

# 2013

**UNIVERSITATEA  
BABES-BOLYAI  
FACULTATEA DE FIZICA**

**Doctorand:** Ramona Ioana Chelcea

**Coordonator stiintific:** Prof. dr. Eugen Culea



# TEZA DE DOCTORAT

**Rezumat**

INVESTIGAREA SI MODELAREA PROPRIETATILOR  
STRUCTURALE ALE UNOR SISTEME VITROASE SI  
VITROCERAMICE GERMANATE

Cluj Napoca 2013

# CUPRINS

## Introducere

### 1. Capitolul 1:

#### Metode de preparare si investigare a sticlelor oxidice.

- 1.1 Obținerea sticlelor oxidice
- 1.2 Metode de obținere a sticlelor
  - 1.2.1 Metoda subracirii topiturilor
  - 1.2.2 Metoda expunerii materialului cristalin la unde de soc
  - 1.2.3 Metoda actiunii neutronilor
  - 1.2.4 Metoda depunerii de straturi subtiri
  - 1.2.5 Metoda sol-gel
- 1.3 Metode de investigare a materialelor oxidice
  - 1.3.1 Spectroscopia de absorbtie in UV-VIS
  - 1.3.2 Spectroscopia de absorbtie in IR
  - 1.3.3 Rezonanta electronica de spin
  - 1.3.4 Difractia de raze X si neutroni
  - 1.3.5 Masuratori de densitate

Bibliografie

### 2. Capitolul 2:

#### Prezentarea unor sisteme germanate studiate in literatura de specialitate

- 2.1 Sistemul vitros  $[0.95(\text{GeO}_2 \times \text{PbO}).0.05\text{Al}_2\text{O}_3]$
- 2.2 Sistemul vitros  $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80[3\text{B}_2\text{O}_3(1-x)\text{PbO}_x\text{GeO}_2]$
- 2.3 Sistemul vitros  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot [x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)(7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO})]$
- 2.4 Sistemul vitros  $7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}_2$  si  $7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}$  dopate cu ioni de Eu si Gd

Bibliografie

### 3. Capitolul 3:

#### **Modelarea computationala a proprietatilor sistemelor vitroase**

- 3.1 Aproximatii utilizate in modelarea moleculara
  - 3.1.1. Aproximatia Born – Oppenheimer
  - 3.1.2. Aproximatia LCAO
  - 3.1.3. Aproximatia Hartree – Fock sau a Campului Self Consistent
- 3.2. Metode de Modelare Moleculara
  - 3.2.1. Mecanica Moleculara
  - 3.2.2. Metoda Semi – Empirica
  - 3.2.3. Metoda Ab-Initio
  - 3.2.4. Metoda DFT (Teoria Densitatii Functionale)
- 3.3 Modelarea moleculara a structurii locale a unor sisteme germanate
  - 3.3.1. Modelarea moleculara a structurii sistemului  $[\text{GeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5]$
  - 3.3.2 Modelarea moleculara a structurii sistemului  $\text{CuO} \cdot 7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}_2$
  - 3.3.3 Modelarea moleculara a structurii sistemului  $20\text{MoO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$
  - 3.3.4 Modelarea moleculara a structurii sistemului  $20\text{WO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$

Bibliografie

### 4. Capitolul 4:

#### **Prepararea si investigarea unor sisteme oxidice germanate**

- 4.1 Introducere
- 4.2 Studiul structurii sistemului  $x\text{CuO} \cdot (100 - x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}_2]$ 
  - 4.2.1. Masuratori de spectroscopie FT-IR
  - 4.2.2 Masuratori de spectroscopie UV-VIS
  - 4.2.3 Masuratori de densitate
  - 4.2.4. Masuratori de spectroscopie RES

- 4.2.5. Concluzii
- 4.3 Studiul structurii sistemului  $x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2\cdot 0.05\text{Al}_2\text{O}_3]$ 
  - 4.3.1. Masuratori de spectroscopie FT-IR
  - 4.3.2. Masuratori de spectroscopie UV-VIS
  - 4.3.3 Masuratori de spectroscopie RES
  - 4.3.4 Concluzii
- 4.4 Studiul structurii sistemului  $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}]$ 
  - 4.4.1 Masuratori de difractie de raze X
  - 4.4.2 Masuratori de spectroscopie FT-IR
  - 4.4.3 Masuratorile de spectroscopie UV-VIS
  - 4.4.4 Masuratori de densitate
  - 4.4.5. Concluzii
- 4.5 Studii structurale ale sistemului vitro-ceramic ternar de germaniu, fier si plumb
  - 4.5.1 Masuratori de difractie de raze X
  - 4.5.2 Masuratori de spectroscopie FT-IR
  - 4.5.3 Masuratori de spectroscopie UV-VIS
  - 4.5.4 Concluzii
- 4.6 Studiul structurii sistemului  $x\text{MoO}_3\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}]$ 
  - 4.6.1. Masuratori de difractie de raze-X
  - 4.6.2 Masuratori de densitate
  - 4.6.3 Masuratori de spectroscopie FT-IR
  - 4.6.4 Masuratori de spectroscopie UV-VIS
  - 4.6.5 Masuratori de spectroscopie RES
  - 4.6.6 Concluzii
- 4.7 Studiul structurii sistemului  $x\text{WO}_3\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}]$ 
  - 4.7.1 Masuratori de difractie de raze-X
  - 4.7.2 Masuratori de spectroscopie FT-IR
  - 4.7.3 Masuratori de spectroscopie UV-VIS
  - 4.7.4 Masuratori de spectroscopie RES
  - 4.7.5 Concluzii
- 4.8 Studiul structurii sistemului  $x\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{TeO}_2\cdot\text{GeO}_2]$ 
  - 4.8.1 Masuratori de spectroscopie FT-IR
  - 4.8.2 Masuratori de spectroscopie UV-VIS
  - 4.8.3 Masuratori de spectroscopie RES
  - 4.8.4 Concluzii
- 4.9 Studiul structurii sistemului  $x\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot\text{V}_2\text{O}_5]$ 
  - 4.9.1. Masuratori de densitate

- 4.9.2. Masuratori de spectroscopie FT-IR
- 4.9.3. Masuratori de spectroscopie UV-VIS
- 4.9.4 Concluzii

Bibliografie

Concluzii finale

Lista de lucrari

Mulumiri

**Cuvinte cheie:**

Sisteme vitroase si vitroceramice, oxizi metalici si de pamanturi rare, modelare moleculara, spectroscopie RES, FTIR, UV-VIS, difractie de raze X, masuratori de densitate

## INTRODUCERE

In ultimul timp cercetarile din domeniul stiintei materialeor au luat o amploare deosebita, poate si din necesitatea industriei de a elabora si obtine noi tipuri de materiale prin tehnici si tehnologii moderne; materiale care au o larga aplicabilitate practica. In momentul de fata se urmareste obinerea de noi materialele care pot fi aplicate in electronica, electrotehnica, constructii, medicina, farmacie, etc, obtinandu-se materiale de la dimensiunea unei nanoparticule pana la produse finite de mari dimensiuni. Din punct de vedere practic pe langa problema obtinerii acestor noi tipuri de materiale exista si cea a cunoasterii structurii lor, deoarece proprietatile lor de interes pentru anumite tipuri de aplicatii depind si pot fi influentate de structura acestora.

Studiile privind structura materialelor oxidice se fac utilizand tehnici experimentale de investigare care permit stabilirea tipurilor de legaturi si numerele de coordinare dintre diferitii atomi ai substantei investigate. Un inconvenient intalnit in practica este acela ca, de cele mai multe ori, o tehnica experimentală permite determinarea numai a unei parti din caracteristicile structurale ale materialelor investigate; fiind necesara astfel utilizarea a mai multor tehnici experimentale complementare pentru investigarea cat mai completa a unui material precum si determinarea proprietatilor lui de interes pentru anumite aplicatii specifice.

Sticlele avand la baza plumb si germaniu au fost investigate cu mai multa atentie datorita proprietatilor lor importante; ca de exemplu o buna stabilitate chimica si mecanica, o temperatura mai

mare de tranzitie a sticlei. Asemenea sticle ofera posibilitati pentru diferite aplicatii in optoelectronica si telecomunicatii. Asadar sticlele pe baza de plumb si germaniu sunt importante din punct de vedere tehnologic datorita potentialului lor de a fi folosite ca sticle cu o pierdere optica scazuta in domeniul infrarosu. In plus, studiul lor este interesant datorita faptului ca pot fi obtinute cu usurinta sub forma de fibre astfel putandu-se utiliza in telecomunicatii si alte aplicatii ale sistemelor de transmitere a energiei electromagnetice.

In acesta teza ne-am propus prepararea si investigarea structurala a catorva sisteme vitroase si vitroceramice germanate; obtinute prin metoda subracirii topiturilor. Caracterizarea acestora a fost realizata atat prin tehnici experimentale bine cunoscute de spectroscopie: FT-IR, UV-VIS, RES, difractie de raze X si masuratori de densitate; precum si utilizand modelarea moleculara a structurii lor folosind programul Gaussian.

Lucrarea este structurata pe patru capitole, astfel: in primul capitol sunt prezentate date teoretice legate de metodele de obtinere a sticleor si cateva tehnici de investigare a lor; in capitolul doi sunt trecute in revista cateva rezultate obtinute in literatura de specialitate asupra sistemelor care au in compozitia matricei lor dioxid de germaniu; in prima parte a capitolul trei sunt descrise cateva metode teoretice legate de Modelarea Moleculara iar in partea a doua sunt prezentate rezultate proprii obtinute prin Modelarea Moleculara a structurii unor sisteme vitroase care au in compozitia matricei dioxidul de germanium; in capitolul patru sunt prezentate rezultatele experimentale obtinute prin investigarea structurala a opt sisteme

vitroase si vitroceramice germanate dopate cu pamanturi rare si metale tranzitionale. Concluziile la care am ajuns in urma efectuării studiului fiecarui sistem apar imediat dupa prezentarea acestuia iar concluziile finale sunt enumerate la sfarsitul lucrării. La sfarsitul fiecarui capitol am prezentat referintele bibliografice iar in capitolul patru referintele bibliografice ale articolelor care constituie contributia proprie a acestei teze sunt prezentate separat.



# CAPITOLUL 1

## METODE DE PREPARARE SI INVESTIGARE A STICLELOR OXIDICE

Sticlele oxidice se incadreaza in categoria materialelor solide necristaline. Termenul de solid necristalin descrie acea clasa de materiale in care desi atomii sunt dispusi la distante similare ca in solidele cristaline, aranjarea lor in spatiu nu este regulata. Intr-o prima aproximatie prin sticle putem intelege toate materialele solide necristaline, indiferent de compozitia lor chimica si domeniul temperaturilor de rigidizare, care, ca rezultat al cresterii treptate a vascozitatii, prezinta proprietati mecanice similare corpurilor solide; iar acest proces de tranzitie din starea lichida in starea vitroasa trebuie sa fie reversibil. Ele reprezinta solide necristaline cu structura caracterizata prin ordine la scurta distanta, care prezinta tranzitie vitroasa. Obtinerea acestei structuri prin diverse metode trebuie sa fie repetabila, daca se respecta in totalitate aceleasi conditii de obtinere. [1].

In acest capitol sunt prezentate metodele de preparare ale sticlelor, iar pe prima dintre ele, cea a subracirii topiturilor, am utilizat-o pentru prepararea sistemelor investigate in aceasta teza. Aceste sisteme sunt prezentate in urmatorul tabel:

Sistemul oxidic vitros	Concentratia x%mol									
$x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2]$	0	1	5	10	-	20	30	40	-	60
$x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2\cdot 0.05\text{Al}_2\text{O}_3]$	0	1	5	10	-	20	30	-	-	-
$x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2]$	0	1	5	10	15	20	30	40	50	60
$x\text{MoO}_3\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2]$	0	1	5	10	15	20	30	-	-	-
$x\text{WO}_3\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2]$	0	1	5	10	15	20	30	40	-	-
$x\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{TeO}_2\cdot \text{GeO}_2]$	0	-	5	10	15	20	x	40	50	-
$x\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{GeO}_2\cdot \text{V}_2\text{O}_5]$	0	1	5	10	15	20	-	-	-	-

Tot in acest capitol sunt prezentate cateva din metodele de investigare a sistemelor vitroase: spectroscopia UV-VIS, FT-IR, RES, difractia de raze X si masuratori de densitate, metode pe care ulterior le-am folosit in analiza probelor obtinute.

## CAPITOLUL 2

### PREZENTAREA UNOR SISTEME GERMANATE STUDIATE IN LITERATURA DE SPECIALITATE

In acest capitol sunt prezentate cateva din sistemele investigate in literatur de specialitate, care au constituit o mica parte din bibliografia consultata pentru realizarea acestei teze.

## CAPITOLUL 3

### MODELAREA COMPUTATIONALA A PROPRIETATILOR SISTEMELOR VITROASE

Acest capitol este structurat pe doua parti principale: in prima parte sunt prezentate cateva consideratii teoretice referitoare la *Modelarea Moleculara* si la metodele utilizate de aceasta, iar in a

doua parte sunt prezentate rezultatele experimentale obtinute utilizand *Metoda DFT* pentru o parte din sistemele preparate.

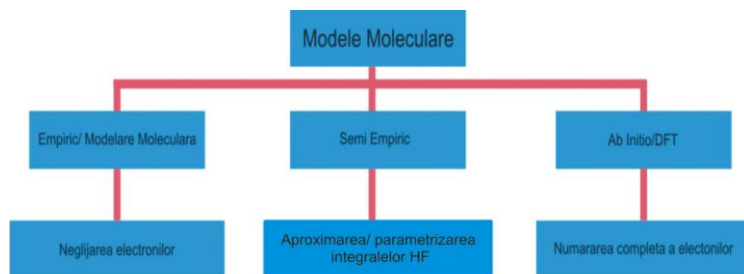
Legatura dintre diferitele metode utilizate de modelare moleculara este reprezentata de urmatoarea diagrama:

Pentru a obtine modelarea moleculara a sistemelor prezentate, in toate cazurile s-a procedat astfel: s-a construit o structura initiala utilizand interfata grafica a programului Spartan'04 [2]. Aceasta a fost optimizata utilizand metodele Mecanicii Moleculare descrise in subcapitolele anterioare. Optimizarile au fost apoi continuate utilizand metoda DFT (B3PW91/CEP-4G/ECP) cu ajutorul programului Gaussian'03 [3].

### 3.3.1. Modelarea moleculara a structurii sistemului

#### $GeO_2 \cdot V_2O_5$

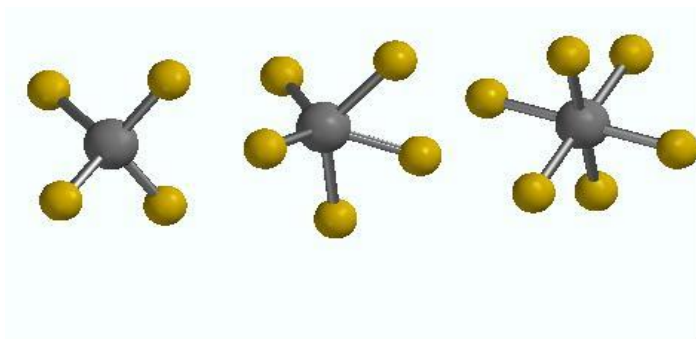
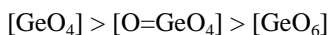
Pentru inceput a fost modelata structura sistemului vitros  $GeO_2 \cdot V_2O_5$ . Chimia structurala a oxizilor cristalini, ca de exemplu al  $V_2O_5$ , releva faptul ca structura lui este formata din octaedre, in care vanadiul pentavalent are o coordinare de ordin cinci cu atomii de oxigen vecini.



**Fig. 3.1.** Legaturile dintre diferite metode ale Modelarii

Analizad modificarile structurale rezultate din geometria optimizata a unitatilor structurale octaedrice  $[\text{GeO}_6]$  (Fig. 3.2), se gaseste ca legaturile Ge-O sunt divizate in doua grupuri: doua legaturi au distantele interatomice mai scurte ( $1.875\text{\AA}$ ) si patru legaturi Ge-O sunt mai lungi ( $2 \times 1.881$  and  $2 \times 1.882\text{\AA}$ ). Pe de alta parte, deformarea octaedrului  $[\text{GeO}_6]$  este slaba deoarece unghiurile O-Ge-O sunt foarte apropiate de  $90^\circ$  ( $89.52, 89.81, 89.92, 90.05, 90.17, 90.350$ ) si deci, exista o pronunta tendinta spre inconjurare octaedrica regulata.

Cand germaniul este coordinat cu patru atomi de oxigen, rezultatele DFT indica faptul ca toate legaturile Ge-O au distantele interatomice egale ( $1.775\text{\AA}$ ). Aceasta geometrie indica o coordinare asimetrica slaba deoarece doua unghiuri O-Ge-O sunt de  $102.49^\circ$  iar altele doua de  $113.07^\circ$ . Apoi, studiile de stabilitatea termodinamica a acestor geometrii structurale indica faptul ca stabilitatea scade in felul urmat:



**Fig. 3.2.** Structura optimizata a unitatilor structurale

a)  $[\text{GeO}_4]$ , b)  $[\text{GeO}_5]$  si c)  $[\text{GeO}_6]$  [4].

Aceasta ordine a fost dedusa din descreșterea energiei Hartree-Fock, E. Aceste modele structurale indică o comportare foarte complexă a ionilor de germaniu și stabilizarea lor poate fi produsă în ordinea aratăta mai sus.

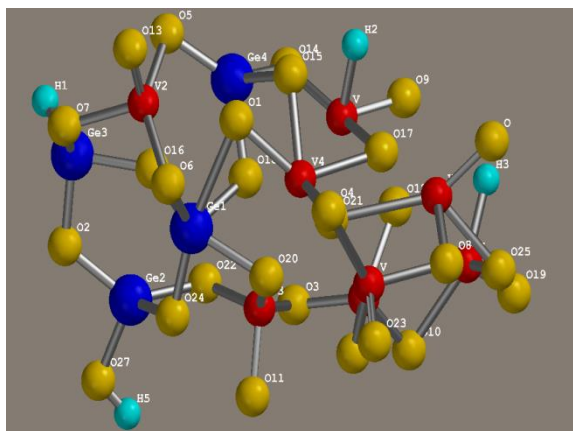
Datele obținute vor fi folosite în acest caz pentru a calcula un model structural posibil pentru rețeaua sticlei  $\text{GeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ . În același mod s-a procedat și anterior pentru studiul altor sticle oxidice [5-8]. Studiul asupra modificărilor structurale ale rețelei vitroase precum și geometria de echilibru au fost găsite prin intermediul optimizării modelului prezentat în (Fig.3.3).

Distribuția stărilor electronice HOMO,  $\text{HOMO}^{-1}$ , LUMO și  $\text{LUMO}^{+1}$  poate fi observată în (Fig.3.4). Observații interesante ale acestor sisteme sunt:

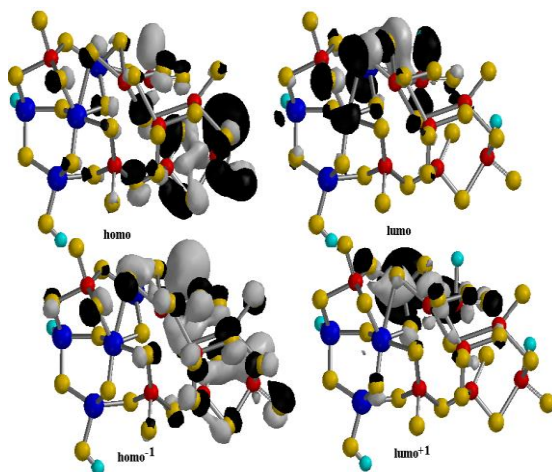
i) HOMO și  $\text{HOMO}^{-1}$  dau caracterul de electron donor unităților structurale de  $[\text{VO}_4]$ ,  $[\text{VO}_5]$  al rețelei sticlelor vandante și pentru unitățile structurale  $[\text{GeO}_6]$ .

ii) LUMO și  $\text{LUMO}^{-1}$  dau caracterul de electron acceptor pentru unitățile structurale  $[\text{GeO}_4]$  ale rețelei germanate și a unităților structurale  $[\text{VO}_n]$  ale rețelei.

În concluzie, calculele DFT prezintă o vibrație masivă a unităților structurale  $[\text{VO}_n]$  cuplate unele cu altele prin intermediul unităților structurale  $[\text{GeO}_6]$  și  $[\text{GeO}_4]$ .



**Fig.3.3** Structura optimizata a sticlei  $\text{GeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  ce a fost utilizata pentru a efectua calculele DFT, [4]



**Fig.3.4** Distributia starilor electronice a HOMO si  $\text{LUMO}^{+1}$  a modelului propus pentru retea de sticle  $\text{GeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , [4]

### 3.3.2. Modelarea moleculara a structurii sistemului $\text{CuO}\cdot 7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2$

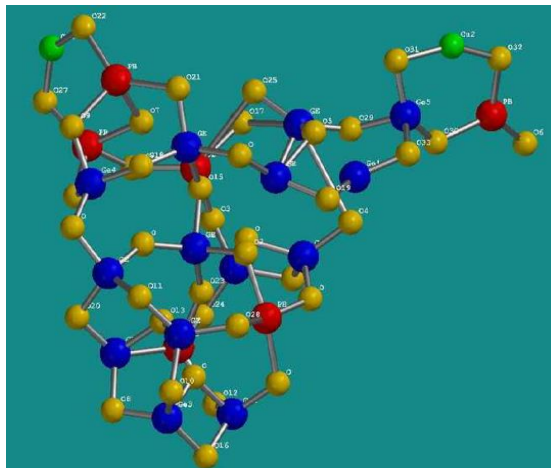
Sticlele plumbo-germanate sunt interesante datorita faptului ca pot fi obtinute relativ usor sub forma de fibre de sticla pentru a putea fi utilizate la dispozitivele optice si optoelectronice. Oxidul de plumb este cunoscut ca un formator de retea neconventional. Studiul cu privire la modificarile structurale ale retelei vitrose si geometria de echilibru s-a obtinut prin optimizarea structurii vitroase a  $\text{CuO}\cdot 7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2$  (Fig. 3.5), modelul retelei vitroase obtinut prin modelarea moleculara prezentand cateva particularitati evidentiata pe larg in teza.

Observatiile prezentate în aceste mecanisme arata ca ionii de plumb au o afinitate pronuntata spre unitati structurale cu oxigeni nelegati ducand la o puternica deformare a unitatilor structurale  $[\text{GeO}_6]$ . Mai mult excesul de oxigen poate fi primit de retea prin formarea entitatilor  $[\text{CuO}_n]$ . Pe de alta parte formarea  $[\text{CuO}_4]^{2-}$  este necesara pentru a compensa sarcina ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$ .

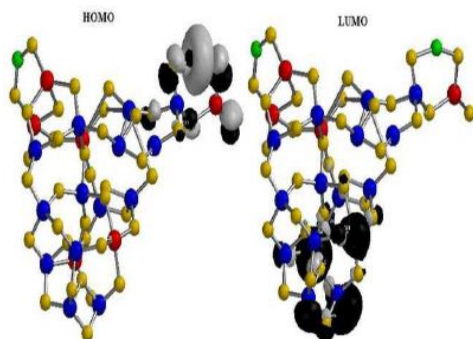
Distributia starilor electronice HOMO si LUMO poate fi observata in (Fig. 3.6). Observatii interesante legate de aceste sisteme sunt:

- i) starea HOMO da caracterul donator electronului pentru unitatile structurale  $[\text{PbO}_3]$ ,  $[\text{GeO}_4]$  si  $[\text{CuO}_n]$
- ii) starea LUMO da caracterul acceptor pentru unitatile structurale  $[\text{GeO}_4]$  si  $[\text{PbO}_4]$  ale retelei.

Exista o modificare a transferului între atomi de plumb tri- si tetra-coordinati. Aceasta poate fi explicata avand in vedere ca



**Fig. 3.5** Structura optimizata a sticlei  $\text{CuO}\cdot 7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2$  folosita pentru a realiza calculele DFT.



**Fig. 3.6** Distributia starilor electronice HOMO si LUMO pentru retea vitroasa a sticlei  $\text{CuO}\cdot 7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2$



rețeaua plumb-germanată este flexibilă și permite formarea de medii de coordonare adecvate cu unități structurale de sarcini opuse ca de exemplu ionii de cupru  $[\text{CuO}_4]^{2-}$ .

### **3.3.3 Modelarea moleculară a structurii sistemului $20\text{MoO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$**

$\text{MoO}_3$  este un oxid metalic de tranziție, aparținând clasei intermediare a oxizilor formatori de sticlă, ce poate participa în rețeaua sticlei în prezența unor oxizi modificatori ca  $\text{PbO}$ , dar poate juca și rol de modificador de rețea vitroasă [9]. În plus sticlele ce conțin ioni de molibden au proprietăți optice și electrice interesante, depinzând de tipul și compoziția sticlei precum și de diferitele stări de valență ale ionilor de molibden [10]. Asemenea proprietăți specifice sunt referitoare la abilitatea ionilor de molibden de a exista în sticle în patru valențe posibile și anume  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  și  $\text{Mo}^{6+}$  [11-13].

Procesul de dopare a rețelei gazdă cu ioni de molibden duce la apariția de modificări ale intensității unor benzi din spectrul FT-IR, dar caracterul lor principal rămâne neschimbat. Aceste schimbări ale intensității benzilor IR sunt legate de posibilele variații ale lungimii legăturii și unghiurilor dintre legături, ale unităților structurale vibraționale. Din acest punct de vedere, s-au utilizat calcule cuantice chimice pentru înțelegerea structurii locale a rețelei  $20\text{MoO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ . O abordare similară a mai fost utilizată anterior pentru sticle telurate [5-7].

Modelul structural obținut pentru sticlă  $20\text{MoO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$  este prezentat în (Fig. 3.7) și da

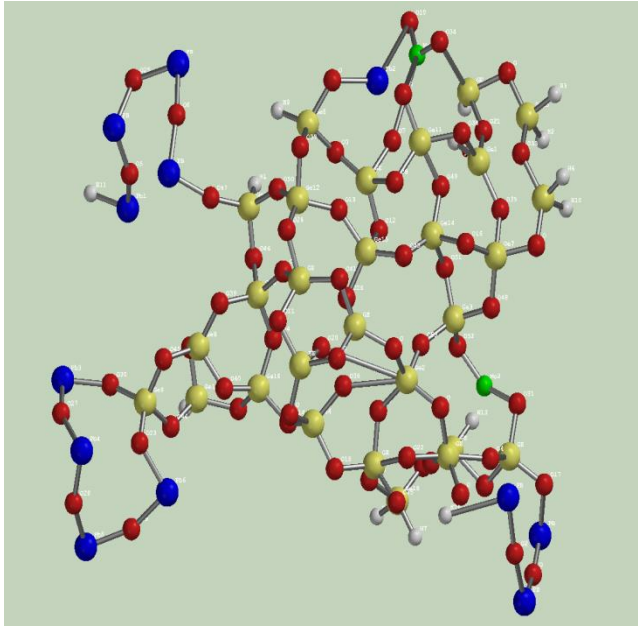


Fig. 3.7 Structura optimizata a sticlelor  $20\text{MoO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$  folosita pentru a realiza calculele DFT, [14]

informatii detaliate legate de structura cadru Ge-O, Pb-O si a ionilor de molibden.

Modelul indica faptul ca exista un numar foarte mic de unitati structurale  $[\text{GeO}_6]$  care au o geometrie octaedrica deformata. Lungimea legaturii Ge-O isi creste valoarea de echilibru de la 1.78-1.81 Å peste 2.61 Å (doua distante interatomice Ge-O) ceea ce este echivalent cu ruperea acestor legaturi. Intre legaturile neechivalente Ge-O din octaedru exista o anumita instabilitate, iar la nivel tridimensional unitatile structurale tetraedrice  $[\text{GeO}_4]$  devin favorite.

### **3.3.4 Modelarea moleculara a structurii sistemului $20\text{WO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$**

Este bine stiut faptul ca proprietatile electrice ale materialelor vitroase/cristaline, depind de structura lor. Formatorul sticlei nu joaca un rol important in conductia electrica, dar unitatile structurale ale formatorului sticlei joaca un rol important in determinarea tipului de conductie in matricea sticlei. Variatiile proprietatilor electrice nu sunt influentate de unitatile structurale ale matricei si/sau ale oxidului modificador prezent in retea vitroasa. De exemplu, wolframul poate coexista in sticla in mai multe stari de valenta: astfel este permis transferul electronic intre cationii de wolfram aflati in doua forme diferite de oxidare. Proprietatile semiconductoare ale sticlelor sunt datorate unui astfel de transfer [15].

Scopul acestei modelari este de a investiga efectul  $\text{WO}_3$  asupra proprietatilor structurale ale sticlelor:  $20\text{WO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ . Ca un element de tranzitie, in sticle cu matricea formata din germaniu si plumb se asteapta ca wolframul sa aiba doua stari de valenta diferite.

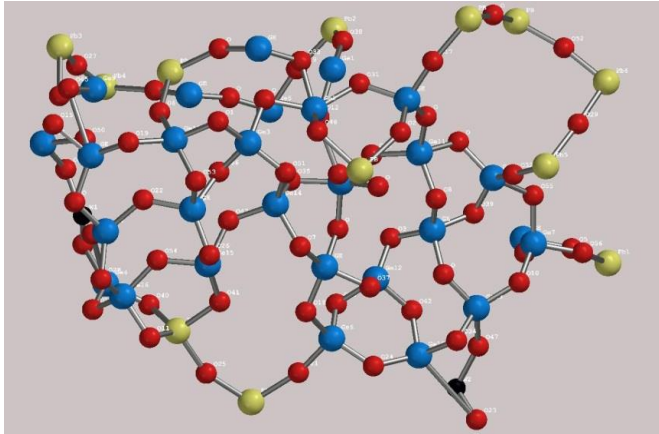
Rezultatele obtinute arata ca procesul de dopare al retelei gazda cu ioni de wolfram produce schimbari in ceea ce priveste lungimea legaturii, unghiul legaturilor din unitatile structurale vibrationale precum si o expansiune a structurii pentru relaxarea si adaptarea retelei sticlei la excesul de oxigen. Din acest punct de vedere, pentru a intelege structura locala a retelei sticlei  $20\text{WO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$  se utilizeaza calcule chimice cuantice.

Geometria optimizata a modelului structural propus pentru retea sticlei  $20\text{WO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$  este prezentata in (Fig. 3.8). Informatii detaliate in ceea ce priveste lungimea legaturilor Ge-O, Pb-O, W-O a structurii cadru indica prezenta legaturilor neechivalente Ge-O in unitatile structurale  $[\text{GeO}_6]$  si  $[\text{GeO}_4]$ .

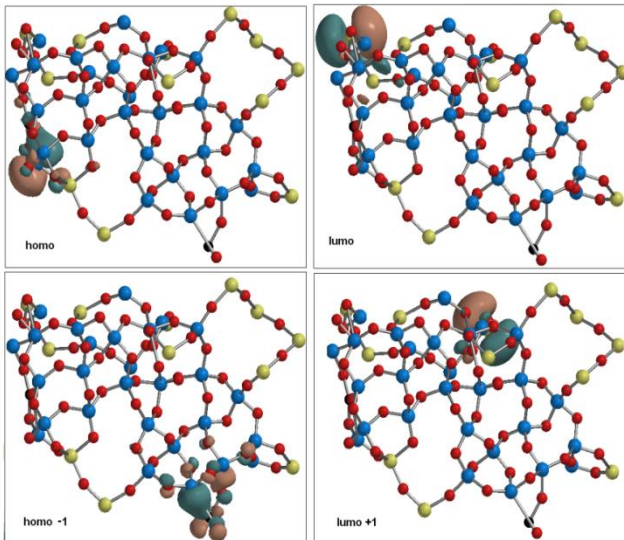
Distributia starilor electronice *homo* si *lumo* poate fi vazuta in (Fig. 3.9). Observatii interesante asupra acestor sisteme sunt: i) *homo* si *homo*<sup>-1</sup> dau caracterul de electron donor pentru unitatile structurale  $[\text{GeO}_4]$ ,  $[\text{WO}_n]$  si  $[\text{PbO}_4]$ ; ii) *lumo* and *lumo*<sup>+1</sup> dau caracterul de electron acceptor pentru unitatile structurale  $[\text{PbO}_n]$  ale retelei vitroase.

Aceast transfer de sarcina poate fi explicat considerand ca ionii de plumb sunt adaptabili la formarea celor mai potrivite medii de coordinare care contin unitatile structurale cu sarcina electrica opusa ca  $[\text{WO}_4]$  si  $[\text{GeO}_4]$ .

Pe scurt, am presupus ca atomii de plumb si germanium nu se adapteaza la oxigenii nelegati si la excesul ionilor de oxigen. Adaptarea retelei este posibila prin cresterea numarului de poliedre  $[\text{WO}_n]$  si prin formarea fazei cristaline  $\text{PbWO}_4$ , fapt confirmat de datele obtinute prin difractia de raze X.



**Fig. 3.8** Geometria optimizata pentru retea  
 $20\text{WO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$



**Fig. 3.9** Distributia starilor electronice *homo*, *homo*<sup>-1</sup>, *lumo*, *lumo*<sup>+1</sup>  
 pentru sticla  $20\text{WO}_3 \cdot 80[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ .

## CAPITOLUL 4

### OBTINEREA SI CARACTERIZAREA STRUCTURALA A UNOR SISTEME OXIDICE GERMANATE

In cadrul acestui capitol sunt prezentate studiile de spectroscopie RES, FT-IR si UV-VIS, precum si masuratori de difractie de raze X si densitate efectuate asupra sistemelor investigate cu scopul cunoasterii structurii lor si determinarea posibilelor aplicatii practice ale sticlelor obtinute. Astfel au fost investigate un set de opt sisteme, care au in compozitia matricei dioxidul de germaniu precum si un al doilea formator / modificador de sticle, matrice care a fost pe rand dopata cu oxizi metalici si/sau oxizi ai pamanturilor rare.

Aparatura folosita pentru analizarea probelor a fost urmatoarea:

- Pentru masuratori de difractie de raze X : difractometru XRD-6000 Shimadzu, cu un monocromator de grafit cu o radiatie Cu-K $_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ )
- Pentru masuratori FT-IR: spectrometru JASCO FTIR 6200 utilizand tehnica standard a discurilor de KBr [1]
- Pentru masuratori UV-VIS: spectrometru Perkin-Elmer Lambda 45
- Pentru masuratori RES: specrometru ADANI Portable EPR PS 8400, in banda X de frecventa de 9.1 GHz si o modulare a campului de 100 kHz. Puterea radiatiei de microunde utilizata a fost de 5 mW.

- Pentru masuratori de densitate: s-a utilizat metoda picnometrului

## 4.2 Studiul structurii sistemului $x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot3\text{PbO}_2]$

Modelele difracției de raze X, pentru acest sistem nu au aratat nici o faza cristalina pentru probele cu  $x=60$  %mol CuO.

### 4.2.1. Masuratori de spectroscopie FT-IR

Studiile de spectroscopie FT-IR asupra sticlelor cupru-germanato-plumbate sugereaza faptul ca in matricea vitroasa a acestor sticle sunt prezente atat unitatile structurale octaedrice  $[\text{CuO}_6]$  cat si cele tetraedrice  $[\text{CuO}_4]$ .

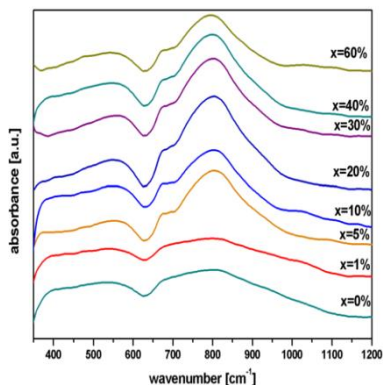
Prezenta multiplilor cationi ai germaniului, plumbului si cuprului in sticla studiata, cationi ce au un rol in atragerea atomilor de oxigen in vederea realizarii compensarii sarcinii, duce la o competitie intre acestia. Tinand cont de teoria electonegativitatii, covalenta legaturii Pb-O este mai puternica decat cea a legaturilor Ge-O sau Cu-O. Ca si consecinta a acestui fapt, afinitatea ionilor de plumb de a atrage atomii de oxigen duce la aparitia unitatilor structurale  $[\text{PbO}_n]$  cu  $n=3, 4$ .

Examinarea spectrului FT-IR a sticlei  $x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot3\text{PbO}_2]$ , arata ca, continutul de CuO modifica benzile IR caracteristice. Pentru probele cu  $x = 40$  si 60%mol CuO, modificarea puternica a benzilor arata ca este posibila o adaptare graduala a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$ , de la un mediu covalent la unul ionic.

## 4.2.2 Masuratori de spectroscopie UV-VIS

În sticle, ionii de cupru există în două stări de valență stabile, ioni de  $\text{Cu}^{1+}$  monovalenți și ioni de  $\text{Cu}^{2+}$  bivalenți. De asemenea,  $\text{Cu}$  poate exista și ca și cupru metalic. Analiza spectrelor de absorbție UV-VIS arată că spectrul de absorbție al matricei vitroase gazdă începe la 250nm și că, pe măsură ce conținutul de  $\text{CuO}$  crește, benzile caracteristice ale spectrului UV-VIS se modifică.

Benzile din regiunile 250 – 260 nm și 270 nm pot fi atribuite tranzițiilor  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$  care teoretic sunt tranziții interzise, dar în acest caz pot apărea datorită simetriei joase a câmpului electric local din jurul ionilor de  $\text{Cu}^{1+}$  [16, 17]. Cea mai mare intensitate a acestor benzi este observată în spectrul sticlei cu  $x = 40\%$  mol de  $\text{CuO}$ , sugerând prezența unei concentrații mai mari de ioni de  $\text{Cu}^{1+}$  în sticlă. O asemenea scădere indică conversia ionilor



**Fig.4.1** Spectrele FT-IR pentru  $x\text{CuO} \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}_2]$ .



$\text{Cu}^{2+}$  in ioni de  $\text{Cu}^{1+}$ , respective a ionilor  $\text{Pb}^{2+}$  in ioni  $\text{Pb}^{4+}$ .

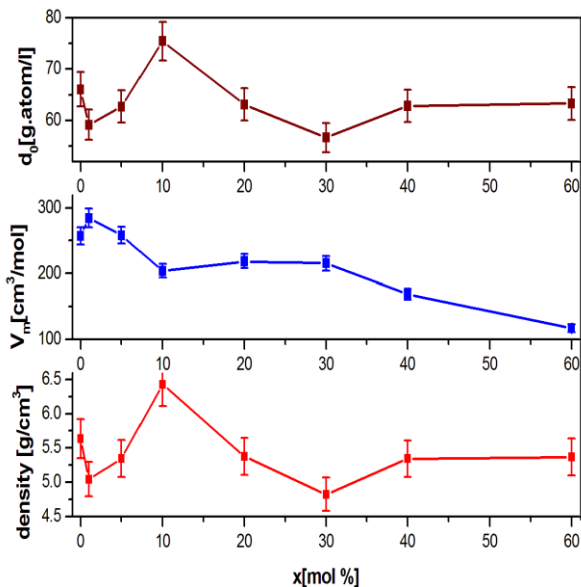
A fost observata o instabilitate a unitatilor structurale  $[\text{GeO}_6]$ , care duce la formarea unitatilor structurale  $[\text{O}=\text{GeO}_4]$ . Unitatilor structurale  $[\text{GeO}_5]$  li se pot atribui noi tranzitii electronice care apar in spectrul UV-VIS in special datorita legaturii  $\text{O}=\text{Ge}$ . Pentru probele cu  $x = 20$  si 40% mol  $\text{CuO}$  aceste unitati structurale ating numarul maxim.

#### **4.2.3 Masuratori de densitate**

Din graficul variatiei densitatii in functie de continutul de oxid de cupru (Fig. 4.2) se observa ca ionul de metal tranzitional are rolul unui modificador de retea, deoarece aceasta dependenta nu este liniara sugerand producerea unor modificari structurale ale matricii vitroase gazda.

#### **4.2.4 Masuratori de spectroscopie RES**

Configuratia electronica a cuprului este  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ . Aparent, starile de valenta majoritare pentru ionii de cupru din sticlele studiate sunt:  $\text{Cu}^{1+}$  si  $\text{Cu}^{2+}$ . Ionii de  $\text{Cu}^{1+}$  cu o configuratie  $4d^{10}$  nu dau semnal RES, iar ionii  $\text{Cu}^{2+}$  (cu spinul electronic  $S=1/2$  si spinul nuclear  $I=3/2$  atat pentru  $^{63}\text{Cu}$  cat si pentru  $^{65}\text{Cu}$ ) dau semnal RES.



**Fig.4.2** Dependenta a) densitatii, b) volumului molar si c) densitatii de impachetare a oxigenului

Toate probele prezinta un semnal RES cu structura hiperfina caracterizata de un factor  $g_{\parallel}$  pentru banda paralela si de un factor  $g_{\perp}$  pentru banda perpendiculara. In cazul sticlelor studiate se observa de regula doua linii in banda paralela si trei linii in banda perpendiculara.

Valorile pentru factorii  $g$ ,  $g_{\parallel} \approx 2.33$  si  $g_{\perp} \approx 2.03$ , sugereaza faptul ca ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  din aceste sticle sunt coordinati prin sase liganzi ce formeaza un octaedru alungit de-a lungul axei  $z$  [17]. Predominanta caracterului ionic ale legaturilor dintre ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  si atomii de oxigen este relevata de valorile factorului  $g$ . Cu toate

acestea trebuie insa sa luam in considerare si efectele covalente, care apar datorita competitiei dintre  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  si  $\text{Ge}^{4+}$  pentru a atrage perechile de oxigen disponibile din vecinatatea lor.

Pentru probele cu  $x > 1\%$  mol CuO se observa scaderea intensitatii liniei RES cu cresterea continutului de CuO. Aceasta sugereaza modificarea echilibrului redox dintre ioni  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^+$  prezenti in matricea vitroasa in favoarea ionilor  $\text{Cu}^{1+}$  care nu contribuie la absorbtia RES. Evolutia compozitionala a semnalelor RES sugereaza ca pentru  $x=20$  si  $40\%$  mol CuO continutul de  $\text{Cu}^{1+}$  atinge valori maxime.

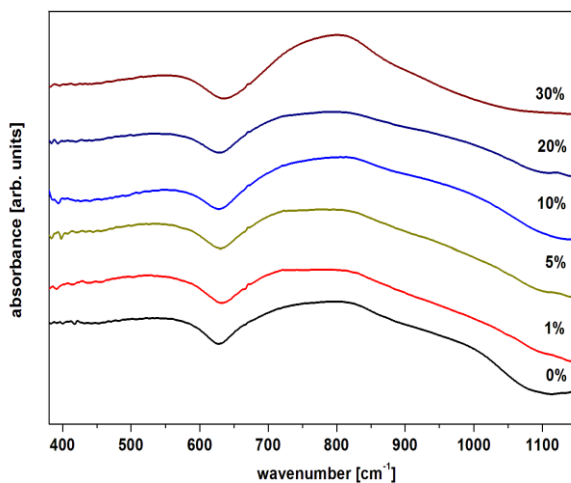
### **4.3. Studiul structurii sistemului**



Adaugarea de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sistemelor vitroase germanato-plumbate ramane un subiect de interes din cauza ca nu exista un model clar al modului in care poliedrele de oxigen inconjoara atomii de metal, a rolului pe care il joaca celelele elemente ale sticlei sau a tendintei de formare a sistemelor vitroase nespecifice.

#### **4.3.1. Masuratori de spectroscopie FT-IR**

Spectrele FT-IR obtinut pentru sistemul vitros  $x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2\cdot 0.05\text{Al}_2\text{O}_3]$ , unde  $x = 0, 1, 5, 10, 20$  si  $30\%$  mol de CuO sunt prezentate in (Fig. 4.3). Spectrele contin vibratii. de intindere ale legaturilor Ge-O, Pb-O si Al-O din unitati structurale diferite. Astfel, banda intensa de la  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$  este atribuita vibratiilor de deformare ale legaturilor Ge-O-Ge din unitatile



**Fig. 4.3** Spectrele FT-IR ale sticlelor  
 $x\text{CuO} \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}_2 \cdot 0.05\text{Al}_2\text{O}_3]$

structurale tetraedrice  $[\text{GeO}_4]$  [18-22]. Banda localizata la  $700 \text{ cm}^{-1}$  corespunde vibratiilor legaturilor Ge-O din unitatile structurale  $[\text{GeO}_6]$  [23-25].

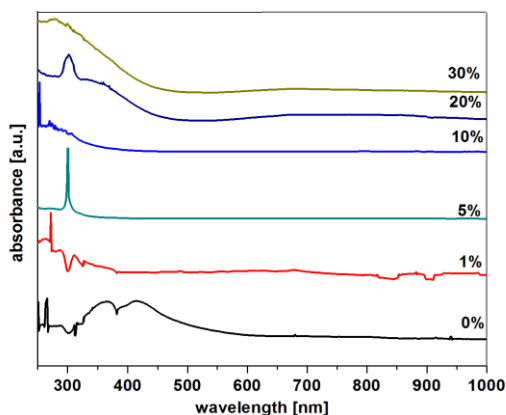
#### 4.3.2. Masuratori de spectroscopie UV-VIS

Spectrul de absorbtie UV-VIS al matricei gazda incepe cu o banda de absorbtie in crestere situata la aproximativ 250 nm. Aceasta banda poate fi atribuita legaturilor slabe Ge-O-Ge [26].

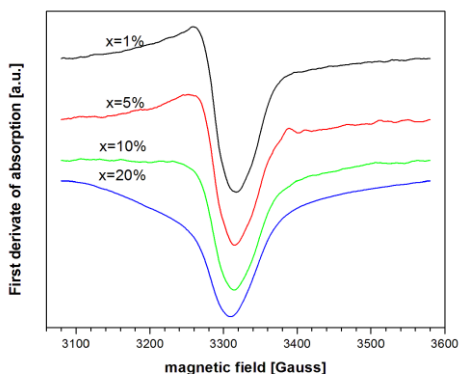
Schimbarile amplitudinii si largimii benzilor spectrelor UV-VIS sunt drastic influentate de continutul de CuO. Pentru probele cu  $x = 5\%$  mol de CuO, numarul centrelor  $\text{Ge}^{2+}$  atinge valoarea minima, indicand faptul ca, continutul de unitati structurale  $[\text{GeO}_6]$  devine maxim. Banda aflata la aproximativ 300 nm corespunde ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  si  $\text{Pb}^{2+}$  [27]. Intensitatea acestei benzi creste pe masura ce continutul de CuO creste pana la 30% mol.

### 4.3.3 Masuratori de spectroscopie RES

Datele RES sunt necesare in vederea obtinerii unor informatii suplimentare despre structura locala si despre interactiunile dintre ionii de cupru din sticlele obtinute. Spectrele RES prezinta o singura linie de rezonanta larga localizata la  $g \sim 2$ . Aceasta se datoreaza prezentei perechilor de superschimb  $\text{Cu}^{2+}$ -O-



**Fig 4.4** Spectrele de absorbtie UV-VIS pentru sticlele  $x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2\cdot 0.05\text{Al}_2\text{O}_3$



**Fig. 4.5** Spectrele RES pentru sticla  
 $x\text{CuO}\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}_2\cdot 0.05\text{Al}_2\text{O}_3]$

$\text{Cu}^{2+}$  care sunt cuplate printr-un atom de oxigen. Structura hiperfina caracteristica ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  nu apare nici in cazul probelor cu  $x=1\%$  mol de  $\text{CuO}$ .

#### 4.4 Studiul structurii sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[7\text{GeO}_2\cdot 3\text{PbO}]$

Se asteapta ca introducerea oxidului de fier in sticla binara germanato-plumbata sa afecteze proprietatile structurale ale matricei gazda. In acest caz au fost studiate o serie de sticle germanato-plumbate dopate cu fier cu scopul intelegerii mecanismului structural responsabil de anomalia germaniului.

##### 4.4.1 Masuratori de difractie de raze X

La analiza probelor prin metoda difractiei de raze X s-a utilizat un difractometru XRD-6000 Shimadzu, cu un monocromator de grafit cu o radiatie  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda - 1.5 \text{ \AA}$ ) la temperatura camerei.

Pentru probele cu  $x < 60\%$  mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  difractogramele de raze X au pus în evidență natura amorfă a probelor (Fig.4.8). În schimb, pentru sticla cu  $x = 60\%$  mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s-au observat picuri Bragg, asociați cu fazele cristaline ale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 4.4.2 Masuratori de spectroscopie FT-IR

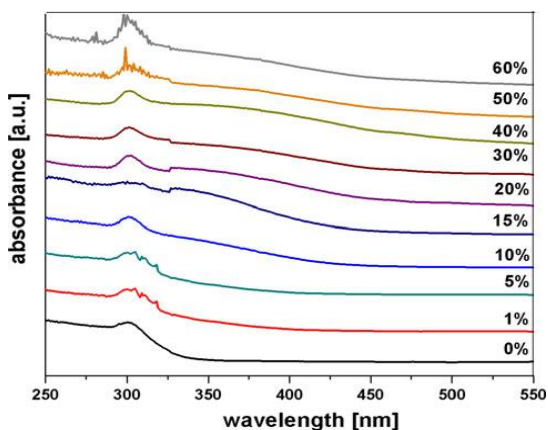
Cresterea conținutului de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  până la 60% mol duce la conversia unor unități structurale  $[\text{FeO}_4]$  în  $[\text{FeO}_6]$  [28]. Acest fapt este indicat de apariția unei noi benzi la  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ , care este asociată cu vibrațiile legăturii Fe-O din unitățile structurale  $[\text{FeO}_6]$ . O modificare importantă apare și legat de banda caracteristică unităților structurale  $[\text{GeO}_4]$  ( $\sim 788 \text{ cm}^{-1}$ ). Aceste modificări explică conversia unor unități structurale  $[\text{GeO}_6]$  în  $[\text{GeO}_4]$ , în paralel cu conversia  $\text{FeO}_4$  în  $\text{FeO}_6$ . Pe de altă parte, o creștere urmată de o scădere a numărului de unități structurale octaedrice  $[\text{GeO}_6]$  în rețeaua sticlei constituie anomalia germaniului. Modelul acceptat în prezent pentru explicarea acestui fenomen este o schimbare a coordonării germaniului din 4 într-una egală cu 5 sau cu 6.

Ionii de plumb au o influență importantă asupra structurii sticlei  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ . Atomii de Pb care formează legături covalente participă ca și formatori de rețea în timp ce ionii de Pb ce formează legături ionice au o afinitate puternică asupra unităților structurale  $[\text{GeO}_5]$  și  $[\text{FeO}_4]$  care conțin oxigeni nelegăți.

#### 4.4.3 Masuratorile de spectroscopie UV-VIS

Pentru toate sticlele, benzile de absorbție UV încep la 250 nm printr-un lob ascendent. Aceste benzi de absorbție se presupun ca fiind ale matricei gazda formată din plumb și germaniu. Tranzitia mai puternică din spectrul UV-VIS poate fi pusă pe seama prezentei legăturii Ge=O din unitățile structurale  $[\text{GeO}_5]$  și legăturii Pb=O din unitățile structurale  $[\text{PbO}_3]$ , care permit tranziției  $n - \pi^*$ .

La probele cu  $x \geq 50\%$  mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se observă apariția unei noi benzi în regiunea 260–325 nm. Aceasta este corelată cu o posibilă denaturare a simetriei speciilor de fier și apariția altora noi din fazele cristaline ale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , denaturare care este confirmată și de datele obținute cu ajutorul difracției de raze X.



**Fig. 4.6** Spectrele de absorbție UV-VIS pentru sticlele  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (100-x)[7\text{GeO}_2 3\text{PbO}]$ .



## **4.5 Studii structurale ale sistemului vitro-ceramic ternar de germaniu, fier si plumb**

In cadrul sistemului prezentat, procesul de devitrificare a fost studiat prin difractia de raze X, spectroscopia in infrarosu cu transformata Fourier (FT-IR), si spectroscopia in ultraviolet-vizibil (UV-VIS).

### **4.5.1 Masuratori de difractie de raze X**

Analiza datelor de difractie de raze X dezvaluie prezenta a unor faze cristaline in probele tratate termic la 400<sup>0</sup>C pentru 8 ore. Prin cresterea continutului de oxid de fier (III) pana la 10%mol, structura spectrelor de difractie de raze X indica trei faze cristaline  $\alpha$ -PbGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>,  $\gamma$ -PbGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> si PbO<sub>1.44</sub>. La compozitia x = 60%mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s-au observat pic-uri Bragg asociati cu faza cristalina pura de Pb<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub>.

### **4.5.2 Masuratori de spectroscopie FT-IR**

Analiza dalelor de spectroscopie FT-IR sugereaza ca la cresterea continutului de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din retea matricii, creste si numarul de unitati structurale [GeO<sub>6</sub>], [PbO<sub>6</sub>] si [FeO<sub>6</sub>].

### **4.5.3 Masuratori de spectroscopie UV-VIS**

Spectrele UV-VIS arata ca prin cresterea continutului de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continuitatea retelei este distrusa fapt care duce la formarea de oxigeni nepuntati.

#### **4.6. Studiul structurii sistemului $x\text{MoO}_3$ (100-x)[7GeO<sub>2</sub> 3PbO]**

$\text{MoO}_3$  este un oxid metalic de tranzitie apartinand clasei intermediare a oxizilor formatori de sticla, care poate forma sticle in prezenta unor oxizi modifcatori ca  $\text{PbO}$ , dar poate juca si rol de modifcator de retea [9].

##### **4.6.1. Masuratori de difractia de raze-X**

Difractogramele nu prezinta nici o faza cristalina pentru probele cu  $x \leq 20$  %mol  $\text{MoO}_3$ . Apoi pentru proba cu  $x = 25$ %mol  $\text{MoO}_3$  este prezenta faza cristalina tetragonala pentru  $\text{GeO}_2$ .

Crescand continutul de  $\text{MoO}_3$  pana la 30%mol, difractogramele prezinta fazele cristaline  $\text{GeO}_2$  si  $\text{PbMoO}_4$ .

##### **4.6.2 Masuratori de densitate**

O simpla privire asupra datelor referitoare la densitate, volumul molar si densitatea de impachetare a oxigenului sugereaza ca, adaugarea graduala a ionilor de molibden genereaza schimbari asupra unitatilor structurale de baza ale matricei gazda. Pe masura ce continutul de molibden este crescut, apare o descrestere a volumului molar. Aceasta scadere este asociata cu scaderea numarului de oxigeni nelegati si cu un efect de contractie a retelei.

##### **4.6.3 Masuratori de spectroscopie FT-IR**

Structura sticlei de baza este caracterizata printr-un numar mare de oxigeni nelegati si de aceea este relativ deschisa.

Observatiile prezentate mai sus arata ca, prin cresterea continutului de  $\text{MoO}_3$  al probelor pana la 10% mol, unitatile structurale tetraedrice  $[\text{GeO}_4]$  sunt transformate in unitati structurale octaedrice  $[\text{GeO}_6]$  pana cand se atinge saturatia.

Afinitatea ionilor de plumb pentru anionii de molibden duce la formarea starii cristaline  $\text{PbMoO}_4$ , stare evidentiata si de masuratorile de difractie.

#### 4.6.4 Masuratori de spectroscopie UV-VIS

Figura 4.8 prezinta spectrul UV-VIS inregistrat pentru sticlele si ceramicile molibden-germanato-plumbate , care contin diferite concentratii de  $\text{MoO}_3$ . Pe masura ce creste concentratia ionilor de molibden se observa o crestere treptata a intensitatii acestor benzi, atingand maximum pentru probele cu  $x = 20\%$  mol de

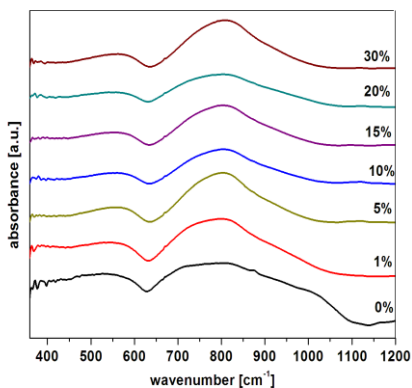
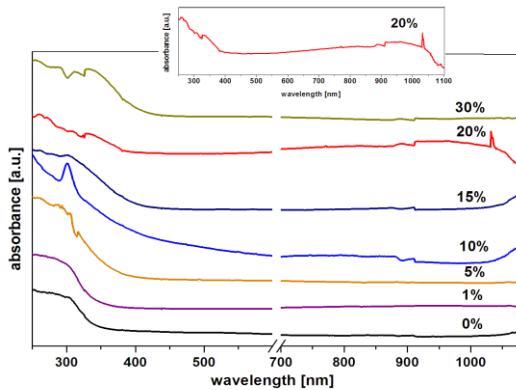


Fig. 4.7 Spectrele FT-IR ale sticlelor  $x\text{MoO}_3 \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ .



**Fig. 4.8** Spectrele de absorbtie UV-VIS ale sticlelor  $x\text{MoO}_3 \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ .

$\text{MoO}_3$ . Prin adaugarea de  $\text{MoO}_3$  la retea gazda, maximul absorbtiei se dovedeste a fi deplasat gardual spre zona lungimilor de unda mai mari.

Procesul de oxidare si reducere a ionilor  $\text{Mo}^{5+}$  poate fi foarte probabil si, in plus, este de asteptat sa participe la depolimerizarea retelei sticlei deoarece creaza ioni de oxigen nelegati si mai multe defecte de legatura [29].

#### 4.6.5 Masuratori de spectroscopie RES

Curba spectrului RES variaza o data cu cresterea continutului de  $\text{MoO}_3$  in probe. Pentru toate sticlele studiate, spectrul RES releva existenta unui semnal centrat in apropierea  $g \sim 5.2$ . Acest semnal este asociat cu prezenta ionilor  $\text{Mo}^{3+}$  [30,31].

## 4.7 Studiul structurii sistemului $x\text{WO}_3 \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$

În acest subcapitol se investigează efectul  $\text{WO}_3$  asupra proprietăților structurale, optice și electronice ale sticlelor și ceramicilor de  $x\text{WO}_3 \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ , cu  $x = 0 - 40\%$  mol în vederea posibilității aplicării lor la aparate electrochimice.

### 4.7.1 Masuratori de difracție de raze-X

Difractogramele probelor preparate și investigate sunt prezentate în (Fig. 4.9). Pentru probele cu  $x \leq 30\%$  mol  $\text{WO}_3$ , difractogramele prezintă halouri mai largi, caracteristice materialelor amorfe. Pentru proba cu  $x = 40\%$  mol de  $\text{WO}_3$ , s-a detectat prezența fazei cristaline  $\text{PbWO}_4$  identificată datorită prezenței picurilor marcate cu “\*”.

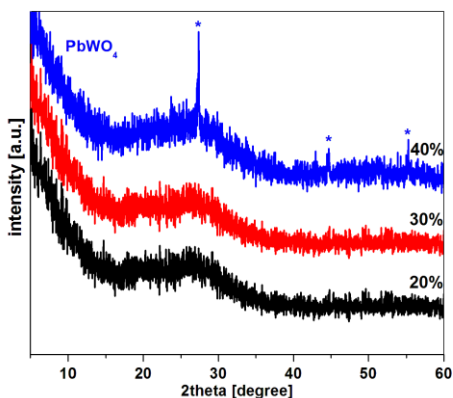


Fig. 4.9 Difractograme de raze X pentru sticlele  $x\text{WO}_3 \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ .

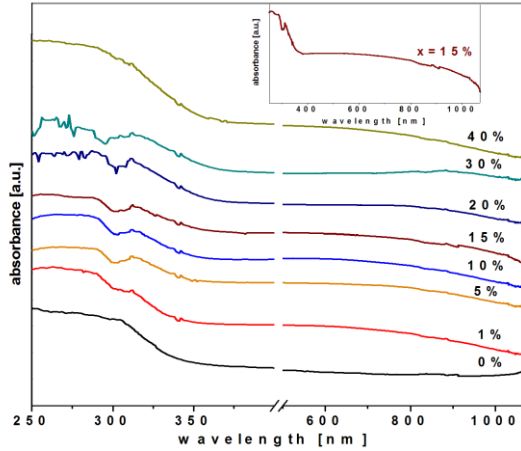
#### 4.7.2 Masuratori de spectroscopie FT-IR

Spectele FT-IR sugereaza ca incorporarea  $\text{WO}_3$  duce la distorsiuni ale rețelei care constau in largirea progresiva a benzilor centrate la 470, 520 si  $800\text{cm}^{-1}$ . Pe de alta parte, spectrele FT-IR indica faptul ca sticlele wolfram-germanato-plumbate cu un continut de dopant de pana la 40%mol isi mentin, in general, principalele trasaturi legate de prezenta unitatilor structurale caracteristice rețelei lor vitroase. Evolutia compozitionala a spectrelor FT-IR reflecta efectul de depolimerizare al rețelei germanato-plumbate datorat  $\text{WO}_3$  adaugat. Adaptarea rețelei vitroase la excesul de oxigen este posibila prin intrarea ionilor de wolfram: 1) in unitati structurale aferente  $[\text{WO}_4]$  si 2) ca si modificador de retea in unitati structurale  $[\text{WO}_6]$ .

#### 4.7.3 Masuratori de spectroscopie UV-VIS

Sticlele si vitroceramicile studiate continand concentratii mari de  $\text{WO}_3$  prezinta tranzitii electronice constand din doua benzi succesive ascutite situate intre 250 si 360 nm, urmate de o banda larga, nesimetrica, centrata la aproximativ 700 nm. Intensitatea benzilor de absorbtie UV-VIS creste pe masura ce creste concentratia de  $\text{WO}_3$  si interpretarea lor este realizata in detaliu in teza.

Spectrele optice de absorbtie prezinta mai multe benzi inguste situate in regiunea ultraviolet si vizibil si arata existenta unitatilor structurale  $[\text{PbO}_3]$ ,  $[\text{WO}_4]$  precum si prezenta ionilor  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{W}^{5+}$  in sticlele si vitroceramicile wolfram-germanato-plumbate . Pe baza acestei observatii s-a tras concluzia ca are loc o transformare treptata a ionilor de wolfram din pozitia tetraedrica in cea octaedrica



**Fig. 4.10** Spectrele de absorbtie UV-VIS ale sticlelor  $x\text{WO}_3 \cdot (100-x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}]$ .

insoita si de o crestere a ponderii ionilor de wolfram cu rol de modificador de retea din retelele sticlelor si vitroceramicilor studiate.

#### 4.7.4 Masuratori de spectroscopie RES

Spectrele acestor sticle prezinta o structura hiperfina, cu un semnal asimetric, cu factorii  $g$  perpendicular si paralel avand valorile  $g_{\perp} \approx 1.7$  si  $g_{\parallel} \approx 1.6$ , caracteristice ionilor de  $\text{W}^{5+}$  (cu configuratia electronica  $nd^1$ ) avand in sticlele oxidice o simetrie locala  $C_{4v}$  [32,33]. Acest semnal indica faptul ca ionii  $\text{W}^{5+}$  sunt prezenti in pozitiile octaedrice deformate axial, cu o legatura W-O scurta si o legatura W-O opusa mai lunga de-a lungul axei de simetrie a ionilor de oxigen [34].

Forma spectrelor RES nu se modifica in functie de continutul de dopant. Astfel, intensitatea semnalului si valorile factorului  $g$  raman neafectate atunci cand concentratia de  $WO_3$  creste.

#### **4.8. Studiul structurii sistemului $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[TeO_2 \cdot GeO_2]$**

Sticlele pe baza de oxid de germaniu dopate cu ioni de pamanturi rare au fost intens investigate datorita proprietatilor lor fizico-chimice, optice si spectroscopice care le fac aplicabile in optoelectronica. Oxidul de telur este un oxid al unui metal greu care poate juca rol de formator de retea vitroasa. Atunci cand el este introdus in matricea unei sticle, poate influenta proprietatile ei fizice (indicele de refractie, coeficientul de expansiune termica, rezistenta chimica, transmitanta in IR) facand sticla potrivita pentru a fi folosita in telecomunicatii.

Au fost preparate si studiate materialele vitroase din sistemul  $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[TeO_2 \cdot GeO_2]$  unde  $x = 0-50\%$  mol.

##### **4.8.1 Masuratori de spectroscopie FT-IR**

Crescand continutul de  $Gd_2O_3$  pana la 10%mol evolutia structurii sticlei poate fi explicata considerand adaptarea retelei la excesul de oxigen prin formarea unitatilor structurale  $[GeO_6]$ . Apoi, daca continutul de  $Gd_2O_3$  creste pana la 20%mol, se observa o tendinta de descrestere abrupta a intensitatii benzii situate la  $700cm^{-1}$  precum si o tendinta de deplasare spre lungimi de unda mai mari a benzilor din regiunea  $800-950 cm^{-1}$ . Schimbarile structurale care apar analizand spectrele IR, dezvaluie faptul ca  $Gd_2O_3$  produce



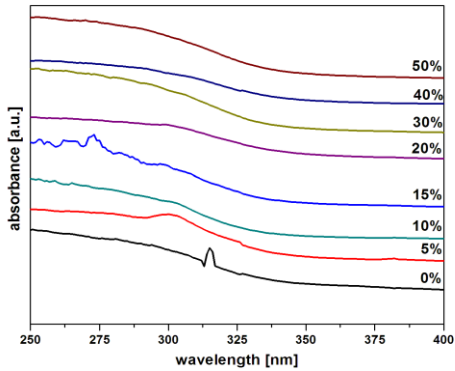
modificari in retea vitroasa teluro-germanata , interconectand in retea punti de Ge-O-Ge, Te-O-Te si Ge-O-Te.

Modelul curent acceptat pentru acest mecanism este cel de modificare a numarului de coordinare al germaniului din 4 la specii mai înalt coordonate pentru  $x \leq 10\%$  mol, urmata apoi de o descrestere a numarului de unitati structurale  $[\text{GeO}_6]$  cand concentratia se modifica între  $10 < x \leq 20\%$  mol. Acest mecanism structural este responsabil pentru anomalia germaniului, si inca ramane un domeniu de interes in studiul sticlelor [35,36].

#### **4.8.2 Masuratori de spectroscopie UV-VIS**

Incorporarea de ioni de gadoliniu in sticle a permis aparitia unor efecte de fotosensibilitate cu aplicatii in telecomunicatii, laseri si senzori. Fotosensibilitatea a fost explicata prin intermediu a doua mecanisme [37]: i) formarea de noi defecte paramagnetice prin iradierea cu radiatie UV, proces care depinde si de compozitia sticlei; ii) densificarea structurii sticlelor, proces care poate fi corelat cu cresterea indicelui de refractie. Densificarea sticlelor implica o schimbare in coordinarea ionilor  $\text{Ge}^{4+}$  din 4 in 6 ceea ce va duce la o compactare a sticlei insotita de o crestere a indicelui de refractie.

Legatura O=Ge din unitatea structurala  $[\text{GeO}_5]$  prezinta o absorbtie puternica in ultraviolet datorata tranzitiilor permise  $n-\pi^*$ . Este foarte posibil ca unitatile structurale  $[\text{GeO}_5]$  sa fie mai stabile termodinamic decat analogele lor,  $[\text{GeO}_6]$ , ducand la imbunatatirea caracterului amorf al acestor sticle.



**Fig. 4.11** Spectrele UV-VIS ale sticlelor  $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{TeO}_2 \cdot \text{GeO}_2]$ .

#### 4.8.3. Masuratori de spectroscopie RES

Ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  care dopeaza sticla de germanium si telur prezinta 6 semnale de rezonanta la  $g \approx 2.0, 2.8, 3.3, 4.3, 4.8$  si  $6$ . Analiza spectrelor RES obtinute pentru sistemul vitros  $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{TeO}_2 \cdot \text{GeO}_2]$  sugereaza ca ionii de  $\text{Gd}^{3+}$  apar atat sub forma speciilor izolate cat si a speciilor cuplate. Slaba intensitate a liniei de rezonanta de la  $g \approx 2$  arata ca numarul ionilor de gadoliniu cuplati este destul de mic chiar la concentratii mai mari de oxid de gadoliniu din probe. Aceasta se poate datora migratiei ionilor de  $\text{Gd}^{3+}$  in interiorul retelei sticlei. Procesul de migrare al ionilor de gadoliniu ar trebui sa duca la aparitia unui numar mai mare de ioni de  $\text{Gd}^{3+}$  in pozitiile formatorilor de retea.

## **4.9 Studiul structurii sistemului $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5]$**

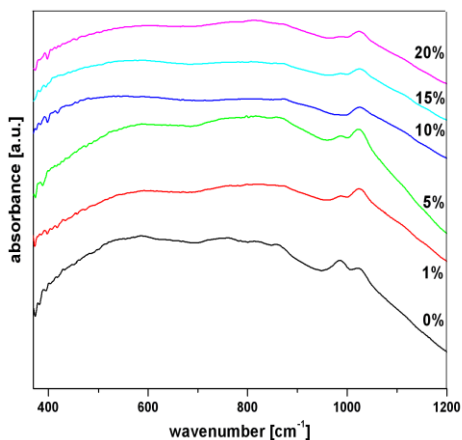
### **4.9.1. Masuratori de densitate**

Curba variatiei compositionale a densitatii prezinta doua maxime la  $x = 5$  si 20%mol  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . In ceea ce priveste volumul molar, acesta sufera transformari pronuntate avand valori minime pentru  $x = 5$  si 20%mol. Astfel pe masura ce continutul de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  creste pana la 5%mol, structura locala a vanadiului in sticla se schimba din geometria tetraedrica in cea pentagonala (numarul de coordinare a atomilor de vanadium se schimba din 4 in 5). Ulterior, adaugarea oxidului de gadolinu la retea formata din vanadiu si germaniu induce un surplus de oxigen in retea vitroasa. Oxigenul additional poate fi incorporat in retea ca si oxigen nelegat prin ruperea punctilor de oxigen avand ca efect atingerea numarului maxim de germaniu patru-coordinati.

Pentru  $x \leq 5\%$ mol si  $x = 20\%$ mol, densitatea de impachetare a oxigenului creste ceea ce indica faptul ca retea sticlei devine mai compacta.

### **4.9.2. Masuratori de spectroscopie FT-IR**

Analizand schimbarile structurale asa cum rezulta din analiza spectrului IR, am constatat ca ionii de gadolinu au o afinitate pronuntata pentru unitatile  $[\text{VO}_4]$  care contin oxigenii nelegati necesari pentru compensarea sarcinii. Introducerea in exces de oxigen duce la formarea unitatilor structurale  $[\text{VO}_5]$ . Numarul acestora atinge valoarea maxima pentru  $x = 5\%$ mol de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , fapt



**Fig.4.12** Spectrele FT-IR ale sistemului vitros  $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{GeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5]$ .

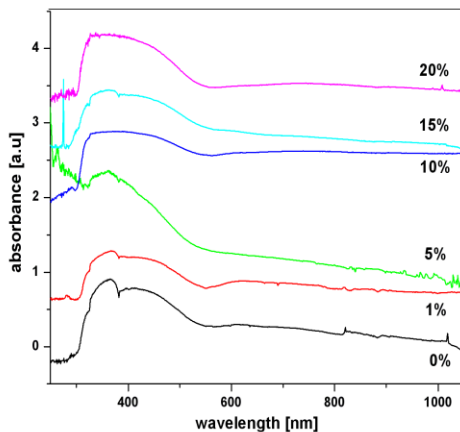
care este în concordanță cu măsurătorile de densitate. În continuare, adăugarea unui surplus de oxigen implică transformarea unităților  $[\text{VO}_5]$  în  $[\text{VO}_4]$  și duce la formarea unităților structurale ortovanadate  $\text{VO}_4^{3-}$ . Formarea unităților ortovanadate libere creează: 1) microcavități în rețea și 2) creșterea densității și densificării locale (pentru probele cu  $x = 20\%$  mol).

#### 4.9.3. Măsurători de spectroscopie UV-VIS

Examinând spectrul UV-VIS observăm că toate probele manifestă o absorbție puternică în regiunea 300–530 nm. Această absorbție largă din domeniul UV se presupune a fi datorată prezenței ionilor de vanadium simultan în trei stări de valență, 3+, 4+ și 5+. Se știe că ionii de vanadium trivalenți prezintă o bandă UV

caracteristica la 350–400 nm, ionii tetravalenti de vanadium posedea o absorbtie la aproximativ 420 nm, iar ionii pentavalenti de vanadium sunt cunoscuti ca avand o configuratie  $d^0$  a electronilor periferici si prezentand doar benzi UV.

Benzele localizate la aproximativ 360 nm corespund ionilor  $V^{5+}$ . Acest rezultat arata ca incorporarea ionilor de  $Gd^{3+}$  in matricea gazda are o influenta directa asupra legaturilor  $V=O$ , ele nefiind conservate. Spectrul UV-VIS este dominat de un schimb de sarcina de tipul  $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$  [38,39].



**Fig.4.13** Spectrele UV-VIS ale sistemului vitros  $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[GeO_2 \cdot V_2O_5]$ .

## Concluzii selective

1. Au fost preparate opt sisteme vitroase si vitroceramice dopate cu ioni de pamanturi rare si metale tranzitionale prin metoda subracirii topitunii.
2. Aceste sisteme au fost investigate prin: i) spectroscopie FT-IR, UV-VIS si RES; ii) prin masuratori de densitate si iii) difractie de raze X; datele obtinute prin intermediul acestor masuratori fiind in deplin acord intre ele.
3. Caracteristicile structurale obtinute experimental pentru cateva dintre sistemele vitroase preparate au fost validate si prin simulari de Modelare Moleculara.
4. La sistemele investigate a fost observata asa numita anomalie a germaniului, care a fost pusa in evidenta atat prin masuratori spectroscopice IR si UV-VIS cat si prin simulari numerice de Modelare Moleculara a structurii acestora.
5. In plus, in cazul sistemului  $x\text{CuO}\cdot(100 - x)[7\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}_2]$ , s-a urmarit si modul in care este influentata evolutia anumitor parametrii specifici daca in matrice se adauga  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cea mai importanta modificare se inregistreaza in spectrul RES al acestor sisteme, manifestata prin disparitia structurii hiperfine (datorata interactiunilor dipolare si de superschimb, respectiv formarii perechilor  $\text{Cu}^{2+}\text{-O- Cu}^{2+}$ ) in cazul probelor care contin ioni de aluminiu.

## **BIBLIOGRAFIE SELECTIVA:**

1. I.Ardelean, Introducere in studiul materialelor oxidice cu structura vitroasa, Ed.Nap.Star, Cluj-Napoca, 2002
2. Spartan'04, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370 Irvine, CA 92612.
3. M. J. Frisch, et all, Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
4. S. Rada, R. Chelcea, E. Culea, J Mol Model (2011) 17:165–171
5. S. Rada, M. Culea, E. Culea, J. Phys. Chem. A 112(44) (2008) 11251.
6. S. Rada, M. Culea, M. Neumann, E. Culea, Chem. Phys. Lett. 460 (2008) 196.
7. S. Rada, E. Culea, J. Molec. Struct 929 (2009) 141.
8. S. Rada, T. Ristoiu, M. Rada, I. Coroiu, V. Maties, E. Culea, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 69.
9. I. Kashif, Samy A. Rahman, A.G. Mostafa, E.M. Ibrahim, A.M. Sanad, J. Alloys Compd. 450(1–2) (2008) 352-358.
10. M.A. Ghauri, S.A. Siddiqi, W.A. Shah, M.G.B. Ashiq, M. Iqbal, J. Non-Cryst. Solids, 355(50–51) 2009 2466-2471.
11. L. Abbas, L. Bih, A. Nadiri, Y. El Amraoui, D. Mezzane, B. Elouadi, J. Molec. Struct. 876(1–3) 2008 194-198.
12. F. H. ElBatal, A. M. Abdelghany, R. L. Elwan, J. Molec. Struct. 1000 (2011) 103-108.
13. F. H. ElBatal, Y. M. Hamdy, S. Y. Marzouk, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 991-1000.
14. S. Rada, E.Culea, R.Chelcea, M.Rada, A.Bot, N.Aldea, V.Rednic, Ceramics International 39 (2013) 1403–1411
15. L. Bih, L. Abbas, S. Mohdachi, A. Nadiri, J. Molec. Struct. 891 (2008) 173.
16. Baldassare Di Bartolo (Ed.), Spectroscopy of Solid-State Laser – Type Materials, Plenum Publishing Corporation, New York, 1987, p. 238.

17. A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, second ed. Springer, Berlin, 1989.
18. S. Rada, M. Culea, M. Rada, P. Pascuta, V. Maties, E. Culea, J. *Molec. Struct.* 937 (2009) 70.
19. E. I. Kamitsos, Y. D. Yianopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, H. Jain, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11755.
20. L. Baia, T. Iliescu, S. Simon, W. Kiefer, *J. Molec. Struct.* 599(1-3) (2001) 9.
21. M. K. Murthy, J. Ip, *Nature* 201 (1964) 285.
22. G. S. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1695.
23. B. L. Shivachev, T. Petrov, H. Yoneda, R. Titorenkova, B. Mihailova, *Scripta Materialia* 61 (2009) 493.
24. G. S. Henderson, H. M. Wang, *Eur. J. Mineral* 14 (2002) 733.
25. G. Vetter, F. Queyroux, P. Labe, M. Goreaud, *J. Solid State chem.* 45(3) (1992) 293.
26. R. M. Atkins, V. Mizrahi, *Electron. Lett.* 28 (1992) 1742.
27. D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 22.
28. Z. Zhang, (1993) *Phys Chem Glasses* 34:95
29. S. B. M. Krishna, A. R. Babu, R. Sree. Ch, D. K. Rao, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1754-1761
30. F. Farges, R. Siewert, G. E. Brown, A. Guesdon, *Canadian Mineralogist* 44 (2006) 731-753.
31. R. J. Landry, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 1422-1423.
32. O. Cozar, D. A. Magdas, I. Ardelean, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1032-1035.
33. K. J. Rao, *Struct. Chem. Glasses* (2002) 463.
34. N. Srinivasa Rao, P. Raghava Rao, Y. Gandhi, Ch. S. Rao, G. S. Baskaran, V. R. Kumar, N. Veeraiah, *Physica B* 406 (2011) 4494.
35. S. Rada, E. Culea, *J. Non-Cryst. Solids*, 357(7) (2011) 1724-1728.
36. S. Rada, M. Rada, E. Culea, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 62-66.



37. M. Ferraris, D. Milanese, C. Contardi, Q. Chen, Y. Menke, J. Non-Cryst. Solids 347 (2004) 246.
38. D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D. C. Konigsberger, B. M. Wechuysen, Vibrat. Spectrosc. 43 (2007) 140.
39. X. Gao, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 1261.