

**Contract de tip PN II – IDEI**

**Cod CNCSIS 226/ 2008**

**Nr. Contract 532/ 2009**

**Etapa II –2010**

**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 2010 au fost:**

**1. Caracterizarea proprietăților magnetice și a clusterizării ionilor 3d și 4f în sistemele studiate.**

1.1. Investigarea prin măsurători magnetice a probelor studiate.

**2. Stabilirea dependenței formării și dezvoltării nanoparticulelor în funcție de temperatura de tratament termic a sistemelor oxidice studiate.**

2.1. Efectuarea unor măsurători de analiză termică diferențială în vederea determinării temperaturii la care să se efectueze tratamentele termice;

2.2. Realizarea tratamentelor termice ale sistemelor oxidice vitroase studiate în vederea stabilirii dependenței formării și dezvoltării nanoparticulelor de temperatură.

**1. Caracterizarea proprietăților magnetice și a clusterizării ionilor 3d și 4f în sistemele studiate**

**1.1.1. Investigarea prin măsurători magnetice a probelor din sistemul  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$**

Studiul proprietăților magnetice ale sistemelor oxidice vitroase și vitroceramice dopate cu ioni 3d și 4f prezintă o importanță deosebită atât din punct de vedere științific cât și tehnologic datorită multiplelor aplicații în electronica și telecomunicații.

Dependentele magnetizării de temperatura, a probelor racite în prezența unui câmp magnetic extern (“*field-cooled*” - FC) și în absența câmpului magnetic (“*zero field cooled*” – ZFC) au fost înregistrate cu un magnetometru de tip VSM (Cryogenic Ltd.) pentru vitroceramicile din sistemul  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$ .

Pentru probele ce conțin 15, 17,5 și 20 %mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , curbele de magnetizare ZFC prezintă maxime bine definite centrate la aproximativ 25 K, 34 K și 37K. Sub aceste temperaturi încep să apară transformările ireversibile. Aceste peakuri largi coincid cu temperatura de bifurcație a magnetizării ZFC-FC și pot fi asociate cu temperatura de blocare (*blocking temperature*,  $T_B$ ) superparamagnetică a nanoparticulelor. Această comportare poate fi explicată prin blocarea magnetică progresivă a nanoparticulelor magnetice a căror dimensiune determină o anizotropie magnetică comparabilă cu energia termică. Punctul de bifurcație între curbele FC și ZFC se deplasează spre temperaturi joase cu creșterea câmpului magnetic aplicat, care este o altă indicație asupra comportării superparamagnetice. De asemenea, curbele de magnetizare FC pentru temperaturi sub punctul de bifurcație continuă să crească. Acest comportament este caracteristic pentru un sistem superparamagnetic, în timp ce la materialele de tipul sticle de spin, curba de magnetizare este aproape plată. Pentru proba ce conține 12,5 %mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , curbele obținute în ZFC și FC se suprapun, deci nu se observă apariția ireversibilității și a temperaturii de blocare. Din dependentele magnetizării de câmp magnetic aplicat în intervalul 0 – 12 T, obținute la temperaturile de 4 și respectiv 5 K, s-a constatat că magnetizarea crește în tot domeniul de câmp magnetic investigat, deci nu s-a atins saturația.

Timpul de relaxare crește cu descreșterea temperaturii. Curba de histereză este prezentă pentru toate probele, chiar și la temperaturi mai mari decât  $T_B$ . Pentru proba ce conține 17,5 %mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , câmpul coercitiv descrește cu creșterea temperaturii, de la 0,08 T pentru 5K la 0,02 T pentru 50 K. În cazul probei cu  $x = 12,5$  %mol, câmpul coercitiv descrește de la 0,03 T pentru 5K la 0,01 T pentru 50 K. Curbele de histereză sunt prezente la temperaturi înalte, contrar așteptărilor, pentru sisteme de particule superparamagnetice care nu interacționează. Forma observată a ciclurilor de histereză este identică și simetrică în jurul centrului, ceea ce este caracteristic comportării superparamagnetice.

Din analiza rezultatelor obținute rezultă că comportarea magnetică a vitroceramicelor studiate este caracteristică materialelor superparamagnetice, dar nu se exclude existența și a unor urme de sticle de spin.

### **1.1.2. Investigarea prin măsurători magnetice a probelor din sistemul $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$**

Pentru toate probele investigate din sistemul  $(\text{Er}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$ , curbele obținute în ZFC și FC se suprapun în tot domeniul de temperatura investigat, deci nu se observă apariția ireversibilității și a temperaturii de blocare. Dependentele inversului susceptibilității magnetice în

functie de temperatura respecta legea Curie-Weiss, cu temperatura Curie paramagnetica,  $\theta_p$ , negativa. Aceasta comportare este caracteristica ionilor cuplati antiferomagnetic prin mecanismul de superschimb. Valoarea absoluta a temperaturii Curie paramagnetice creste aproape liniar cu cresterea continutului de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  pentru toate probele investigate, indicand intensificarea interactiunilor magnetice intre ionii de erbiu.

Erbiul se comporta, in combinatiile chimice in care intra, ca ion trivalent, avand in substratul 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 asemenea, acestea 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  $\text{Er}^{3+}$  cat si ca perechi de ioni cuplati antiferomagnetic cu un anumit unghi intre momentele magnetice (cuplajul micsoreaza momentul magnetic efectiv cu cresterea concentratiei de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ).

Din dependentele magnetizarii de campul magnetic aplicat se poate observa si in cazul probelor din acest sistem ca magnetizarea creste in tot domeniul de camp magnetic investigat, deci nici in acest caz nu s-a atins saturatia.

In concluzie, in probele studiate, interactiunea dintre ionii de erbiu este predominant superschimb realizat prin intermediul ionilor de oxigen, agregatele acestor perechi cuplate  $\text{Er}^{3+} - \text{O} - \text{Er}^{3+}$  ducand la formarea de clusteri magnetici, fiecare cu un moment magnetic efectiv.

### **1.1.3. Investigarea prin masuratori magnetice a probelor din sistemul $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$**

In ultimii ani, compusii oxidici dopati cu ioni de gadolinu au devenit o clasa importanta de materiale, starnind atenta cercetatorilor datorita potentialelor aplicatii in diverse domenii de activitate: telecomunicatii prin fibre optice, tehnologia laserelor, dispozitive ultrarapide de comutare, etc. Proprietatile magnetice ale acestor materiale sunt determinate in principal de concentratia, vecinatatea si distributia ionilor de gadolinu in materialul studiat. Gadolinu se regaseste cel mai frecvent in starea de valenta +3 ( $\text{Gd}^{3+}$ ), cu configuratia electronica  $4f^7$  si cu nivelul fundamental  $^8S_{7/2}$ . In vederea efectuarii unui studiu privind elucidarea mecanismelor de clusterizare in compusi oxidici dopati cu ioni de gadolinu, probele au fost investigate prin masuratori de susceptibilitate magnetica (pentru sistemul  $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$ ) si pe un domeniu larg de concentratie a ionilor de gadolinu ( $1 \leq x \leq 20$  % mol). Proba cu  $x = 1$  % mol  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  prezinta o comportare paramagnetica, variatia termica a inversului susceptibilitatii urmand o lege de tip Curie, astfel ca ionii de gadolinu sunt predominant izolati sau/si participa la interactiuni de tip dipol-dipol. Pentru  $x > 1$  % mol, aceste dependente respecta legea Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetica negativa. Aceasta sugereaza participarea ionilor de gadolinu

la interactiuni magnetice de superschimb, de natura antiferomagnetice. Valorile absolute ale temperaturii Curie paramagnetice cresc aproape liniar cu cresterea continutului de  $Gd_2O_3$  in probele studiate, ceea ce denota intensificarea interactiunilor de superschimb cand concentratia de ioni de gadolinium creste.

Cresterea continutului de  $Gd_2O_3$  duce la cresterea constantelor Curie molare,  $C_M$ . De asemenea valorile experimentale obtinute pentru  $\mu_{eff}$  sunt in concordanta cu valoarea momentului magnetic atomic: pentru  $Gd^{3+}$  in stare libera  $\mu_{Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$ .

S-a remarcat o clusterizare mai pronuntata a ionilor de gadolinium comparativ cu ionii de erbiu, astfel fiind favorizate interactiunile de superschimb mai intense in sistem, asigurand un cuplaj magnetic mai puternic intre acesti ioni.

#### **1.1.4. Investigarea prin masuratori magnetice a probelor din sistemele $Fe_2O_3$ sau $MnO - P_2O_5 - ZnO$**

Pentru a obtine date noi privind comportarea ionilor de fier sau mangan in matrici oxidice vitroase pe baza de fosfor si zinc, s-au efectuat masuratori de susceptibilitate magnetica pe probele din sistemele  $(XO)_x \cdot (P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{(60-x)}$  ( $XO \Rightarrow Fe_2O_3$  sau  $MnO$ ) pe un domeniu larg de concentratii ale ionilor 3d (fier sau mangan),  $1 \leq x \leq 30$  % mol.

In cazul ambelor sisteme, probele cu un continut mai mic decat 10 % mol ioni 3d (fier sau mangan) prezinta o comportare paramagnetica, variatia termica a inversului susceptibilitatii urmand o lege de tip Curie, adica ionii de fier sau mangan sunt predominant izolati sau/si participa la interactiuni de tip dipol-dipol. Pentru  $x > 10$  % mol, aceste dependente respecta legea Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetica negativa, astfel ca ionii de fier sau mangan sunt cuplati predominant antiferomagnetic, participand la interactiuni de superschimb.

Analizand dependenta de concentratia de  $Fe_2O_3$  sau  $MnO$  a temperaturii Curie paramagnetice, se constata ca aceasta este zero pana la  $x = 10$  % mol, iar apoi valoarea ei absoluta creste neliniar in cazul ambelor sisteme studiate. Cresterea valorii absolute a lui  $\theta_p$  indica cresterea intensitatii interactiunilor magnetice de superschimb odata cu cresterea concentratiei ionilor de fier sau mangan in probele studiate.

Valorile obtinute pentru constantele Curie molare,  $C_M$ , cresc odata cu cresterea continutului de ioni de fier sau mangan. Urmarindu-se comportamentul lui  $\mu_{eff}$  s-a presupus ca in probele studiate acesti ioni coexista.

A fost determinata, in prima aproximatie, fractia molară a ionilor  $Fe^{3+}$  ( $Mn^{2+}$ ) si  $Fe^{2+}$  ( $Mn^{3+}$ ) in probele studiate. Analizand rezultatele obtinute se constata ca atat fractia molară a ionilor  $Fe^{3+}$  ( $Mn^{2+}$ ) cat si cea corespunzatoare ionilor  $Fe^{2+}$  ( $Mn^{3+}$ ) creste cu cresterea continutului ionilor de fier sau mangan in probele studiate.

De asemenea, s-a constatat ca in sistemele studiate ionii de fier sau mangan se gasesc in ambele stari de valenta, acestia interactionand intre ei printr-un mecanism de superschimb de tip antiferomagnetic nefiind exclusa prezenta unor interactiuni de tip mictomagnetic.

Rezultatele obtinute permit sa consideram că proprietatile magnetice ale probelor studiate se pot explica prin interactiuni magnetice intre ioni  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+} - Fe^{2+}$  si  $Fe^{2+} - Fe^{2+}$  pentru probele care contin ioni de fier si respectiv  $Mn^{2+} - Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+} - Mn^{2+}$  si  $Mn^{3+} - Mn^{3+}$  pentru probele care contin ioni de mangan.

## **2. Stabilirea dependentei formarii si dezvoltarii nanoparticulelor in functie de temperatura de tratament termic a sistemelor oxidice studiate**

Pentru a stabili conditiile de tratament termic, probele din sistemele studiate au fost investigate prin masuratori de analiza termica diferentia (DTA) cu ajutorul unui derivatograf TG/DTA 6300 fabricat de Perkin Elmer. Scopul acestor masuratori a fost estimarea unor parametri cum ar fi: temperatura de tranzitie vitroasa,  $T_g$ , temperatura de cristalizare,  $T_c$ , temperatura de topire,  $T_m$ , stabilitatea termica, indexul de fragilitate, energia de activare a tranzitiei vitroase,  $E_g$  si energia de activare la cristalizare,  $E_c$ . Acesti parametri termici sunt utili pentru o estimare calitativa a stabilitatii termice si a abilitatii de formare a sticlelor studiate. Curbele DTA pentru probele obtinute in faza vitroasa (sticle) au fost obtinute in urmatoarele conditii: masa probei in jur de 50 mg; viteza de incalzire de 15 - 20 °C/ minut; utilizarea de creuzete cilindrice din Pt; atmosfera controlata de argon; materialul de referinta  $\alpha-Al_2O_3$ .

Stabilitatea termica (ST) a probelor vitroase poate fi exprimata prin diferenta dintre  $T_g$  si  $T_o$ :  $ST = T_o - T_g$  (1), unde  $T_o$  este temperatura unde incepe cristalizarea (onset temperature of crystallization). Un alt criteriu pentru stabilitatea termica a probelor vitroase poate fi definit folosind urmatoarea relatie:  $S = (T_p - T_o)(T_o - T_g) / T_g$  (2). Indexul de fragilitate, F, poate fi calculat astfel:  $F = E_g / (RT_g \ln 10)$  (3), unde R este constanta gazelor perfecte iar  $E_g$  este energia de activare a tranzitiei vitroase, care poate fi determinata folosind formula lui Kissinger:  $\ln(T_g^2 / \beta) = E_g / (RT_g) + const$  .(4),  $\beta$  fiind viteza de incalzire. Se determina  $T_g$  la viteze de incalzire  $\beta$  diferite. Pentru determinarea energiei de activare a tranzitiei vitroase ( $E_g$ ) se reprezinta grafic  $\ln(T_g^2 / \beta)$  in functie de  $1000 / T_g$ , iar din panta dreptei rezultante se determina  $E_g$ .

Cristalizarea materialelor vitroase nu are loc instantaneu, sistemul avand o oarecare inertie, respectiv stabilitate termodinamica. Ca urmare, este nevoie de o anumita energie, numita energie de activare la cristalizare,  $E_c$ , pentru a aduce atomii sistemului fizic dintr-o stare initiala intr-o stare energetica activa.  $E_c$  masoara bariera de energie care trebuie invinsa pentru ca transformarea sa poata avea loc si este diferita de energia endo- sau exoterma care apare la transformarile de faza (topire, solidificare, etc.). Pentru determinarea  $E_c$  s-a folosit, de asemenea, formula lui Kissinger:

$\ln(T_c^2 / \beta) = E_c / (RT_c) + \text{const.}$  (5). Valorile  $E_c$  se obtin din panta dreptei dependentei  $\ln(T_c^2 / \beta)$  de  $1000/T_c$ .

### 2.1.1. Investigarea probelor din sistemul $Gd_2O_3-B_2O_3-ZnO$ prin DTA

Curbele DTA obtinute pentru toate probele studiate prezinta o singura tranzitie vitroasa, urmata de doua procese exoterme de cristalizare. Pentru matricea vitroasa (proba nedopata cu  $Gd_2O_3$ ), curba DTA prezinta un proces endoterm corespunzator temperaturii de topire la  $893^\circ C$ .

Aparitia unui singur semnal datorat tranzitiei vitroase in curbele DTA ale tuturor probelor investigate indica omogenitatea acestora. Valorile obtinute pentru  $T_g$  cresc initial pana la 5 % mol  $Gd_2O_3$ , dupa care descresc pentru continut mai mare de ioni de gadoliniu. Cresterea lui  $T_g$  se datoreaza probabil cresterii numarului atomilor de bor tetracoordinati in acest domeniu de concentratie al ionilor de gadoliniu. Pentru continut mai mare de  $Gd_2O_3$  descresterea lui  $T_g$  poate fi explicata prin cresterea numarului atomilor de oxigeni nepuntati care pot depolimeriza reseaua vitroasa.

Valorile obtinute pentru TS si S cresc pana la  $x = 5$  % mol si scad pentru concentratie mai mare de ioni de gadoliniu, indicand o stabilitate termica mai mare in cazul probelor cu  $x = 5$  % mol.

Pentru determinarea  $E_g$  si  $E_c$  s-au efectuat masuratori la viteze de incalzire  $\beta$  diferite ( $\beta = 10, 15, 20, 25$  si  $30^\circ C/\text{minut}$ ).

Relaxarea structurala este un fenomen general care apare atunci cand o proba vitroasa este mentinuta la o temperatura mai mica decat temperatura ei de tranzitie vitroasa. Lichidele formatoare de sisteme vitroase care prezinta o dependenta de temperatura a viscozitatii de tip Arrhenius sunt numite formatori puternici de sisteme vitroase (strong glass formers), iar acelea care nu prezinta o comportare de tip Arrhenius sunt denumite formatori slabi (fragili) de sisteme vitroase (fragile glass formers). Sticlele ce contin formatori fragili sunt in mod obisnuit substante cu caracter puternic ionic, comparativ cu sticlele ce contin formatori puternici, care au un caracter predominant covalent. Sticlele puternice (stabile) sunt acelea care au o rezistenta la degradarea structurala in starea lichida. S-a aratat ca limita pentru formarea sticlelor puternice (strong-glass-forming, KS) se atinge pentru o valoare mica a indicelui de fragilitate, F ( $F \sim 16$ ), in timp ce limita pentru lichidele cinetice care sunt formatori slabi de sisteme vitroase (fragile-glass-forming, KF) se obtine la o valoare mare a lui F ( $F \sim 200$ ). Pentru sticlele studiate, valorile obtinute pentru F (care variaza intre 28,9 si 45,5) sunt apropiate de limita sticlelor de tipul KS. Aceasta arata ca toate sticlele preparate in studiul prezent sunt obtinute din topitura de tipul KS. Energia de activare a cristalizarii este un indicator al vitezei de cristalizare. Aceasta este utila pentru caracterizarea sticlelor de tip aliaj pentru diferite aplicatii. Cu cresterea continutului de  $Gd_2O_3$  in sticlele studiate  $E_c$  creste la inceput (pana la  $x = 5$  % mol) si apoi descreste la concentratii mai mari de ioni de gadoliniu.

### 2.1.2. Investigarea probelor din sistemul $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ prin DTA

Pe curba DTA a matricii vitroase  $(\text{B}_2\text{O}_3)_{60}\cdot(\text{ZnO})_{40}$  s-au observat 3 evenimente termice pe intervalul 300 - 1000 °C: o tranzitie vitroasa la 561 °C, doua procese exoterme de cristalizare cu maximele la 821, respectiv 855 °C, urmate de un semnal endoterm la 893 °C datorat topirii materialului. Pe masura cresterii concentratiei de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  in sistem, temperatura la care are loc tranzitia vitroasa creste la 618 °C pentru proba cu  $x = 10$  % mol, de asemenea creste si temperatura la care are loc cristalizarea la 928 °C, iar semnalul endoterm dat de topirea materialului nu se observa.

Pentru determinarea  $E_g$  si  $E_c$  s-au efectuat masuratori la viteze de incalzire  $\beta$  diferite ( $\beta = 10, 15, 20, 25$  and  $30$  °C/ minut). In cazul sticlelor din acest sistem, stabilitatea termica creste odata cu cresterea continutului de ioni de erbiu in tot domeniul de concentratii investigat. Cea mai mare stabilitate termica se obtine in cazul probei ce contine 10 % mol  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Valorile obtinute pentru indexul de fragilitate variaza intre 28,9 si 54,8. Aceste valori sunt mai aproape de limita sticlelor de tipul KS. Aceasta arata ca toate sticlele preparate in studiul prezent sunt obtinute din topitura de tipul KS. Valorile obtinute pentru energia de activare la cristalizare cresc in tot domeniul de concentratii de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  investigat. Pentru probele ce contin ioni de erbiu ( $x = 5$  si  $10$  % mol), valorile obtinute pentru  $E_c$  sunt mai mici decat in cazul probelor dopate cu ioni de gadoliniu, ceea ce indica o cristalizare mai usoara in cazul probelor dopate cu ioni de erbiu.

### 2.1.3. Investigarea probelor din sistemul $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ prin DTA

Sistemul  $(\text{MnO})_x\cdot(\text{P}_2\text{O}_5)_{40}\cdot(\text{ZnO})_{60-x}$ , cu  $0 \leq x \leq 20$  % mol prezinta urmatorul comportament termic in functie de continutul ionilor de mangan din sistem: pentru matricea vitroasa ( $x = 0$  % mol) se observa o tranzitie vitroasa la 412 °C, un proces exoterm de cristalizare cu maximul la 667 °C, urmat de doua semnale endoterme corespunzatoare topirii in doua trepte a materialului la 776 si 796 °C. Prin cresterea concentratiei de MnO la  $x = 5$  % mol se observa o usoara scadere a temperaturii la care are loc tranzitia vitroasa la 407 °C, respectiv procesul de cristalizare la 638 °C, iar topirea se produce intr-o singura treapta la o temperatura intermediara, 785 °C, fata de temperaturile de topire ale sistemului fara continut de MnO. La un continut si mai mare de MnO,  $x = 20$  % mol, tranzitia vitroasa are loc la o temperatura aproximativ egala cu matricea vitroasa, cristalizarea are loc in doua trepte cu maximele la 625 si 686 °C, iar topirea se produce intr-o singura treapta la o temperatura foarte apropiata fata de primul maxim endoterm de topire din sistemul initial, 767 °C. Parametrii TS si S indica scaderea stabilitatii termice a sticlelor studiate odata cu cresterea continutului ionilor de mangan.

Indexul de fragilitate variaza intre 20,2 si 28,9 indicand faptul ca si sticlele din acest sistem sunt obtinute din topitura de tipul KS. Energia de activare la cristalizare reprezinta bariera energetica ce trebuie depasita pentru a transforma o faza metastabila sticloasa intr-o faza cristalina mult mai stabila.

Pentru sticlele studiate din acest sistem, energia de activare la cristalizare creste odata cu cresterea continutului ionilor de mangan. Aceasta inseamna ca probele cu continut ridicat de MnO au nevoie de mai multa energie pentru cristalizare.

## **2.2. Realizarea tratamentelor termice ale sistemelor oxidice vitroase studiate in vederea stabilirii dependentei formarii si dezvoltarii nanoparticulelor de temperatura**

Vitroceramicele prezinta proprietati mecanice, termice, electrice si magnetice superioare comparativ cu sticlele din care au provenit. In procesul de conversie al sticlei in vitroceramica, controlarea procesului de cristalizare joaca rolul cel mai important in obtinerea unor materiale cu proprietati fizico-chimice performante.

Vitroceramicele sunt un amestec de faza vitroasa si faze cristaline si pot contine una sau mai multe faze cristaline obtinute printr-o cristalizare controlata a materialelor vitroase. Aceasta se realizeaza de obicei in doua etape de tratament termic, nucleatia si cristalizarea propriu-zisa. In etapa de nucleatie se formeaza mici nuclee cristaline in materialul vitros. Dupa formarea nucleelor cristaline stabile se realizeaza cresterea cristalitelor, care duc la formarea unor faze cristaline. Din acest motiv este foarte important sa se determine temperatura la care se realizeaza nucleatia si temperatura la care se realizeaza cristalizarea. Aceste temperaturi au fost determinate cu ajutorul masuratorilor de analiza termica diferentiala. Pentru a stabili dependenta formarii si dezvoltarii nanoparticulelor in functie de temperatura de tratament termic si de compozitia sistemelor oxidice studiate, probele din sistemele  $((\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40})$ , cu  $0 \leq x \leq 15$  %mol,  $(\text{Er}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$ , cu  $0 \leq x \leq 10$  %mol,  $(\text{MnO})_x \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{40} \cdot (\text{ZnO})_{(60-x)}$ , cu  $0 \leq x \leq 20$  %mol si  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_{40} \cdot (\text{ZnO})_{(60-x)}$ , cu  $0 \leq x \leq 20$  %mol) au fost supuse tratamentelor termice in doua etape: nucleatie si cresterea controlata a cristalitelor. Pentru a se realiza nucleatia, probele au fost mentinute in jurul temperaturii de tranzitie vitroasa determinata din masuratorile de analiza termica diferentiala, iar pentru a doua etapa, probele au fost mentinute la temperaturi de cristalizare stabilite in acord cu rezultatele obtinute din DTA.