluție coloidală de  $\text{NaTaO}_3$ . 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

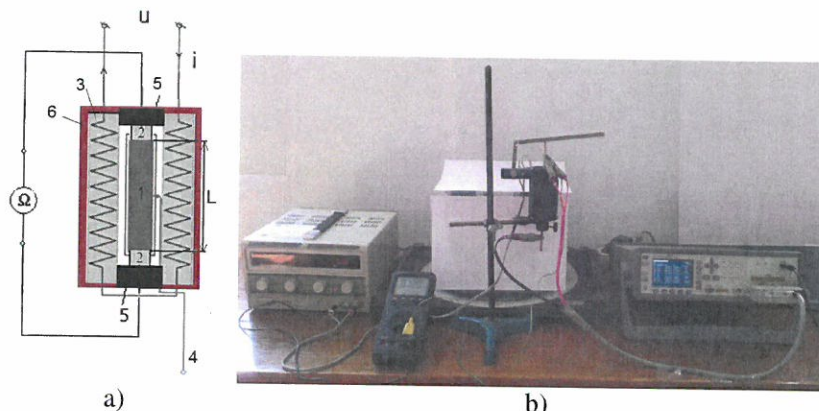
particulele de  $\text{NaTaO}_3$ . Acest material perovskit de tip  $\text{NaTaO}_3$  derivat din sinteza sol-gel prezintă o activitate fotocatalitică remarcabil mai mare în apă decât materialul  $\text{NaTaO}_3$  sintetizat prin metoda reacției în stare solidă. Totodată,  $\text{NaTaO}_3$  obținut prin sol-gel și stare solidă, au structuri cristaline diferite: monoclinic  $P2/m$  și respectiv ortorombic  $Pcmm$ .

Dintre metodele neconvenționale descrise în lucrare pentru obținerea compușilor ceramici  $\text{ABO}_3$  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  $\text{NaTaO}_3$  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 prin difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleaj (SEM/EDAX). Difracția de raze X, este o tehnică nedistructivă care permite obținerea de informații precise despre compoziția chimică și structura cristalină a materialelor. Analiza prin difracție cu raze X s-a efectuat cu difractometru cu raze X tip Bruker AXS D8 Advance prevăzut cu un tub de raze X cu anod de Cu aflat în "Laboratorul pentru determinări cristalografice pe corp solid (LDCCS)" de la Facultatea de Fizică, Universitatea de Vest din Timișoara. Microscopia electronică de baleaj (SEM/EDAX) permite determinarea morfologiei particulelor componente, măsurători dimensionale pe particulele componente și microanaliza calitativă de raze X (identificarea elementelor prezente în probă). Analiza SEM/EDAX a fost realizată la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara, utilizând dispozitivul electronic de baleaj Quanta 200. Spectroscopia în infraroșu (FT-IR) a probelor investigate, are la bază principiul absorbției radiațiilor electromagnetice de către diferitele materiale din domeniul IR și este utilizată pentru identificarea și determinarea structurii unor compuși identificând substanțele pe baza unor amprente spectrale caracteristice. Spectrele FT-IR au fost realizate cu ajutorul unui spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  la Universitatea Politehnică din Timișoara. Probele au fost măsurate sub formă de pastile în KBr.

Investigarea unor proprietăți electrice ale materialelor perovskitice de tip  $\text{NaTaO}_3$  s-a făcut prin măsurători electrice statice și dinamice de rezistivitate electrică respectiv impedanță complexă. În acest scop am conceput și realizat o instalație experimentală de laborator (figura 3.1), care permite determinarea rezistenței electrice și conductivității electrice, precum și dependența acestora de temperatură în domeniul  $(30-200) ^\circ\text{C}$ . Totodată prin conectarea instalației realizate la un RLC-metru de tip Agilent (E4980A) am putut determina dependența de frecvență a impedanței complexe a materialelor investigate, în domeniul de joasă frecvență (20 Hz - 2MHz) și la diferite temperaturi.



**Fig. 3.1.** Schema instalației experimentale (a); montaj experimental cu instalația conectată la RLC- metru de tip Agilent (E4980A). (1) pulbera de  $\text{NaTaO}_3$  de lungime  $L$  și secțiunea  $A$ ; (2) electrozi metalici conectați la un ohmmetru pentru a măsura rezistența electrică  $R$ ; (c) cuptor electric care este încălzit prin intermediul unei rezistențe electrice, atunci când la capetele sale este aplicată tensiunea  $u$ ; (4) termocuplu pentru măsurarea temperaturii; (5) dopuri de material termoizolant la capetele cuptorului; (6) incintă termoizolantă a cuptorului

**În capitolul IV** al tezei de doctorat, intitulat “*Prepararea și caracterizarea structurală și morfologică a probelor perovskitice de  $\text{NaTaO}_3$* ” au fost prezentate contribuțiile proprii la prepararea probelor de  $\text{NaTaO}_3$  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, metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție și metoda sol-gel 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). Analiza de difracție cu raze X, arată că metoda sol-gel este cea mai indicată metodă pentru sinteza probelor de  $\text{NaTaO}_3$ , cu o singură fază cristalină. Spectrul de difracție cu raze X a probelor SG-Al și SG-Cu (obținute prin metoda sol-gel) au permis determinarea parametrilor de rețea și arată că probele se încadrează în grupul spațial  $Pcmn$  (număr grup spațial 62), aparținând familiei cristalografice ortorombice, cu dimensiuni medii ale particulelor, situate între 36 nm și 39 nm. Pe baza metodei ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, raportată pentru prima dată de către noi, au fost sintetizate două probe de  $\text{NaTaO}_3$  dopate cu ioni de aluminiu (proba US-Al) și respectiv  $\text{NaTaO}_3$  dopat cu ioni de cupru (proba US-Cu), rezultatele fiind publicate recent în lucrarea [14].

Spectrele de absorbție în IR ale probelor arată că în cazul prezenței ionilor dopanți de Cu sau Al în structura  $\text{NaTaO}_3$ , indiferent de metoda de sinteză (ultrasonare sau sol-gel) are loc dispariția benzii de absorbție principale (Na-O), însoțită de apariția unei benzi puternice de absorbție ce poate fi atribuită excitării unor vibrații (stretching) ale grupurilor Ta-O și Cu-O respectiv Ta-O și Al-O, cu o pondere mult mai mare în cazul dopării cu Al.

O parte din aceste cercetări au fost comunicate ca rezultate preliminare la conferințe internaționale [15].

**Capitolul 5** intitulat “*Studii experimentale privind proprietățile electrice ale probelor perovskitice de  $\text{NaTaO}_3$  nedopate*” cuprinde studiile experimentale și contribuțiile proprii pentru determinarea proprietăților electrice ale probelor perovskitice de  $\text{NaTaO}_3$  nedopate. În acest fel au fost prezentate trei rezultate obținute, după cum urmează: 1) studiul proprietăților electrice ale unor materiale oxidice compozite pe bază de tantal și sodiu [16]; 2) studii

proprietăților electrice ale probelor de NaTaO<sub>3</sub> prin metoda spectroscopiei de impedanță [17];  
 3) propunerea unui model teoretic pentru determinarea componentelor permitivității dielectrice complexe a materialelor perovskitice de tip NaTaO<sub>3</sub> utilizând măsurătorile de impedanță complexă.

Referitor la prima cercetare obținută în cadrul tezei de doctorat, scopul urmărit a fost studiul influenței metodei de preparare asupra conductivității electrice pentru două probe compozite pe bază de oxizi de Ta-Na sub formă de pulbere (probele A și B obținute prin metoda hidrotermală), comparativ cu o probă de NaTaO<sub>3</sub> cu structură perovskitică (proba C obținută prin metoda sol-gel). Dependența de temperatură a probelor a fost măsurată cu ajutorul instalației experimentale de laborator realizată (fig. 3.1). Pe baza măsurătorilor de rezistivitate electrică a rezultat că probele au o comportare tipică unui semiconductor, astfel că s-a putut determina energia de activare termică  $E_a$ , a probelor analizate, obținându-se următoarele valori:  $E_{a(\text{proba A})}=0,47 \text{ eV}$ ,  $E_{a(\text{proba B})}=0,45 \text{ eV}$  și  $E_{a(\text{proba C})}=0,82 \text{ eV}$ . În domeniul de temperatură investigat (30 - 200) °C, mecanismul de conducție electrică în probe a fost analizat pe baza modelului teoretic de salt pe distanță variabilă VRH (*variable range hopping model*), a lui Mott [18] și au fost astfel calculați 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  $W$ . Rezultatele au arătat că 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<sub>3</sub> și oxizi de sodiu și tantal (Na-Ta), în timp ce proba C este NaTaO<sub>3</sub> pur. Aceste rezultate au fost publicate în revista ISI, *Acta Physica Polonica A* în 2016., sau comunicate la confrințe internaționale [16].

Cel de-al doilea studiu prezentat în acest capitol se referă la studiul proprietăților electrice ale probelor de NaTaO<sub>3</sub> utilizând metoda impedanței complexe. Acesta a fost aplicat pentru patru probe de NaTaO<sub>3</sub>, 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, au fost determinate 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. Rezultate obținute au fost corelate cu caracteristicile morfo-structurale și metoda de obținere a probelor investigate și cu circuitul electric echivalent corespunzător spectrului de impedanță obținut experimental. Pe baza circuitului echivalent, au fost evaluați parametrii rezistivi ( $R$ ) și capacitivi ( $C$ ) aferenți contribuțiilor particulelor și respectiv limitei de separare a particulelor, rezultatele obținute fiind publicate în [17].

Ultimul studiu prezentat în acest capitol a constat în propunerea unui model teoretic de determinare a componentelor permitivității dielectrice complexe a probelor de NaTaO<sub>3</sub> sub formă de pulbere, utilizând măsurătorile de impedanță complexă. Pe baza modelului teoretic dezvoltat autorul a stabilit următoarele relații de calcul pentru determinarea componentelor permitivității dielectrice relative complexe:

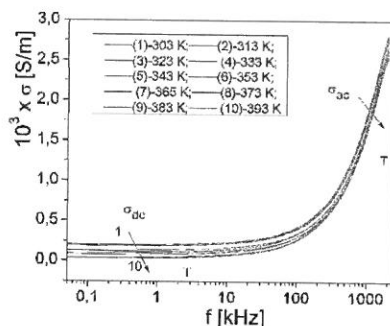
$$\begin{aligned}\varepsilon'_r &= \frac{1}{\omega\varepsilon_0} \cdot \frac{Z''}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A} \\ \varepsilon''_r &= \frac{1}{\omega\varepsilon_0} \cdot \frac{Z'}{|Z^*|^2} \cdot \frac{d}{A}\end{aligned}\tag{5.1}$$

Relația (5.1) arată că cele două componente ( $\varepsilon'_r(\omega)$  și  $\varepsilon''_r(\omega)$ ) 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.

Aceste rezultate au fost *publicate* în lucrările [16, 17], sau *comunicate* la conferințe internaționale: [19, 20].

**Capitolul 6** intitulat “*Studii experimentale privind proprietățile electrice ale probelor perovskitice de NaTaO<sub>3</sub> dopate cu ioni metalici*” prezintă studiile experimentale și contribuțiile proprii privind determinarea proprietăților electrice ale probelor perovskitice de NaTaO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> obținută prin ultrasonare (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 s-a obținut spectrul de conductivitate (figura 6.1) 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*), în acord cu legea universală a lui Jonscher [7].

Rezultatele pentru conductivitatea statică arată că în domeniul de joasă temperatură, cuprins între 30 °C și 70 °C, aceasta crește cu creșterea temperaturii, dar la temperaturi peste 80 °C conductivitatea statică  $\sigma_{dc}$  descreește cu creșterea temperaturii. Comportarea conductivității statice  $\sigma_{dc}$  a fost explicată pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott. Pe baza acestui model s-a determinat energia de activare termică pentru conducție  $E_{cond}$ , a probei, rezultatele arătând o creștere liniară cu creșterea temperaturii, între 175 meV and 215 meV [14].



**Fig. 6.1.** Dependenta de frecvență a conductivității totale  $\sigma$

Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ  $\sigma_{ac}$  au fost explicate pe baza modelului teoretic CBH (*correlated barrier hopping*), [21] în care fenomenul de conducție din proba NaTaO<sub>3</sub> 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 a fost determinată energia benzii interzise  $W_m$  a probei investigate. Rezultatele obținute pentru  $W_m$  arată că doparea tantalatului de sodiu NaTaO<sub>3</sub> cu ioni metalici de Cu conduce la scăderea benzii de energie interzise a probei care are un minim la valoarea 0,48 eV la temperatura de 70 °C după care începe să crească. Valoarea minimă a energiei benzii interzise  $W_m$  pentru proba investigată se corelează foarte bine cu conductivitatea statică  $\sigma_{DC}$ , care are un maxim la temperatura de 70 °C. Reultatele au fost publicate în revista ISI, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, în 2016.

Un alt studiu prezentat în acest capitol se referă la influența metodei de preparare asupra performanței electrice a două probe de NaTaO<sub>3</sub> dopate cu ioni de Al dar obținute prin două metode diferite: metoda sol-gel (proba SG-Al) și metoda ultrasonării (proba US-Al),

studiu realizat pe baza măsurătorilor de impedanță complexă. Conductivitatea statică  $\sigma_{dc}$  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<sub>3</sub> 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  $\sigma_{ac}$  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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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  $\sigma_{ac}$  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<sub>3</sub> dopată cu ioni de Cu (SG-Cu) este prezent doar la temperaturi ridicate, peste 70 °C.

Unele din rezultatele obținute în acest capitol au fost **publicate** în lucrarea [14] sau comunicate la conferințe internaționale [22].

Lucrarea se încheie cu capitolul intitulat „*Concluzii generale și contribuții originale*”, în care autorul prezintă principalele concluzii și contribuții, după care sunt trecute referințele bibliografice și anexele aferente.

În lucrare sunt incluse cercetările pe care le-am efectuat la Universitatea "Politehnica" din Timișoara, în perioada 2013-2017, 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. Dintre principalele rezultate obținute din studiul efectuat, pot fi amintite următoarele:

1. prepararea unui număr de 11 probe de tantalat de sodiu (NaTaO<sub>3</sub>), nedopate sau dopate cu ioni metalici de Cu sau Al, folosind trei metode diferite de sinteză și precursori diferiți: metoda hidrotermală, metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție și metoda sol-gel. Toate probele obținute 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 s-au determinat 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.

2. analiza de difracție cu raze X, arată că metoda sol-gel este cea mai indicată metodă pentru sinteza probelor perovskitice de NaTaO<sub>3</sub> 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.



3. în cazul prezenței ionilor dopanți de Cu sau Al în structura  $\text{NaTaO}_3$ , 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.

4. în vederea determinării conductivității electrice a probelor și a evidențierii proceselor de relaxare electrică, s-au efectuat măsurători de impedanță complexă într-un domeniu de frecvențe situat între 20 Hz și 2 MHz și la diferite temperaturi cuprinse între 30 °C și 200 °C. În acest scop a fost proiectată și realizată o instalație experimentală care poate fi conectată la un RLC-metru tip Agilent 4090-A și care este descrisă în cap. 3.

5. efectuarea unui studiu referitor la dependența de temperatură a rezistivității electrice la diferite temperaturi  $T$ , din domeniul (30 - 200) °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 °C pentru proba A și respectiv 200 °C pentru proba B). Ca probă de referință s-a ales o a treia probă, constând din  $\text{NaTaO}_3$  pur și care a fost preparată prin metoda sol-gel (notată proba C). Pe baza măsurătorilor de rezistivitate electrică s-a determinat energia de activare termică a probelor  $E_a$ , obținându-se valoarea 0,47 eV pentru proba A, 0,45 eV pentru proba B (formate dintr-un amestec de oxizi de Na-Ta inclusiv  $\text{NaTaO}_3$ ) și 0,82 eV pentru proba C (proba care conține numai faza perovskit  $\text{NaTaO}_3$ ) confirmând astfel comportamentul tipic semiconductoarelor pentru toate probele.

6. 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 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  $W$ . 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  $\text{NaTaO}_3$  și oxizi de sodiu și tantal (Na-Ta), în timp ce proba C este  $\text{NaTaO}_3$  pur.

7. 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 s-a 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 ceea ce înseamnă că proprietățile capacitive și rezistive ale probelor determinate prin procesele de relaxare, corespund particulelor și respectiv limitelor de separație dintre particule. Acest lucru este în corelație cu faptul că structura cristalină a acestor probe are două faze ( $\text{NaTaO}_3$  și  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Componenta imaginară  $Z''$  a probelor S2 și SG prezintă un singur maxim corespunzător unui proces de relaxare ceea ce înseamnă că proprietățile capacitive și rezistive ale probelor corespund doar particulelor. Această comportare a probelor poate fi pusă în corelație cu faptul că structura cristalină a acestor probe are o singură fază ( $\text{NaTaO}_3$ ) cu structură perovskit.

8. Proba de  $\text{NaTaO}_3$  sub formă de pulbere, dopată cu ioni metalici de Cu sintetizată prin metoda ultrasonării cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, 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,

cea 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 descrește cu temperatura, după o lege de tip Arrhenius, în timp ce la temperaturi ridicate între (80-120) °C, timpul de relaxare crește rapid cu creșterea temperaturii. În domeniul temperaturilor cuprinse între 30 °C și 70 °C, a fost evaluată energia de activare termică datorată procesului de relaxare obținând valoarea 0,20 eV.

9. Din dependența de temperatură a conductivității statice  $\sigma_{dc}(T)$  și pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott, a fost determinată 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  $\sigma_{dc}$  descrește cu creșterea temperaturii.

10. Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ  $\sigma_{AC}$  a probei, arată că  $\sigma_{AC}$  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<sub>3</sub> 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 s-a 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> dopate cu ioni metalici de Cu.

11. Conductivitatea electrică statică  $\sigma_{dc}$  a probelor de NaTaO<sub>3</sub> dopate cu ioni de Al, rămâne aproximativ constantă, pentru ambele probe, până la frecvența de 10 kHz. Valoarea  $\sigma_{dc}$  corespunzătoare probei de NaTaO<sub>3</sub> 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 NaTaO<sub>3</sub> sintetizate prin metoda sol-gel în raport cu probele obținute prin metoda ultrasonării și dopate cu ioni metalici de Al.

12. Pentru două probe ceramice de NaTaO<sub>3</sub>, 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), a fost 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  $\sigma_{dc}$ , corespunzătoare frecvențelor joase și care rămâne aproximativ constantă până la frecvența de 10 kHz și din componenta de curent alternativ  $\sigma_{ac}$  care crește rapid cu frecvența și corespunde frecvențelor înalte ( $f > 200$  kHz).

13. Componenta  $\sigma_{dc}$  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  $\sigma_{ac}$  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 NaTaO<sub>3</sub> 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.

14. Utilizând modelul CBH (*correlated barrier hopping*), s-a 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 NaTaO<sub>3</sub> 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 NaTaO<sub>3</sub>, care este între (1 - 3) eV.

#### Bibliografie selectivă

- [1] P. K. Panda, B. Sahoo, PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review, *Ferroelectrics*, 474, 128, (2015)
- [2] 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)
- [3] W. Wunderlich, NaTaO<sub>3</sub> composite ceramics - A new thermoelectric material for energy generation, *J. Nuclear Mater.*, 389, 57-61, (2009)
- [4] M. R. Levy, PhD Thesis, University of London, (2005)
- [5] P. S. Kireev, Fizica semiconductoarelor, Ed. Șt. Și Encicl., București, (1977)
- [6] Uttam K. Mahto, Sumit K. Roy, Kumar AmarNath, Kamal Prasad, Effect of high-energy ball milling on the electrical properties of NaTaO<sub>3</sub> ceramic, *Processing and Application of Ceramics*, 10(3), 143-152, (2016)
- [7] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea, New York, 1983.
- [8] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, (2000)
- [9] W. Wunderlich, NaTaO<sub>3</sub> composite ceramics - A new thermoelectric material for energy generation, *J. Nuclear Mater.*, 389, 57-61, (2009)
- [10] Wilfried Wunderlich, Susumu Soga, Microstructure and Seebeck voltage of NaTaO<sub>3</sub> composite ceramics with additions of Mn, Cr, Fe or Ti, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 11, No. 2, pp. 233-236 (2010)
- [11] Zhang De Yuan, Zang Wen Qiang, *Tehnological Sciences*, 5, 1275, (2011)
- [12] Yiguo Su, Shuwei Wang, Yue Meng, Hui Han, Xiaojing Wang, Dual substitutions of single dopant Cr<sup>3+</sup> in perovskite NaTaO<sub>3</sub>: synthesis, structure, and photocatalytic performance, *RSC Advances*, 2, 12932-12939, (2012)
- [13] Wan-Hsien Lin, Ching Cheng, Che-Chia Hu, Hsisheng Teng, NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts of different crystalline structures for water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, *Applied Physics Letters* 89(21), 211904, (2006)
- [14] P. Sfirloaga, I. Malaescu, M. Poienar, M.C. Nicolae, **D. Malaescu**, P. Vlazan, *Synthesis, structural and electrical properties of NaTaO<sub>3</sub>:Cu*, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*,

- 27, 11, (2016) 11640–11645, DOI 10.1007/s10854-016-5299-2
- [15] **D. Malaescu**, P. Sfirloaga, P. Barvinschi, P. Vlazan, C. N. Marin, I. Malaescu, *Study of some physical properties of aluminum or copper doped NaTaO<sub>3</sub> powder samples*, Physics Conference TIM-15/16, Timisoara, 26-28 May (2016), Romania (poster);
- [16] **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 (2016) 133-137
- [17] **D. Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, *Electric properties of NaTaO<sub>3</sub> obtained by Hydrothermal method*, *Analele Universității de Vest din Timișoara, Seria Fizică*, Vol. LVIII (2015) 48-55
- [18] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- [19] **Dan Malaescu**, Ioan Grozescu, Paula Sfirloaga, Paulina Vlazan, Catalin N. Marin, *Characterization of NaTaO<sub>3</sub> obtained by hydrothermal method*, *20<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 22 September 2014, Szeged, SZAB, Hungary*;
- [20] **Dan Malaescu**, I. Grozescu, P. Sfirloaga, P. Vlazan, C. N. Marin, *Electric properties of sodium tantalate (NaTaO<sub>3</sub>) obtained by hydrothermal method*, *Physics Conference TIM-14*, Timisoara, 25-27 Nov. (2014), Romania.
- [21] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* 22, (1993), 111–195
- [22] **D. Malaescu**, P. Sfirloaga, P. Barvinschi, P. Vlazan, C. N. Marin, I. Malaescu, *Study of some physical properties of aluminum or copper doped NaTaO<sub>3</sub> powder samples*, Physics Conference TIM-15/16, Timisoara, 26-28 May (2016), Romania.