

Contract de tip PN II – IDEI

Cod CNCSIS 226/ 2008

Nr. Contract 532/ 2009

Etapa III –2011

Titlul Proiectului: Obținerea și caracterizarea proprietăților fizice și structurale ale unor noi materiale vitroase și vitroceramice dopate cu ioni 3d și 4f cu posibile aplicații în electronica și telecomunicații

Director proiect: Dr. Petru PASCUTA

Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Obiectivele pentru anul 2011 au fost:

I. Caracterizarea structurii sistemelor vitroceramice obținute:

- i) Investigarea sistemelor vitroase cu nanoparticule supuse tratamentului termic prin măsuratori de difracție de raze X, absorbție în IR și rezonanță paramagnetică electronică.

II. Stabilirea evoluției în funcție de temperatura a proprietăților magnetice ale materialelor tratate termic:

- i) Determinarea proprietăților magnetice din măsuratori de susceptibilitate magnetică ale vitroceramicilor obținute;
- ii) Corelarea și interpretarea rezultatelor experimentale obținute din studiul proprietăților structurale și magnetice.

I. Caracterizarea structurii sistemelor vitroceramice obținute prin măsuratori de difracție de raze X, absorbție în IR și rezonanță paramagnetică electronică

I.1. Sistemul $Gd_2O_3-B_2O_3-ZnO$

Transformările structurale care se produc în urma tratamentului termic în sistemele investigate s-au studiat prin difracție de raze X, absorbție în IR și rezonanță paramagnetică electronică. În urma modificărilor de compoziție și aplicării tratamentului termic, compuşii obţinuţi îşi modifică compoziţia de faze, constantele de reţea, dimensiunile cristalitelor și gradul de

crystalinitate. Determinarea fazelor care se gasesc in fiecare dintre probele obtinute se face prin compararea difractogramelor experimentale cu cele care se gasesc in bazele de date. Odata identificate fazele cristaline din probele obtinute, se pune problema determinarii procentului diferitelor faze care intra in compozitia probelor si a constantelor de retea ale acestora. Un alt parametru important este gradul de cristalinitate. Pentru determinarea compozitiei diferitelor faze din probe s-a folosit metoda Rietveld. Difractograma de raze X depinde de o serie de parametri, dintre care amintim: parametrii care descriu profilul liniilor de difractie, parametrii legati de aparat, parametrii legati de structura cristalina, parametrii care descriu compozitia de faze, parametrii care descriu fondul de difractie si parametrii care descriu orientarile preferentiale. Metoda Rietveld consta din modificarea tuturor parametrilor sau a unei parti dintre ei (care sunt mai relevanti pentru situatia data) in asa fel incat difractograma experimentală sa se suprapuna cat mai bine peste difractograma calculata. Pentru determinarea gradului de cristalinitate se procedeaza in felul urmator. Se stie ca daca proba are o cristalinitate perfecta, atunci se obtin linii de difractie inguste. In cazul in care proba este amorfa, se obtin halouri de difractie. Daca proba contine atat faza cristalina cat si faza amorfa, atunci peste halourile datorate fazei amorfe se suprapun liniile de difractie. Gradul de cristalinitate se determina ca fiind raportul dintre aria de sub peakurile inguste (peakurile datorate fazelor cristaline) impartita la suma ariilor datorate atat peakurilor inguste cat si halourilor de difractie. Cristalinitatea se exprima in procente.

In cazul probei cu $x = 0$ % mol Gd_2O_3 , $(B_2O_3)_{60} \cdot (ZnO)_{40}$, tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 820 °C, s-a identificat aparitia a doua tipuri de faze cristaline: $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_3(BO_3)_2$. Gradul de cristalinitate este de 63,92%. Compusul $Zn(B_4O_7)$ cristalizeaza in sistemul ortorombic, iar $Zn_3(BO_3)_2$ cristalizeaza in sistemul monoclinic. Proba cu $x = 0$ % mol Gd_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine doi compusi $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$. Gradul de cristalinitate este de 65,24%. Compusul $Zn_4O(B_6O_{12})$ cristalizeaza in sistemul cubic. Proba cu $x = 0,5$ % mol Gd_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine doi compusi $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$ care cristalizeaza in sistem cubic. Gradul de cristalinitate al probei este 73,57%. Proba cu $x = 1$ % mol Gd_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine trei faze cristaline: $Zn(B_4O_7)$, $Zn_3(BO_3)_2$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$ iar gradul de cristalinitate este 74,57%. Proba cu $x = 3$ % mol Gd_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine doi compusi $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$. Gradul de cristalinitate al acestei probe este de 57,93%. Proba cu $x = 5$ % mol Gd_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine trei faze cristaline: $GdBO_3$, $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$. Gradul de cristalinitate este 37,13%. Proba cu $x = 10$ % mol Gd_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine trei compusi $Zn_4O(B_6O_{12})$, $Zn(B_4O_7)$ si $GdBO_3$. Gradul de cristalinitate este 72,37%. Proba cu $x = 15$ % mol Gd_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine o singura faza cristalina, iar gradul de cristalinitate este 70,89%.

Pentru a obtine informatii despre modul in care unitatile structurale prezente in probele din sistemul $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$ se modifica in urma tratamentului termic, aceste probe au fost investigate prin spectroscopie IR. In spectrul IR al probelor tratate termic se remarca schimbari semnificative comparativ cu spectrul IR al sticlelor (netratate termic), schimbari care constau in ingustarea benzilor existente in spectrul IR al sticlelor, precum si in aparitia unor benzi noi. In urma deconvolutiei spectrelor IR obtinute in cazul probelor tratate termic au rezultat un numar de 9-20 benzi in regiunea spectrala $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. S-a constatat ca in retea probelor studiate sunt prezente unitati structurale de ZnO_4 precum si diferite grupari borate (di-, tri-, tetra-, penta-, piro- si orto-borate precum si inele boroxol) formate din unitatile structurale BO_3 si BO_4 . Pentru a cuantifica efectul ionilor de gadolinu asupra schimbarii coordinarii borului de la trei la patru, s-a calculat fractia atomilor de bor tetracoordinati, N_4 . Spre deosebire de cazul probelor netratate termic, unde N_4 creste pana la $x = 5\%$ mol, dupa care scade, in cazul probelor tratate termic N_4 creste in tot domeniul de concentratii investigat. N_4 este mai mare in probele tratate termic, deci efectuarea tratamentului termic duce la cresterea numarului atomilor de bor tetracoordinati. In cazul probelor tratate termic la $820\text{ }^\circ\text{C}$, N_4 este mai mare comparativ cu probele tratate la $860\text{ }^\circ\text{C}$.

Din spectrele RPE ale probelor din sistemul $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$, tratate termic timp de 2 ore la temperatura de $860\text{ }^\circ\text{C}$, s-a constatat ca pentru continut redus de Gd_2O_3 ($x < 1\%$ mol), acestea prezinta linii de rezonanta centrate la $g \approx 6$; $g \approx 4,8$; $g \approx 2,8$ si $g \approx 2$, valori tipice pentru ionii de Gd^{3+} uniform distribuiti in probe vitroceramice. Cele trei semnale RPE centrate la $g \approx 6$, $g \approx 2,8$ si $g \approx 2$ – caracteristice spectrului in forma de „U” – sunt datorate ionilor Gd^{3+} situati in vecinatati de diferite simetrii (tetraedrice, octaedrice si cubice cu distorsiuni moderate) supuse campului cristalin slab si avand un numar de coordinare mai mare decat sase. Linia de rezonanta de la $g \approx 4,8$ indica faptul ca o parte din ionii de Gd^{3+} sunt de asemenea localizati in vecinatati de simetrie ortorombica supuse campului cristalin intens si avand un numar de coordinare mai mic decat sase. Aceasta vecinatate pentru ionii Gd^{3+} este neobisnuita, cunoscandu-se tendinta generala a ionilor de pamant rar de a avea numere de coordinare mari. Cresterea continutului ionilor de gadolinu in probele studiate duce la largirea liniilor de rezonanta caracteristice ambelor vecinatati ale ionilor Gd^{3+} . Aceasta largire este datorata interactiunilor dipolare intre ionii de Gd^{3+} sau/ si cresterii dezordinii in sistem odata cu cresterea continutului de Gd_2O_3 . Pentru continut mai mare de Gd_2O_3 ($x > 1\%$ mol) spectrele RPE devin mai putin rezolvate si sunt dominate de o singura linie de rezonanta larga centrata la $g \approx 2$ si asociata ionilor de Gd^{3+} predominant clusterizati. Intensitatea liniei de rezonanta de la $g \approx 2$ creste atat in cazul probelor netratate cat si in cazul probelor tratate termic in tot domeniul de concentratii de Gd_2O_3 investigat. Dependenta $\Delta H = f(x)$ reflecta competitia intre mecanismele de largire (interactiuni dipol-dipol, dezordinea structurala) si cele de ingustare (interactiunile de

superschimb). Aceste mecanisme actioneaza simultan, dar unul dintre ei poate deveni predominant in functie de continutul Gd_2O_3 din probe. Evolutia intensitatii si a largimii liniei de rezonanta de la $g \approx 2$ cu cresterea continutului Gd_2O_3 arata o crestere treptata a numarului de perechi Gd-O-Gd cuplate prin interactiuni de superschimb in probele studiate.

I.2. Sistemul Er_2O_3 - B_2O_3 - ZnO

Probele tratate termic din sistemul $(Er_2O_3)_x \cdot (B_2O_3)_{(60-x)} \cdot (ZnO)_{40}$, cu $0 \leq x \leq 10$ %mol, au fost investigate prin difractie de raze X. Rezultatele obtinute pentru proba cu compozitia $(B_2O_3)_{60} \cdot (ZnO)_{40}$ tratata termic la 820 °C si 860 °C au fost prezentate in cazul sistemului $(Gd_2O_3)_x \cdot (B_2O_3)_{(60-x)} \cdot (ZnO)_{40}$. Proba cu $x = 3$ mol% Er_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$. Gradul de cristalinitate este de $48,91\%$. Proba cu $x = 5$ mol% Er_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine $Zn(B_4O_7)$, $Zn_4O(B_6O_{12})$ si o noua faza $ErBO_3$. Gradul de cristalinitate este foarte redus, fiind doar $30,94\%$. $ErBO_3$ cristalizeaza in sistemul hexagonal. Proba cu $x = 7$ mol% Er_2O_3 tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C contine: $ErBO_3$, $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$ iar gradul de cristalinitate in acest caz este de $31,47\%$. Proba cu $x = 10$ mol% Er_2O_3 , tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 860 °C, contine fazele cristaline $ErBO_3$, $Zn(B_4O_7)$ si $Zn_4O(B_6O_{12})$. Gradul de cristalinitate pentru aceasta proba este de $49,43\%$.

In urma investigarii prin spectroscopie IR a probelor tratate termic din acest sistem s-a constatat ca introducerea Er_2O_3 in matricea $(B_2O_3)_{60} \cdot (ZnO)_{40}$ duce la scaderea fractiei N_4 pana la 5 %mol Er_2O_3 , iar pentru continut mai mare de Er_2O_3 numarul atomilor de bor tetracoordinati creste din nou. In cazul probelor tratate termic din acest sistem, numarul atomilor de bor tetracoordinati este mai mic comparativ cu numarul atomilor de bor tricoordinati. N_4 este mai mare in cazul probei $(B_2O_3)_{60} \cdot (ZnO)_{40}$ tratate la 820 °C comparativ cu aceeași proba tratata la 860 °C. Numarul atomilor de bor tetracoordinati este mai mare in probele tratate termic comparativ cu probele netratate termic.

I.3. Sistemul MnO - P_2O_5 - ZnO

Pentru a identifica fazele cristaline obtinute in urma tratamentului termic in cazul probelor din sistemul $(MnO)_x \cdot (P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{(60-x)}$, aceste probe s-au investigat prin difractie de raze X. Proba cu $x = 0$ %mol MnO , tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 650 °C, contine doua faze cristaline: $Zn_2P_2O_7$ si $Zn(PO_3)_2$. Gradul de cristalinitate este $71,78\%$. Proba cu $x = 1$ %mol MnO , tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 650 °C contine $Zn(PO_3)_2$ si $Zn_2P_2O_7$. Proba cu $x = 5$ %mol MnO , tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 650 °C, contine $Zn(PO_3)_2$ si $Zn_2P_2O_7$. Gradul de cristalinitate este $68,40\%$. Proba cu $x = 10$ %mol MnO , tratata termic timp de 2 ore la

temperatura de 650 °C contine $Zn(PO_3)_2$ si $Zn_2P_2O_7$. Gradul de cristalinitate este 70,75%. Proba cu $x = 20$ %mol MnO, tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 650 °C contine $Zn(PO_3)_2$ si $Zn_2P_2O_7$. Gradul de cristalinitate este 70,60%. Proba cu $x = 20$ %mol MnO, tratata termic timp de 2 ore la temperatura de 690 °C contine $Zn(PO_3)_2$ si $Zn_2P_2O_7$. Gradul de cristalinitate este 72,59%.

Probele tratate termic au fost investigate si prin spectroscopie IR pentru a se obtine informatii despre influenta tratamentului termic asupra unitatilor structurale din aceste probe. In spectrul IR al probelor tratate termic se remarca schimbari semnificative comparativ cu spectrul IR al sticlelor (netratate), schimbari care constau in ingustarea benzilor existente in spectrul IR al vitroceramicilor, precum si in aparitia unor benzi noi. In structura locala a probelor tratate termic se regasesc diferite unitati fosfatice ce contin un numar important de grupari de tipul Q^0 , Q^1 si Q^2 precum si unitati ZnO_4 .

De asemenea au fost efectuate si investigatii RPE pentru probele tratate termic din acest sistem. Absorbtiile de rezonanta sunt datorate ionilor Mn^{2+} ($3d^5$; $^6S_{5/2}$) care sunt prezenti in probe sub forma de ioni paramagnetici. In aceste spectre de rezonanta RPE se constata prezenta unei singure linii de rezonanta centrata la $g \approx 2$. In general linia de rezonanta de la $g \approx 2$ poate fi atribuita centrilor paramagnetici izolati situati in vecinatati de simetrie octaedrica cu slaba distorsie tetragonala sau perechilor de ioni cuplati magnetic. Modificarea formei liniei de absorbtie situata la $g \approx 2$ odata cu cresterea concentratiei ionilor de mangan indica o evolutie a structurii vitroase de la unitati structurale mai simetrice in care se dispun ionii Mn^{2+} la aparitia unei structuri care permite formarea clusterilor magnetici de ioni Mn^{2+} . In proba cu continut redus de MnO ($x = 1$ %mol) linia de rezonanta de la $g \approx 2$ prezinta structura hiperfina (shf) rezolvata, caracteristica izotopului ^{55}Mn ($I = 5/2$). Existenta liniei largi care se suprapune peste cea de shf este cauzata de mai multi factori si anume: interactiunile dipol-dipol dintre ionii Mn^{2+} , orientarea aleatoare a unitatilor structurale ce contin ionii Mn^{2+} si distributia aleatoare a ionilor Mn^{2+} in unitatile structurale octaedrice distorsionate. Se constata ca intensitatea si largimea liniei de rezonanta centrata la $g \approx 2$ cresc odata cu cresterea continului de MnO. Cresterea intensitatii acestei linii de rezonanta indica intensificarea interactiunilor de superschimb in probele studiate. Urmarind dependenta $\Delta H = f(x)$ pentru linia de rezonanta de la $g \approx 2$, s-a constatat o deviere de la liniaritate pentru $x > 5$ %mol. Aceasta sugereaza ca pentru $x > 5$ %mol apar interactiuni de superschimb intre ioni de mangan, care duc la ingustarea acestei linii de rezonanta. In cazul probelor tratate termic se constata aparitia interactiunilor de superschimb la continut mai mic de MnO ($x > 5$ %mol MnO) comparativ cu probele netratate termic ($x > 10$ %mol MnO). Cresterea neliniara a J si ΔH in functie de continutul ionilor de mangan poate fi explicata considerand ca in probele studiate se formeaza atat ioni Mn^{2+} cat si ioni Mn^{3+} , ionii Mn^{3+} nefiind implicati in absorbtia RPE la temperatura camerei decat prin influenta indirecta asupra ionilor Mn^{2+} .

II. Stabilirea evolutiei in functie de temperatura a proprietatilor magnetice ale materialelor tratate termic.

II.1. Sistemul Gd₂O₃-B₂O₃-ZnO

Au fost investigate prin masuratori de susceptibilitate magnetica probele tratate termic din sistemul (Gd₂O₃)_x·(B₂O₃)_(60-x)·(ZnO)₄₀ pe un domeniu larg de concentratii ale Gd₂O₃, $1 \leq x \leq 15$ %mol. Pentru toate probele investigate, aceste dependente respecta legea Curie-Weiss, cu temperatura Curie paramagnetica, θ_p , negativa. Aceasta comportare este caracteristica ionilor cuplati antiferomagnetic prin mecanismul de superschimb. S-a observat faptul ca in probele tratate termic valorile absolute ale lui θ_p sunt mai mari decit in cazul probelor in stare vitroasa (netratate termic). Se remarca o clusterizare mai pronuntata a ionilor de gadolinium in probele tratate termic, comparativ cu probele in stare vitroasa. Capacitatea de clusterizare a ionilor de gadolinium in probele tratate termic favorizeaza interactiunile de superschimb mai intense in sistem, asigurand un cuplaj magnetic mai puternic intre acesti ioni. S-a constatat cresterea constantelor Curie molare odata cu cresterea continutului de Gd₂O₃. Folosind relatia: $\mu_{\text{eff}} = 2,827(C_M/2x)^{1/2}$ s-au calculat valorile μ_{eff} corespunzatoare momentelor magnetice efective. S-a constatat ca valorile experimentale obtinute pentru μ_{eff} sunt in concordanta cu valoarea momentului magnetic atomic pentru Gd³⁺ in stare libera, $\mu_{\text{Gd}^{3+}} = 7,94 \mu_B$.

II.2. Sistemul Er₂O₃-B₂O₃-ZnO

Pentru a obtine date noi privind comportarea ionilor de erbiu in vitroceramici, s-au investigat probele tratate termic din sistemul (Er₂O₃)_x·(B₂O₃)_(60-x)·(ZnO)₄₀, prin masuratori de susceptibilitate magnetica. S-a urmarit influenta tratamentului termic asupra distributiei ionilor de erbiu in aceste probe. S-a constatat ca dependenta inversului susceptibilitatii magnetice in functie de temperatura urmeaza o lege de tip Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetica negativa. Prin urmare, ionii de erbiu sunt cuplati antiferomagnetic prin mecanismul de superschimb in tot domeniul de concentratii de Er₂O₃ studiat. In acest caz se remarca o clusterizare mai pronuntata a ionilor de erbiu in probele tratate termic comparativ cu probele in stare vitroasa (netratate termic). Erbiul se comporta, in combinatiile chimice in care intra, ca ion trivalent avand in patura 4f trei electroni cu spinul necompensat, care ii imprima proprietatile magnetice caracterizate in stare libera de un moment magnetic de $9,60 \mu_B$. In cazul probelor studiate s-a observat ca momentul magnetic efectiv scade de la $9,18 \mu_B$ pentru $x = 3$ %mol, la $8,15 \mu_B$ pentru $x = 10$ %mol. S-a constatat ca momentele magnetice efective obtinute in cazul probelor studiate sunt inferioare fata de cele ale ionului de erbiu in stare libera. Astfel, putem spune ca, in aceste probe, ionii de

erbiu se comporta atat ca ioni liberi Er^{3+} , cat si ca perechi de ioni cuplati antiferomagnetic cu un anumit unghi intre momentele magnetice (cuplajul micsoreaza momentul magnetic efectiv cu cresterea concentratiei de Er_2O_3).

II.3. Sistemul MnO-P₂O₅-ZnO

Pentru a obtine date noi privind comportarea ionilor de mangan in probele tratate termic, s-au efectuat investigatii de susceptibilitate magnetica in sistemul $(\text{MnO})_x \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{40} \cdot (\text{ZnO})_{(60-x)}$. S-a urmarit influenta tratamentului termic asupra distributiei in starile de valenta si in retea a ionilor de mangan. Probele cu $x \leq 5$ %mol MnO prezinta o comportare paramagnetica, variatia termica a inversului susceptibilitatii urmand o lege de tip Curie. In acest domeniu de concentratie, ionii de mangan sunt predominant izolati sau/si participa la interactiuni de tip dipol-dipol. Pentru $x > 10$ %mol MnO, aceste dependente respecta legea Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetica negativa. Aceasta sugereaza ca pentru $x > 10$ %mol, in probele studiate ionii de mangan sunt cuplati predominant antiferomagnetic, participand la interactiuni de superschimb. Analizand dependenta de concentratia de MnO a temperaturii Curie paramagnetice, se constata ca aceasta este zero pana la $x = 5$ %mol MnO, iar apoi valoarea ei absoluta creste neliniar. Comparand valorile absolute θ_p cu cele obtinute in cazul probelor netratate termic, se constata ca interactiunile magnetice intervin in sistem la concentratii mai mici de MnO si valorile absolute ale θ_p sunt mai mari. Se constata o posibilitate de clusterizare mai ridicata a ionilor de mangan in probele tratate termic, comparativ cu probele netratate termic. Cresterea capacitatii de clusterizare a ionilor de mangan in probele tratate termic implica favorizarea interactiunilor de superschimb intre ionii de mangan odata cu aplicarea tratamentului termic, asigurand un cluplaj antiferomagnetic mai puternic intre acesti ioni. Pentru probele tratate termic la 690 °C temperatura Curie paramagnetica este mai mica, comparativ cu probele tratate la 650 °C. In probele tratate termic la 650 °C s-a constatat ca atat fractia molară a ionilor Mn^{2+} cat si cea corespunzatoare ionilor Mn^{3+} creste cu cresterea continutului de MnO in probe. In aceste probe este predominanta fractia molară a ionilor Mn^{2+} . In cazul probelor din acest sistem tratamentul termic duce la cresterea fractiei molare a ionilor Mn^{2+} , rezultat de asemenea confirmat de rezultatele obtinute prin rezonanta paramagnetica electronica.