

**Contract de tip PN II – IDEI**

**Cod CNCSIS 226/ 2008**

**Nr. Contract 532/ 2009**

**Etapa I – 1.05.2009-15.12.2009**

**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**

Datorită aplicațiilor în diferite domenii ale tehnologiei moderne, sticlele și vitroceramicele conținând ioni ai metalelor 3d și 4f ocupă primele locuri în interesele academice fiind utilizate la dispozitive electrochimice, electronice și electro-optice, sisteme de memorare a datelor, fibre optice, magneti permanenți, tehnologia laserelor, etc.

Obiectivul general al proiectului este obținerea unor noi materiale vitroase și vitroceramice și caracterizarea proprietăților fizice și structurale ale acestora în vederea identificării unor proprietăți optice, electrice și magnetice care să le recomande pentru aplicații în electronica și telecomunicații.

Obiectivele pentru anul 2009 au fost:

- 1. Studii de documentare privind sistemele vitroase pe baza de oxizi de fosfor, bor, telur, germaniu. Structura, proprietăți și aplicații tehnologice;**
- 2. Obținerea de noi sisteme oxidice vitroase și vitroceramice cu ioni 3d și 4f;**
- 3. Analiza structurii sistemelor oxidice vitroase din datele obținute experimental și caracterizarea acestora printr-un model mecanico-cuantic.**

- 1. Studii de documentare privind sistemele vitroase pe baza de oxizi de fosfor, bor, telur, germaniu. Structura, proprietăți și aplicații tehnologice.**

S-a actualizat documentația privind sistemele vitroase pe baza de fosfor, bor, telur și germaniu.

S-a efectuat un studiu documentar detaliat privind situația pe plan internațional la nivelul domeniului și a tematicii propuse (cu privire la structura, proprietățile fizice precum și aplicațiile tehnologice ale materialelor vitroase și vitroceramice pe baza de fosfor, bor, telur și germaniu) utilizând revistele de specialitate.

Ulterior evaluării cercetării în domeniu s-a stabilit strategia de cercetare pentru obținerea unor noi materiale vitroase și vitroceramice cu proprietăți fizice (optice, electrice și magnetice) performante, care să le recomande pentru aplicații în electronica și telecomunicații.

## 2. Obținerea de noi sisteme oxidice vitroase si vitroceramice cu ioni 3d si 4f.

Pentru obținerea de noi materiale vitroase si vitroceramice s-au ales ca formatori de retea vitroasa trioxidul de bor,  $B_2O_3$  si pentaoxidul de fosfor,  $P_2O_5$ . Modificatori de retea vitroasa au fost ZnO, SrO,  $Bi_2O_3$  si  $V_2O_5$ . S-au obținut urmatoarele matrici vitroase:  $(B_2O_3)_{60} \cdot (ZnO)_{40}$ ,  $(P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{60}$ ,  $3B_2O_3 \cdot SrO$  si  $(B_2O_3 \cdot 2Bi_2O_3)_{95} \cdot (V_2O_5)_5$ . Aceste matrici vitroase au fost dopate controlat cu ioni de fier si de mangan (ioni 3d) precum si cu ioni de gadoliniu si de erbiu (ioni 4f). S-au obținut materialele vitroase si vitroceramice din urmatoarele sisteme:

- i)  $(Fe_2O_3)_x \cdot (B_2O_3)_{(60-x)} \cdot (ZnO)_{40}$ ,  $0 \leq x \leq 20$  %mol;
- ii)  $(Gd_2O_3)_x \cdot (B_2O_3)_{(60-x)} \cdot (ZnO)_{40}$ ,  $0 \leq x \leq 20$  %mol;
- iii)  $(Er_2O_3)_x \cdot (B_2O_3)_{(60-x)} \cdot (ZnO)_{40}$ ,  $0 \leq x \leq 15$  %mol;
- iv)  $(Fe_2O_3)_x \cdot (3B_2O_3 \cdot SrO)_{(100-x)}$ ,  $0 \leq x \leq 40$  %mol;
- v)  $(Gd_2O_3)_x \cdot (B_2O_3 \cdot 2Bi_2O_3)_{(95-x)} \cdot (V_2O_5)_5$ ,  $0 \leq x \leq 25$  %mol;
- vi)  $(Fe_2O_3)_x \cdot (P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{(60-x)}$ ,  $0 \leq x \leq 30$  %mol;
- vii)  $(MnO)_x \cdot (P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{(60-x)}$ ,  $0 \leq x \leq 30$  %mol.

In urma unor testari preliminare, s-au stabilit conditiile optime de preparare a acestor materiale, unde s-au folosit compusi chimici de puritate inalta:  $P_2O_5$ ,  $H_3BO_3$ , ZnO,  $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ , MnO,  $Gd_2O_3$  si  $Er_2O_3$ . Amestecurile de oxizi in cantitati stoichiometrice au fost omogenizate mecanic si apoi topite in cuptor electric in creuzete de alumina sinterizata. Temperatura de topire si durata de mentinere in cuptor a probelor s-au ales in functie de particularitatile oxizilor de baza (temperatura de topire, proportia acestora, gradul de reactie, etc.). Pentru obținerea probelor s-a folosit metoda subracirii topiturilor, adica racirea brusca a probelor la temperatura camerei prin turnarea topitului pe o placa de otel inoxidabil sau de cupru metalic. S-au obținut materiale in stare vitroasa (structura dezordonata – prezinta doar ordine locala) si in stare vitroceramica (un amestec de faza vitroasa si faza cristalina).

Sticlele zinc borate pot fi utilizate pe scara larga pentru reducerea temperaturii de sinterizare si optimizarea coeficientului de expansiune termica in dispozitive electronice, cum ar fi condensatori multistrat de ceramica, display cu plasma, tub catodic, etc. Deasemenea ofera o gama larga de aplicatii cum ar fi medii laser, sticle optice. Prezenta in aceste sticle a ZnO care poate fi atat formator de retea vitroasa cat si modificator, duce la cresterea stabilitatii chimice si scaderea temperaturii de tranzitie vitroasa.

Sticlele cu continut de oxizi ai metalelor grele ca si  $Bi_2O_3$  au atras considerabil atentia cercetatorilor prin faptul ca ele prezinta proprietati fizice interesante care conduc la multiple aplicatii tehnologice, printre care si in optoelectronica, in special datorita densitatii si indicelui de refractie mare, a energiei fononice mici. Sticlele cu energie fononica mica ar putea creste cuantificarea eficientei luminescentei ionilor pamanturilor rare.

Pentaoxidul de vanadiu este cunoscut ca un formator netraditional de retea vitroasa, iar introducerea lui in sticle duce la cresterea stabilitatii acestora. Aditia de oxizi ai metalelor de tranzitie 3d, precum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sau  $\text{MnO}$ , in sticle le confera acestora proprietati magnetice, electrice, optice deosebite. Sticlele oxidice dopate cu ioni ai pamanturilor rare, cum sunt  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , au devenit o clasa importanta de materiale, starnind atentia cercetatorilor datorita potentialelor aplicatii in diverse domenii de activitate: telecomunicatii prin fibre optice, tehnologia laserelor, dispozitive ultrarapide de comutare.

Pe de alta parte, proprietatile magnetice, electrice, dielectrice si optice obtinute in cazul sistemelor formate din nanoparticule, sensibil diferite de cele ale materialului masiv, au impulsionat mult cercetarile in domeniu din ultimii ani. In aceste sisteme, dimensiunea particulelor, fractia volumica si interactiunile magnetostatice dintre acestea sunt parametri importanti care pot schimba radical proprietatile lor magnetice. Limitarea interactiunilor dintre nanoparticule se poate face prin dispersarea acestora in medii lichide sau solide, cristaline sau amorfe. Exista diverse metode folosite in obtinerea nanoparticulelor magnetice dispersate in matrice amorfa. Aceste metode pot fi clasificate in acord cu diferiti factori. In particular, este avantajos sa consideram trei tipuri de nanotehnologii: i) nanoparticulele se formeaza in materialul initial in timpul sintezei; ii) nanoparticulele se formeaza prin aplicarea unor tratamente termice; iii) nanoparticulele sunt sintetizate inainte ca ele sa fie incorporate intr-o matrice. Tehnologia sticlei apartine primelor doua tipuri. Avantajele lor sunt costul relativ mic, posibilitatea de modificare a proprietatilor materialelor, compatibilitatea cu majoritatea materialelor tehnologice si simplitatea adaptarii la fabricarea fibrelor optice si a altor sisteme optice. Comportarea unica a acestor sisteme se datoreaza faptului ca proprietatile caracteristice de material ordonat magnetic se manifesta insasi la un continut foarte mic de oxizi paramagnetici (2% in procente de masa). In cadrul proiectului au fost folosite primele doua metode de obtinere a probelor cu continut de nanoparticule incorporate intr-o matrice vitroasa. In prima parte a proiectului s-a folosit prima metoda (nanoparticulele se formeaza in materialul initial in timpul sintezei). Avantajul acestei metode consta in faptul ca in general se obtine o singura faza cristalina. Ne-am propus sa obtinem nanoparticule de ferita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) incorporate intr-o matrice vitroasa in care formatorul de retea vitroasa este  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Feritele de tip spinel, cum este si ferita de zinc, sunt o clasa importanta de materiale care prezinta o gama larga de proprietati electronice: unele sunt supraconductoare cu o temperatura de tranzitie relativ mare, altele prezinta proprietati magnetice care le recomanda pentru dispozitive magnetice de stocare a datelor precum si pentru alte aplicatii tehnologice importante (senzor de gaz). Pe de alta parte, vitroceramicile care contin o ferita de zinc pot fi folosite pentru tratamentul cancerului prin hipertermie. Cand o astfel de vitroceramica magnetica ajunge langa tesutul bolnav si este expusa unui camp magnetic alternativ de frecventa ridicata, caldura degajata de pierderile prin histereza magnetica distruge tesutul bolnav. Proprietatile magnetice ale feritei de zinc sunt puternic afectate de dimensiunea particulelor. Ferita de zinc sub forma de material masiv (bulk) este

antiferomagnetica cu temperatura Neel de aproximativ 10 K si prezinta o structura cristalina de tip spinelic care contine 8 interstitii tetraedrice (de tip A) si 16 interstitii octaedrice (de tip B). Cuplajul magnetic se realizeaza prin interactiuni de superschimb intre ionii  $Fe^{3+}$ . Cuplajele A-A si B-B sunt slabe comparativ cu cuplajul A-B. In cazul spinelilor cu structura normala, toti cationii  $Zn^{2+}$  ocupa interstitii tetraedrice A, iar toti cationii  $Fe^{3+}$  ocupa interstitii octaedrice B. In spineli cu structura inversata, toti cationii  $Zn^{2+}$  ocupa interstitiile octaedrice B, in timp ce jumătate dintre ionii  $Fe^{3+}$  ocupa interstitiile octaedrice B, iar cealalta jumătate interstitiile tetraedrice A. Intre aceste doua tipuri de structuri exista o serie continua de spineli cu structura intermediara, caracterizata de gradul de inversie care depinde de conditiile de preparare. Ferita de zinc obtinuta sub forma de nanoparticule poate prezenta diferite grade de inversie care conduc la proprietati magnetice diferite. Astfel, aceste materiale pot prezenta o comportare de tip feromagnetic sau ferimagnetic. Prin dispersarea acestor nanoparticule intr-o matrice vitroasa se pot limita interactiunile dintre ele, ceea ce poate avea o influenta puternica asupra proprietatilor magnetice ale acestor materiale.

### **3. Analiza structurii sistemelor oxidice vitroase din datele obtinute experimental si caracterizarea acestora printr-un model mecanico-cuantic.**

a) Pentru investigarea si caracterizarea structurii materialelor obtinute s-au efectuat masuratori prin difractie de raze X (XRD), absorbtie in infrarosu (IR) si rezonanta paramagnetica electronica (RPE). In continuare vom prezenta principalele rezultate obtinute.

#### **I. Sistemul $(Fe_2O_3)_x \cdot (B_2O_3)_{(60-x)} \cdot (ZnO)_{40}$**

Masuratorile XRD au aratat faptul ca probele cu continut de 0, 3 si 5 %mol  $Fe_2O_3$  au fost obtinute in stare vitroasa (sticla). In cazul probei cu  $x = 10$  %mol s-a detectat o cantitate mica de faza cristalina, care creste odata cu cresterea continutului de  $Fe_2O_3$ . Pentru proba cu  $x = 20$  %mol, faza cristalina devine majoritara. Aceste probe contin o singura faza cristalina, ferita de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ), incorporata intr-o matrice amorfă. Aceasta cristalizeaza in sistemul cubic cu fete centrate avand grupul spatial  $Fd-3m$ . Procentul de faza cristalina din probe creste de la 16% pentru proba cu  $x = 12,5$  %mol la 74% pentru proba cu  $x = 20$  %mol. Constantele de retea cresc odata cu cresterea continutului de  $Fe_2O_3$ . Dimensiunile medii ale cristalitelor calculate cu relatia lui Scherrer cresc odata cu cresterea continutului de oxid de fier (III).

Pentru a obtine informatii despre modul in care unitatile structurale prezente in probele din sistemul  $(Fe_2O_3)_x \cdot (B_2O_3)_{(60-x)} \cdot (ZnO)_{40}$  se modifica pe de o parte cu aditia ZnO, iar pe de alta parte cu cresterea continutului ionilor de fier, aceste probe au fost investigate prin spectroscopie IR. A fost necesara de asemenea o deconvolutie a spectrelor in vederea obtinerii unor informatii cantitative referitoare la gruparile structurale prezente in probele investigate. Deconvolutia s-a efectuat cu ajutorul programului Spectra Manager, folosind o functie de tip Gaussian. Fiecare banda individuala are parametrii ei caracteristici, precum centrul benzii (C) care ne da informatii despre tipul de vibratie

a unui grup structural specific si aria ei relativa ( $A$ ) care este proportionala cu concentratia acestui grup structural. Analiza IR a aratat ca aditia de ZnO va schimba structura sticlei pure  $B_2O_3$ , care consta dintr-o retea bidimensionala formata din inele boroxol si triunghiuri  $BO_3$ , prin formarea unor grupuri structurale care contin unitati  $BO_4$ . S-a constatat ca in retea vitroasa a probelor studiate sunt prezente diferite grupuri borate (di-, tri-, tetra-, penta-, piro- si orto- borate) formate din unitatile structurale  $BO_3$  si  $BO_4$ . Pentru a cuantifica efectul ionilor de fier asupra schimbarii coordinarii borului de la trei la patru, s-a calculat fractia atomilor de bor tetracoordinati,  $N_4$ , cu ajutorul relatiei:  $N_4 = A_4 / (A_4 + A_3)$ , unde  $A_4$  si  $A_3$  sunt proportionale cu numarul unitatilor  $BO_4$  (ariile benzilor de absorbtie din domeniul  $800-1150 \text{ cm}^{-1}$ ) si respectiv unitatilor  $BO_3$  (ariile benzilor de absorbtie din domeniul  $1150-1500 \text{ cm}^{-1}$ ). S-a constatat ca introducerea  $Fe_2O_3$  duce la cresterea fractiei  $N_4$  pana la 3 % mol  $Fe_2O_3$ , in intervalul  $3 < x < 10$  % mol fractia  $N_4$  descreste, iar pentru probele obtinute sub forma de vitroceramica ( $x \geq 10$  % mol) acesta fractie creste din nou. Cresterea numarului unitatilor  $BO_4$  se datoreaza schimbarii coordinarii borului de la 3 la 4. Conversia  $BO_3 \rightarrow BO_4$  va creste stabilitatea probelor studiate. Pentru probele cu continut de  $Fe_2O_3$  intre  $3 < x < 10$  % mol se realizeaza conversia unitatilor  $BO_4$  in unitati  $BO_3$  ce contin atomi de oxigen nepuntati, conducand la reducerea stabilitatii probelor studiate. Numarul atomilor de bor tricoordinati este mai mare comparativ cu numarul atomilor de bor tetracoordinati in tot domeniul de concentratii de  $Fe_2O_3$  studiat. In cazul probelor obtinute sub forma de vitroceramica se observa aparitia unor benzi noi datorate vibratiei legaturii ( $Fe^{3+}-O^{2-}$ ) in locatia B a octaedrului si respectiv vibratiei legaturii ( $Zn^{2+}-O^{2-}$ ) in locatia A a tetraedrului. Intensitatea acestor benzi creste odata cu cresterea continutului de ioni de fier si confirma prezenta  $ZnFe_2O_4$  (ferita de zinc) in probele studiate.

Probele obtinute sub forma de vitroceramica au fost investigate prin RPE la temperatura camerei. Proba ce contine 12,5 % mol  $Fe_2O_3$  prezinta linii de rezonanta centrate la  $g = 9,7$  si  $g = 2$ . Pentru probele cu continut mai mare de  $Fe_2O_3$  se constata prezenta unei singure linii de rezonanta, centrata la  $g = 2$ . Rezonanta de la  $g = 9,7$  corespunde ionilor  $Fe^{3+}$  izolati, situati in vecinatati octaedrice distorsionate rombic si supusi efectelor campului cristalin intens. Linia de rezonanta de la  $g = 2$  poate fi atribuita ionilor  $Fe^{3+}$  izolati si/sau celor care interactioneaza printr-un cuplaj magnetic, dipolar sau de superschimb, ultimii formand clusteri magnetici. Intensitatea liniei de rezonanta de la  $g = 2$  creste in tot domeniul de concentratii de  $Fe_2O_3$  investigat si este proportionala cu numarul de ioni  $Fe^{3+}$  care sunt implicati in absorbtia RPE. Acest numar creste in tot domeniul de concentratii de  $Fe_2O_3$  investigat. Dependenta neliniara a intensitatii ( $J$ ) liniei de rezonanta de la  $g = 2$  si a largimii ( $\Delta H$ ) a acestei linii de rezonanta in functie de continutul ionilor de fier poate fi explicata considerand ca in matricea vitroasa se formeaza atat ioni  $Fe^{3+}$  cat si ioni  $Fe^{2+}$ , ionii  $Fe^{2+}$  nefiind implicati in absorbtia RPE la temperatura camerei decat prin influenta indirecta asupra ionilor  $Fe^{3+}$ . Dependenta  $\Delta H = f(x)$  reflecta competitia intre mecanismele de largire (interactiuni dipol-dipol, dezordinea structurala, interactiuni intre ioni de fier cu stari de valenta diferite) si cele de ingustare (interactiunile de

superschimb). Urmărind dependența  $\Delta H = f(x)$  pentru linia de rezonanță de la  $g = 2$ , se poate observa o scădere pentru  $x > 17,5$  %mol. Aceasta sugerează că pentru  $x > 17,5$  %mol interacțiunile de superschimb între ionii de fier devin predominante.

## II. Sistemul $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$

Din măsurătorile XRD s-a constatat că probele cu  $x \leq 15$  %mol au fost obținute sub formă vitroasă, iar proba ce conține 20 %mol  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  a fost obținută sub formă de vitroceramică, și conține o singură fază cristalină,  $\text{GdBO}_3$ , incorporată într-o matrice amorfă.  $\text{GdBO}_3$  cristalizează în sistemul hexagonal. Dimensiunile medii ale cristalitelor calculate cu relația lui Scherrer pentru această fază cristalină sunt de 64 nm, iar procentul de fază cristalină este 71%.

O altă metodă de investigare a probelor din sistemul  $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$  a fost spectroscopia IR în vederea obținerii de informații referitoare la influența ionilor de gadoliniu asupra structurii locale a probelor studiate. Introducerea  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  în matricea  $(\text{B}_2\text{O}_3)_{60} \cdot (\text{ZnO})_{40}$  duce la creșterea fracției  $\text{N}_4$  până la 5 %mol  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , pentru  $5 < x < 15$  %mol  $\text{N}_4$  scade, iar pentru  $x > 15$  %mol  $\text{N}_4$  crește din nou. În cazul probelor din acest sistem numărul atomilor de bor tetracoordinați este mai mic comparativ cu numărul atomilor de bor tricoordinați. Cu creșterea concentrației de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  apar modificări structurale în sticlele studiate, ceea ce înseamnă că ionul de gadoliniu joacă rolul de modificador de rețea în sticlele studiate.

Pentru conținut redus de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $x < 3$  %mol), spectrele RPE prezintă linii de rezonanță centrate la  $g = 6$ ;  $g = 4,8$ ;  $g = 2,8$  și  $g = 2$ , valori tipice pentru ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  uniform distribuiți în matrice oxidice vitroase. Cele trei semnale RPE centrate la  $g = 6$ ,  $g = 2,8$  și  $g = 2$  – caracteristice spectrului în forma de „U” – sunt datorate ionilor  $\text{Gd}^{3+}$  situați în vecinătăți de diferite simetrii (tetraedrice, octaedrice și cubice cu distorsiuni moderate) supuse câmpului cristalin slab și având un număr de coordonare mai mare decât șase. Linia de rezonanță de la  $g = 4,8$  indică faptul că o parte din ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  sunt de asemenea localizați în vecinătăți de simetrie ortorombică supuse câmpului cristalin intens și având un număr de coordonare mai mic decât șase. Aceasta vecinătate este neobisnuită pentru ionii  $\text{Gd}^{3+}$ , cunoscându-se tendința generală a ionilor de pământ rar de a avea numere de coordonare mari. Creșterea conținutului ionilor de gadoliniu în sticlele zinc borate duce la lărgirea liniilor de rezonanță caracteristice ambelor vecinătăți ale ionilor  $\text{Gd}^{3+}$ . Aceasta lărgire este datorată interacțiunilor dipolare între ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  sau/ și creșterii dezordinii în sistem odată cu creșterea conținutului de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Pentru conținut mai mare de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $x \geq 3$  %mol) spectrele RPE devin mai puțin rezolvate și sunt dominate de o singură linie de rezonanță largă centrată la  $g = 2$  și asociată ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$  predominant clusterizați.

### III. Sistemul $(\text{Er}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$

Datele XRD au aratat faptul ca probele cu  $x \leq 10$  %mol au fost obtinute sub forma vitroasa, iar proba ce contine 15 %mol  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a fost obtinuta sub forma de vitroceramica. Pentru  $x = 15$  %mol a fost identificata faza cristalina  $\text{ErBO}_3$  care cristalizeaza in sistemul hexagonal. Dimensiunea medie a cristalitelor calculate cu relatia lui Scherrer este 40 nm, iar procentul de faza cristalina este de 69%.

Spectroscopia IR a fost folosita sa obtinem informatii esentiale privind aranjamentul unitatilor structurale si ale probelor din sistemul  $(\text{Er}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{(60-x)} \cdot (\text{ZnO})_{40}$ , cu  $0 \leq x \leq 15$  %mol. S-a constatat ca  $N_4$  creste odata cu cresterea continutului de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  in tot domeniul de concentratii de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  studiat. Cresterea concentratiei ionilor de erbiu in jurul cationilor de  $\text{B}^{3+}$  favorizeaza formarea unitatilor  $\text{BO}_4$ . Pentru probele obtinute sub forma vitroasa numarul atomilor de bor tricoordinati este mai mare decat numarul atomilor de bor tetracoordinati, iar pentru proba obtinuta sub forma de vitroceramica devine predominant numarul atomilor de bor tetracoordinat. Din analiza spectrelor IR rezulta ca aditia ionilor de erbiu genereaza cateva rearanjamente structurale la distanta mica, ceea ce sugereaza ca  $\text{Er}_2\text{O}_3$  joaca rolul unui modificador de retea vitroasa in sticlele studiate.

### IV. Sistemul $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x \cdot (3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO})_{(100-x)}$

Masuratorile XRD au aratat faptul ca in cazul acestui sistem s-au obtinut probe vitroase in domeniul de concentratii  $0 \leq x \leq 40$  %mol. Peste aceasta concentratie s-a constatat aparitia unor maxime care indica faptul ca faza cristalina si cea vitroasa coexista (vitroceramica). Compusul identificat in proba cu  $x = 50$  % mol este  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Sticlele din sistemul  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x \cdot (3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO})_{(100-x)}$ , cu  $x$  cuprins intre 0 si 40 % mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , au fost investigate prin spectroscopie IR pentru a explora rolul jucat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in structura locala a sticlelor investigate. S-a constatat ca in retea vitroasa sunt prezente diferite grupari borate (di-, tri-, tetra-, penta-, piro- si orto- borate) formate din unitatile structurale  $\text{BO}_3$  si  $\text{BO}_4$ . In cazul sticlelor din acest sistem s-a constatat ca numarul unitatilor  $\text{BO}_4$  scade odata cu cresterea continutului de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in tot domeniul de concentratii investigat. Acest fapt se datoreaza conversiei  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  odata cu cresterea continutului de ioni de fier in sticle studiate. Cresterea continutului de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  duce la reducerea stabilitatii sticlelor studiate. De asemenea, se remarca faptul ca in tot domeniul de concentratii de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  studiat, numarul atomilor de bor tricoordinati este mai mare decat numarul atomilor de bor tetracoordinati. Cu cresterea concentratiei de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apar modificari structurale, ceea ce inseamna ca ionul de fier joaca rolul de modificador de retea in sticlele studiate.

Sticlele din acest sistem au fost investigate si prin RPE. Spectrele RPE consta din liniile de rezonanta centrate la  $g = 4,3$  si  $g = 2$ , valori tipice ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  situati in sticle oxidice. Rezonanta de la  $g = 4,3$  corespunde ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  izolati, situati in vecinatati octaedrice distorsionate rombice sau tetragonale si supusi efectelor campului cristalin intens. Se observa ca intensitatea liniei de la  $g = 4,3$

crește în domeniul  $0,5 \leq x \leq 10$  %mol, pentru ca apoi să scadă brusc. Descreșterea intensității liniei de la  $g = 4,3$  odată cu creșterea concentrației de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  este datorată distrugerii configurației structurale din vecinătatea ionilor de fier care le asigură izolarea magnetică. Creșterea graduală a numărului ionilor paramagnetici distruge ordinea locală din vecinătatea acestora, deci aceste vecinătăți caracteristice ionilor izolați devin mai puțin reprezentate în matricea vitroasă. Capacitatea restrânsă a matricii de a accepta ionii  $\text{Fe}^{3+}$  în unități structurale cu o configurație și simetrie bine definită este tipică sticlelor borate, datorită particularităților structurale ale acestora. Sperlich a arătat că microvecinătatea ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  este sub forma unui tetraedru distorsionat, fiind o simetrie suficient de joasă pentru a justifica absorbția de la  $g = 4,3$ . Largimea liniei de rezonanță corespunzătoare rezonanței de la  $g = 4,3$  crește odată cu creșterea concentrației până la  $x = 20$  %mol, iar la concentrații mai mari de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  scade. Pe de altă parte, se observă că intensitatea acestei linii descrește pentru  $x > 10$  %mol. Această descreștere reflectă micșorarea numărului de ioni de fier izolați, dar și o creștere asociată cu creșterea dezordinii în structura sticlelor. Intensitatea liniei de rezonanță de la  $g = 2$ , crește odată cu creșterea concentrației de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în tot domeniul investigat. Evoluția largimii liniei de rezonanță pentru  $g = 2$  poate fi explicată luând în considerare formarea de clusteri ai ionilor de fier. Urmarind dependența  $\Delta H = f(x)$  pentru linia de rezonanță de la  $g = 2$ , se poate observa o deviere de la liniaritate pentru  $x > 20$  %mol. Aceasta sugerează că pentru  $x > 20$  %mol apar interacțiuni de schimb între ioni de fier care duc la îngustarea acestei linii de rezonanță.

#### V. Sistemul $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{O}_3)_{(95-x)} \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_5$

Măsurătorile XRD au arătat faptul că în cazul acestui sistem s-au obținut probe vitroase în domeniul de concentrații  $0 \leq x \leq 25$  %mol.

S-au investigat prin spectroscopie IR probele obținute din sistemul  $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{O}_3)_{(95-x)} \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_5$  în vederea obținerii de informații despre influența modifierului de rețea vitroasă  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  asupra unităților structurale din aceste sticle. Prezența ionilor de vanadiu și de gadoliniu în jurul cationilor de  $\text{Bi}^{3+}$  favorizează formarea unităților  $\text{BiO}_6$ . Introducerea  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  în matricea  $(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{O}_3)_{95} \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_5$  duce la scăderea accentuată a numărului atomilor de bor tetracoordinați. Aspectul general al spectrelor IR reflectă un grad de dezordine structurală mai pronunțată la conținut ridicat de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pentru sticlele din acest sistem, iar structura acestora fiind formată din unitățile structurale  $\text{BiO}_3$ ,  $\text{BiO}_6$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  și probabil tetraedrele  $\text{VO}_4$  izolate. Prezența ionilor de vanadiu și de gadoliniu în jurul cationilor de  $\text{Bi}^{3+}$  și  $\text{B}^{3+}$  favorizează formarea unităților  $\text{BiO}_6$  și  $\text{BO}_3$  în aceste sticle.

S-a remarcat faptul că în spectrele RPE nu apar absorbții de rezonanță caracteristice ionilor  $\text{V}^{4+}$ . Probabil în aceste sticle nu se formează ioni de vanadiu cu valența (4+), ci doar ioni de vanadiu cu valența (5+), care nu prezintă absorbție de rezonanță paramagnetică electronică. Din studiul prin RPE rezultă o distribuție a ionilor  $\text{Gd}^{3+}$  în două tipuri de locații diferite în matricea vitroasă gazdă.



Prima locatie este caracterizata printr-un camp cristalin slab si numar de coordinare mare si este asociata cu rolul de modificador de retea vitroasa a ionilor  $Gd^{3+}$ . A doua locatie, caracterizata printr-un camp cristalin puternic si numar de coordinare mic, este asociata cu rolul de formator de retea vitroasa si este neobisnuita pentru ionii  $Gd^{3+}$  din sticle. Cresterea continutului ionilor  $Gd^{3+}$  in sticlele studiate duce la largirea liniilor de rezonanta caracteristice ambelor locatii ale ionilor  $Gd^{3+}$  si este datorata interactiunilor dipolare intre ionii  $Gd^{3+}$  sau/ si cresterii dezordinii in sistem odata cu cresterea continutului de  $Gd_2O_3$ . Pentru continut mai mare de  $Gd_2O_3$  ( $x > 10$  % mol) spectrele RPE devin mai putin rezolvate si sunt dominate de o singura linie de rezonanta larga centrata la  $g = 2$  si asociata ionilor  $Gd^{3+}$  predominant clusterizati.

## VI. Sistemul $(Fe_2O_3)_x \cdot (P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{(60-x)}$

Probele preparate sunt amorfe cu exceptia probei cu 30 % mol  $Fe_2O_3$  care este formata dintr-o faza cristalina si una amorfa (vitroceramica). Faza cristalina a fost identificata ca fiind  $FePO_4$  care cristalizeaza in sistemul hexagonal si are grupul spatial  $P3_121$ . S-a observat ca faza cristalina pentru aceasta proba reprezinta 22.5% iar dimensiunile medii ale cristalitelor calculate cu relatia lui Sherer sunt de 73 nm.

In scopul obtinerii de informatii structurale despre efectul introducerii  $Fe_2O_3$  in matricea vitroasa  $(P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{60}$  am considerat regiunea de infrarosu mijlocie ( $400-1450$   $cm^{-1}$ ) unde modurile de vibratie ale sticlelor fosfate sunt active. Reteaua sticlelor fosfate este formata din tetraedre  $PO_4$  conectate intre ele prin legaturi P-O-P formand o structura de tip polimeric. Structura sticlelor fosfate poate fi descrisa folosind terminologia  $Q^n$ , unde n reprezinta numarul atomilor de oxigen punctati din tetraedrele  $PO_4$ . Structura oxidului vitros pur  $P_2O_5$  este de tip  $Q^3$ , are trei oxigeni punctati, iar cel de al patrulea atom de oxigen formeaza o legatura dubla cu atomul central de fosfor. Pe masura ce se adauga oxid modificador la  $P_2O_5$ , structura sticlei fosfate trece de la sticlele de tip ultrafosfate,  $Q^3$ , la metafosfate,  $Q^2$ , la pirofosfate,  $Q^1$ , la ortofosfate  $Q^0$ . Datele IR obtinute au aratat ca reseaua fosfata a matricii vitroase contine un numar important de grupari de tipul  $Q^0$ ,  $Q^1$  si  $Q^2$ . Prin analogie cu structura vitroasa a  $P_2O_5$  pur care este in principal construit din grupari  $Q^3$ , putem trage concluzia ca aditia ZnO la  $P_2O_5$  are ca principal rezultat conversia oxigenilor punctati in oxigeni nepunctati. Introducerea  $Fe_2O_3$  in matricea vitroasa  $(P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{60}$  produce cateva schimbari in spectrul IR al acestor probe. Pentru probele obtinute sub forma de sticla ( $0 \leq x \leq 20$  %mol) se observa ca odata cu cresterea continutului de ioni de fier structura devine din ce in ce mai dezordonata (benzile de absorbtie devin mai largi). Pentru probele cu 20 %mol  $Fe_2O_3$  se observa aparitia unei benzi noi care poate fi atribuita vibratiei simetrice de intindere a legaturii Fe-O in unitatile  $FeO_4$ . Cresterea continutului de  $Fe_2O_3$  duce la inlocuirea legaturilor P-O-P cu legaturi de tipul P-O-Fe, mult mai durabile din punct de vedere chimic. Numarul relativ de specii  $Q^0$  si  $Q^1$  creste odata cu cresterea continutului de  $Fe_2O_3$  in tot domeniul de concentratii investigat, in timp ce numarul relativ de specii

$Q^2$  crește doar până la  $x = 10$  %mol, după care scade. Acest fapt indică o creștere a numărului de oxigeni nepunși datorită depolimerizării structurii sticlelor investigate. Pentru proba obținută sub formă de vitroceramică ( $x = 30$  %mol) s-a constatat apariția unei benzi noi, care poate fi datorată vibrațiilor specifice P-O-Fe.

Introducerea ionilor de  $Fe^{3+}$  în matricea vitroasă  $(P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{60}$  oferă posibilitatea investigării ordinii locale prin RPE. Pentru probele obținute în stare amorfă aceste spectre prezintă linii de rezonanță centrate la  $g = 9,7$ ,  $g = 4,3$  și  $g = 2$ , valori tipice ionilor  $Fe^{3+}$  situați în sticle oxidice. Pentru proba obținută sub formă de vitroceramică se constată prezența unei unice linii de rezonanță, centrată la  $g = 2$ . Existența simultană a absorbțiilor de rezonanță de la  $g = 4,3$  și  $g = 9,7$  pune în evidență caracterul octaedric cu distorsiune rombică al unităților structurale implicând ioni paramagnetici  $Fe^{3+}$ . Scăderea intensității liniei de la  $g = 4,3$  odată cu creșterea concentrației de  $Fe_2O_3$  este datorată distrugerii configurației structurale din vecinătatea ionilor de fier care le asigură izolarea magnetică. Se observă o creștere neliniară a intensității liniei de rezonanță de la  $g = 2$  odată cu creșterea conținutului ionilor de fier. Această comportare poate fi explicată considerând că în matricea vitroasă se formează atât ioni  $Fe^{3+}$  cât și ioni  $Fe^{2+}$ , ioni  $Fe^{2+}$  nefiind implicați în absorbția RPE la temperatura camerei decât prin influența indirectă asupra ionilor  $Fe^{3+}$ . Urmărind dependența  $\Delta H = f(x)$  pentru linia de rezonanță de la  $g = 2$ , se poate observa o deviere de la liniaritate pentru  $x > 10$  %mol. Aceasta sugerează că pentru  $x > 10$  %mol apar interacțiuni de superschimb între ioni de fier care duc la îngustarea acestei linii de rezonanță. Pentru sticlele obținute sub formă de vitroceramică, aceste interacțiuni de superschimb devin predominante.

## VII. Sistemul $(MnO)_x \cdot (P_2O_5)_{40} \cdot (ZnO)_{(60-x)}$

Difractogramele de raze X au arătat că pentru probele ce conțin 0, 1, 5, 10, 20 %mol MnO avem doar fază amorfă, în timp ce pentru proba ce conține 30 %mol MnO avem atât fază amorfă cât și fază cristalină. Faza cristalină care a fost identificată este  $Mn_2P_2O_7$  care cristalizează în sistemul monoclinic având grupul spațial C2/m. Dimensiunile medii ale cristalitelor au fost determinate cu relația lui Scherrer ca fiind de 56 nm, iar procentul de fază cristalină este de 74%.

Spectrele IR arată că pentru probele obținute în stare vitroasă ( $0 \leq x \leq 20$  %mol) creșterea conținutului de ioni de mangan duce la dezordonarea structurii. Scăderea numărului relativ de specii  $Q^2$  și creșterea numărului relativ de specii  $Q^1$  și  $Q^0$  odată cu mărirea concentrației de metal tranzitional se datorează creșterii numărului de oxigeni nepunși în sticlele investigate. La concentrații mari de MnO are loc o depolimerizare a structurii fosfatice probabil datorită ruperii legăturilor P=O și apariția legăturilor mult mai stabile chimic P-O-Mn. Pentru probele obținute sub formă de vitroceramică ( $x = 30$  %mol) se observă apariția unei benzi noi care poate fi atribuită vibrațiilor specifice Mn-O. Se observă că structura vitroceramice este formată predominant din unități ortofosfate de tip  $Q^0$  și unități pirofosfate  $Q^1$  și dintr-o cantitate mică de unități metafosfate  $Q^2$ .

Probele din acest sistem au fost investigate si prin RPE pe un domeniu larg de concentratii  $1 \leq x \leq 30$  %mol. 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 unui singure linii de rezonanta, centrata la  $g = 2$ . In general linia de rezonanta de la  $g = 2$  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 centrata la  $g = 2$  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  $g = 2$  prezinta structura hiperfina (shf) rezolvata, caracteristica izotopului  $^{55}Mn$  ( $I = 5/2$ ). Shf se suprapune peste o linie de absorbtie larga ( $\Delta H = 554$  G) caracteristica ionilor cuplati. Existenta liniei largi care se suprapune peste cea de sfh 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. Cresterea neliniara a  $J_{(g=2)}$  si  $\Delta H_{(g=2)}$  in functie de continutul ionilor de mangan poate fi explicata considerand ca in matricea vitroasa 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  $Mn^{2+}$ . Urmarind dependenta  $\Delta H = f(x)$  pentru linia de rezonanta de la  $g = 2$ , se poate observa o deviere de la liniaritate pentru  $x > 10$  %mol. Aceasta sugereaza ca pentru  $x > 10$  %mol apar interactiuni de superschimb intre ioni de mangan care duc la ingustarea acestei linii de rezonanta.

b) Pentru caracterizarea structurii sistemelor oxidice vitroase printr-un model mecanico-cuantic au fost efectuate o serie de testari preliminare pe structura sistemelor oxidice vitroase studiate. Metoda de optimizare utilizata a fost DFT si anume B3PW91/CEP-4G/ECP folosind pachetul de programe Gaussian'03.

S-a constatat o buna concordanta intre valorile teoretice si experimentale ale lungimii legaturilor B-O si Zn-O din unitatile structurale caracteristice. Din modelul propus pentru sticlele zinc borate se pot preciza urmatoarele:

i) geometriile trigonale si tetraedrale ale atomilor de bor sunt usor deformatate, motiv ce explica faptul ca distantele legaturilor B-O din unitatile structurale  $BO_3$  si  $BO_4$  sunt ceva mai lungi decat legatura tipica B-O covalenta;

ii) distantele legaturilor Zn-O sufera o usoara alungire. Aceasta ar putea fi datorata afinitatii pronuntate a ionilor de zinc fata de ionii de oxigen. Datorita campului electrostatic puternic al ionilor de zinc si caracterului sau ionic se produce atragerea atomilor de oxigen din molecula, rezultand destabilizarea unitatilor structurale  $BO_3$  si  $BO_4$ . Datorita faptului ca zincul prefera stari de coordinare +4 si +6, este posibil ca atomii de oxigen cu cele doua perechi de electroni neparticipante sa fie implicati in legaturi covalent coordinative cu ionii de zinc, adica sa joace rol de donori de electroni.

Prin urmare, lipsa atomilor de oxigen din retea produce legarea atomilor de oxigen prin mai mult de doua legaturi cu borul si zincul.

Distributia starilor electronice ale orbitalilor homo, homo(-1), lomo si lomo(+1) a fost prezentata de asemenea, observandu-se ca:

i) distributia orbitalilor homo si homo(-1) confera caracter donator de electroni pentru unitatile structurale  $\text{BO}_4$  si  $\text{BO}_3$  ale retelei zinc borate;

ii) distributia orbitalilor lomo si lomo(+1) da caracter acceptor de electroni pentru retea zincata.

Prin urmare exista un transfer de sarcina intre caracterul acceptor al retelei zincate si unitatile structurale  $\text{BO}_3$  si  $\text{BO}_4$  donoare de electroni.