

UNIVERSITATEA DE VEST DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE FIZICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE FIZICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE UNOR FERITE DE MANGAN

Coordonator științific:

Prof. univ. dr. IOSIF MĂLĂESCU

Doctorand:

PERJU ANTOANETTA CORINA (LUNGU)

TIMIȘOARA, 2017

MULȚUMIRI

Prezenta teză de doctorat a fost elaborată sub îndrumarea distinsului Prof. univ. dr. **Iosif Mălăescu**, căruia îi adresez în mod special, pe această cale, mulțumirile mele cele mai alese, pentru sprijinul permanent pe care mi l-a acordat și pentru dezbaterile științifice fructuoase legate de realizarea acestei teze, care n-ar fi putut avea această formă fără contribuția și sugestiile domniei sale.

Obținerea și caracterizarea morfo-structurală a probelor s-a realizat în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată (I.N.C.E.M.C.) Timișoara, fapt pentru care doresc să aduc calde mulțumiri doamnei **CS dr. Paulina Vlăzan** pentru ajutorul acordat în obținerea probelor de ferită de mangan 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).

Doresc să le mulțumesc și distinșilor profesori din cadrul comisiei de îndrumare a tezei de doctorat: **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.

Mulțumesc tuturor colegilor cercetători, cadre didactice și tehnicieni de la I.N.C.E.M.C. Timișoara și de la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara, pentru susținere și sprijinul acordat.

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

Nu în ultimul rând, mulțumirile se îndreaptă către familia mea, care mi-a acordat sprijinul necondiționat și echilibrul necesar desfășurării întregii activități profesionale.

CUPRINS

CUPRINS /5

INTRODUCERE/9

CAPITOLUL 1/17

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE FERITELOR/17

1.1. Generalități; istoric/17

1.2. Materiale magnetice /18

1.2.1. Clasificarea materialelor din punct de vedere magnetic/19

1.3. Ferite. Structura feritelor/21

1.4. Structura spinelică a feritelor/23

1.5. Proprietăți electrice ale feritelor/26

1.6. Proprietăți magnetice ale feritelor/28

1.7. Proprietăți mecanice/29

CAPITOLUL 2/31

OBȚINEREA FERITELOR DE MANGAN SUB FORMĂ DE PULBERE/31

2.1. Metode de obținere a feritelor de mangan/31

2.2. Metode convenționale (ceramice)/34

2.3. Metode neconvenționale/36

2.3.1. Coprecipitarea chimică/36

2.3.1.1. *Coprecipitarea asistată de microunde/37*

2.3.1.2 *Coprecipitarea asistată ultrasonic/38*

2.3.2. Metoda hidrotermală/39

2.3.2.1 *Metoda hidrotermală în câmp de microunde/41*

2.3.2.2 *Metoda hidrotermală asistată de ultrasunete/42*

2.3.3. Metoda prin combustie/43

2.3.4. Metoda sol-gel/44

2.3.5. Metoda solvotermală/45

2.3.6. Metoda sintezei prin microemulsie/46

CAPITOLUL 3/49

METODE DE ANALIZĂ ȘI DE MĂSURARE A PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ȘI MAGNETICE PENTRU PROBELE DE FERITĂ DE MANGAN SUB FORMĂ DE PULBERE/49

- 3.1. Difrakția de raze X (XRD)/49
- 3.2. Microscopie electronica de baleaj/spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (SEM/EDAX)/51
- 3.3. Spectroscopia în infraroșu (FT-IR)/53
- 3.4. Măsurarea rezistivității electrice/55
 - 3.4.1. Metoda de masurare în patru puncte (metoda celor 4 sonde coliniare)/56
 - 3.4.2. Metoda celor două puncte (metoda celor două sonde)/56
 - 3.4.3. Instalație experimentală de laborator realizată pentru măsurarea dependenței de temperatură a rezistivității electrice/57
- 3.5. Metoda RLC metrului pentru determinarea impedanței complexe a probelor/59
- 3.6. Metoda de măsurare a curbei de magnetizare a probelor/63

CAPITOLUL 4/69

CONTRIBUȚII LA PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A PROBELOR DE FERITĂ DE MANGAN SUB FORMĂ DE PULBERE/69

- 4.1. Metode de obținere a probelor/69
 - 4.1.1. Metoda coprecipitării chimice/70
 - 4.1.1.1. Metoda coprecipitării clasice/71
 - 4.1.1.2. Metoda coprecipitării asistată ultrasonic/72
 - 4.1.2. Metoda calcinării directe/74
 - 4.1.3. Metoda hidrotermală/74
 - 4.1.3.1. Metoda hidrotermală clasică/74
 - 4.1.3.2. Metoda hidrotermală cu dopanți de Ni și Zn/75
- 4.2. Analiza structurală și morfologică a probelor de ferită de mangan obținute prin diferite metode utilizând aceiași precursori/77
 - 4.2.1. Analiza structurală și morfologică a probei de ferită de mangan obținute utilizând ca reactanți $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /78
 - 4.2.2. Analiza structurală și morfologică comparativă a probelor de ferită de mangan obținute prin metoda coprecipitării asistată ultrasonic/83
 - 4.2.3. Analiza structurală și morfologică comparativă a probelor nedopate și dopate cu Ni și Zn a feritei de mangan obținute prin metoda hidrotermală/87

4.3. Concluzii parțiale/91

CAPITOLUL 5/93

STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE PROBELOR DE FERITĂ DE MANGAN NEDOPATE/93

5.1. Studiul influenței metodei de preparare a probelor de ferită de mangan asupra conductivității lor electrice/93

5.1.1. Scopul studiului/93

5.1.2. Caracterizare morfo-structurală a probelor/94

5.1.3. Investigarea proprietăților electrice ale probelor $MnFe_2O_4$ sub formă de pulbere/95

5.1.3.1. Studiul dependenței de temperatură a rezistivității electrice/95

5.1.3.2. Mecanismul conducției electrice în probele de ferită de mangan investigate/98

5.1.4. Concluzii parțiale/100

5.2. Studiul proprietăților electrice ale pulberilor de ferită de mangan utilizând metoda impedanței complexe/101

5.2.1. Scopul cercetării/101

5.2.2. Caracterizare morfo-structurală a probelor/102

5.2.3. Dependența de frecvență și temperatură a impedanței complexe/104

5.2.4. Proprietăți magnetice ale probelor/109

5.2.5. Concluzii parțiale/110

5.3. Investigații experimentale asupra transformărilor structurale induse de tratamentul termic în ferită de mangan/112

5.3.1. Scopul cercetării/112

5.3.2. Rezultate experimentale/112

5.3.2.1. Caracterizarea structurală și morfologică a probelor/112

5.3.2.2. Conductivitatea electrică statică a probelor/113

5.3.2.3. Impedanța complexă a probelor/114

5.3.2.4. Măsurători magnetice/115

5.3.3. Concluzii parțiale/117

CAPITOLUL 6/119

STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE PROBELOR DE FERITĂ DE MANGAN DOPATE/119

6.1. Investigații experimentale cu privire la efectul dopării feritelor de $MnFe_2O_4$ cu ioni de Ni sau Zn, asupra proprietăților structurale, electrice și magnetice ale acestora/119

6.1.1. Scopul studiului/119

6.1.2. Proprietățile structurale și morfologice/119

6.1.3. Dependența de frecvență și temperatură a impedanței complexe a probelor de ferită de mangan dopate cu ioni metalici de Ni sau Zn/120

6.1.4. Analiza proceselor de conducție electrică în probele investigate/124

6.1.4.1. Conductivitatea electrică complexă/124

6.1.4.2. Investigații experimentale privind conductivitatea electrică în probe de $MnFe_2O_4$ dopate cu ioni de Ni sau Zn/125

6.1.4. Proprietăți magnetice ale probelor/135

6.2.5. Concluzii parțiale/137

CAPITOLUL 7/141

CONCLUZII GENERALE/141

BIBLIOGRAFIE/147

ANEXE/161

CUVINTE CHEIE: ferite de mangan, spinel, perovskit, obținere, structură, morfologie, difracție de raze X, spectroscopie de masă, spectroscopie în infraroșu, rezistența electrică, rezistivitate, impedanță complexă, proprietăți magnetice.

REZUMAT TEZĂ

Sinteza materialelor cu proprietăți electrice și magnetice controlate reprezintă un domeniu de mare interes la ora actuală. Una din direcțiile majore spre care s-a orientat cercetarea în acest domeniu o constituie elaborarea de noi metode de sinteză care să permită, prin tehnologii accesibile sinteza de nanomateriale cât mai fine și cu morfologie controlată.

Feritele reprezintă o clasă de materiale cu importante proprietăți magnetice, electrice, catalitice, obținute prin variația corespunzătoare a compoziției lor chimice fiind utilizate pe scară largă în industria electronică și a telecomunicațiilor.

Ferita de mangan $MnFe_2O_4$ este un oxid magnetic cu structură cubică de spinel și aparține clasei de ferite moi caracterizate prin permeabilități magnetice mari și pierderi mici. Acestea prezintă caracteristici magnetice superioare, fiind utilizate în obținerea de dispozitive de microunde, tije de antene, cipuri de memorie pentru calculatoare, precum și în multe ramuri ale ingineriei electronice și telecomunicațiilor.

Scopul principal al cercetării constă în obținerea nanopulberilor de ferită de mangan cu proprietăți electrice și magnetice corespunzătoare, 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 ferită de mangan sub formă de pulberi nedopate și dopate cu ioni de Ni sau Zn, preparate prin cinci metode diferite: coprecipitarea și coprecipitare asistată ultrasonic, metoda hidrotermală și hidrotermală cu dopanți, calcinare;
- studierea proprietăților electrice și magnetice ale pulberilor de ferită de mangan obținute prin diferite metode;

- studiul dependenței de temperatură a rezistivității și a impedanței complexe a pulberilor de ferită de mangan obținute prin metode diferite;
- investigații experimentale asupra transformărilor structurale induse prin tratament termic în diferite probe de ferită de mangan;
- efectul dopanților asupra mecanismului de conducție electrică din probe și a proprietăților magnetice.

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

În acest sens, am prezentat metodele de preparare, caracteristicile structurale și morfologice ale unui număr de unsprezece probe de ferită de mangan obținute prin: coprecipitarea chimică (probele A și B), coprecipitare asistată ultrasonic cu sonotrodă imersată în mediul de reacție (probele E, F, G, H), calcinare directă (proba C), metoda hidrotermală în diverse variante din precursori diferiți (proba D și I) și substituirea Mn din probele de ferită cu Ni și Zn (proba J și K). Pulberile astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și structural prin analiza difracției de raze X (XRD), spectroscopie în infraroșu (FT-IR) și microscopie electronică de baleiaj (SEM/ EDAX). Totodată au fost realizate măsurători electrice în câmp static, măsurători dielectrice și magnetice asupra probelor obținute fiind discutate în conformitate cu structura acestora.

Teza de cercetare este structurată în șapte 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, la istoricul, caracteristicile feritelor în general și caracteristicile feritelor de mangan de tip spinelic în mod special, fiind specificate totodată aplicațiile feritelor și utilizarea lor în diverse domenii. Sunt prezentate diverse aspecte legate de materialele magnetice, clasificarea materialelor din punct de vedere magnetic, structura feritelor în general, punându-se accent pe structura de tip spinel a feritelor de mangan. Feritele de mangan, fiind materiale ferimagnetice, prezintă proprietăți electrice, magnetice și mecanice specifice care sunt prezentate la modul general în partea de final a capitolului.

Capitolul 2 constituie un studiu documentat referitor la metodele de obținere ale feritelor (metode convenționale sau ceramice și metode neconvenționale), fiind descrise pe scurt metodele chimice de preparare a feritelor sub formă de pulbere. Metode convenționale (ceramice) care constau în obținerea materialelor oxidice de tipul AB_2O_4 sub forma de

nanoparticule au loc prin reacții în fază solidă la temperaturi ridicate, din reactanți oxizi metalici sau prin descompunerea termică în oxizi a carbonaților, azotaților, oxalaților, sulfatilor, conducând la cantități mari de pulberi de ferită, 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. Aceste metode s-au impus în ramuri ale industriei unde este necesară obținerea de materiale cu puritate ridicată cu proprietăți speciale și texturi controlate la nivel granometric. Având în vedere aceste caracteristici ale metodelor neconvenționale, au fost descrise metodele de obținere cu rezultate relevante în obținerea feritelor de mangan (metoda coprecipitării chimice, hidrotermală, prin combustie, sol-gel, solvotermală, prin microemulsie).

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

În capitolul 4 sunt prezentate contribuțiile proprii la prepararea feritelor de mangan și caracterizarea morfologică și structurală a probelor de ferită de mangan obținute. Au fost sintetizate unsprezece probe de ferită de mangan prin cinci metode diferite de sinteză (metoda coprecipitării chimice clasică, metoda coprecipitării asistată ultrasonic, metoda calcinării directe, metoda hidrotermală clasică și hidrotermală cu utilizarea dopanților), utilizând precursori diferiți. Toate probele au fost analizate structural și morfologic prin difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDAX), spectroscopie în infraroșu (FT-IR). Astfel s-a ajuns la concluzia că metoda hidrotermală dă cele mai bune rezultate în procesul de obținere a feritei de mangan de tip spinel, dar tratamentul termic la temperaturi ridicate nu este recomandat, din cauza instabilității ionilor Mn^{2+} care se oxidează la Mn^{3+} având loc transformarea fazei structurale de tip spinel în fază de tip perovskite. O parte din aceste cercetări au fost comunicate, ca cercetări preliminare, la conferințe internaționale.

Capitolul 5 cuprinde studiile experimentale și contribuțiile proprii în determinarea proprietăților electrice și magnetice ale probelor de ferită sintetizate care au fost discutate

comparativ. Astfel a fost studiată influența metodei de preparare a probelor de ferită de mangan asupra conductivității lor electrice pentru două probe de ferită de mangan $MnFe_2O_4$ sub formă de pulbere. Acestea au fost preparate pornind de la aceiași precursori, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ și $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ cât și de la $Fe(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ și $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$, prin două metode diferite: prin coprecipitare, urmată de calcinare la $900\text{ }^\circ\text{C}$ (proba B) și prin metoda hidrotermală (proba D). Analiza prin difracție de raze X arată că proba D, obținută hidrotermal, este o ferită de mangan cu structură spinelică ($MnFe_2O_4$), în timp ce proba B, preparată prin calcinare urmată de un tratament termic la $900\text{ }^\circ\text{C}$, este un amestec de mai multe substanțe, ceea ce arată că metoda de preparare care implică etapa de calcinare nu este adecvată pentru obținerea nanoparticulelor de ferită de mangan de tip spinel.

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 am determinat energia de activare termică a probelor E_a , confirmând astfel comportamentul tipic semiconductoarelor pentru cele două probe. În domeniul de temperatură investigat, 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 . În concluzie, rezultatele experimentale au arătat că proprietățile electrice ale probelor investigate depind foarte mult de metoda de preparare a probei, deci de compoziția probei iar mecanismul conducției electrice în probele de ferită de mangan preparate prin două metode diferite poate fi explicat utilizând modelul teoretic VRH a lui Mott. [A. Lungu, I. Malaescu, C.N. Marin, P. Vlazan, P. Sfirloaga, The electrical properties of manganese ferrite powders prepared by two different methods, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 462, 1 April 2015, Pages 80-85].

Un alt studiu prezentat în acest capitol este studiul proprietăților electrice ale pulberilor de ferită de mangan. Utilizând metoda impedanței complexe a fost aplicat pentru alte două probe de ferită de mangan $MnFe_2O_4$, preparate prin metoda calcinării directe și respectiv metoda hidrotermală. Scopul studiului a constat în investigarea caracteristicilor dielectrice și rezistive ale probelor. 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 diferite temperaturi situate între $30\text{ }^\circ\text{C}$ până la $110\text{ }^\circ\text{C}$, urmărind totodată și efectul metodei de sinteză și a compoziției probelor asupra acestor

caracteristici. 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.

Rezultatele arată că timpul de relaxare scade odată cu creșterea temperaturii, ceea ce sugerează existența în probe a unui proces de relaxare activat termic. Valorile obținute pentru energia de activare E_a , datorată relaxării sunt mici și arată că procesul de relaxare și conductivitatea electrică sunt datorate efectului limitei de grăunți/particule din probele investigate.

Analiza spectroscopiei de impedanță complexă a probelor a arătat că dependența $Z''(Z')$ prezintă un singur semicerc la toate temperaturile, ceea ce înseamnă că procesul electric este caracterizat printr-un mecanism unic de relaxare. Procesele electrice care au loc în probe sunt corelate cu microstructura probei, atunci când acestea sunt modelate cu un circuit electric echivalent. Rezultatele obținute din spectroscopie de impedanță complexă $Z''(Z')$ au fost filtrate cu un circuit echivalent RC paralel și astfel parametrii R și C ai probelor au fost evaluați. Rezultatele arată că proprietățile capacitive și rezistive ale probelor investigate sunt determinate de procesele de conducție și de relaxare din materialele investigate. Măsurătorile magnetice ale probelor, indică faptul că ambele probe prezintă proprietăți magnetice, cu ciclu de histerezis îngust, din care am determinat parametrii magnetici: magnetizarea de saturație (σ_s), câmpul coercitiv (H_c) și magnetizarea remanentă (σ_r). Rezultatele obținute arată o corelație între parametrii magnetici obținuți și metoda de preparare a probei de ferită de mangan și structura acesteia: parametrii magnetici ai feritei de mangan cu structură spinel (obținută prin metoda hidrotermală) sunt mult mai mari decât cei ai feritei de mangan, cu structură perovskitică (obținută prin calcinare directă). [I. Mălăescu, **A. Lungu**, C. N. Marin, P. Vlăzan, P. Sfirloagă, Complex impedance of manganese ferrite powders obtained by two different methods, *Annals of the West University of Timisoara, Physics Series*; 2013, Vol. LVIII, 2015, DOI: 10.1515/awutp -2015-0203].

Ultimul studiu prezentat în capitol a constatat în diferite investigații experimentale asupra transformărilor structurale induse de tratamentul termic în ferita de mangan. Pentru realizarea acestei cercetări au fost patru probe de ferită de mangan sintetizate prin metoda

coprecipitării asistată ultrasonic cu sonotrodă imersată în mediul de reacție, tratate termic la temperaturi diferite: 80 °C (proba E), 400 °C (proba F), 700 °C (proba G) și 1000 °C (proba H) timp de 2 ore în aer. Probele au fost investigate utilizând analiza prin difracție de raze X, microscopia electronică de baleiaj (SEM), precum și măsurători de impedanță complexă și măsurători magnetice. Scopul acestei cercetări a fost de a urmări efectul temperaturii asupra transformărilor structurale și chimice din probele de ferită de mangan analizate și a corela aceste transformări structurale cu rezultatele obținute din măsurătorile de impedanță complexă și din măsurătorile magnetice. S-a constatat că transformarea chimică de fază prin tratament termic, de la faza spinel $MnFe_2O_4$ la perovskit $MnFeO_3$, afectează puternic atât proprietățile electrice, cât și comportarea magnetică a probelor.[I. Malaescu, A. Lungu, C.N. Marin , P. Vlazan, P. Sfirloaga, G.M. Turi, Experimental investigations of the structural transformations induced by the heat treatment in manganese ferrite synthesized by ultrasonic assisted coprecipitation method, *Ceramics International*, Volume 42, Issue 15, 15 November 2016, Pages 16744–16748].

Capitolul 6 prezintă analiza comparativă a proprietăților electrice și magnetice ale probelor nedopate și dopate cu Ni și Zn a feritei de mangan obținute prin metoda hidrotermală. Au fost obținute pulberi de ferită de mangan prin metoda hidrotermală și pulberi de ferită de mangan dopate cu Zn și Ni pornind de la precursori $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ pentru ferita de mangan nedopată și adăugând $Zn(NO_3)_2$ pentru feritele mixte Mn-Zn și $Ni(NO_3)_2$ pentru feritele mixte Mn-Ni. Probele au fost investigate utilizând analiza prin difracție de raze X, microscopia electronică de baleiaj (SEM), precum și măsurători de impedanță complexă și măsurători magnetice. Scopul studiului a constat în investigarea caracteristicilor dielectrice, rezistive și magnetice ale probelor. S-a constatat că doparea feritelor de mangan, prin adăugarea de Zn, favorizează proprietățile electrice și magnetice ale feritelor.

Concluziile tezei

Principalele rezultate și contribuții originale obținute în cadrul tezei de doctorat, sunt după cum urmează:

1. Rezultatele obținute din analiza structurală și morfologică a probelor arată că metoda hidrotermală dă rezultatele cele mai bune în procesul de obținere a feritei de mangan cu structură spinelică ($MnFe_2O_4$) dar tratamentul termic la temperaturi ridicate (peste 200 °C) nu este recomandat, din cauza instabilității ionilor Mn^{2+} care se oxidează la Mn^{3+} .

2. Prin compararea rezultatelor analizelor probelor de ferită de mangan obținute prin metoda coprecipitării cu sontoțrodă imersată în mediul de reacție utilizată **pentru prima dată de noi** în obținerea feritelor de mangan (probele E, F, G și H), a rezultat că odată cu creșterea temperaturii de tratament termic (coacere) de peste 400 °C are loc o transformare structurală a probei de la faza spinel (MnFe_2O_4) la perovskit (MnFeO_3), fapt constatat totodată printr-o creștere a granulației și reducerea aglomerării, acestea fiind specifice feritei FeMnO_3 cu structură perovskitică. În studiul pe care l-am efectuat, am arătat că transformarea chimică de fază prin tratament termic, de la faza spinel MnFe_2O_4 la perovskit MnFeO_3 , afectează puternic atât proprietățile electrice cât și comportarea magnetică a probelor. Rezultatele au fost publicate recent în lucrarea: *Experimental investigations of the structural transformations induced by the heat treatment in manganese ferrite synthesized by ultrasonic assisted coprecipitation method*, din **Ceramics International**, 42 (2016) 16744–16748, având factor ISI (autori: I. Malaescu, **A.Lungu**, C.N.Marin, P.Vlazan, P.Sfirloaga, G.M.Turi).

3. În vederea evidențierii proceselor de relaxare electrică și a determinării conductivității probelor 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 °C și 200 °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

4. 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) °C, pentru două probe de ferită de mangan MnFe_2O_4 sub formă de pulbere, preparate prin două metode diferite: prin coprecipitare, urmată de calcinare la 900 °C (proba B) și prin metoda hidrotermală (proba D). Pe baza măsurătorilor de rezistivitate electrică am determinat energia de activare termică a probelor E_a , obținându-se valoarea 0,430 eV pentru proba B (care conține alte trei faze pe lângă cea spinelică de MnFe_2O_4) și 0,325 eV pentru proba D (proba care conține numai faza spinel MnFe_2O_4) confirmând astfel comportamentul tipic semiconductoarelor pentru cele două probe.

5. În domeniul de temperatură investigat, 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*). Rezultatele experimentale obținute arată că parametrii Mott ai probelor de ferită de mangan preparate prin două metode diferite, depind atât de metoda de preparare, cât și de compoziția structurală a probelor. Valorile parametrilor Mott pentru proba D obținută hidrotermal sunt mai mici decât parametrii Mott corespunzători probei B obținută prin calcinare. Acest rezultat poate fi corelat cu faptul că proba D este formată dintr-un singur

tip de nanoparticule de ferită de mangan de tip spinel (MnFe_2O_4), în timp ce proba B conține un amestec de substanțe (MnFe_2O_4 , FeMnO_3 , Mn_2O_7 și Fe_2O_3). Rezultatele evidențiate au fost publicate în lucrarea: *The electrical properties of manganese ferrite powders prepared by two different methods*, **Physica B**, 462 (2015) 80–85, având factor ISI (autori **A. Lungu**, I. Malaescu, C. N. Marin, P. Vlazan, P. Sfirloaga).

6. Rezultatele obținute din spectroscopia de impedanță complexă $Z''(Z')$ au fost fitate cu un circuit echivalent RC paralel evaluând astfel parametrii R și C ai probelor atribuiți efectelor limitelor de separare dintre particule/grăunți. 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.

7. Măsurătorile magnetice ale probelor, indică faptul că ambele probe prezintă proprietăți magnetice, cu ciclu de histerezis îngust, din care am determinat parametrii magnetici: magnetizarea de saturație (σ_s), câmpul coercitiv (H_c) și magnetizarea remanentă (σ_r). Rezultatele obținute arată o corelație între parametrii magnetici obținuți și metoda de preparare a probei de ferită de mangan și structura acesteia: parametrii magnetici ai feritei de mangan D, cu structură spinel (obținută prin metoda hidrotermală) sunt mult mai mari decât cei ai feritei de mangan C, cu structură perovskitică (obținută prin calcinare directă). Rezultatele evidențiate au fost publicate în lucrarea: *Complex impedance of manganese ferrite powders obtained by two different methods*, *Analele Universității de Vest din Timișoara*, Vol. LVIII, 2015 Seria Fizică (autori I. Malaescu, **A. Lungu**, C. N. Marin, P. Vlazan, P. Sfirloaga).

8. Pornind de la o probă de ferită de mangan MnFe_2O_4 (proba I) sintetizată prin metoda hidrotermală au fost preparate încă două probe prin doparea cu ioni de Ni (proba J) și respectiv ioni de Zn (proba K). Toate aceste probe au fost analizate atât din punct de vedere al proprietăților electrice prin măsurători de conductivitate electrică cât și din punct de vedere al proprietăților magnetice prin ridicarea curbelor de histerezis.

9. Studiul conductivității electrice a probelor, l-am efectuat în domeniul de frecvență cuprins între 100 Hz și 2 MHz și la temperaturi situate între (30-130) °C pe baza măsurătorilor de impedanță complexă. Rezultatele arată că la toate temperaturile investigate, spectrul de conductivitate pentru cele trei probe, 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.

10. Componenta statică a conductivității σ_{DC} , atât pentru proba de ferită nedopată cât și pentru probele dopate rămâne aproximativ constantă până la frecvența de 10 kHz, la fiecare din temperaturile investigate. Rezultatele arată că valoarea σ_{DC} pentru ferita de mangan dopată

cu ioni de Zn (proba K) este cu un ordin de mărime mai mare decât conductivitatea σ_{DC} a celorlalte probe.

11. Din dependența de temperatură a conductivității statice și pe baza modelului de salt variabil, VRH (*variable-range hopping*) a lui Mott, am determinat energia de activare datorită proceselor de conducție din probele investigate. Rezultatele arată că în cazul probei nedopate și a celei dopate cu Ni, panta conductivității se schimbă la temperatura de (70-80) °C ceea ce sugerează o posibilă transformare structurală în probele respective și totodată faptul că energia de activare a conducției depinde de domeniul de temperatură. Pentru proba K dopată cu ioni de Zn panta conductivității este aceeași ceea ce înseamnă că energia de activare a conducției pentru această probă are o singură valoare. Valorile obținute pentru energia de activare a conducției sunt similare cu cele obținute pentru energia de activare corespunzătoare relaxării electrice.

12. Rezultatele obținute pentru conductivitatea electrică în câmp alternativ σ_{AC} a probelor, arată că σ_{AC} crește brusc la frecvențe mari ale câmpului ($f > 200$ kHz) și depinde de temperatură, acest lucru putând fi datorat faptului că pe măsură ce frecvența crește, nanoparticulele de ferită devin mai active din punct de vedere al conducției electrice datorită saltului electronilor între ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} , din interstițiile octaedrice iar conductivitatea σ_{AC} crește cu creșterea frecvenței. Aceste rezultate au putut fi explicate pe baza modelului teoretic CBH (*correlated barrier hopping*), în care fenomenul de conducție din probele de ferită de mangan ($MnFe_2O_4$) dopate cu ioni de Ni sau Zn, este datorat unui proces de salt a purtătorilor de sarcină din material, între stările vecine cele mai apropiate.

13. Utilizând modelul teoretic CBH, am determinat energia benzii interzise W_m a probelor investigate. Valorile obținute pentru W_m , arată că doparea feritei de mangan cu ioni metalici de Ni sau Zn conduce la creșterea benzii de energie interzise a probei J dopată cu ioni de Ni și respectiv la scăderea benzii de energie interzise a probei K dopată cu ioni de Zn, față de banda de energie interzisă a probei I (ferită de mangan nedopată). Acest rezultat poate influența performanța electrică a probelor de ferită de mangan ($MnFe_2O_4$) dopate cu ioni metalici de Ni respectiv Zn, determinată de scăderea conductivității electrice (proba J), respectiv creșterea conductivității electrice (proba K), așa cum s-a observat și din măsurătorile experimentale.

Bibliografie selectivă

- [1] R. Tilley, Understanding Solids - The Science of Materials, *J. Wiley & Sons*, Chichester, West Sussex, England, 2004.
- [2] A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta and M. I. Alam, Dielectric Properties of Ni-Zn Ferrites Synthesized by Citrate Gel Method, *Mat. Sci. Eng. B*, (1999), 60, 156-162.
- [3] I. H. Gul and A. Maqsood, Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol-gel route, *J. Alloy. Compd.*, (2008), **465**, 227-231.
- [4] S. Diodati, Sintesi e caratterizzazione di ferriti nanostrutturate, (2013) Università degli Studi di Padova.
- [5] I. Mălăescu, Proprietăți magnetice ale materialelor, *Ed. Eurobit*, Timișoara, 2016
- [6] S. Cedighian, Ferite, Ed. Tehn., Bucuresti (1968)
- [7] L. Neel, Magnetic properties of ferrite: ferrimagnetism and antiferromagnetism *Ann. Phys.*,3, (1948) 137
- [8] W. H. Bragg, The structure of the spinel group of crystals, *Philosophical Magazine*, vol. 30, (1915) no. 176, pp. 305-315,
- [9] E.C. Snelling, Soft ferrites, Properties and applications, *Butterworth and Co., Ltd.* London (1998)
- [10] F.M. Smits, Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, *Bell System Technical Journal*, 34:711-718 (1958).
- [11] C. N. Marin, I. Malaescu, □ Fizica și tehnologia materialelor dielectrice □ , Editura Universitatii de Vest din Timisoara, 2008, ISBN 978-973-125-166-0
- [12] A. Ercuța Efecte magnetoelastice *Editura Politehnica*, 2008 ISBN 978-973-625-578-6, p. 72
- [13] **A. Lungu**, P. Vlazan , I. Malaescu , C. N. Marin, P. Sfirloaga, Electric properties of manganese ferrite obtained by different methods, TIM 13 Physics Conference, November 21-23, 2013, Timisoara, Romania.
- [14] Malaescu, **A. Lungu** , C. N. Marin, P. Vlazan, P. Sfarloaga, Impedance spectroscopy of some manganese ferrite powders. The 14th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP 2014, Constanta, July 2-4, 2014.
- [15] **A. Lungu** , I. Malaescu , C. N. Marin, P. Vlazan, P. Sfirloaga, Complex impedance of impedance of manganese ferrite powders obtained by different methods, TIM 14 Physics Conference, November 20-22, 2014, Timisoara, Romania.

- [16] I. Mălăescu, **A. Lungu**, C. N. Marin, P. Vlăzan, P. Sfirloagă, Effect of heat treatment on Manganese ferrite obtained by ultrasonically assisted hydrothermal method, The 15th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP 2015, Constanta, July 2-4, 2015.
- [17] **A. Lungu**, Iosif Malaescu, Catalin N. Marin, Paulina Vlazan, Paula Sfirloaga, *The influence of Hydrothermal method precursors on the electrical and magnetic properties of manganese ferrite*, TIM 15-16 International Physics Conference, Timisoara, Romania, May 26-28, 2016.
- [18] **A. Lungu**, I. Malaescu, CN. Marin, P. Vlazan, P. Sfarloaga: *The effect of the dopants on the structure, electric and magnetic properties of manganese ferrites*, The 16-th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta, July 7-9, 2016.
- [19] **A. Lungu**, I. Malaescu, C. N. Marin, P. Vlazan, P. Sfirloaga, The electrical properties of manganese ferrite powders prepared by two different methods, *Physica B*, 462 (2015) 80–85
- [20] Hill R. M., Hopping conduction in amorphous solids, *Phil. Mag.* 24 (1971) 1307;
- [21] Mott N.F., Conduction in non-Crystalline systems, *Philosophical Magazine*, Vol. 22 (1970) 7-29.
- [22] I. Mălăescu, **A. Lungu**, C. N. Marin, Paulina Vlăzan, Paula Sfirloagă, Complex impedance of manganese ferrite powders obtained by two different methods, *Analele Universității de Vest din Timișoara, Seria Fizică*, Vol. LVIII, (2015) 14-26 (DOI: 10.1515/awutp -2015-0203).
- [23] M. H. Abdullah, A. N. Yusoff, Frequency dependence of the complex impedances and dielectric behavior of some Mg–Zn ferrites, *Journal of Materials Science*, 32 (1997) 5817-5823
- [24] I. Mihalca, A. Ercuta, Structural relaxation in Fe₇₀Cr_{10.5}P_{11.5}Mn_{1.5}C_{6.5} amorphous alloy, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(2003)245
- [25] I. Mălăescu, **A. Lungu**, C. N. Marin, Paulina Vlăzan, Paula Sfirloagă, G. M. Turi, Experimental investigations of the structural transformations induced by the heat treatment in manganese ferrite synthesized by ultrasonic assisted co-precipitation method, *Ceramics International*, 42(2016)16744–16748