



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI,
FACULTATEA DE FIZICA

UNIVERSITATEA JOSEPH FOURIER, GRENOBLE,
FACULTATEA DE FIZICA

REZUMATUL LUCRĂRII DE DOCTORAT

Sinteza și Caracterizarea compușilor

$\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, (M = Ti, Fe)

Conducători Științifici

Prof.dr. Aurel Pop
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
Prof.dr. Pierre Bordet
Institutul Néel, CNRS, Grenoble, Franța

Student

Alexandru Okos

MMXIII

Sinteza și caracterizarea compușilor $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}$

Obiectivele și motivația

În ultimii ani compușii multiferoici au atras un interes considerabil datorită proprietăților unice ale acestor materiale, proprietăți în virtutea cărora compușii multiferoici pot prezenta diverse posibile aplicații începând de la condensatoare, senzori și actuatori și continuând până la memorii pentru calculatoare. Astfel PbVO_3 este un material foarte interesant. PbVO_3 prezintă aceeași structură tetragonală în care cristalizează și PbTiO_3 (care este un material feroelectric foarte bine cunoscut și îndelung studiat) și totodată conține ioni de vanadiu V^{4+} care poartă un spin $1/2$ astfel că este de așteptată apariția unei oarecare ordonări magnetice pentru acest compus. Cu toate acestea, comportarea magnetică a compusului nu a fost niciodată clar evidențiată ceea ce ridică următoarele două întrebări:

- 1) de ce PbVO_3 nu este magnetic?
- 2) este posibilă ajustarea compusului astfel încât acesta să devină magnetic?

Obiectivul proiectului a fost acela de a găsi un răspuns pentru întrebările de mai sus studiind sinteza și proprietățile fizice ale compușilor potențial multiferoici de forma $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ unde $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}$.

Au fost preparate două tipuri de probe, probe policristaline și monocristale. Setul de probe policristaline este mult mai mare și conține două serii de probe clasificate în funcție de tipul de substituție după cum urmează:

- seria probelor cu titan, având compoziția chimică $\text{PbV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, unde $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 1$
- seria probelor cu fier având compoziția $\text{PbV}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, unde $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.75$.

Probele sintetizate sub formă de monocristale au avut doar compoziția PbVO_3 .

Structura și proprietățile fizice ale probelor au fost studiate și s-a încercat corelarea rezultatelor și formarea unui model care să explice comportările foarte interesante și dese ori aparent contradictorii ale acestor compuși. Această lucrare discută rezultatele obținute în timpul studiului și încearcă să clarifice unele aspecte

rămase nerezolvate în cercetarea sistemului $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, fără a avea pretenția de a ajunge la o concluzie definitivă.

Lucrarea este structurată în cinci capitole. Primul capitol discută fenomenele fizice fundamentale din spatele compușilor multiferoici scoțând în evidență proprietățile exotice prezentate de către materialul studiat în această lucrare. Tot în primul capitol este prezentat și un rezumat al rezultatelor publicate deja în literatura materialului de bază (PbVO_3) și a compușilor derivați din acesta.

Al doilea capitol descrie metodele experimentale și tehnicile de investigație folosite pe parcursul acestui studiu.

Al treilea capitol prezintă metodele de preparare, echipamentele de presiune înaltă și condițiile de reacție necesare sintetizării acestor compuși. Discuția continuă cu primele rezultate, respectiv determinarea purității fazei.

Al patrulea capitol discută în detaliu proprietățile structurale și microstructurale ale probelor.

Ultimul capitol este rezervat descrierii proprietăților magnetice și dielectrice ale compușilor $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$.

Deoarece proprietățile materialelor depind în mare măsură de structura acestora, capitolele se intersectează dese ori, în fiecare capitol fiind readuse în discuție rezultate prezentate anterior. Măsurătorile de absorbție de raze X constituie nucleul lucrării deoarece aceste măsurători au permis determinarea stărilor de oxidare ale ionilor din poziția B (unde are loc substituția). Din aceste observații aproape întregul set de proprietăți structurale și fizice este explicat. Este demonstrat faptul că substituția cu titan este izovalentă ceea ce duce la formarea soluției solide $\text{PbVO}_3\text{-PbTiO}_3$ și la diluarea rețelei magnetice a compusului PbVO_3 . Pe de altă parte, substituția cu fier nu mai este izovalentă și astfel soluția solidă $\text{PbVO}_3\text{-PbFeO}_3$ (existența compusului PbFeO_3 nu a fost niciodată raportată) se oprește la $x = 0.5$. Dezordinea cauzată de către substituția cu fier (tradusă prin existența a 3 ioni diferiți în aceeași poziție cristalografică) duce la formarea unei stări magnetice asemănătoare unei sticle de spin și în același timp la formarea unui relaxor ferroelectric.

Cuvinte cheie: PbVO_3 , compusi multiferoici, sinteză la presiune înaltă, difracție de raze X și de neutroni, Raman, RES, SQUID

Cuprins

Capitolul I. Compusul multiferic PbVO ₃	7
I.1. Introducere în domeniul materialelor multiferice.....	7
I.2. Condiții pentru considerarea unui material ca fiind multiferic.....	8
I.3. Rezultate publicate pentru PbVO ₃	9
Capitolul II. Sinteza compușilor Pb(V _{1-x} M _x)O ₃	11
II.1. Echipamentele HP-HT.....	11
II.2. Caracterizarea purității fazei.....	13
Capitolul III. Structura cristalină determinată prin XRD și NPD.....	17
III.1. Structura cristalină a compusului PbVO ₃	17
III.2. Structura cristalină a compușilor Pb(V _{1-x} M _x)O ₃	18
III.2.1. Parametrii de rețea ai probelor cu titan.....	19
III.2.2. Microstructura probelor cu titan.....	20
III.2.3. Structura probelor cu titan.....	21
III.2.4. Parametrii de rețea ai probelor cu fier.....	21
III.2.5. Microstructura probelor cu fier.....	23
III.2.6. Structura probelor cu fier.....	24
III.3. Investigații Raman.....	24
Capitolul IV. Caracterizarea proprietăților fizice.....	26
IV.1. Proprietățile magnetice ale compusului PbVO ₃	26
IV.2. Proprietățile magnetice ale probelor cu titan.....	28
IV.3. Proprietățile magnetice ale probelor cu fier.....	29
IV.4. Testarea comportamentului de tip sticlă de spin.....	33
IV.5. Studiarea interacțiunilor magnetice locale prin spectroscopie RES.....	34
IV.6. Rezitivitate electrică, constantă dielectrică și polarizare.....	35
Concluzii.....	38
Bibliografie.....	40
Mulțumiri.....	44

Capitolul I. Compusul perovskit multiferoic PbVO_3

I.1. Introducere în domeniul materialelor multiferoice

Compușii multiferoici sunt materiale care prezintă cel puțin două tipuri de ordonare a proprietăților fizice, respectiv ordonare feromagnetică și/sau feroelectrică și/sau feroelastice. Definiția acestor materiale este extinsă pentru a cuprinde și ordonarea antiferomagnetică și respectiv antiferoelectrică [1-3]. Un material magnetoelectric este un material pentru care magnetizarea poate fi controlată de un câmp electric sau invers, polarizarea electrică poate fi controlată de către un câmp magnetic. Figura 1.1 prezintă o clasificare a proprietăților care definesc un material multiferoic și respectiv un material magnetoelectric.

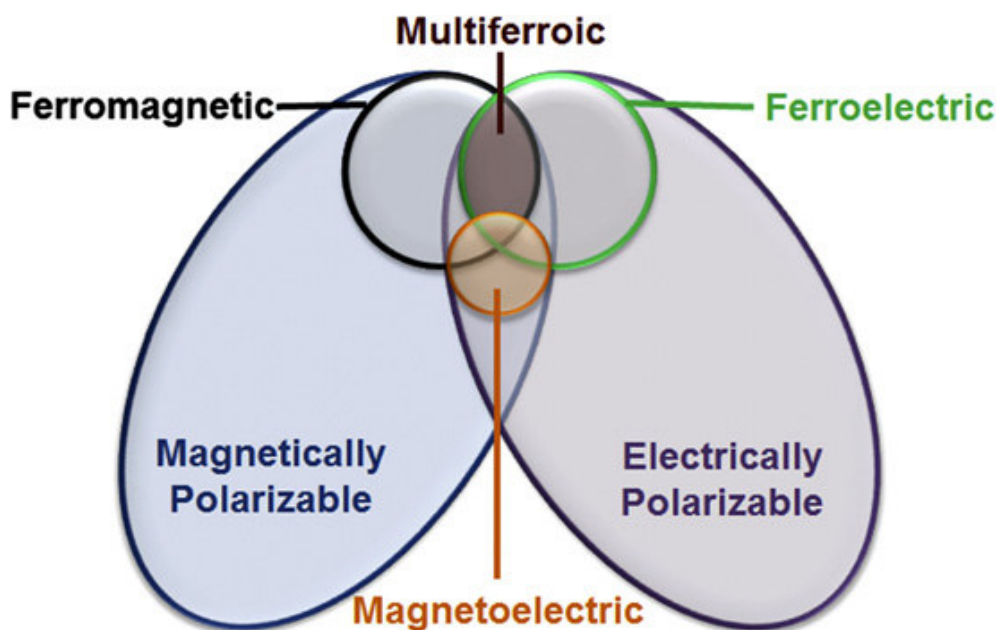


Fig. 1.1. Definiția materialelor multiferoice, respective magnetoelectrice [4].

Există două tipuri de materiale multiferoice, clasificate după modul în care acestea sunt construite:

- materiale multiferoice artificiale (sau extrinseci) - sunt superstructuri alcătuite din filme subțiri feromagnetice și filme subțiri feroelectrice dispuse alternativ
- materiale multiferoice monofazice (sau intrinseci) - sunt materiale pentru care proprietățile feromagnetice și feroelectrice apar în aceeași fază [1,2].

Există două tipuri de cuplaj între proprietățile feroice ale acestor materiale.

Primul mecanism apare în materialele pentru care feromagnetismul și feroelectricitatea sunt atribuite unor subrețele diferite. Acest tip de cuplaj este în general slab dar materialele din această categorie pot prezenta valori mari ale polarizării electrice [5, 6]. Materialele care prezintă acest cuplaj se numesc multiferoici de tipul 1.

Al doilea tip de mecanism apare în materialele pentru care ordonarea feroelectrică este indusă indirect de către o ordonare a sarcinilor sau de către o ordonare magnetică. Acest tip de cuplaj este mai puternic (decât primul tip de cuplaj) deoarece orientarea momentelor de dipol electric poate fi schimbată direct prin aplicarea unui câmp magnetic, dar, polarizarea electrică a acestor materiale este slabă [1-5]. Materialele de acest tip se numesc multiferoici de tipul 2.

I.2. Condiții pentru considerarea unui material ca fiind multiferoic

Ordonările magnetice și ordonările dipolilor electrici se exclud reciproc. Un material multiferoic trebuie astfel să conțină proprietăți contradictorii. Motivele pentru care aceste proprietăți tind să se excludă provin din considerente legate de structura cristalină a materialelor, de proprietățile electrice ale acestora și de structura electronică a cationilor care formează compușii multiferoici. Pentru ca un material să fie feroelectric este necesar ca acesta să cristalizeze într-un sistem lipsit de un centru de inversiune. Există însă doar un număr limitat de grupuri de spațiu care respectă această cerință. Pe de altă parte, un material feromagnetic trebuie să conțină ioni magnetici care sunt de obicei ioni ce conțin un număr impar de electroni într-un orbital de tip d. Prezența orbitalilor d (necesară pentru feromagnetism) reduce tendința sistemului de a forma o structură lipsită de un centru de inversie (necesară pentru feroelectricitate). Un material feroelectric trebuie să fie un izolator electric (pentru a împiedeca redistribuirea sarcinilor electrice) dar majoritatea magnetilor sunt conductori electrici.

Astfel doar un număr mic de materiale conține proprietăți (anti)feromagnetice și (anti)feroelectrice. Dintre acestea, materialele multiferoice de tipul 1 sunt în mod

deosebit interesante deoarece prezintă o polarizare electrică înaltă ceea ce le conferă o largă deschidere spre diferite aplicații. Astfel de materiale sunt compușii perovskiți de tip ABO_3 . Structura lor poate acomoda un interval larg de stări de oxidare ale cationilor (spre exemplu $A^{2+}B^{4+}O_3$ sau $A^{3+}B^{3+}O_3$) [3] ceea ce duce la posibilitatea reglării proprietăților acestor compuși prin simpla substituție a cationilor din poziția A sau din poziția B [3]. O posibilitate de reglaj este aceea de a construi un material în care poziția A este ocupată de un cation care conține o pereche de electroni stereochemic activă (Pb, Bi...) ceea ce conduce la apariția unui moment de dipol și poziția B este ocupată de un cation al unui metal de tranziție care conține orbitali d parțial ocupați care sunt responsabili pentru formarea unui moment magnetic [7-12]. $BiFeO_3$, $BiMnO_3$, $YCrO_3$ și $PbVO_3$ sunt câteva exemple ale unor astfel de materiale. $BiFeO_3$ este singurul material care prezintă ordonare feroelectrică ($T_C \approx 1100$ K) și ordonare antiferomagnetică ($T_N \approx 643$ K) la temperatura camerei [3, 5, 6].

I.3. Rezultate publicate pentru $PbVO_3$

Sinteza compusului $PbVO_3$ a fost raportată pentru prima dată de către Bordet et al. [13]. Dumnealor au preparat eșantioane având compoziția $PbVO_3$ în condiții de presiune înaltă și temperatură înaltă (HP-HT) dintr-un amestec de PbO , PbO_2 și V_2O_3 . Condițiile de reacție folosite de către Bordet au fost HP = 4.5 GPa, HT = 750-850° C iar timpul de reacție a fost de 3 ore. Grupul condus de către Bordet a obținut probe monofazice pentru un amestec ne-stoichiometric de reactanți corespunzător unei compoziții de forma $PbVO_{2.8}$. Amestecul a fost tratat la HT = 825° C. Tot dumnealor au fost primii care au descris structura compusului $PbVO_3$ cu ajutorul rezultatelor obținute din XRD și NPD și tot dumnealor au observat pentru prima oară absența oricărui tip de semnal magnetic din NPD. De asemenea Bordet et al au descoperit temperatura de descompunere a $PbVO_3$ (330° C).

Shpanchenko [14] a preparat același compus folosind un amestec de PbO și VO_2 și următoarele condiții de reacție: HP = 4-8 GPa, HT = 650-1000° C, timp de reacție t = 5-240 minute. Belik [15] a preparat $PbVO_3$ utilizând condiții de reacție similare și a observat faptul că aplicarea unui al doilea tratament termic îmbunătățește considerabil calitatea probelor. Alte experimente care urmăreau sintetizarea

compusului PbVO_3 sub formă de probe masive au fost efectuate de către Tsirlin [16], Oka [17] (Oka a produs monocristale de PbVO_3 folosind metoda hidrotermală), Arévalo [18], Atahar [19] și Zhou [20] (pentru a enumera doar câteva exemple) sub diferite condiții de reacție dar, sinteza compusului a implicat de fiecare dată presiuni înalte de la 2 GPa până la 30 GPa. Arévalo a testat substituția V-Ti iar Tsuchiya [31] a preparat compusul $\text{PbV}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$, din nou utilizând presiuni și temperaturi înalte.

Datele structurale despre PbVO_3 , publicate deja în literatura, sunt următoarele: materialul cristalizează într-o structură tetragonală aparținând grupului de spațiu $P4mm$ și având parametrii de rețea $a = 3.8 \text{ \AA}$ respectiv $c = 4.67 \text{ \AA}$. Ionul de plumb se află la originea sistemului de referință, ocupând poziția Whychoff 1a (0, 0, 0) iar ionul de vanadiu se află într-o poziție deplasată față de centrul sistemului, 1b având coordonatele (0.5, 0.5, 0.568). Ionii de oxigen formează o piramidă cu baza pătrată în jurul ionului de vanadiu. Ionul de oxigen din vârful piramidei (O1) ocupa (tot) poziția 1b (0.5, 0.5, 0.245) iar ionii de oxigen care formează baza piramidei (O2) se află în poziția 2c (0.5, 0, 0.696).

În ceea ce privește proprietățile fizice ale materialului, este cunoscut faptul că PbVO_3 prezintă un comportament de tip semiconductor [14] și că suferă o tranziție de fază sub presiune înaltă. Astfel PbVO_3 trece din faza tetragonală semiconductoră într-o fază cubică descrisă de o conductivitate electrică de tip metalic [15]. Este așteptat ca polarizarea feroelectrică pentru PbVO_3 să atingă valori foarte înalte, de până la $P_s = 160 \text{ \mu C/cm}^2$. Măsurătorile de susceptibilitate magnetică (și μSR) indică prezența unei tranziții magnetice la temperaturi joase ($T < 50 \text{ K}$) dar această tranziție nu este detectată de către NPD sau de către măsurători de caldură specifică.

Capitolul II. Sinteza compușilor $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$

II.1. Echipamentele HP-HT

Dezavantajul compusului PbVO_3 este faptul că sintetizarea acestuia (sub formă de probe masive) necesită presiuni înalte. Orice încercare de sinteză a compusului PbVO_3 sub forma de probe masive la presiune ambiantă a eșuat [14].

Probele noastre au fost preparate prin metoda reacției în fază solidă la presiuni înalte. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru presiunea de HP = 6 GPa și temperatura de HT = 950° C. Aceste presiuni enorme au fost obținute folosind două prese. Acestea sunt presa de tip CONAC și presa de tip BELT X. Figura 2.1 arată schema celulei de presiune corespunzătoare ficărei prese.

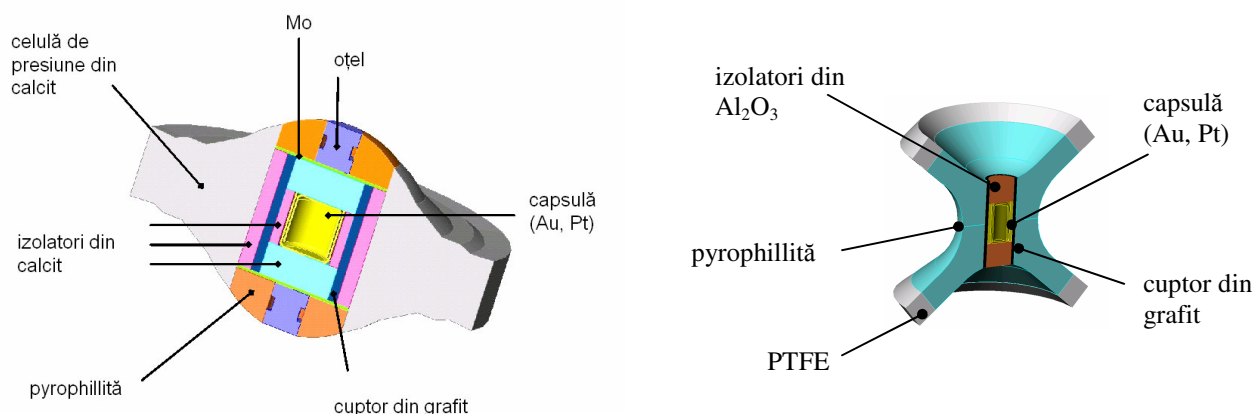


Fig. 2.1. Celula de presiune pentru presa de tip CONAC (stânga), celula de presiune pentru presa de tip BELT (dreapta).

Cele două prese au același principiu de funcționare. Amestecul de oxizi este plasat într-o capsulă din Pt au Au care este la rândul ei plasată în centrul celulei de presiune. Două nicovale (pentru presa CONAC, respectiv două pistoane pentru presa BELT) aplică o forță pe celula de presiune generând astfel presiunea cerută. Ambele celule conțin un cilindru de grafit. Un curent electric de ordinul sutelor de amperi trece prin pistoanele preselor și prin cilindru de grafit. Cilindrul este astfel încălzit, acesta devinind cuptorul instalației. Cuptorul este contruit în interiorul celulei de

presiune ceea ce permite atingerea simultană a temperaturilor și a presiunilor extreme necesare pentru desfășurarea reacției.

Probele au fost sintetizate din amestecuri stoichiometrice de PbO, PbO₂, V₂O₃, V₂O₅, TiO₂ și Fe₂O₃.

Aceleași condiții de reacție au fost folosite pentru toate compozițiile (pentru probe sintetizate sub forma de pulberi). Diagrama programului care controla condițiile de reacție este prezentată în figura 2.2.

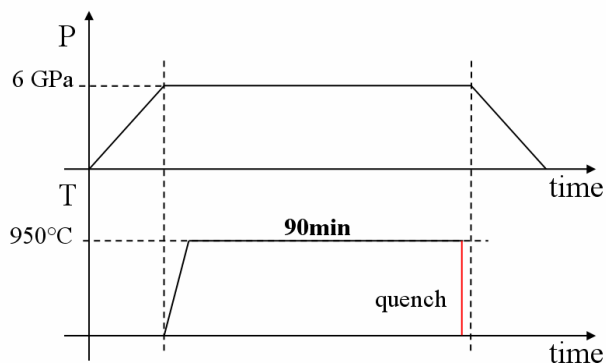


Fig. 2.2. Controlul condițiilor de reacție pentru sinteza de pulberi.

Pentru sinteza de monocristale s-a folosit metoda hidrotermală după modelul descris în [17]. La amestecul de oxizi a fost adăugată o cantitate de apă reprezentând 10% din masa amestecului de oxizi. Timpul de reacție a fost redus la 30 de minute și a fost urmat de o răcire lentă a probei (timp de 12 ore). Presiunea a fost eliberată doar după ce proba a fost răcită la temperatura camerei. Figura 2.3 prezintă detaliile programului de control al condițiilor de reacție.

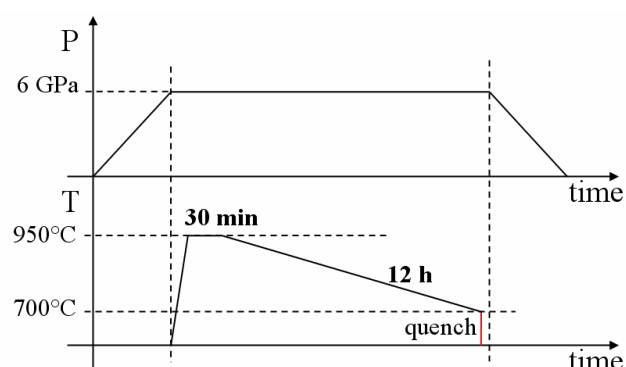


Fig. 2.3. Controlul condițiilor de reacție pentru sinteza de monocristale.

II.2. Caracterizarea purității fazei

Difracția de raze X (XRD) a fost prima tehnică de investigare folosită pentru a confirma formarea fazei căutate și prezența sau absența oxizilor nereacționați și/sau a fazelor secundare. Din aceste măsurători s-a observat faptul că au fost obținute probe practic monofazice atât pentru compoziția PbVO_3 cât și pentru probele în care s-au efectuat substituții.

Pentru PbVO_3 s-a constatat faptul că aplicarea unui al doilea tratament termic (în aceleași condiții în care a fost aplicat și primul) duce la îmbunătățirea purității fazei. Figura 2.4 prezintă difractograma și rafinarea Rietveld corespunzătoare pentru proba de tip PbVO_3 de cea mai bună calitate. Difractograma a fost înregistrată după aplicarea celui de al doilea tratament termic. Punctele roșii reprezintă datele experimentale. Linia neagră reprezintă difractograma calculată. Rândurile de liniuțe marchează pozițiile peakurilor Bragg asociate planelor cristaline ale fazelor luate în calcul pentru rafinare. Linia albastră constituie diferența dintre datele experimentale și datele calculate.

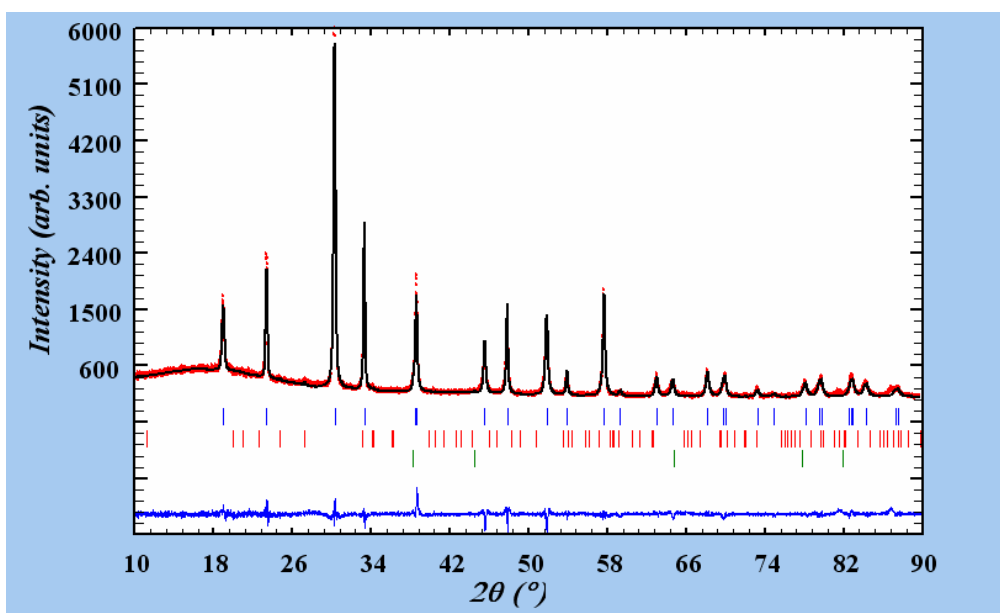


Fig. 2.4. Proba de tip PbVO_3 după aplicarea celui de al doilea tratament termic.

Faza principală (bastonașe albastre) este atribuită compusului PbVO_3 . Peakurile de difracție sunt indexate folosind datele din literatură (grup de spațiu $P4mm$, constante de rețea $a = 3.8 \text{ \AA}$, $c = 4.67 \text{ \AA}$). Celelalte două faze sunt identificate ca fiind

hidrocerussită $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ [24] (bastonașe roșii) și respectiv aur (bastonașe verzi). Concentrația estimată de hidrocerussită din probă este de 2.8%. Această valoare se află sub limita de aproximativ 5% (limita de detecție a unei faze prin XRD) fapt pentru care valoarea concentrației nu poate să fie considerată ca fiind exactă.

Monocristalele de $PbVO_3$ au avut lungimi între 100 și 500 de μm și diametre de aproximativ 50 de μm , în bun acord cu datele din literatură [17].

Pentru probele substituie cu titan sau cu fier (sub 50% Fe) nu mai este necesară aplicarea unui tratament termic ulterior. Exemple ale difractogramelor obținute pentru ambele tipuri de probe sunt prezentate în figurile 2.5 și 2.6.

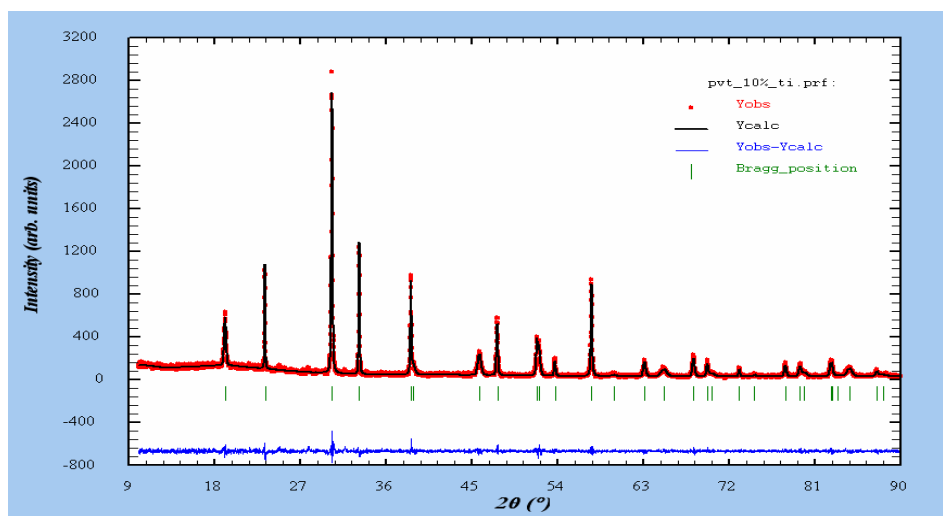


Fig. 2.5. Difractograma și rafinare Rietveld pentru $PbV_{0.9}Ti_{0.1}O_3$.

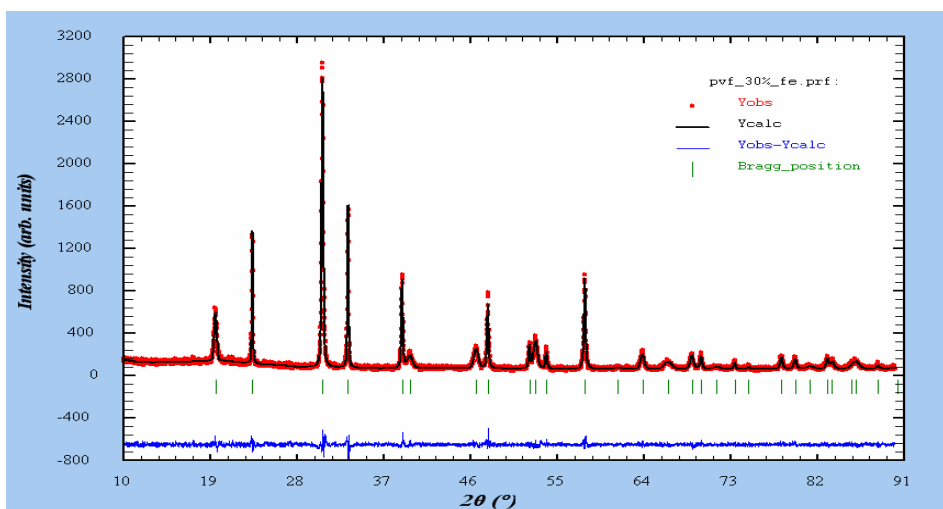


Fig 2.6. Difractograma și rafinare Rietveld pentru $PbV_{0.7}Fe_{0.3}O_3$.

Compoziția chimică și omogenitatea distribuției cationilor au fost verificate prin EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy - spectroscopie de raze X cu dispersie

de energie). S-a observat faptul că nu există diferențe semnificative între compoziția nominală și compoziția determinată experimental (din EDX) și că distribuția ionilor de metal este omogenă.

Stările de oxidare ale vanadiului pentru patru probe reprezentative au fost determinate prin XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy - spectroscopie de absorbție de raze X). Măsurătorile au fost efectuate în laboratorul BM32 FAME aparținând institutului ESRF din Grenoble, Franța. Cele patru probe au fost următoarele: PbVO_3 , $\text{PbV}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ (25% Ti), $\text{PbV}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ (25% Fe) și $\text{PbV}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (50% Fe). Stările de oxidare au fost determinate folosind poziția pre-peakului de absorbție pentru tranziția k. Acest pre-peak apare în jurul valorii de 5470 de eV. Figura 2.7 prezintă acest pre-peak.

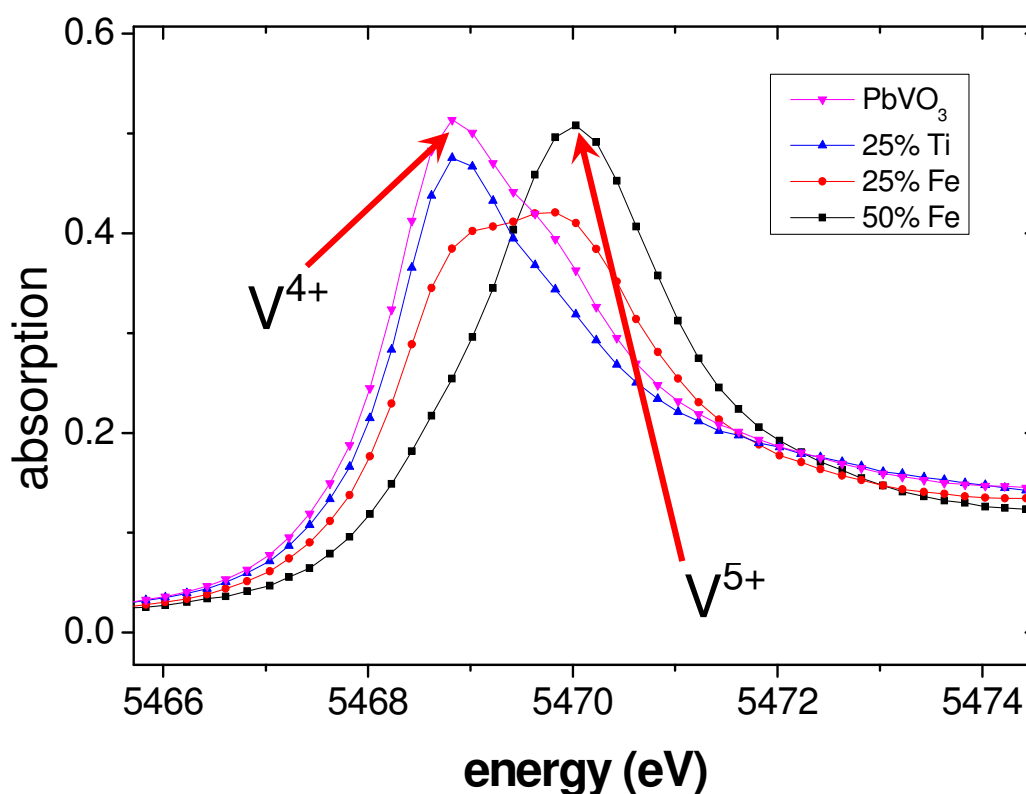


Fig. 2.7. Pre-peakul de absorbție pentru PbVO_3 și probele cu substituție.

Peak-ul din dreapta corespunde vanadiului aflat în starea de oxidare 5+ iar peak-ul din stânga corespunde vanadiului 4+. Este observat faptul că poziția peakului se modifică în funcție de tipul și gradul de substituție. Mai exact, se observă o schimbare a stării de oxidare a vanadiului în cazul substituției cu fier dar nu și în cazul substituției cu titan.

Pentru PbVO_3 starea de oxidare a vanadiului este 4+, după cum este de așteptat, considerând valența plumbului ca fiind 2+ respectiv a oxigenului 2-. În cazul substituției cu titan, valența ionului de titan este de asemenea 4+ astfel că ionul de titan poate substitui ionul de vanadiu fără ca aceasta să necesite alte modificări. Peak-ul probei cu 25% Ti apare la aceeași energie la care este observat și peak-ul pentru PbVO_3 . Aceasta înseamnă că starea de oxidare a vanadiului rămâne 4+. Substituția este izovalentă ceea ce permite formarea unei soluții solide complete PbVO_3 - PbTiO_3 , fapt observat și din măsurători de XRD. Compoziția probelor cu titan poate să fie scrisă sub forma: $\text{Pb}(\text{V}^{4+}_{1-x}\text{Ti}^{4+}_{1-x})\text{O}_3$.

De cele mai multe ori fierul se află în starea de oxidare 3+. Fe^{4+} există de asemenea dar este instabil, motiv pentru care se poate presupune că fierul din compoziția studiată este Fe^{3+} . Presupunem și faptul că fierul substituie vanadiul, nu și plumbul, și astfel substituția are loc doar pentru cationul B. În acest model, Fe^{3+} trebuie să înlocuiască V^{4+} ceea ce duce la un dezechilibru al stării de oxidare medii pentru cationul din poziția B. Pentru a restabili echilibrul, un alt ion de vanadiu își crește starea de oxidare la 5+ (vanadiul tinde întotdeauna să atingă starea de oxidare 5+ dacă există această posibilitate) astfel că starea de oxidare medie pentru cationul B rămâne 4+. Aceasta înseamnă că pentru fiecare ion de Fe^{3+} introdus în probă, doi ioni V^{4+} sunt înlocuiți. Primul ion V^{4+} care dispare este ionul înlocuit direct de către Fe^{3+} iar al doilea ion V^{4+} distrus este ionul care își schimbă starea de oxidare la V^{5+} . Astfel formula chimică a produsului este: $\text{Pb}(\text{V}^{4+}_{1-2x}\text{V}^{5+}_x\text{Fe}^{3+}_x)\text{O}_3$. Aceasta explică motivul pentru care soluția solidă (în cazul substituției cu fier) se oprește la $x = 0.5$. Pentru substituția cu 50% Fe toți ionii de V^{4+} sunt epuizați. Ionii de vanadiu rămași sunt ioni V^{5+} . Acest rezultat este confirmat de către poziția peakului pentru proba cu 50% Fe, poziție corespunzătoare prezenței vanadiului în starea de oxidare 5+. Proba cu 25% Fe se află la jumătatea soluției solide și conține atât V^{4+} cât și V^{5+} . Peakul de absorbție corespunzător acestei probe are forma caracteristică a unei sume de două peakuri. Acele două peakuri corespund stărilor de oxidare 4+ respectiv 5+ ale vanadiului ceea ce confirmă prezența ambelor tipuri de ioni.

III. Structura cristalină determinată prin XRD și NPD

III.1. Structura cristalină a compusului PbVO_3

PbVO_3 este un oxid perovskit ce cristalizează într-o structură tetragonală aparținând grupului de spațiu $P4mm$ și având constantele de rețea $a \approx 3.8 \text{ \AA}$ și respectiv $c \approx 4.67 \text{ \AA}$. Ionii de plumb ocupă poziția 1a (0 0 0) iar ionii de vanadiu ocupă poziția 1b ($1/2 \ 1/2 \ z \approx 0.57$), puternic deplasați față de centrul celulei elementare de-a lungul axei c. Ionii de oxigen sunt de asemenea deplasați față de centrul fețelor structurii (respectiv față de poziția pe care o ocupă într-un perovskite ideal) cu O1 în poziția 1b ($1/2 \ 1/2 \ z \approx 0.22$) și O2 în 2c ($1/2 \ 0 \ z \approx 0.69$). Ionii de oxigen formează un octaedru puternic alungat și deplasat în lungul axei c. În acest caz se poate considera faptul că vanadiul se află într-o coordonare piramidală descrisă de o legătura V-O1 foarte scurtă (1.65 \AA) și de patru legături mai lungi V-O2 (1.98 \AA). Figura 3.1 prezintă celula elementară a compusului PbVO_3 .

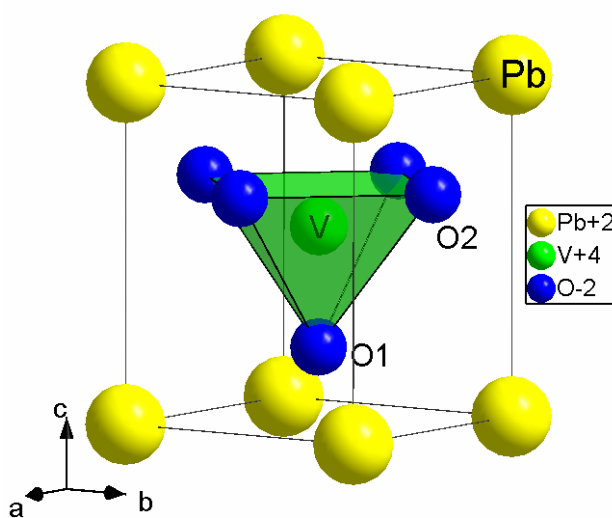


Fig. 3.1. Structura compusului PbVO_3 .

Structura materialului a fost rafinată pentru prima dată folosind date obținute din difracția de raze X produsă de un monocristal. Datele au fost colectate folosind un difractometru Bruker Kappa Apex II echipat cu un anod de Ag ($\text{AgK}\alpha$, $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$). Calitatea rafinării exprimată prin g.o.f. (goodness of fit) a fost 1.6. Parametrii de rețea obținuți din fitare au fost $a = 3.798(3) \text{ \AA}$, $c = 4.662(1) \text{ \AA}$, în bun acord cu datele din literatură. Distanțele interatomice și deplasările anizotropice ale atomilor (ADP - anisotropic displacement parameters) sunt determinate cu o precizie și cu o acuratețe mult mai mare din măsurătorile de difracție efectuate pentru un monocristal decât din măsurătorile efectuate pentru pulberi. Structura non-centro-simetrică a fost

confirmată dincolo de orice dubiu. Totodată a fost confirmată și natura feroelectrică a compusului (atât din considerente structurale cât și datorită prezenței domeniilor feroelectrice). Tabelul 3.1 prezintă coordonatele atomilor și parametrii deplasărilor atomice.

Tabelul 3.1. Coordonatele atomice și deplasările atomice anizotrope, obținute din rafinarea datelor de difracție pentru monocristal.

a) Coordonatele atomice

Atom	Wyckoff	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Pb	1a	0	0	0	0.01008(5)
V	1b	0.5	0.5	0.5690(3)	0.0089(2)
O1	1b	0.5	0.5	0.215(2)	0.0145(14)
O2	2c	0.5	0	0.6900(14)	0.0120(11)

b) Parametrii ADP (Å²)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb	0.00828(8)	0.00828(8)	0.01368(11)	0	0	0
V	0.0067(3)	0.0067(3)	0.0133(5)	0	0	0
O1	0.014(2)	0.014(2)	0.015(3)	0	0	0
O2	0.010(2)	0.0093(19)	0.017(2)	0	0	0

II.2. Structura cristalină a compuşilor Pb(V_{1-x}M_x)O₃

Toate probele, indiferent de compoziția acestora au fost investigate prin XRD folosind un difractometru D5000 echipat cu un anod de Cu, funcționând în transmisie. Intervalul de măsură (2θ) a fost cuprins între 10 și 90°, dimensiunea pasului a fost de 0.016° și timpul de achiziție a fost de 10 secunde pentru fiecare pas. Difractogramele au fost rafinate folosind metoda Rietveld cu ajutorul programului FullProf. O probă standard de LaB₆ a fost măsurată în aceleași condiții pentru a determina contribuția instrumentală adusă în largirea peakurilor de difracție. Astfel au fost posibile determinarea dimensiunilor de cristalite și determinarea tensiunilor mecanice din probă.

III.2.1. Parametrii de rețea ai probelor cu titan

Figura 3.2 prezintă difractogramele de raze X pentru probele în care s-a efectuat substituția cu titan în următoarele concentrații: 0, 25, 50, 75 și 100% Ti.

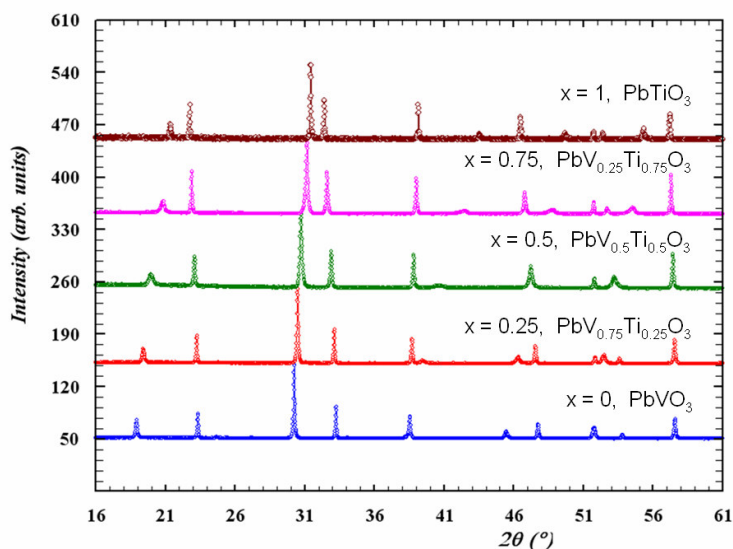


Fig. 3.2. XRD pentru cinci probe reprezentative din sistemul $Pb(V_{1-x}Ti_x)O_3$, pentru $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ și 1 .

Pentru substituția cu titan se observă o variație liniară a parametrilor de rețea în funcție de concentrația de titan. Astfel se demonstrează existența unei soluții solide $PbVO_3 - PbTiO_3$. Variația parametrilor de rețea în funcție de concentrația de titan este prezentată în figura 3.3.

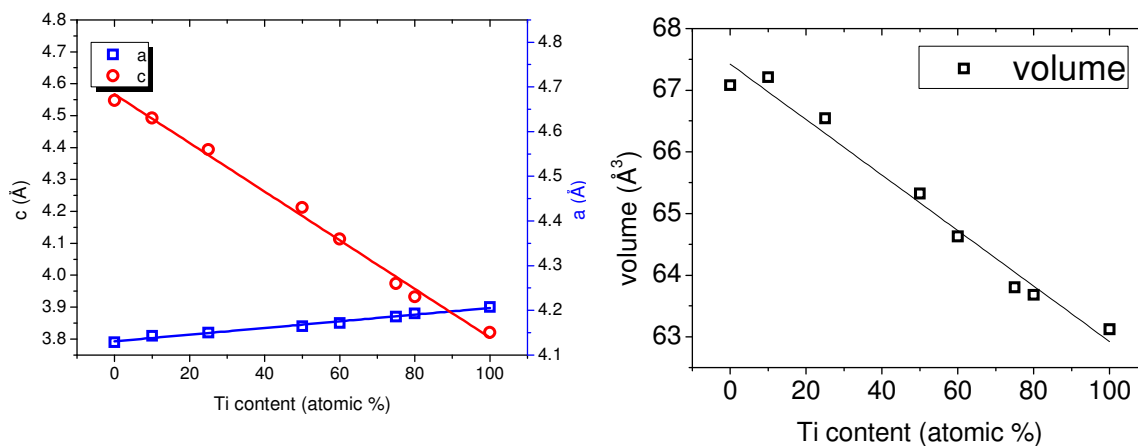


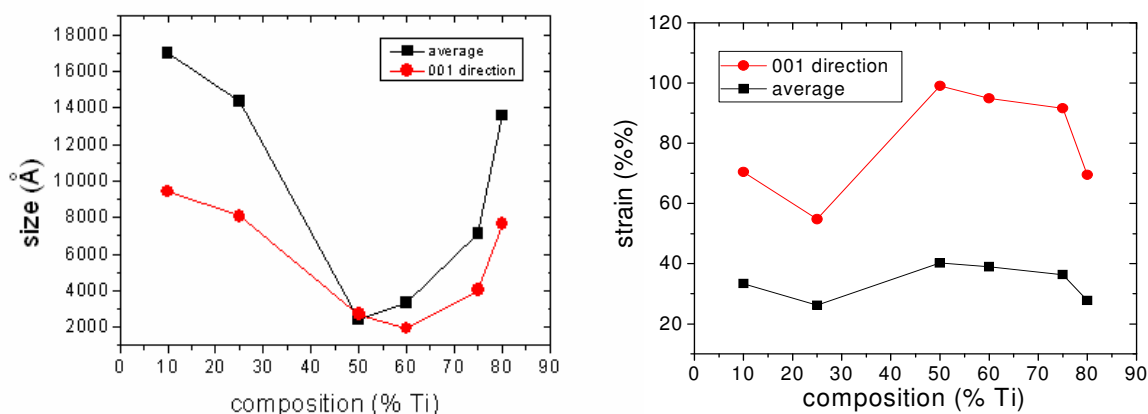
Fig. 3.3. Variația parametrilor de rețea (stânga) și variația volumului celulei elementare (dreapta) în funcție de compoziția nominală, x , pentru $Pb(V_{1-x}Ti_x)O_3$. Fitări liniare sunt prezentate pentru a servi drept punct de referință.

II.2.2. Microstructura probelor cu titan

Largimea peakurilor de difracție prezintă o modificare evidentă în funcție de compoziția probelor. Largirea peakurilor este efectul a două proprietăți fizice: dimensiunea cristalitelor și prezența tensiunilor mecanice. S-a observat faptul că peakurile de difracție corespunzătoare planelor orientate după axa c^* au fost sistematic mai largi decât celelalte peakuri. Modelul folosit pentru descrierea acestui efect a avut două componente:

- un parametru lorentzian uniaxial care descrie efectele datorate dimensiunilor de cristalite
- cinci parametri (S400, S004, S220, S202 și un paramteru lorentzian) care descriu efectele datorate tensiunilor, folosind formalismul lui Stephens [25].

Dimensiunile cristalitelor prezintă un minim în jurul valorii de 50% Ti (figura 3.4a). Tensiunea mecanică urmează o evoluție constantă în funcție de concentrația de titan, după cum se poate observa din figura 3.4b.



a)

b)

Fig. 3.4. Variația dimensiunilor cristalitelor (a) și a tensiunilor (b) în funcție de concentrația de titan. Punctele roșii reprezintă varianțiile în lungul axei c^* iar punctele negre reprezintă valorile medii.

III.2.3. Structura probelor cu titan

Din rafinările difractogramelor de raze X s-au observat mici variații ale coordonatelor atomice atunci când a fost marită concentrația de titan. Coordonata z a cationului B scade de la $z = 0.564(2)$ pentru proba cu 10% Ti la $z = 0.545(1)$ pentru proba cu 80% Ti. Aparent cationul din poziția B tinde să se deplaseze spre centrul celei elementare ($z = 0.5$), ionul de oxigen din vârful piramidei tinde să se deplaseze spre feța celulei ($z = 0$) iar ceilalți ioni de oxigen tind să se deplaseze spre centrul fețelor structurii. Aceasta indică tendința sistemului de a forma o structură cubică. Acest rezultat este în concordanță cu scăderea distorsiunii ferroelectrice în urma substituției vanadiului cu titan. Scăderea distorsiunii ferroelectrice este așteptată deoarece această distorsiune este mult mai mică pentru PbTiO_3 decât pentru PbVO_3 .

III.2.4. Parametrii de rețea ai probelor cu fier

Figura 3.5 prezintă difractogramele de raze X pentru probele în care vanadiul a fost substituit cu fier în următoarele concentrații: 0, 10, 20, 30 și 40% Fe.

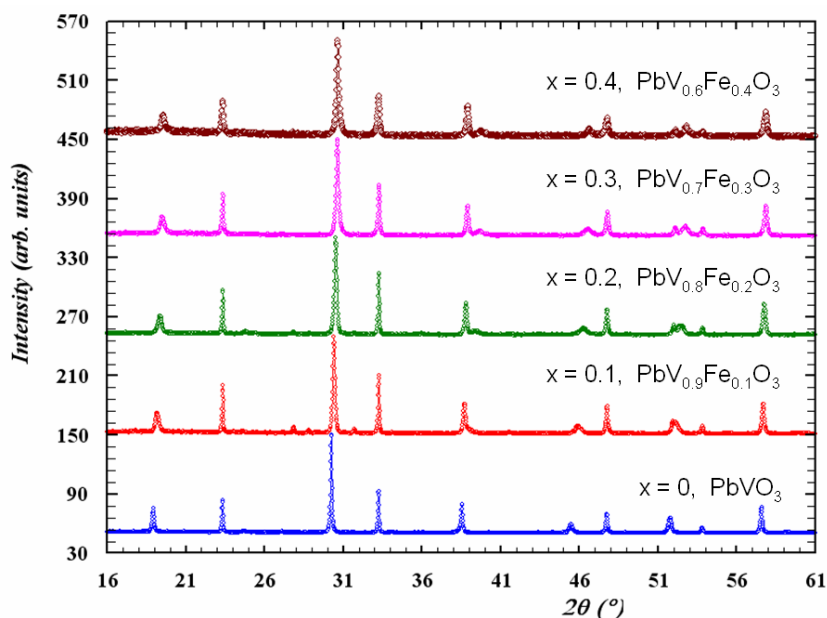


Fig. 3.5. Difractograme XRD pentru probele din seria $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ și 0.4).

Pentru substituția cu fier se observă formarea unei soluții solide care se oprește la $x = 0.5$. Structura tetragonală se menține pentru $x < 0.5$. Când $x = 0.5$ se observă apariția unei noi faze cubice și existența unui amestec între cele două faze (tetragonală și cubică). Când $x > 0.5$ faza tetragonală dispăre. În faza tetragonală, creșterea concentrației de fier conduce la scăderea constantei de rețea c dar nu și la modificarea constantei a . Variația parametrilor de rețea și tranziția spre faza cubică sunt prezentate în figura 3.6.

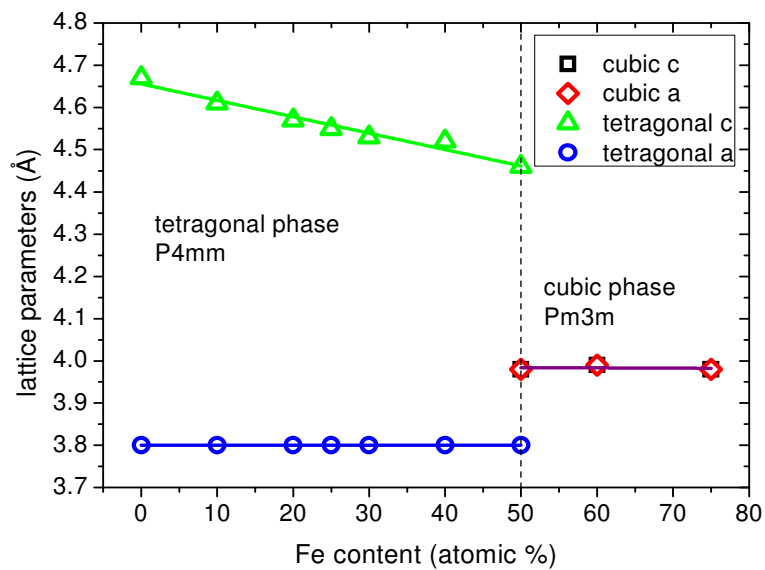
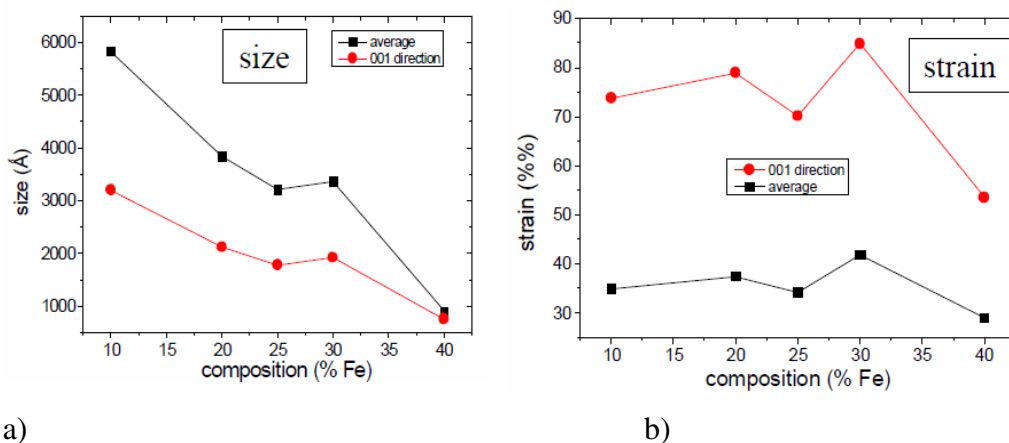


Fig. 3.6. Variația parametrilor de rețea și tranziția de fază pentru sistemul $Pb(V_{1-x}Fe_x)O_3$.

III.2.5. Microstructura probelor cu fier

Rezultatele obținute pentru seria substituției cu fier sunt prezentate în figura 3.7 (a și b). Se poate observa faptul că dimensiunea medie a cristalitelor este mai mare decât dimensiunea acestora în lungul axei c. Astfel rezultă faptul că aspectul cristalitelor este aplatizat.



a)

b)

Fig. 3.7. Variația dimensiunilor cristalitelor (a) și tensiunii mecanice (b) în funcție de compoziție pentru probele cu fier. Punctele roșii reprezintă valori măsurate de-a lungul axei c* iar punctele negre reprezintă valori medii.

Tensiunile mecanice nu prezintă variații semnificative în funcție de compoziție, dar rămân totuși mult mai mari de-a lungul direcției (0 0 1) decât valorile medii ceea ce indică prezența unor deformări puternic anizotrope cu axa preferențială c.

În urma studiului efectelor microstructurale pentru probele în care s-au efectuat substituții am demonstrat faptul că substituția vanadiului generează defecte planare care pot fi interpretate ca domenii feroelectrice dispuse în antifază și orientate perpendicular pe axa c. Dezordinea indusă de către substituție scade dimensiunea domeniilor coerente mai eficient în cazul substituției cu fier decât cu titan, fără a aduce modificări ale tensiunilor mecanice globale.

III.2.6. Structura probelor cu fier

Din nou au fost observate mici variații ale pozițiilor atomice și aceste variații par să indice deplasarea sistemului către o structură cubică. Fierul nu formează echivalentul unei legături vanadil astfel că distanța medie V/Fe-O1 crește o dată cu creșterea concentrației de fier. Am observat doar modificări ne semnificative ale coordonatelor ionilor de vanadiu și tendința ionilor de fier de a forma coordonări mai puțin distorsionate (decât cele formate de către vanadiu) cu legături Fe-O1 mai lungi decât legăturile V-O1. Când este crescută concentrația de fier calitatea rafinărilor scade. Contrar substituției cu titan, substituția cu fier nu este izovalentă iar poziția B este ocupată de către 3 cationi diferiți (V^{4+} , V^{5+} și Fe^{3+}), fiecare având propria sferă de coordonare.

III.3. Investigații Raman

Structura locală a probelor a fost investigată prin spectroscopie Raman. Au fost colectate date pentru patru probe reprezentative: $PbVO_3$, 25% Ti, 25% Fe și 40% Fe. Se poate observa faptul că vibrațiile cele mai active sunt cele care apar la numere de undă mari (aprox. 800 cm^{-1}) care sunt identificate drept $A_1(3TO)$ respectiv $A_1(3LO)$ și care corespund miscării de întindere a legăturii dintre cationul din poziția B și ionul de oxigen din varful piramidei. Evoluția acestor vibrații este marcată de linia (1). Linia (2) desemnează evoluția modurilor de vibrație $A_1(2TO)$ și respectiv $A_1(2LO)$, asociate cu mișcarea de îndoire a legăturii O - cation B - O.

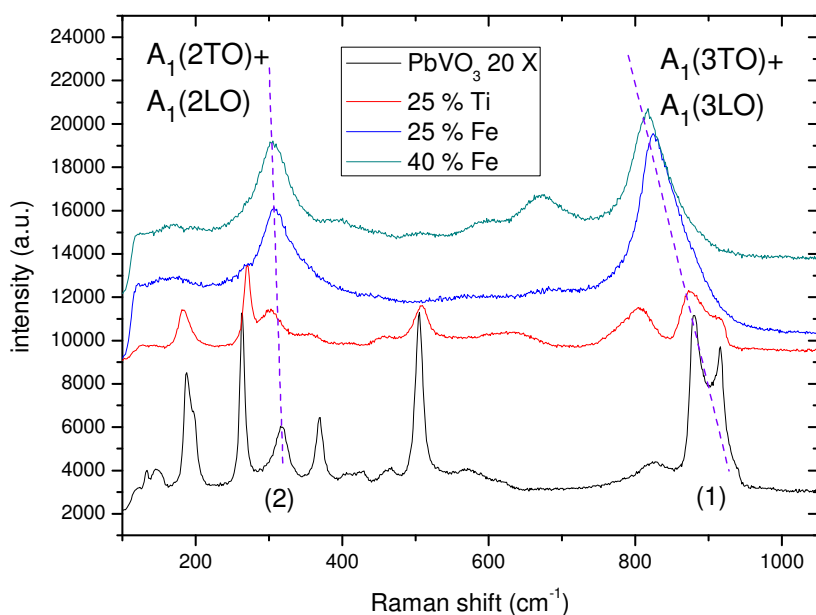


Fig. 3.8.
Suprapunerea
spectrelor Raman
pentru cele 4 probe.
Doua linii sunt
desenate pentru a
indica deplasarea
modurilor de vibrație.

Modurile de vibrație observate pentru PbVO_3 au fost identificate prin comparație cu datele disponibile în literatură pentru probe masive de PbTiO_3 și pentru filme subțiri de PbVO_3 . Proba cu 25% Ti prezintă moduri $A_1(3\text{TO})$ și $A_1(3\text{LO})$ care pot fi atribuite separat mișcărilor de întindere Ti-O1 respectiv V-O1. Se poate presupune că legătura V-O1 este mai scurtă și mai puternică decât legătura Ti-O1 deoarece prima apare la numere de undă mai mari. Acest rezultat este în concordanță cu observațiile făcute în urma experimentelor de difracție.

Pentru probele substituite cu fier se observă convoluția peakurilor atribuite modurilor de vibrație $A_1(3\text{TO})$ și $A_1(3\text{LO})$ și formarea unui singur peak la aproximativ 842 cm^{-1} . Largirea peakului se poate explica prin faptul că proba conține trei ioni diferiți care ocupă aceeași poziție cristalografică (V^{4+} , V^{5+} , Fe^{3+}), fiecare formând o legătură diferită cu ionul de oxigen ceea ce generează peakuri la numere de undă diferite. Ceea ce se observă este convoluția acestor peakuri. Peakurile de la numere de undă mari sunt deplasate spre numere de undă mai mici odată cu creșterea gradului de substituție. Aceasta sugerează slăbirea medie a legăturii cation B - oxigen. Efectul este clar vizibil pentru probele cu 25% Fe și 40% Fe.

Capitolul IV. Caracterizarea proprietăților fizice

IV.1. Proprietățile magnetice ale compusului PbVO_3

Măsurătorile magnetice au fost efectuate cu ajutorul unui magnetometru SQUID în domeniul de temperaturi cuprins între 2 K și 350 K și în câmpuri magnetice cuprinse în intervalul 100 Oe - 5 T.

Curba susceptibilității magnetice în funcție de temperatură pentru PbVO_3 este prezentată în figura 4.1. Aspectul curbei obținute din măsurătorile noastre este similar cu acela al curbelor $\chi(T)$ raportate în literatură [16, 17]. Caracteristicile curbei sunt următoarele: un peak larg centrat în jurul temperaturii de 180 K și creșterea susceptibilității la temperaturi joase ($T < 50$ K). Semnalul magnetic produs de PbVO_3 este foarte mic. Valoarea mică a semnalului și forma curbei de susceptibilitate sunt explicate în literatură prin modele antiferomagnetice bidimensionale (2D AFM). Am testat două astfel de modele, respectiv modelul Heisenberg al unei rețele pătrate ordonată la lungă distanță (SQL) și modelul unei rețele frustrate (FSL). S-a observat faptul că ambele modele explică rezonabil comportamentul susceptibilității în domeniul temperaturilor înalte (200K – 300K). Figura 4.1 prezintă curba de susceptibilitate calculată folosind cele două modele.

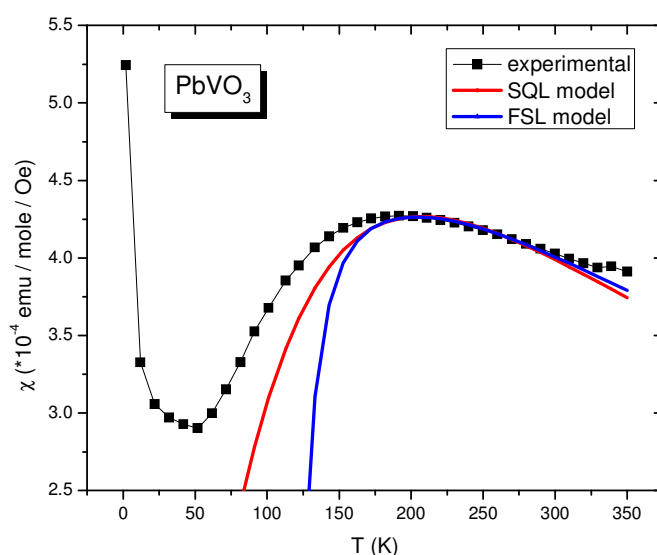


Fig. 4.1. $\chi(T)$ pentru PbVO_3 și fitarea datelor cu modelele SQL respectiv FSL. Punctele negre reprezintă curba $\chi(T)$ determinată experimental. Fitarea cu modelul SQL este reprezentată cu roșu iar fitarea folosind modelul FSL este reprezentată cu albastru.

Modelul SQL presupune formarea unei rețele 2D antiferomagnetice caracterizată printr-o ordonare de lungă distanță. În acest model susceptibilitatea magnetică se poate calcula folosind relația descrisă de Oka [17]:

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \left[1 + \left(\frac{J}{k_B T}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{J}{k_B T}\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{J}{k_B T}\right)^3 + \frac{1}{64}\left(\frac{J}{k_B T}\right)^4 \right]^{-1} + \chi_0$$

unde J reprezintă interacția de schimb.

Modelul FSL presupune formarea unei rețele 2D antiferomagnetice frustrate luând în calcul interacțiunile cu vecinii de ordinul 2. Pentru acest model produsul dintre susceptibilitatea magnetică și temperatură se poate calcula folosind relația explicată de către Rosner [26]:

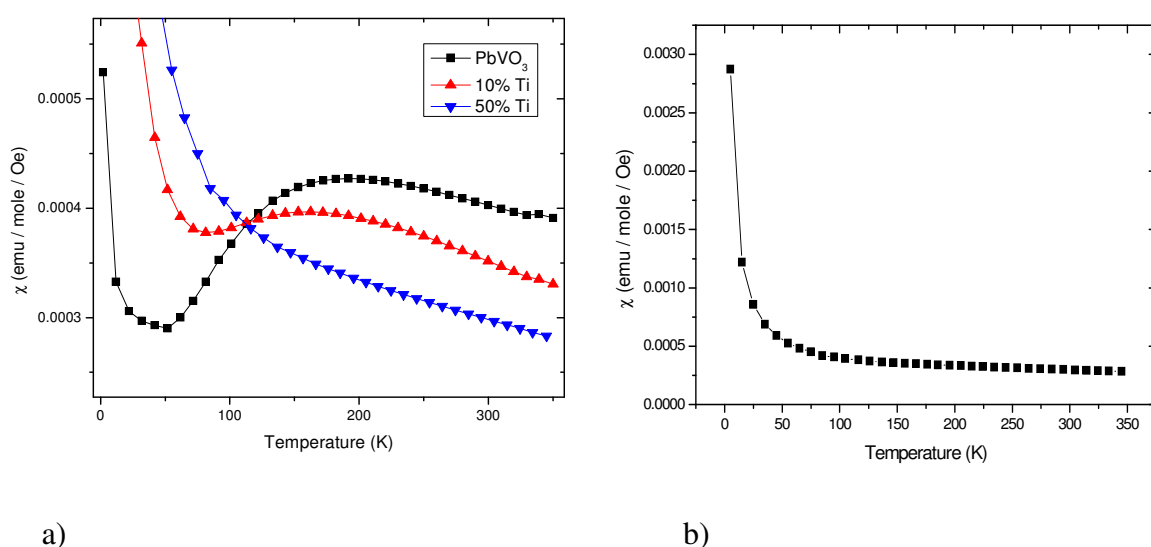
$$T\chi = \sum_n \beta_1^n \sum_m c_{m,n} x^m$$

Ambele modele returnează valori ale integralei de schimb de aproximativ 218 K.

Formarea rețelei bidimensionale este dependentă de formarea legăturii vanadil. Momentele magnetice ale cationilor de vanadiu sunt corelate printr-o interacțiune de superschimb realizată prin intermediul ionilor de oxigen. Această interacțiune este puternic influențată de către valorile distanțelor V-O. Cationii V^{4+} sunt înconjurați de un octaedru format de cinci anionii de oxigen. Distanța în plan între ionii de vanadiu respectiv de oxigen este de 1.98 Å. Distanțele (de la ionul de vanadiu) perpendiculare pe planul format de cei patru ioni de oxigen O2 sunt de 1.64 Å și respectiv 3.03 Å. Distanța mare împiedică formarea interacției de superschimb în trei dimensiuni (în plan + perpendicular pe plan). Drept urmare corelațiile dintre ionii de vanadiu sunt constrânse să rămână doar în plan, formând astfel o rețea bidimensională. Pe de altă parte, a fost arătat de către Uratani [27] că electronul 1d al vanadiului ocupă un orbital d_{xy} care este paralel cu planul (a,b), aceasta constituind un al doilea motiv pentru care sistemul formează o rețea 2D.

IV.2. Proprietățile magnetice ale probelor cu titan

Atunci când vanadiul a fost substituit de către titan s-a observat faptul că sistemul devine paramagnetic și că rețeaua magnetică a compusului PbVO_3 este diluată. Figura 4.2 prezintă curbele de susceptibilitate (până la valori ale susceptibilității de ordinul a $5 \cdot 10^{-4}$ emu/mol) pentru probele următoare: PbVO_3 , $\text{PbV}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (10% Ti) și $\text{PbV}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (50% Ti). Ultima probă prezintă o creștere puternică a susceptibilității magnetice cu scăderea temperaturii. Acest comportament este caracteristic pentru un material paramagnetic. Figura 4.2b prezintă întreaga curbă de susceptibilitate pentru proba cu 50% Ti.



a)

b)

Fig. 4.2. a) $\chi(T)$ pentru probele: PbVO_3 , 10% Ti și 50% Ti. Se observă prezența unui peak larg în susceptibilitatea probei cu 10% Ti în timp ce același peak dispare pentru proba cu 50% Ti, b) întreaga curbă de susceptibilitate pentru $\text{PbV}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$.

Proba cu 10% Ti este interesantă deoarece prezintă în continuare peakul larg din curba de susceptibilitate în jurul valorii de 170 K, peak caracteristic pentru PbVO_3 care marchează prezența interacțiunilor 2D antiferomagnetice dar, în același timp, prezintă și creșterea susceptibilității cu scăderea temperaturii caracteristică pentru un material paramagnetic. Aceasta plasează proba cu 10% Ti între comportamentul magnetic al compusului PbVO_3 și comportamentul paramagnetic al probelor în care concentrația de titan este mărită. Astfel este subliniată diluarea magnetismului compusului de plecare, PbVO_3 . Același efect (de diluare) este observat și din scăderea

momentului magnetic efectiv cu creșterea concentrației de titan (figura 4.3). Momentul experimental este calculat din panta inversului susceptibilității. Valoarea momentului magnetic determinată experimental este comparată cu valoarea momentului estimată considerând că singurii ioni magnetici din sistem sunt ioni V^{4+} și faptul că aceștia au un moment magnetic de $\mu_V = 1.73 \mu_B$.

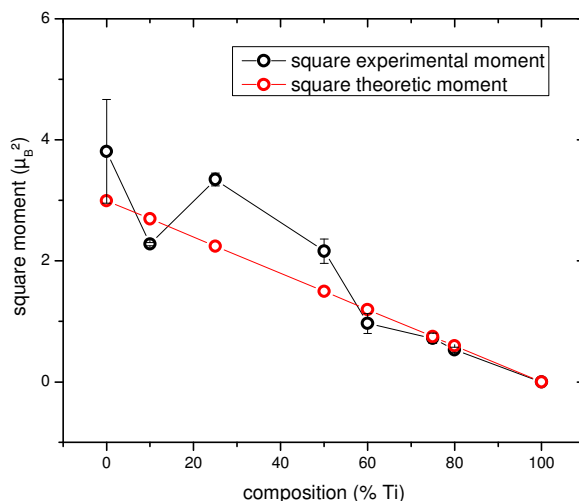


Fig. 4.3. Momentele magnetice efective determinate experimental (puncte negre) respectiv estimate (puncte roșii) pentru probele din seria $Pb(V_{1-x}Ti_x)O_3$.

IV.3. Proprietățile magnetice ale probelor cu fier

În cazul substituției cu fier se observă apariția unei tranziții magnetice prin diferența dintre curbele de susceptibilitate magnetică obținute atunci când proba este răcită în absența câmpului magnetic exterior (ZFC - Zero Field Cooled) și respectiv în prezența câmpului magnetic exterior (FC - Field Cooled). Figura 4.4 prezintă curbele ZFC și FC pentru proba $PbV_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ (40% Fe).

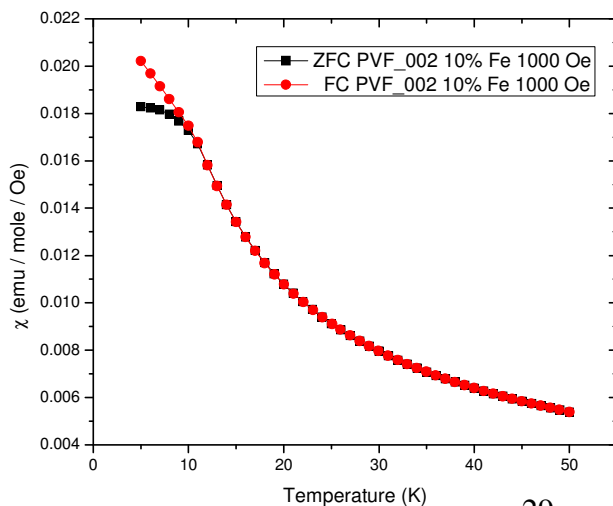


Fig. 4.4. Diferența dintre curbele ZFC (negru) și respectiv FC (roșu) pentru $PbV_{0.9}Fe_{0.1}O_3$.

Măsurătorile de magnetizare izotermă prezintă o curbă de histereză la temperaturi joase. Deși curba de histereză este îngustă (figura 4.5), existența ei indică prezența unor interacțiuni feromagnetice.

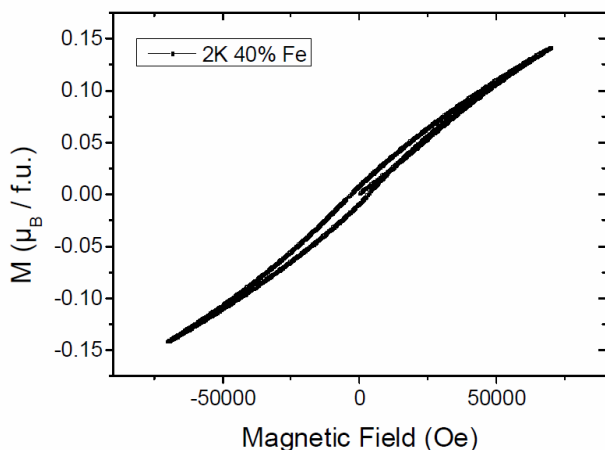


Fig. 4.5. Curba de histereză magnetică pentru compusul $PbV_{0.6}Fe_{0.4}O_3$.

Toate probele în care s-a efectuat substituția cu fier prezintă diferența dintre curbele ZFC și FC. Temperatura de tranziție (definită prin derivata curbei $\chi(T)$) crește odată cu creșterea concentrației de fier (figurile 4.6 respectiv 4.7). Figura 4.6 prezintă curbele ZFC pentru cinci probe reprezentative din seria $Pb(V_{1-x}Fe_x)O_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3$ și 0.4). Proba cu 50% Fe nu este discutată aici deoarece această proba nu mai este monofazică (este prezentă și faza cubică).

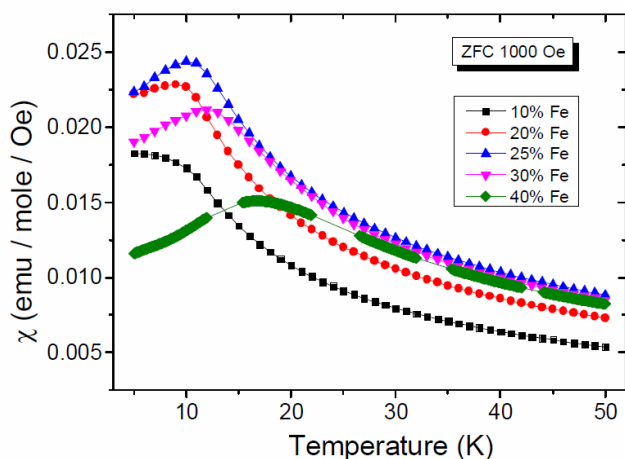


Fig. 4.6. Curbele ZFC pentru probele cu fier. Se poate observa deplasarea temperaturii de tranziție spre valori mai ridicate odată cu creșterea gradului de substituție.

Figura 4.7 prezintă evoluția temperaturii de tranziție în funcție de compoziția probelor.

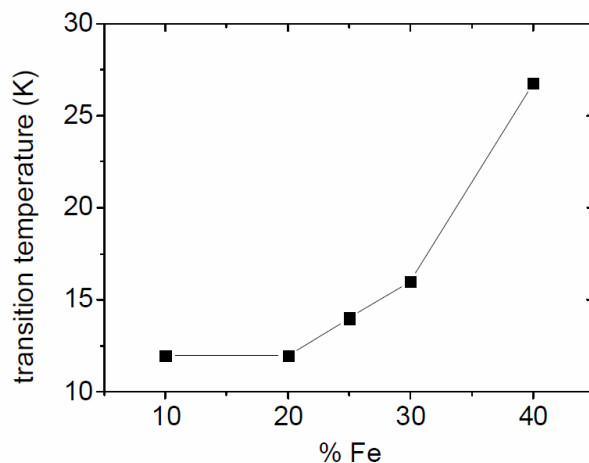


Fig. 4.7. Variația temperaturii de tranziție în funcție de compoziție.

Pentru aceleași probe (+ proba cu 50% Fe) reprezentarea inversului susceptibilității indică prezența interacțiunilor de tip antiferomagnetic prin faptul că extensia porțiunii liniare a graficului intersecțează axa x în domeniul temperaturilor negative. Figura 4.8 prezintă curbele $1/\chi$ pentru probele discutate mai sus.

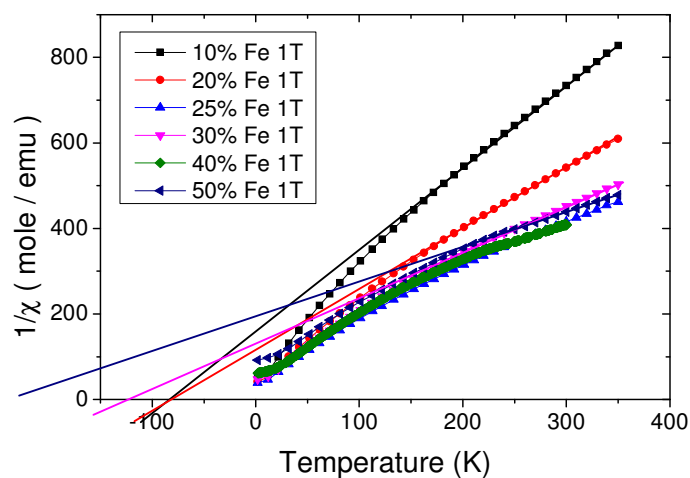


Fig. 4.8. $1/\chi$ pentru probele substituie cu fier. Punctele reprezintă datele experimentale. Dreptele reprezintă fitările din regiunea liniară a curbelor experimentale.

Momentul magnetic efectiv a fost determinat experimental din panta graficelor $1/\chi$ în zona liniară. Intervalul de temperaturi pentru care s-a efectuat acest calcul a fost cuprins între 200 și 300 K. S-a observat creșterea aproximativ liniară a valorii momentului magnetic experimental cu mărirea concentrației de fier.

Valoarea momentului magnetic teoretic este apropiată de valoarea momentului determinat experimental în următorul model: momentele magnetice ale ionilor de V^{4+} și Fe^{3+} sunt singurele care contribuie la formarea momentului efectiv și au valorile de $1.73 \mu_B$ (pentru V^{4+}) și respectiv $4.79 \mu_B$ (pentru Fe^{3+}). Fiecare ion Fe^{3+} introdus în probă conduce la pierderea a doi ioni de V^{4+} (conform cu rezultatele XAS). Figura 4.9 prezintă evoluția momentelor magnetice în funcție de compoziția probelor.

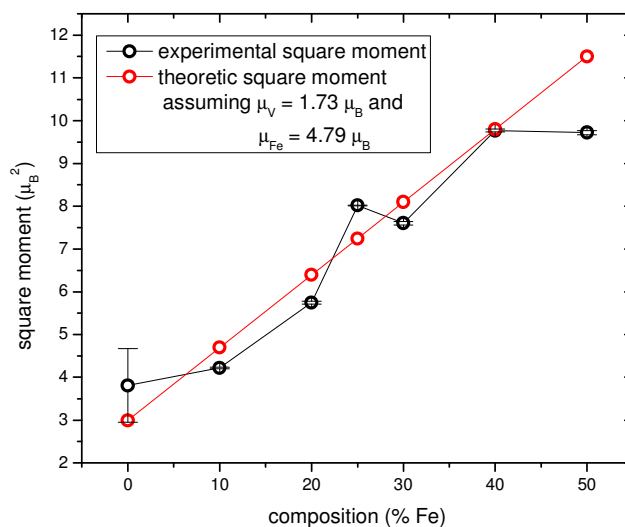


Fig. 4.9. Variația momentelor magnetice în funcție de compoziție.

În literatură momentul magnetic al cationilor de Fe^{3+} este $\mu_{Fe} = 5.92 \mu_B$ considerând numai contribuția dată de spinul electronilor d ($\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$, $S = 5/2$). Pentru probele noastre se observă un acord mai bun între datele experimentale și cele calculate în cazul în care momentul magnetic al ionilor de Fe^{3+} este considerat ca fiind limitat la valoarea de $\mu_{Fe} \approx 4.8 \mu_B$. Diferența dintre valorile momentului magnetic pentru Fe^{3+} poate fi explicată prin faptul că fitarea datelor experimentale a fost realizată pentru un interval de temperatură care nu a fost plasat la o distanță suficient de mare de temperatura de tranziție. Astfel proba nu a avut un comportament pur paramagnetic. O parte din ionii de Fe^{3+} au fost corelați antiferomagnetic ceea ce a condus la scăderea momentului efectiv.

IV.4. Testarea comportamentului de tip sticlă de spin

Structura magnetică a compusului $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ a fost investigată prin difracție de neutroni (NPD - neutron powder diffraction). Măsurătorile de NPD nu au relevat însă nici prezența unor peakuri suplimentare magnetice nici modificări ale intensității peakurilor cristalografice atunci când sistemul a fost răcit sub temperatura de tranziție magnetică (detectată prin SQUID). Măsurătorile de căldură specifică efectuate în același interval de temperatură (în jurul temperaturii de tranziție magnetică) nu au prezentat niciun semn al existenței unei tranziții de fază. Aceste rezultate indică absența unei ordonări de lungă distanță. Este însă posibilă existența unei ordonări de scurtă distanță care duce la formarea unui sistem similar unei sticle de spin. Acest model este sprijinit de către măsurătorile de susceptibilitate magnetică în câmp alternativ. Partea reală a susceptibilității prezintă un maxim care se deplasează spre temperaturi înalte cu creșterea frecvenței câmpului alternativ (figura 4.10). Acest comportament este caracteristic pentru o sticlă de clusteri.

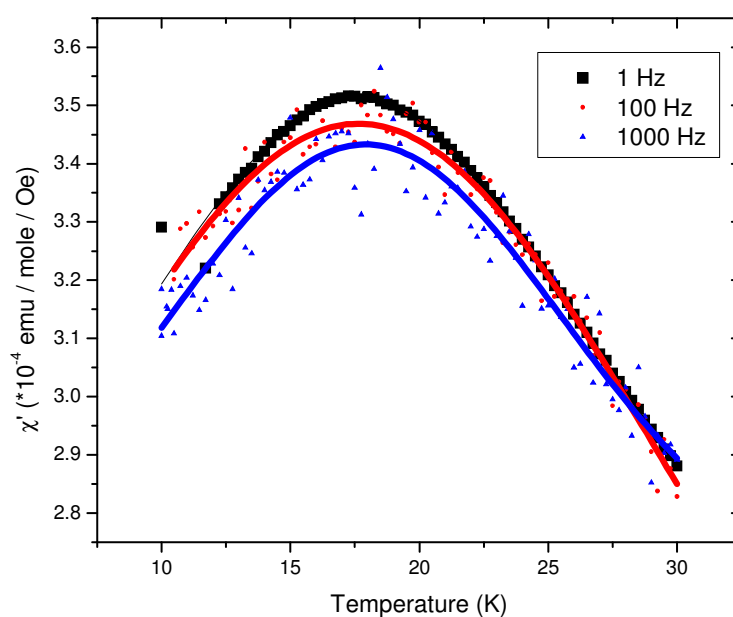


Fig. 4.10. $\chi'(T)$ pentru $\text{PbV}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ măsurată la trei frecvențe diferite. Semnalul este afectat de către zgomotul electronic la frecvențe mari. In cazul acestor măsurători a fost trasată o curbă gaussiană pentru a servi drept punct de reper.

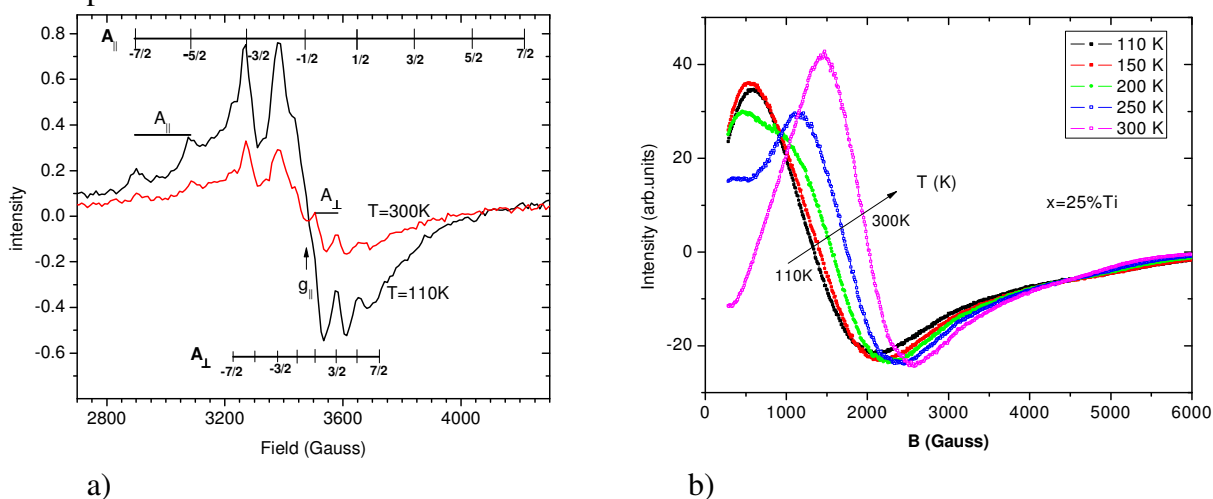
IV.5. Studiarea interacțiilor magnetice locale prin spectroscopie RES

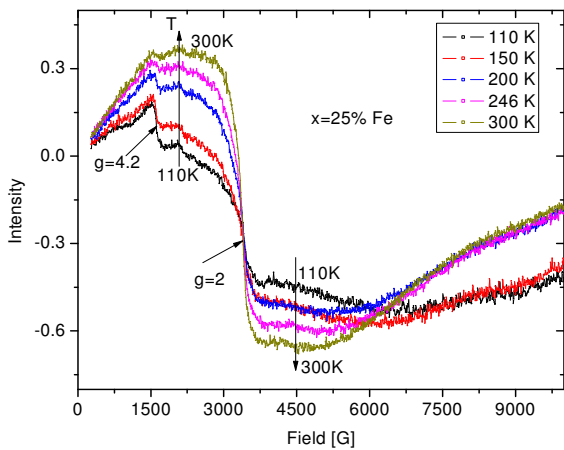
Au fost efectuate măsurători de spectroscopie de rezonanță paramagnetică (RES) pentru patru probe reprezentative (PbVO_3 , 25% Ti, 25% Fe și 40% Fe). Datele au fost colectate de la temperatura camerei până la 110 K.

Pentru PbVO_3 semnalul RES este corespunzător prezenței cationilor paramagnetici de V^{4+} aflați într-o coordonare piramidală C_{4v} (descrisă de constantele hiperfine A_{\parallel} și A_{\perp}). Evoluția constantelor hiperfine în funcție de temperatură este în acord cu scăderea parametrului de rețea c odată cu scăderea temperaturii, rezultat observat și din măsurători de XRD.

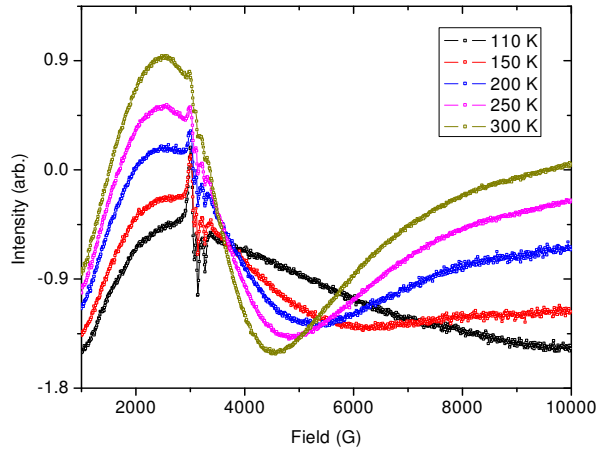
Pentru proba cu 25% Ti se observă o variație bruscă a parametrilor RES cu temperatura. Această variație indică prezența unei ordonări magnetice confinate în regiuni spațiale separate. De asemenea această variație este în acord cu rezultatele obținute din măsurători ale curbelor de magnetizare.

Pentru probele cu fier spectrele RES prezintă o linie largă centrată în jurul valorii de $g = 2$, datorată spinului ionilor de Fe^{3+} . Pentru proba cu 25% Fe se observă prezența unui mod de rezonanță suplimentar. Acesta este tribuit prezenței ionilor Fe^{3+} aflați într-o coordonare tetraedrală cu o puternică distorsiune rombică. Pentru proba cu 40% Fe se observă prezența unei structuri hiperfine suprapusă spectrului de absorbție. Aceasta este atribuită contribuției ionilor V^{4+} . S-a observat faptul că intensitatea liniei RES scade cu temperatura ceea ce sugerează creșterea numărului de interacțiuni antiferomagnetice Fe^{3+} - Fe^{3+} . Figura 4.11 prezintă spectrele RES ale probelor discutate mai sus.





c)



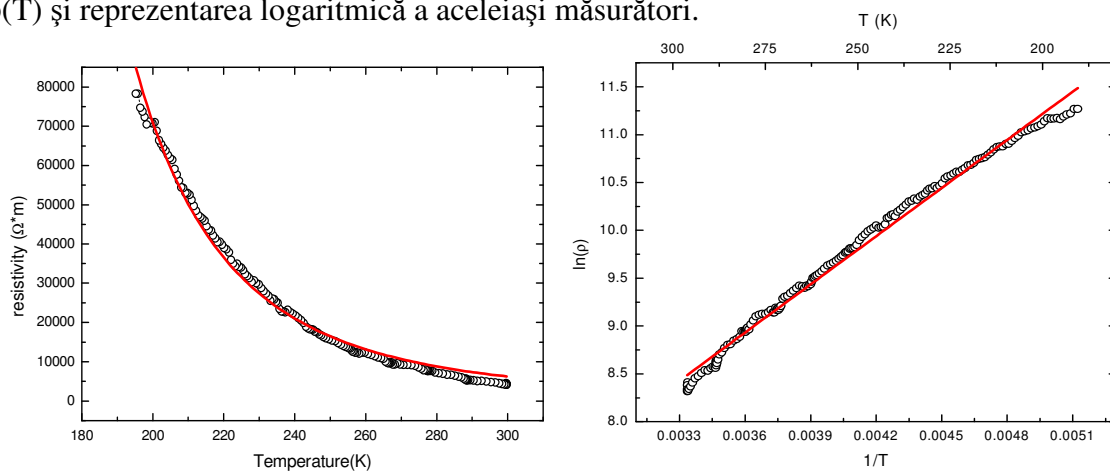
d)

Fig. 4.11. Spectele RES pentru $PbVO_3$ (a), 25% Ti (b), 25% Fe (c) și 40% Fe (d).

IV.6. Rezitivitate electrică, constantă dielectrică și polarizare

Rezistivitatea electrică a fost măsurată prin metoda contactelor în două puncte pentru monocristale de $PbVO_3$. Măsurătorile de constantă dielectrică, ϵ_r , au fost efectuate pentru probe policristaline având compoziția $PbV_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. Impedanța probei a fost măsurată considerând modelul unui circuit RC paralel. Capacitatea probei a fost returnată de către instalația de măsurare. S-a încercat și efectuarea de măsurători de polarizare pentru un monocristal de $PbVO_3$ folosind un circuit Sawyer-Tower.

Măsurătorile $\rho(T)$ demonstrează comportamentul semiconductor al probei. Rezistivitatea crește exponențial cu scăderea temperaturii. Figura 4.12 prezintă curba $\rho(T)$ și reprezentarea logaritmică a aceleiași măsurători.



a)

b)

Fig. 4.12. a) $\rho(T)$ pentru $PbVO_3$, b) $\ln(\rho(T))$ pentru aceeași probă.

In figura 4.12 punctele negre reprezintă datele experimentale iar liniile roșii reprezintă fitările datelor folosind modelul SRH (Short Range Hopping). Valoarea estimată a energiei de gap calculată din aceste fitări este $E_g = 0.25(1)$ eV pentru $\rho(T)$ și respectiv $E_g = 0.28(8)$ eV pentru reprezentarea logaritmică.

Figura 4.13 prezintă variația constantei dielectrice, ϵ_r , și respectiv variația fazei impedenței, $\tan\delta$, în funcție de temperatură pentru trei frecvențe diferite.

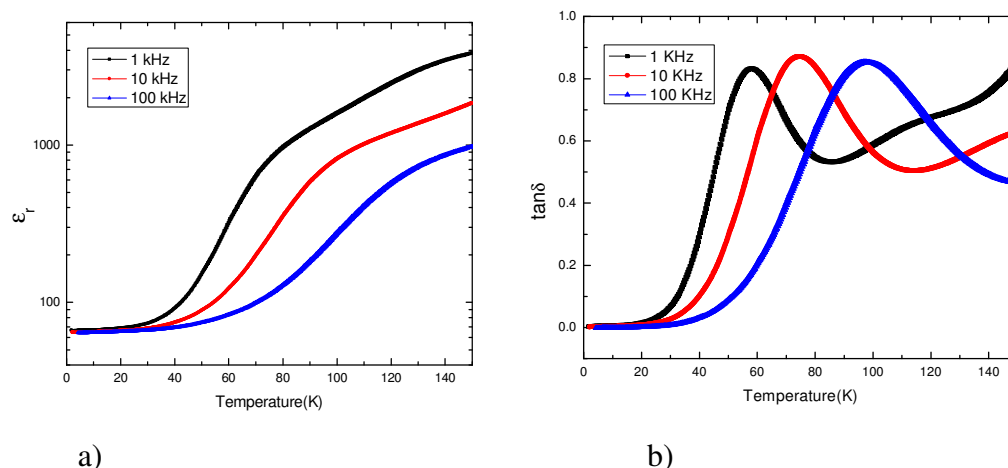


Fig. 4.13. a) Variația constantei dielectrice în funcție de temperatură pentru proba cu 40% Fe, b) variația fazei, $\tan\delta$, cu temperatura pentru aceeași probă.

Se observă existența unui peak larg în reprezentarea $\tan\delta(T)$. Poziția acestui peak se deplasează în sensul creșterii temperaturii odată cu creșterea frecvenței tensiunii alternative folosite pentru efectuarea măsurătorii. Acesta este un comportament caracteristic pentru un relaxor ferroelectric. Pentru comparație este menționat faptul că graficul $\tan\delta$ pentru un material ferroelectric tipic prezintă un peak îngust care apare la o temperatură fixă, independentă de frecvența semnalului folosit [28-29]. Relaxorii ferroelectrici sunt echivalenții sticlelor de spin din magnetism. Cross [29] a propus un model pentru a explica răspunsul dependent de frecvență al relaxorilor ferroelectrici. Acest model presupune că dimensiunea redusă a domeniilor polare (câțiva zeci de nanometri) face ca aceste domenii să prezinte un comportament asemănător domeniilor supraparaelectrice (după modelul domeniilor supraparamagnetice din magnetism). Fiecare domeniu prezintă o frecvență proprie de oscilație a momentelor de dipol, f_R . Dependența de frecvență devine:

$f_R = f_0 * (-E_A/K_B T)$, unde E_A este energia de activare. Timpul de relaxare al momentelor de dipol poate fi determinat din valoarea frecvenței f_0 .

Pentru proba cu 40% Fe, valorile măsurate pentru energia de activare și respectiv pentru timpul de relaxare sunt: $E_A = 0.0522(1)$ eV, $\tau_0 = 2.89 \cdot 10^{-8}$ s. Aceste valori corespund celor așteptate pentru un relaxor ferroelectric ($0.05\text{eV} < E_A < 0.075\text{eV}$, respectiv $5 \cdot 10^{-13}\text{s} < \tau_0 < 7 \cdot 10^{-6}\text{s}$) [30].

Transformarea sistemului de la un material ferroelectric clasic (PbVO_3) la un relaxor ferroelectric cauzată de substituirea vanadiului cu fier se poate explica pe baza dezordinii induse de către substituție. Compușii perovskiți relaxori ferroelectrici sunt aproape întotdeauna cristale dezordonate în care există o substituție (izovalentă sau nu) a cationului din poziția B. De asemenea prezența mai multor stări de oxidare pare să favorizeze formarea unui relaxor ferroelectric. Compusul $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ pentru $x < 0.5$ conține trei cationi diferiți (V^{4+} , V^{5+} , Fe^{3+}) prezentând raze ionice similare (0.53 \AA pentru V^{4+} , 0.46 \AA pentru V^{5+} , 0.58 \AA pentru Fe^{3+}). Diferențele mici între razele ionice favorizează distribuția arbitrară a cationilor ceea ce reduce tendința de formare a unei ordonări de lungă distanță. Un fenomen similar este observat pentru compusul $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$ [30]. Imaginile SEM demonstrează prezența unor domenii ferroelectrice (pentru probele cu fier) limitate la dimensiuni de ordinul câtorva zeci de nanometri (ceea ce reprezintă, așa cum s-a amintit mai sus, o altă caracteristică a relaxorilor ferroelectrici).

S-a încercat măsurarea unei curbe de polarizare pentru un monocristal de PbVO_3 . Rezultatul este prezentat în figura 4.14. Circuitul a fost alimentat cu o tensiune de aproximativ 1000 V. Lungimea cristalului a fost de aproximativ 500 μm . Intensitatea câmpului electric aplicat a fost astfel de aproximativ $2 \cdot 10^6$ V/m ceea ce este sub valoarea de $1 \cdot 10^9$ V/m, presupusă necesară pentru a atinge valoare de saturație a polarizării.

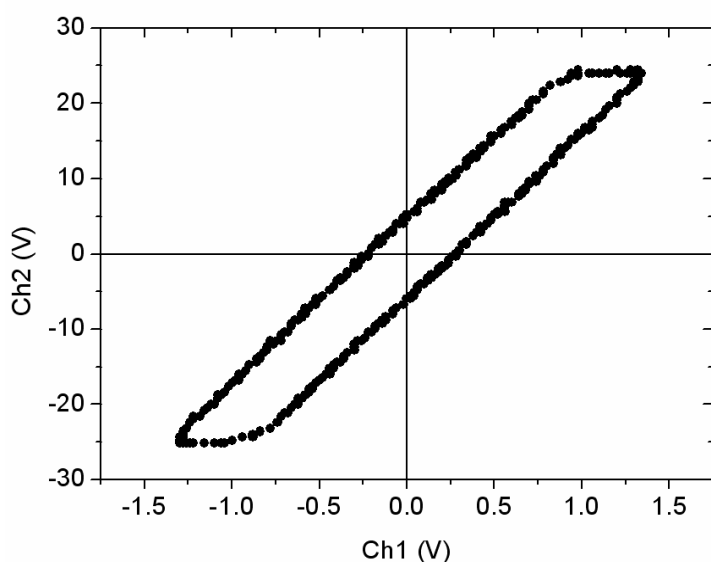


Fig. 4.14. Curba de histereză a polarizării pentru PbVO_3 . Măsurătoarea a fost efectuată la RT pentru o frecvență a tensiunii aplicate de 150 Hz.

In figura 4.14 Ch1 reprezintă tensiunea măsurată la contactele probei iar Ch2 reprezintă tensiunea măsurată la bornele condensatorului de referință. Se poate observa apariția unei curbe de histereză deși valoarea de saturație nu a fost atinsă.

Concluzii

1. Sinteză și caracterizare chimică:

Reacția în fază silidă sub condiții de presiuni și temperaturi înalte (6 GPa, 950° C) și metoda hidrotermală (în condiții similare de presiune și temperatură) au dus la formarea de probe policristaline monofazice având compoziția $Pb(V_{1-x}M_x)O_3$ ($M = Ti, Fe$) și respectiv de monocristale de $PbVO_3$.

Compoziția chimică nominală a probelor a fost confirmată prin metoda EDX. Cunoașterea stărilor de oxidare ale cationilor B (V, Ti, Fe) este importantă pentru explicarea proprietăților structurale și magnetice ale probelor. Măsurătorile XAS arată că substituția parțială a vanadiului cu titan este izovalentă (pentru probele cu titan vanadiul se află în starea de oxidare 4+) dar substituția cu fier nu mai este izovalentă (pentru proba cu 25% Fe s-a observat un amestec al stărilor 4+ respectiv 5+ ale vanadiului).

2. Structură

Datele XRD și combinarea datelor XRD și NPD au condus la rafinarea structurii probelor.

Datele XRD demonstrează faptul că $PbVO_3$ cristalizează într-o structură tereagonală definită de grupul de spațiu $P4mm$ și de constantele de rețea $a = 3.79 \text{ \AA}$ și $c = 4.66 \text{ \AA}$.

In urma substituției izovalente (V cu Ti) probele își mențin simetria tetragonală pentru toate concentrațiile de titan.

Substituția non-izovalentă (V cu Fe) duce la scăderea tetragonalității structurii odată cu mărirea concentrației de fier. Pentru $x \geq 0.5$ se formează o nouă fază de simetrie cubică.

Folosind un model anizotrop pentru descrierea largimii peakurilor Bragg (largirea anizotropă a fost observată pentru toate probele) efectele uniaxiale ale

dimensiunilor de cristalite și ale tensiunilor mecanice au fost calculate. Cristalitele sunt comprimate și supuse tensiunilor mecanice de-a lungul direcției c^* . Efectele tensiunilor mecanice sunt asociate prezenței domeniilor feroelectrice. Efectele dimensiunilor cristalitelor sunt atribuite reducerii domeniilor de coerență a difracției de raze X și creșterii numărului de defecte.

Ionul de vanadiu formează o legătură scurtă (vanadil) ceea ce îl plasează într-o poziție deplasată față de centrul celulei elementare, înconjurat de 5 vecini (oxigen) în prima sferă de coordonare, dar, titanul și respectiv fierul nu formează o legătură echivalentă și deci tind să adopte coordonări mai puțin distorsionate.

3. Proprietăți magnetice și dielectrice

Peakul larg al susceptibilității magnetice pentru $PbVO_3$ și pentru proba cu 10% Ti este caracteristic pentru un sistem bidimensional de spini. Creșterea susceptibilității la temperaturi joase este atribuită contribuțiilor paramagnetice ale defectelor și ale impurităților. Peakul caracteristic este explicat rezonabil de către modelul unei rețele frustrate (FSL).

Pentru probele cu titan (10% Ti și 25% Ti) dependența de temperatură a susceptibilității magnetice este bine explicată folosind două contribuții: o contribuție a modelului 2D AFM și respectiv o contribuție paramagnetică de tip Curie-Weiss.

Parametrii de fitare (scăderea momentului efectiv și a temperaturii Weiss odată cu mărirea concentrației de titan) demonstrează o scădere a interacțiunilor dintre momentele magnetice ceea ce este în acord cu diluarea momentelor magnetice.

Efectul substituției parțiale a vanadiului cu fierul este apariția atât a interacțiunilor antiferomagnetice cât și a celor feromagnetice (observate din dependența de temperatură a susceptibilității magnetice și din curbele de histereză). Măsurătorile de căldură specifică și NPD nu evidențiază niciun fel de tranziție. Aceasta sugerează formarea unui sistem asemănător unei sticle de spin. Măsurătorile de susceptibilitate DC și AC sprijină modelul sticlei de spin. Formarea sticlei de spin este explicată prin dezordinea indusă în poziția cationilor B și prin formarea de interacțiuni diferite (AFM sau FM) între cationii magnetici.

Rezistivitatea electrică a compusului $PbVO_3$ prezintă un comportament de tip semiconductor cu o energie de gap, E_A , cuprinsă între 0.25 și 0.29 eV.

O curbă de histereză a polarizării electrice a fost evidențiată pentru PbVO_3 ceea ce confirmă natura feroelectrică a materialului. Totuși, valoarea de saturație nu a putut să fie atinsă.

Pentru proba $\text{PbV}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ măsurătorile de constantă dielectrică indică faptul că materialul devine un relaxor feroelectric. Aceasta se explică prin lipsă de omogenitate și fluctuații structurale care sunt produse de către dezordinea cationilor din poziția B.

Bibliografie

1. N. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. B*, 104, 6694-6709, 2000.
2. J. Kreisel, Le défi du couplage entre magnétisme et ferroélectricité *Reflets de la Physique*, 2008, 8, 10.
3. L.W. Martin, Multiferroic and magnetoelectric heterostructures, *Acta Materialia*, 60, 2449–2470, 2012.
4. Eerenstein W., Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, 442:759, 2006.
5. C. Darie, Magnetic and crystal structures of BiCrO_3 , *Solid State Sciences*, 2009.
6. F. Kubel, H. Schmid, Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO_3 , *Acta. Cryst.*, B 46, 698-702, 1990.
7. Yuichi Shimakawa, Multiferroic Compounds with Double-Perovskite Structures, *Materials*, 4, 153-168, 2011.
8. K.F. Wang, J.M. Liu, Z.F. Ren, Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders, *Advances in Physics*, 58, 4, 321-448, 2009.

9. S-W. Cheong, M. Mostovoy, Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Mater.*, 6, 13–20, 2007.
10. D. J. Singh, Polar Behavior in a Magnetic Perovskite from A-Site Size Disorder: A Density Functional Study, *Physical Review Letters*, 100, 087601, 2008.
11. G Lawes, G Srinivasan, Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 243001, 2011.
12. Ponniah Ravindran, Magnetic-Instability-Induced Giant Magnetoelectric Coupling, *Adv. Mater.*, 20, 1353–1356, 2008.
13. P. Bordet, C. Bougerol, C. Brachet, S. de Brion, G. Chouteau, F. Hipper, J. Kreisel, << Recherche par Synthèse haute pression de Nouvelles Perovskites Multiferroïques de Type (Bi,Pb)MO₃, (M=métal de transition) >>, Meeting of the GDR NEEM, Aspet, France, 29 June-2 July 2004.
14. Roman V. Shpanchenko, Synthesis, Structure, and Properties of New Perovskite PbVO₃, *Chem. Mater.*, 16, 3267-3273, 2004.
15. Alexei A. Belik, Crystallographic Features and Tetragonal Phase Stability of PbVO₃, a New Member of PbTiO₃ Family, *Chem. Mater.*, 17, 269-273, 2005.
16. Alexander Tsirlin, Frustrated spin 1/2 square lattice in layered perovskite PbVO₃, *Physical Review B*, 77, 092402, 2008.
17. Kengo Oka, Magnetic Ground-State of Perovskite PbVO₃ with Large Tetragonal Distortion, *Inorg. Chem.*, 47, 7355-7359, 2008.
18. Angel Arevalo-Lopez, Miguel Alario-Franco, Structural Percolation in the PbM_{1-x}M'_xO₃ (M, M' =Ti, Cr, and V), *Perovskites Inorg. Chem.*, 50, 7136–7141, 2011.

19. Atahar Parveen, Thermal properties of a novel compound PbVO_3 , *Journal of Physics: Conference Series*, 377, 012059, 2012.
20. Wei Zhou, Structural properties of PbVO_3 perovskites under hydrostatic pressure conditions up to 10.6 GPa, *J. Phys. Condens. Matter.*, 24, 435403, 2012.
21. H. Tracy Hall, Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the "Belt", *The Review of Scientific Instruments*, 31, 125-131, 1960.
22. L. G. Khvostantsev Vereshchagin L.F., Novikov A.P., Device of Toroid for high pressure generation, *High Temp. High Press.*, 9, 639-639, 1977.
23. C. Goujon, M. Legendre, A new differential thermal analysis setup for measuring high pressure phase transitions, *High Pressure Research*, 31, 375-387, 2011.
24. J.M. Cowley, Electron-Diffraction Study of the Structure of Basic Lead Carbonate, $2\text{PbCO}_3 \bullet \text{Pb}(\text{OH})_2$, *Acta Cryst.*, 9, 391-396, 1956.
25. P. W. Stephens, Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, *J. Appl. Cryst.*, 32, 281-289, 1999.
26. H. Rosner, High-temperature expansions for the J_1 - J_2 Heisenberg models: Applications to *ab initio* calculated models for $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$, *Physical Review B*, 67, 014416, 2003.
27. Yoshitaka Uratani, First principles on the Magnetic Anisotropy in Multiferroic PbVO_3 and BiCoO_3 , *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 8, 084709, 2009.
28. Claire Laulhé Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur: $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, 2007.
29. L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 76, 241, 1987.

30. P. Neenu Lekshmi, Room temperature relaxor ferroelectricity and spin glass behavior in $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$ double perovskite, *Journal of Alloys and Compounds*, 522, 90–95, 2012.

31. Takeshi Tsuchiya, High-pressure synthesis and characterization of a novel perovskite $\text{PbFe}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{O}_3$, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 117 [1] 102-105, 2009.

Mulțumiri

Este nu doar o datorie și o onoare, ci și o mare bucurie pentru mine să aduc mulțumirile mele tuturor celor care, într-un fel sau altul, au contribuit la realizarea acestei teze.

Mă simt onorat și îndatorat să exprim respectul și recunoștința mea vis-a-vis de întreaga echipă de profesioniști adevărați, care mi-au fost un model de urmat, și față de prietenii pe care mi i-am făcut și care au fost umărul de care m-am sprijinit.

Ii mulțumesc în special domnului Profesor Doctor Aurel POP pentru lungile ore de discuții și pentru explicațiile superbe necesare pentru structurarea lucrării și pentru interpretarea rezultatelor, pentru timpul și efortul investite, pentru munca asiduă, pentru răbdarea dumnealui și pentru faptul că a menținut întotdeauna o atmosferă ideală pentru desfășurarea activităților de cercetare, chiar și atunci când am comis erori grave. Tot dumnealui îi sunt profund îndatorat și recunoscător pentru sprijinul oferit în interpretarea datelor experimentale, în special a datelor RES.

Aș dori să îi mulțumesc domnului Profesor Doctor Pierre BORDET pentru faptul că m-a călăuzit prin bazele cristalografiei, rafinărilor, sistemelor de calcul și prin orice topic (științific sau nu) pe care l-am adus în discuție. Ii mulțumesc de asemenea pentru răbdarea de care a dat dovadă în timpul lungilor discuții.

Ii mulțumesc doamnei Profesor Doctor Claire COLIN pentru implicarea dumnei în practic fiecare tip de măsurătoare care a fost realizată în decursul acelei lucrări, de la măsurători relativ simple (spre exemplu măsurători de polarizare electrică), trecând prin măsurătorile magnetice și mergând până la măsurători sofisticate cum sunt cele de căldură specifică sau XAS.

As dori să trec la capitolul microscopie SEM unde țin în mod deosebit să îi mulțumesc doamnei Profesor Doctor Céline DARIE pentru faptul că mi-a oferit șansa de a mă antrena cu renumitul microscop JEOL pentru faptul că m-a învățat tot ceea ce știu despre microscopie și pentru încrederea pe care mi-a acordat-o. De asemenea îi datorez mulțumiri doamnei Prof. Dr. Céline DARIE pentru sinteza compușilor.

Tot pentru rezolvarea problemelor legate de cristalografie țin să îi adresez mulțumiri domnului Doctor Olivier LEYNAUD, pentru răbdarea pe care a avut-o în manevrarea cristalelor de PbVO_3 mult prea mici și mult prea fragile și pentru răbdarea de a-mi arăta funcționarea oricărui dispozitiv despre care am fost interesat.

Ii mulțumesc domnului Profesor Doctor Sébastien PAIRIS pentru imaginile SEM ale domeniilor de polarizare, imagini de o calitate deosebită pe care dumnealui le-a prelucrat și pentru tot ceea ce am reușit să înțeleg în ceea ce privește microscopia SEM și nu am învățat de la doamna Profesor Doctor Céline Darie.

Mai există încă un expert în microscopie căruia îi datorez mulțumiri și ma refer aici la doamna Profesor Doctor Stéphanie KODJIKIAN pentru faptul că mi-a îndrumat primii pași în tehnica difracției de electroni.

Aș dori să le mulțumesc profesorilor mei specializați în măsurători magnetice, Doctor Eric EYRAUD și Doctor Didier DUFEU.

De asemenea le mulțumesc profesorilor mei specializați în măsurători ale proprietăților dielectrice, Profesor Doctor Jacques MARCUS și Profesor Doctor Frédéric GAY.

Le mulțumesc domnelor Doctor Murielle LEGENDRE și Doctor Céline GOUJON pentru efortul dumnealor cheltuit cu repararea din nou și din nou a echipamentelor de înaltă presiune. Fără munca lor cercetarea nu ar fi fost posibilă.

Ii mulțumesc domnului Profesor Doctor Olivier ISNARD pentru efortul depus în organizarea și rezolvarea tuturor problemelor administrative.

Pentru partea română, îi mulțumesc sincer domnului Profesor Doctor Viorel POP pentru faptul că m-a pus în legătură cu laboratoarele din Franța (fără acest prim pas, nu se putea realiza nimic) și pentru sfaturile primite legate de redactarea lucrării.

Le mulțumesc domnilor profesori Profesor Doctor Nicolae LEOPOLD și Profesor Doctor Vasile CHIS pentru efortul depus în colectarea și mai ales interpretarea spectrelor Raman.

In continuare țin să îi mulțumesc domnului Profesor Doctor Marin COLDEA pentru puternicul interes pe care dumnealui l-a manifestat legat de subiectul nostru de cercetare și pentru sprijinul acordat în interpretarea unor rezultate în mod deosebit contradictorii.

Pentru alte discuții productive și pentru clarificarea unor rezultate contradictorii îi aduc mulțumiri domnului Profesor Doctor Iosif DEAC.

Ii sunt profund recunoscător domnului Profesor Doctor Daniel ANDREICA pentru interesul dumnealui și pentru eforturile de a achiziționa noi tipuri de date experimentale.

Țin să le mulțumesc pe această cale doamnei Doctor Oana RAITA și domnului Doctor Ovidiu PANA pentru timpul lor prețios cheltuit pentru achiziționarea și

interpretarea spectrelor RES și ale altor tipuri de date care pun compusul PbVO_3 sub o altă lumină și deschid calea către noi perspective de cercetare.

Ii mulțumesc domnului Doctor Daniel MARCONI pentru sfaturile și sprijinul concret oferite atât de necesare pentru a aduce lucrarea în forma finală.

Pentru toate lucrurile menționate, le mai mulțumesc încă o dată tuturor. Si ceva în plus, la fel de important: le mulțumesc tuturor pentru încrederea pe care au avut-o în mine (deși au existat și momente care nu o justificau pe deplin), pentru răbdarea pe care au avut-o cu mine și înțelegerea de care au dat dovadă, chiar și în momentele tensionate și stresante, pentru încurajările lor, pentru muștrările lor, pentru tot ce mi-au dat, pentru tot ce mi-au luat, pentru tot ce am furat de la ei, pentru ca am văzut și am înțeles alături de ei ce înseamnă munca în echipă și ce înseamnă cercetarea și ce înseamnă un ideal comun.

Parafrazându-l pe Antoine de Saint-Exupéry, care spunea : " Aimer, n'est pas se regarder l'un l'autre, mais regarder tous les deux dans la même direction" , pot spune cu certitudine că sunt un privilegiat al sorții, pentru că am putut privi în aceeași direcție cu mentorii mei în domeniul cercetării materialelor multiferoice, chiar și pentru o perioadă de timp, din păcate limitată."

Lista publicațiilor și participărilor la conferințe

Publicații:

1. Alexandru Okos, Aurel Pop, Céline Darie, Pierre Bordet, High pressure - high temperature synthesis and phase characterization of PbVO_3 perovskite compound, *STUDIA UBB CHEMIA*, LVIII, 3, p 57-62, 2013.

2. Alexandru Okos, Aurel Pop, Céline Darie, Pierre Bordet, Crystal structures and microstructures of $\text{PbV}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskites with $x \leq 0.3$, acceptat spre publicare în *Optoelectronics and Advanced Materials*.

3. Alexandru Okos, Aurel Pop, Céline Darie, Pierre Bordet, The influence of partial substitution of V with Fe on structure, phase purity and microstructure of the multiferroic $\text{Pb}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ compound, acceptat spre publicare în *STUDIA UBB PHYSICA*.

Participări la conferințe:

1. Alexandru Okos, Claire V. Colin, Murielle Legendre, Olivier Leynaud, Sébastien Pairis, Aurel Pop, Pierre Bordet and Céline Darie, “Synthèse haute pression, structure, propriétés physiques de $\text{Pb}(\text{V},\text{A})\text{O}_3$, A = Fe,Ti”, 13-ième Journées de la Matière Condensée (JMC 13), Montpellier 27-31 Août 2012.