### UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ CATEDRA DE CHIMIE ANORGANICĂ

Amalia-Zorica HRISTEA-SIMOC (căs. MESAROŞ)

# "MATERIALE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI OPTICE SPECIALE"

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

### PREŞEDINTE:

Conf. dr. CORNELIA MAJDIK -decan

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. dr. IONEL HAIDUC

**REFERENȚI**:

### C. P. I, dr. MARIA ZAHARESCU

Institutul de Chimie Fizicã "I. G. Murgulescu", m. c. Academia Română

### C. P. I, dr. ELISABETH-JEANNE POPOVICI

Institutul de Cercetări în Chimie "Raluca Ripan", UBB, Cluj - Napoca

### Prof. dr. TRAIAN PETRIŞOR

Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

## CUPRINS

	INTRODUCERE
Í. PRC	STUDIU DE LITERATURĂ PRIVIND MATERIALELE OXIDICE CU PRIETĂȚI LUMINESCENTE
1.	CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND LUMINESCENȚA SUBSTANȚELOR CRISTALINE ANORGANICE
	<ul> <li>1.2. Substanțe anorganice cu proprietăți luminescente</li> <li>1.2.1. Scurt istoric</li> <li>1.2.2. Clasificare</li></ul>
2.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR OXIDICE CU
	<ul> <li>2.1. Metode de sinteză</li></ul>
	<ul> <li>2.2. Metode de caracterizare</li></ul>

		2.2.5. Microscopia Electronică	48
		a) Microscopie Electronică de Baleiaj	49
		b) Microscopie Electronică de Transmisie	51
		2.2.6. Microscopia de Forță Atomică	52
		2.2.7. Spectroscopia de Fluorescență	52
	Biblio	grafie – Capitolul 2	54
3.	SINT.	EZA, CARACTERISTICILE ȘI PROPRIETĂȚILE MATERIALULUI INESCENT PE BAZĂ DE TANTALAT DE YTRIU	59
	3.1.	Prezentare generală	59
	3.2.	Metode de sinteză a) Reacția în stare solidă b) Sol-gel c) Combustia	60 60 64 65
	3.3.	Caracteristici structurale și morfologice	65
	3.4. Biblio	Proprietăți luminescente grafie – Capitolul 3	71 75

# II. CONTRIBUȚII ORIGINALE PRIVIND SINTEZA PULBERILOR ȘI FILMELOR SUBȚIRI DE MATERIALE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE

4.	CER	CETĂRI ORIGINALE PRIVIND OBȚINEREA PULBERILOR DE			
	MAT	FERIALE OXIDICE PE BAZĂ DE TANTALAT DE YTRIU	77		
	4.1.	Considerații generale	77		
	4.2.	Sinteza materialelor oxidice	77		
	4.3.	Metode de investigare	81		
5.	INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE SINTEZĂ ASUPRA CARACTERISTICILOR STRUCTURALE, MORFOLOGICE ȘI LUMINESCENTE				
	5.1.	Tantalat de ytriu autoactivat 5.1.1. Influența temperaturii și a duratei de calcinare 5.1.2. Influența naturii agentului de mineralizare	85 85 90		
	5.2.	Tantalat de ytriu activat cu niobiu 5.2.1. Determinarea concentrației optime de activator 5.2.2. Influența naturii agentului de mineralizare și a temperaturii de	104 104		
		calcinare	110		

	5.3.	Tantalat de ytriu activat cu niobiu și ioni de pământuri rare	120		
		5.3.1. Caracterizare structurală	120		
		5.3.2. Caracterizare morfologică	126		
		5.3.3. Proprietăți luminescente	129		
	Bibli	iografie – Capitolul 5	132		
6.	FILN	ME SUBȚIRI DE TANTALAT DE YTRIU ACTIVAT CU NIOBIU	133		
	6.1	Sinteza prin metoda fizică a filmelor subțiri de YTaO <sub>4</sub> :Nb	133		
		6.1.1. Descrierea moaeiuiu experimental	134		
		0.1.2. Determinarea parametrilor optimi de depunere	130		
		0.1.5. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri ae 11a0 <sub>4</sub> :ND	142		
		0.1.3.1. Caracterizare structurala	143		
		6.1.3.2. Caracterizare morfologica	151		
		0.1.3.3. Proprietați luminescente	153		
	6.2.	Sinteza prin metodă chimică a filmelor subțiri de YTaO4:Nb	158		
		6.2.1. Studii preliminare în vederea obținerii soluției precursoare	159		
		6.2.2. Caracterizarea soluției precursoare	160		
		6.2.3. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri de YTaO4:Nb	164		
	Bibli	iografie – Capitolul 6	171		
	CON	ICI LIZII GENERALE	172		
	COI		1/2		
	Listă de abrevieri				
	Lucrări publicate din tematica tezei de doctorat				
	Lista	a altor lucrări relevante	201		

# Cuvinte cheie: materiale luminescente, tantalat de ytriu, filme subțiri, ablare laser, depunere chimică din soluție

#### Abstract

Obiectivul general al tezei este sinteza materialelor luminescente cu matrice gazdă de tantalat de ytriu sub formă de pulberi și de filme subțiri. Cercetările realizate în cazul pulberilor de YTaO<sub>4</sub>, YTaO<sub>4</sub>:Nb, YTaO<sub>4</sub>:Nb/RE (RE: Eu, Tb) prezintă influența parametrilor de sinteză asupra structurii cristaline, morfologiei și proprietăților luminescente. Sinteza pulberilor s-a realizat prin reacție în stare solidă. Utilizând metoda de depunere prin ablare cu impulsuri laser, precum și metoda de depunere chimică din soluție au fost obținute filme subțiri nanostructurate de YTaO<sub>4</sub>:Nb. Metodele de investigare utilizate atât pentru pulberi cât și pentru filme subțiri au fost: difracția de raze X, spectroscopia FT-IR, microscopia electronică de baleiaj, microscopia electronică în transmisie, microscopia de forță atomică și spectroscopia de fluorescență. Rezultatele au fost publicate în patru articole.

#### **INTRODUCERE**

Cercetările realizate în cadrul prezentei teze de doctorat contribuie la dezvoltarea cunoașterii prin abordarea unui domeniu de actualitate - cel al materialelor cu matrice gazdă de tantalat de ytriu, YTaO<sub>4</sub> atât pulberi, cât și filme subțiri. Studiile realizate urmăresc elucidarea unor aspecte noi privind materialul luminescent cu matrice gazdă de ortotantalat de ytriu:

- $\circ$  autoactivat YTaO<sub>4</sub>,
- o activat cu ioni de niobiu, YTaO<sub>4</sub>:Nb,
- o activat cu niobiu și pământuri rare (RE Rare Earth), YTaO<sub>4</sub>:Nb/RE.

În acest context, s-a urmărit influența pe care o exercită diferiți factori preparativi temperatura de calcinare, natura agenților mineralizatori, concentrația ionului activator în rețeaua gazdă - asupra caracteristicilor structurale, morfologice și luminescente ale pulberilor. Astfel, sunt analizate unele aspecte fizico-chimice privind efectul agentului de mineralizare asupra formării rețelei oxidice și asupra gradului de încorporare a activatorului. Metodele de investigare utilizate la studiul materialelor sintetizate au fost: difracția de raze X, spectroscopia IR, microscopia optică, microscopia electronică de baleiaj și spectroscopia de luminescență. Studiile realizate asupra materialului oxidic sub formă de pulberi vizează aspectul aplicativ prin stabilirea dublei corelații compoziție (condiții de sinteză) – structură – proprietăți.

Cercetarea realizată în cazul sintezei și caracterizării filmelor subțiri de tantalat de ytriu activat cu niobiu, YTaO<sub>4</sub>:Nb, prezintă un caracter fundamental, întrucât până în momentul actual, literatura de specialitate nu prezintă informații referitoare la acest subiect.

Metode de sinteză a filmelor subțiri abordate în această lucrare au fost ablarea laser și depunerea chimică din soluție, în timp ce caracteristicile structurale au fost determinate prin difracție de raze X și microscopie electronică în transmisie, iar cele morfologice prin microscopie electronică de baleiaj, respectiv microscopie de forță atomică. Ca și în cazul pulberilor proprietățile optice – luminescente ale filmelor obținute au fost determinate prin spectroscopie de luminescență.

Teza este împărțită în două părți: "Studiu de literatură privind materialele oxidice cu proprietăți luminescente" și "Contribuții originale privind sinteza pulberilor și a filmelor subțiri de materiale oxidice cu proprietăți luminescente". La acestea se adaugă introducerea și concluziile generale.

Materialul este structurat pe 6 capitole, iar la finele fiecărui capitol este prezentată lista de indici bibliografici consultați.

*Prima parte* reunește informații din literatura de specialitate cu privire la luminescența substanțelor cristaline anorganice, sinteza și caracterizarea materialelor oxidice – pulberi și filme subțiri - cu proprietăți luminescente și este împărțită în 3 capitole:

- *Capitolul 1* abordează luminescența substanțelor anorganice prin prisma fenomenului de luminescență și a potențialului aplicativ pe care îl prezintă aceste materiale.
- Capitolul 2 este dedicat trecerii în revistă a principalelor metode de sinteză și caracterizare specifice atât pentru pulberi cât și pentru filme subțiri de materiale oxidice cu proprietăți țintite.
- *Capitolul 3* reunește informațiile din literatura de specialitate cu privire la sinteza și caracterizarea materialelor oxidice cu matrice gazdă de tantalat de ytriu.

*Partea a doua* cuprinde contribuțiile științifice proprii cu privire la obținerea și caracterizarea pulberilor și filmelor subțiri de material oxidic cu matrice gazdă de tantalat de ytriu, YTaO<sub>4</sub> și este structurată în trei capitole.

- *Capitolul 4* descrie procedura experimentală utilizată la obținerea pulberilor de YTaO<sub>4</sub>, YTaO<sub>4</sub>:Nb şi YTaO<sub>4</sub>:Nb/RE prin reacție în stare solidă şi metodele de investigare utilizate la caracterizarea acestora.
- *Capitolul 5* ilustrează rezultatele cercetărilor privind obținerea și caracterizarea pulberilor de YTaO<sub>4</sub>, YTaO<sub>4</sub>:Nb și YTaO<sub>4</sub>:Nb/RE prin prisma influenței diferiților factori preparativi asupra caracteristicilor structurale, morfologice și proprietăților optice.
- *Capitolul 6* este dedicat studiilor privind obținerea și caracterizarea filmelor subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb obținute atât prin metodă fizică cât și prin metodă chimică.

Lucrarea se încheie cu un capitol de concluzii care cuprinde sinteza rezultatelor obținute.

Originalitatea tezei rezultă atât din studiile efectuate asupra pulberilor de material oxidic cu matrice gazdă de YTaO<sub>4</sub>, dar mai ales din sinteza, și implicit caracterizarea, pentru prima dată a filmelor subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb.

Trebuie menționat faptul că rezultatele prezentate au fost realizate la: Institutul de Cercetări în Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca, colectiv Chimia Stării Solide (CP I dr. Elisabeth-Jeanne Popovici), Laboratorul Ángstrom al Universității din Uppsala, Suedia, Departamentul de Știința

Materialelor (profesor dr. Mats Boman) și Laboratorul de Știința Materialelor al Univesității Tehnice din Cluj-Napoca (profesor dr. Lelia Ciontea).

Rezultatele prezentate în lucrare au fost publicate, comunicate sau sunt în curs de publicare.

# PARTEA I: STUDIU DE LITERATURĂ PRIVIND MATERIALELE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE

# CAPITOLUL 3: SINTEZA, CARACTERISTICILE ȘI PROPRIETĂȚILE MATERIALULUI LUMINESCENT PE BAZĂ DE TANTALAT DE YTRIU

#### 3.1. Prezentare generală

Materialele oxidice cu matrice gazdă de tantalat de ytriu fac parte din clasa materialele roentgenoluminescente. În urma excitării cu raze X acest tip de materiale prezintă emisie în domeniul spectral vizibil, astfel principala lor aplicație este în domeniul imagisticii medicale de raze X: confecționarea ecranelor intensificatoare de raze X, a scintilatoarelor - sistemelor electronice - utilizate în radiografia/tomografia computerizată. Rolul acestor materiale este de a reduce doza de radiații X la care este supus pacientul în timpul diagnozei medicale.

#### 3.2. Metode de sinteză

Metoda de preparare cea mai utilizată pentru prepararea materialelor luminescente cu rețea gazdă de YTaO<sub>4</sub> are la bază reacția în fază solidă [1-3, 15-26].

#### 3.3. Caracteristici structurale și morfologice

Din punct de vedere structural, datele din literatură relevă faptul că ortotantalatul de ytriu, YTaO<sub>4</sub>, prezintă un polimorfism complex [23, 28, 30-39]:

- ➤ la temperatură scăzută (1200°C-1300°C) structură monoclinică (de tip fergusonit);
- ▶ la temperatură ridicată, peste1400<sup>°</sup>C structură tetragonală (de tip scheelit);
- în condiții speciale de sinteză temperatura, agent de mineralizare se poate obține o variație a structurii monoclinice, forma M'-YTaO<sub>4</sub>;

> structura metastabilă T', pusă în evidență prin sinteza sol-gel la o temperatură mai mică de  $850^{0}$ C - structură de tip fluorit.

Schematic, polimorfismul ortotantalatului de ytriu poate fi redat prin următoarea succesiune [28, 34, 35]:

Din punct de vedere structural există diferențe majore atât între cele două faze monoclinice, cât și între cele tetragonale. Volumul celulei elementare pentru structura M' este jumătate din cel al structurii monoclinice M, ceea ce favorizează transferul de sarcină în cadrul grupării tantalat, transfer ce influențează direct proprietățile luminescente ale materialului.

În ambele faze monoclinice, atomii de Y prezintă o structură spațială cubică deformată – figura 3.6. Diferențe semnificative se observă la modul de coordinare al cationilor  $Ta^{5+}$  în cadrul celor două structuri monoclinice. Dacă în varianta M atomii de tantal sunt tetra-coordinați, în structura M'-YTaO<sub>4</sub> aceștia prezintă o coordinare octaedrică (4+2) cu 6 legături Ta-O: 4 legături scurte 1,86-1,95 Á și 2 legături mai lungi 2,23 Á.



Figura 3.5. Structura monoclinică M' a YTaO<sub>4</sub> [40]

#### 3.4. Proprietăți luminescente

Emisia luminescentă a YTaO<sub>4</sub> policristalin prin excitare cu radiație având lungimea de undă de 225 nm, constă dintr-o bandă bine structurată având maximul situat la 335 nm, emisie care este atribuită transferului de sarcină din gruparea  $TaO_4^{3-}$ . În tantalatul de ytriu, prin absorbția energiei de excitare are loc un transfer de sarcină de tipul  $O^{2-} \rightarrow Ta^{5+}$ . Așa cum s-a precizat, excitarea tantalatul de ytriu

neactivat este posibilă doar la lungimi de undă mici (225 nm), transferul de sarcină în gruparea TaO<sub>4</sub>, necesitând o cantitate mai mare de energie decât în cazul grupării NbO<sub>4</sub>. Banda de emisie este largă și are maximul la 335 nm [15, 63]. Activarea tantalatului de ytriu cu ioni de pământuri rare (ex: europiu) face ca acesta din urmă să substituie ytriul determinând modificarea drastică a spectrului de emisie [15, 48, 50-55].

#### **PARTEA II**

# CONTRIBUȚII ORIGINALE PRIVIND SINTEZA PULBERILOR ȘI FILMELOR SUBȚIRI DE MATERIALE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE

# CAPITOLUL 4: CERCETĂRI ORIGINALE PRIVIND OBȚINEREA PULBERILOR DE MATERIALE OXIDICE PE BAZĂ DE TANTALAT DE YTRIU

#### 4. 1. Considerații generale

În cercetările efectuate au fost realizate studii care urmăresc elucidarea unor aspecte noi privind materialul luminescent cu matrice gazdă de ortotantalat de ytriu:

- $\circ$  autoactivat YTaO<sub>4</sub>,
- o activat cu ioni de niobiu, YTaO<sub>4</sub>:Nb,
- o activat cu niobiu și pământuri rare (RE Rare Earth) YTaO<sub>4</sub>:Nb/RE.

Astfel, s-a urmărit influența pe care o exercită diferiți parametrii de sinteză - temperatura de calcinare, natura agenților mineralizatori, concentrația ionului activator în rețeaua gazdă - asupra caracteristicilor structurale, morfologice și luminescente ale pulberilor.

#### 4. 2. Sinteza materialelor oxidice pe bază de tantalat de ytriu

În cadrul experimentului, sinteza probelor de tantalat s-a realizat prin *metoda clasică*, convențională - reacție în fază solidă.

Schema procesului este prezentată în figura 4.1.



Material luminescent: Y<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>Ta<sub>1-y</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>4</sub>

Figura 4.1. Schema sintezei materialelor pe bază de ortotantalat de ytriu preparate prin metoda reacției în stare solidă

#### Mecanismul de reacție

Reacțiile chimice care stau la bază formării materialelor luminescente pe bază de tantalat de ytriu prin reacție în stare solidă sunt:

$$\circ YTaO_{4}$$

$$Y_{2}O_{3} + Ta_{2}O_{5} + M_{2}SO_{4} \rightarrow 2MTaO_{3} + Y_{2}O_{2}SO_{4} \qquad (1)$$

$$2MTaO_{3} + Y_{2}O_{2}SO_{4} \rightarrow 2YTaO_{4} + M_{2}SO_{4} \qquad (2)$$

$$\circ YTaO : Nb$$

$$Y_{2}O_{3} + (1-x)Ta_{2}O_{5} + xNb_{2}O_{5} + M_{2}SO_{4} \rightarrow 2(1-x)MTaO_{3} + 2xMNbO_{3} + Y_{2}O_{2}SO_{4}$$
(3)  
$$2(1-x)MTaO_{3} + 2xMNbO_{3} + Y_{2}O_{2}SO_{4} \rightarrow 2YTa_{1-x}Nb_{x}O_{4} + M_{2}SO_{4}$$
(4)

unde:  $x = 0 \div 0,2$ 

 $(1-x)Y_2O_3 + xRE_2O_3 + (1-y)Ta_2O_5 + yNb_2O_5 + M_2SO_4 \longrightarrow$ 

$$Y_{2(1-x)}RE_{2x}O_2SO_4 + 2(1-y)MTaO_3 + 2yMNbO_3$$
 (5)

$$Y_{2(1-x)}RE_{2x}O_2SO_4 + 2(1-y)MTaO_3 + 2yMNbO_3 \longrightarrow 2Y_{1-x}RE_xTa_{1-y}Nb_yO_4 + M_2SO_4$$
(6)

unde: RE: Eu, Tb x =  $0 \div 0.07$  și M: Li, Na, y = 0.15

# CAPITOLUL 5: INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE SINTEZĂ ASUPRA CARACTERISTICILOR STRUCTURALE, MORFOLOGICE ȘI LUMINESCENTE

Studiul influenței condițiilor de sinteză asupra proprietăților structurale, morfologice și luminescente ale materialului oxidic pe bază de tantalat de ytriu a urmărit:

- variația temperaturii (900°C÷1400°C) și duratei (2÷6 ore) de calcinare;
- natura agenților mineralizatori;
- natura și concentrația ionului, ionilor activator(i):  $Nb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  și  $Eu^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$  și  $Tb^{3+}$ .

#### 5.1. Tantalat de ytriu autoactivat, YTaO<sub>4</sub>

#### 5.1.1. Influența temperaturii și a duratei de calcinare

Identificarea structurii cristaline a tantalatului de ytriu s-a realizat prin înregistrarea difractogramelor de raze X ale probelor sintetizate. În figura 5.1 sunt prezentate difractogramele corespunzătoare probelor TA1-TA3, T19, T23 respectiv T27, probe preparate la temperaturi diferite de calcinare: 900÷1400°C, utilizând Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ca agent de mineralizare. Analiza comparativă a acestor difractograme relevă creșterea în intensitate a reflexiilor corespunzătoare fazei cristaline monoclinice ale YTaO<sub>4</sub>: M', precum și diminuarea până la dispariția picurilor atribuite produșilor intermediari de reacție: LiTaO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectiv a fazei T'-YTaO<sub>4</sub>. Difractograma probei TA1: 900°C prezintă o "mozaicitate" structurală ilustrată de prezența următoarelor faze cristaline: LiTaO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, M'-YTaO<sub>4</sub> (JCPDS PDF nr. 24-1425) și T'-YTaO<sub>4</sub> (JCPDS PDF nr. 50-0846).



Figura 5.1. Difractogramele probelor TA1-TA3, T19, T23, T27 preparate la temperaturi diferite de calcinare

#### 5.1.2. Influența naturii agentului de mineralizare

Caracteristici structurale

Analiza structurală a setului de probe T19-T21 – figura 5.7 relevă formarea unui material monofazic, M'-YTaO<sub>4</sub>, cu dimensiuni ale cristalitelor apropiate, în cazul utilizării Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și a Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabelul 5.2. Condițiile de sinteză și principalele caracteristici structurale, morfologice și luminescente ale probelor  $YTaO_4$ 

а	Condiții de sinteză		Caracteristici					
qo.			Structurale		Morfologice Luminesce		scente	
ıd p	Agent	Regim termic	Structura	D <sub>cristalit</sub> D <sub>particule</sub>	D <sub>particule</sub> - L/l	Emisie		
C	mineralizator		cristalină	e (nm)	μm)	I <sub>336</sub> (u.a.)	λ(nm)	
T19	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1200°C/4 h	M'	30	2-3 / 1-2	235	336	
T20	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1200°C/4 h	M'	32	4-4,5 / 1-2	260	338	
T21	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1200°C/4 h	M'+T'	21	1-1,5	63	336	
T23	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300°C/4 h	M'	32	4-5 / 2-3	367	336	
T24	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300°C/4 h	M'	31	4,5-5 / 2-3	249	338	
T25	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300°C/4 h	M'	28	2-2,5	270	336	
T27	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1400°C/4 h	M'+T+M	43	11-12	215	339	
T28	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1400°C/4 h	M'+M	30	4-4,5	123	341	
T29	$Na_2SO_4$	1400°C/4 h	M'+M	23	4-5	167	338	

Efectul de mineralizare al celor două săruri este influențat atât de diferențele între punctele de topire (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.t. =  $859^{\circ}$ C; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.t. =  $884^{\circ}$ C), cât și de razele ionice diferite ale celor doi cationi (Li<sup>+</sup> = 0,068 nm; Na<sup>+</sup> = 0,102 nm).





Figura 5.7. Difractogramele probelor T19-T21, agenți de mineralizare: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tratament termic: 1200°C, 4 ore

Figura 5.9. Difractogramele probelor T23-T25, agenți de mineralizare: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tratament termic: 1300°C, 4 ore

Prin compararea caracteristicilor structurale și morfologice precum și a proprietăților luminescente ale probelor se observă că obținerea unui material cu proprietăți optice superioare este asociată cu prezența unei structuri omogene monoclinice M' – cazul probei T23. Obținerea unor structuri heterogene – probele T21, T27-T29 – diminuează drastic proprietățile luminescente.

#### 5.2. Tantalat de ytriu activat cu niobiu, YTaO<sub>4</sub>:Nb

#### 5.2.1. Determinarea concentrației optime de activator

În figura 5.18 sunt prezentate principalele linii de difracție de raze X înregistrate pentru probele T1-T6. Probele T1 - T4 cu un conținut de 0-15% moli Nb prezintă doar linii de difracție corespunzătoare formei M' a structurii monoclinice a tantalatului de ytriu. Comparativ, pentru proba T5, cu un conținut de niobiu de 20% moli, prezintă reflexii suplimentare corespunzătoare structurii monoclinice M. Concomitent cu încorporarea atomilor de niobiu în rețeaua de tantalat se observă diminuarea reflexiilor structurii M'-YTaO<sub>4</sub> și apariția liniilor de difracție specifice structurii M-YNbO<sub>4</sub> – proba T6. Putem spune că proba T5 este formată din două faze:

• structura monoclinică M' a YTaO<sub>4</sub>, în care o parte din atomii de tantal au fost înlocuiți de atomi de niobiu;

• structura monoclinică M a YNbO<sub>4</sub>, care mai are încorporați atomi de tantal.

În vederea determinării concentrației optime de ioni de niobiu care favorizează creșterea intensității de emisie a fost preparat și analizat setul de probe T1-T6. Astfel, concentrația ionilor de Nb<sup>5+</sup> introduși în rețeaua gazdă a YTaO<sub>4</sub> a fost de 0, 5, 10, 15, 20, 100 procente molare din concentrația ionilor de Ta<sup>5+</sup>. Spectrele IR ale probelor de YTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (T4: x = 0,15; T5: x = 0,20; T6: x = 1,00) prezentate în figura 5.19, confirmă polimorfismul tantalatului de ytriu generat de creșterea conținutului de niobiu. Este cunoscut faptul că în structura M'-YTaO<sub>4</sub>, atomii de tantal sunt hexacoordinați, în timp ce în structura M -YTaO<sub>4</sub> atomii de tantal sunt tetracoordinați. Spectrele FT-IR în domeniul corespunzător vibrațiilor grupurilor de tipul MO<sub>4</sub> (unde M = Ta, Nb) ilustrează modificarea numărului de legături M-O, concomitent cu încorporarea niobiului în rețeaua tantalatului. Spectrele IR ale probelor T1 și T4 prezintă benzi specifice grupării TaO<sub>4</sub> corespunzătoare vibrațiilor de întindere v(Ta-O) și v(Ta-O-Ta) simetrice, v<sub>s</sub>, în domeniul 812-806 cm<sup>-1</sup>, 445-440 cm<sup>-1</sup>, respectiv asimetrice v<sub>as</sub>: 740-730 cm<sup>-1</sup>, 660-620 cm<sup>-1</sup> [7,8].





Figura 5.18. Pozițiile și intensitățile relative corespunzătoare principalelor linii de difracție pentru probele T1-T6

Figura 5.19. Spectrele FT-IR ale probelor de YTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> preparate cu diferite concentrații de activator

În spectrul FT-IR al probei T5 pot fi identificate atât benzi datorate structurii M', cât și cele datorate structurii M. Investigațiile FT-IR specifice fiecărei probe sunt în concordanță și susțin aspectele structurale puse în evidență prin analiza XRD. De menționat că în spectrul FT-IR nu apar benzi corespunzătoare vibrațiilor grupării SO<sub>4</sub>: de întindere, în domeniul 1140-1080 cm<sup>-1</sup>, respectiv 680-610 cm<sup>-1</sup>, fapt ce confirmă îndepărtarea totală a agentului de mineralizare în urma operației de spălare.

#### 5.2.2. Influența naturii agentului de mineralizare și a temperaturii de calcinare

În vederea determinării efectului sinergic al naturii agentului de mineralizare și al temperaturii de calcinare asupra caracteristicilor structurale și morfologice, respectiv asupra proprietăților luminescente ale YTaO<sub>4</sub>:Nb a fost preparat setul de probe T7 – T17 – tabelul 5.4. Ca si în cazul YTaO<sub>4</sub> agenții de mineralizare utilizați au fost:  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  și amestec  $Li_2SO_4/Na_2SO_4$ , în timp ce temperatura de calcinare a fost 1200°C, 1300°C, respectiv 1400°C.

#### Caracteristici structurale

Difractogramele probelor de YTaO<sub>4</sub>:Nb sintetizate la 1200°C timp de 4 ore utilizând  $Li_2SO_4$  şi/sau  $Na_2SO_4$  ca agent mineralizator sunt prezentate în figura 5.22. Probele T7 și T8 sunt monofazice din punct de vedere structural, difractogramele acestor probe prezentând exclusiv reflexii corespunzătoare structurii monoclinice M'.

Tabelul 5.4. Condițiile de sinteză și principalele caracteristici structurale, morfologice și luminescente ale probelor de YTaO<sub>4</sub>:Nb

a	Condiții de sinteză		Caracteristici			
rob			Structurale		Morfologice	Luminescente
d pc	Agent	Regim	Structura	D <sub>cristalite</sub>	D <sub>particule</sub> - L/l	Emisie
Ŭ	mineralizator	termic Cristal	Cristalină	ristalină (nm)	(µm)	I <sub>390</sub> (%)
T7	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1200°C/4 h	M'	30	2-4 / 1-2	125
T8	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1200°C/4 h	M'	28	1-3	83
T9	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1200°C/4 h	M'+T'	27	0,2-1	61
T11	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300°C/4 h	M'+M	37	4-5 / 2-3	116
T12	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300°C/4 h	M'+M	33	2-3	102
T13	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300°C/4 h	M'+M	35	0,5-1	70
T15	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1400°C/4 h	M+T	41	10-15	77
T16	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1400°C/4 h	M	40	2-4	75
T17	$Na_2SO_4$	1400°C/4 h	М	25	2-3	67

Ca și în cazul tantalatului de ytriu autoactivat, utilizarea  $Na_2SO_4$  ca agent de mineralizare conduce la formarea unui material polifazic, în care preponderentă este structura monoclinică M', dar pot fi identificate și reflexii suplimentare datorate fazei cristaline T'. Astfel, pe baza considerațiilor expuse în subcapitolul anterior referitoare la diferențele dintre cele două săruri, putem concluziona că utilizarea la o temperatură de 1200°C a  $Na_2SO_4$  nu asigură, pentru rețeaua tantalatului de ytriu, conversia totală a structurii T' în M'. De asemenea, dimensiunile de cristalite sunt apropiate, între 30 nm și 27 nm, dar se poate observa tendința de descreștere a acestora odată cu înlocuirea Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu  $Na_2SO_4$ .

Spectrele IR înregistrate pentru aceleași probe – figura 5.23 - susțin datele XRD, probele T7 și T8 prezentând o structură omogenă M', fapt ilustrat de benzile de absorbție de la 439, 626 cm<sup>-1</sup>, 654 și 808 cm<sup>-1</sup>, care sunt caracteristice structurii M'. Aceste benzi sunt prezente și în cazul probei T9, dar alura spectrului este diferită.



657 80 Т9 Absorbanta (u.a.) 577 326 T8 Τ7 900 1000 800 700 600 500 400 Numar de unda (cm<sup>-1</sup>)

Figura 5.23. Difractogramele probelor T7-T9, agenți de mineralizare:Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tratament termic: 1200°C, 4 ore

Figura 5.23. Spectrele FT-IR ale probelor T7-T9 preparate la 1200°C/ 4 ore

Creșterea temperaturii de calcinare la 1300°C, respectiv 1400°C induce atât conversia structurii M' în M apoi în T, cât și creșterea dimensiunii cristalitelor, procese ilustrate de difractogramele probelor T7, T11, T15 – figura 5.24. Proba T11 este un amestec al celor două structuri monoclinice în timp ce în difractograma probei T15 apar doar reflexii specifice structurilor monoclinice M și tetragonale T.

Figura 5.25 prezintă spectrele FT-IR înregistrate pentru setul de probe preparate cu Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la diferite temperaturi de calcinare. Așa cum s-a precizat anterior, spectrul probei T7 prezintă benzi bine definite atribuite vibrațiilor legăturii Ta-O din aranjamentul cristalin M', Comparativ, spectrele probelor T11 și T15 sunt formate din benzi largi care pot fi explicate prin vibrații ale legăturilor Ta-O din cadrul mai multor faze cristaline.





Figura 5.24. Difractogramele probelor T7, T11, T15 agent de mineralizare: $Li_2SO_4$ , tratament termic:  $1200^{\circ}C$ ,  $1300^{\circ}C$ ,  $1400^{\circ}C$  - 4 ore

Figura 5.25. Spectrele FT-IR ale probelor T7, T11, T15 agent de mineralizare: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tratament termic: 1200°C, 1300°C, 1400°C - 4 ore

#### Caracteristici morfologice

Intensitatea emisiei luminescente este puternic influențată atât de omogenitatea cristalină, cât și de dimensiunile particulelor pulberilor sintetizate. Microscopia electronică cu baleiaj pune în evidența diferențele fizice dintre structura monoclinica M' și celelalte faze cristaline obținute, cum ar fi monoclinică M și tetragonală T. Caracteristicile morfologice ale pulberilor sintetizate sunt prezentate în imaginile SEM din figurile 5.26.

Ca și în cazul YTaO<sub>4</sub>, utilizarea Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conduce la obținerea unor particule poliedrice, alungite (2÷5  $\mu$ m lungime și 1 $\mu$ m lățime), uniform distribuite și neaglomerate, aceste caracteristici fiind specifice structurii M'. Înlocuirea parțială sau totală a Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> determină formarea unor particule ușor aglomerate, neomogene cu o distribuție granulometrică între 200nm÷1 $\mu$ m. De asemenea, se observă o modificare a formei poliedrice a particulelor. Structura tetragonală T a YTaO<sub>4</sub>:Nb, observată odată cu creșterea temperaturii de calcinare - proba T15 - este ilustrată de prezența unor particule de dimensiuni mai mari 10-20  $\mu$ m, cvasi-sferice și aglomerate.





T11: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 1300°C, 4 h



T12: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1300°C, 4 h



T13: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 1300°C, 4 h



T15: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 1400°C, 4 h





T16: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1400°C, 4 h T17: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ 1400°C, 4 h Figura 5.25. Imaginile SEM ale probelor de YTaO<sub>4</sub>:Nb sintetizate

#### Proprietăți luminescente

În figura 5.27 sunt prezentate spectrele de emisie ale probelor preparate la diferite temperaturi cu Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ca fondant, în detaliu sunt prezentate spectrele normate de excitare, respectiv de emisie corespunzătoare probei T7. Intensitatea maximă a spectrului de excitare constă într-o bandă simetrică cu maximul la 260 nm, iar maximul emisiei este situat la 390 nm. Influența naturii agentului mineralizator precum și cea a regimului termic asupra intensității de emisie luminescente sunt prezentate în figura 5.28. Proba T7, preparată la 1200°C / Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - agent mineralizator, prezintă cea mai intensă emisie luminescentă. Înlocuirea parțială a Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> induce necesitatea utilizării unei temperaturi mai ridicate de calcinare (~1300°C) în vederea obținerii unor proprietăți luminescente superioare.



Figura 5.27. Spectrele de emisie ale probelor de YTaO<sub>4</sub>:Nb ( $\lambda_{exc} = 254$  nm) preparate cu Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ca agent mineralizator, proba T4 – standard intern



Figura 5.28. Influența naturii agentului de mineralizare și regimului termic asupra intensității de emisie corespunzătoare probelor de YTaO<sub>4</sub>: Nb sintetizate

#### 5.3. Tantalat de ytriu activat cu niobiu și ioni de pământuri rare, YTaO4:Nb/RE

Sinteza și caracterizarea materialelor pe bază de YTaO<sub>4</sub>:Nb/RE s-a realizat în mod analog cu cele ale YTaO<sub>4</sub> respectiv YTaO<sub>4</sub>:Nb – capitolul 4. Astfel, au fost preparate și investigate din punct de vedere structural, morfologic și al emisiei luminescente două seturi de probe corespunzătoare activării cu ioni de Nb<sup>5+</sup>/Eu<sup>3+</sup> - probele T32-T35, respectiv activării cu ioni de Nb<sup>5+</sup>/Tb<sup>3+</sup> - probele T36-T39. Așa cum s-a prezentat în tabelul 4.1, probele din aceste serii au fost activate cu 15% moli niobiu, în timp ce pentru al doilea activator – europiu, respectiv terbiu – concentrațiile au variat între 1÷7 % moli. Reacțiile care stau la baza formării Y<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>Ta<sub>1-y</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>4</sub> sunt reacțiile 5 și 6.

#### 5.3.3. Proprietăți luminescente

Variația caracteristicilor luminescente ale probelor de YTaO<sub>4</sub>: Nb/RE este în directă corelație atât cu structura cristalină cât și cu morfologia și mărimea particulelor constituente.

Aşa cum s-a prezentat în subcapitolul anterior, înlocuirea parțială a ionilor de tantal cu ioni de niobiu (proba T31) conduce la formarea centrelor NbO<sub>4</sub> în matricea de tantalat de ytriu făcând posibilă excitarea cu 254 nm și generând astfel o emisie în domeniul albastru al spectrului vizibil ( $385\div395$  nm). Spectrele de emisie fotoluminescentă (PL) ale probelor activate atât cu ioni de niobiu cât și cu ioni de europiu, respectiv terbiu - T32-T39 sunt prezentate în figurile 5.36 și 5.37.



Figura 5.36. Spectrele de emisie ale probelor de Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Ta<sub>0,85</sub>Nb<sub>0,15</sub>O<sub>4</sub>



Figura 5.37. Spectrele de emisie ale probelor de Y<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>Ta<sub>0,85</sub>Nb<sub>0,15</sub>O<sub>4</sub>

Încorporarea ionilor de activator – europiu sau terbiu – determină apariția unor benzi de emisie înguste specifice acestor ioni. În cazul ionului  $Eu^{3+}$  spectrul de emisie este format din benzi datorate următoarelor tranziții electronice:  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  (~ 590 nm);  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  (~ 615 nm) în timp ce pentru ionului  $Tb^{3+}$  se pot identifica tranzițiile:  ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$  (~ 488 nm);  ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$  (~ 545 nm);  ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{4}$  (~ 587 nm);  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$  (~ 621 nm).

#### **CAPITOLUL 6**

#### FILME SUBȚIRI DE TANTALAT DE YTRIU ACTIVAT CU NIOBIU

Scopul prezentei cercetări vizează posibilitatea obținerii filmelor subțiri luminescente de YTaO<sub>4</sub>:Nb utilizând diferite metode. Trebuie menționat faptul că până în momentul actual, în literatura de specialitate nu există informații cu privire la obținerea filmelor subțiri de tantalat de ytriu autoactivat sau activat cu niobiu cu proprietăți luminescente. Complexitatea structurală a rețelei gazdă de YTaO<sub>4</sub> și, implicit, corelația compoziție (metodă de sinteză) - structură – proprietăți au stat la baza alegerii metodelor de obținere a filmelor subțiri. În acest context, metodele de sinteză alese, atât cea fizică – ablarea laser, cât și cea chimică – depunerea chimică din soluție, utilizează ca "materie primă" pulberi de tantalat de ytriu activat cu niobiu cu structura monoclinică M'.

#### 6.1. Sinteza prin ablare laser a filmelor subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb

Procedeul de depunere a filmelor subțiri cu laser în impulsuri are la bază principiul depunerii fizice din stare de vapori, în care energia este furnizată de radiația laser. Experimentele au fost efectuate în cadrul Departamentului de Știința Materialelor – Laboratorul Ángstrom al Universității din Uppsala, Suedia.

#### 6.1.1. Descrierea modelului experimental

Filmele subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb au fost sintetizate prin ablare laser utilizându-se un laser cu excimer de tipul ArF – Lambda Physic LPX 200 (figura 6.1.) având următoarele caracteristici: energia fascicului laser: maxim 110 mJ, durata impulsului 15 ns, lungimea de undă a radiației laser este de 193 nm, iar frecvența de repetiție a impulsului cuprinsă între 1-20 Hz.

Pentru depunere s-au utilizat o serie de ținte de  $YTaO_4$ :Nb. Țintele au fost preparate prin presarea pulberii (proba T7 – preparată și caracterizată în capitolul anterior), urmată de sinterizarea pastilelor obținute (diametrul = 12 mm, grosimea = 2 mm) la 1200<sup>o</sup>C, timp de 8 ore, viteza de încălzire/răcire a cuptorului 10<sup>o</sup>C/min.

#### 6.1.2. Determinarea parametrilor optimi de depunere

Întrucât în literatura de specialitate nu au fost prezentate date referitoare la depunerea filmelor subțiri de tantalat de ytriu, primele studii efectuate au avut în vedere identificarea condițiilor optime de depunere. Astfel, prin similitudine cu alte cercetări în domeniu, a fost studiată - utilizând diverse tehnici de investigare - interacțiunea radiației laser cu materialul țintă, compoziția plasmei respectiv, mecanismele de creștere a filmelor.





Figura 6.2. Imaginea fotografica (dreapta) si reprezentare schematică (dreapta) ale modelului experimental utilizat în cadrul procesului de depunere;

#### 6.1.3. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb

Modelul experimental utilizat la depunerea filmelor subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb este prezentat în figura 6.2. Așa cum se observă, în timpul procesului de depunere fascicolul laser a lovit ținta sub un unghi incident de  $45^{0}$ . Substratul, Si(100) și ținta au fost dispuse paralel, iar pentru a evita distrugerea țintei aceasta a fost rotită cu o viteză de 2 rad/min. Studii preliminare au condus la o valoare optimă a distanței dintre țintă și substrat de 30 mm.

Filmele astfel obținute au fost supuse unui tratament termic post-depunere la o temperatură de 900<sup>o</sup>C durate diferite de timp 1, 2, respectiv 4 ore. Viteza de creștere a temperaturii cuptorului a fost de 5<sup>o</sup>C/min., iar răcirea filmelor s-a făcut brusc, prin scoaterea acestora din cuptor direct la temperatura camerei, pentru a împiedica eventuale transformări polimorfe la nivelul filmului.

#### 6.1.3.1. Caracterizare structurală

Literatura de specialitate prezintă, în cazul acestei metode de depunere, necesitatea unui tratament termic post-depunere pentru creșterea mobilității atomilor depuși, care trebuie să difuzeze în medie câteva distanțe atomice pentru formarea rețelei cristaline.

Diagramele de difracție de raze X înregistrate pentru țintă, filmul depus (fluență 1.5 J/cm<sup>2</sup>, frecvență 10 Hz) și filmul tratat termic (900<sup>o</sup>C / 2 hrs) sunt prezentate în figura 6.6-7. Se observă că diagrama de difracție înregistrată pentru ținta de ablație corespunde structurii monoclinice M', în vreme ce pentru filmul depus liniile de difracție înregistrate sunt de intensitate mică și corespund atât structurii monoclinice M' a fazei YTaO<sub>4</sub>:Nb cât și structurii cubice a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (\*). Întrucât procesul de

depunere prin ablație laser asigură un bun transfer stoechiometric al speciilor cationice, formarea Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trebuie asociată cu prezența unei faze amorfe a oxidului de tantal, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> în cadrul filmului depus. Tratamentul termic aplicat filmului depus asigură formarea structurii cristaline monoclinice M' a YTaO<sub>4</sub>:Nb. În difractogramele înregistrate se regăsesc liniile de difracție corespunzătoare structurii monoclinice M'-YTaO<sub>4</sub>. Astfel, formarea M'-YTaO<sub>4</sub> după tratamentul termic confirmă principala caracteristică a metodei de depunere cu impulsuri laser, și anume realizarea unui bun transfer stoechiometric al speciilor cationice din țintă către film.



Figura 6.6-7. Difractogramele filmelor tratate termic

Imaginile TEM ale filmului depus – densitate de energie 1,533 J/cm<sup>2</sup>, frecvența 10 Hz, durată 30 minute - (a), respectiv după tratamentul termic 900°C/ 2 ore - (b) având diagramele de difracție de electroni corespunzătoare încadrate ca detalii sunt prezentate în figura 6.12. Imaginea TEM a filmului depus relevă cristalite aglomerate, de dimensiuni reduse, în vreme ce diagrama de difracție de electroni obținută prin SAED (Selected Area Electron Diffraction) prezintă o structură tipic necristalină - fig. 6.12.a.

În cazul filmului tratat termic – figura 6.12.b - sunt prezentate cristalite aproape sferice, aglomerate, mult mai bine formate cu diametru cuprins între 20-40 nm. Diagrama de difracție de electroni înregistrată pentru acest film relevă existența unor reflexii (spoturi). Indexarea planelor, corespunzând valorii d calculate pentru aceste reflexii (spoturi), a fost realizată în acord cu fișa PDF 00-024-1425 corespunzătoare structurii monoclinice M'-YTaO<sub>4</sub>. Atât analiza XRD, cât și cea TEM

ilustrează faptul că tratamentul termic aplicat post-depunere filmelor subțiri îmbunătățește considerabil gradul de ordine cristalină al acestora.

#### 6.1.3.2. Caracterizare morfologică

Analiza SEM a fost realizată utilizându-se un microscop electronic LEO 1550 și relevă date importante despre caracteristicile morfologice ale filmelor subțiri realizate.

Filmele au un aspect poros, particulele constituente nu apar foarte bine definite, dar se poate observa o omogenitate în ceea ce privește mărimea lor.



Figura 6.12. Imaginile TEM și diagramele de difracție de electroni (detaliu) corespunzătoare pentru: (a) - filmul depus ( $\Phi = 1,533 \text{ J/cm}^2$ , f = 10 Hz, durată 30 minute) și (b) – filmul după tratamentul termic 900°C/ 2 ore

După tratamentul termic,  $900^{\circ}$ C/ 2 ore, morfologia suprafeței filmului depus timp de 30 minute, se schimbă, dispare caracterul poros, particulele constituente sunt mult mai bine definite ca formă, cvasi-sferice, uniforme ca dimensiune, de aproximativ 20 nm în diametru - figura 6.16.



Figura 6.13. Imaginea SEM a filmului depus: 30 minute ( $\Phi = 1,533 \text{ J/cm}^2$ , f = 10 Hz)



Figura 6.16. Imaginile SEM ale filmului tratat termic 900°C/2 ore, la valori diferite ale rezoluției

Spectrele de emisie normate ale țintei de ablare și filmului tratat termic sunt prezentate în figura 6.19. Ținta de ablare prezintă un maxim al intensității de emisie la 400 nm, ceea ce este în concordanță cu caracteristicile luminescente ale pulberilor de tantalat de ytriu activat cu niobiu, structura M'. Spectrul de emisie înregistrat pentru filmul tratat termic prezintă maximul de intensitate

de emisie la aproximativ 385 nm. Astfel, se observă o deplasare a maximului de emisie cu aproximativ 15 nm, fapt evidențiat și în cazul altor filmele subțiri de materiale oxidice luminescente. Această deplasare evidențiază natura compusă a spectrului, care conține mai mulți centri de emisie, specifici atât grupării tantalat, cât și grupării activatoare a niobatului.



Figura 6.19. Spectrele de emisie ( $\lambda_{excitare} = 229 \text{ nm}$ ) ale țintei de ablare, respectiv filmului subțire tratat termic ( $\Phi = 1,533 \text{ J/cm}^2$ , f = 10 Hz, 900°C/ 2 ore )

#### 6.1. Sinteza prin depunere chimică din soluție a filmelor subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb

Literatura de specialitate din ultimii ani prezintă obținerea prin metode chimice a filmelor subțiri de tantalați și niobați de pământuri rare folosind precursori de tip carboxilați. Studiile relevă importanța acestor straturi oxidice la realizarea arhitecturilor supraconductoare multistrat [10]. Experimentele efectuate în cadrul prezentei cercetări au fost realizate în cadrul Laboratorului de Știința Materialelor al Universității Tehnice din Cluj-Napoca și reprezintă încercări preliminare, obținerea prin metode chimice a unor filme subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb performante din punct de vedere aplicativ necesitând studii suplimentare.

#### 6.2.1. Studii preliminare în vederea obținerii soluției precursoare

În cadrul prezentei cercetări, alegerea reactivilor pentru sinteza soluției precursoare a necesitat o analiză amănunțită a reactivității chimice a sărurilor furnizoare de cationi –  $Y^{3+}$ , respectiv Ta<sup>5+</sup>. În acest context, și luând în considerare polimorfismul complex pe care îl prezintă tantalatul de ytriu,

pentru prepararea soluției precursoare s-au utilizat pulberi de YTaO<sub>4</sub>:Nb calcinate și caracterizate în capitolul 5. Alegerea metodei TFA-MOD nu este întâmplătoare, ea s-a făcut ținând cont de tăria acidului trifluoracetic, CF<sub>3</sub>-COOH, care este unul dintre cei mai tari acizi organici [10-13].

#### 6.2.2. Caracterizarea soluției precursoare

Prin analogie cu datele prezentate în literatură în cazul altor compuși oxidici, putem presupune ca soluția precursoare obținută este un amestec de trifluoroacetati de ytriu, tantal, respectiv niobiu [12].

Reacția chimică care stă la baza formării soluției precursoare este:

 $YTa_{0.85}Nb_{0.15}O_4 + 8CF_3 - COOH \rightarrow Y(CF_3 - COO)_3 + 0.85Ta(CF_3 - COO)_5 + 0.15Nb(CF_3 - COO)_5 + 4H_2O$ 

Spectrul FT-IR al soluției precursoare este prezentat în figura 6.23. Interpretarea spectrului sa făcut pe baza datelor din literatură. Banda largă cuprinsă între 3750 si 3250 cm<sup>-1</sup> se datorează vibrațiilor de întindere ale legăturii O-H. Legăturile C-F datorate trifluoroacetaților de ytriu, tantal sau niobiu se găsesc la 1230, 1166, 815 și 784 cm<sup>-1</sup>. Deplasarea vibrațiilor corespunzătoare legăturii C-F spre frecvențe mai mari indică caracterul ligand al acidului trifluoracetic. Pulberea precursoare prezintă frecvențele vibrațiilor caracteristice ionului carboxilat (COO<sup>-</sup>) la 1628, respectiv 1537 cm<sup>-1</sup>. Peak-urile sub 815 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite vibrațiilor de întindere corespunzătoare legăturilor Me-O.

Datele din literatură prezintă descompunerea trifluoroacetaților în intervalul de temperatură 150-450°C [13]. Astfel, în atmosferă uscată, s-a observat transformarea trifluoroacetați direct în fluoruri, conform reacției generale de mai jos:

$$M(CF_3COO)_x \rightarrow MF_x$$
,

unde: M – metalul, respectiv x - valența metalului.





Figura 6.24. Curbele TG-DTA corespunzătoare soluției precursoare

În atmosferă umedă, descompunerea trifluoroacetaților este mai complexă, observându-se formarea, într-o primă etapă, a oxifluorurilor metalice, conform reacției generale de mai jos:

 $M(CF_3-COO)_x \rightarrow M-O-F (amorf) + C-O-F (reziduu volatil)$ 

Ulterior, odată cu creșterea temperaturii și datorită atmosferei umede, oxifluorurile se descompun în oxizii corespunzători cu formare de acid fluorhidric [13].

Analiza TG a soluției precursoare uscate – figura 6.25 – prezintă descompunerea trifluoroacetaților în două etape. În intervalul de temperatură 150-450°C are loc o pierdere substanțială de masă, aproximativ 52,92% care poate fi atribuită arderilor părților organice, conform reacțiilor de mai jos:

 $Y(CF_3-COO)_3 \rightarrow Y-O-F (amorf) + C-O-F (reziduu volatil)$  $Ta(CF_3-COO)_5 \rightarrow Ta-O-F (amorf) + C-O-F (reziduu volatil)$  $Nb(CF_3-COO)_5 \rightarrow Nb-O-F (amorf) + C-O-F (reziduu volatil)$ 

Ulterior, în intervalul de temperatură 450-525°C, picul exoterm observat pe curba DTA indică un proces complex de interacțiune chimică între oxifluoruri, cu formarea unei rețele cristaline de tantalat de ytriu asociate cu eliminarea (degajarea) fluorului sub formă de acid fluorhidric.

#### 6.2.2. Depunerea și caracterizarea filmelor subțiri de YTaO4:Nb

Depunerea filmelor s-a realizat prin centrifugare pe două tipuri de substraturi: un substrat monocristalin de Si(111) și un substrat oxidic monocristalin (100) de SrTiO<sub>3</sub> (STO).

În figurile 6.28 și 6.29 sunt prezentate difractogramele filmelor depuse pe substrat de Si(111), respectiv STO(100), după tratamentul termic. Se observă caracterul slab cristalin al ambelor filme; prezența unor reflexii corespunzătoare atribuite YTaO<sub>4</sub> evidențiind însă un început de cristalizare. Astfel, în difractograma filmului depus pe Si, se observă pe lângă reflexiile corespunzătoare substratului, reflexii ale planelor (-111) și (111) - cazul structurii monoclinice M' a tantalatului de ytriu, respectiv (210) și (211) – cazul structurii tetragonale T. Atribuirile s-au făcut în baza JCPDS PDF nr. 24-1425 pentru M'-YTaO<sub>4</sub>, respectiv JCPDS PDF nr. 26-1478 pentru T-YTaO<sub>4</sub>. Reflexii corespunzătoare celor două structuri M' și T ale YTaO<sub>4</sub>, dar diminuate ca intensitate, se regăsesc și în difractograma filmului depus pe substrat de STO. Luând în considerare polimorfismul YTaO<sub>4</sub>, observat al sintezei pulberilor, se poate corela formarea structurii tetragonale cu valori neadecvate ale parametrilor tratamentului termic: temperatura maximă, respectiv durata de calcinare.



Fig. 6.28. Difractograma filmului depus pe substrat de Si
Fig. 6.29. Difractograma filmului depus pe substrat de STO
Investigațiile de microscopie de forță atomică ale filmelor obținute sunt prezentate în figurile
6.30, 6.31. Diferențele dintre cele două substraturi, atât cele chimice – compoziționale, cât și cele
fizice – structurale, induc creșterea diferită a suprafeței filmelor evidențiată prin analize AFM. Astfel,
se remarcă caracteristici morfologice complet diferite.

Filmul depus pe Si este continuu, cu o rugozitate de aproximativ 0,22 nm. Comparativ, filmul depus pe STO(100) nu este continuu, se observă formarea unor insule iar rugozitatea suprafeței este de aproximativ 25 nm.



Figura 6.30. Imaginile AFM pentru filmul depus pe substrat de Si: 2D (a), 3D (b) și profilul morfologiei suprafeței (c)

Aceste caracteristici morfologice pot fi corelate cu gradul diferit de cristalinitate ale celor două suprafețe. Defectele observate în cazul filmului depus pe STO(100) pot fi atribuite substratului care anterior procesului de depunere, a fost tratat chimic.



Figura 6.31. Imaginile AFM pentru filmul depus pe substrat de STO: 2D (a), 3D (b) și profilul morfologiei suprafeței (c)

Caracteristicile structurale și morfologice diferite ale celor două filme sunt reflectate în spectrele de emisie ale celor două filme – figurile 6.32. a și b.

Filmul depus pe Si(111) prezintă un maxim al emisie luminescente la o lungime de undă de 400 nm, iar alura spectrului este asemănătoare cu cea a filmelor depuse prin ablare laser. Comparativ, alura spectrului înregistrat în cazul filmului depus pe STO(100) este diferită, iar maximul emisie este deplasat la lungime de undă mai mare, 415 nm. Aceste diferențe pot fi explicate prin interferențe ale substratului la emisia luminescentă.



Figura 6.32. Spectrele de emisie ale filmelor depuse din soluție

#### CONCLUZII

Lucrarea prezintă cercetările originale realizate pentru obținerea pulberilor și a filmelor subțiri de material oxidic cu matrice gazdă de YTaO<sub>4</sub>. Materialul oxidic sub formă de pulberi a fost sintetizat prin reacție în fază solidă, caracterizat structural, morfologic, optic și utilizat ulterior pentru obținerea filmelor subțiri luminescente. Acestea au fost depuse prin ablare laser și depunere chimică din soluție pe substraturi monocristaline de Si și SrTiO<sub>3</sub>. Filmele subțiri obținute au fost investigate atât structural și morfologic cît și din punct de vedere al proprietății optice – luminescente.

Conceptual, teza prezintă un caracter unitar, cercetările realizate fiind orientate pe studierea tantalatului de ytriu sub forma de pulberi și filme subțiri. Condițiile optime de sinteză pentru pulberi și filme subțiri s-au stabilit prin prisma dublei corelații compoziție – structură – proprietăți.

Studiile realizate în cazul pulberilor de material oxidic au permis identificarea influenței pe care o exercită factori preparativi precum: natura agentului de mineralizare, temperatura de calcinare, concentrația ionilor activatori asupra caracteristicilor structurale, morfologice și luminescente ale materialelor sintetizate: *YTaO*<sub>4</sub>, *YTaO*<sub>4</sub>:*Nb* și *YTaO*<sub>4</sub>:*Nb/RE*. În acest context cercetările originale realizate cuprind studii referitoare la:

• *influența temperaturii* (900°C÷1400°C) și a duratei (2÷6 ore) de calcinare, în vederea determinării valorilor optime corespunzătoare celor doi parametri pentru obținerea unui material luminescent performant. Astfel, a fost analizat polimorfismul complex pe care îl prezintă tantalatul de ytriu: T' $\rightarrow$  M' $\rightarrow$ T $\rightarrow$ M – și a fost stabilit tratamentul termic optim – 1200°C / 4 ore - care conduce la obținerea unui material policristalin monofazic.

*efectul naturii agentului de mineralizare* – săruri ale metalelor alcaline: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si amestec de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în raport molar 1:1. Investigațiile realizate au permis corelarea directă a caracteristicilor structurale şi morfologice cu proprietățile luminescente ale YTaO<sub>4</sub>, respectiv YTaO<sub>4</sub>:Nb;

• *natura și concentrația ionului/ ionilor activator(i)*:  $Nb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}/Eu^{3+}$  și  $Nb^{5+}/Tb^{3+}$  - reflectată în analiza gradului de încorporare a activatorului în rețeaua gazdă, precum și în identificarea centrelor de luminescență corespunzătoare sistemelor rețea gazdă - activator(i).

Tehnicile de investigare utilizate au fost: difracția de raze X, spectroscopia IR, microscopia optică, microscopia electronică de baleiaj și spectroscopia de luminescență. Prin compararea caracteristicilor structurale, morfologice și luminescente ale probelor s-a observat că obținerea unui material cu proprietăți optice superioare și implicit potențial aplicativ ridicat este asociată cu formarea unei structuri monoclinice M' a rețelei gazdă de YTaO<sub>4</sub>.

Depunerea, pentru prima dată, prin metode fizice - ablare laser și chimice - din soluție, utilizând precursori de tip trifluoroacetați - a filmelor subțiri de tantalat de ytriu activat cu niobiu conferă originalitate tezei.

Cercetările originale realizate în cazul filmelor subțiri cuprind:

4 în cazul metodei fizice de depunere prin ablare cu impulsuri laser:

- stabilirea geometriei modelului experimental, respectiv a condițiilor de depunere: densitatea de energie și frecvența laserului, presiunea, fluxul de oxigen din camera de ablare. Analiza distribuției granulometrice a masei ablate a permis stabilirea valorii densității de energie a laserului, necesară pentru producerea fenomenului de ablare

- analiza mecanismului procesului de ablare laser sub aspectul interacțiunii laser-material, al compoziției plasmei și al mecanismelor de creștere.
- stabilirea condițiilor de tratament termic post-depunere temperatură, durată necesare creșterii mobilității atomilor depuşi pentru refacerea rețelei cristaline a tantalatului de ytriu.
- corelarea investigațiilor structurale XRD, TEM și morfologice imaginile SEM, TEM, care au pus în evidență natura nano-cristalină a filmelor subțiri de YTaO<sub>4</sub>:Nb tratate termic.
- investigarea proprietăților luminescente ale filmelor tratate termic, care s-a realizat, ca şi în cazul pulberilor, prin spectroscopie de luminescență.

4 în cazul metodei chimice de depunere din soluție:

- sinteza precursorilor de tip trifuoroacetați, respectiv caracterizarea acestora prin spectroscopie FT-IR și analize termice TG-DTA;
- stabilirea condițiilor de depunere a filmelor subțiri din soluția precursoare: alegerea agentului de creștere a vâscozității și stabilirea regimului de centrifugare;
- alegerea tratamentului termic post-depunere pentru cristalizarea filmului;
- analiza comparativă a caracteristicilor structurale (XRD), morfologice (AFM), respectiv a proprietăților luminescente (PL) ale filmelor depuse pe substraturi de Si(111) și SrTiO<sub>3</sub>(100).

Formarea YTaO<sub>4</sub> după tratamentul termic post-depunere confirmă una dintre principalele caracteristici ale ambelor metode utilizate, și anume realizarea unui bun transfer stoechiometric al speciilor cationice din țintă către film.

Caracteristicile structurale și morfologice - dimensiunile la scară nanometrică ale particulelor și implicit ale cristalitelor modifică raportul dintre centrele de luminescență ale grupărilor tantalat și niobat, fapt evidențiat atât în spectrele de excitare, cât și în cele de emisie ale filmelor depuse atât fizic cât și chimic.

Experimente suplimentare sunt necesare pentru a stabili și definitiva corelația compoziție – structură – proprietăți, în cazul ambelor metode de depunere, în vederea îmbunătățirii performanțelor

luminescente și pentru a evalua potențialul aplicativ al filmelor subțiri nano-cristaline de YTaO<sub>4</sub>:Nb în domeniul imagisticii medicale de raze X.

Simplitatea, versatilitatea compozițională, posibilitatea transpunerii la scară pilot ale metodei chimice studiate conduce la lărgirea potențialului aplicativ spre noi direcții cum ar fi: obținerea arhitecturilor luminescente multistrat și aplicarea ei în elaborarea de noi compuși din sistemul  $Y_2O_3$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $Y_3$ TaO<sub>7</sub>) cu rol de strat tampon epitaxial – buffer layer – în arhitecturile supraconductoare.

În tematica tezei au fost publicate patru lucrări și alte două lucrări sunt în curs de publicare. Cele patru lucrări publicate respectiv lista cu alte lucrări relevante publicate de doctorandă în domeniul sintezei materialelor oxidice sunt anexate la finalul materialului.

#### **Bibliografie selectata:**

#### Capitolul 3:

- 1. G. Blasse, B. C. Grabmaier Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin- NewYork, 1994
- 2. S. L. Issler, C. C. Torardi, J. Alloys Comp. 229 (1995) 54-65
- 3. R.C. Ropp Luminescence and the Solid State, Elsevier, Amsterdam–Oxford-New York–Tokyo, 1991
- W. D. Callister, Jr. Materials Science and Engineering. An Introduction, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2007
- 9. C. B. Carter, M. G. Norton, Ceramic Materials Science and Engineering, Springer-Verlag, Berlin-NewYork, 2007
- 10. C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, P. Schmidt, Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 511-516
- 15. G. Blasse, A. Brill, J. Lumin. 3 (1970) 109-131
- 16. G. Blasse, J. Solid State Chem. 7 (1973) 169-171
- 41. G. Blasse, M. J. J. Lammers, H. C. G. Verhaar, L. H. Brixner, C. C. Torardi, *J. Solid State Chem.* 60 (1985) 258-261
- 42. G. Blasse, L. H. Brixner, J. Solid State Chem. 82 (1989) 151-155
- 43. G. Blasse, L. H. Brixner, Chem. Phys. Lett. 173 (1990) 409-411
- 44. L. H. Brixner, G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 623-627
- 45. W. J. Schipper, M. F. Hoogendorp, G. Blasse, J. Alloys Comp. 202 (1993) 283-287
- 22. L. H. Brixner, X-ray intensifying screen based on rare earth tantalate US Pat. 4225653, 1980
- 23. L. H. Brixner, H. Y. Chen, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2435-2443
- 24. H. J. Rossel, J. Solid State Chem. 27 (1979) 287-292
- 25. H. J. Rossel, J. Solid State Chem. 27 (1979) 115-122
- 26. D. Hedden, C. Torardi, W. Zegarski, J. Solid State Chem. 118 (1995) 419-421
- 28. S. A. Mather, P. K. Davies, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2737-2745
- 30. G. M. Wolten, Acta Crystallogr. 23 (1967) 939-944
- 31. G. M. Wolten, A. B. Chase, Am. Mineralogist 52 (1967) 1536-1541
- 32. L. N. Lykova, N. S. Afonskii, Russian J. Inorg. Chem. 14 (1969) 742-743
- 33. V. S. Vasilev, M. M. Pinaeva, S. F. Shkirman, Russian J. Inorg. Chem. 24 (1979) 578-582
- 34. J. Graham, M. R. Thornber, Am. Mineralogist, 59 (1974) 1026-1039
- 35. J. Graham, M. R. Thornber, Am. Mineralogist 59 (1974) 1047-1050
- 36. W. W. Barker, J. Graham, Am. Mineralogist 59 (1974) 1051-1054
- 37. G. Blasse, L. H. Brixner, J. Solid State Chem. 82 (1989) 151-155
- 38. Y. Yokogama, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2077-2081
- 39. N. A. Bondar, A. I. Kalinin, L. L. Koroleva Inorg. Mater. 8 (1972) 1649-1650
- 40. I. D. Arellano, M. Nazarov, D. Y. Noh, Rev. Columbiana de Fisica 41 (2009) 123-127

- 48. B. Li, Z. Gu, J. Lin, M. Z. Su, *Mat. Research Bull.* 35 (2000) 1921-1931
- 50. L. Bo, Z. N. Gu, J. H. Lin, M. Z. Su, Chem. J. Chinese Univ. 22 (2001) 1-5
- 51. B. Li, Z. Gu, J. Lin, M. Z. Su, J. Mat. Science 35 (2000) 1139-1143
- 52. A. M. G. Massabni, G. J. M. Montandon, M. A. C. Santos, Materials Research 1 (1998) 1-4
- 53. S. H. Shin, D. Y. Jeon, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5986-5990
- 54. L. H. Brixner, Inorg. Chimica Acta 140 (1987) 97-100
- 55. M. H. Hwang, Y. J. Kim, *Ceramics International* 34 (2008) 1117-1120
- 59. E. J. Popovici, F. Imre-Lucaci, L. Muresan, M. Stefan, E. Bica, R. Grecu, E. Indrea J. Optoelectron. Adv. Mat. 10 (2008) 2334 2337
- 63. C. B. Carter, M. G. Norton, Ceramic Materials Science and Engineering, Springer Science –Business Media, New York, 2007

#### Capitolul 6:

- 10. M. S. Bhuian, M. Paranthaman, K. Salama, Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) R1-R21
- 11. M. S. Bhuian, M. Paranthaman, S. Sarhyamurthy, J. Electronic Mat. 36 (2007) 1270-1274
- 12. A. Llordes, K. Zalamova, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M. K. Van Bael, X. Obradors, *Chem Mat.* 22 (2010) 1686-1694
- 13. T. Araki, I. Hirabayashi, Supercond. Sci. Technol. 16 (2003) R71-R94
- 14 W. D. Callister, Jr. Materials Science and Engineering. An Introduction, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2007
- 15. G. Blasse, J. Solid State Chem. 7 (1973) 169-171
- 16. E. J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D. Y. Noh, L. B. Tudoran, E. Bica, E. Indrea, J. Alloys Comp. 497 (2010) 201-209

#### LISTA DE LUCRARI PUBLICATE

- Yttrium tantalate based phosphors for x-ray intensifying screen **Amalia Hristea**, Laura Muresan, Emil Indrea, Marilena Vasilescu and Elisabeth.–J. Popovici *SPIE (Bellingham, USA) Proceeding Series*, ROMOPTO 2003, 5581, **2004**, 781-787
- 2. Studie on the influence of flux nature on the properties of niobium activated yttrium tantalate phosphor

Amalia Mesaroş, Elisabeth-Jeanne Popovici, Laura Muresan, Maria Stefan, Rodica Grecu and Marinela Vasilescu, Studia *Universitatis Babes-Bolyai, Chemia 2*, LI, **2006**, 135-140

- Luminescent thin films of nanocrystalline YTaO<sub>4</sub>:Nb by pulsed laser deposition Amalia Hristea, Oscar Alm, Elisabeth-Jeanne Popovici and Mats Boman, *Thin Solid Films 516*, 2008, 8431-8435
- Morpho-structural and luminescent investigations of niobium activated yttrium tantalate powders, Amalia Hristea, Elisabeth-Jeanne Popovici, Laura Muresan, Maria Stefan, Rodica Grecu,

Anders Johansson and Mats Boman Journal of Alloys and Compunds 471, 2009, 524-529