



“BABEŞ-BOLYAI” UNIVERSITY
FACULTY OF PHYSICS

Studiul procesului de clusterizare al ionilor de pământuri rare în matrici vitroase și vitroceramice

Rezumatul tezei de doctorat

Maria CLEJA (căs. Boşca)



Conducător de doctorat:
Prof. dr. Eugen CULEA

Cluj-Napoca, 2013



“BABEŞ-BOLYAI” UNIVERSITY
FACULTY OF PHYSICS

Studiul procesului de clusterizare al ionilor de pământuri rare în matrici vitroase și vitroceramice

Rezumatul tezei de doctorat

Maria CLEJA (căs. Boşca)



Conducător de doctorat:
Prof. dr. Eugen CULEA

Cluj-Napoca, 2013

CUPRINSUL TEZEI

CUPRINSUL TEZEI	3
INTRODUCERE	5
CAPITOLUL 1	7
STRUCTURA STICLELOR PE BAZĂ DE Bi_2O_3 ȘI GeO_2	7
CAPITOLUL 2	9
METODE DE INVESTIGARE UTILIZATE ÎN	9
STUDIUL SISTEMELOR VITROASE	9
CAPITOLUL 4	11
REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL	11
$x\text{RE}\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}]$, RE=CeO ₂ SAU Gd ₂ O ₃	11
4.1.1. Difracție de raze X	11
4.1.2. Spectroscopie de absorpție IR	11
4.1.3. Susceptibilitatea magnetică	12
4.2. Studiul sistemului $x\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}]$	14
4.2.1. Difracția de raze X	14
4.2.2. Spectroscopie de absorpție IR	15
4.2.3. Susceptibilitatea magnetică	16
CAPITOLUL 5	18
REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL	18
$x\text{Er}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 25\text{PbO}\cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$	18
5.1. Studiul sistemului $x\text{Er}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 25\text{PbO}\cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ netratat termic	18
5.1.1. Difracția de raze X	18
5.1.2. Spectroscopie de absorpție IR	19
5.1.3. Susceptibilitate magnetică	20
5.1.4. Analiza termică diferențială	21
5.2. Studiul sistemului $x\text{Er}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 25\text{PbO}\cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ tratat termic	23
5.2.1. Difracția de raze X	23
5.2.2. Spectroscopia de absorpție IR	25
5.2.3. Susceptibilitate magnetică	26
CAPITOLUL 6	28
REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL	28
$x\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 25\text{PbO}\cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$	28
6.1. Studiul sistemului $x\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 25\text{PbO}\cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ netratat termic	28
6.1.1. Difracția de raze X	28
6.1.2. Spectroscopia de absorpție IR	29
6.1.3. Susceptibilitate magnetică	31
6.1.4. Analiza termică diferențială	32
6.1.5. Determinarea densității	33
6.2. Studiul sistemului $x\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 25\text{PbO}\cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ tratat termic	35
6.2.1. Difracția de raze X	35
6.2.2. Spectroscopia de absorpție IR	35
6.2.3. Susceptibilitatea magnetică	37

CAPITOLUL7	39
REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL	39
xRE·(100-x)[4Bi ₂ O ₃ ·GeO ₂] unde RE = Gd ₂ O ₃ și Eu ₂ O ₃	39
7.1. Studiul sistemului xGd ₂ O ₃ (100-x)[4Bi ₂ O ₃ ·GeO ₂]	39
7.1.1. Rezonanță paramagnetică electronică.....	39
7.1.2. Măsurători de susceptibilitate magnetică.....	40
7.2. Studiul sistemului xEu ₂ O ₃ ·(100-x)[4Bi ₂ O ₃ ·GeO ₂].....	41
7.2.1. Difrakția de raze X	41
7.2.2. Spectroscopia de absorbție IR.....	42
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	44
CONCLUZII SELECTIVE.....	48

Cuvinte cheie:

Clusteri, oxizi de pământuri rare, spectroscopie, DTA, IR, RPE, susceptibilitate magnetică

INTRODUCERE

Sticla este unul dintre cele mai vechi materiale, cel mai vechi obiect din sticlă datează aproximativ din anul 4000 î.C.

O lungă perioadă de timp, sticlele au fost utilizate doar în scop decorativ, însă domeniile în care sticlele și-au găsit aplicabilitate s-au extins considerabil odată cu progresul tehnologic și evoluția conceptelor teoretice. În ultimii ani sticlele au atras considerabil atenția cercetătorilor prin faptul că ele prezintă proprietăți fizice interesante care conduc la multiple aplicații tehnologice cum ar fi: laseri, fibre optice, dispozitive semiconductoare, sticle fotosensibile, stocarea deșeurilor radioactive, etc. Posibilitățile de utilizare ale sticlelor au apărut pe măsură ce cunoștințele despre structură și proprietățile sticlelor s-au îmbogățit, mai ales în ultimele decenii, ca urmare a modernizării mijloacelor de investigație, precum și a dezvoltării unor teorii necesare unui studiu riguros.

Pentru a înțelege și a controla proprietățile pe care le posedă diferitele materiale vitroase și vitroceramice ale căror domenii de aplicare sunt într-o continuă dezvoltare, de o deosebită importanță este cunoașterea structurii locale existente în asemenea sisteme dezordonate, a modului în care diferiți factori tehnologici ce intervin în procesul lor de obținere influențează tipul, structura și ponderea diverselor unități structurale prin a căror interconectare haotică se realizează rețeaua vitroasă.

GeO_2 este folosit pentru obținerea de sticle noi cu o largă varietate de aplicații cu precădere în optică ca și componentă a dispozitivelor semiconductoare, mai ales la circuitele integrate și tranzistori. Datorită indicelui de refracție relativ mare și proprietăților sale optice de dispersie este folosit ca și material optic pentru lentilele obiectivelor microscopelor optice. Pe lângă forma amorfă, dioxidul de germaniu are mai multe forme cristaline, asemănătoare dioxidului de siliciu. GeO_2 hexagonal are aceeași structură ca și cuarțul (atomii de germaniu sunt tetracoordinați), iar cel tetragonal are structura asemănătoare rutilului unde atomii de germaniu sunt hexacoordinați.

Sticlele ce conțin oxizi ai metalelor grele ca și PbO sau Bi_2O_3 au atras considerabil atenția cercetătorilor prin faptul că ele prezintă proprietăți fizice interesante care conduc la multiple aplicații tehnologice. Aceste sticle au aplicații în optoelectronică, în special datorită

densității și indicelui de refracție mare, a energiei fononice mici. Bi_2O_3 și PbO nu sunt formatori tradiționali de rețea vitrosă, dar în anumite sisteme oxidice poate avea această proprietate.

Sticlele germanate și bismutate sunt printre cele mai studiate sticle oxidice, și sunt considerate a fi sticle clasice, cu o rețea compusă din tetraedre legate între ele pentru a forma o rețea continuă tridimensională. Structura celor doi formatori de rețea este asemănătoare, în ciuda diferențelor dintre lungimea legăturilor și unghiurile dintre ele, precum și dintre dimensiunea relativă a atomilor de germaniu față de cei de bismut.

Sticlele ce conțin Ag_2O sunt studiate datorită proprietăților optice care le conferă multiple aplicații tehnologice, cum ar fi: elemente de difracție, fibre optice, dispozitive nanoplasmonice, senzori, bi- și mass- media neliniare, etc. Nanoparticulele de argint pot fi introduse în diferite medii: soluții de apă, polimeri, medii cristaline, etc. Cercetările privind formarea nanoclusterilor de argint prezintă numeroase abordări tehnice. Metodele folosite sunt extreme de interesante, pe baza utilizării de radiații ionizate, interesante datorită capacității lor de a efectua iradiere locale sau pe întreg corpul. Acest tip de analiză este folosit cu succes în multiple ramuri din medicină.

Pe de altă parte, adăugarea de oxizi ai pământurilor rare în materiale vitroase sau vitroceramice le conferă acestora proprietăți magnetice, electrice, optice, deosebite. Sticlele și vitroceramicele dopate cu ioni ai pământurilor rare cum sunt Er_2O_3 , CeO_2 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , etc., au devenit o clasă importantă de materiale, stârnind atenția cercetătorilor datorită potențialelor aplicații în diverse domenii de activitate: telecomunicații prin fibre optice, tehnologia laserelor, dispozitive ultrarapide de comutare. S-au făcut cercetări considerabile, concentrate în particular pe transmisia în infraroșu a sticlelor și vitroceramicelor, având în vedere că acestea sunt componente esențiale în dezvoltarea echipamentelor optice pentru amplificatoare de semnal în telecomunicații, emisiile fibrelor laser, precum și în cazul funcțiilor pasive asociate spectroscopiei infraroșii prin imagine termică.

CAPITOLUL 1

STRUCTURA STICLELOR PE BAZĂ DE Bi_2O_3 ȘI GeO_2

Structura locală a sticlelor poate fi interpretată pornind de la structura cristalină a oxizilor care intră în compoziția lor. În fază cristalină, Bi_2O_3 prezintă patru faze polimorfe α , β , γ și δ . Structura fazelor α , β și γ sunt legate de faza δ care este stabilă doar la temperaturi înalte.

În cazul Bi_2O_3 vitros, obținut prin topire în creuzet de cuarț, spectrul de absorbție în IR arată că principalele unități prezente în rețeaua vitroasă sunt unitățile piramidale. În majoritatea sticlelor binare sau multicomponente pe bază de Bi_2O_3 , au fost identificate spectroscopic două tipuri de unități structurale ale bismutului: unități piramidale BiO_3 și- sau octaedrale distorsionate BiO_6 , prezente în proporții variabile.

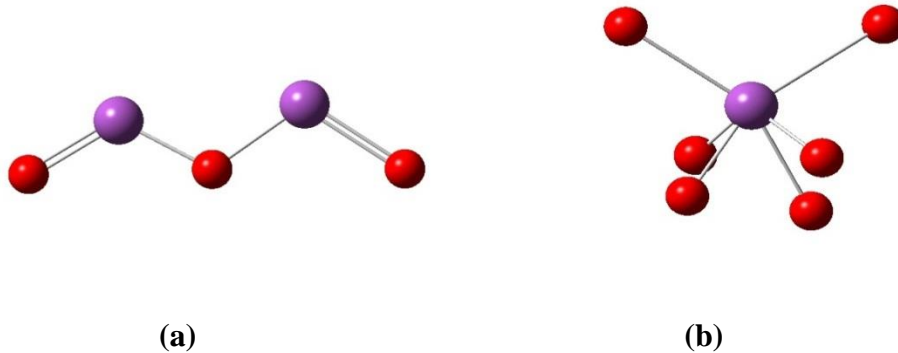


Fig. 1.1. Unitățile structurale ale Bi_2O_3 vitros: (a) piramidale - BiO_3 și (b) octaedrale - BiO_6

Sticlele germanate sunt printre cele mai studiate sticle oxidice, și sunt considerate a fi sticle clasice, cu o rețea compusă din tetraedre legate între ele pentru a forma o rețea continuă tridimensională.

În cazul GeO_2 vitros, obținut prin topire în creuzet de cuarț, spectrul de absorbție în IR sugerează că sticla este alcătuită din unități piramidale.

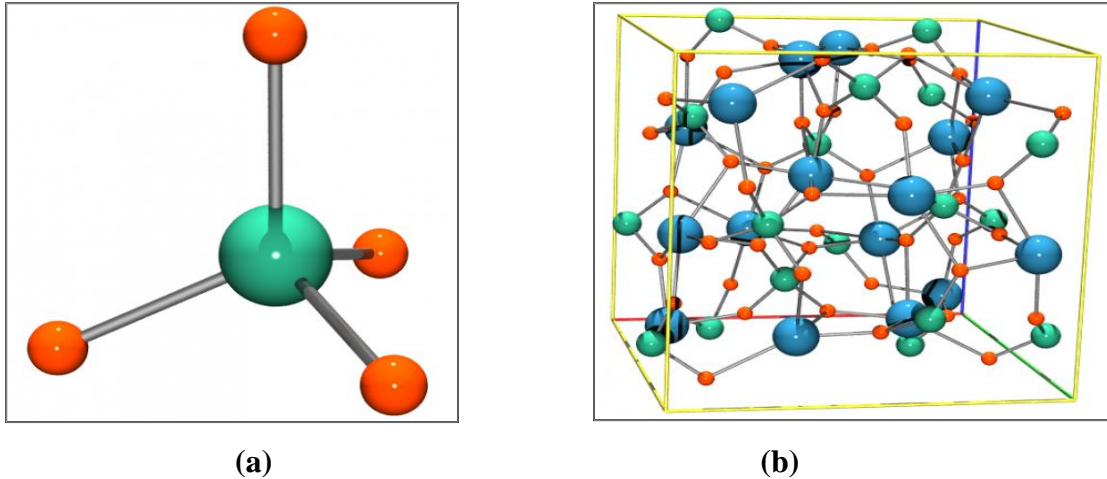


Fig. 1.2. Unitățile structurale ale GeO_2 vitros: (a) piramidale – GeO_4 și (b) octaedrale - GeO_6

În majoritatea sticlelor binare sau multicomponente pe bază de GeO_2 , au fost identificate spectroscopic două tipuri de unități structurale ale germaniului: unități piramidale GeO_4 și octaedrale distorsionate GeO_6 , în proporții variabile.

Proprietățile optice ale sticlelor cu nanoparticule de argint prezintă multiple aplicații în tehnologie, cum ar fi: elemente de difracție, filtre optice, dispozitive nanoplasmonice, senzori multipli și medii non-lineare.

Nanoparticulele de argint pot fi produse în diferite medii: în soluții apoase, polimeri, sticle, precum și în medii cristaline. De exemplu, perioada de timp folosită în imagistica medicală și imagistica fotografică este bazată pe sticle cu nanoclusterii de argint produși din cristale (imaginea latentă).

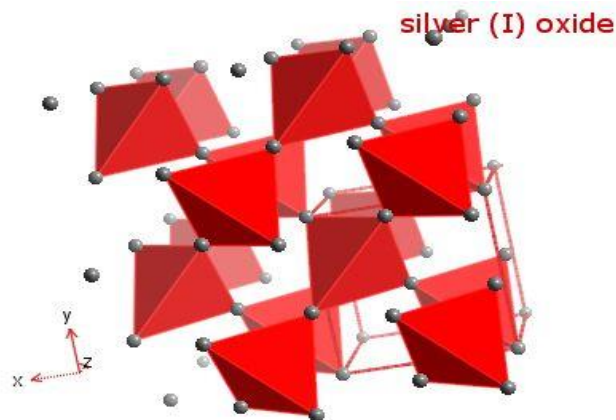


Fig.1.3. Structura vitroasă a Ag_2O

CAPITOLUL 2

METODE DE INVESTIGARE UTILIZATE ÎN STUDIUL SISTEMELOR VITROASE

Studierea sticlelor oxidice cu ioni de pământuri rare are drept scop adunarea de informații privind structura și proprietățile acestora, cu intenția de a contribui la elaborarea unor teorii unitare ale solidului vitros și de a găsi noi utilizări practice ale acestuia. În continuare se va face o prezentare succintă a metodelor de studiu folosite în această lucrare și anume: difracția de raze X, spectroscopia în infraroșu (FT-IR), măsurători de densitate, analiza termică diferențială (DTA), măsurători de susceptibilitate magnetică și măsurători prin spectroscopie de rezonanță paramagnetică electronică (RPE).

CAPITOLUL 3

PREPARAREA PROBELOR.

TEHNICI DE INVESTIGARE UTILIZATE

În scopul studierii comportamentului ionilor de pământuri rare (ceriu, gadoliniu, neodim, erbiu și europiu) în diferite matrici vitroase oxidice au fost preparate noi sisteme vitroase. În aceste sisteme este posibil ca ionii de pământ rar să se dispună atât în pozițiile corespunzătoare formatorului, cât și în cele ale modifierului de rețea vitroasă. Această dispunere a ionilor de pământ rar permite obținerea unor sticle omogene până la concentrații ridicate de ioni paramagnetici.

Astfel, au fost preparate sisteme vitroase și vitroceramice. Probele au fost obținute prin metoda subrăcirii topiturii. Pentru obținerea sticlelor studiate s-au folosit următoarele substanțe de puritate p.a.: GeO_2 , Bi_2O_3 , PbO , Ag_2O , CeO_2 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 și Eu_2O_3 . Aceste substanțe au fost amestecate în proporții stoechiometrice, amestecurile obținute au fost introduse într-un cuptor electric la temperatura de 1150 °C timp de 15 minute.

Creuzetele utilizate în acest sens au fost de alumina sinterizată. Răcirea probelor s-a realizat prin turnarea topiturii pe o placă de oțel inoxidabil aflată la temperatura camerei.

Structura vitroasă sau vitroceramică a probelor a fost analizată prin măsurători de difracție de raze X.

Pentru obținerea spectrelor în IR a unei transmisii cât mai bune se dorește o dimensiune cât mai redusă a particulelor și o omogenitate cât mai mare a probelor, fiind necesară pastilarea probelor în KBr. Măsurătorile au fost realizate cu un spectrometru JASCO FT-IR 6200.

Susceptibilitatea magnetică a unei probe poate fi determinată măsurând forța cu care proba este atrasă sau respinsă de un câmp magnetic, pe o balanță de tip Faraday.

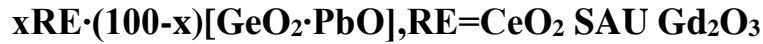
Măsurarea densității probelor s-a realizat cu ajutorul metodei picnometrului, aceasta fiind o metodă des utilizată în determinarea densității sticlei.

Analiza termică diferențială (DTA) este o metodă termoanalitică, în care materialul studiat și o referință inertă sunt încălzite (sau răcite) în condiții identice, și se înregistrează diferențele de temperatură dintre probă și referință, măsurătorile efectuându-se pe un analizor termodiferențial PerkinElmer TG/DTA 6300. Aceasta diferență de temperatură este reprezentată în funcție de timp sau de temperatură, obținându-se curba DTA.

Măsurătorile RPE au fost realizate la temperatura camerei utilizând ca instalație un spectrometru Portable Adani PS8400. Fenomenul de rezonanță se obține prin baleerea câmpului magnetic static, în regiunea de interes.

CAPITOLUL 4

REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL



4.1. Studiul sistemului $x\text{CeO}_2\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}]$

4.1.1. Difracție de raze X

În Fig. 4.1 sunt prezentate difractogramele obținute pentru probele din sistemul $x\text{CeO}_2\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}]$. Difractogramele pentru probele cu $x \leq 1$ %mol prezintă o caracteristică de împrăștiere foarte mare, cu peak-uri largi specifice structurii amorfe. Pentru probele cu $x \geq 3$ %mol, difractogramele prezintă o suprapunere a caracteristicii de împrăștiere, cu peak-uri largi specifice structurii amorfe, cu unele peak-uri înguste specifice fazei cristaline.

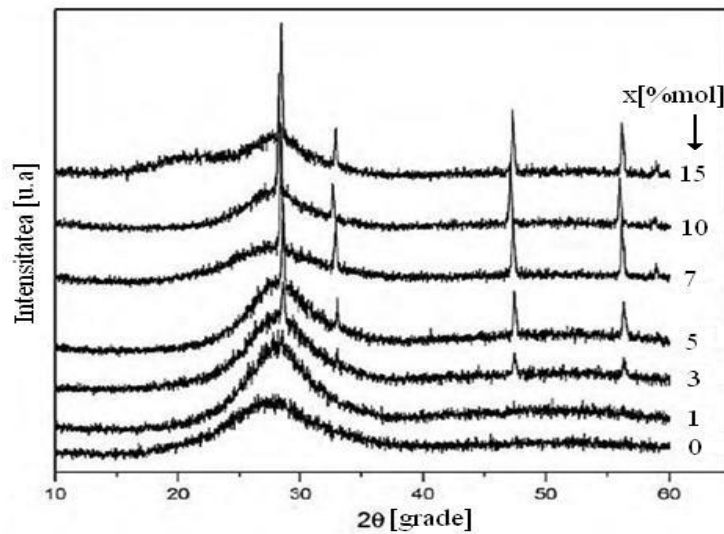


Fig. 4.1. Difractogramele pentru probele din sistemul $x\text{CeO}_2\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}]$

4.1.2. Spectroscopie de absorbție IR

Spectrele FT-IR obținute în cazul probelor din sistemului $x\text{CeO}_2\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}]$ cu $0 \leq x \leq 15$ %mol sunt prezentate în Fig. 4.2. Deoarece, majoritatea benzilor IR prezente în aceste spectre sunt largi și asimetrice datorită naturii amorfe (sau parțial amorfe) a probelor investigate, a fost necesară folosirea unei proceduri de deconvoluție a spectrelor experimentale.

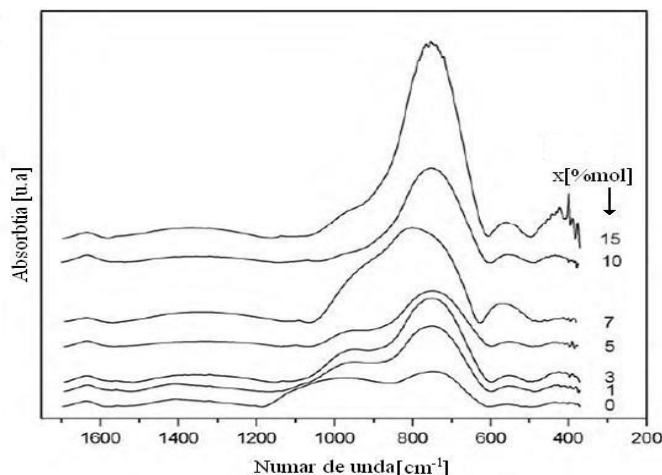


Fig. 4.2 Spectrele IR pentru sistemul $x\text{CeO}_2(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}]$

Creșterea concentrației de CeO_2 din probe afectează forma spectrelor FT-IR, inclusiv prin apariției fazei cristaline evidențiate prin măsurători de difracție de raze X (XRD). Astfel, o dată cu creșterea conținutului de ceriu, benzile de absorbție localizate la 690 și la 760 cm^{-1} devin mai intense și mai înguste. Benzile de la 870 și 965 cm^{-1} scad în intensitate odată cu creșterea conținutului de oxid de ceriu. Aceste observații indică două schimbări importante produse de creșterea concentrației de CeO_2 din probe: (i) o conversie graduală a unităților GeO_4 în unități GeO_6 , mai stabile, și (ii) o scădere a numărului modurilor vibraționale de întindere simetrică a legăturilor Pb-O (legată de o depolimerizare a matricei vitroase). Aceste schimbări structurale sugerează creșterea ordinii structurale a probelor o dată cu creșterea conținutului de CeO_2 , inclusiv datorită apariției fazei cristaline $\text{Ce}_{1,88}\text{Pb}_{2,12}\text{O}_{6,53}$, scoasă în evidență de rezultatele XRD.

4.1.3. Susceptibilitatea magnetică

Datele obținute prin măsurarea susceptibilității magnetice arată că matricea vitroasă gazdă este diamagnetică, comportamentul magnetic al probelor s-a presupus a fi datorat prezenței ionilor de ceriu din probe. Ionii de ceriu pot fi prezenți în sticlele oxidice în stările de valență $3+$ și $4+$. Ionii de Ce^{3+} (datorită configurației electronice $4f^1$) sunt specii magnetice cu un moment magnetic de $2,56\ \mu_B$, iar ionii de Ce^{4+} (fără a mai avea spinul electronic neîmperecheat, cu o configurație electronică $-4f^0$) sunt diamagnetici.

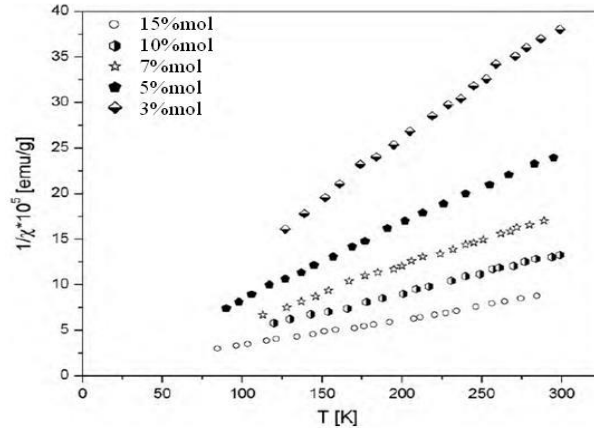


Fig. 4.3. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru probele din sistemul $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au permis determinarea valorilor unor parametrii magnetici importanți pentru descrierea comportamentului magnetic al probelor studiate: temperaturile Curie paramagnetice, constantele Curie molare și momentele magnetice efective pe ion de ceriu $3+$ (tabelul 4.1).

Tabelul 4.1. Temperaturile Curie paramagnetice, constantele Curie molare și momentele magnetice efective pentru probele din sistemul $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

x [% mol]	$-\theta_p$ [K]	C_M [uem/mol]	μ_{eff} [μ_B/atom]
3	0	0,01275	1,84
5	3	0,02014	1,80
7	6	0,02814	1,79
10	10	0,03808	1,74
15	12	0,05744	1,75

Temperatura Curie paramagnetică este un indicator al interacțiunii magnetice dintre ionii de ceriu. Valorile negative ale θ_p , sugerează prezența unor interacțiuni de natură antiferomagnetică între ionii de ceriu. Este rezonabil să presupunem că aceste interacțiuni sunt de superschimb, ele exercitându-se în cadrul unor legături $\text{Ce}^{3+}\text{-O-Ce}^{3+}$.

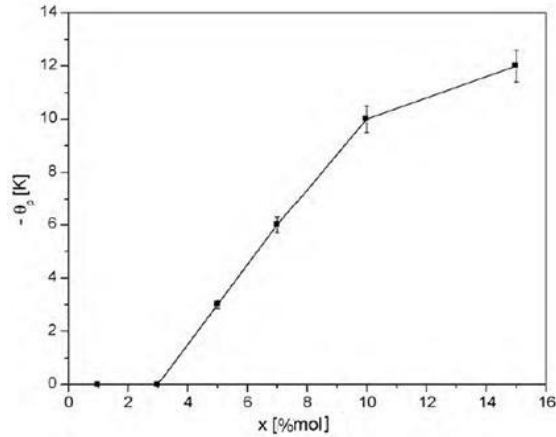


Fig. 4.4. Dependența de compoziție a temperaturii Curie paramagnetice pentru probele din sistemul $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

4.2. Studiul sistemului $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

4.2.1. Difracția de raze X

Fig. 4.5. prezintă difractogramele obținute pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$, $0 \leq x \leq 10$ %mol. Aceste difractograme sugerează că pentru concentrațiile $x < 10$ %mol probele sunt de natură amorfă, iar în cazul probei cu $x = 10$ %mol s-a detectat o cantitate mică de fază cristalină.

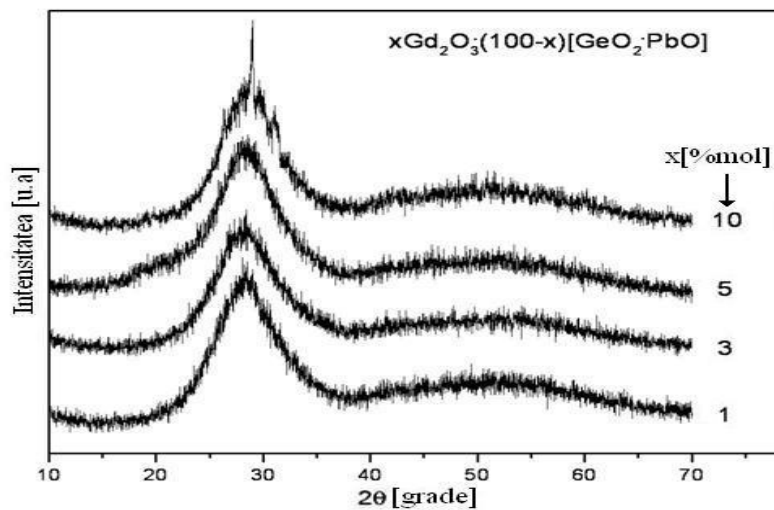


Fig. 4.5. Difractogramele pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

4.2.2. Spectroscopie de absorbție IR

Fig. 4.6. prezintă spectrele IR pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$ cu $0 \leq x \leq 10$ %mol. Benzile de absorbție sunt largi în acord cu natura amorfă a probelor, sugerată de măsurătorile XRD.

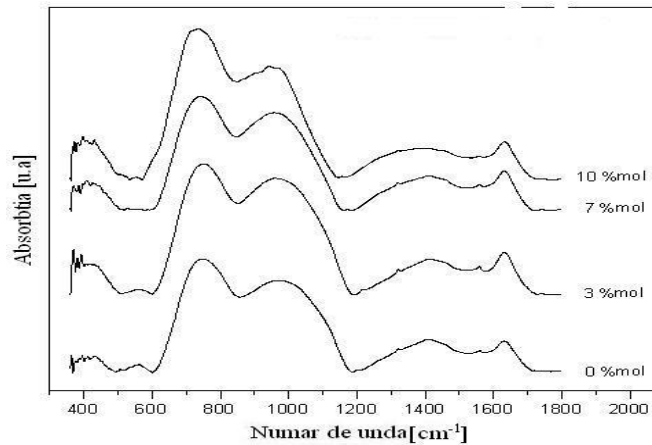


Fig. 4.6. Spectrele IR pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

Analiza datelor IR arată faptul că rețeaua vitroasă a matricii $\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}$ se bazează pe unitățile structurale GeO_4 , GeO_6 și PbO_4 . Adăugarea Gd_2O_3 pare să nu producă modificări importante asupra spectrului IR al sistemului $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$. Totuși, a fost observată o evoluție cu conținutul de Gd_2O_3 pentru unele benzi IR.

Intensitatea benzii de absorbție localizată la 550 cm^{-1} scade odată cu creșterea conținutului de oxid de gadolinu din probe. Acest lucru sugerează că adăugarea ionilor de gadolinu în matricea vitroasă plumbo-germanată duce la depolarizarea progresivă a rețelei vitroase a acesteia.

Benzile de absorbție IR localizate în domeniul 780 și 875 cm^{-1} sunt datorate vibrațiilor de întindere asimetrice ale legăturilor Ge-O-Ge din unitățile structurale GeO_4 , iar banda de absorbție IR localizată la 700 cm^{-1} este datorată vibrațiilor de întindere simetrice a legăturilor Ge-O-Ge din unitățile structurale GeO_6 .

Creșterea conținutului de gadolinu din probe duce la creșterea intensității benzii de absorbție de la 700 cm^{-1} ceea ce sugerează creșterea numărului unităților structurale GeO_6 . Acest lucru este datorat unui proces de conversie $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$.

Banda de absorbție localizată la 1395 cm^{-1} devine mai largă odată cu creșterea conținutului de oxid de gadoliniu din probe. Acest lucru se explică prin creșterea gradului de deformare a unităților structurale GeO_6 , odată cu creșterea conținutului de gadoliniu din probe.

4.2.3. Susceptibilitatea magnetică

Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$ este prezentată în Fig. 4.7. Comportamentul magnetic al probelor studiate se datorează prezenței ionilor de Gd^{3+} , fapt semnalat și în cazul altor sticle oxidice ce conțin ioni de gadoliniu.

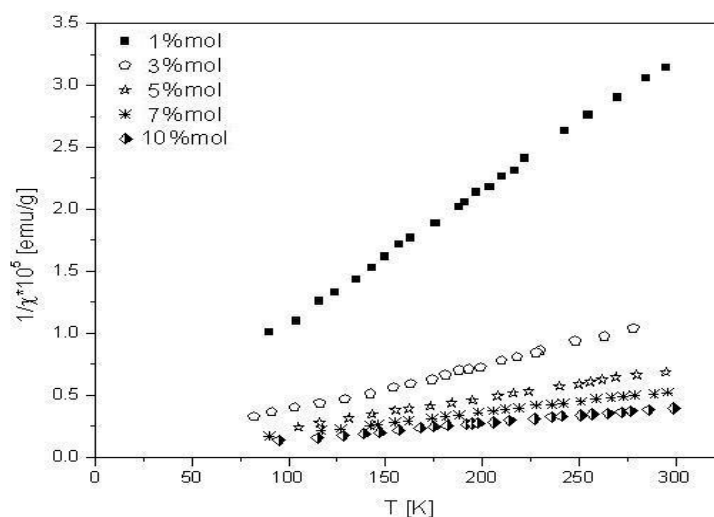


Fig.4.7. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au permis determinarea parametrilor magnetici importanți: temperatura Curie paramagnetică (θ_p), constanta Curie molară (C_M) și momentul magnetic efectiv (μ_{eff}) care sunt prezentați în Tabelul 4.4.

Proba ce conține 1 %mol Gd_2O_3 prezintă o comportare paramagnetică, variația termică a inversului susceptibilității magnetice respectă o lege de tip Curie. În acest caz ionii de Gd sunt predominant izolați sau participă la interacțiuni de tip dipol-dipol. Pentru $x \geq 3$ %mol Gd_2O_3 dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice respectă legea Curie-Weiss cu temperatura paramagnetică negativă. Astfel, pentru $x \geq 3$ %mol în sticlele studiate, ionii de

gadolinium sunt cuplați predominant antiferomagnetic participând la interacțiuni de superschimb (vezi Fig. 4.8. și Tabelul 4.2.).

Tabelul 4.2. Temperaturile Curie paramagnetice, constantele Curie molare și momentele magnetice efective pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

x [%mol]	- θ_p [K]	C_M [uem/mol]	μ_{eff} [μ_B /atom]
1	0	0,15533	7,88
3	1	0,46205	7,84
5	4	0,7453	7,72
7	6	1,01223	7,60
10	11	1,4115	7,51

Ionii liberi de Gd^{3+} prezintă un moment magnetic efectiv de $7,94\mu_B$. Constantele Curie molare experimentale au permis determinarea valorilor momentului magnetic pe ion de Gd^{3+} din sistemul studiat. Aceste valori sunt apropiate, dar ceva mai mici decât valorile ionilor liberi Gd^{3+} , și scad odată cu creșterea conținutului de gadolinium din probe. Acest comportament este în conformitate cu natura antiferomagnetică a interacțiunilor dintre ionii de gadolinium, deoarece legăturile antiferomagnetice scad momentul magnetic efectiv pentru ionii de gadolinium.

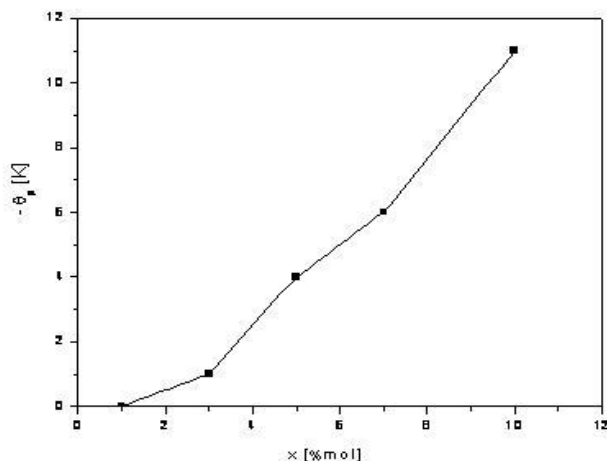


Fig. 4.8. Dependența de compoziție a temperaturii Curie paramagnetice pentru probele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$

În probele studiate, interacțiunile magnetice dintre ionii de Gd^{3+} sunt interacțiuni de superschimb realizate prin intermediul ionilor de oxigen ce formează perechi $Gd^{3+}-O-Gd^{3+}$. Odată cu creșterea conținutului de ioni de gadoliniu din matricea vitroasă, interacțiunile magnetice dintre ionii de gadoliniu conduc la crearea clusterilor magnetici în matricea vitroasă.

CAPITOLUL 5

REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL $xEr_2O_3 \cdot (100-x)[72Bi_2O_3 \cdot 25PbO \cdot 3Ag_2O]$

5.1. Studiul sistemului $xEr_2O_3 \cdot (100-x)[72Bi_2O_3 \cdot 25PbO \cdot 3Ag_2O]$ netratat termic

5.1.1. Difracția de raze X

Fig. 5.1 prezintă difractogramele obținute pentru probele din sistemul $xEr_2O_3 \cdot (100-x)[72Bi_2O_3 \cdot 25PbO \cdot 3Ag_2O]$, netratate termic.

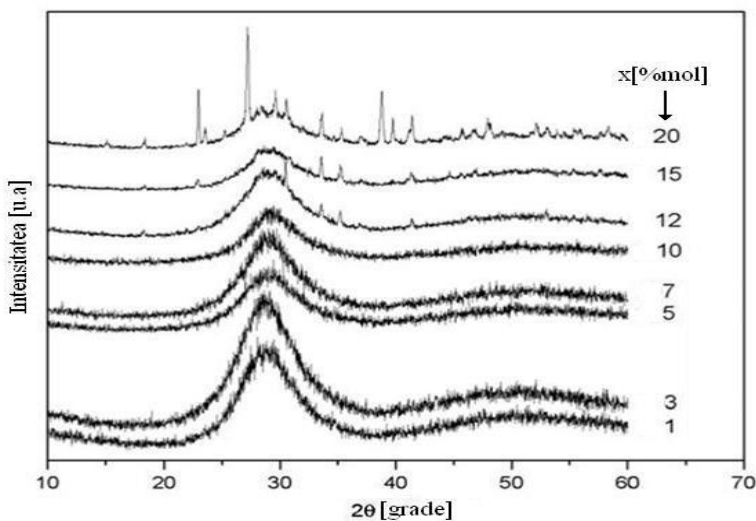


Fig. 5.1. Difractogramele pentru probele netratate termic din sistemul $xEr_2O_3 \cdot (100-x)[72Bi_2O_3 \cdot 25PbO \cdot 3Ag_2O]$

Se poate vedea că, pentru concentrații ale Er_2O_3 de până la $x = 10$ %mol, difractogramele obținute sunt caracteristice structurilor amorfe, prezentând un halou larg. Pentru probele cu $x \geq$

12 %mol, se observă și peak-uri de difracție, care arată că alături de faza amorfă apare și o fază cristalină. Aceste peak-uri cresc în intensitate cu creșterea conținutului de Er_2O_3 în probe. Difractogramele obținute au fost analizate, găsindu-se că faza cristalină care apare cu creșterea concentrației de erbiu este $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cristalin.

5.1.2. Spectroscopie de absorbție IR

Spectroscopia IR a fost utilizată pentru obținerea de informații referitoare la unitățile structurale prezente în sistemele vitroase și vitroceramice studiate.

La baza atribuirilor benzilor de absorbție IR ale sistemului studiat stau spectrele de absorbție ale oxizilor cristalini Bi_2O_3 , PbO , Ag_2O și Er_2O_3 , dar și spectrele unor compuși vitroși ai acestora.

Spectrul IR al matricii vitroase, $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$, constă din trei benzi de absorbție largi și intense, poziționate la 480 cm^{-1} , 722 cm^{-1} , respectiv la 890 cm^{-1} . Totodată, în spectrul matricii vitroase gazdă, mai apar și câteva benzi mai slabe, localizate la 510 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 669 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 960 cm^{-1} și 1090 cm^{-1} .

Banda de la 480 cm^{-1} poate fi datorată atât vibrațiilor de deformare a legăturii Bi-O din unitățile BiO_6 și/ sau BiO_3 , cât și vibrațiilor legăturilor Pb-O, din unitățile piramidele PbO_4 .

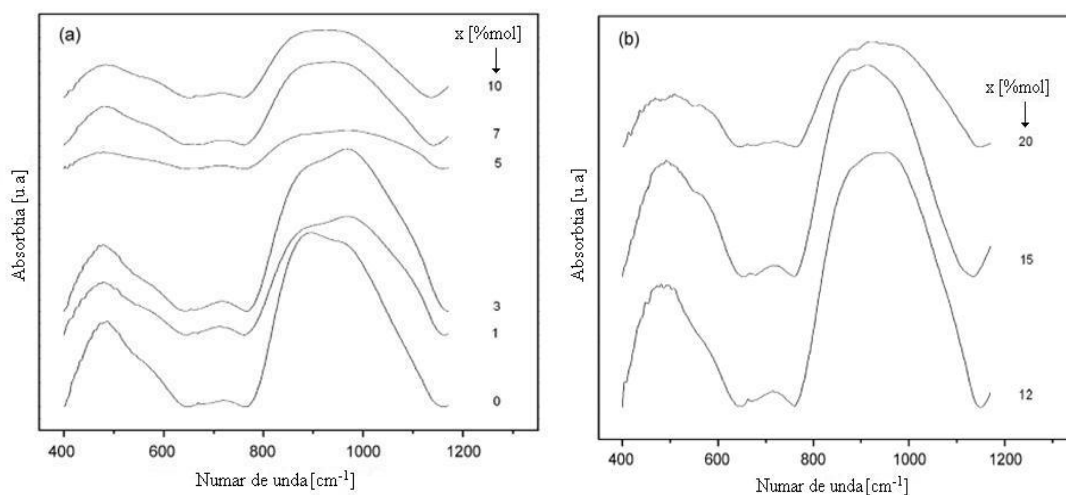


Fig. 5.2. Spectrele IR pentru probele netratate termic din sistemul

$x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ cu $0 \leq x \leq 10\text{ \%mol}$ (a) și $12 \leq x \leq 20\text{ \%mol}$ (b)

Banda de absorbție de la 510 cm^{-1} se atribuie atât vibrațiilor de întindere a legăturii Bi-O cu modificarea simetriei locale a octaedrelor BiO_6 , cât și vibrațiilor simetrice de deformare a legăturii Pb-O. Benzile de absorbție localizate la 669 cm^{-1} și 722 cm^{-1} se datorează vibrațiilor legăturilor Pb-O din unitățile PbO_n cu $n=3$ și/ sau 4.

Se observă că, odată cu creșterea concentrației ionilor de erbiu în probe, benzile de absorbție IR devin mai largi și scad în intensitate. Acest lucru se datorează creșterii concentrației ionilor de erbiu, care duce la creșterea gradului de dezordine structurală în matricea vitroasă gazdă, $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$.

5.1.3. Susceptibilitate magnetică

Pentru $x > 5\text{ \%mol}$, dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice este descrisă de o lege de tip Curie-Weiss, cu temperatura paramagnetică Curie, θ_p , negativă. Acest comportament magnetic demonstrează faptul că ionii de neodim sunt cuplați antiferomagnetic. Între ionii de neodim se manifestă interacțiuni de superschimb.

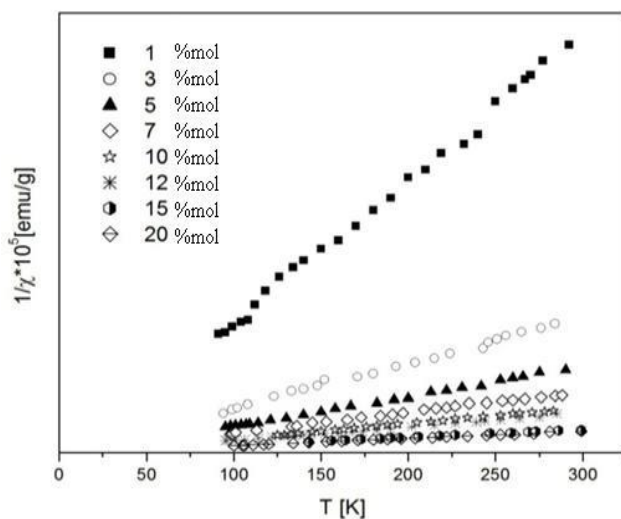


Fig. 5.3. Dependența inversului susceptibilității magnetice de temperatură pentru probele netratate termic din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

În cazul probelor cu concentrații mici de ioni de erbiu, se observă că dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice, este una de tip Curie. Schimbarea comportamentului magnetic al sticlelor din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) \cdot [72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$,

de la unul de tip Curie la unul de tip Curie-Weiss, cu temperatura Curie paramagnetică negativă, are loc în jurul concentrației de $x = 3$ %mol Er_2O_3 . Acest comportament sugerează, faptul că, ionii de erbiu sunt prezenți în acest sistem, atât izolați cât și implicați în interacțiuni de superschimb, de natură antiferomagnetică.

5.1.4. Analiza termică diferențială

Pentru a stabili condițiile de tratament termic, probele din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$, cu $0 \leq x \leq 20$ %mol, au fost investigate prin analiza termică diferențială (DTA). Curbele DTA obținute la o viteză de încălzire de 20 °C/minut în cazul probelor din sistemul studiat sunt prezentate în Fig. 5.4.

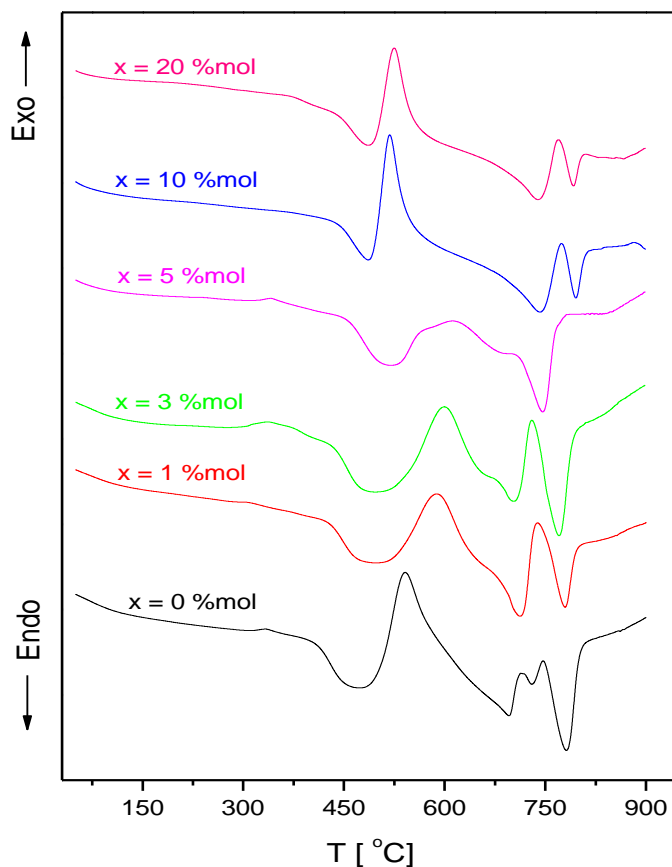


Fig. 5.4. Curbele DTA obținute pentru probele din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

Valorile obținute, în cazul probelor investigate, pentru temperatura de tranziție vitroasă (T_g), temperaturile de cristalizare (T_{c1} , T_{c2}), precum și pentru temperaturile de topire (T_{m1} , T_{m2} și T_{m2}) sunt prezentate în Tabelul 5.2.

Pe curba DTA a matricii $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ se observă 5 evenimente termice: o tranziție vitroasă la 433 °C, un proces exoterm de cristalizare la 541 °C, urmate de trei semnale endoterme la 696 °C, 730 °C și 782 °C datorate topirii materialului în trei trepte. În urma analizei rezultatelor obținute prin măsurători de DTA pentru probele din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$, cu $0 \leq x \leq 20$ %mol, s-a ales ca aceste probe să fie supuse unui tratament termic la temperatura de 650 °C timp de 20 de ore.

5.1.5. Studiul densității

În cazul probelor din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ au fost determinate densitățile prin metoda picnometrului. Cu ajutorul valorilor experimentale obținute pentru densitate se poate determina coeficientul Poisson, care ne furnizează informații valoroase referitoare la schimbările structurale care apar odată cu introducerea oxizilor de pământuri rare în matricea vitroasă gazdă, $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$.

Tabelul 5.1.

Sistemul vitros		ρ [g/cm ³]	V_T [cm ³]	σ_{cal}
[72Bi ₂ O ₃ ·25PbO·3Ag ₂ O]		5,8126	0,313	0,0689
xEr ₂ O ₃ ·(100-x)[72Bi ₂ O ₃ ·25PbO·3Ag ₂ O]	1	6,2450	0,345	0,0999
	3	6,2998	0,349	0,1074
	5	6,3128	0,353	0,1062
	7	6,4808	0,361	0,1190
	10	6,5250	0,365	0,1235
	15	6,5615	0,368	0,1278
	20	6,4805	0,365	0,1234

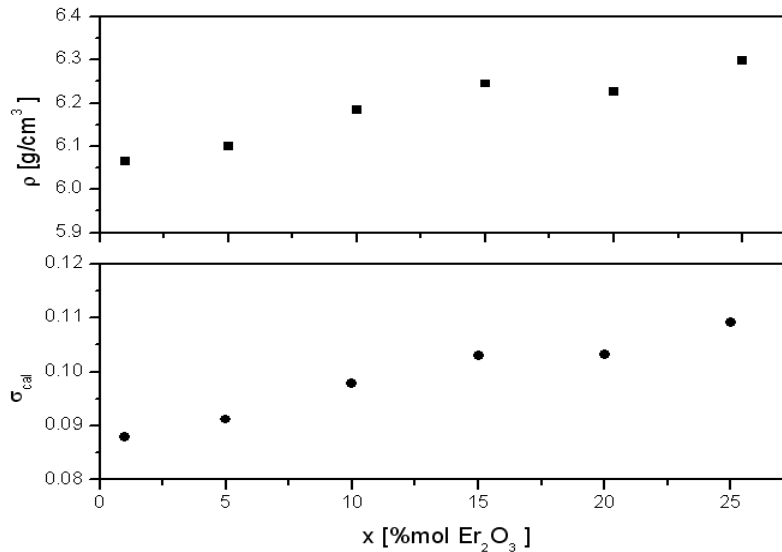


Fig. 5.5. Dependența densității și coeficientului Poisson de concentrația de Er_2O_3 pentru probele netratate termic din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

Prin adăugarea oxidului Er_2O_3 , odată cu creșterea concentrației acestuia densitatea de împachetare crește. Creșterea coeficientului Poisson se datorează creșterii ponderii legăturilor ionice din matricea vitroasă în care legăturile care predomină sunt cele covalente. Creșterea coeficientului Poisson sugerează creșterea rigidității sticlei odată cu creșterea cantității oxidului de pământ rar.

Astfel, putem concluziona că ionii de pământ rar induc anumite modificări structurale în matricea vitroasă gazdă, lucru sugerat de datele de spectroscopie IR, difracție de raze X, măsurătorile de susceptibilitate magnetică și de densitate.

5.2. Studiul sistemului $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ tratat termic

5.2.1. Difracția de raze X

După tratamentul termic în toate probele au apărut și s-au dezvoltat fazele cristaline Bi_2O_3 sau $\text{PbO}_{1,44}$, faza amorfă devenind minoră, așa cum se poate vedea în Fig. 5.6.

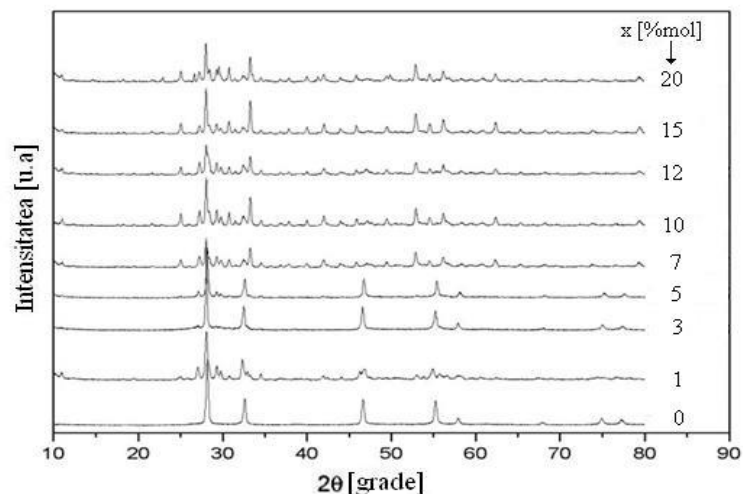


Fig. 5.6. Difractogramele pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

Totodată pentru probele cu $x \leq 3$ % mol difractogramele prezintă o singură fază cubică cu fețe centrate având constanta de rețea $a = 5,5 \text{ \AA}$. Cu creșterea concentrației de Er_2O_3 în probe, peak-urile corespunzătoare acestei faze dispar treptat, și apar peak-uri noi, majoritatea acestora putând fi atribuiți fazei $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cubică cu fețe centrate, având constanta de rețea $a = 10,25 \text{ \AA}$.

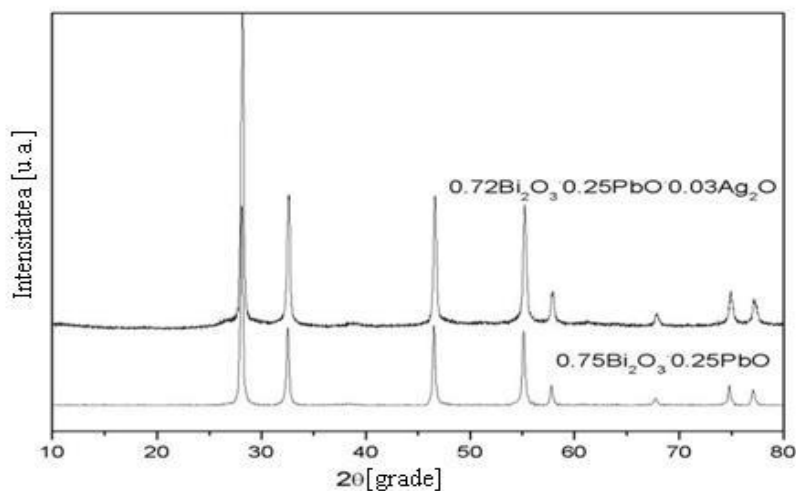


Fig. 5.7. Difractogramele pentru probele tratate termic $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ și $75\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO}$

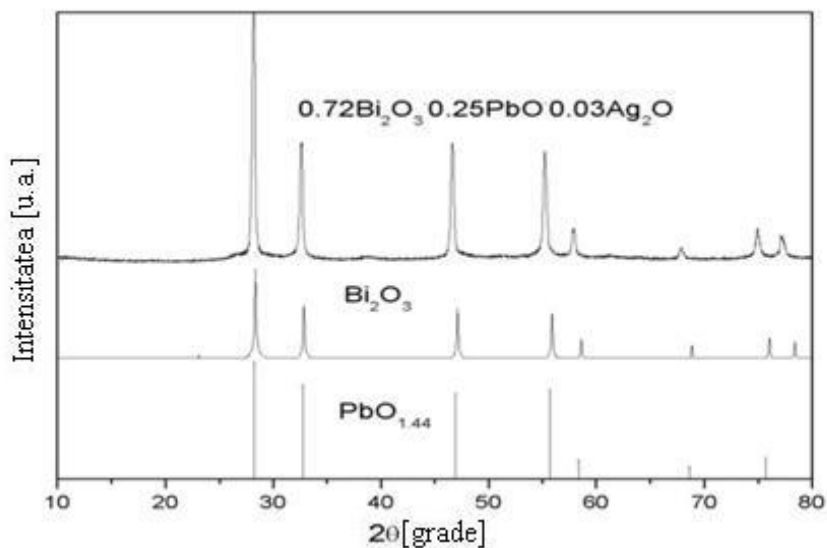


Fig. 5.8. Difractogramele pentru fazele cristaline Bi₂O₃ și PbO_{1,44} precum și pentru matricea 72Bi₂O₃·25PbO·3Ag₂O tratată termic

5.2.2. Spectroscopia de absorbție IR

În cazul sistemului tratat termic, se poate observa o îngustare a tuturor benzilor spectrului IR. Aceasta, se datorează creșterii ordinii structurale, fiind asociată cu procesul de cristalizare care a avut loc în timpul tratamentului termic al probelor (proces confirmat de datele de difracție de raze X). Totodată, benzile IR ale probelor tratate termic sunt ușor deplasate spre numere de undă mai mari. Comparând spectrul IR al probelor netratate, cu cel al probelor tratate termic observăm că pentru probele tratate termic apare un nou peak, localizat la 604 cm⁻¹. Acest peak este atribuit vibrațiilor de deformare a legăturilor Pb-O.

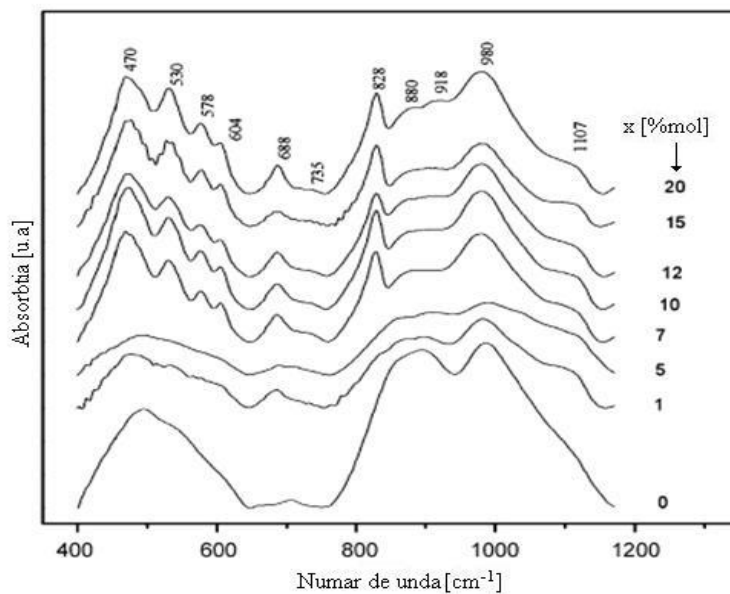


Fig. 5.9. Spectrele IR pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

Cea mai importantă modificare produsă prin creșterea concentrației ionilor de erbiu în probele studiate constă în creșterea intensității benzilor IR de la 688 cm^{-1} și 828 cm^{-1} , respectiv, scăderea intensității celor localizate la 735 cm^{-1} și 880 cm^{-1} . Astfel, putem afirma că, odată cu creșterea concentrației oxidului de erbiu în probele din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$, scade numărul unităților structurale BiO_6 și PbO_3 în favoarea unităților BiO_3 și PbO_4 .

Schimbările structurale observate din măsurătorile de spectroscopie IR pentru sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ arată că ionul de erbiu joacă rol de modificador de rețea în sistemul studiat.

5.2.3. Susceptibilitate magnetică

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au fost necesare pentru descrierea comportamentului magnetic al probelor studiate. Comportamentul magnetic al probelor din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ se datorează prezenței ionilor de erbiu. Erbiul se comportă, în combinațiile chimice în care intră, ca ion trivalent având în pătura 4f trei

electroni cu spinul necompensat ceea ce îi imprimă proprietățile magnetice caracterizate în stare liberă de un moment magnetic de $9,60\mu_B$.

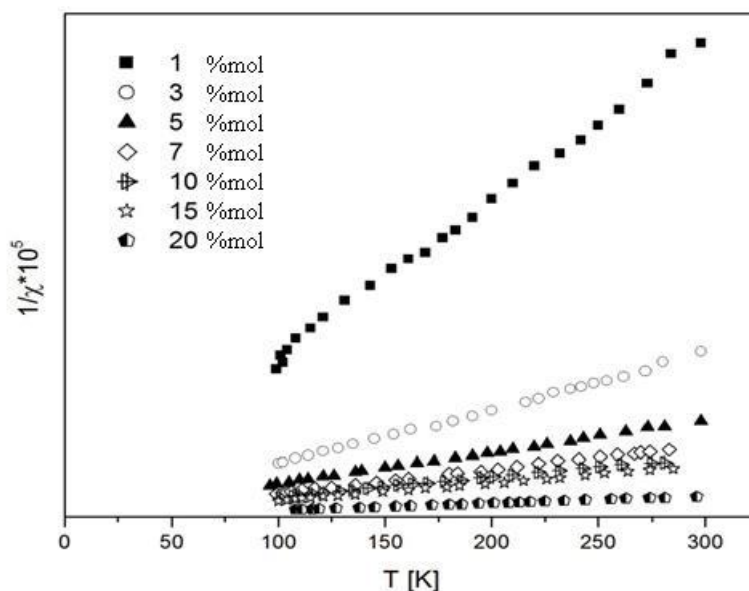


Fig. 5.10. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru probe tratate termic din sistemul $xEr_2O_3 \cdot (100-x)[72Bi_2O_3 \cdot 25PbO \cdot 3Ag_2O]$

Tabelul 5.2. Temperaturile Curie paramagnetice, constantele Curie molare și momentele magnetice efective pentru probe tratate termic din sistemul $xEr_2O_3 \cdot (100-x)[72Bi_2O_3 \cdot 25PbO \cdot 3Ag_2O]$

x [%mol]	$-\theta_p$ [K]	C_M [uem/mol]	μ_{ef} [μ_B /atom]
1	0	0,2215	9,39
5	1,6	1,1042	9,30
10	4	2,0849	9,11
15	6,3	3,1034	9,07
20	7,4	4,1215	9,04

Valorile momentelor magnetice efective pe ion de erbiu sunt inferioare față de cele ale ionului de erbiu în stare liberă. Astfel, putem afirma că în aceste probe ionii de erbiu apar atât ca ioni Er^{3+} izolați, cât și ca perechi de ioni cuplați antiferomagnetic prin interacțiuni de superschimb, cu un anumit unghi între momentele magnetice ale ionilor de erbiu (cuplajul micșorează momentul magnetic efectiv cu creșterea concentrației de Er_2O_3).

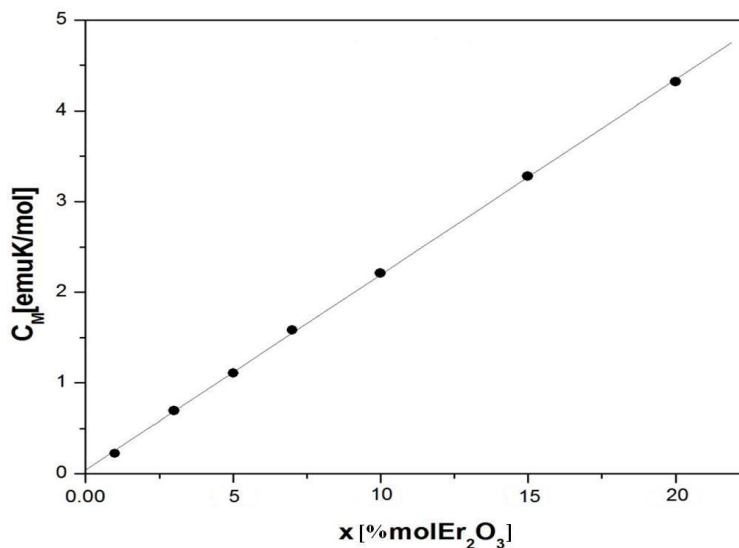


Fig.5.11. Dependența temperaturii Curie paramagnetice de concentrație pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

În concluzie, în probele studiate, interacțiunea dintre ionii de erbiu este, predominant de scurtă distanță, sub formă de interacțiuni de superschimb realizate prin intermediul ionilor de oxigen, agregatele acestor perechi cuplate $\text{Er}^{3+}\text{-O-Er}^{3+}$ ducând la formarea de clusteri magnetici.

CAPITOLUL 6

REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

6.1. Studiul sistemului $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ netratat termic

6.1.1. Difracția de raze X

Se poate observa că, pentru concentrații ale Nd_2O_3 de până la $x \leq 7$ %mol, difractogramele prezintă doar un halou larg de împrăștiere difuz caracteristic structurii amorfe. Pentru probele cu concentrații mai mari, $x \geq 10$ %mol, difractogramele prezintă caracteristica de

împrăștiere difuză a structurii amorphe peste care se suprapun peak-uri caracteristice fazelor cristaline (Fig. 6.1). Cele mai multe dintre peak-urile de difracție sunt caracteristice fazei Bi_2O_3 .

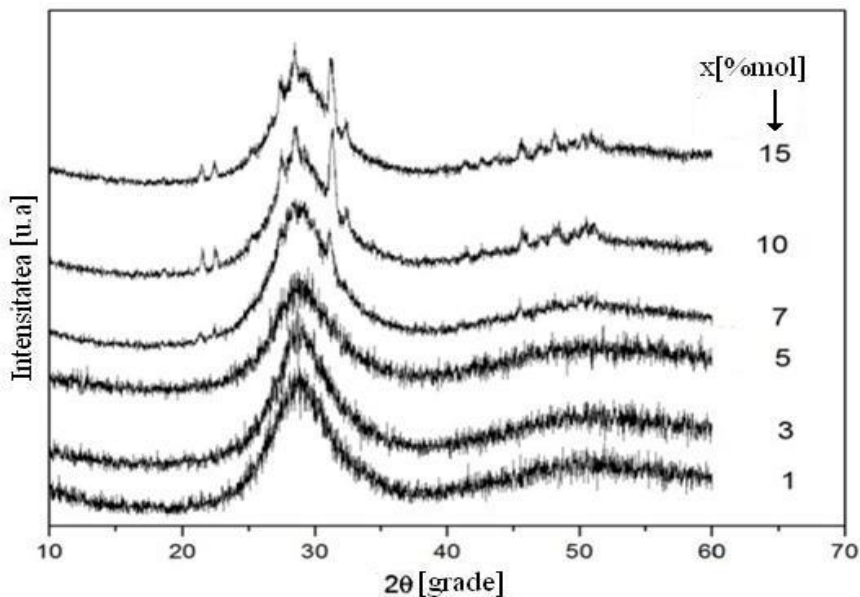


Fig. 6.1. Difractogramele pentru probele netratate termic din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)[0,72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,25\text{PbO} \cdot 0,3\text{Ag}_2\text{O}]$

6.1.2. Spectroscopia de absorbție IR

Caracteristicile spectroscopice IR, obținute pentru sticlele de bismut-plumb-argint dopate cu ioni de neodim au fost analizate realizându-se deconvoluția spectrelor IR. Atribuirile benzilor caracteristice IR s-au făcut prin compararea spectrelor experimentale obținute cu cele ale unor compuși cristalini și vitroși înrudiți cu probele studiate, raportați anterior.

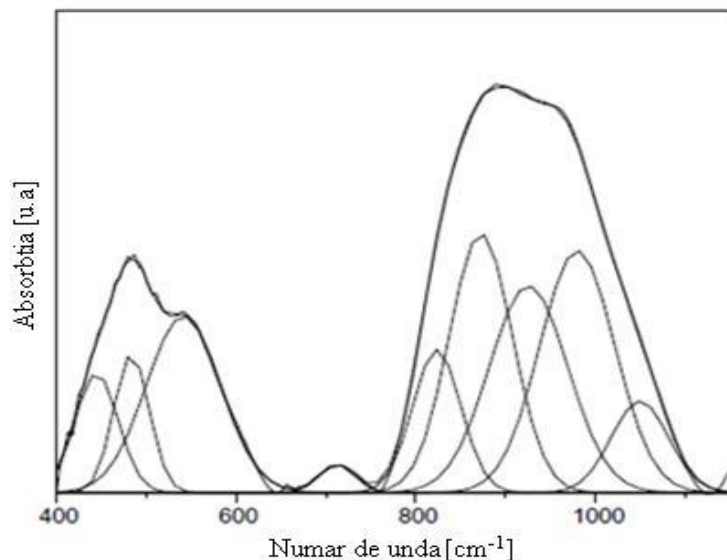


Fig. 6.2. Deconvolutia spectrului IR pentru proba netratată termic cu $x = 15$ % mol Nd_2O_3

Spectrul IR al matricii vitroase $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$, constă din trei benzi de absorbție largi și intense, poziționate la 480 cm^{-1} , 722 cm^{-1} și 890 cm^{-1} . Totodată, în spectrul matricii vitroase gazdă, au fost localizate benzi de absorbție mai slabe localizate la 510 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 669 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 960 cm^{-1} și 1090 cm^{-1} .

Spectrele IR ale matricii vitroase $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$, dopate și nedopate cu neodim, sunt prezentate în Fig. 6.3.

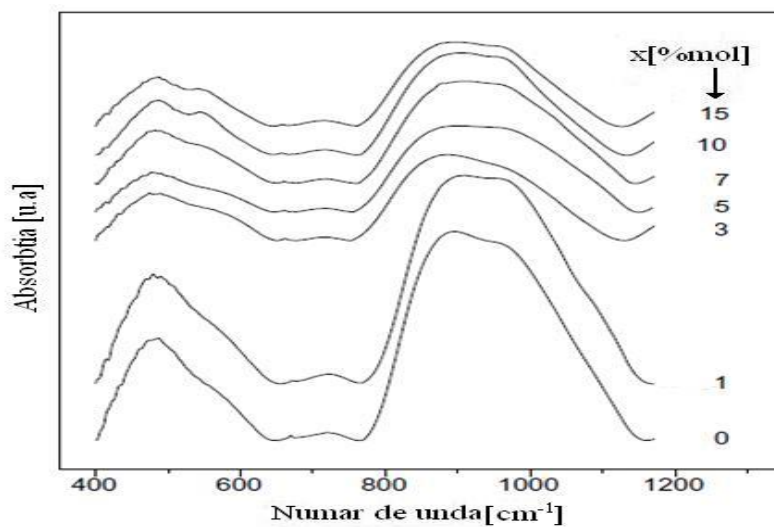


Fig. 6.3. Spectrele IR pentru probele netratate termic din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

Sticlele, pe bază de Bi_2O_3 , prezintă cinci benzi de absorbție fundamentale poziționate la 890cm^{-1} , 850cm^{-1} , 560cm^{-1} , 510cm^{-1} și 480cm^{-1} . Oxidul de plumb are, de asemenea, cinci benzi de absorbție din regiunea IR la 1090cm^{-1} , 960cm^{-1} , 670cm^{-1} , 722cm^{-1} , 510cm^{-1} și 480cm^{-1} . În sfârșit, banda de la 560cm^{-1} este asociată cu prezența legăturilor de Ag-O. Banda de la 480cm^{-1} este caracteristică, atât vibrațiilor de deformare Bi-O din unitățile structurale BiO_6 și BiO_3 , precum și vibrațiilor de întindere Pb-O din unitățile PbO_4 . Banda de absorbție de la 510cm^{-1} este atribuită, atât vibrațiilor de întindere Bi-O, din unitățile structurale BiO_6 , precum și vibrațiilor de deformare simetrică Pb-O.

Banda de absorbție de la 560cm^{-1} , se datorează prezenței unităților structurale BiO_6 și vibrațiilor legăturilor Ag-O. Benzile de absorbție situate la 670cm^{-1} și 722cm^{-1} sunt datorate vibrațiilor legăturilor Pb-O, ale unităților PbO_n cu $n = 3$ și 4 .

Prin urmare, Nd_2O_3 , care joacă un rol de modificador de rețea, este responsabil pentru schimbările observate în spectrele IR ale probelor studiate.

6.1.3. Susceptibilitate magnetică

Dependența inversului susceptibilității magnetice de temperatură pentru acest sistem este redată în Fig. 6.4.

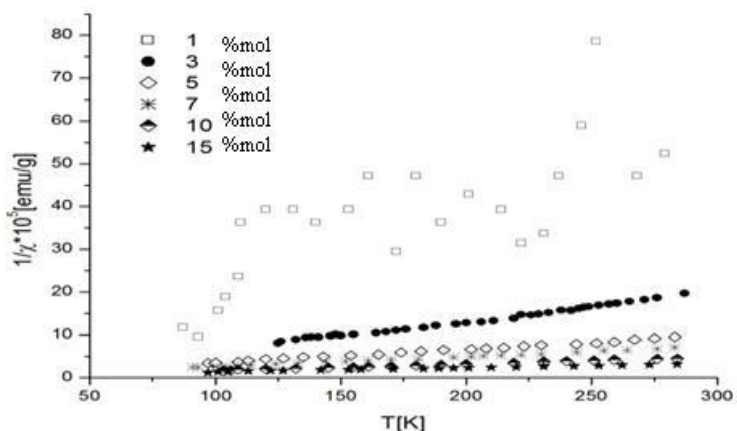


Fig. 6.4. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru probele netratate termic din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

În cazul probelor cu $x \leq 5$ %mol dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice este descrisă de o lege de tip Curie. Aceasta sugerează faptul că majoritatea ionilor magnetici sunt prezenți în matricea gazdă sub forma unor specii izolate.

Pentru probele cu $x > 5$ %mol, dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice este descrisă de o lege de tip Curie-Weiss, cu temperatura paramagnetică Curie, θ_p , negativă. Acest comportament magnetic indică faptul că ionii magnetici de neodim sunt prezenți ca specii cuplate prin interacțiuni de natură antiferomagnetică, interacțiuni de superschimb.

6.1.4. Analiza termică diferențială

Curbele DTA pentru probele din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ cu $0 \leq x \leq 10$ %mol, obținute pentru o viteză de încălzire de 20 °C/minut, sunt prezentate în Fig. 6.5.

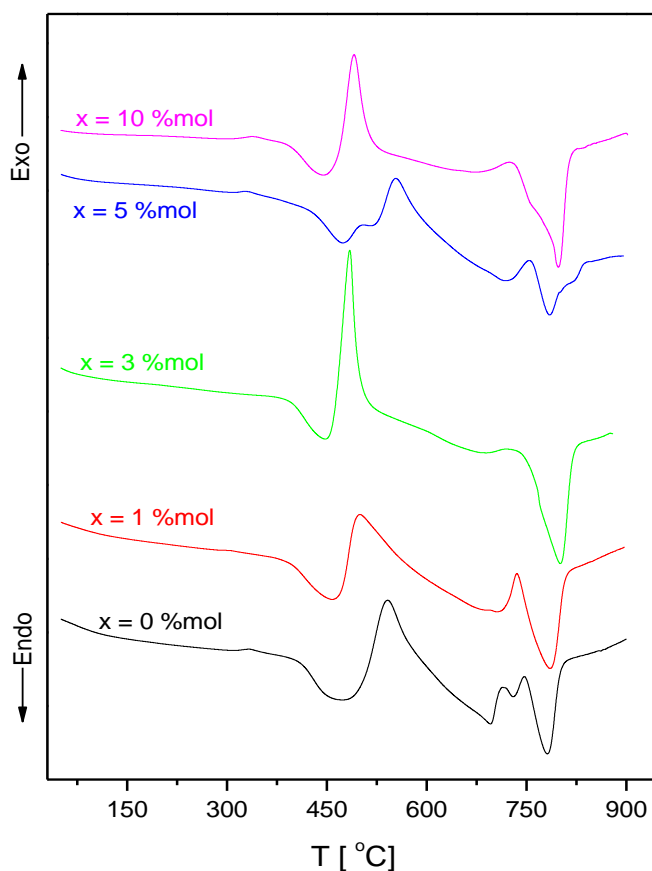


Fig. 6.5. Curbele DTA obținute pentru probele din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

Curbele DTA experimentale au permis determinarea valorilor parametrilor termici importanți ai sistemului $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$: temperatura de tranziție vitrosă (T_g), temperaturile de cristalizare (T_{c1} , T_{c2}) și temperaturile de topire (T_{m1} , T_{m2} și T_{m3}). Aceste valori sunt prezentate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Temperatura de tranziție vitrosă (T_g), temperaturile de cristalizare (T_{c1} , T_{c2}), temperaturile de topire (T_{m1} , T_{m2} și T_{m3}) pentru probele din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

x [%mol]	T_g [°C]	T_{c1} [°C]	T_{c2} [°C]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	T_{m3} [°C]
0	433	541	-	696	730	782
1	423	500	-	685	707	786
3	417	484	-	676	690	801
5	452	502	554	720	785	820
10	414	491	-	640	674	796

În cazul probelor din sistemul studiat se observă că introducerea ionilor de neodim în matricea $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$, duce la scăderea temperaturii la care are loc tranziția vitrosă și respectiv procesul de cristalizare, iar topirea se produce tot în trei trepte. Având în vedere aceste rezultate, s-a ales ca probele din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ să fie tratate termic timp de 20 de ore la temperatura de 600°C.

6.1.5. Determinarea densității

Densitățile probelor din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ au fost determinate prin metoda picnometrului. Cu ajutorul valorilor experimentale obținute pentru densitate au fost determinate valorile coeficientului Poisson care ne furnizează informații valoroase referitoare la schimbările structurale care apar odată cu introducerea oxizilor de pământuri rare în matricea vitrosă gazdă, $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$. La introducerea oxidului Nd_2O_3 , densitatea de împachetare crește odată cu creșterea concentrației, x. Aceasta, produce creșterea coeficientului Poisson de la valoarea de 0,0698 la valori mai mari, până la maximum de 0,365 pentru $x = 25$ %mol Nd_2O_3 . Această creștere a coeficientului Poisson se datorează creșterii

ponderii legăturilor ionice din matricea vitroasă în care legăturile care predomină sunt covalente. Creșterea coeficientului Poisson sugerează scăderea rigidității sticlei odată cu creșterea cantității oxidului de neodim.

Tabelul 6.2.

Sistemul vitros		ρ [g/cm ³]	V_T [cm ³]	σ_{cal}
[72Bi ₂ O ₃ ·25PbO·3Ag ₂ O]		5,8126	0,313	0,0689
xNd ₂ O ₃ ·(100-x)[72Bi ₂ O ₃ ·25PbO·3Ag ₂ O]	1	6,0644	0,333	0,0873
	3	6,1005	0,338	0,0910
	5	6,1836	0,343	0,0972
	7	6,2445	0,347	0,1027
	10	6,2263	0,350	0,1025
	15	6,2980	0,351	0,1086

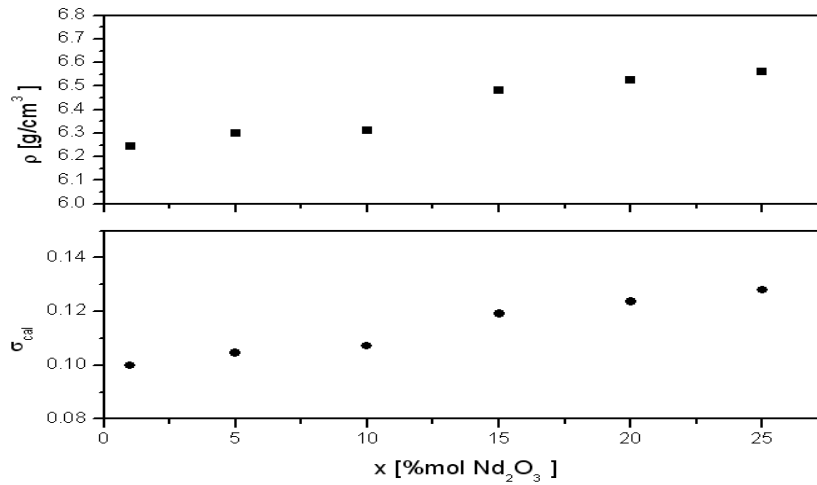


Fig. 6.6. Dependența densității și coeficientului Poisson de concentrația de oxid de neodim

În concluzie putem afirma că adaugarea ionilor de neodim induce anumite modificări structurale în matricea vitroasă gazdă, lucru sugerat de datele experimentale obținute prin spectroscopie IR, difracție de raze X și prin măsurătorile de susceptibilitate magnetică și de densitate.

6.2. Studiul sistemului $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ tratat termic

6.2.1. Difracția de raze X

Difractogramele probelor tratate termic, prezentate în Fig. 6.7 și 6.8 prezintă mai multe peak-uri caracteristice fazelor cristaline și care au fost identificate ca aparținând Bi_2O_3 și $\text{PbO}_{1,44}$ cristalin. Menționăm faptul că, în cazul probei $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ tratată termic, faza amorfă devine minoră.

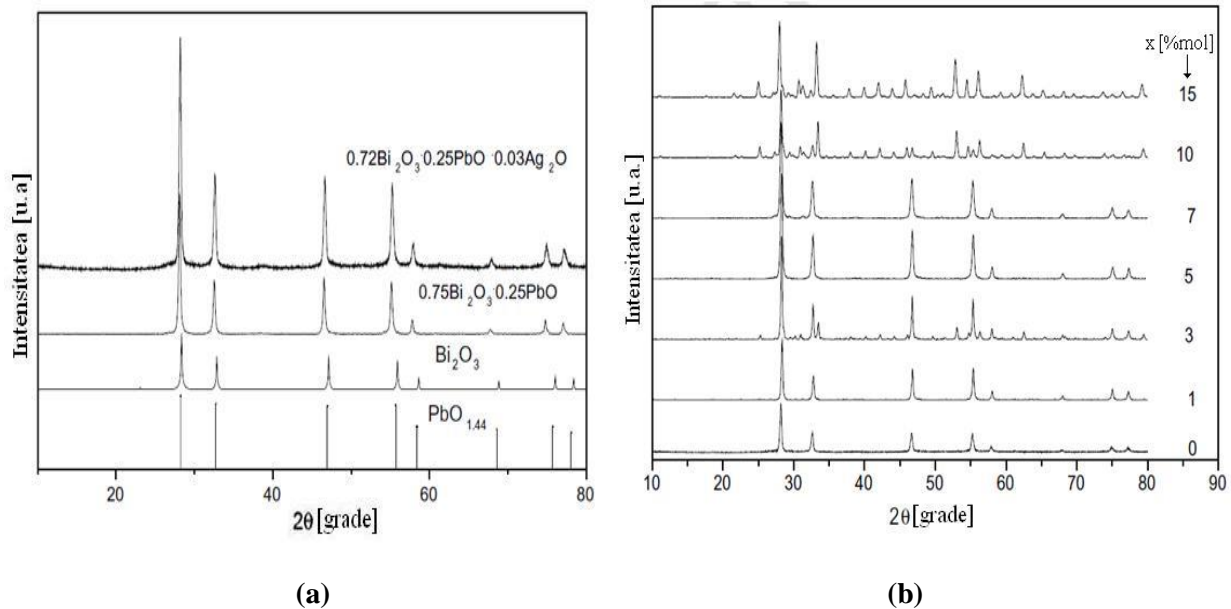


Fig. 6.7. Difractogramele pentru:(a) proba $72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}$ tratată termic și pentru fazele cristaline Bi_2O_3 și $\text{PbO}_{1,44}$ și (b) probele sistemului tratat termic

6.2.2. Spectroscopia de absorbție IR

În spectrele IR apar benzi de absorbție noi, față de spectrele probelor netratate termic. Aceste benzi de absorbție noi sunt localizate la 1030 cm^{-1} , 690 cm^{-1} și 605 cm^{-1} . Modificarea formei spectrelor IR tratate termic este în mare măsură rezultatul procesului de cristalizare care s-a produs la aceste probe în urma tratamentului termic.

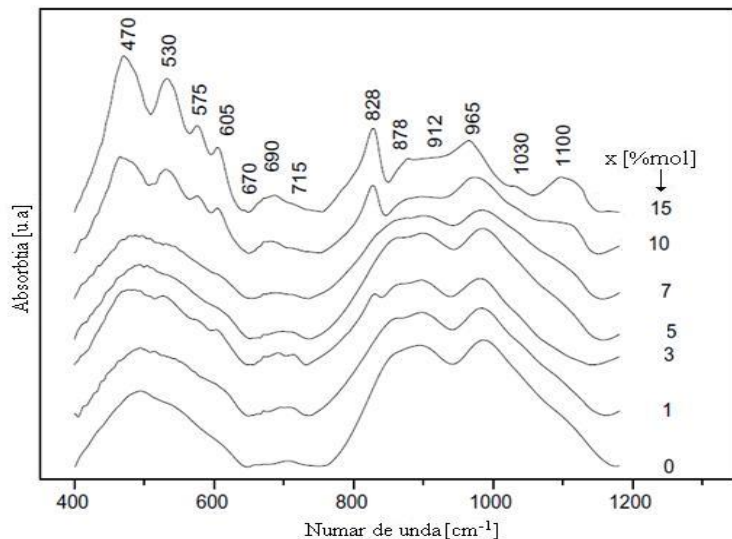


Fig. 6.8. Spectrele IR pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

În spectrele IR pentru sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ tratat termic se observă o bandă îngustă și intensă, localizată la 605 cm^{-1} . Această bandă de absorbție este atribuită vibrațiilor de încovoire asimetrică a legăturilor Pb-O.

Odată cu creșterea conținutului de Nd_2O_3 în probe, se produce o creștere a numărului de unități piramidale de PbO_4 , în detrimentul unităților PbO_3 . Astfel, banda de la 690 cm^{-1} , crește în intensitate, în timp ce banda de la 715 cm^{-1} , scade în intensitate odată cu creșterea conținutului de Nd_2O_3 .

Banda de absorbție IR de la 1030 cm^{-1} poate fi atribuită unităților structurale PbO_4 și BiO_3 . Banda de absorbție de la 828 cm^{-1} scade în intensitate, în comparație cu cea situată la 878 cm^{-1} .

Studiile de spectroscopie FTIR arată că rețeaua vitroasă a matricei sistemului studiat conține unități structurale BiO_3 , BiO_6 , PbO_3 și PbO_4 . Ionii de neodim se introduc în matricea gazdă jucând rol de modificatori de rețea. Astfel, Nd_2O_3 este responsabil pentru aducerea modificărilor din matricea gazdă producând conversia unităților structurale BiO_6 în BiO_3 și respectiv a unităților structurale PbO_3 în PbO_4 . După tratamentul termic probele prezintă două faze cristaline și anume: Bi_2O_3 și $\text{PbO}_{1,44}$, cum a fost demonstrat prin măsurători de difracție de raze X.

6.2.3. Susceptibilitatea magnetică

Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice în cazul probelor din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ tratat termic este prezentată în Fig. 6.9.

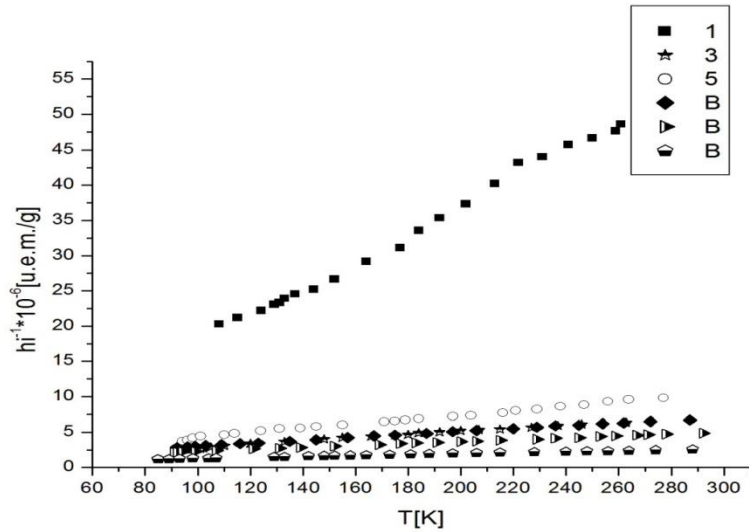


Fig.6.9. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

În tabelul 6.3. sunt prezentate valorile parametrilor importanți ce descriu comportamentul magnetic al probelor, parametrii calculați din datele obținute în urma măsurătorilor de susceptibilitate magnetică în funcție de temperatură pentru probele din sistemul studiat, și anume constanta Curie molară, momentul magnetic pe atom de Nd și temperatura Curie paramagnetică.

Tabelul 6.3. Temperaturile Curie paramagnetice, constantele Curie molare și momentele magnetice efective pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

x [%mol]	$-\theta_p$ [K]	C_M [uem/mol]	μ_{eff} [μ_B /atom]
5	2	0,1464	3,39
10	14	0,2764	3,28
15	19	0,3791	3,15
20	22	0,4977	3,12
25	23	0,6105	3,09

În general, în sistemele vitroase oxidice, ionul de neodim apare într-o singură stare de valență, Nd^{3+} , și care este una stabilă. Prezența ionilor Nd^{3+} în probele studiate determină apariția proprietăților magnetice ale acestora. Menționăm faptul că ionului liber Nd^{3+} îi corespunde un moment magnetic efectiv de $3,62 \mu_B/\text{atom}$. Valoarea temperaturii Curie paramagnetice este determinată de interacțiunile de schimb dintre ionii magnetici. În Fig. 6.10 este reprezentată dependența modului temperaturii Curie paramagnetice în funcție de conținutul de oxid de neodim din probe. Eroarea estimată în determinarea temperaturii Curie paramagnetice este de ± 2 K, rezultatul fiind obținut în urma fitării liniare a datelor experimentale. Se observă că temperatura Curie paramagnetică crește (în valoare absolută) odată cu creșterea concentrației ionilor de neodim pe tot domeniul de concentrații investigat.

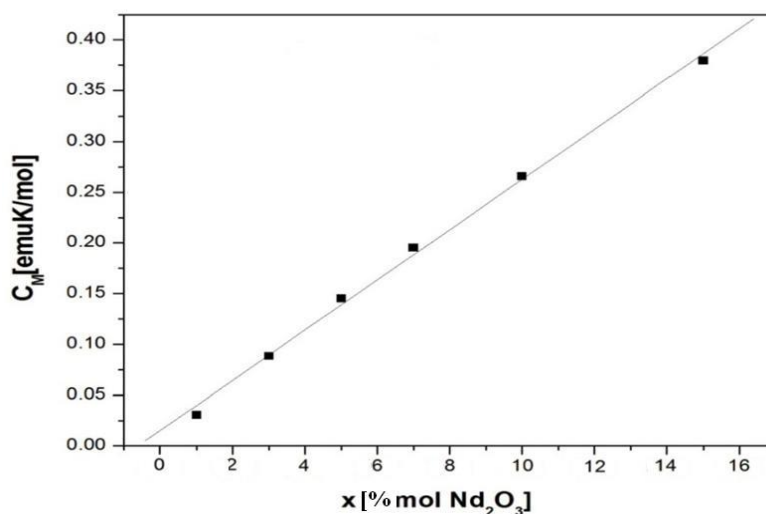


Fig. 6.10. Dependența temperaturii Curie paramagnetice în funcție de concentrație pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$

Comportamentul ionilor de Nd^{3+} , în probele studiate, este de tip mictomagnetic, adică ionii de Nd^{3+} pot apărea, atât ca specii izolate, cât și cuplați antiferomagnetic, cu un anumit unghi între momentele magnetice. Astfel, interacțiunea între ionii de neodim este de superschimb, realizându-se prin intermediul ionilor de oxigen $\text{Nd}^{3+}\text{-O-Nd}^{3+}$.

Evoluția cu conținutul de Nd_2O_3 a temperaturii Curie paramagnetice arată că ponderea ionilor cuplați antiferomagnetic crește odată cu creșterea concentrației oxidului de neodim. Odată cu creșterea concentrației de Nd_2O_3 cuplajul magnetic al ionilor de neodim poate conduce la formarea de clusteri magnetici.

CAPITOLUL 7

REZULTATE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL $x\text{RE} \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$ unde $\text{RE} = \text{Gd}_2\text{O}_3$ și Eu_2O_3

7.1. Studiul sistemului $x\text{Gd}_2\text{O}_3(100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$

7.1.1. Rezonanță paramagnetică electronică

Adăugarea oxidului Gd_2O_3 în matricea vitroasă bismutat-germanată oferă posibilitatea de investigare a modului în care se distribuie ionii de gadoliniu în matricea vitroasă, precum și a trăsăturilor microvecinătăților acestor ioni cu ajutorul spectroscopiei RPE. Spectrele RPE ale ionilor de Gd^{3+} din sticle sunt în general anizotropice și sensibile la variațiile câmpului de liganzi.

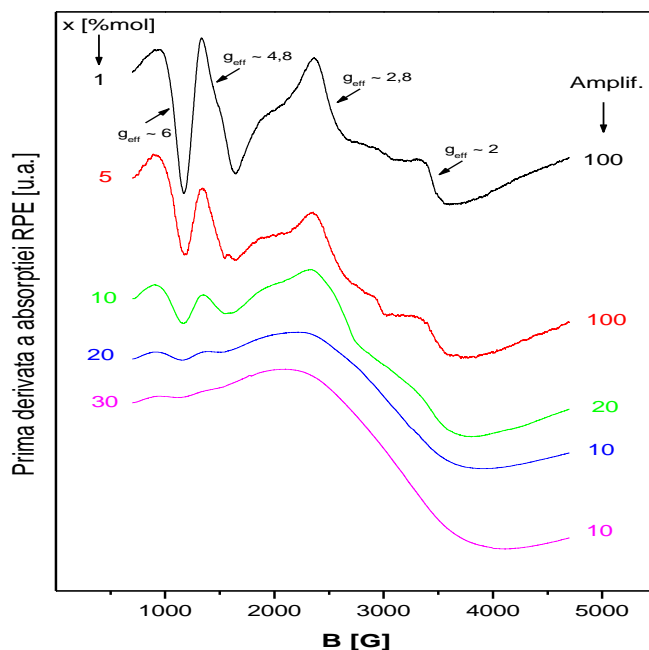


Fig. 7.1. Spectrele RPE ale ionilor de Gd^{3+} în sticlele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$

Cele trei semnale RPE de la $g_{\text{eff}} \approx 6, 2,8$ și 2 sunt caracteristice așa numitului spectru “U” datorat ionilor Gd^{3+} localizați în poziții caracterizate de câmpuri cristaline slabe de simetrie

diferite (tetraedrale, octoedrale, cubice cu distorsiuni moderate) având numere de coordinare mai mari de 6. Studiul RPE al sticlelor din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$ arată o distribuție a ionilor Gd^{3+} în două tipuri de locații în matricea vitroasă gazdă. Una dintre aceste locații este caracterizată de un câmp cristalin slab și un număr de coordinare mare, și este asociată cu un rol de modificador de rețea vitroasă al ionilor de gadoliniu. A doua locație, caracterizată de un câmp cristalin puternic și număr de coordinare scăzut, este asociată cu un rol de formator de rețea vitroasă și este neobișnuită pentru ionii de gadoliniu din matricile vitroase. Pentru un conținut ridicat de Gd_2O_3 ($x > 10$ %mol), spectrele RPE sunt formate dintr-o singură linie de rezonanță, largă, localizată la $g_{\text{eff}} \approx 2$. Aceasta este asociată ionilor Gd^{3+} clusterizați.

7.1.2. Măsurători de susceptibilitate magnetică

Datele de susceptibilitate magnetică completează datele de spectroscopie RPE și se corelează cu acestea. Se evidențiază un comportament de tip Curie, sugerând că, ionii de gadoliniu sunt predominant izolați sau/și participă la interacțiuni de tip dipol-dipol. Pentru $x > 10$ %mol, dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice se supune unui comportament Curie-Weiss cu o temperatură Curie paramagnetică (θ_p) negativă.

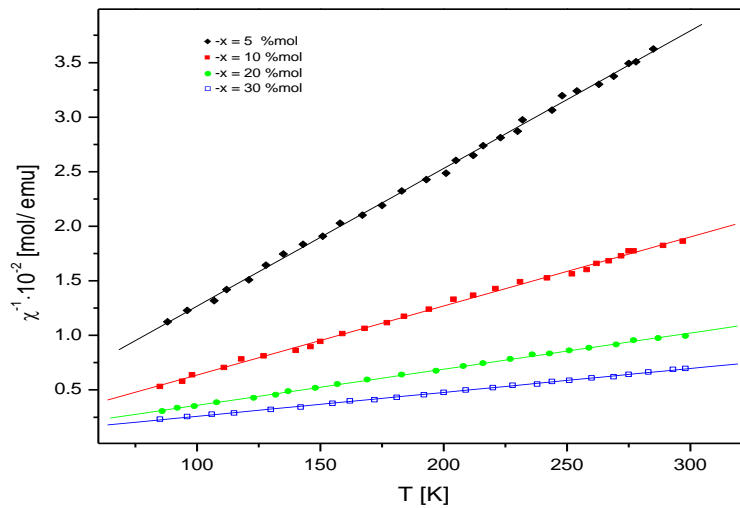


Fig. 7.2. Dependența susceptibilității magnetice reciproce de temperatură pentru sticlele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$.

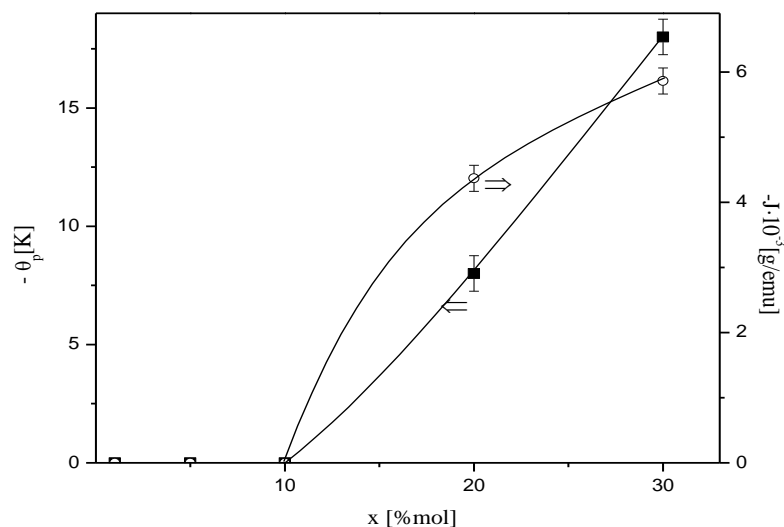


Fig. 7.3. Dependența de compoziție a temperaturii Curie paramagnetice (■) și a constantei câmpului molecular (○) pentru sticlele din sistemul $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$

Se observă în Fig. 7.3, pentru $x > 10$ % mol valorile absolute ale integralei de schimb magnetic cresc, atunci când conținutul de ioni de gadoliniu crește în sticlele studiate.

Datele de susceptibilitate magnetică obținute pentru sticlele bismut-germanate dopate cu Gd_2O_3 sunt similare cu cele raportate în prealabil pentru alte sticle oxidice ce conțin ioni de gadoliniu și susțin rezultatele RPE prezentate în acest studiu.

7.2. Studiul sistemului $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$

7.2.1. Difrakția de raze X

Natura vitroasă și/sau cristalină a sistemului $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$ cu diferite conținuturi de oxizi de europiu ($0 \leq x \leq 30$ %mol) a fost testată prin difracție de raze X.

După aplicarea tratamentului termic la temperatura de 700°C timp de 17 ore, a fost observată apariția unor faze cristaline. Astfel, a fost identificată prezența compușilor cristalini $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ și Bi_2GeO_5 .

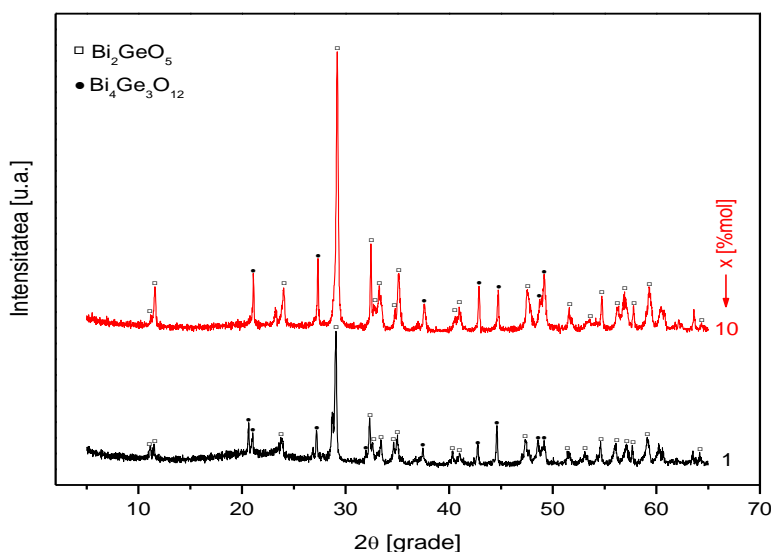


Fig.7.4. Difractogramele pentru probele tratate termic din sistemul $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$

7.2.2. Spectroscopia de absorbție IR

Pentru a determina influența tratamentului termic asupra structurii probelor studiate, am comparat spectrele FT-IR ale probelor netratate (Fig. 7.5a) cu cele ale probelor tratate termic (Fig. 7.5b).

Spectrele FT-IR pentru probele tratate termic prezintă schimbări ce constau în îngustarea benzilor anterioare, și în apariția unor noi benzi în spectre.

Astfel, în spectrele FT-IR ale probelor tratate termic apar patru noi benzi localizate la ~ 475 , ~ 580 , ~ 680 și $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$. Banda la $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de deformare a legăturilor Bi-O în unitățile BiO_3 în timp ce banda de la $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor simetrice de întindere ale legăturilor Bi-O în unitățile BiO_3 . Banda la $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor simetrice de întindere ale legăturilor Ge-O-Ge, în timp ce banda de la $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor Ge-O-Ge în unitățile GeO_6 . Adăugarea oxidului de europiu, și creșterea conținutului său în probele tratate termic, produce unele schimbări în spectrul FT-IR. Astfel, banda de la $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ dispare și o nouă bandă apare la $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$. Aceasta sugerează că se produce o conversie a unităților structurale BiO_3 în BiO_6 odată cu creșterea conținutului de ioni de europiu din probe. Astfel, prezența ionilor de europiu în

matricea gazdă pare să influențeze mediul înconjurător al cationilor de Bi^{3+} favorizând formarea unităților BiO_6 .

Banda de la $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ se deplasează către numere de undă mai mari și anume la $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ și în final devine dominantă în spectrul IR.

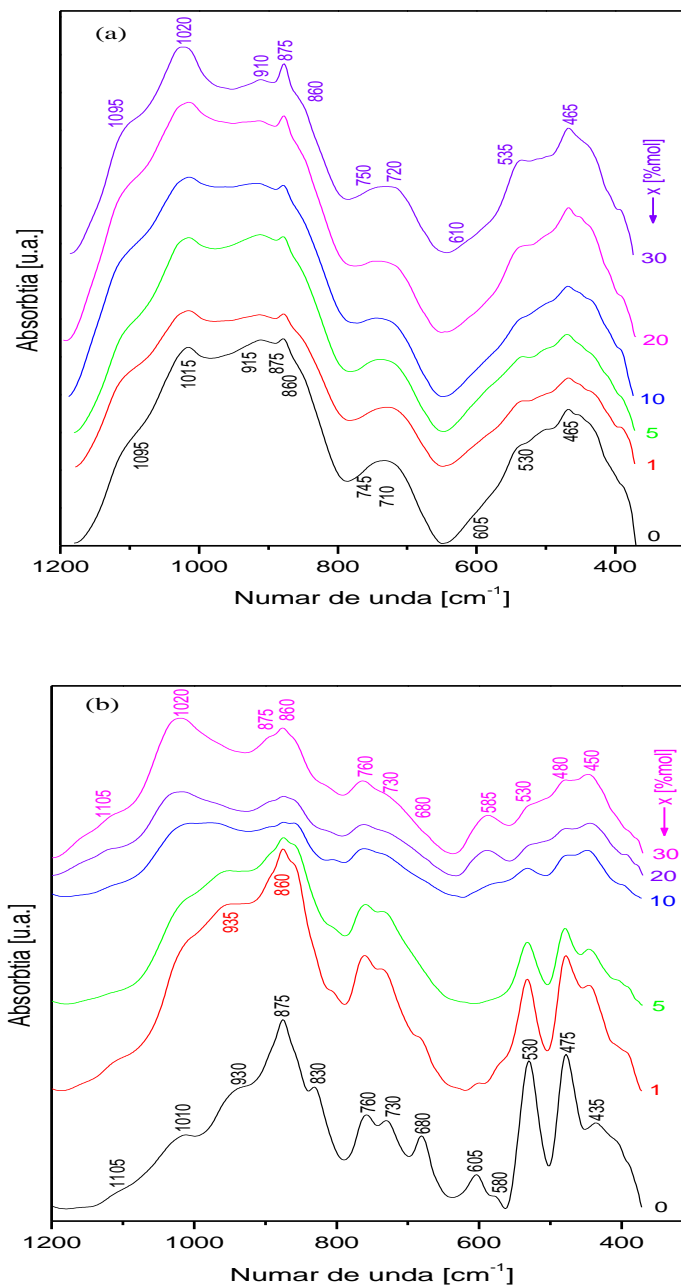


Fig. 7.5. Spectrele IR ale probelor din sistemul $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100 - x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$

(a) probe netratate termic, (b) probe tratate termic

Modificările structurale observate prin creșterea conținutului de Eu_2O_3 din probele tratate termic și evidențiate prin investigații FT-IR, sugerează că ionii de europiu joacă un rol de modificador de rețea în aceste probe. Tratamentul termic induce apariția unui proces de ordonare structurală a unităților structurale pe bază de bismut (BiO_3 și BiO_6) și germaniu (GeO_6 și mai ales GeO_4).

Astfel, rețeaua acestor probe este constituită din unități structurale BiO_6 și GeO_4 pentru probele netratate termic și respectiv unități structural BiO_3 , BiO_6 , GeO_4 și GeO_6 pentru probele tratate termic.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. N. F. Borrelli, D. W. Hall, „Nonlinear Optical Properties of Glasses” in Optical Properties of Glass, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991;
2. E. M. Vogel, Phys. Chem. Glasses 32(1991) 231;
3. D. Becherescu, C. Cristea, I. Menessy, F. Winter, „Chimia stării solide”, vol.2, Ed. Șt. Enciclopedică, București, 1987;
4. I. Ardelean, S. Cora, R Ciceo – Lucăcel, O. Hulpuș, Solid State Sci. 7 (2005) 1438;
5. Y.H.Wang, S.J.Peng, J.D. Lu, R.W. Wang, Y.G. Cheng, Y.L. Maob, Vacuum 83 (2009) 412;
6. R. Ciceo Lucacel, A. O. Hulpus, V. Simion, I. Ardelean, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 425;
7. T. Matsuura, Y. Abe, Y. Sato, K.Okamoto, M.Ueshige, Y. Akagawa, J. Dent. 25 (1997) 373;
8. L.Baia, M.Baia, W. Kieper, J. Popp, S. Simon, Chemical. Physics 327 (2006) 63;
9. L. Baia, D. Mureșan, M. Baia, J. Popp, S. Simon, Vib. Spectros. 43 (2007) 313;
10. I. Ardelean, V. Timar, J. Optoelect. Adv. Mater. 9 (2007) 840;
11. A. N. Regos, R. Ciceo Lucacel, I. Ardelean, Optoelect. Adv. Mater. 5 (2011) 302;
12. R. Ciceo Lucacel, I. Ardelean, Int. J. Mod. Phys. B 18 (2004) 2915;
13. R. Stefan, S. Popescu, M. Bindea, A. Popa, O. Raita, Scientific Papers: Animal Science and Biotechnologies, 44 (2) 2011,
14. E.Culea, A.Pop, I.Cosma, J. Magn. and Mag. Materials 157/158 (1996) 163;
15. T.Ristoiu, E.Culea, I.Bratu, Materials Letters 41 (1999) 135;

16. E.Culea, I.Milea, J. Non-Cryst. Solids 189 (1995) 246;
17. E.Burzo, I.Ardelean, I.Ursu, Materials Letters 26 (1996) 103;
18. D.Mățulescu, M.I.Chipară, E.Burzo, I.Ardelean, Phys. Stat. Sol. (a) 161 (1997) 451;
19. S.Sen, R.Rakhmatullin, R.Gubaydullin, A.Silakov, J. Non-Cryst. Solids 333 (2004) 22;
20. E.Culea, I.Bratu, J. Non-Cryst. Solids 262 (2000) 287;
21. S. Rada, E. Culea, **M. Boșca**, M.Culea, R. Muntean, P. Pascuta, *Vib. Spectros.* 48 (2008) 285;
22. P. Pascuta , E. Culea, Mater. Lett. 62 (2008) 4127;
23. T. Ristoiu, E. Culea, I. Bratu, Mater. Lett. 14 (1999) 135;
24. S. Simon, I. Ardelean, Filip S, Bratu I, Cosma I. Solid State Commun. 116 (2000) 83;
25. E. Culea, L. Pop, S. Simon, Mater. Sci. Eng. B 112 (2004) 59;
26. A. Murali, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, Physica B 364 (2005) 142;
27. K. Nassau, D. Chadwich, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 486;
28. C.Lin, J, Opt, Commun, 4 (1983) 2;
29. D. Hall, M.A. Newhouse, N.F. Borelli, W.H. Dumbaugh, D.L.Weideman, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1293;
30. V. Dimitrov, Y. Dimitriev, A.Montenero, J. Non-Cryst. Solids 180 (1994) 51;
31. P. Beneventi, D. Bersani, P.P. Lottici, L. Kovacs, F. Cordioli, A. Montenero, G.J.Gnappi, J. Non-Cryst. Solids 192–193 (1995) 258;
32. L. Baia, T. Iliescu, S. Simon, W. Kiefer, J. Mol. Structure 599 (2001) 9;
33. Y. Hu, N.H. Liu, U.L.Lin, J. Mater. Sci. 33 (1998) 229;
34. L. Baia, R. Stefan, W. Kiefer, J. Popp, S. Simon J. Non-Cryst. Solids 303 (2002) 379;
35. S. Hazra, A. Ghosh. Phys. Rev. B 51 (1995) 851;
36. P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, **M. Bosca**, E. Culea, Vib. Spectros. 48 (2008) 281;
37. E. Culea, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 50;
38. P. Pascuta, S. Rada, G. Borodi, **M. Bosca**, L. Pop, E. Culea, J. Mol. Struct. 924–926 (2009) 214;
39. S. Rada, P. Pascuta, **M. Bosca**, M. Culea, L. Pop, E. Culea, Vib. Spectros. 48 (2008) 255;
40. L. Pop, E. Culea, **M. Bosca**, M. Neumann, R. Muntean, P. Pascuta, S. Rada, J. Optoelect. Adv. Mater. 10 (2008) 619;

41. S. Rada, P. Pascuta, **M. Bosca**, M. Culea, V. Rus, M. Neumann, E. Culea, J. Optoelect. Adv. Mater. 10 (2008) 3221;
42. C. Kittel, Introducere în Fizica Corpului Solid, Ed. Tehnică, București, 1972;
43. I. Ardelean, Introducere în studiul materialelor oxidice cu structură vitrosă, Editura Napocastar, Cluj-Napoca, 2002;
44. M. Avram, Spectroscopia în IR aplicată în chimie organică, Ed. Tehnică, București, 1966;
45. E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chyssikos, J. Phys. Chem. 90 (1986) 4528;
46. S. Ram, K. Ram, J. Mat. Sci. 32(5) (1997) 1365;
47. V. Kozhukharov, S. Nikolov, M. Marinov, T. Troev, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 735;
48. S. Aștilean, Metode și tehnici moderne de spectroscopie optică, Vol.I, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca 2002;
49. N. Avram, Introducere în spectroscopia Raman, Ed. Facla, Timișoara, 1982;
50. A. Butucelea, Tehnici noi în Spectroscopie, Ed. Șt. și Encl., București, 1984;
51. I. Ursu, Rezonanță Electronică de Spin, Ed. Acad., București, 1965;
52. J.L.Rao, A.Muraly, E.D.Rao, J. Non-Cryst. Solids 202 (1996) 215;
53. I. Ardelean, G. Salvan, M. Peteanu, V. Simon, C. Himcinschi, F. Ciorcas, Mod. Phys. Lett. B 13(22-23) (1999) 801;
54. J. Dumas, J.L. Tholence, M. Continentino, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, J. Magn. Magn. Mat. 226-230 (2001) 468;
55. R.P.S. Chakradhar, A. Murali, J.L. Rao, Optical Mat. 10 (1998) 109;
56. I. Ardelean, H.H. Qiu, H. Sakata, Mat. Lett. 32 (1997) 335;
57. I. Ardelean, Gh. Ilonca, O. Cozar, V. Simon, S. Filip, Mat. Lett. 21 (1994) 321;
58. I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, S. Filip, F. Ciorcaș, I. Todor, J. Magn. Magn. Mat. 196-197 (1999) 257;
59. M. Peteanu, Teză de Doctorat, Univ. Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, 1989;
60. M. Culea, E. Culea, Metode fizice de analiză, Editura Risoprint, Cluj-Napoca, 2004;
61. V. Pop, I. Chicinaș, N. Jumate, Fizica materialelor, Editura Presa Universitară Clujană, 2001;
62. I. Ardelean, Introducere în studiul materialelor oxidice cu structură vitrosă, Editura Napocastar, 2002;
63. Craig A. Merlic, Barry C. Fam and The Regents of University of California Problems in NMR and IR Spectroscopy, <http://w3.chem.ucla.edu/%7Ewebspectra/> 1997

64. J. Wong, C.A. Angell, Glass Structure by Spectroscopy, Dekker, New York, 1976;
65. S. Astilean, Metode și tehnici moderne de spectroscopie optică, Casa Cărții de Știință, Cluj – Napoca, 2002
66. I. Ardelean, R. Ciceo–Lucăcel, Fizica și tehnologia materialelor oxidice, Lucrări practice, Cuj – Napoca, 2000;
67. E. Culea, L. Pop, **M. Bosca**, J. Alloys Compd. 505 (2010) 754;
68. N. Terakado, K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1992;
69. L.M. Sharaf El-Deen, M.S. Al Salhi, M.M. Elkholy, J. Alloys Compd. 465 (2008)333;
70. P. Pascuta, E. Culea, Mater. Lett. 62 (2008) 4127;
71. S. Simon, I. Ardelean, S. Filip, I. Bratu, I. Cosma, Solid State Commun. 116 (2000) 83;
72. P. Pascuta, **M. Bosca**, G. Borodi, E. Culea, J. Alloys Compd. 509 (2011) 4314;
73. E. Burzo, I. Ardelean, D. Matulescu, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 1496;
74. P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro, A. Marotta, J. Non-Cryst Solids 210 (1997) 23;
75. C. Lin, J. Opt. Commun. 4 (1983) 2;
76. E. Culea, L. Pop, R. Muntean, **M. Bosca**, I. Bratu, M. Bogdan, Mod. Phys. Lett. B 21 (3) (2007) 1;
77. **M. Bosca**, L. Pop, G. Borodi, P. Pascuta, E. Culea, J. Alloys Compd. 479 (2009) 579;
78. L. Pop, E. Culea, **M. Bosca**, R. Muntean, M. Culea, J. Optoelect. Adv. Mater. 9 (2007) 561;
79. P.Y. Shih, Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 299;
80. E. Culea, L. Pop, P. Pascuta, **M. Bosca**, J. Mol. Struct. 924–926 (2009) 192;
81. L.G. Sillen, Ark. Kemi Mineral. Geol. 12 (1938) 1;
82. E.Culea, L. Pop, R. Muntean, **M. Bosca**, I. Bratu, M. Bogdan, Mod. Phys. Lett. B 21 (2007) 261;
83. Q. Chen, M. Ferraris, D. Milanese, Y. Menke, E. Monchiero, G. Perrone, J. Non-Cryst. Solids 324 (2003) 12;
84. L. Pop, E. Culea, R. Muntean, M.Culea, **M. Bosca**, J. Optoel. Adv. Mater. 9 (2007) 1687;
85. L.Pop, **M. Bosca**, E. Culea, J. Alloys Compd. 525 (2012) 58
86. P. Pascuta, **M. Bosca**, M. Culea, S. Simon, E. Culea, Mod. Phys. Lett. B 22 (2008) 447;
87. T. Ristoiu, E. Culea, I. Bratu, Mater. Lett. 14 (1999) 135;
88. S. Simon, I. Ardelean, S. Filip, I. Bratu, I. Cosma, Solid State Commun. 116 (2000) 83;
89. S. Simon, R. Pop, V. Simon, M. Coldea, J. Non-Cryst. Solids 331 (2003) 1;

90. E. Culea, L. Pop, S. Simon, Mater. Sci. Eng. B 112 (2004) 59;
91. L. F. Bates, Modern Magnetism, Cambridge University Press, London, 1961;
92. P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, **M. Bosca**, E. Culea, Vib. Spectrosc. 48 (2008) 281;
93. L. Baia, T. Iliescu, S. Simon, W. Kiefer, J. Mol. Struct. 599 (2001) 9 ;
94. E. Culea, L. Pop, S. Simon, Mater. Sci. Eng. B 112 (2004) 59;
95. Y. Hu, N.H. Liu, U.L. Lin, J. Mater. Sci. 33 (1998) 229;
96. B. Karthikeyan, Mod. Phys. Lett. B 20 (2006) 533 ;
97. S. Simon, M. Todea, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2947 ;
98. M.M. El-Desoky, S.M. Abo-Naf, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 15 (2004) 425.
99. P. Pascuta, **M. Bosca**, S. Rada, L.Pop, E. Culea, J. Optoelect. Adv. Mater. 10 (2008) 2210

CONCLUZII SELECTIVE

- În lucrarea de față sunt prezentate date privind obținerea, structura și unele proprietăți ale unor sisteme oxidice pe bază de bismut, germaniu și argint, dopate cu de ioni de pământuri rare.
- Sistemele fizice studiate au fost alese datorită proprietăților fizice interesante și potențialelor aplicații: au un larg domeniu al transmisiei în IR, fiecărui formator de rețea vitroasă îi corespund mai multe tipuri de unități structurale fiind posibilă interconversia acestora, adăugarea oxizilor de pământuri rare le modifică considerabil structura și proprietățile, etc.
- Substanțele folosite pentru prepararea probelor studiate au fost GeO_2 , Bi_2O_3 , PbO , Ag_2O , CeO_2 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 și respectiv Er_2O_3 , de puritate analitică 99,5%, sub formă de pulberi. Probele obținute au fost vitroase sau vitroceramice.
- Pe baza informațiilor obținute prin investigare DTA, o parte din probele obținute au fost tratate termic la temperatura de 650 °C timp de 20 de ore, pentru a le induce un proces de cristalizare controlată.
- Au fost studiate structura și proprietățile sticlelor și vitroceramicilor din sistemul $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$ cu $0 \leq x \leq 15$ %mol și $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$, $0 \leq x \leq 10$ %mol, preparate prin metoda subrăcirii topiturii. Investigațiile sistemelor menționate au permis obținerea unor informații importante, după cum urmează:

- Datele de difracție de raze X indică faptul ca adăugarea de CeO_2 la matricea vitroasă gazdă $\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}$ generează apariția fazei cristaline $\text{Ce}_{1,88}\text{Pb}_{2,12}\text{O}_{6,53}$.
 - Spectrele FT-IR arată că ionii de germaniu și plumb joacă rolul de formatori de rețea, iar ionii de ceriu acționează ca și modificatori de rețea în matricea vitroasă gazdă.
 - Ionii de ceriu sunt prezenți în probele studiate în unitățile structurale CeO_4 .
 - Ionii de germaniu și plumb sunt prezenți în sistemul $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{PbO}]$ în unități structurale GeO_4 , GeO_6 și PbO_4 respectiv PbO_6 .
 - Numărul unităților structurale de GeO_6 crește odată cu creșterea oxidului de ceriu.
 - Datele de susceptibilitate magnetică arată că ionii de ceriu sunt prezenți în două stări de valență, $3+$ și $4+$, starea $3+$ fiind predominantă. Odată cu creșterea conținutului de oxid de ceriu crește și numărul de ioni de ceriu cu valența $4+$.
 - Interacțiunile magnetice dintre ionii de Ce^{3+} sunt de natură antiferomagnetică.
 - Creșterea conținutului de gadoliniu din probe duce la creșterea intensității benzii de absorbție de la 700 cm^{-1} , ceea ce sugerează creșterea numărului unităților structurale GeO_6 . Acest lucru este datorat unui proces de conversie $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$.
 - Banda de absorbție localizată la 1395 cm^{-1} devine mai largă, odată cu creșterea conținutului de oxid de gadoliniu din probe. Acest lucru se explică prin creșterea gradului de deformare a unităților structurale GeO_6 , odată cu creșterea conținutului de gadoliniu din probe.
- Schimbările structurale induse prin tratament termic în cazul sistemului vitros $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ sunt evidențiate, atât de difractogramele de raze X, cât și de spectrele IR. Tratamentul termic aplicat produce cristalizarea, și apariția în probe a fazelor cristaline Bi_2O_3 și respectiv $\text{PbO}_{1,44}$, identificate prin analiza de difracție de raze X.
 - Spectrele IR arată prezența în sistemul $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ a unităților structurale BiO și BiO_3 , respectiv PbO_4 și PbO_3 . Cantitatea unităților BiO_3 și PbO_4 este mai mare în cazul probelor tratate termic. Atât în sistemul tratat, cât și în cel netratat termic numărul unităților BiO_6 și PbO_3 scade, în favoarea unităților structurale BiO_3 și PbO_4 , odată cu creșterea concentrației oxidului de erbiu în probe.
 - Ionii de erbiu joacă rolul de modificatori de rețea în sistemele oxidice studiate.

- În sistemul vitros $x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$, interacțiunea dintre ionii de erbiu este de natură antiferomagnetice constând în interacțiuni de superschimb realizate prin intermediul ionilor de oxigen în cadrul unor perechi cuplate de forma $\text{Er}^{3+}\text{-O-Er}^{3+}$.
- Pentru un conținut mai mare de ioni de erbiu interacțiunile dintre ionii de erbiu conduc la formarea de clusteri magnetici.
- Studiile de spectroscopie IR realizate pentru sistemul $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$ arată că acesta conține unități structurale BiO_3 , BiO_6 , PbO_3 și PbO_4 . În aceste probe ionii de neodim se comportă ca modificatori de rețea. În plus, Nd_2O_3 este responsabil pentru apariția modificărilor din rețeaua gazdă, datorate conversiei unităților structurale BiO_6 în BiO_3 , și a unităților structurale PbO_3 în PbO_4 . După tratamentul termic, probele prezintă două faze cristaline, și anume Bi_2O_3 și $\text{PbO}_{1,44}$, identificate ca atare prin difracție de raze X.
- În sistemul vitros $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[72\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{PbO} \cdot 3\text{Ag}_2\text{O}]$, interacțiunea între ionii de neodim este de superschimb, realizându-se prin intermediul ionilor de oxigen, prin legături $\text{Nd}^{3+}\text{-O-Nd}^{3+}$. Odată cu creșterea concentrației Nd_2O_3 , aceste interacțiuni între ionii de neodim conduc la formarea de clusteri magnetici.
- Studiul RPE al sticlelor $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$ arată o distribuție a ionilor Gd^{3+} în două tipuri de locații în matricea vitroasă gazdă.
- Sticlele sistemului $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$ au fost obținute într-un domeniu larg de concentrații, $0 \leq x \leq 30$ %mol. Analizele prin difracție de raze X scot în evidență prezența a două faze cristaline în probele vitroceramice, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ și Bi_2GeO_5 .
- Studiul FT-IR al sistemului $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2]$ arată că ionii de europiu joacă un rol de modificador de rețea, iar ionii de bismut și germaniu joacă roluri de formatori de rețea. Rețeaua vitroasă a sticlelor este constituită din unități structurale BiO_6 și GeO_4 , în timp ce rețeaua probelor vitroceramice este constituită din unități BiO_3 , BiO_6 , GeO_4 și GeO_6 .