

**UNIVERSITATEA „BABEȘ - BOLYAI” CLUJ – NAPOCA
FACULTATEA DE FIZICĂ**

TEZĂ DE DOCTORAT

**STUDIUL STĂRILOR LOCALE ȘI
INTERACȚIUNILOR MAGNETICE ALE
IONILOR DE TRANZIȚIE ÎN MATRICI
OXIDICE VITROASE**

SIMONA LUPȘOR

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. univ.dr. IOAN ARDELEAN**

Cluj Napoca

2010

INTRODUCERE	6
CAPITOLUL 1. STUDIUL STRUCTURII STICLELOR PE BAZĂ DE As_2O_3 ȘI B_2O_3	8
1.1. Structura sticlelor pe bază de As_2O_3 și B_2O_3	8
1.2. Comportarea ionilor de mangan și fier în matrici oxidice vitroase	14
- Comportarea ionilor de mangan în matrici oxidice vitroase	14
- Comportarea ionilor de fier în matrici oxidice vitroase	16
Bibliografie	19
CAPITOLUL 2. UNELE METODE UTILIZATE ÎN STUDIUL STRUCTURII ȘI AL PROPRIETĂȚILOR STICLELOR OXIDICE	21
2.1. Spectroscopie de absorbție în infraroșu	21
2.2. Spectroscopie Raman	23
2.3. Rezonanță paramagnetică electronică	27
2.4. Proprietăți magnetice ale sistemelor de sticle	31
2.5. Comportare magnetică a sistemelor vitroase	35
2.5.1. Utilizarea măsurătorilor de susceptibilitate magnetică în studiul sistemelor vitroase ce conțin ioni ai metalelor de tranziție	36
Bibliografie	41
CAPITOLUL 3. TEHNICILE EXPERIMENTALE	43
3.1. Prepararea și pregătirea probelor	43
3.1.1. Prepararea probelor	43
3.1.2. Pregătirea probelor	45
3.2. Tehnici de măsură utilizate	45
3.2.1. Difracție de raze X	45
3.2.2. Spectroscopie de absorbție în infraroșu (IR)	48
3.2.3. Spectroscopie Raman	50
3.2.4. Rezonanță paramagnetică electronică	52
3.2.5. Măsurarea susceptibilității magnetice	54
Bibliografie	57

CAPITOLUL 4. REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND STUDIUL STRUCTURII STICLELOR DIN SISTEMELE $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$, $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ și $xMO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ UNDE MO => MnO SAU Fe_2O_3	58
4.1. Studiul comparativ prin spectroscopiile FT – IR și Raman al sticlelor din sistemele $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ și $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	58
4.1.1. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al matricilor vitroase $As_2O_3 \cdot TeO_2$ și $As_2O_3 \cdot PbO$	58
4.1.2. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	61
4.1.3. Studiul comparativ prin spectroscopie FT–IR al sistemelor vitroase $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	66
4.1.4. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde BO => TeO_2 sau PbO	69
4.1.5. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde BO => TeO_2 sau PbO	70
4.1.6. Studiul comparativ prin spectroscopie Raman al matricilor vitroase $As_2O_3 \cdot TeO_2$ și $As_2O_3 \cdot PbO$	71
4.1.7. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	73
4.1.8. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	75
4.1.9. Studiul comparativ prin spectroscopie Raman al sistemelor vitroase $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde BO => TeO_2 sau PbO	78
4.1.10. Studiul comparativ prin spectroscopie Raman al sistemelor vitroase $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde BO => TeO_2 sau PbO	79
4.2. Studiul comparativ prin spectroscopiile FT – IR și Raman al sticlelor din sistemele $xMO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	79
4.2.1. Studiul prin spectroscopie FT – IR al sticlelor din sistemele $xMO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	80
4.2.2. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $xMO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$, unde MO => MnO sau Fe_2O_3	86

4.3. Studiul comparativ prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) și măsurători de susceptibilitate magnetică al sticlelor din sistemele $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$, $xMO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ și $xMO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ unde $MO \Rightarrow MnO$ sau Fe_2O_3	88
4.3.1. Studiul comparativ prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) al sticlelor din sistemele $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow TeO_2$ sau PbO și $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$	88
4.3.2. Studiul comparativ prin măsurători de susceptibilitate magnetică al sticlelor din sistemele $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow TeO_2$ sau PbO și $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$	93
4.3.3. Studiul comparativ prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) al sticlelor din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow TeO_2$ sau PbO și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$	98
4.3.4. Studiul comparativ prin măsurători de susceptibilitate magnetică al sticlelor din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow TeO_2$ sau PbO și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$	104
Bibliografie	110
CONCLUZII	112

INTRODUCERE

Studiile prezentate în lucrarea de față au ca scop obținerea de noi date experimentale care să clarifice rolul structural al metalelor de tranziție și influența pe care o au asupra proprietăților fizice ale matricilor oxidice vitroase. Formarea unei imagini complexe și complete asupra comportării acestor ioni în sticlele oxidice s-a realizat prin diferitele metode de investigare utilizate: spectroscopiile de absorbție în IR și Raman, rezonanță paramagnetică electronică, (RPE) și măsurători de susceptibilitate magnetică. În acest context, cercetările realizate prin intermediul acestei lucrări s-au realizat în vederea determinării structurale și magnetice a sticlelor oxidice având ca formatori As_2O_3 și B_2O_3 pentru diferite concentrații ale ionilor de mangan și fier.

Lucrarea cu titlul „Studiul stărilor locale și interacțiunilor magnetice ale ionilor de tranziție în matrici oxidice vitroase” conține patru capitole.

Capitolul 1, pe baza datelor din literatura de specialitate, prezintă principalele rezultate privind structura As_2O_3 și B_2O_3 în stare cristalină și vitroasă cât și schimbările structurale datorate introducerii diferiților modificatori în aceste sticle. În același timp se realizează și o prezentare a comportării ionilor de mangan și fier în matrici oxidice vitroase.

În capitolul 2, pe baza datelor din literatura de specialitate, sunt descrise aspectele teoretice și experimentale ale metodelor utilizate în studiul structurii și al proprietăților sticlelor oxidice: spectroscopiile de absorbție în IR și Raman, rezonanță paramagnetică electronică, (RPE), și măsurători de susceptibilitate magnetică.

Capitolul 3, prezintă modul de preparare al sticlelor studiate și tehnicile de măsură utilizate (difracția de raze X, spectroscopie de absorbție în IR și spectroscopie Raman, etc).

Capitolul 4, prezintă rezultatele experimentale obținute în urma studiului efectuat asupra sticlelor din sistemele $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$, $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ și $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 . Interpretarea datelor experimentale s-a realizat comparativ pentru cele șase sisteme studiate cu scopul obținerii unui tablou complet în ceea ce privește schimbările structurale apărute în sticle și ale proprietăților lor magnetice, în funcție de modificatorii utilizați și de concentrația ionilor de mangan și fier.

Partea de concluzii pune în evidență cele mai importante rezultate: simetria locală atribuită fiecărei vecinătăți a ionului din matricile studiate, stabilirea domeniilor de concentrații în care ionii magnetici participă la interacțiuni de superschimb, etc. Determinarea valorilor valențelor ionilor elementelor de tranziție contribuind la evidențierea rolului matricii și a ionului de impuritate asupra proprietăților structurale ale sistemelor de sticle studiate.

CAPITOLUL 1. STUDIUL STRUCTURII STICLELOR PE BAZĂ DE As_2O_3 ȘI B_2O_3

1.1. Structura sticlelor pe bază As_2O_3 și B_2O_3

Sticlele oxidice reprezintă materiale solide necristaline în care deși atomii sunt dispuși la distanțe asemănătoare ca și în cristale, aranjarea lor în spațiu nu este regulată. În aceste materiale ordinea cristalină la distanță lipsește, dar este prezentă o ordine locală [1]. Sticlele oxidice având ca formatori de rețea vitroasă oxizi precum As_2O_3 au fost studiate datorită proprietăților deosebite pe care le prezintă.

As_2O_3 este unul din principalii formatori de sticle, ca urmare, este foarte important să se cunoască structura acestuia în stare vitroasă. Se identifică As_2O_3 ca un puternic formator având o configurație bazată pe unități piramidale AsO_3 (fig.1.1). Lungimea legăturii As-O este cuprinsă între valorile (1,72-1,81 Å) iar valorile unghiurilor între legăturile O-As-O și As-O-As sunt cuprinse între (90-103°) și respectiv (123-135°) [2,3].

Structura sticlei pe bază de B_2O_3 este un exemplu de structură bazată pe unități triunghiulare, prin comparație cu sticlele pe baza de SiO_2 , GeO_2 și P_2O_5 a căror structură este c În stare cristalină, B_2O_3 are structură cu simetrie hexagonală având grupa spațială

$P3_1(C_3^2)$, cu parametrii de rețea $c = 8,317 \text{ \AA}$ și $a = 4,325 \text{ \AA}$ și trei unități de formulă pe celula elementară [4]. aracterizată prin unități tetraedrale (aceste unități au fost găsite și în cristalele corespunzătoare). Studiile de difracție prin raze X efectuate pe B_2O_3 în stare vitroasă au reliefat că atomii de bor sunt înconjurați de trei atomi de oxigen în prima sferă de coordinare [5]. Folosind regulile lui Zachariasen, Warren și colaboratorii [6] au arătat că trioxidul de bor în stare vitroasă este constituit din unități structurale planare triunghiulare BO_3 , legate în mod aleator prin ioni de oxigen situați în vârfurile triunghiului. Borul se află în centrul triunghiului, distanța B-O fiind de $1,38 \text{ \AA}$, iar distanțele O-O de $2,40 \text{ \AA}$. În modelul structural al B_2O_3 propus de Sperry și Mackenzie [7] și prezentat în figura 1.4 la temperaturi relativ joase (Fig.1.4.a), structura B_2O_3 topit constă dintr-o rețea bidimensională formată din inele boroxol și triunghiuri, legate între ele prin punți de oxigen. Adăugând diferiți modificatori (Li_2O , K_2O , PbO , etc) la B_2O_3 , se obțin sticle cu compoziția chimică binară în care modificatorul determină schimbarea parțială a coordonării borului (de la trei la patru) complicând și mai mult structura acestor sticle [8]. S-a constatat că pe lângă triunghiuri, inele boroxol și lanțuri cu oxigeni nepunțați având legăturile chimice saturate cu ioni metalici ai modificatorului (Na^+ , Pb^{2+} , etc.) pot apărea și alte formațiuni structurale mai complexe, în care unii atomi de bor sunt coordinați tetraedric (cu patru atomi de oxigen - BO_4), iar alții triunghiular (cu trei atomi de oxigen - BO_3) [9].

Spectrele IR au fost studiate pentru o serie de sticle borate conținând ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase[10,11]. Au fost investigate prin spectroscopie IR sticle oxidice conținând ioni de fier. Introducerea ionilor de fier în sticle produce unele modificări structurale dar poate duce și la apariția unor unități structurale specifice ionilor de fier. Astfel pot apărea unitățile structurale FeO_4 și FeO_6 . [12,13]. Spectrul Raman pentru B_2O_3 vitros a fost studiat de mai mulți autori [14]. Acest spectru prezintă două benzi largi în regiunile $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, $1250-1550 \text{ cm}^{-1}$ și o bandă foarte îngustă la $\sim 806 \text{ cm}^{-1}$. Comparând spectrul Raman al B_2O_3 cristalin cu cel al compusului similar vitros se constată o mare diferență. Oxidul de bor cristalin nu conține inele boroxol, ci este format dintr-o înșiruire de triunghiuri BO_3 [16,17].

Prin introducerea unui oxid alcalin în sticla oxidică borată se observă o serie de modificări în rețeaua acesteia prin apariția grupărilor pentaborat. Sistemele alcalino-borate $xM_2O-(100-x)B_2O_3$ cu $M = Li, Na, K, Rb$ și Cs au fost studiate de mai mulți autori [18], evidențiindu-se caracterul similar al tuturor spectrelor Raman ale acestor sisteme, pentru valori mici ale concentrației modificatorului ($x < 20 \text{ \%mol}$).

În cazul concentrațiilor mici ale modificatorului, banda de la $\sim 806 \text{ cm}^{-1}$ este banda caracteristică spectrului. Odată cu creșterea concentrației, această bandă își pierde din intensitate, iar în spectru apare o nouă bandă la $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$. De remarcat că pentru toate sticlele alcalino-borate, banda de la $\sim 806 \text{ cm}^{-1}$ dispăre la valori $x > 20 \text{ \%mol}$, iar banda de la $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ se deplasează spre frecvențe mai mici odată cu creșterea concentrației. Brill [19] a atribuit banda de la $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ vibrației de respirație a inelelor cu șase membri având un tetraedru BO_4 (triborat, tetraborat sau pentaborat), iar banda deplasată spre numere de undă mai mici corespunde inelelor cu șase membri, având două tetraedre BO_4 (diborat, ditriborat sau dipentaborat)[19]. În urma studiilor efectuate mai recent s-a ajuns la următoarele concluzii: grupările diborat se identifică prin prezența unei benzi în jurul valorii de $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$; grupările pentaborat se identifică prin prezența simultană a benzilor din jurul valorilor de $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ [20, 21]; grupările tetraborat și triborat au o bandă intensă la 770 cm^{-1} și una slabă la 930 cm^{-1} , dar nu prezintă benzi în regiunea $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ [22]. Deci, banda de la $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ nu poate indica singură prezența unei anumite grupări, ci trebuie corelată cu alte benzi; grupările metaborat tip lanț sunt caracterizate prin apariția benzilor de la $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 675 \text{ cm}^{-1}$ [23].

1.2. Comportarea ionilor de mangan și fier în matrici oxidice vitroase Comportarea ionilor de mangan în matrici oxidice vitroase

Configurația electronică d^5 (Mn^{2+} și Fe^{3+}) are pentru atomul liber, starea fundamentală ${}^6S_{5/2}$ și posedă un moment orbital unghiular nul. Parcurgând toate variantele de simetrii ale vecinătății ionului paramagnetic $3d^5$ (Fe^{3+} , Mn^{2+}) s-au determinat valorile factorului g care poziționează tranzițiile de rezonanță induse între nivelele energetice rezultate în urma despicării, pentru fiecare caz în parte, în aproximația câmpului cristalin intens.

Vecinătățile ionilor $3d^5$ care conduc la semnale RPE izotrope având factori $g_{ef} \cong 4,285$ și $g_{ef} \cong 3,33$ sunt cele tetragonale sau cubice distorsionate tetragonal, pentru explicarea existenței absorbțiilor respective s-a elaborat teoria în aproximația câmpului cristalin intens [24].

Ionii Mn^{2+} au fost studiați prin RPE în sticle pe bază de bor [25], în sticle fosfate și telurate [26]. Spectrele RPE ale ionilor Mn^{2+} sunt caracterizate prin absorbțiile de rezonanță: $g_{ef} \cong 4,3$, $g_{ef} \cong 3,3$ și $g_{ef} \cong 2,0$. Absorbția de rezonanță situată la $g_{ef} \cong 4,3$ prezintă structură hiperfină, în sticlele telurate în domeniul de concentrații $x < 1$ %mol MnO. S-a pus în evidență absorbția de rezonanță centrată la $g_{ef} \cong 2,0$, lărgită neomogen de interacțiunile dipolare în sticle din sistemul $x MnO(1-x)[B_2O_3 \cdot 0,04K_2O]$, la concentrații joase, studiate de către DeWijn și Van Balderen [27]. Absorbția la $g_{ef} \cong 2,0$ are shf bine rezolvată, interacțiunile ionilor Mn^{2+} cu componentele necubice ale câmpului cristalin fiind slabe.

Griscom și colab.[28] au studiat spectrele RPE ale ionilor Mn^{2+} în compuși policristalini și în sticle din sistemul $Li_2O-B_2O_3$. Spectrele Mn^{2+} din seria de sticle conținând 5, 20, 30 și 50% mol Li_2O sunt caracterizate de sextetul hiperfin situat la $g_{ef} \cong 2,0$, extins pe un domeniu de 500G și de o absorbție nerezolvată, de lărgime constantă, centrată la $g_{ef} \cong 4,3$, corespunzător simetriei tetragonale sau cubice distorsionată tetragonal.

Schreurs [29] studiind ionii de mangan în matrici vitroase având structura complexă, a observat pentru prima dată în sticlele oxidice rezolvarea shf la valori $g > 2,002$. La un câmp magnetic $B=100G$ s-a evidențiat o absorbție de rezonanță centrată la $g \cong 9,4$ cu shf izotropă corespunzând simetriei rombice iar la $B=1500G$ s-a rezolvat shf pentru absorbția de rezonanță centrată la $g_{ef} \cong 4,3$. Vecinătatea ionilor Mn^{2+} care generează shf în cazul $g_{ef} \cong 4,3$ diferă de cea a ionilor implicați în absorbțiile de rezonanță de la $g_{ef} \cong 9,4$ sau $g_{ef} \cong 2,0$, corespunzând unei simetrii rombice.

Spectrele RPE trasate la temperatura camerei, pentru sistemul $xMnO(1-x)[95TeO_2 \cdot 5PbO]$, la concentrații mici au relevat o puternică dependență a structurii spectrelor și a valorilor parametrilor RPE de concentrație[30]. Pentru un conținut scăzut de MnO, spectrul RPE constă din absorbții distincte, centrate la valorile $g_{ef} \cong 4,28$ și $g_{ef} \cong 2,0$. Peste concentrația de 5 % mol MnO absorbțiile centrate la $g_{ef} \cong 2,0$ devin preponderente, acoperindu-le pe cele de la $g_{ef} \cong 4,28$. Semnalele de absorbție având $g_{ef} \cong 4,28$ sunt caracteristice ionilor Mn^{2+} izolați situați într-un câmp cristalin intens, iar cele cu $g_{ef} \cong 2,0$ sunt date de ionii Mn^{2+} cuplați prin interacțiuni de superschimb. În cazul sticlelor telurate [30] s-au detectat, la concentrații foarte mici, semnale de rezonanță la $g \cong 4,28$ având structură hiperfină, iar la $g_{ef} \cong 2,0$ semnale largi și fără structură hiperfină, chiar și la concentrații de MnO foarte mici.

Pentru sistemul $xMnO(1-x)[Bi_2O_3 \cdot GeO_2]$, spectrele RPE obținute pentru ionii Mn^{2+} conțin două absorbții centrate la $g_{ef} \cong 4,3$ și $g_{ef} \cong 2,0$ intensitatea lor relativă depinzând de concentrația MnO pentru concentrații mari spectrul se reduce la o singură linie de rezonanță centrată la $g_{ef} \cong 2,0$ [31]. Linia de rezonanță de la $g_{ef} \cong 4,3$ prezintă structură hiperfină la concentrații mici. La un conținut mai mic de 3 %mol MnO intensitatea absorbției centrate la $g_{ef} \cong 4,3$ crește aproape liniar cu creșterea concentrației de MnO iar pentru concentrații mai mari de 30 %mol acest semnal dispare. Lărgimea liniei de rezonanță de la $g_{ef} \cong 4,3$ este aproape independentă de concentrație. Linia de rezonanță de la $g_{ef} \cong 2,0$ nu prezintă structura hiperfină, lărgimea liniei de rezonanță crescând aproape liniar cu creșterea conținutului de MnO.

Absorbția de rezonanță centrată la $g_{ef} \cong 4,3$ este datorată ionilor Mn^{2+} izolați situați în stări având simetria octaedrică distorsionată tetragonal. Forma și evoluția acestor linii cu creșterea

conținutului ionilor de Mn^{2+} în matricea vitrosă studiată indică structura și simetria unităților structurale în care se dispun ionii de mangan. Rezoluția structurii hiperfine scade cu creșterea concentrației atât datorită fluctuațiilor câmpului de liganzi în vecinătatea ionului Mn^{2+} cât și a interacțiunilor dipolare [32].

Absorbția de rezonanță de la $g_{ef} \cong 2,0$ este o linie largă și a fost atribuită ionilor Mn^{2+} clusterizați. Urmărind evoluția lărgimii acestei linii de rezonanță pentru $x < 30$ %mol aceasta crește liniar cu creșterea conținutului de MnO, astfel în acest domeniu de concentrații ionii Mn^{2+} participă la interacțiuni dipolare. La concentrații $x > 30$ %mol MnO panta acestei dependențe se micșorează indicând că ionii Mn^{2+} participă și la interacțiuni magnetice de superschimb [32].

Comportarea ionilor de fier în matrici oxidice vitroase

Ionii Fe^{3+} au fost studiați prin RPE în sticle oxidice pe bază de bor [33], telur [34], bismut [35], fosfor [36], germaniu [37] și siliciu [38]. Spectrele RPE ale ionului Fe^{3+} sunt caracterizate, în general, prin absorbții de rezonanță la $g_{ef} \cong 9,7$ [39], $g_{ef} \cong 6$ [40], $g_{ef} \cong 4,3$ [41] și $g_{ef} \cong 2,0$ [42,43], intensitatea lor relativă depinzând puternic de compoziție.

Linia de rezonanță de la $g_{ef} \cong 9,7$ poate fi asociată ionilor Fe^{3+} dispuși în vecinătăți rombice. Rezonanța de la $g_{ef} \cong 6$ este atribuită ionilor Fe^{3+} izolați, aflați în vecinătăți cu simetrie octaedrică sau tetraedrică distorsionată axial sau tetragonal. Rezonanța de la $g_{ef} \cong 4,3$ corespunde ionilor Fe^{3+} izolați, situați în vecinătăți octaedrice distorsionate rombice sau tetragonal. Linia, centrată la $g_{ef} \cong 2,0$, poate fi atribuită și ionilor Fe^{3+} implicați în interacțiuni magnetice [44].

În general s-a constatat că în sticlele borate dopate cu ioni de fier principalele absorbții de rezonanță sunt la $g_{ef} \cong 4,3$ și $g_{ef} \cong 2,0$ iar creșterea conținutului de Fe_2O_3 duce la trecerea treptată a ponderii absorbției de rezonanță de la $g_{ef} \cong 4,3$ la $g_{ef} \cong 2,0$. Neliniaritatea dependenței de concentrația de fier a intensității absorbției de la $g_{ef} \cong 2,0$ sugerează prezența ionilor de fier în stări de valență mixtă (Fe^{3+} și Fe^{2+}). Îngustarea liniei de rezonanță de la $g_{ef} \cong 2,0$ la adăugarea de Fe_2O_3 în probă este datorată ionilor de fier implicați în interacțiuni magnetice de superschimb, în general de natură antiferomagnetică [45].

CAPITOLUL 2. METODE UTILIZATE ÎN STUDIUL STRUCTURII ȘI A PROPRIETĂȚILOR STICLELOR OXIDICE

2.1. Spectroscopie de absorbție în infraroșu

Spectroscopia în infraroșu este una din cele mai folosite metode pentru studiul structurii moleculare, precum și pentru analiza calitativă și cantitativă a substanțelor. Radiația IR (cu frecvența între 4000 și 400 cm^{-1}) este utilizată în determinarea structurii deoarece este absorbită de legăturile interatomice care în diferite medii vor absorbi intensități diferite la frecvențe variabile. Astfel, spectroscopia IR implică colectarea informațiilor despre absorbția și analiza radiației IR sub forma unui spectru. Frecvențele la care apar absorbții de radiații IR pot fi corelate direct cu legăturile din compusul respectiv.

Prima ipoteză a existenței unei corelații între spectrul în infraroșu și structura chimică aparține lui Abney și Festing [1], care în 1881, au arătat că diferite grupe funcționale se caracterizează prin benzi de absorbție în IR, în așa fel încât apariția anumitor benzi în spectru corespunde în mod necesar prezenței anumitor grupe funcționale în moleculă. Pentru că fiecare legătură interatomică poate vibra în câteva moduri : „stretching” (întindere/comprimare) sau „bending” (deformare) fiecare legătură poate absorbi mai multe frecvențe. Semnalele apărute în cazul întinderii sunt mai puternice decât cele apărute în cazul deformării, totuși absorbția mai slabă care apare în cazul deformării poate fi folosită în diferențierea unor tipuri de legături similare [2,3]. Interpretarea spectrelor IR ale sticlelor se face comparând rezultatele cu cele existente în literatura de specialitate pentru cristalele corespunzătoare [4].

2.2. Spectroscopie Raman

Efectul Raman constă în aceea că lumina monocromatică, din IR, ultraviolet și vizibil, difuzată de un mediu transparent, conține pe lângă radiații cu frecvența luminii incidente și o serie de radiații cu frecvențe mai mici sau mai mari. Efectul Raman este determinat de variația distribuției sarcinii electronice sub efectul radiației electromagnetice aplicate și nu de variația distribuției sarcinii nucleare din moleculă. În spectroscopia Raman se lucrează cu radiație luminoasă de frecvență mult superioară vibrațiilor moleculare. În plus, din punct de vedere practic și experimental, proba investigată trebuie să fie expusă unui fascicul monocromatic intens, condiții îndeplinite de către un fascicul laser [5].

2.3. Rezonanță paramagnetică electronică

Rezonanța paramagnetică electronică reprezintă o metodă modernă de investigare a structurii interne a materiei, observabilă însă în sisteme ce posedă un moment magnetic intrinsec sau un moment magnetic unghiular, diferit de zero. Termenul de „rezonanță” presupune realizarea unui acord între mișcarea de precesie a momentelor magnetice într-un câmp magnetic exterior și un câmp de radiofrecvență. Interpretarea spectrelor se face prin două metode: în prima metodă se pornește de la spectrul ionului liber și se consideră diferite modele ale vecinătății care să corespundă spectrelor obținute experimental iar a doua metodă implică cunoașterea hamiltonianului de spin. Aceasta a doua metodă este mai des utilizată datorită numărului mic de termeni ce apar efectiv în hamiltonian.

Rezonanța paramagnetică electronică este o metodă utilizată la stabilirea pozițiilor atomilor în structura și la studiul simetriei locale, în descrierea stărilor fundamentale și caracterizarea efectelor vecinătății asupra nivelelor energetice ale centrilor paramagnetici. Metoda constă în studiul despicerii nivelelor electronice ale atomilor în prezența unui câmp magnetic extern [6].

În cazul sticlelor, RPE a fost folosită pentru studierea a doua tipuri de centri paramagnetici: impurități substituționale cum sunt metalele tranzitionale sau pământurile rare și centrii paramagnetici induși prin iradiere.

În cazul ionilor metalelor de tranziție, interacțiunea electronilor 3d exteriori cu liganzii este atât de puternică încât doar spinul electronic contribuie la fenomene magnetice.

Radiațiile electromagnetice puternice, particulele încărcate și neutronii pot cauza defecte structurale permanente prin interacțiunea cu materia. Defectele rezultate depind de tipul radiației [6].

2.4. Proprietăți magnetice ale sistemelor de sticle

Existența în matricile diamagnetice vitroase a ionilor metalelor de tranziție 3d determină comportări magnetice diferite, comportări ce depind de concentrația ionilor metalici, de starea de valență a acestora și de structura sticlei [7, 8, 9].

2.5. Comportare magnetică a sistemelor vitroase

2.5.1. Utilizarea măsurătorilor de susceptibilitate magnetică în studiul sistemelor oxidice ce conțin ioni ai metalelor de tranziție

Comportarea magnetică a substanțelor poate fi caracterizată cu ajutorul valorilor susceptibilității magnetice. Efectul acțiunii unui câmp magnetic extern asupra substanței depinde de susceptibilitatea magnetică χ , care se definește ca raportul dintre valoarea magnetizării (sub acțiunea câmpului magnetic de intensitate H) și intensitatea câmpului magnetic H.

a) Substanțele diamagnetice sunt substanțe ușor respinse de câmpul magnetic spre valori mai mici ale acestuia, $\chi < 0$; sunt substanțe la care toate păturile electronice ale atomilor sunt complet ocupate. Se observă că, în acest caz, susceptibilitatea este o mărime independentă de temperatură. Starea diamagnetică a substanței este o proprietate generală ce caracterizează toți oxizii în care nu sunt electroni neîmperecheați, existând și excepții.

b) Substanțele paramagnetice sunt substanțe ușor atrase de câmpul magnetic spre valori mai mari ale acestuia, $\chi > 0$; sunt substanțe în care există pături electronice parțial ocupate. În acest caz rezultă un moment magnetic per atom diferit de zero. Interacțiunea între momentele magnetice atomice (ionice) este zero.

c) Substanțele ordonate magnetic sunt substanțe puternic atrase de câmpul magnetic, $\chi \gg 0$. Ca și în cazul substanțelor paramagnetice păturile electronice sunt parțial ocupate rezultând un moment magnetic nenul pe atom (ion) și în plus, față de cazul acestora, momentele magnetice interacționează între ele. În această categorie cele mai cunoscute sunt materialele feromagnetice, ferimagnetice, antiferomagnetice.

Proprietățile magnetice ale sticlelor sunt date în principal tocmai de ionii paramagnetici, identitatea și caracteristicile sticlei de bază influențând într-o măsură mai mică aceste proprietăți. Excepții apar atunci când materialul gazdă influențează specia paramagnetică (speciile paramagnetice) în așa măsură încât determină modificarea stării ionice a acesteia, sau când câmpul de ligand modifică într-un mod semnificativ momentul unghiular al electronului neîmperecheat din ionul paramagnetic.

Discutarea unor rezultate experimentale. S-a evidențiat că prezența ionilor de fier în diferite stări de valență depinde de compoziția chimică a matricii vitroase, de valența cationilor formatorilor și modificatorilor de rețea vitroasă și de condițiile de preparare. Proprietățile magnetice ale sticlelor oxidice cu ioni de fier au fost atribuite cuplajelor antiferomagnetice între ionii Fe^{2+} - Fe^{3+} , Fe^{2+} - Fe^{2+} și Fe^{3+} - Fe^{3+} . Prezența ionilor Fe^{2+} a fost sugerată pentru prima dată în structura sticlei în cazul matricii $2\text{B}_2\text{O}_3$ - SrO [12, 13].

Sticlele cu un conținut ridicat de fier au constituit probe interesante pentru o serie de cercetări referitoare la proprietățile magnetice ale ionilor impuritate [14,15,16]. Cercetările de RPE, efectuate de Frieble și colab.[17] asupra unor sticle $55\text{Fe}_2\text{O}_3$ · $45\text{P}_2\text{O}_5$ având concentrația relativă $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ variabilă, au stabilit că cea mai mare parte a ionilor impuritate sunt cuplați antiferomagnetic formând perechi Fe^{2+} - Fe^{3+} . Cercetările realizate de către Moon și colab. [18] asupra comportării magnetice a sticlelor $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ · $(1-x)[4\text{B}_2\text{O}_3$ · $\text{BaO}]$ utilizând măsurători de susceptibilitate magnetică și RPE, au ajuns la concluzia că nici chiar la concentrații mici, ionii Fe^{3+} nu sunt haotic distribuiți în matricea sticlei. Începând cu ~ 3% mol Fe_2O_3 ionii Fe^{3+} sunt încorporați în structuri locale conform afinității lor. Ionii de fier există cu precădere ca ioni izolați, perechi și grupări de trei, care sunt cuplați antiferomagnetic.

Măsurători de susceptibilitate magnetică asupra unor serii de sticle pe bază de bor dopate cu mangan [19], au fost efectuate de Schinkel și Ratheau [20]. Dependența de temperatură a susceptibilității acestor sticle la temperaturi înalte, a indicat o comportare antiferomagnetică, similară celei obținute pentru oxizii cristalini. Studiile privind proprietățile magnetice realizate pentru sticlele pe baza de fosfor cu mangan, [21], și pentru alte sticle oxidice cu ioni metalici tranziționali de către Frieble [17], și Landry [22], evidențiind comportări similare. Calculele teoretice efectuate de Simpson [23] și Hasegawa [24] au arătat că în astfel de sisteme pot să apară interacțiuni de schimb negative.

Rezultate interesante au fost obținute în cazul sticlelor din sistemele B_2O_3 - Li_2O , [25] și B_2O_3 - PbO , [26], conținând mangan. Aceste rezultate indică rolul important pe care îl joacă natura matricii vitroase în distribuția ionilor de mangan în diferite unități structurale și în stările de valență ale acestor ioni. Având în vedere prezența în aceste sticle a ionilor Mn^{2+} și Mn^{3+} , rezultă că proprietățile lor magnetice se pot explica prin participarea la interacțiunile de superschimb a perechilor: Mn^{2+} - Mn^{2+} , Mn^{3+} - Mn^{3+} și Mn^{2+} - Mn^{3+} [19].

CAPITOLUL 3. TEHNICILE EXPERIMENTALE

3.1. Prepararea și pregătirea probelor

În vederea efectuării unui studiu privind comportarea ionilor de mangan și de fier în diferite sticle oxidice s-au preparat noi sisteme de sticlă în care rolul formatorului de rețea vitroasă îl joacă As_2O_3 și B_2O_3 , iar modificatorii de rețea vitroasă au fost: TeO_2 , PbO și Li_2O , prezența în matrice a oxizilor modificatori amintiți mai sus determinând stabilitatea sticlei [1- 4]. S-au preparat următoarele sisteme de sticle: $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$, $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ și $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 . Probele au fost obținute prin metoda subrăcirii topiturii. Pentru obținerea sticlelor studiate s-au folosit următoarele substanțe: MnCO_3 , Fe_2O_3 , As_2O_3 , H_3BO_3 , PbO , Li_2CO_3 și TeO_2 . Aceste substanțe au fost amestecate în proporții stoechiometrice date de formula de mai sus, mojarate un timp suficient de lung pentru a se realiza o bună omogenizare și apoi au fost introduse direct la temperatura de $1250\text{ }^\circ\text{C}$ într-un cuptor electric, unde au fost ținute timp de 5 minute. Alegerea temperaturii de topire s-a făcut având în vedere că temperaturile de descompunere și topire a componentelor se situează sub 1000°C .

3.2. Tehnicile de măsură utilizate

Structura probelor a fost analizată prin difracție de raze x, folosind probă sub formă de pulbere, cu un difractometru Bruker D8 Advanced.

Spectrele FT – IR au fost înregistrate cu un spectrometru Bruker Equinox 55 cu un domeniu spectral cuprins între $7500\text{-}370\text{ cm}^{-1}$. Detecția a fost efectuată de un detector DLATGS cu fereastra de KBr. Rezoluția spectrală a fost de aproximativ $0,5\text{ cm}^{-1}$. Pentru aceste măsurători probele au fost preparate folosind metoda pastilării în KBr.

Spectrele Raman au fost înregistrate pe bucăți de probă, la temperatura camerei, utilizând modulul FRA 106-S atașat spectrometrului Equinox 55 cu un domeniu spectral cuprins între $3600\text{-}70\text{ cm}^{-1}$. S-a folosit un laser Nd :YAG, cu o putere maximă nominală de 500 mW răcit cu aer și cu o radiație de 1064 nm. Detecția a fost efectuată cu un detector ultrasensibil D418-T, cu Ge, răcit cu azot lichid. Rezoluția spectrală a fost de aproximativ 1 cm^{-1} .

Spectrele RPE au fost obținute la temperatura camerei cu un spectrometru Adani Portable EPR Spectrometer PS8400 în bandă X (9,4 GHz). Pentru aceste măsurători s-au folosit cantități egale de probă sub formă de pulbere închise în tuburi port – probă de sticlă.

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au fost efectuate cu o balanță de tip Faraday într-un interval de temperatură de $80\text{ - }300\text{K}$. Sensibilitatea balanței este de 10^{-7} emu/g .

CAPITOLUL 4. REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND STUDIUL STRUCTURII STICLELOR DIN SISTEMELE $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$, $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ ȘI $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, UNDE $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ SAU Fe_2O_3

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma investigării prin spectroscopiile FT – IR, Raman, RPE și măsurători de susceptibilitate magnetică a sistemelor $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ și $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ și $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 .

4.1. Studiul comparativ prin spectroscopiile FT – IR și Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ și $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

4.1.1. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ și $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$

Spectrele de absorbție FT – IR ale matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ și $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ sunt prezentate în figurile 4.1.a și 4.1.b. iar atribuirile structurale ale benzilor de absorbție se regăsesc în tabelul 4.1. Ele au fost discutate pe baza metodei oferite de Tarte [3] și Condrate [4] comparând rezultatele experimentale cu cele obținute pentru aceeași oxizi în fază cristalină. În cazul acestor sisteme s-au folosit spectrele oxizilor As_2O_3 [5 – 8], PbO [7, 9] și TeO_2 [8, 10 – 15] în fază vitroasă și cristalină.

În spectrul FT – IR al As_2O_3 cristalin s-au observat și identificat patru benzi proeminente precum : ν_1 ($\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$) – vibrații simetrice totale de întindere; ν_2 ($\sim 625 \text{ cm}^{-1}$) – vibrații simetrice totale de deformare; ν_3 ($\sim 812 \text{ cm}^{-1}$) – vibrații de întindere dublu degenerate și ν_4 ($\sim 495 \text{ cm}^{-1}$) – vibrații de deformare dublu degenerate ale unităților structurale AsO_3 [5 – 7]. Spectrul PbO cristalin prezintă trei benzi de absorbție situate la: $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 377 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ [9]. De asemenea, studii noi sugerează existența unor benzi între $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$ datorită unor grupări structurale PbO_4 [7]. TeO_2 cristalin prezintă două benzi de absorbție la $\sim 772 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor ecuatoriale (ν_{eq}) și respectiv axiale (ν_{ax}) [8, 10]. De asemenea, studii ale sticlelor pe bază de TeO_2 au evidențiat apariția unor noi benzi la: $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de întindere ale unităților piramidale trigonale (tp) TeO_3 cu atomi de oxigen nepunțați [11]; $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor continue ale unităților TeO_3 (tp) [11]; $\sim 754 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturilor $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ în structuri formate din unități TeO_3 , unități simetrice TeO_4 și unități deformate TeO_4 [12 – 14]; $\sim 719 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturilor $\text{Te} - \text{O}$ din unitățile TeO_3 [15]; $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de întindere ale unităților bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 cu atomi de oxigen punțați [11]; $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de întindere ale unităților bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 cu atomi de oxigen punțați [11].

Urmărind spectrul FT – IR al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ (fig. 4.1. a) se poate observa că acesta prezintă cinci benzi de absorbție la: $\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 794 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 594 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 407 \text{ cm}^{-1}$. Banda de la $\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor simetrice totale de întindere ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 [5 – 7]. Benzile de la $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 794 \text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor de întindere dublu degenerate ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 [5 – 7]. Banda de la $\sim 594 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor simetrice totale de deformare ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 [5 – 7]. Banda de la $\sim 407 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor legăturilor $\text{Pb} - \text{O}$ din unitățile PbO_4 [7].

În spectrul FT – IR al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ (fig. 4.1. b.) se poate observa că acesta prezintă patru benzi de absorbție la: $\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 854 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 733 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 644 \text{ cm}^{-1}$. Banda de la $\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor simetrice totale de întindere ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 [5 – 7]. Banda de la $\sim 854 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită atât vibrațiilor de întindere dublu degenerate ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 [5 – 7] cât și vibrațiilor de întindere ale unităților piramidale trigonale (tp) TeO_3 cu atomi de oxigen nepunțați [11]. Banda de la $\sim 733 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturilor $\text{Te} - \text{O}$ din unitățile TeO_3 [15]. Banda de la $\sim 644 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită atât vibrațiilor simetrice totale de deformare ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 [5 – 7] cât și vibrațiilor de întindere ale unităților bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 cu atomi de oxigen punțați [11].

Structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ este formată predominant din unități structurale caracteristice As_2O_3 . PbO ajută la formarea rețelei vitroase prin ruperea legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$, în acest caz ionul de plumb fiind legat de patru ioni de oxigen

printr-o legătură covalentă și participând la rețeaua vitroasă sub formă de unități PbO_4 ca modificator.

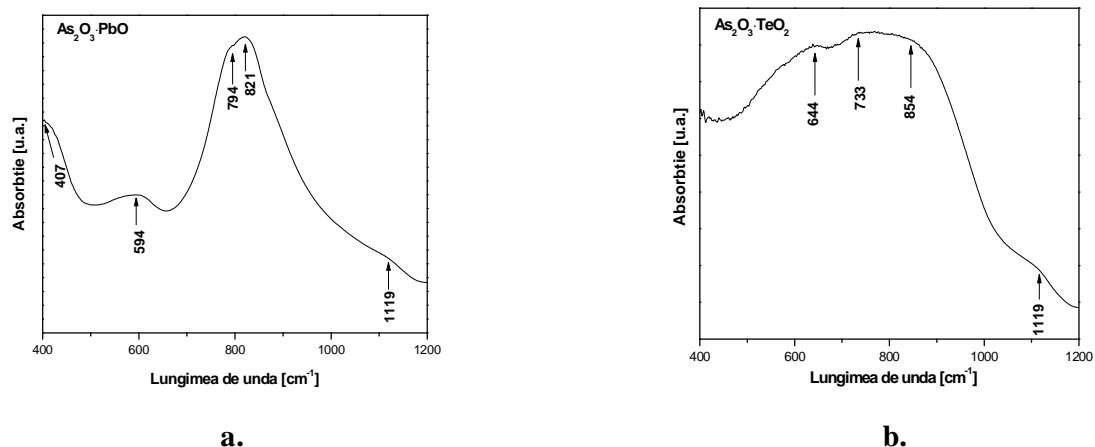


Fig.4.1. Spectrele FT – IR ale matricilor vitroase, a. $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ și b. $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$.

Structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ este formată atât din unități structurale caracteristice As_2O_3 cât și din unitățile caracteristice TeO_2 . În această matrice cei doi oxizi joacă un rol competitiv în formarea matricii vitroase fără să se poate preciza cu exactitate care dintre cei doi oxizi are rolul hotărâtor.

Tabelul 4.1. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele de absorbție FT – IR ale matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ și $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]		Atribuirea
$\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$	$\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$	
$\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații simetrice totale de întindere ale legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3
$\sim 821 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații de întindere dublu degenerate ale legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3
	$\sim 854 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de întindere dublu degenerate ale legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3 , Vibrații de întindere ale unităților piramidale trigonale (tp) TeO_3 cu atomi de oxigen nepunțați
$\sim 794 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații de întindere dublu degenerate ale legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3
	$\sim 733 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de întindere simetrică ale legăturilor Te – O din unitățile TeO_3
$\sim 594 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 644 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații simetrice totale de deformare ale legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3
$\sim 407 \text{ cm}^{-1}$		Vibrațiile legăturilor Pb – O din unitățile PbO_4

4.1.2. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

În continuare s-a urmărit, prin spectroscopie FT – IR, modul în care adiția controlată a MnO sau Fe_2O_3 influențează structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$.

Spectrele de absorbție FT – IR ale sistemelor vitroase $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S1) [1] și $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(1-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S2)[2] cu $0 \leq x \leq 50$ %mol sunt prezentate în figurile 4.2 și 4.3 iar atribuirile structurale ale benzilor de absorbție sunt prezentate în tabelul 4.1. Spectrele au fost interpretate pornind de la spectrul FT – IR al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ discutat în paragraful 4.1.1 și au fost analizate pe baza metodei oferite de Tarte [3] și Condrate [4] comparând rezultatele experimentale cu cele obținute pentru oxizii în fază cristalină. În cazul acestor sisteme s-au folosit spectrele oxizilor As_2O_3 [5 – 8], PbO [7, 9] și TeO_2 [8, 10 – 15] în fază vitroasă și cristalină menționate în capitolul 4.1.1 și de asemenea spectrele oxizilor MnO_2 și Mn_3O_4 [9] și Fe_2O_3 [10, 11] în fază cristalină. Vibrațiile legăturilor Mn-O în unitățile din MnO_2 au fost observate la $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 335 \text{ cm}^{-1}$ și în unitățile din Mn_3O_4 la $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 393 \text{ cm}^{-1}$ [9]. În Fe_2O_3 pur vibrațiile caracteristice legăturilor Fe – O în unitățile FeO_4 au fost identificate la $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$, iar vibrațiile caracteristice legăturilor Fe – O în unitățile FeO_6 au fost identificate la $\sim 580 - 550 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ [18, 19].

Urmărind spectrele FT – IR ale sistemelor (S1) și (S2) se poate observa că banda de la $\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$, în cazul sistemului (S1), se lărgeste odată cu introducerea MnO pentru 0,5 %mol după care se îngustează din nou și se deplasează treptat spre $\sim 1093 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. În cazul sistemului (S2) această bandă se lărgeste și crește în intensitate odată cu introducerea Fe_2O_3 pentru 0,5 %mol după care descrește și se îngustează deplasându-se spre $\sim 1084 \text{ cm}^{-1}$ pentru 5 %mol dispărând complet pentru 20 %mol. În cazul sistemului (S1) benzile de la $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 794 \text{ cm}^{-1}$ descresc în intensitate pentru 0,5 %mol după care cresc în intensitate, pentru 10 %mol observându-se doar o singură bandă centrată la $\sim 813 \text{ cm}^{-1}$. Această bandă continuă să crească pentru 20 %mol iar pentru $x \geq 35$ %mol se desparte din nou în cele două benzi, cea de la $\sim 794 \text{ cm}^{-1}$ fiind deplasată spre $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$, iar cea de la $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$ spre $\sim 848 \text{ cm}^{-1}$. În cazul sistemului (S2) benzile de la $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 794 \text{ cm}^{-1}$ se unesc într-o singură bandă centrată la $\sim 813 \text{ cm}^{-1}$. Aceasta crește în intensitate până la 5 %mol, după care scade pentru 10 %mol și crește din nou pentru concentrațiile următoare. Apariția unei noi benzi situate la $\sim 693 \text{ cm}^{-1}$ și atribuită vibrațiilor simetrice totale de deformare ale legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3 [5 – 7] poate fi observată în ambele sisteme. Această bandă apare pentru 10 %mol și dispare pentru 35%mol în cazul sistemului (S1), iar în cazul sistemului (S2) aceasta apare la 0,5 %mol și dispare la 10 %mol. Banda de la $\sim 594 \text{ cm}^{-1}$ în cazul sistemului (S1) rămâne aproximativ constantă până la 10% mol când se deplasează spre $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ și intensitatea ei crește, ca apoi să continue să se deplaseze spre numere de undă mai mari, spre $\sim 616 \text{ cm}^{-1}$ și să descrească din nou pentru 50 %mol. Această creștere poate fi datorată contribuției vibrațiilor legăturilor Mn – O din unitățile MnO_2 [9]. În cazul sistemului (S2) această bandă se deplasează spre $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ și crește pentru 0,5 %mol după care scade lent și continuă să se deplaseze ajungând la $\sim 616 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. Creșterea intensității acestei benzi pentru 0,5 %mol poate fi datorată contribuției vibrațiilor caracteristice legăturilor Fe – O în unitățile FeO_6 [18, 19]. În cazul sistemului (S1) se poate observa apariția unei benzi noi pentru $x = 20$ %mol situată la $\sim 449 \text{ cm}^{-1}$ și atribuită atât vibrațiilor legăturilor Pb – O din unitățile PbO_4 [7] cât și vibrațiilor legăturilor Mn – O din unitățile MnO_2 [9]. Această bandă crește în intensitate odată cu creșterea concentrației de MnO.

Banda de la $\sim 407 \text{ cm}^{-1}$ în cazul sistemului (S1) crește în intensitate pe tot domeniul compozițional. Pentru 35 %mol această bandă apare centrată la $\sim 423 \text{ cm}^{-1}$ datorată suprapunerii ei cu banda de la $\sim 449 \text{ cm}^{-1}$ dar pentru $x = 50$ %mol cele două benzi apar ca două contribuții distincte. În cazul sistemului (S2) banda de la $\sim 407 \text{ cm}^{-1}$ descrește lent

până la 5 %mol dispărând complet pentru 10 %mol ca apoi să apară din nou pentru $x = 20$ %mol și să crească în intensitate. Datorită evoluției și poziției ei se poate presupune că pentru $x \geq 20$ %mol la această bandă contribuie și vibrațiile caracteristice legăturilor Fe – O în unitățile FeO_6 [18, 19].

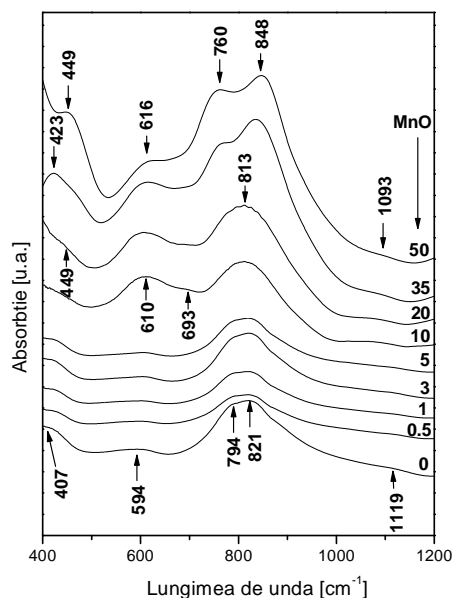


Fig. 4.2. Spectrele FT – IR ale sistemului vitros $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S1), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

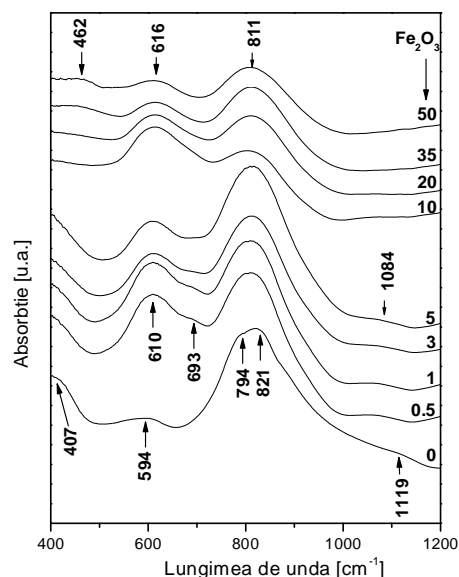


Fig.4.3. Spectrele FT – IR ale sistemului vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

În cazul sistemului (S1) adăția manganului modifică treptat structura matricii vitroase. Influența ionilor de mangan asupra structurii matricii vitroase se poate observa din analiza spectrelor. Astfel, adăția controlată a MnO conduce la:

- contractarea legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3 prezente în spectrul FT – IR prin intermediul vibrațiilor simetrice totale de întindere ale acestor legături;
- creșterea numărului de legături As – O – As din unitățile AsO_3 sau/și a lungimii acestor legături prezente în spectrul FT – IR prin intermediul vibrațiilor de întindere dublu degenerate ale acestor legături;
- apariția unei benzi, pentru concentrații intermediare, atribuită vibrațiilor simetrice totale de deformare ale legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3 și dispariția ei pentru concentrații mari, $x \geq 35\%$ mol. Concentrațiile pentru care această bandă poate fi observată ($10 \leq x \leq 20\%$ mol) reprezintă un punct de inflexiune în structura acestor sticle. Pentru aceste concentrații structura sticlelor tinde să fie cea mai dezordonată din tot domeniul compozițional;
- creșterea numărului de legături As – O – As din unitățile AsO_3 prezente în spectrul FT – IR prin intermediul vibrațiilor simetrice totale de deformare și/sau apariția unităților MnO_2 și creșterea numărului acestora odată cu creșterea concentrației de MnO . Deplasarea benzii care corespunde acestor unități spre lungimi de undă mai mari și scăderea intensității acestei benzi pentru 50 % mol poate fi datorată modificării lungimii legăturilor As – O – As care contribuie la această absorbție sau ruperii acestor legături de către ionii de mangan introduși și apariției legăturilor Mn – O din unitățile MnO_2 ;

- creșterea numărului unităților PbO_4 ;
- apariția și creșterea unităților MnO_2 .

În cazul sistemului (S2) adăția ionilor de fier conduce la o modificare semnificativă a matricii vitroase. Comparativ cu sistemul (S1), unde structura matricii se modifică semnificativ începând cu 10 %mol MnO în acest sistem modificările încep cu 0,5 %mol Fe_2O_3 . Domeniul compozițional cu $10 \leq x \leq 50$ % mol în cazul sistemului (S1) își are corespondent în intervalul $0,5 \leq x \leq 5$ % mol în cazul sistemului (S2). Peste această concentrație, respectiv pentru $x \geq 10$ %mol, unitățile PbO_4 dispar, restul benzilor descresc în intensitate comparativ cu domeniul anterior, spectrele se uniformizează observându-se o structură formată din unități AsO_3 care participă la absorbție prin intermediul vibrațiilor de întindere dublu degenerate și de deformare ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ precum și din unități FeO_6 . Urmărind forma spectrelor de absorbție în IR se remarcă că structura sticlelor se dezordonează treptat odată cu adăția Fe_2O_3 . Sticlele devin mai dezordonate pentru $x \geq 10$ %mol Fe_2O_3 .

4.1.3. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $x\text{MO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

Acest subcapitol oferă, prin intermediul spectroscopiei FT – IR, informații privind modul în care introducerea și adăția controlată a MnO sau Fe_2O_3 influențează structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$.

Spectrele de absorbție FT – IR ale sistemelor vitroase $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S3) [16] și $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S4) [17] cu $0 \leq x \leq 50$ %mol sunt prezentate în figurile 4.4 și 4.5 iar atribuirile structurale ale benzilor de absorbție sunt prezentate în tabelul 4.1. Spectrele au fost interpretate pornind de la spectrul FT – IR al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ discutat în paragraful 4.1.1 și au fost discutate pe baza metodei oferite de Tarte [3] și Condrate [4] comparând rezultatele experimentale cu cele obținute pentru oxizii în fază cristalină. În cazul acestor sisteme s-au folosit spectrele oxizilor As_2O_3 [5 – 8], PbO [7, 9], TeO_2 [8, 10 – 15], MnO_2 și Mn_3O_4 [9] și Fe_2O_3 [18, 19] în fază vitroasă și cristalină menționate în capitolul 4.1.1.

Urmărind spectrele FT – IR ale sistemelor (S3) și (S4) se poate observa că în cazul sistemului (S3) banda de la $\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$ scade încet pe tot domeniul compozițional dispărând complet pentru 50 %mol. În cazul sistemului (S4) această bandă scade încet și dispăre complet pentru 20 %mol. Banda de la $\sim 854 \text{ cm}^{-1}$, în cazul sistemului (S3) scade până la 5 %mol după care crește din nou deplasându-se spre lungimi de undă mai mici, respectiv $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. În cazul sistemului (S4) această bandă scade până la 3 %mol după care crește deplasându-se spre $\sim 812 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. În cazul sistemului (S3) banda de la $\sim 733 \text{ cm}^{-1}$ scade încet până la 5 %mol după care crește și se deplasează spre $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. Pentru sistemul (S4) banda de la $\sim 733 \text{ cm}^{-1}$ scade încet până la 5 %mol după care crește și se deplasează spre $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. Banda de la $\sim 644 \text{ cm}^{-1}$, în cazul sistemului (S3), scade până la 5 %mol deplasându-se spre $\sim 565 \text{ cm}^{-1}$ după care este acoperită de banda centrată la $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. În cazul sistemului (S4) această bandă scade până la 5 %mol deplasându-se spre $\sim 561 \text{ cm}^{-1}$ după care este acoperită de banda centrată la $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. În cazul sistemului (S3) se poate observa apariția unei benzi noi situată la $\sim 422 \text{ cm}^{-1}$ pentru 10 %mol care crește odată cu creșterea concentrației de MnO . Această bandă este datorată vibrațiilor legăturilor $\text{Mn} - \text{O}$ în unitățile MnO_2 [9] a căror intensitate crește cu creșterea concentrației de MnO . În cazul sistemului (S4) se poate observa apariția unei benzi noi situate la $\sim 462 \text{ cm}^{-1}$ pentru 10 %mol datorată vibrațiilor caracteristice legăturilor $\text{Fe} - \text{O}$ în unitățile FeO_6 [10, 11]. Intensitatea acestei benzi crește odată cu creșterea concentrației de Fe_2O_3 .

În cazul sistemului (S3) adăția manganului modifică lent structura matricii vitroase. Influența ionilor de mangan asupra structurii matricii vitroase se poate observa din analiza spectrelor. Astfel, adăția controlată a MnO conduce la:

- contractarea legăturilor As – O – As din unitățile AsO_3 prezente în spectrul FT – IR prin intermediul vibrațiilor simetrice totale de întindere ale acestor legături;
- pentru $x \geq 10$ %mol, are loc o posibilă creștere a numărului de legături As – O – As din unitățile AsO_3 sau/și a lungimii acestor legături prezente în spectrul FT – IR prin intermediul vibrațiilor de întindere dublu degenerate ale acestor legături și a unităților piramidale trigonale (tp) TeO_3 cu atomi de oxigen nepunțați;
- transformarea treptată a unităților TeO_3 prezente în spectrul FT – IR prin intermediul vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturilor Te – O în unități bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 ;

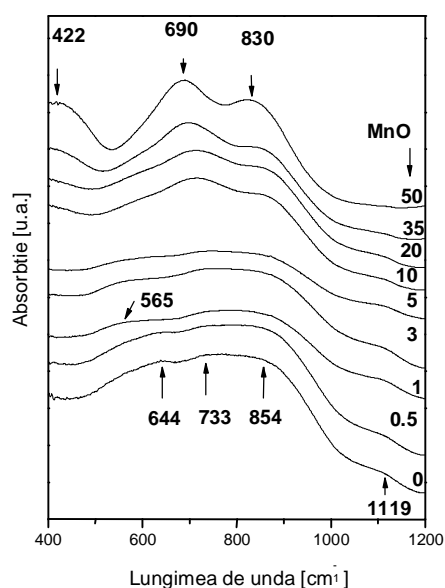


Fig. 4.4. Spectrele FT – IR ale sistemului vitros $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S3), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

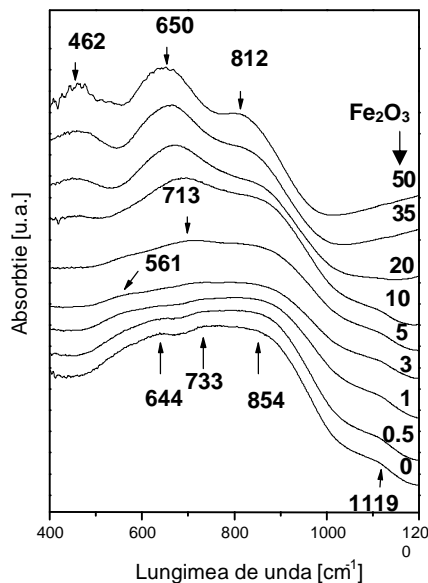


Fig. 4.5. Spectrele FT – IR ale sistemului vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S4), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

Adăția controlată a MnO influențează treptat structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$. Pentru primul domeniu compozițional ($0 \leq x \leq 0,5$ %mol) nu apar schimbări semnificative. Peste aceste concentrații influența ionilor de mangan este semnificativă. În cazul sistemului (S4), odată cu adăția ionilor de fier, sticlele studiate au o comportare asemănătoare cu cele din sistemul (S3). Singura diferență semnificativă constă în apariția în acest sistem a unităților FeO_6 .

4.1.4. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}]$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO

Acest subcapitol oferă, prin intermediul spectroscopiei FT – IR, informații privind modul în care introducerea controlată a MnO influențează structura matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}$ (unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO).

Urmărind spectrele FT – IR ale sistemelor vitroase $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S1) și $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S3) cu $0 \leq x \leq 50$ %mol, prezentate în fig. 4.2 și 4.4, se poate afirma că până la 5 %mol MnO structurile propuse pentru cele două matrici au următoarele modificări. După cum se poate remarca din forma spectrelor sistemului (S1), (fig.4.2.) sticlele preparate sunt cele mai dezordonate pentru cu $0 \leq x \leq 5$ %mol MnO. De asemenea, din forma spectrelor (fig.4.4.) în cazul sistemului (S3) probele studiate prezintă o structură mai dezordonată pentru $1 \leq x \leq 5$ %mol MnO. Peste această concentrație, în cazul sistemului (S1), se regăsesc aceleași benzi care apar în matricea vitroasă, puțin deplasate, ceea ce înseamnă că, pentru aceste concentrații, ionii de mangan introduși în matricea vitroasă modifică lungimea legăturilor As – O – As și unghiurile interne ale unităților AsO_3 , favorizează creșterea numărului unităților PbO_4 și apariția unităților MnO_2 . În cazul sistemului (S3) se poate observa pentru $x \geq 10$ %mol, o deplasare a benzilor prezente în matricea vitroasă spre lungimi de undă mai mici. În cazul acestui sistem modificările care apar odată cu creșterea concentrației de MnO (pentru $x \geq 10$ %mol) constau în modificarea lungimii legăturilor As – O – As și a unghiurilor interne ale unităților AsO_3 , creșterea unităților piramidale trigonale (tp) TeO_3 cu atomi de oxigen nepunțați, transformarea treptată a unităților TeO_3 în unități bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 cu atomi de oxigen punțați și apariția unităților MnO_2 . Urmărind comparativ cele două sisteme pentru $x \geq 10$ %mol MnO, se poate afirma că în cazul sistemului (S1), în care avem un formator de rețea vitroasă, respectiv As_2O_3 , adiția treptată a MnO nu modifică unitățile structurale caracteristice matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ ci legăturile caracteristice acestor unități. În schimb, în cazul sistemului (S3), caz în care există o competiție permanentă pentru rolul de formator în matrice între cei doi oxizi, se poate observa că adiția MnO modifică unitățile structurale caracteristice matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ cât și legăturile caracteristice acestor unități.

4.1.5. Studiul comparativ prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}]$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO

Acest subcapitol oferă, prin intermediul spectroscopiei FT – IR, informații privind modul în care introducerea controlată a Fe_2O_3 influențează structura matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}$ (unde $\text{BO} \Rightarrow \text{PbO}$ sau TeO_2).

Urmărind spectrele FT – IR ale sistemelor vitroase $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2)[2] și $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S4)[17] cu $0 \leq x \leq 50$ %mol prezentate în fig. 4.3 și 4.5 se poate afirma că în cazul sistemului (S2) are loc o intensificare a benzilor odată cu introducerea Fe_2O_3 până la 5 %mol după care intensitatea acestor benzi scade. Se poate remarca că pentru $x \geq 10$ %mol Fe_2O_3 sticlele studiate se dezordonează mai accentuat odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 . Totodată, se poate observa o deplasare a benzilor atribuite vibrațiilor As – O – As din unitățile AsO_3 care semnifică modificarea lungimii legăturilor As – O – As precum și unghiurile interne ale unităților AsO_3 , dispariția unităților PbO_4 și apariția unităților FeO_6 . În cazul sistemului (S4), până la 0,5 %mol nu se observă modificări semnificative în structura matricii vitroase. Peste această concentrație modificările care apar constă în dezordonarea probelor cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 , $1 \leq x \leq 5$ %mol. Peste concentrația 5 %mol se evidențiază modificarea lungimii legăturilor As – O – As și a unghiurilor interne ale unităților AsO_3 , creșterea unităților piramidale trigonale (tp) TeO_3 cu atomi de oxigen nepunțați, transformarea treptată a unităților TeO_3 în unități bipiramidale tetragonale TeO_4 (tbp) cu atomi de oxigen punțați și apariția unităților FeO_6 . Similar cu studiul comparativ al sistemelor (S1) și (S3) se poate afirma că în cazul sistemului (S2), în care avem un formator de rețea vitroasă, respectiv As_2O_3 , adiția treptată a Fe_2O_3 nu modifică unitățile structurale caracteristice matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ ci legăturile caracteristice acestor unități. În schimb, în cazul sistemului (S4), caz în care există o competiție permanentă pentru rolul de formator între oxizii As_2O_3 și TeO_2 în

matrice, se poate observa că adăugarea Fe_2O_3 modifică unitățile structurale caracteristice matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ cât și legăturile caracteristice acestor unități. Ca și caracteristică comună a acestor sisteme se constată apariția unităților FeO_6 în ambele sisteme.

4.1.6. Studiul comparativ prin spectroscopie Raman al matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ și $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$

Spectrele Raman ale matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ și $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ sunt prezentate în figurile 4.6.a și 4.6.b iar atribuirile structurale ale benzilor se regăsesc în tabelul 4.2.

Spectrul Raman al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ (fig. 4.6.a.) prezintă patru benzi situate la: $\sim 826 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 627 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 345 \text{ cm}^{-1}$. Banda de la $\sim 826 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor de întindere ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ [20]. Banda de la $\sim 627 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile As_2O [21]. Banda de la $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor legăturilor $\text{O} - \text{As} - \text{O}$ din unitățile piramidale AsO_3 [21]. Banda de la $\sim 345 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor de deformare ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din grupările As_2O [20, 21].

Spectrul Raman al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ (fig.4.6.b.) prezintă patru benzi situate la: $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 752 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$. Banda de la $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ [20]. Banda de la $\sim 752 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor rețelei continue de unități TeO_4 (tbp) [22]. Banda de la $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ [12]. Banda de la $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită atât vibrațiilor de deformare simetrică ale legăturilor $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ dintre diferite unități TeO_4 (tbp) și poliedrelor TeO_{3+1} [22] cât și vibrațiilor de întindere $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile piramidale AsO_3 [12, 13].

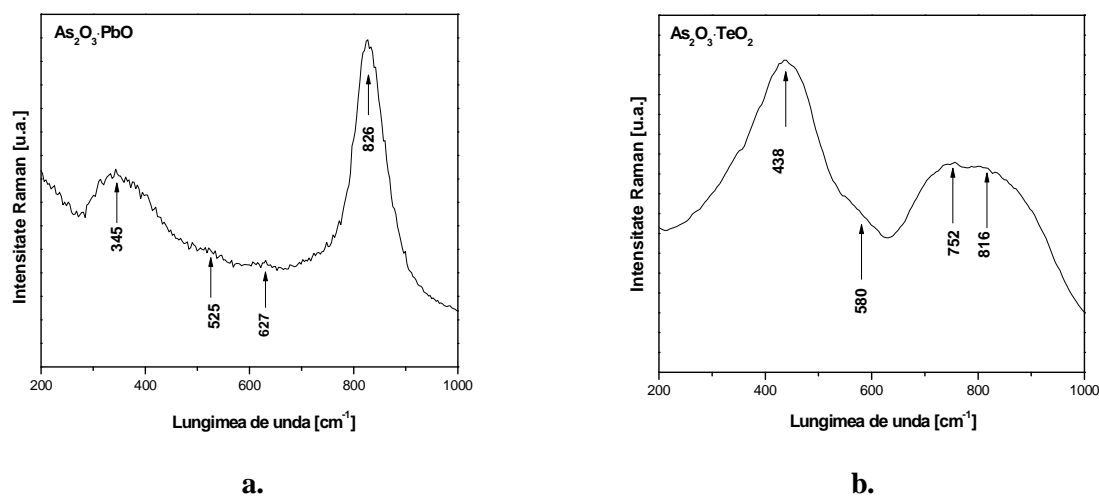


Fig. 4.6. Spectrele Raman ale matricilor vitroase a. $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ și b. $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$

Urmărind spectrele Raman și atribuirile structurale ale benzilor celor două matrici se poate constata că matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ este formată din unitățile structurale AsO_3 și As_2O în timp ce matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ este formată din unitățile structurale AsO_3 și TeO_4 (tbp) și poliedrelor TeO_{3+1} . Rezultatele obținute prin spectroscopie Raman confirmă ipoteza oferită de spectrele FT – IR ale celor două matrici vitroase conform căreia în matricea $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$, As_2O_3 are rolul de formator de rețea vitroasă în timp ce în matricea

vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ cei doi oxizi prezenți în compoziția sa au un rol competitiv ca formatori de rețea vitroasă a acestei matrici.

Tabelul 4.2. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele Raman ale matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ și $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]		Atribuirea
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$	
$\sim 826 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 826 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de întindere ale legăturilor As – O – As
	$\sim 752 \text{ cm}^{-1}$	Vibrațiile rețelei continue din unitățile TeO_4 (tbp)
$\sim 627 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații ale legăturilor As – O – As din unitățile As_2O
	$\sim 580 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de întindere ale legăturilor As – O – As
$\sim 525 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații ale legăturilor O – As – O din unitățile piramidale AsO_3
	$\sim 438 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de deformare simetrică ale legăturilor Te – O – Te dintre diferite unități TeO_4 (tbp) și poliedrelor TeO_{3+1} , Vibrații de întindere ale legăturilor As – O – As din unitățile piramidale AsO_3
$\sim 345 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații de deformare ale legăturilor As – O – As din unitățile As_2O

4.1.7. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

În continuare s-a urmărit prin spectroscopie Raman, modul în care adăugarea controlată a MnO sau Fe_2O_3 influențează structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$.

Spectrele Raman ale sistemelor vitroase $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S1) [1] și $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2)[2] cu $0 \leq x \leq 50$ %mol sunt prezentate în figurile 4.7 și 4.8 iar atribuirile structurale ale benzilor de absorbție sunt prezentate în tabelul 4.2. Spectrele au fost interpretate pornind de la spectrul Raman al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ discutat în paragraful 4.1.6.

În cazul sistemului (S1) banda de la $\sim 826 \text{ cm}^{-1}$ scade odată cu introducerea MnO pentru 0,5 %mol după care crește pe tot domeniul compozițional. În cazul sistemului (S2) această bandă crește odată cu introducerea Fe_2O_3 apoi scade treptat și dispare pentru $x = 35$ %mol. Benzile de la $\sim 627 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$, în cazul sistemului (S1), scad odată cu introducerea MnO și dispar complet pentru 1 %mol.

În cazul sistemului (S2), pentru 0,5 %mol, cele două benzi cresc în intensitate și se deplasează spre $\sim 612 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 501 \text{ cm}^{-1}$ după care scad treptat și dispar pentru 10 %mol. Banda de la $\sim 345 \text{ cm}^{-1}$, în cazul sistemului (S1), crește ușor pe tot domeniul compozițional. În cazul sistemului (S2) această bandă scade odată cu introducerea Fe_2O_3 și dispare pentru $x = 20$ %mol.

În cazul sistemului (S1) adăugarea ionilor de mangan duce la o ordonare oarecare a structurii matricii vitroase, singurele benzi evidențiate fiind datorate vibrațiilor de deformare ale legăturilor As – O – As din grupările As_2O și vibrațiilor de întindere ale legăturilor As – O – As. Intensitatea acestor benzi crește cu creșterea conținutului de MnO și se deplasează spre lungimi de undă mai mari ceea ce sugerează creșterea unităților As_2O în detrimentul unităților AsO_3 și modificarea lungimilor legăturilor As – O – As prezente în spectrul Raman datorită vibrațiilor lor de întindere și deformare și a unghiurilor interne ale unităților As_2O

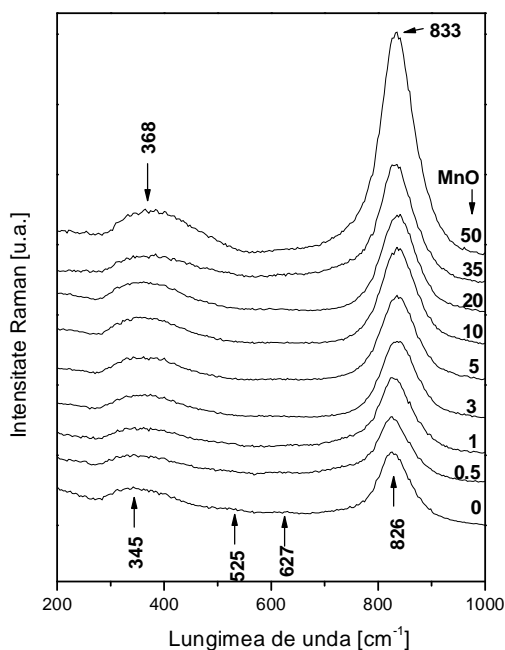


Fig. 4.7. Spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S1), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

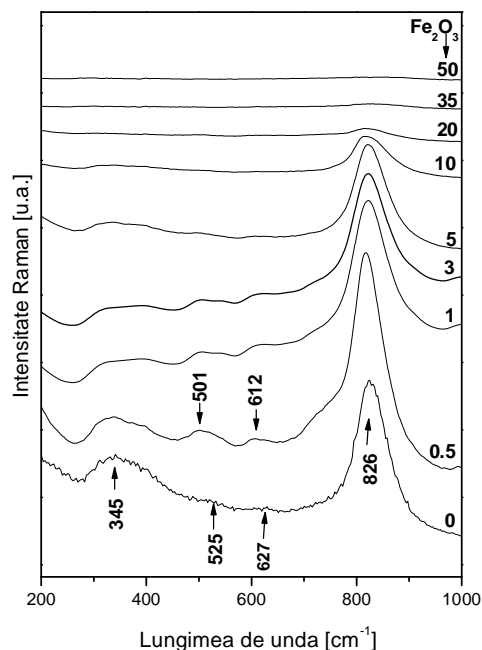


Fig. 4.8. Spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S2), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

4.1.8. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

Acest subcapitol oferă, prin intermediul spectroscopiei Raman, informații privind modificările apărute în structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ odată cu adăugarea controlată a MnO sau Fe_2O_3 .

Spectrele Raman ale matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ și ale sticlelor din sistemele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S3) și $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S4), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol sunt prezentate în fig. 4.9 și 4.10, iar atribuirile structurale ale benzilor de absorbție se găsesc în tabelul 4.2. Spectrele au fost interpretate pornind de la spectrul Raman al matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ discutat în paragraful 4.1.6.

Banda de la $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$ în cazul sistemului (S3) crește în intensitate până la 1 %mol apoi se deplasează spre $\sim 783 \text{ cm}^{-1}$ și continuă să crească până la 35 %mol. Pentru 50 %mol banda scade și se deplasează spre $\sim 768 \text{ cm}^{-1}$ și se poate observa apariția unei benzi noi la $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$. În acest caz se poate considera că banda de la $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ [18] în timp ce banda de la $\sim 768 \text{ cm}^{-1}$ apare datorită vibrațiilor de întindere a unităților TeO_3 (tp) cu atomi de oxigen nepunțati [22]. În cazul sistemului (S4) banda de la $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$ scade în intensitate până la 5 %mol, crește pentru 10 %mol și se deplasează spre $\sim 751 \text{ cm}^{-1}$ apoi continuă să scadă. Banda de la $\sim 752 \text{ cm}^{-1}$ în cazul sistemului (S3) crește în intensitate până la 35 %mol deplasându-se încet spre $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ după care scade. Deplasarea benzii de la $\sim 752 \text{ cm}^{-1}$ spre $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ arată că, odată cu creșterea concentrației de MnO , vibrațiile rețelei continue de unități TeO_4 (tbp) scad, în schimb pot fi observate vibrațiile de întindere ale unităților TeO_4 (tbp) cu atomi de oxigen punțati [22]. În cazul sistemului (S4) banda de la $\sim 752 \text{ cm}^{-1}$ scade în intensitate până la 5 % mol, crește pentru 10 %mol și scade din nou pentru concentrații mai mari deplasându-se spre $\sim 673 \text{ cm}^{-1}$.

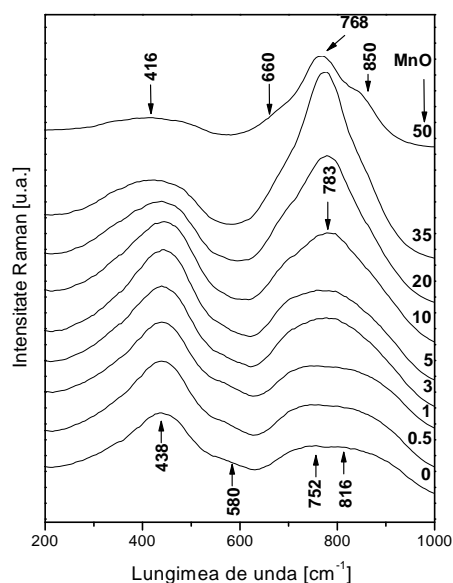


Fig. 4.9. Spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S3), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

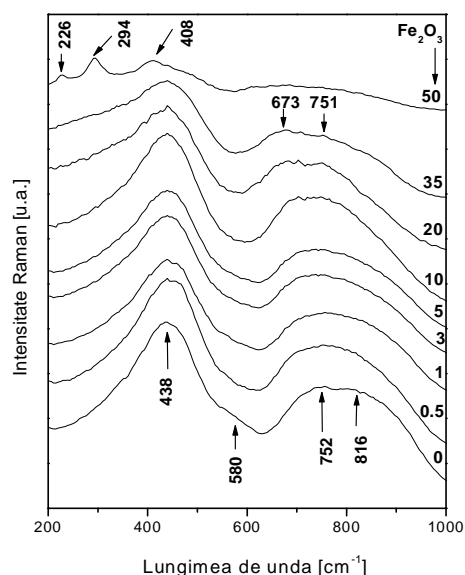


Fig. 4.10. Spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S4), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

Banda de la $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ scade treptat până la 10 %mol în cazul sistemului (S3) și 5 %mol în cazul sistemului (S4) după care dispare în cazul ambelor sisteme. În cazul sistemului (S3) banda de la $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ crește în intensitate până la 5 %mol după care scade și se lărgeste deplasându-se pentru $x \geq 35$ %mol spre $\sim 416 \text{ cm}^{-1}$. În cazul sistemului (S4) această bandă crește în intensitate până la 10%mol apoi scade treptat deplasându-se pentru 50 %mol spre $\sim 408 \text{ cm}^{-1}$. În cazul sistemului (S4) două benzi noi pot fi observate la $\sim 294 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 226 \text{ cm}^{-1}$ pentru 50 %mol. Banda de la $\sim 294 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor de balansare ale legăturilor As – O – As iar cea de la $\sim 226 \text{ cm}^{-1}$ este datorată vibrațiilor de deformare ale legăturilor As – O – As [12].

Sistemul (S3) păstrează aproximativ aceeași structură ca cea propusă pentru matricea vitroasă pe întregul domeniu compozițional. Intensitatea benzilor prezente în spectrul acestui sistem variază odată cu creșterea concentrației de MnO. Astfel, se poate observa o creștere a numărului legăturilor As – O – As prezente în spectrul Raman datorită vibrațiilor lor de întindere, a unităților TeO_4 (tbp), TeO_{3+1} și AsO_3 . Pentru concentrații mai mari, ionii de mangan rup o parte din legăturile As – O – As, Te – O – Te și modifică lungimea acestor legături. De asemenea, se constată și apariția unităților TeO_4 (tbp) cu atomi de oxigen puntați în detrimentul rețelei continue de unități TeO_4 (tbp). În spectrul Raman al sistemului (S4) se constată o creștere a numărului legăturilor As – O – As prezente în spectrul Raman datorită vibrațiilor lor de întindere, ale unităților TeO_4 (tbp), TeO_{3+1} și AsO_3 asemănătoare cu cea observată pentru sistemul (S3). Diferența indusă de adăugarea Fe_2O_3 (sistemul S4), în structura matricii vitroase, constă în primul rând, în creșterea semnificativă a unităților TeO_4 (tbp), TeO_{3+1} și AsO_3 reprezentate în spectrele Raman prin banda de la $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ în comparație cu modificările structurale induse de adăugarea de MnO (sistemul S3) în structura matricii vitroase, care constă în creșterea semnificativă a numărului legăturilor As – O – As prezente în spectrul Raman datorită vibrațiilor lor de întindere și a rețelei continue de unități TeO_4 (tbp), reprezentate în spectrele Raman prin benzile de la $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv $\sim 752 \text{ cm}^{-1}$. De asemenea, în cazul (S4) pentru

concentrații mari, numărul legăturilor As – O – As prezente în spectrul Raman datorită vibrațiilor lor de întindere și rețeaua continuă de unități TeO_4 (tbp) scad semnificativ, în schimb apar două benzi noi datorate vibrațiilor de balansare ale legăturilor As – O – As și vibrațiilor de deformare ale legăturilor As – O – As sugerând că, pentru concentrații ridicate ($x = 50$ % mol), As_2O_3 are rolul de formator al rețelei vitroase.

4.1.9. Studiul comparativ prin spectroscopie Raman al sistemelor vitroase $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}]$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO

Acest subcapitol oferă, prin intermediul spectroscopiei Raman, informații privind modul în care introducerea controlată a MnO influențează structura matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO .

După cum s-a explicat în paragraful 4.1.6. structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ este formată predominant din unități structurale caracteristice As_2O_3 iar structura matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ este formată atât din unități structurale caracteristice As_2O_3 cât și din unitățile caracteristice TeO_2 unde cei doi oxizi au un rol competitiv în formarea matricii vitroase fără să se poate preciza cu exactitate care dintre cei doi oxizi are rolul hotărâtor. Urmărind spectrele Raman ale sistemelor vitroase $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S1) și $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S3), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol prezentate în fig. 4.7 și 4.9 se poate observa că benzile prezente în aceste spectre cresc în intensitate până la 50 % mol (S1) și respectiv 35 % mol (S3). Astfel, pentru sistemul (S1), adăția MnO nu poate rupe legăturile As – O – As din aceste unități și contribuie la evidențierea acestora. În cazul sistemului (S3), pentru 50 %mol ionii de mangan rup o parte din legăturile As – O – As, Te – O – Te, modifică lungimea acestor legături și se observă apariția unităților TeO_4 (tbp) cu atomi de oxigen puntați în detrimentul rețelei continue de unități TeO_4 (tbp). Această diferență apare datorită structurii matricii.

4.1.10. Studiul comparativ prin spectroscopie Raman al sistemelor vitroase $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}]$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO

Acest paragraf oferă, prin intermediul spectroscopiei Raman, informații privind modul în care introducerea controlată a Fe_2O_3 influențează structura matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO .

Urmărind spectrele Raman ale sistemelor vitroase $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S2)[2] și $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S4)[17], cu $0 \leq x \leq 50$ %mol prezentate în fig. 4.8. și 4.10. se poate observa că în cazul sistemului (S2) benzile caracteristice matricii vitroase $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ cresc în intensitate odată cu introducerea Fe_2O_3 ca apoi să scadă treptat și să dispară complet pentru 20 % mol, peste această concentrație sistemul fiind mai dezordonat. În cazul sistemului (S4) adăția și creșterea conținutului de ioni de fier nu modifică semnificativ structura propusă pentru matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$. În acest sistem dezordonarea structurii apare pentru 50 %mol, când ionii de fier distrug majoritatea unităților structurale existente în matricea vitroasă favorizând însă apariția unor benzi noi datorate vibrațiilor de balansare ale legăturilor As – O – As și vibrațiilor de deformare ale legăturilor As – O – As.

4.2. Studiul comparativ prin spectroscopiile FT – IR și Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

4.2.1. Studiul prin spectroscopiile FT – IR și Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

Acest subcapitol oferă, prin intermediul spectroscopiilor FT – IR și Raman, informații privind structura matricii vitroase $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}$ și a modificărilor apărute în această structură odată cu adăția controlată a MnO sau Fe_2O_3 .

Spectrele de absorbție FT – IR ale matricii vitroase $3B_2O_3 \cdot Li_2O$ și ale sticlelor din sistemele $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S5) și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S6), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol sunt prezentate în figurile 4.11 – 13, iar atribuirile structurale ale benzilor de absorbție se găsesc în tabelul 4.3. Ele au fost discutate comparând rezultatele experimentale cu cele obținute pentru oxizii în fază cristalină. În cazul acestor sisteme s-au folosit spectrele oxizilor MnO_2 și Mn_3O_4 [9] și Fe_2O_3 [18, 19] în stare cristalină menționate în capitolul 4.1.1 și de asemenea, spectrele B_2O_3 [23 – 26] în fază vitroasă.

Urmărind spectrul FT – IR al matricii vitroase $3B_2O_3 \cdot Li_2O$ (fig.4.11) se poate observa că acesta prezintă opt benzi de absorbție la: ~ 1400 cm^{-1} , ~ 1230 cm^{-1} , ~ 1061 cm^{-1} , ~ 786 cm^{-1} , ~ 698 cm^{-1} , ~ 614 cm^{-1} , ~ 490 cm^{-1} și ~ 460 cm^{-1} . Banda de la ~ 1400 cm^{-1} este datorată modurilor de întindere asimetrică ale grupărilor borate $B\emptyset_3$ (\emptyset reprezintă un atom de oxigen care leagă doi atomi de bor) și $B\emptyset_2O^-$ [23]. Banda de la ~ 1230 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere asimetrică ale legăturilor B – O din triunghiurile ortoborate BO_3^{3-} [23, 24]. Banda de la ~ 1061 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor B – \emptyset în tetraedrele $B\emptyset_4^-$ din grupările tri-, tetra- și penta-borate [23, 25]. Banda de la ~ 786 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare ale legăturilor $O_3B – O – BO_4$ [23]. Banda de la ~ 698 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare a legăturilor B – O – B din grupările pentaborate [23]. Banda de la ~ 614 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare ale legăturilor O – B – O [23, 26]. Banda de la ~ 490 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare ale legăturii B – O – B [23]. Banda de la ~ 460 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare ale legăturilor O – B – O [23].

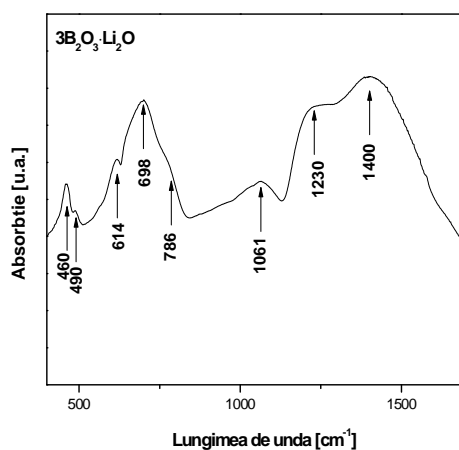


Fig.4.11. Spectrul FT – IR al matricii vitroase $3B_2O_3 \cdot Li_2O$.

Matricea vitroasă este formată atât din unități trigonale $B\emptyset_3$ cât și tetraedrale $B\emptyset_4^-$ cele trigonale fiind unitățile predominante (fig. 4.14).

În cazul sistemelor studiate, (S5) și (S6) se pot observa următoarele modificări. Benzile situate la ~ 1400 cm^{-1} și ~ 1230 cm^{-1} cresc în intensitate pentru 0,5 %mol în cazul ambelor sisteme după care scad lent pe întreg domeniul compozițional. Banda de la ~ 1061 cm^{-1} scade lent pe tot domeniul compozițional în cazul ambelor sisteme. Banda de la ~ 786 cm^{-1} crește în cazul sistemului (S5) pentru 0,5 %mol după care scade treptat. În cazul sistemului (S6) banda de la ~ 786 cm^{-1} scade lent pe întreg domeniul compozițional. Banda de la ~ 698 cm^{-1} crește, în cazul sistemului (S5), pentru 0,5 %mol după care scade treptat. În cazul sistemului (S6) banda de la ~ 698 cm^{-1} scade lent pe întreg domeniul compozițional. Banda de la ~ 614 cm^{-1} , în cazul sistemului (S5), scade pe tot domeniul compozițional. În cazul (S6) banda de la ~ 614 cm^{-1} dispăre odată cu adăția Fe_2O_3 . Banda de la ~ 490 cm^{-1} , în cazul (S5), rămâne aproximativ constantă pe tot domeniul compozițional. În cazul sistemului (S6) banda de la ~ 490 cm^{-1} dispăre odată cu adăția Fe_2O_3 .

Banda de la $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$, în cazul sistemului (S5), scade treptat odată cu adățiia și creșterea conținutului de MnO. În cazul sistemului (S6) banda de la $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ dispare odată cu adățiia Fe_2O_3 .

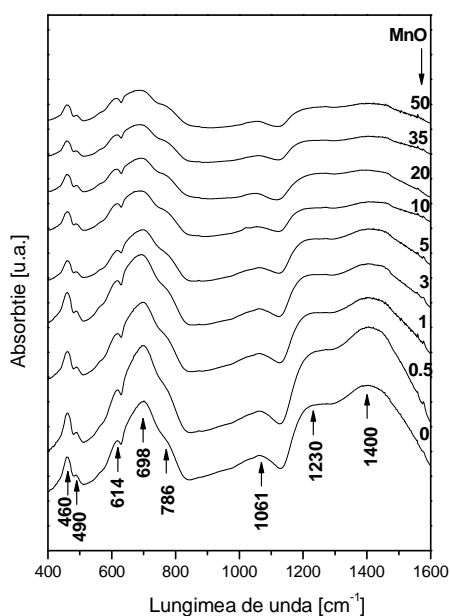


Fig. 4.12. Spectrele FT – IR ale sticlelor din sistemul $x\text{MnO} \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ (S5), cu $0 \leq x \leq 50$ % mol

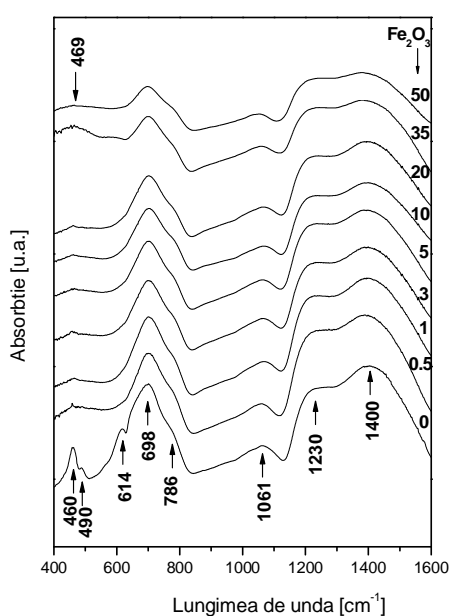


Fig. 4.13. Spectrele FT – IR ale sticlelor din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ (S6), cu $0 \leq x \leq 50$ % mol

În cazul sistemului (S6), pentru 0,5 %mol, se poate observa apariția unei benzi noi centrate la $\sim 469 \text{ cm}^{-1}$. Această bandă rămâne aproximativ constantă până la 20 %mol, crește pentru 35 %mol când se poate observa un maxim după care scade din nou. Banda de la $\sim 469 \text{ cm}^{-1}$ poate fi datorată vibrațiilor caracteristice legăturilor Fe – O în unitățile FeO_6 [18, 19].

Se poate remarca din forma spectrelor (fig.4.12 și 4.13) că odată cu adățiia de MnO sau Fe_2O_3 sticlele se dezordonează treptat. De asemenea, modificările structurale care apar în matricea $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ odată cu introducerea MnO sau Fe_2O_3 s-au urmărit studiind raportul $A_r = A_4/A_3$ în funcție de concentrație (fig. 4.14). A_4 și A_3 reprezintă numărul relativ de unități borate tetraedrale (BO_4) și triunghiulare (BO_3 și $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) și au fost calculate ca ariile de sub curba de absorbție FT – IR între $840 - 1130 \text{ cm}^{-1}$ respectiv $1130 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ [23].

În cazul sistemului (S5) raportul A_r scade până la 3%mol MnO, crește până la 10 %mol după care scade din nou. În acest caz până la 3 %mol numărul unităților BO_3 și $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ crește în defavoarea unităților BO_4 după care numărul acestor unități scade până la 10 %mol pentru a crește din nou pentru concentrații mai mari. În cazul sistemului (S6) evoluția raportului A_r este total opusă, până la 3 %mol numărul unităților BO_3 și $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ scade în schimb crește numărul unităților BO_4 , după care numărul acestora crește până la 20 % mol după care scade din nou. Evoluția acestui raport arată modul în care ionii de mangan sau fier influențează structura din vecinătatea lor. Valoarea raportului A_r este mai ridicată pentru sistemul (S6) decât pentru sistemul (S5) ceea ce sugerează că ionii de fier favorizează o structură în care numărul unităților borate coordonate tetragonale este mai mare. Trebuie remarcat că, în ambele sisteme variațiile acestui raport (A_r) sunt mici și deasemenea, $A_r \ll 1$, ceea ce indică faptul că borul tri-coordinat este dominant în aceste sticle raportat la cel tetra-coordinat

Tabelul 4.3. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele FT – IR și Raman ale matricii vitroase $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}$

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]		Atribuirea	
FT – IR	Raman	FT – IR	Raman
$\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$	Modurilor de întindere asimetrică a grupărilor borate BO_3 și $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$	Triunghiuri $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ legate de alte unități triunghiulare borate
$\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații de întindere asimetrică ale legăturilor B – O din triunghiurile ortoborate BO_3^{3-}	
$\sim 1061 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1074 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de întindere ale legăturilor B – O ale tetraedrelor BO_4 din grupările tri-, tetra- și penta-borate	Grupări diborate
	$\sim 902 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații caracteristice unităților ortoborate
$\sim 786 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 791 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de deformare ale legăturilor $\text{O}_3\text{B} - \text{O} - \text{BO}_4$	Inelele borate cu șase componenți care conțin una sau două tetraedre BO_4 caracteristice grupărilor tri-, tetra – și penta – borate
$\sim 698 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații de deformare ale legăturilor B – O – B din grupările penta-borate	
$\sim 614 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații de deformare ale legăturilor O – B – O	
$\sim 490 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 471 \text{ cm}^{-1}$	Vibrații de deformare ale legăturilor B – O – B	Grupări diborate izolate
$\sim 460 \text{ cm}^{-1}$		Vibrații de deformare ale legăturilor O – B – O	

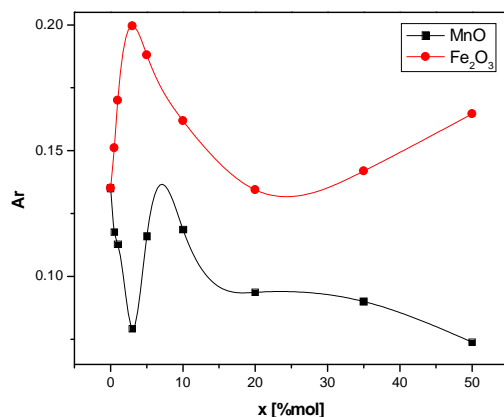


Fig. 4.14. Evoluția raportului Ar cu concentrația pentru sistemele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S5) și $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S6)

4.2.2. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3

Spectrele Raman ale matricii vitroase $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}$ și ale sticlelor din sistemele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S5) și $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S6), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol sunt prezentate în figurile 4.15 – 17, iar atribuirile benzilor din spectrele Raman la unitățile structurale se regăsesc în tabelul 4.3.

Spectrul Raman al matricii vitroase $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}$ prezintă cinci benzi situate la: $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1074\text{ cm}^{-1}$, $\sim 902\text{ cm}^{-1}$, $\sim 791\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 471\text{ cm}^{-1}$. Banda de la $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ este atribuită triunghiurilor BO_2O^- legate de alte unități triunghiulare borate [24]. Banda de la $\sim 1074\text{ cm}^{-1}$ este atribuită grupărilor diborate [28]. Banda de la $\sim 902\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor caracteristice unităților ortoborate [28]. Banda de la $\sim 791\text{ cm}^{-1}$ este datorată formării inelelor borate cu șase componenți care conțin una sau două tetraedre BO_4 caracteristice grupărilor tri-, tetra – și penta-borate [27 – 29]. Banda de la $\sim 471\text{ cm}^{-1}$ este datorată grupărilor diborate izolate [23].

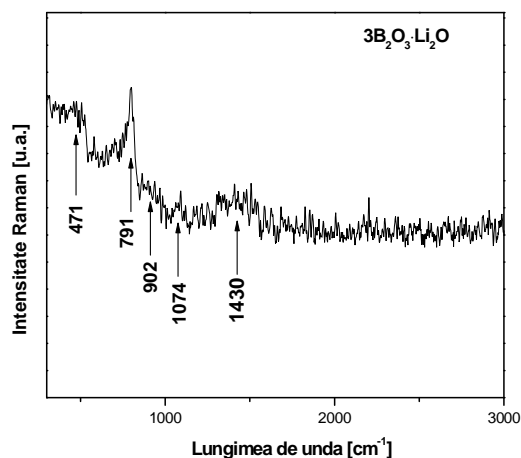


Fig. 4.15. Spectrul Raman al matricii vitroase $3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}$

Studiind spectrele Raman ale sistemelor investigate (fig. 4.16 și 4.17) se poate observa că benzile prezente în matricea vitroasă scad treptat odată cu creșterea numărului de ioni de mangan sau fier, în cazul ambelor sisteme, sugerând o creștere a dezordinii în aceste sisteme vitroase.

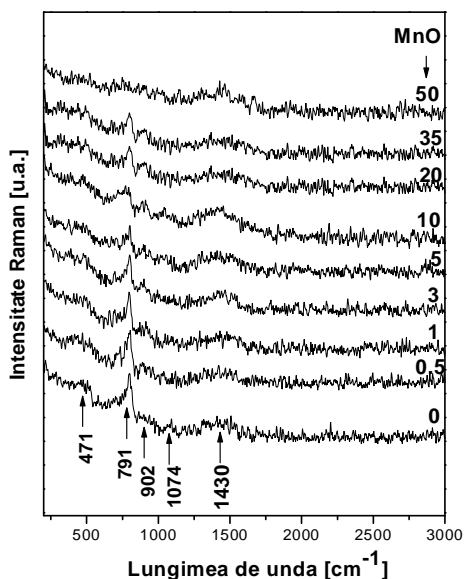


Fig. 4.16. Spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S5), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

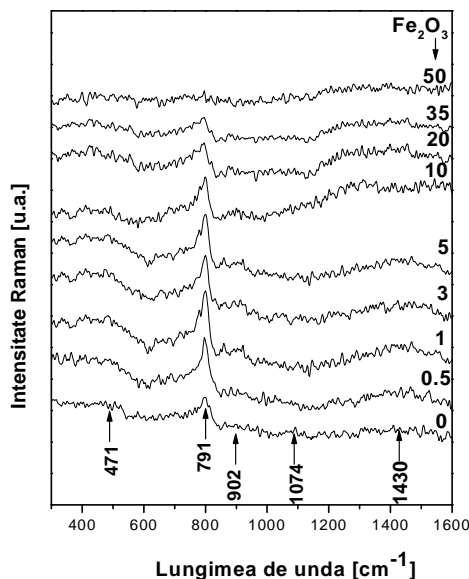


Fig. 4.17. Spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S5), cu $0 \leq x \leq 50$ %mol

4. 3. STUDIUL COMPARATIV PRIN REZONANȚĂ PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ (RPE) ȘI MĂSURĂTORI DE SUSCEPTIBILITATE MAGNETICĂ AL STICLELOR DIN SISTEMELE $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$, $x\text{MO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ și $x\text{MO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, UNDE $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ SAU Fe_2O_3

4.3.1. Studiul comparativ prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) al sticlelor din sistemele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}]$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO și $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$

Pentru a obține informații suplimentare privind comportarea ionilor paramagnetici în diferite matrici vitroase [30, 31], au fost investigate prin RPE sticle din sistemele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{BO}]$ (unde $\text{BO} \Rightarrow \text{PbO}$ sau TeO_2) și $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$, pe un domeniu larg de concentrații ($0,5 \leq x \leq 50$ %mol MnO).

Cele mai reprezentative spectre RPE obținute pentru sticlele din sistemele studiate la temperatura camerei sunt date în figurile 4.18-20. După cum se observă în figurile 4.18-20, spectrele de absorbție RPE ale ionilor Mn^{2+} în sticlele din sistemele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S1), $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S3) și $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S5) depind de concentrația oxidului de mangan. Aceste spectre prezintă două linii de rezonanță centrate la $g_{\text{ef}} \approx 4,3$ și respectiv la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$ în toate sistemele studiate. Linia de rezonanță centrată la $g_{\text{ef}} \approx 4,3$ este tipică pentru ionii Mn^{2+} izolați [32]. Această absorbție poate fi observată până la 10 %mol pentru sistemul (S1), 5 %mol pentru sistemul (S3) și respectiv 20 %mol pentru sistemul (S5). La absorbția de rezonanță centrată la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$ pot participa ionii Mn^{2+} izolați având linii de absorbție cu shf rezolvată, precum și cei implicați în interacțiuni dipol-dipol [33] sau/și de superschimb magnetic [32]. Această absorbție se poate observa în toate sistemele investigate, dar prezintă structură hiperfină doar pentru sistemul (S5) în intervalul $0,5 \leq x \leq 5$ %mol MnO.

Evoluția liniilor de rezonanță poate fi ușor urmărită luând în considerare dependența de concentrația oxidului de mangan a următorilor parametri RPE: intensitatea liniei de rezonanță (J), aproximată prin aria de sub linia de absorbție RPE și ΔB este lărgimea liniei de rezonanță. Aceste evoluții ale lui J și ΔB reflectă transformări structurale care au loc în matrici datorită creșterii numărului de ioni de mangan.

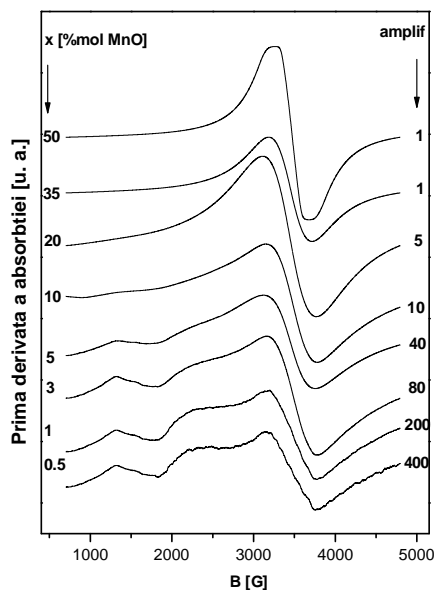


Fig. 4.18. Spectre RPE ale ionilor Mn²⁺ în sticle din sistemul xMnO·(100-x)[As₂O₃·PbO]

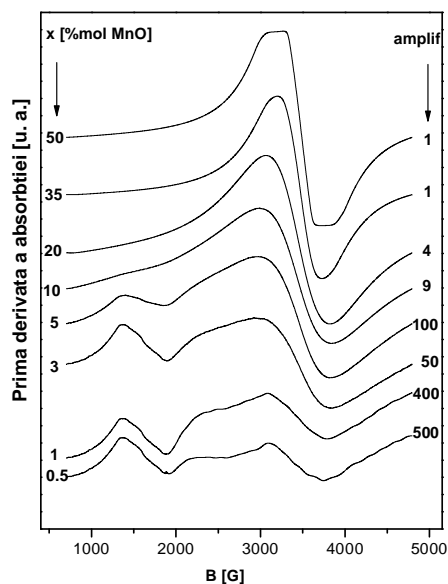


Fig. 4.19. Spectre RPE ale ionilor Mn²⁺ din sistemul xMnO·(100-x)[As₂O₃·TeO₂]

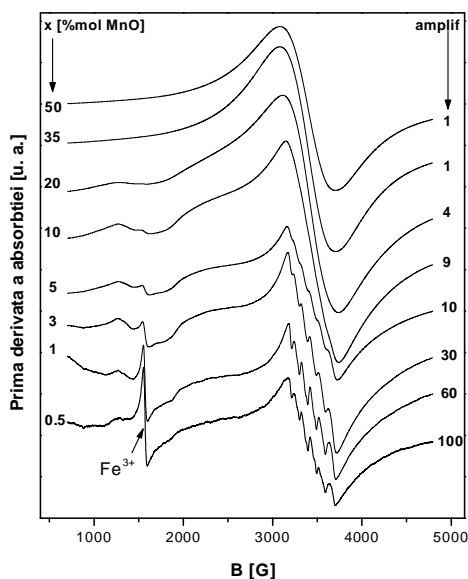


Fig. 4.20. Spectre RPE ale ionilor Mn²⁺ în sticle din sistemul xMnO·(100-x)[3B₂O₃·Li₂O]

Urmărind evoluția intensității absorbției de la $g_{ef} \approx 4,3$ (fig.4.21.a) se poate observa că aceasta scade pentru toate sistemele investigate pe tot domeniul compozițional în care apare. Această evoluție este datorată scăderii numărului ionilor Mn^{2+} izolați.

Urmărind evoluția $\Delta B = f(x)$ pentru absorbția de la $g_{ef} \approx 4,3$ (fig. 4.21.b) se poate observa că aceasta scade pentru sistemele (S1) și (S3)

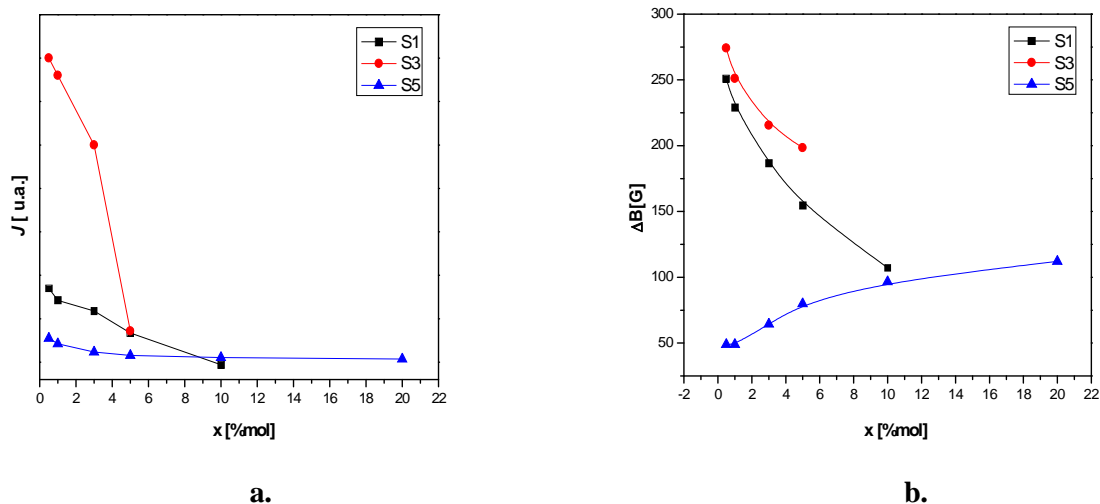


Fig. 4.21. Dependenta de conținutul de MnO a intensității (a) și lărgimii (b) a liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 4,3$ pentru sticlele din sistemele $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S1), $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S3) și $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S5)

Urmărind evoluția intensității absorbției de la $g_{ef} \approx 2,0$ (fig.4.22.a.) se poate observa că aceasta crește până la o concentrație de 14 %mol în cazul sistemului (S1) și 8 %mol pentru sistemul (S3) și 20 %mol în cazul sistemului (S5). Până la această concentrație, numărul ionilor implicați în această rezonanță crește după care scade.

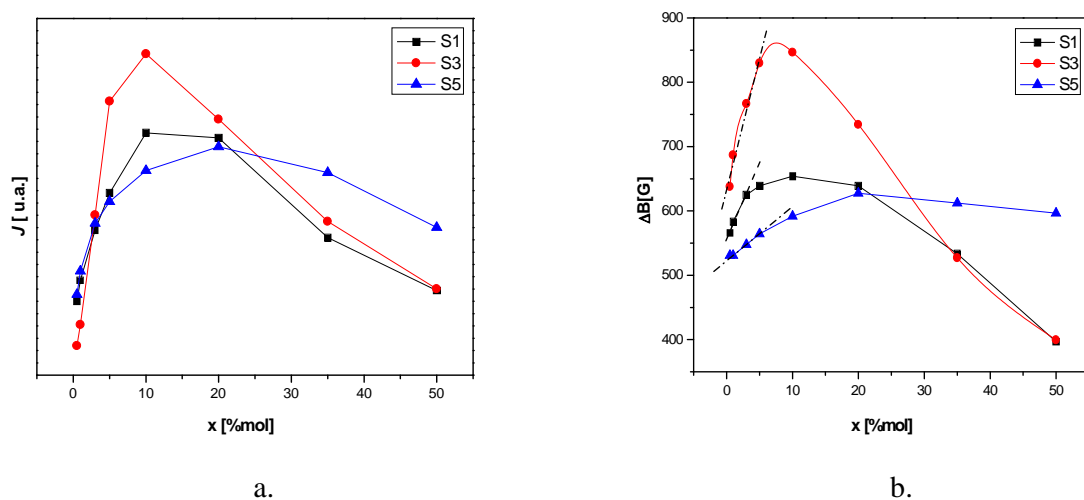


Fig. 4.22. Dependenta de conținutul de MnO a intensității (a) și lărgimii (b) a liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ pentru sticlele din sistemele $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S1), $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S3) și $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S5)

Lărgimea acestei linii (fig.4.22.b.) crește până la 3 %mol pentru sistemul (S1) și (S3) și până la 5 % mol MnO pentru sistemul (S5), evidențiind faptul că, în acest domeniu de concentrații, între ionii Mn^{2+} se manifestă interacțiuni dipol-dipol ca mecanism predominant, cu efect de lărgire a semnalului de absorbție. Peste aceste concentrații, linia de absorbție de la $g_{ef} \approx 2,0$ se îngustează, indicând că în acest domeniu de concentrații ionii Mn^{2+} participă și la interacțiuni magnetice de superschimb, formând clusteri magnetici

Urmărind figurile 4.18 – 22 se poate observa că, sistemele (S1) și (S3) au o evoluție asemănătoare, în timp ce, în cazul sistemului (S5) se poate observa, pentru $0,5 \leq x \leq 5$ %mol (fig.4.20), apariția sextetului hiperfin la $g_{ef} \approx 2,0$ datorat ionilor Mn^{2+} izolați. Sextetul hiperfin la $g_{ef} \approx 2,0$ caracterizează ioni Mn^{2+} izolați în poziții de simetrie înaltă având aproximativ aceeași structură a microvecinătății. Pe măsura creșterii concentrației, componentele individuale ale shf sunt progresiv lărgite dipolar astfel că rezoluția shf scade [33]. Shf a acestor linii se suprapune peste o linie largă datorată interacțiunilor dipolare. Astfel se explică evoluția lărgimii și intensității liniei de la $g_{ef} \approx 2,0$ pentru sistemul (S5) comparativ cu sistemele (S1) și (S3).

4.3.2. Studiul comparativ prin măsurători de susceptibilitate magnetică al sticlelor din sistemele $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow TeO_2$ sau PbO și $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$

Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticlele din sistemele $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S1), $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S3) și $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S5) sunt prezentate în figurile 4.23-25. În cazul sistemelor (S1) și (S3) pentru $x \leq 3$ %mol și $x \leq 5$ %mol pentru sistemul (S5), dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice este descrisă de legea Curie, fapt ce sugerează că în acest domeniu de concentrații ionii de mangan sunt izolați sau/și participă la interacțiuni dipol-dipol. Participarea ionilor de mangan la interacțiuni dipolare este confirmată prin creșterea lărgimii liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ în acest domeniu de concentrații (Fig.4.22.b).

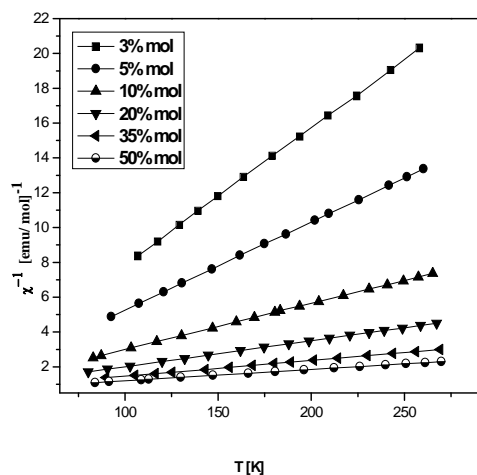


Fig. 4.23. Dependenta de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemul $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S1), cu $3 \leq x \leq 50$ %mol

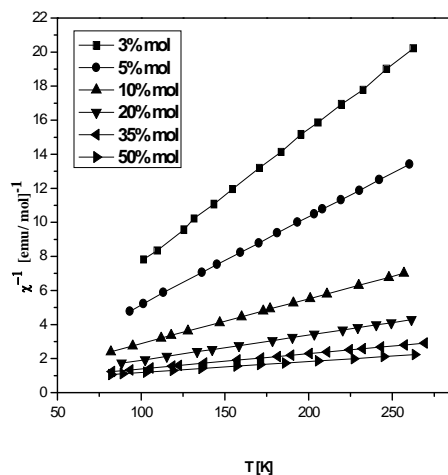


Fig.4.24. Dependenta de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemul $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S3), cu $3 \leq x \leq 50$ %mol

Peste aceste concentrații dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice urmează o lege de tip Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetică (θ_p) negativă, fapt ce sugerează că în acest domeniu de concentrații ionii de mangan participă și la interacțiuni de superschimb, fiind cuplați predominant antiferomagnetic (fig.4.26). Creșterea valorii absolute a lui θ_p indică creșterea intensității interacțiunilor de superschimb odată cu creșterea concentrației ionilor de mangan în sticlele studiate. Aceste interacțiuni sunt mecanismele de îngustare ale liniei de absorbție RPE de la $g_{ef} \approx 2.0$ și explică schimbarea pantei curbei $\Delta B = f(x)$, (fig.4.21.b).

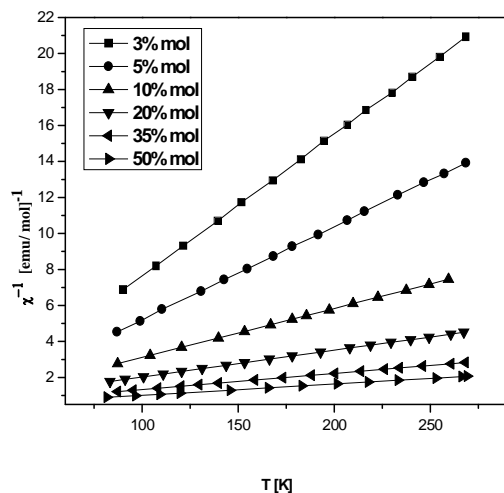


Fig.4.25. Dependenta de temperatura a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemul $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S5), cu $3 \leq x \leq 50$ % mol

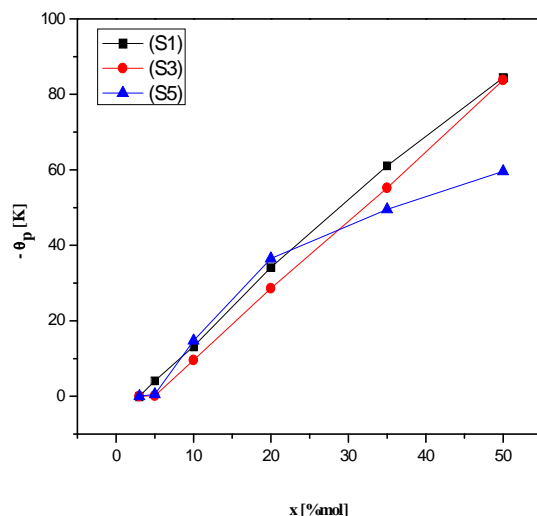


Fig. 4.26. Dependenta de compozitie a temperaturii Curie paramagnetice pentru sticle din sistemele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ (S1), $x\text{MnO}\cdot(100-x)[\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2]$ (S3) și $x\text{MnO}\cdot(100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}]$ (S5), pentru $3 \leq x \leq 50$ % mol MnO

Folosind reprezentarea $1/\chi = f(T)$ s-au calculat constantele Curie molare, C_M , pentru fiecare probă. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 4.4-6.

Tabelul 4.4. Constantele Curie molare, momentele magnetice efective și fracțiile molare caracteristice ionilor $Mn^{2+}(x_1)$ și $Mn^{3+}(x_2)$ pentru sticle din sistemul $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S1)

x [%mol MnO_2]	$C_M \times 10^2$ [emu/ mol]	μ_{ef} [μ_B]	x_1 [%mol $Mn^{2+}O_2$]	x_2 [%mol $Mn^{3+}O_2$]
3	12,72	5,82	2,68	0,32
5	19,79	5,62	3,43	1,57
10	37,77	5,49	5,55	4,45
20	66,88	5,17	4,92	15,08
35	122,39	5,02	3,77	31,23
50	154,27	4,96	2,68	47,32

Tabelul 4.5. Constantele Curie molare, momentele magnetice efective și fracțiile molare caracteristice ionilor $Mn^{2+}(x_1)$ și $Mn^{3+}(x_2)$ pentru sticle din sistemul $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S3)

x [%mol MnO_2]	$C_M \times 10^2$ [emu/ mol]	μ_{ef} [μ_B]	x_1 [%mol $Mn^{2+}O_2$]	x_2 [%mol $Mn^{3+}O_2$]
3	12,97	5,88	2,87	0,13
5	19,38	5,56	3,12	1,88
10	38,04	5,51	5,75	4,25
20	67,66	5,2	5,49	14,51
35	111,48	5,04	4,41	30,59
50	155,28	4,98	3,58	46,42

Tabelul 4.6. Constantele Curie molare, momentele magnetice efective și fracțiile molare caracteristice ionilor $Mn^{2+}(x_1)$ și $Mn^{3+}(x_2)$ pentru sticle din sistemul $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S5)

x [%mol MnO_2]	$C_M \times 10^2$ [emu/ mol]	μ_{ef} [μ_B]	x_1 [%mol $Mn^{2+}O_2$]	x_2 [%mol $Mn^{3+}O_2$]
3	12,7	5,81	2,65	0,35
5	19,19	5,54	3,03	1,97
10	36,81	5,42	4,86	5,14
20	72,15	5,19	5,3	14,7
35	112,1	5,06	5,05	29,95
50	158,98	5,01	4,93	45,07

Urmărind valorile obținute se poate observa că în cele trei sisteme vitroase investigate au loc următoarele modificări:

- creșterea constantei Curie molare odată cu creșterea concentrației de MnO ceea ce înseamnă creșterea conținutului de ioni paramagnetici;
- scăderea momentelor magnetice de la valori mari, apropiate de valoarea momentului magnetic a ionului Mn^{2+} în stare izolată ($5,92\mu_B$) spre valori mici apropiate de valoarea momentului magnetic a ionului Mn^{3+} în stare izolată

(4,90 μ_B) ceea ce semnifică că pentru concentrații mici ionul Mn^{2+} predomină în aceste sticle și prin urmare în sticlele studiate ionii Mn^{2+} și Mn^{3+} coexistă;

- din valorile obținute pentru fracțiile molare x_1 și x_2 , se poate observa că cei doi ioni coexistă, proporția lor variind odată cu creșterea concentrației.

Rezultatele obținute permit să considerăm că proprietățile magnetice ale sticlelor studiate se pot explica prin interacțiuni magnetice între ioni Mn^{2+} - Mn^{2+} , Mn^{2+} - Mn^{3+} și Mn^{3+} - Mn^{3+} care explică și dependențele de concentrație ale parametrilor RPE: ΔB și J pentru linia de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$.

4.3.3. Studiul comparativ prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) al sticlelor din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow TeO_2$ sau PbO și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$

Pentru a obține informații suplimentare privind comportarea ionilor paramagnetici în diferite matrici vitroase, au fost investigate prin RPE sticle din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow TeO_2$ sau PbO și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$, pe un domeniu larg de concentrații ($0,5 \leq x \leq 35$ % mol Fe_2O_3).

Cele mai reprezentative spectre RPE obținute pentru sticlele din sistemele studiate la temperatura camerei sunt date în figurile 4.27-29. După cum se observă din figurile 4.27-29, spectrele de absorbție ale ionilor Fe^{3+} în sticlele din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S2), $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S4) și $xFe_2O_3 \cdot (1-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S6) depind de concentrația oxidului de fier. Aceste spectre prezintă două linii de rezonanță centrate la $g_{ef} \approx 4,3$ și respectiv la $g_{ef} \approx 2,0$ pentru $x \leq 35$ % mol în toate sistemele studiate. Linia de rezonanță centrată la $g_{ef} \approx 4,3$ corespunde ionilor Fe^{3+} izolați [34 – 36]. Linia de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ poate fi atribuită ionilor Fe^{3+} care interacționează printr-un cuplaj magnetic, dipolar și/sau de superschimb, ultimii formând clusteri magnetici [37 – 41].

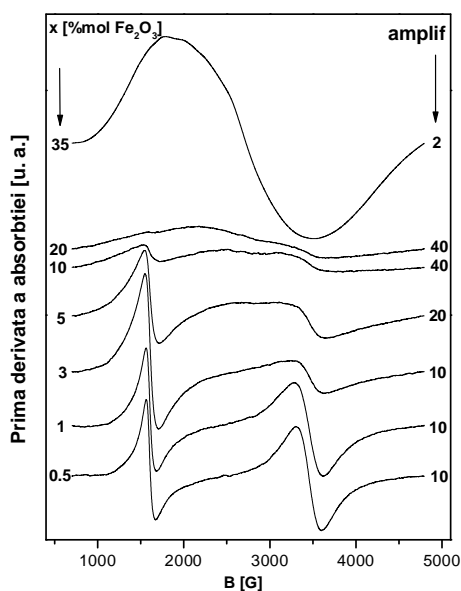


Fig. 4.27. Spectre RPE ale ionilor Fe^{3+} în sticle din sistemul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S2)

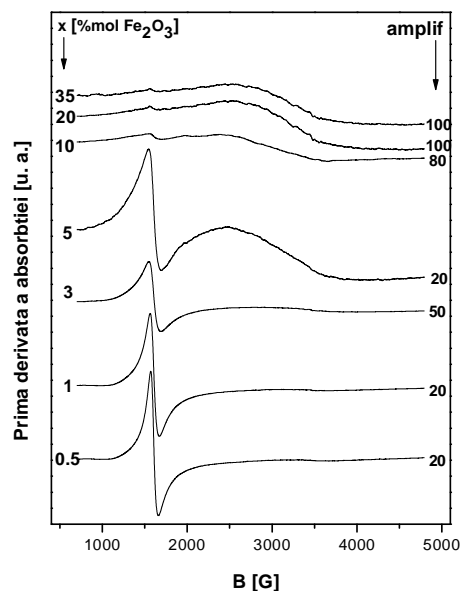


Fig. 4.28. Spectre RPE ale ionilor Fe^{3+} în sticle din sistemul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S4)

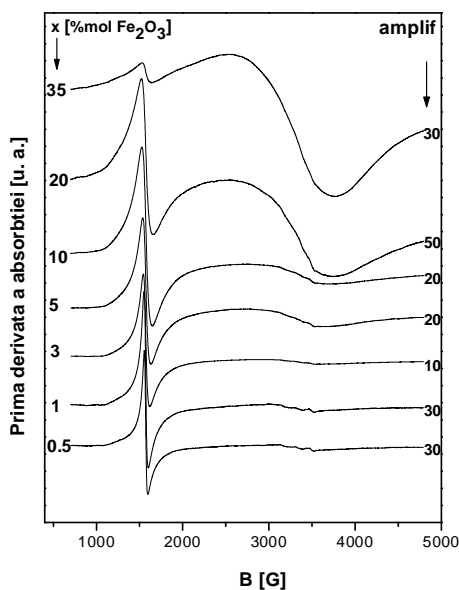


Fig. 4.29. Spectre RPE ale ionilor Fe^{3+} în sticle din sistemul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S6)

Intensitatea liniei de la $g_{ef} \approx 4,3$ crește, pentru sistemele vitroase (S2) și (S4) până la 3 %mol iar pentru sistemul (S6) până la 15 %mol iar apoi descrește pentru toate sistemele investigate. Descreșterea intensității liniei de la $g_{ef} \approx 4,3$ odată cu creșterea concentrației de Fe_2O_3 este datorată distrugerii configurației structurale din vecinătatea ionilor de fier implicați în această absorbție de rezonanță, stările structurale caracterizate de o simetrie bine definită care face ca ionii Fe^{3+} să fie izolați, devenind treptat mai puțin reprezentative (Fig.4.30.a). Descreșterea intensității (J) reflectă micșorarea numărului de ioni de Fe^{3+} izolați dar poate fi asociată și cu creșterea dezordinii în structura sticlelor. Intensitatea liniei de la $g_{ef} \approx 4,3$ crește pe un interval mai restrâns pentru sistemele (S2) și (S4) reliefând posibilități mai limitate oferite de matricile vitroase $As_2O_3 \cdot PbO$ și $As_2O_3 \cdot TeO_2$ ionului Fe^{3+} de a-și structura vecinătatea în unități de simetrie definite [40] comparativ cu matricea vitroasă $3B_2O_3 \cdot Li_2O$. Lărgimea liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 4,3$ pentru sistemele investigate este prezentată în figura 4. 30. b. Se observă o lărgire a liniei până la 3 %mol pentru toate sistemele investigate datorită creșterii numărului ionilor Fe^{3+} izolați. Pentru $x > 3$ %mol această creștere este atenuată datorită descreșterii numărului ionilor Fe^{3+} și datorită dezordinii structurale din sticle cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 , deci evoluția sistemelor este diferită.

Linia de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2$, atribuită ionilor Fe^{3+} care interacționează printr-un cuplaj magnetic, dipolar și/sau de superschimb, se detectează pe întreg domeniul compozițional (fig.4.27 – 4.29) în toate sistemele vitroase investigate. Urmărind dependența intensității liniei de absorbție de concentrație se poate observa din fig.4.31.a, că odată cu creșterea concentrației de Fe_2O_3 intensitatea liniei de absorbție crește, devenind maximă pentru $x = 35$ %mol în cazul sistemelor (S2) și (S6) și pentru $x = 10$ %mol în cazul sistemului (S4). Peste aceste concentrații ionii de fier se dispun predominant în unități structurale în care sunt clusterizați. În cazul sistemului (S4) scăderea intensității liniei de rezonanță poate fi corelată eventual și cu apariția ionilor Fe^{2+} care nu contribuie la semnalul RPE.

Lărgimea liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ crește odată cu creșterea concentrației de Fe_2O_3 până la 10 %mol în cazul sistemului (S2), până la 3 %mol în cazul sistemului (S4) și

până 5 %mol pentru sistemul (S6) punând în evidență participarea ionilor de fier la interacțiuni magnetice dipolare, acestea fiind principalul mecanism de lărgire. Peste aceste concentrații lărgimea acestor linii de rezonanță descrește moderat. Astfel, în cazul sistemelor (S2), (S4) și (S6) se poate presupune că ionii Fe^{3+} sunt supuși unor interacțiuni magnetice dipolare până la 10% mol Fe_2O_3 , 3% mol Fe_2O_3 și respectiv 5 % mol Fe_2O_3 , peste aceste concentrații, acești ioni sunt supuși atât unor interacțiuni magnetice dipolare cât și de superschimb care se compensează. Dependența $\Delta B = f(x)$ reflectă competiția între mecanismele de lărgire (interacțiuni dipol-dipol, dezordinea structurală, interacțiuni între ioni de fier cu stări de valență diferite) și cele de îngustare (interacțiunile de superschimb).

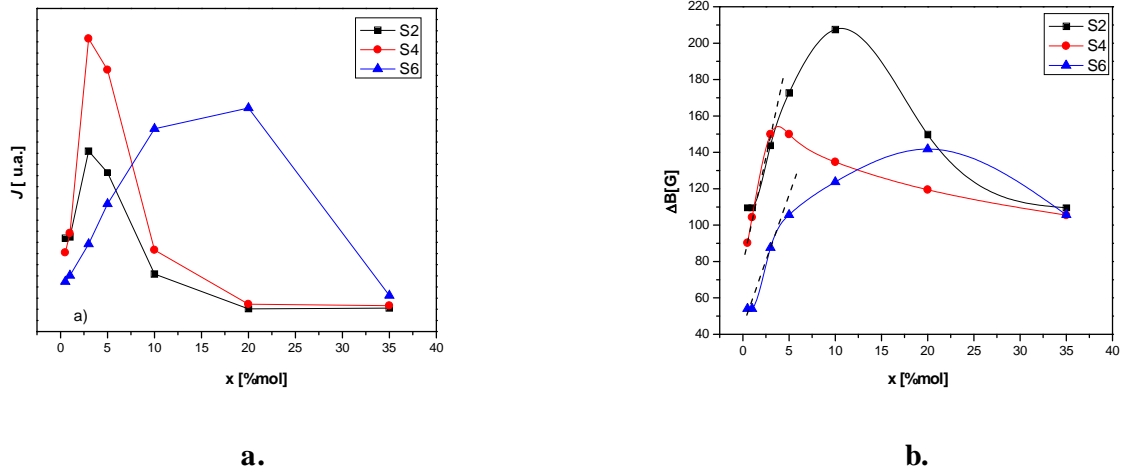


Fig. 4.30. Dependența de conținutul de Fe_2O_3 a intensității (a) și lărgimii (b) a liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 4,3$ pentru sticlele din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S2), $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S4) și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S6).

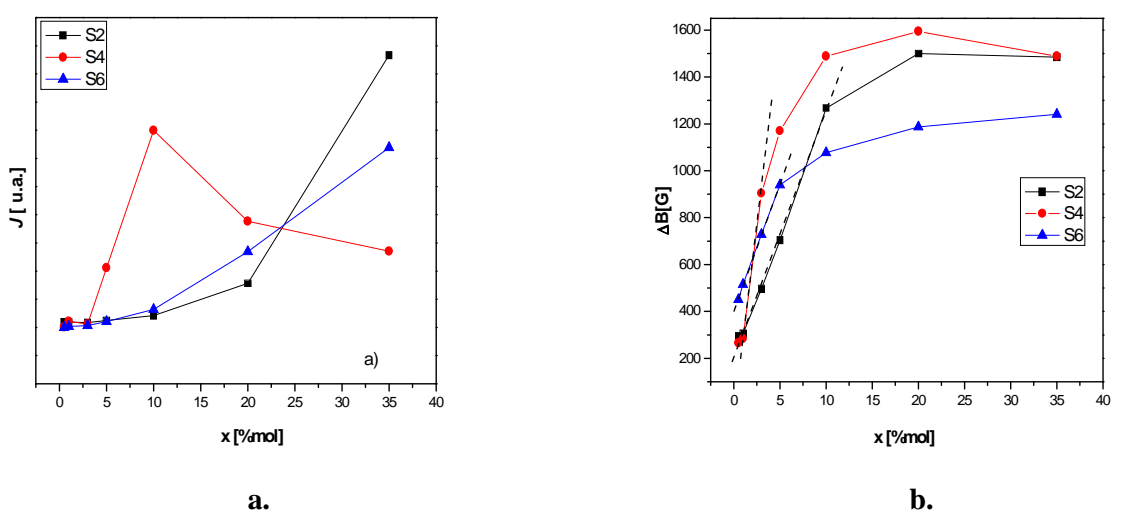


Fig. 4.31. Dependența de conținutul de Fe_2O_3 a intensității (a) și lărgimii (b) a liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ pentru sticlele din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ (S2), $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ (S4) și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ (S6)

4.3.4. Studiul comparativ prin măsurători de susceptibilitate magnetică al sticlelor din sistemele $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}]$, unde $\text{BO} \Rightarrow \text{TeO}_2$ sau PbO și $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$

Rezultatele obținute în urma studiilor RPE au fost corelate cu cele obținute prin măsurători de susceptibilitate magnetică. Comportarea magnetică a sticlelor din sistemele $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2), $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S4) și $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ (S6) pentru $0,5 \leq x \leq 50$ %mol Fe_2O_3 , a fost studiată în domeniul de temperatură $80 \div 300\text{K}$. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemele $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2), $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S4) și $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ (S6) sunt date în figurile 4.32 – 34. Se poate observa că, pentru sistemul (S2) (fig. 4.32), aceste dependențe prezintă o comportare paramagnetică pentru $x \leq 10$ %mol Fe_2O_3 , variația termică a inversului susceptibilității urmând o lege de tip Curie. Peste această concentrație dependența $1/\chi = f(T)$ prezintă o comportare antiferomagnetică, variația termică a inversului susceptibilității urmând o lege de tip Curie-Weiss, cu temperatura Curie paramagnetică negativă. Această comportare a ionilor de fier este confirmată de variația $\Delta B = f(x)$ în cazul spectrelor RPE. Pentru $x \leq 10$ %mol Fe_2O_3 ionii de fier sunt izolați iar peste această concentrație ionii de fier sunt cuplați antiferomagnetic, participând la interacțiuni de superschimb.

În cazul sistemului (S4) (fig.4.33), dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice prezintă o comportare paramagnetică pentru $x \leq 3$ %mol Fe_2O_3 , variația termică a inversului susceptibilității urmând o lege de tip Curie. Peste această concentrație dependența $1/\chi = f(T)$ prezintă o comportare antiferomagnetică, variația termică a inversului susceptibilității urmând o lege de tip Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetică negativă. Această comportare a ionilor de fier este confirmată de variația $\Delta B = f(x)$ în cazul spectrelor RPE. Pentru $x \leq 3$ %mol Fe_2O_3 ionii de fier sunt izolați iar peste această concentrație ionii de fier sunt cuplați antiferomagnetic, participând la interacțiuni de superschimb.

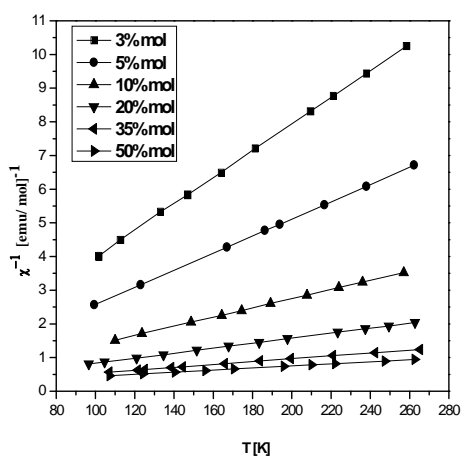


Fig. 4.32. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2), cu $3 \leq x \leq 50$ %mol

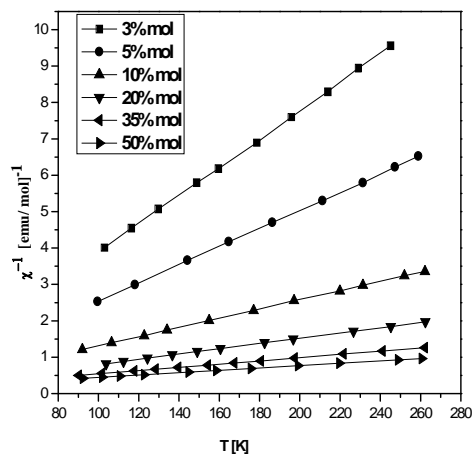


Fig. 4.33. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S4), cu $3 \leq x \leq 50$ %mol

În cazul sistemului (S6) (fig. 4.34), dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice prezintă o comportare paramagnetică pentru $x \leq 5$ %mol Fe_2O_3 , variația termică a inversului susceptibilității urmând o lege de tip Curie. Peste această concentrație dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice prezintă o comportare antiferomagnetică, variația termică a inversului susceptibilității urmând o lege de tip Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetică negativă. Această comportare a ionilor de fier este confirmată de variația $\Delta B=f(x)$ în cazul spectrelor RPE. Pentru $x \leq 5$ %mol Fe_2O_3 ionii de fier sunt izolați iar peste această concentrație ionii de fier sunt cuplați antiferomagnetic, participând la interacțiuni de superschimb.

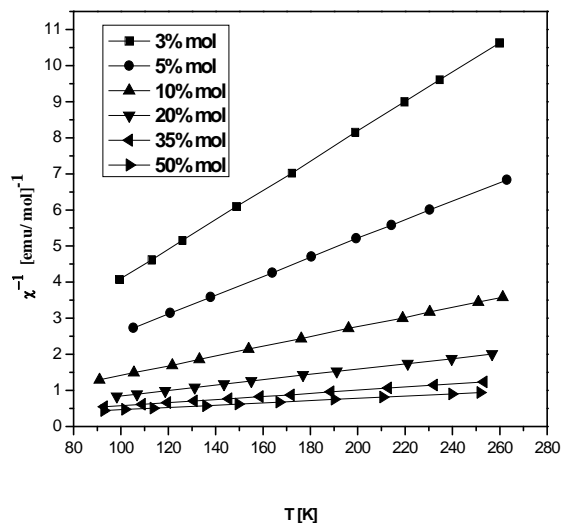


Fig. 4.34. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ (S6), cu $3 \leq x \leq 50$ %mol

Analizând dependența de concentrația de Fe_2O_3 a temperaturii Curie paramagnetice pentru sistemele vitroase studiate, se constată că aceasta este aproximativ zero până la $x \leq 10$ %mol pentru sistemul (S2), $x \leq 3$ %mol pentru sistemul (S4) și $x \leq 5$ %mol pentru sistemul (S6) (fig.4.35). Peste aceste concentrații, valoarea absolută a temperaturii Curie paramagnetice crește. Creșterea valorii absolute a lui θ_p indică creșterea intensității interacțiunilor de superschimb odată cu creșterea concentrației ionilor de fier în sticlele studiate. Aceste interacțiuni sunt mecanismele de îngustare ale liniei de absorbție RPE de la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$ și explică schimbarea pantei curbei $\Delta B = f(x)$ (fig. 4.30.b).

Folosind reprezentarea $1/\chi = f(T)$ s-au calculat constantele Curie molare, C_M , pentru fiecare dintre sticlele studiate. Rezultatele obținute au fost prezentate în tabelele 4.7 – 9.

Se poate constata că fracția molară a ionilor Fe^{2+} crește pe întreg domeniul compozițional. Valorile C_M cresc odată cu creșterea conținutului de Fe_2O_3 .

Urmărind valorile obținute se poate observa că în cele trei sistemele vitroase investigate au loc următoarele modificări:

- creșterea constantei molare odată cu creșterea concentrației de Fe_2O_3 ceea ce înseamnă creșterea conținutului de ioni paramagnetici;
- scăderea momentelor magnetice de la valori mari, apropiate de valoarea momentului magnetic a Fe^{3+} în stare izolată ($5,92 \mu_B$) spre valori mici apropiate de valoarea momentului magnetic a Fe^{2+} în stare izolată ($4,90 \mu_B$) ceea ce semnifică că pentru concentrații mici ionii Fe^{3+} predomină în aceste sticle și pentru concentrații mari predomină ionii Fe^{2+} ;

- din valorile obținute pentru fracțiile molare x_1 și x_2 , se poate observa că cei doi ioni coexistă în tot domeniul studiat proporția lor variind odată cu creșterea concentrației.

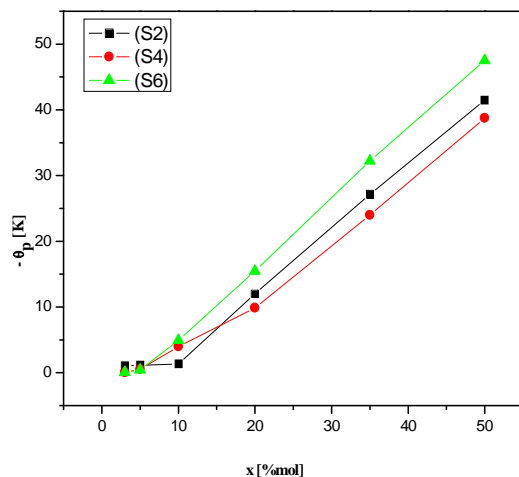


Fig. 4.35. Dependenta de compoziție a temperaturii Curie paramagnetice pentru sticle din sistemele $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2), $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S4) și $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ (S6), pentru $0,5 \leq x \leq 50$ %mol Fe_2O_3

Rezultatele obținute permit să considerăm că proprietățile magnetice ale sticlelor studiate se pot explica prin interacțiuni magnetice între ioni $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ și $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ care explică și dependențele de concentrație ale parametrilor RPE: ΔB și J pentru linia de rezonanță de la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$.

Tabelul 4.7. Constantele Curie molare, momentele magnetice efective și fracțiile molare caracteristice ionilor $\text{Fe}^{3+}(x_1)$ și $\text{Fe}^{2+}(x_2)$ pentru sticle din sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ (S2)

x [%mol Fe_2O_3]	$C_M \times 10^2$ [emu/ mol]	μ_{ef} [μ_B]	x_1 [%mol $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$]	x_2 [%mol $\text{Fe}_2^{2+}\text{O}_3$]
3	25,26	5,8	2,61	0,39
5	39,3	5,6	3,32	1,68
10	73,26	5,41	4,76	5,24
20	134,59	5,19	5,3	14,7
35	233,64	5,16	8,29	26,71
50	321,54	5,07	7,67	42,33

Tabelul 4.8. Constantele Curie molare, momentele magnetice efective și fracțiile molare caracteristice ionilor Fe³⁺(x₁) și Fe²⁺(x₂) pentru sticle din sistemul xFe₂O₃·(100-x)[As₂O₃·TeO₂] (S4)

x [%mol Fe ₂ O ₃]	C _M ×10 ² [emu/ mol]	μ _{ef} [μ _B]	x ₁ [%mol Fe ₂ ³⁺ O ₃]	x ₂ [%mol Fe ₂ ²⁺ O ₃]
3	25,71	5,85	2,77	0,23
5	40,16	5,66	3,63	1,37
10	79,11	5,62	6,86	3,14
20	149,92	5,21	6,43	9,29
35	226,76	5,09	6,01	28,99
50	309,59	4,97	3,13	46,87

Tabelul 4.9. Constantele Curie molare, momentele magnetice efective și fracțiile molare caracteristice ionilor Fe³⁺(x₁) și Fe²⁺(x₂) pentru sticle din sistemul xFe₂O₃·(100-x)[3B₂O₃·Li₂O] (S6)

x [%mol Fe ₂ O ₃]	C _M ×10 ² [emu/ mol]	μ _{ef} [μ _B]	x ₁ [%mol Fe ₂ ³⁺ O ₃]	x ₂ [%mol Fe ₂ ²⁺ O ₃]
3	25,42	5,82	2,68	0,32
5	39,43	5,61	3,38	1,62
10	74,23	5,44	5,06	4,94
20	135,68	5,2	5,49	14,51
35	230,94	5,13	7,31	27,69
50	317,46	5,03	5,84	44,16

Studiul comparativ al sistemelor de sticle xMO·(100-x)[As₂O₃·TeO₂], xMO·(100-x)[As₂O₃·PbO] și xMO·(100-x)[3B₂O₃·Li₂O] unde MO => MnO sau Fe₂O₃, cu 0 ≤ x ≤ 50 %mol MnO respectiv Fe₂O₃ a permis să se obțină rezultate noi referitoare la proprietățile structurale și la unele proprietăți fizice a unor sisteme pentru prima dată preparate și raportate în literatura de specialitate.

CONCLUZII

În această lucrare s-au studiat comparativ sistemele xMO·(100-x)[As₂O₃·TeO₂], xMO·(100-x)[As₂O₃·PbO] și xMO·(100-x)[3B₂O₃·Li₂O], unde MO => MnO sau Fe₂O₃, cu 0 ≤ x ≤ 50 %mol MnO respectiv Fe₂O₃. S-au urmărit comparativ modificările structurale din matricile studiate în funcție de modificatori de rețea vitroasă: TeO₂, PbO și Li₂O și de asemenea influența ionilor de mangan sau de fier asupra matricilor studiate. Pentru a putea realiza un studiu comparativ al sistemelor investigate, probele au fost preparate în aceleași condiții (cuptorul, creuzetele, temperatura de echilibru la topire și durata topirii au fost aceleași).

Studiul comparativ al acestor sisteme prin spectroscopiile în FT-IR, Raman, RPE și susceptibilitate magnetică permite să tragem următoarele concluzii:

1. Studiul prin spectroscopie FT – IR al matricilor vitroase As₂O₃·PbO și As₂O₃·TeO₂ ne oferă următoarele informații:

- a) Matricea $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ este formată din unitățile structurale specifice As_2O_3 în timp ce PbO are rolul de modificador de rețea.
 - b) Matricea $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ este formată atât din unități structurale caracteristice As_2O_3 cât și din unitățile caracteristice TeO_2 . În această matrice cei doi oxizi au un rol competitiv în formarea matricii vitroase.
2. Studiul prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $x\text{MO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 ne oferă următoarele informații:
- a) Pentru $0,5 \leq x \leq 5$ %mol MnO sticlele se dezordonează progresiv, observându - se forma spectrelor.
 - b) Introducerea unor proporții mai mari de MnO în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ conduce la o modificare treptată a legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 , creșterea numărului unităților PbO_4 și apariția unităților MnO_2 .
 - c) La concentrații $x \geq 10$ % mol ionii de mangan determină creșterea ordonării sticlelor studiate.
 - d) Introducerea Fe_2O_3 în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ conduce la o modificare treptată a legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 , dispariția unităților PbO_4 și apariția unităților FeO_6 .
 - e) Urmărind forma spectrelor de absorbție în IR se remarcă că structura sticlelor cu Fe_2O_3 se dezordonează pentru $x \geq 10$ %.
3. Studiul prin spectroscopie FT – IR al sistemelor vitroase $x\text{MO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 ne oferă următoarele informații:
- a) Introducerea MnO în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ conduce la o modificare treptată a legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 , are loc transformarea treptată a unităților TeO_3 în unități bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 și apariția unităților MnO_2 .
 - b) În domeniul $1 \leq x \leq 5$ %mol MnO sticlele studiate se dezordonează treptat, la 5 %mol fiind cele mai dezordonate.
 - c) Introducerea Fe_2O_3 în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ conduce la o modificare treptată a legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ din unitățile AsO_3 , are loc transformarea treptată a unităților TeO_3 în unități bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 și apariția unităților FeO_6 .
 - d) Din forma spectrelor se remarcă că structura sticlelor studiate cu $x \geq 10$ % mol Fe_2O_3 devin mai puțin dezordonate.
4. Studiul prin spectroscopie Raman al matricilor vitroase $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ și $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ ne oferă următoarele informații:
- a) Matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ este formată din unitățile structurale AsO_3 și As_2O , unde As_2O_3 are rolul de formator de rețea vitroasă.
 - b) Matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ este formată din unitățile structurale AsO_3 și TeO_4 (tbp) și poliedre TeO_{3+1} , unde cei doi oxizi au un rol competitiv în formarea rețelei vitroase a acestei matrici.
5. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 , ne oferă următoarele informații:
- a) Introducerea MnO în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ conduce la ordonarea structurii matricii vitroase și la creșterea unităților As_2O în detrimentul unităților AsO_3 .
 - b) Introducerea Fe_2O_3 în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ conduce la creșterea numărului unităților As_2O și AsO_3 în prima fază iar apoi la dispariția lor accentuând dezordinea din structura acestor sticle.

- c) Dezordonarea structurii sticlelor $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ se observă din forma spectrelor pentru $x \geq 20$ % mol Fe_2O_3 .
6. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 ne oferă următoarele informații:
- Introducerea MnO în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ conduce la început la creșterea numărului unităților TeO_4 (tbp), TeO_{3+1} și AsO_3 apoi la scăderea lor și se constată apariția unităților TeO_4 (tbp) cu atomi de oxigen puntați în detrimentul rețelei continue de unități TeO_4 (tbp).
 - Sistemul $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ (S3) păstrează aproximativ structura ca cea propusă pentru matricea vitroasă.
 - Introducerea Fe_2O_3 în matricea vitroasă $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ determină creșterea unităților TeO_4 (tbp), TeO_{3+1} și AsO_3 pentru început, apoi scăderea numărului acestora și apariția unor benzi noi datorate vibrațiilor de balansare ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ și vibrațiilor de deformare ale legăturilor $\text{As} - \text{O} - \text{As}$ sugerând că, pentru concentrații ridicate ($x = 50$ %mol), As_2O_3 are rolul de formator al structurii vitroase.
7. Studiul prin spectroscopie FT – IR al sticlelor din sistemele $x\text{MO} \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 ne oferă următoarele informații:
- Matricea vitroasă $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ este formată atât din unități trigonale BO_3 cât și tetraedrale BO_4 , unitățile trigonale fiind unitățile predominante.
 - Din forma spectrelor se poate remarca că odată cu adăugarea de MnO și Fe_2O_3 sticlele studiate se dezordonează treptat
 - Având în vedere că $\text{Ar} \ll 1$ pentru ambele sisteme studiate rezultă că în aceste sticle predomină borul tri-coordinat în raport cu cel tetra-coordinat.
8. Studiul prin spectroscopie Raman al sticlelor din sistemele $x\text{MO} \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$, unde $\text{MO} \Rightarrow \text{MnO}$ sau Fe_2O_3 ne oferă următoarele informații:
- Matricea vitroasă $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ este formată din unități tri-, tetra – și pentaborate cât și din unități diborate izolate.
 - Introducerea MnO sau Fe_2O_3 în matricea vitroasă $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ conduce la dezordonarea structurii matricii investigate.
9. Studiul prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) al sticlelor din sistemele $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}]$ unde $\text{BO} \Rightarrow \text{PbO}$ sau TeO_2 și $x\text{MnO} \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ ne oferă următoarele informații:
- Spectrele RPE ale sistemelor vitroase investigate prezintă două linii de absorbție centrate la $g_{\text{ef}} \approx 4,3$ și respectiv la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$ în toate sistemele investigate. Absorbția de la $g_{\text{ef}} \approx 4,3$ este tipică pentru ionii Mn^{2+} izolați. Această absorbție poate fi observată până la 10 %mol pentru $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$, până la 5 %mol pentru $x\text{MnO} \cdot (100-x)[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2]$ și respectiv 20 %mol pentru $x\text{MnO} \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$. Absorbția de la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$ este datorată ionilor Mn^{2+} izolați având semnale cu shf rezolvată, precum și celor implicați în interacțiuni dipol-dipol sau/și de superschimb magnetic. Această absorbție se poate observa în toate sistemele investigate, dar prezintă structură hiperfină doar pentru $x\text{MnO} \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ în intervalul $0,5 \leq x \leq 5$ %mol MnO . Sextetul hiperfin la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$ caracterizează ioni Mn^{2+} izolați în poziții de simetrie înaltă având aproximativ aceeași structură a microvecinătății. La concentrații scăzute de ioni, aceștia sunt suficient de distanțați unii față de ceilalți, astfel că interacțiunile de tip dipol-dipol sunt

minime, iar rezoluția spectrală optimă. Pe măsura creșterii concentrației, componentele individuale ale shf sunt progresiv lărgite dipolar astfel că rezoluția shf scade.

- b) Urmărind evoluția parametrilor RPE: intensitatea liniei de rezonanță (J) și lărgimea liniei de rezonanță (ΔB) pentru $g_{ef} \approx 4,3$ se poate observa că intensitatea absorbției scade pentru cele trei sisteme investigate iar dependența lărgimii liniei de rezonanță $\Delta B=f(x)$ scade pentru sistemele $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ și $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$, iar pentru sistemul $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ crește.
 - c) Evoluția lărgimii liniei de absorbție de la $g_{ef} \approx 2,0$ evidențiază că aceasta crește până la 3 %mol în cazul $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$, 5 % mol în cazul $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ și pentru $x \leq 5$ %mol în cazul $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$. În aceste domenii de concentrații între ionii Mn^{2+} se manifestă interacțiuni de tip dipol-dipol ca mecanism predominant, cu efect de lărgire a semnalului de absorbție. Peste aceste concentrații linia de absorbție de la $g_{ef} \approx 2,0$ se îngustează, indicând că în acest domeniu de concentrații ionii Mn^{2+} participă și la interacțiuni magnetice de superschimb formând clusteri magnetici.
 - d) Măsurătorile magnetice efectuate pentru sticlele din sistemele studiate au confirmat datele obținute prin RPE. Din analiza datelor magnetice pentru toate sistemele de sticle studiate se poate observa că, pentru $x \leq 3$ % mol pentru $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$, $x \leq 5$ % mol pentru $xMnO \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ și $x \leq 5$ %mol pentru $xMnO \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$, dependența $\chi^{-1} = f(T)$ este descrisă de legea Curie, fapt ce sugerează că în acest domeniu de concentrații ionii de mangan sunt izolați sau/și participă la interacțiuni dipol-dipol. Peste aceste concentrații, pentru toate sistemele, variația $\chi^{-1} = f(T)$ descrie o lege de tip Curie-Weiss, cu temperatură Curie paramagnetică negativă. Aceasta sugerează că, pentru aceste concentrații între ionii de mangan se manifestă interacțiuni de superschimb magnetic. Din dependența de compoziție a temperaturii Curie paramagnetice se poate remarca că temperaturile Curie paramagnetice au valori absolute relativ mici, ceea ce indică că intensitatea interacțiunilor magnetice între ionii de mangan este mică. Aceste interacțiuni depind de natura matricii vitroase, natura ionilor de tranziție, temperatura de echilibru la topire, etc.
 - e) Din calculul constantelor Curie molare și al momentelor magnetice efective, determinate din măsurătorile de susceptibilitate magnetică, rezultă că în sticlele studiate manganul se află în stările de valență (+2) și (+3). Proporția ionilor Mn^{2+} și Mn^{3+} depinde de conținutul de MnO cât și de natura modifierului de rețea vitroasă.
 - f) Proporția și interacțiunile dintre ionii Mn^{2+} și Mn^{3+} se manifestă în mod direct sau indirect și în forma spectrelor RPE, determinând în mod specific variația parametrilor acestora.
10. Studiul prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) al sticlelor din sistemele $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot BO]$, unde $BO \Rightarrow PbO$ sau TeO_2 și $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$ permite să tragem următoarele concluzii:
- a) Spectrele RPE ale sistemelor vitroase investigate prezintă două linii de absorbție centrate la $g_{ef} \approx 4,3$ și respectiv la $g_{ef} \approx 2,0$ în toate sistemele investigate. Absorbția de la $g_{ef} \approx 4,3$ corespunde ionilor Fe^{3+} izolați. Această absorbție poate fi observată în toate sistemele investigate. Absorbția de la $g_{ef} \approx 2,0$ poate fi atribuită ionilor Fe^{3+} care interacționează printr-un cuplaj magnetic, dipolar și/sau de superschimb, ultimii formând clusteri magnetici.

Această absorbție se poate observa în toate sistemele investigate pe întreg domeniul compozițional.

- b) Evoluția parametrilor RPE: intensitatea liniei de rezonanță (J) și lărgimea liniei de rezonanță ΔB pentru $g_{ef} \approx 4,3$ și $g_{ef} \approx 2,0$ reflectă transformările structurale care au loc în matrici datorită numărului de ioni de fier.
- c) Urmărind evoluția lărgimii liniei de absorbție de la $g \approx 2,0$ se poate observa că aceasta crește până la 10 %mol în cazul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$, 3 %mol în cazul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ și pentru $x \leq 5$ %mol în cazul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$. În cazul sistemului $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$ până la 10% mol, în cazul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ până la 3 %mol și pentru $x \leq 5$ %mol în cazul $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$, ionii Fe^{3+} sunt supuși unor interacțiuni magnetice dipolare, peste această concentrație, acești ioni sunt supuși atât unor interacțiuni magnetice dipolare cât și de superschimb având aproximativ ponderi egale.
- d) Măsurătorile magnetice efectuate pentru sticlele din sistemele studiate cu Fe_2O_3 au confirmat datele obținute prin RPE. Din analiza datelor magnetice pentru toate sistemele de sticle studiate se poate observa că, pentru $x \leq 10$ % mol pentru $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot PbO]$, $x \leq 3$ % mol pentru $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[As_2O_3 \cdot TeO_2]$ și $x \leq 5$ %mol pentru $xFe_2O_3 \cdot (100-x)[3B_2O_3 \cdot Li_2O]$, dependența $\chi^{-1} = f(T)$ este descrisă de legea Curie, fapt ce sugerează că în acest domeniu de concentrații ionii de fier sunt izolați sau/și participă la interacțiuni dipol-dipol. Peste aceste concentrații, pentru toate sistemele, variația $\chi^{-1} = f(T)$ descrie o lege de tip Curie-Weiss, cu temperatura Curie paramagnetică negativă. Aceasta sugerează că, pentru aceste concentrații între ionii de fier se manifestă interacțiuni de superschimb magnetic. Din dependența de compoziție a temperaturii Curie paramagnetice se poate remarca că temperaturile Curie paramagnetice au valori absolute relativ mici, ceea ce indică că intensitatea interacțiunilor magnetice între ionii de fier este mică. Aceste interacțiuni depind de natura matricii vitroase.
- e) Din calculul constantelor Curie molare și al momentelor magnetice efective determinate din măsurătorile de susceptibilitate magnetică, rezultă că în sticlele studiate fierul se află în stările de valență (+2) și (+3). Proporția ionilor Fe^{3+} și Fe^{2+} depinde de conținutul de Fe_2O_3 cât și de natura modificadorului de rețea vitroasă.
- f) Proporția și interacțiunile dintre ionii Fe^{3+} și Fe^{2+} se manifestă în mod direct sau indirect și în forma spectrelor RPE, determinând în mod specific variația parametrilor acestora.

Bibliografie capitolul 1

- [1] I. Ardelean, „Introducere în studiul materialelor oxidice cu structură vitroasă”, Ed.NapocaStar, Cluj Napoca, 2002;
- [2] G. Srinivasarao, N. Veeraiah, J. All. Com 327, 52-65(2001);
- [3] G. Srinivasarao, N. Veeraiah, J. Phys. Chem. Solids 63,705-717(2002);
- [4] D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessz, F.Winter, Chimia stării solide, Ed. Șt. și Encicl., București, vol. 1, 1983;
- [5] J. Wong, CA.Angell, Glass-Structure by Spectroscopy, Dekker Inc, New York, 1976;
- [6] B.E.Warren, H.K.Krutter, O. Morningstat, J. Am. Ceram. Soc, 19, 202 (1936);
- [7] L.L.Sperry, J.D. Mackenzie, Phys. Chem. Glasses, 9, 91 (1968);
- [8] W.L.Konijnendijk, J.M.Stevens, J. Non-Cryst. Solids, 18, 307 (1975);
- [9] F.C.Eversteyn, J.M. Stevens, H.J. Naterman, Phys. Chem. Glasses, 1, 134 (1963);
- [10] G. Fuxi, Optical and Spectroscopic Properties of Glass, Springer-Verlag, Shanghai Scientific Technical Pub., Shanghai, 1991;
- [11] Y.D.Yiannopoulos, G.D.Chryssikos, E.I.Kamitsos, Phys. Chem. Glasses, 42(3), 164 (2001);
- [12] M.G.Ferreira da Silva, B.F.O.Costa, J. Non-Cryst. Solids, 293-295, 534 (2001);
- [13] R.Yordanova, Y.Dimitriev, V.Dimitriev, S. Kassabov, D.Klissurski, J.Non-Cryst. Solids, 201, 141 (1996);
- [14] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevens, J. Non-Cryst. Solids, 18, 307 (1980);
- [15] M. Iron, M. Couzi, A.Levasseur, J.Brethous, J.Solid.State Chem., 31, 285, (1980);
- [16] T.Furukawa, W.B.White, Phzs.Chem.Glasses 21, 85, (1980);
- [17] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G.D. Chryssikos, J. Phys. Chem., 90, 4528 (1986);
- [18] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G.D. Chryssikos, J. Phys. Chem., 91, 1073 (1987);
- [19] T.W.Brill, Philips Res. Rep. Suppl., 2, 117 (1976);
- [20] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G.D. Chryssikos, J. Phys. Chem., 30, 203 (1989);
- [21] B.N.Meera, J.Ramakrishna, J. Non-Cryst. Solids, 159, 1 (1993);
- [22] K.Witke, T.Hubert, P.Reich, J.Raman.Spectr., 24, 407 (1993);
- [23] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, Phys. Chem. Glasses, 30, 19 (1989);
- [24] M.Peteanu, „Teză de doctorat”, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj Napoca, (1989)
- [25] P.C.Taylor, P.J.Bray, J.Phys. Chem. Solids, 33, 43 (1972);
- [26] I.Ardelean, M.Peteanu, Gh.Ilonca, D.Pop, Solid State Commun., 33, 653 (1980);
- [27] A.V. De Wijn, R.E. Van Balderen, J.Kem.Phys. 46, 4 (1967) ;
- [28] D.L. Griscom, R.E. Griscom, J. Phys. Chem. Glasses, 12, 19 (1971);
- [29] J.W.H. Schreurs, J.Chem. Phys. 69, 2151 (1978);
- [30] Al.Nicula, M. Peteanu, I.Ardelean, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Physica, 2, 65 (1979),
- [31] M. Peteanu, I.Ardelean, S.Filip, I.Todor, G.Salvan, Studia, Univ. Babeș-Bolyai, Physica, XL, 2, 9 (1995);
- [32] I.Ardelean, M. Peteanu, S.Filip, V. Simon, I.Todor, Solid State Commun. 105 (5), 339 (1998);
- [33] S.K.Mendiratta, E.Guedes de Sousa, J.Mat.Sci. Lett.,7, 733 (1988);
- [34] I.Ardelean, M. Peteanu, S.Filip, V. Simon, G.Gyorffy, Solid State Commun., 102 (4), 341 (1997);
- [35] I.Ardelean, M. Peteanu, S.Filip, V. Simon, F.Ciorcas, I.Todor, J.Magn.Magn. Mat., 196-197, 257 (1999);
- [36] J.Kliava, R.Berger, Y.Servant, J.Emery, J.M.Greneche, J.Trokss, J. Non-Cryst. Solids, 202, 205 (1996);
- [37] L.D.Bogomolova, N.A. Krasilnikova, V.L.Bogdanov, V.D.Khaliev, V.V. Mitrofanov, J. Non-Cryst. Solids, 188, 130 (1995);
- [38] D.Loveridge, S.Park, Phys.Chem. Glasses, 12, 19 (1971);
- [39] I.Ardelean, G. Salvan, M. Peteanu, V. Simon, F.Ciorcas, Mod. Phys.Lett. B,

- 13 (22-23), 801 (1999);
- [40] J.L.Rao, A.Muraly, E.D.Rao, *J. Non-Cryst. Solids*, 202, 215 (1996);
- [41] C.Prakash, S. Husain, R.J. Singh, S.Mollah, *J.Alloys Compon.*, 326, 47 (2001);
- [42] E.Guedes de Sousa, S.K.Mendiratta, J.M.Machado Da Silva, *Portugal. Phys.* 17 (3-4), 203 (1986);
- [43] T.Castner, G.S.Newell, W.C.Holton, C.P. Slichter, *J.Chem. Phys.*, 32, 668 (1960);
- [44] S.P.Chaudhuri, S.K.Patra, *J.Mat.Sci.* 35, 4735 (2000);
- [45] I.Ardelean, H.H. Qiu, H.Sakata, *Matt. Lett.*, 32, 335 (1997).

Bibliografie capitolul 2

- [1] J. Wong, C. A. Angel, *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker inc., New-York, 1976,
- [2] I. Ardelean, „Introducere în studiul materialelor oxidice cu structură vitroasă”, Ed.Napocastar, Cluj-Napoca, 2002;
- [3] N. Avram, G.H. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică*, Ed. Tehnică, București, 1968;
- [4] T.Iliescu, *Spectroscopie optică moleculară vibrațională și electronică*, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj- Napoca, 2000;
- [5] S. Aștilean, „Metode și tehnici moderne de spectroscopie optică”, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj - Napoca, 2002, p. 5;
- [6] I. Ursu, „Rezonanță Electronică de Spin” , Ed. Academiei,București, (1965)
- [7] C.H.Hurd, *Contemp.Phys.* 23 (5), 469 (1982);
- [8] G..W.Anderson, W.D.Compton, *J.Chem.Phys.*52, 6166 (1970);
- [9] M.S. Seehra, G.Srinivasan, *Landolt-Bornstein (New Series), Sub.Volume F3*, Springer-Verlag, Berlin, 1994;
- [10] G.Toulouse, *Contemp.Phys.* 2,115 (1977);
- [11] N.M.Muray, *Magnetic susceptybility*, Ed.Interscience, New York, P.1773, 1963;
- [12] J.B.Goodenough, *Magnetism and Chemical Bond*, Ed.Interscience, New York, 1963;
- [13] I.Ardelean, G. Salvan, M. Peteanu, V. Simon, F.Ciorcas, *Mod. Phys.Lett. B*, 13 (22-23), 801 (1999);
- [14] I.Ardelean, M.Peteanu, R. Ciceo Lucăcel, „Studii de rezonanță paramagnetică electronică și magnetice ale unor ioni 3d în sticle pe bază de B₂O₃”, Ed. Presa Univesitară Clujeană, 2005;
- [15] I.Ardelean, *Phys.Stat.Sol. (b)* 87K,137 (1978);
- [16] I.Ardelean, *Solid State Commun.* 31, 75 (1979);
- [17] E.J.Frieble, L.K.Wilson, A.W.Dozier, D.L.Kinser, *Phys.Stat.Sol. (b)*, 45, 323 (1971)
- [18] D.W.Moon, J.M.Aitken, R.K.Mc.Crone, G.S. Cilozsik, *Phys.Che. Glasses* 16 (5), 91 (1975)
- [19] S.Filip, Teză de doctorat, Univ.Babeș-Bolyai, Cluj Napoca, 1996;
- [20] C.J.Schinkel, G.W.Rathenou, *Physics of Non-Crystalline Solids*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 215, 1965;
- [21] E.J.Frieble, L.K.Wilson, N.C.Koon, D.L.Kinser, *J.Am. Ceram. Soc.*, 57-237 (1974);
- [22] R.J.Landry, J.T. Fournier, C.G.Young, *J.Chem.Phys.* 46, 1285, (1967);
- [23] W.Simpson, *Phys.Stat.Solids*, b40, 207, (1970);
- [24] R.Hasegawa, *Phys.Rev.B* b(5) 1631 (1971);
- [25] I.Ardelean, Gh.Ilonca, M.Peteanu, *Solid State Commun.*, 52, 145 (1984);
- [26] I.Ardelean, Gh.Ilonca, O.Cozar, *J. Physique*, 49, C8, 1107 (1988).

Bibliografie capitolul 3

- [1] L.F.Bates, Modern Magnetism, p.133, Cambridge University Press. London, 1962;
- [2] I.Ardelean, Gh.Ilonca, D.Barbos, Solid State Commun. 40, 769 (1981);
- [3] E.Burzo, I.Ursu, D.Ungur, I.Ardelean, J.Mat.Sci. 15, 581 (1980);
- [4] E.Burzo, I.Ursu, D.Ungur, I.Ardelean, Mat.Res.Bull. 15, 1273 (1980);
- [5] D.L.Griscom, Glass Science and Technology 48, 151 (1990);
- [6] P.J.Bray, A.H. Silver, Modern aspects of the vitreous state, vol.1, Butterworth, London, 1960;
- [7] I.Ardelean, Teza de doctorat, Univ.Babeş-Bolyai, Cluj Napoca, 1979;
- [8] S.Aştilean, „Metode și tehnici moderne de spectroscopie optică”, Ed.Casa Cărții de Știință, Cluj – Napoca, 2002, p.5;
- [9] I.Ardelean, R.Ciceo-Lucăcel, “Fizica și Tehnologia Materialelor Oxidice. Lucrări Practice”, Ed. Univ. “Babeş-Bolyai”, Cluj-Napoca, 2000;
- [10] V.Pop, I.Chicinaș, N.Jumate, „Fizica materialelor. Metode experimentale”, Ed.Presa Universitară Clujeană, 2001;
- [11] I.Ursu, „Rezonanță electronică de spin”, Ed.Academiei, București, 1965.

Bibliografie capitolul 4

- [1] I. Ardelean, **S. Lupșor**, D. Rusu, Solid State Sci. 10, 1384(2008);
- [2] I. Ardelean, **S. Lupșor**, D. Rusu, trimis spre publicare la Physica B, decembrie 2009;
- [3] P. Tarte, Spectrochim. Acta 18, 467 (1962);
- [4] R. A. Condrate, J. Non – Cryst. Solids 84, 26 (1986) ;
- [5] G. Srinivasarao, N. Veeraiah, Phys. Stat. Sol. (a) 191, 370(2002);
- [6] G. Srinivasarao, N. Veeraiah, J. Phys. Chem. Solids 63, 705(2002);
- [7] G. Srinivasarao, N. Veeraiah,, J. All. Com 327, 52 (2001);
- [8] D.K. Durga, N. Veeraiah, Bull. Mater. Sci 24 (4), 421 (2001);
- [9] F. F. Bentley, L. D. Smithson, A. L. Rozek, Infrared–Spectra and Characteristic Frequencies 700-300 cm^{-1} , Interscience, New York, 1968, p. 103;
- [10] O. Noguera, T. Merle-Mejean, A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, J. Non-Cryst. Solids 330, 50 (2003) ;
- [11] B.V.R. Chowdari, K.L. Tan, Fang Ling, Solid State Ionics 113 – 115, 711(1998);
- [12] C. Jiang, J. Zhang, H. Mao, F. Gan, Glass Technol. 39(6), 200(1998);
- [13] M.R. Sahar, K. Sulhadi, M.S. Rohani, J. Mater. Sci. 42, 824(2007);
- [14] C. Horea, D. Rusu, I. Ardelean, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 20, 905(2009);
- [15] G.E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevich, J. Appl. Spectrosc. 74, 86(2007);
- [16] I. Ardelean, **S. Lupșor**, D. Rusu, trimis spre publicare la Journal of Materials Science: Materials in Electronics, decembrie 2009;
- [17] I. Ardelean, **S. Lupșor**, D. Rusu, trimis spre publicare la Modern Physics Letters B, decembrie 2009;
- [18] R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, J. Non – Cryst. Solids 231, 227 (1998);
- [19] R. Iordanova, Y. Dimitriev, S. Kassabov, D. Klissurski, J. Non – Cryst. Solids 204, 141 (1996);
- [20] J. O. Jensen, S. J. Gilliam, A. Banerjee, D. Zeroka, S. J. Kirkby, C. N. Merrow, J. Mol. Struct. (Theochem), 664, 145 (2003);
- [21] G. N. Papatheodorou, S. A. Solin, Solid State Commun. 16, 5 (1975);
- [22] B.V.R. Chowdari, K.L. Tan, Fang Ling, J. Mat. Sci. 35, 2015 (2000);
- [23] R. C. Lucacel, C. Marcus, V. Timar, I. Ardelean, Solid State Sci. 9, 850 (2007);
- [24] C.P. Varsamis, E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Solid State Ionics 136–137, 1031 (2000);

- [25] Sherief M. Abo-Naf, Fatma H. El Batal, Moenis A. Azooz, *Mat. Chem. Phys.* 77, 846 (2002);
- [26] S.G. Motke, S.P. Yawale, S.S. Yawale, *Bull. Mater. Sci.* 25 (10) (2002);
- [27] R. Akagi, N. Ohtori, N. Umesaki, *J. Non – Cryst. Solids* 293, 471(2001);
- [28] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, *J. Phys. Chem* 91(5) 1073 (1987);
- [29] H. Ushida, Y. Iwadate, T. Hattori, S. Nishiyama, K. Fukushima, Y. Ikeda, M. Yamaguchi, M. Misawa, T. Fukunaga, T. Nakazawa, S. Jitsukawa, *J. Alloys Compd.* 377, 167 (2004);
- [30] I. Ardelean, F. Ciorcas, M. Peteanu, **S. Lupşor**, G. Salvan, *Balkan Phys. Lett.* 5, 860 (1997);
- [31] I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, O. Cozar, F. Ciorcas, **S. Lupşor**, *J. Magn. Magn. Mater.* 196, 253 (1999);
- [32] I.Ardelean, M.Peteanu, Gh.Ilonca, *Phys. Stat. Sol. (a)* 58, K33(1980);
- [33] I.Ardelean, M.Peteanu, R. Ciceo-Lucăcel, “Studii de rezonanță paramagnetică electronică și magnetice ale unor ioni 3d în sticle pe bază de B₂O₃”, Ed. Presa Univ. Clujeană, Cluj Napoca, 2005, p. 171.
- [34] J.L.Rao, A.Muraly, E.D.Rao, *J. Non-Cryst. Solids*, 202, 215 (1996);
- [35] R.P.S.Chakradhar, A.Murali, J.L.Rao, *Optical Mat.*, 10, 109 (1998);
- [36] I.Ardelean, M.Peteanu, S.Filip, V.Simon, G.Gyorffy, *Solid State Commun.*, 102(4), 341 (1997);
- [37] I.Ardelean, M.Peteanu, V.Simon, S.Filip, F.Ciorcaș, I.Todor, *J. Magn. Magn. Mat.*, 196-197, 257 (1999);
- [38] I.Ardelean, G.Salvan, M.Peteanu, V.Simon, C.Himcinschi, F.Ciorcas, *Mod. Phys. Lett. B*, 13(22-23), 801 (1999);
- [39] I.Ardelean, H.H.Qiu, H.Sakata, *Mat. Lett.*, 32, 335 (1997);
- [40] S.P.Chaudhuri, S.K.Patra, *J. Mat. Sci.*, 35, 4735 (2000);
- [41] I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, G. Salvan, *J. Mat. Sci. Technol.* 18 (3), 1 (2002).