

Universitatea "BABES - BOLYAI"

Facultatea de Fizica

**Studiul unor sisteme oxidice telurate dopate cu ioni de
pamanturi rare (Eu, Gd) si metale tranzitionale (Fe, Cu, Mn)**

TEZA DE DOCTORAT

(Rezumat)

Doctorand:

Benta (Dehelean)

Augusta - Adriana

Coordonator stiintific:

Prof. Univ. Dr. Culea Eugen

Cluj-Napoca

2011

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

Introducere	5
CAPITOLUL 1. Materiale oxidice cu structura vitroasa	7
1.1. Starea vitroasa	7
1.1.1. Solid necristalin. Structuri amorfe si vitroase	7
1.1.2. Tranzitia vitroasa	7
1.2. Obtinerea materialelor oxidice cu structura vitroasa	10
1.2.1. Oxizi formatori si modificatori de retea vitroasa	10
1.2.2. Obtinerea materialelor oxidice cu structura vitroasa	12
1.2.2.1. Metoda subracirii topitirii	12
1.2.2.2. Metoda sol-gel	13
Bibliografie	14
CAPITOLUL 2. Metode de studiu ale structurii materialelor oxidice vitroase	15
2.1. Difractia de raze X	15
2.1.1. Notiuni generale	15
2.1.2. Identificarea fazelor necristaline	15
2.2. Spectroscopia de absorbtie in infrarosu (IR)	19
2.3. Spectroscopia Raman	24
2.4. Spectroscopia UV- Vis	29
2.5. Rezonanta Paramagnetica Electronica (RPE)	35
Bibliografie	41
CAPITOLUL 3. Sticle telurate	43
3.1. TeO ₂ in faza cristalina si vitroasa	43
3.2. Metoda sol- gel pentru prepararea sticlelor telurate	45
3.2.1. Precursori utilizati in metoda sol- gel si procesele chimice de obtinere a sticlelor telurate	45

3.3. Etapele metodei sol-gel	46
Bibliografie	49
CAPITOLUL 4. Caracterizarea unor sticle telurate obtinute prin metoda subracirii topitunii	51
4.1. Prepararea si pregatirea probelor	51
4.2. Sistemul vitros $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$	52
4.2.1. Masuratori de densitate	52
4.2.2. Studii de spectroscopie FTIR	54
4.2.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	56
4.3. Sistemul vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x) [4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$	57
4.3.1. Studii de spectroscopie FTIR	57
4.3.2. Studii de spectroscopie Raman	59
4.3.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	61
4.3.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica	63
4.4. Sistemul vitros $x\text{CuO} \cdot (100-x) [4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$	68
4.4.1. Studii de spectroscopie FTIR	68
4.4.2. Masuratori de densitate	71
4.4.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	72
4.4.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica	73
4.5. Sistemul vitros $x\text{MnO} \cdot (100-x) [4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$	78
4.5.1. Masuratori de densitate	78
4.5.2. Studii de spectroscopie FTIR	78
4.5.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	80
4.5.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica	81
Bibliografie	87
CAPITOLUL 5. Caracterizarea unor sisteme telurate dopate cu ioni de pamanturi rare si ioni ai metalelor tranzitionale obtinute prin metoda sol-gel	91
5.1. Prepararea si pregatirea probelor	91

5.2. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de fier	92
5.2.1. Difractie de raze X	92
5.2.2. Studii de spectroscopie FTIR	93
5.2.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	95
5.2.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica	96
5.3. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de europiu	101
5.3.1. Difractie de raze X	101
5.3.2. Studii de spectroscopie FTIR	101
5.3.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	103
5.4. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de gadoliniu	106
5.4.1. Difractie de raze X	106
5.4.2. Studii de spectroscopie FTIR	106
5.4.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	108
5.4.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica	110
5.5. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de cupru	112
5.5.1. Difractie de raze X	112
5.5.2. Studii de spectroscopie FTIR	112
5.5.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	114
5.5.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica	115
5.6. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de mangan	118
5.6.1. Difractie de raze X	118
5.6.2. Studii de spectroscopie FTIR	119
5.6.3. Studii de spectroscopie UV-Vis	121
5.6.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica	122
Bibliografie	126
Concluzii	131
Lista de lucrari	139

LISTA LUCRARILOR PUBLICATE

1. S. Rada, **A. Dehelean**, E. Culea, *Dual role of the six-coordinated lead and copper ions in structure of the copper–lead–tellurate glasses*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Issue 2, (2011), 321-325
2. S. Rada, **A. Dehelean**, M. Stan, R. Chelcea, E. Culea, *Structural studies on iron–tellurite glasses prepared by sol–gel method*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Issue 1, (2011), 147-151
3. S. Rada, R. Chelcea, M. Culea, **A. Dehelean**, E. Culea, *Experimental and theoretical investigations of the copper–lead–germanate glasses*, Journal of Molecular Structure, Volume 977, Issues 1-3, (2010), 170-174
4. S. Rada, **A. Dehelean**, E. Culea, *FTIR, Raman and UV-VIS spectroscopic and DFT investigation of the structure of iron-lead-tellurate glasses*, Journal of Molecular Modelling, Volume 17, Nr. 8 (2011) 2103-2111
5. S. Rada, **A. Dehelean**, M. Culea, E. Culea, *Dinuclear manganese centers in the manganese-lead-tellurate glasses*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, doi:10.1016/j.saa.2011.02.025
6. S. Rada, **A. Dehelean**, E. Culea, *FTIR and UV-VIS spectroscopy investigation on the europium-lead-tellurate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 357, Issues 16-17 (2011) 3070-3073
7. **A. Dehelean** and E. Culea, *Magnetic studies of TeO₂-Fe₂O₃ glass systems obtained by the sol-gel method*, Journal of Physics: Conference Series 182 (2009) doi: 10.1088/1742-6596/182/1/012063
8. **A. Dehelean** and E. Culea, *Magnetic behaviour of europium ions in some tellurite glasses obtained by the sol-gel method*, Journal of Physics: Conference Series 182 (2009) doi: 10.1088/1742-6596/182/1/012064
9. **A. Dehelean**, Rada Simona, Popa Adriana, Danciu Virginia, Culea Eugen, *FTIR and EPR spectroscopic characterisation of iron-tellurite glasses obtained by the sol-gel method*, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, vol. 13, Issue 1, (2010), 53-64
10. **A. Dehelean**, C. Voica, E. Culea, *Method validation for determination of metals in oxide materials by ICP-MS*, Analytical and Nanoanalytical Methods for biomedical and Environmental Sciences, Proceedings of IC-ANMBES 2010, Transilvania University Press, 2010, ISBM: 978-973-598-722-0

INTRODUCERE

Sistemele oxidice telurate au atras atentia cercetatorilor in special pentru aplicatii ca materiale optice si acustice in tehnologia laserilor sau a sticlelor fotocromice. Sticlele telurate sunt materiale extrem de interesante datorita benzii largi de transmisie in vecinatatea lungimii de unda de 1.55 μm si a susceptibilitatii optice neliniare in ordinul 3 (χ^3) mai inalta decat a altor sticle oxidice. Sticlele telurate sunt de interes tehnic deoarece au punctul de topire mic, sunt semiconductoare si nu prezinta proprietati higroscopice care limiteaza aplicatiile sticlelor fosfate si borate.

Materialele solide dopate cu ioni de pamanturi rare sunt o clasa importanta a sistemelor optice care atrag in ultima vreme tot mai mult atentia cercetatorilor, ceea ce este evidentiat de multimea studiilor care se gasesc in literatura. Urmarind dezvoltarea cu succes a numeroaselor sticle continand ioni de pamanturi rare s-a constatat faptul ca acestea isi gasesc o foarte mare aplicabilitate in domeniul telecomunicatiilor (comunicatiile optice, lasere, senzori, amplificatoare de semnal, emisii prin fibre laser).

Totodata, sistemele vitroase obtinute din oxizi de metal greu si-au gasit aplicabilitatea in domeniul optoelectronicii, in special datorita indicelui de refractie mare, a densitatii mari si a energiilor fononice joase.

Metoda traditionala pentru prepararea sticlelor oxidice consta in subracirea topiturilor, adica racirea acestora sub temperatura de solidificare fara producerea procesului de nucleatie si in consecinta a procesului de cristalizare. Deoarece difuzia reactantilor in faza solida este foarte lenta, o reactie de acest tip necesita temperaturi ridicate si timp indelungat, conditii care pot cauza incorporarea impuritatilor si microstructurilor nedorite in produsul final.

In ultimii ani, pentru obtinerea materialelor cu proprietati performante este utilizata tot mai mult metoda sol-gel. Sinteza sol-gel este o metoda netraditionala de obtinere a materialelor vitroase, care nu implica topirea materialului oxidic initial si se limiteaza in faza finala la tratamente termice in apropierea temperaturii de tranzitie vitroasa, considerabil mai scazute decat cele de topire a oxizilor. Sinteza sticlei prin metoda sol-gel implica reactii chimice si se bazeaza pe polimerizarea anorganica a precursorilor. Utilizand aceasta metoda se obtine o puritate mai inalta a materialului datorita posibilitatii de purificare avansata a materiilor prime, precum si o omogenizare mai buna a amestecului initial prin amestecare la scara moleculara.

Teza de doctorat se bazeaza pe obtinerea de materiale oxidice telurate utilizind metoda subracirii topitunii si metoda sol-gel, precum si caracterizarea structurala prin metode spectroscopice.

Teza este structurata pe cinci capitole, urmate de concluzii si bibliografie. In primul capitol sunt prezentate cateva notiuni introductive legate de materialele oxidice cu structura vitroasa, precum si metodele de obtinere ale acestora.

Metodele experimentale utilizate pentru caracterizarea structurala a sistemelor oxidice telurate sunt prezentate in capitolul al doilea: difractie de raze X, spectroscopie IR si UV-VIS, rezonanta magnetica nucleara si rezonanta paramagnetica electronica. In general, studiul structurii urmareste elucidarea urmatoarelor aspecte: ordinea locala, ordinea la distanta intermediara, stabilirea modului in care poliedrele de coordinare individuale sunt legate intre ele si identificarea tipurilor de unitati structurale ce apar (lanturi, inele, etc.), dezordinea topologica adica distributia parametrilor specifici, dezordinea dinamica, adica miscarea atomica sau moleculara si procesele de miscare activate in timpul tranzitiei vitroase.

In capitolul trei este descrisa metoda sol-gel utilizata pentru obtinerea materialelor telurate studiate in prezenta lucrare.

In capitolele patru si cinci sunt prezentate rezultatele originale obtinute in studiile efectuate asupra unor sisteme oxidice telurate dopate cu ioni de pamanturi rare si metale tranzitionale obtinute prin metoda subracirii topitunii si metoda sol-gel.

Cuvinte cheie: *sticle telurate, metoda subracirii topitunii, metoda sol-gel, ioni de pamant rar si metal transitional, difractie prin raze X, spectroscopie IR, spectroscopie spectroscopie UV-VIS, Raman, EPR*

REZULTATE EXPERIMENTALE

CAPITOLUL 4. Caracterizarea unor sticle telurate obtinute prin metoda subracirii topiturii

4.1. Prepararea si pregatirea probelor

Am preparat urmatoarele sisteme de sticle: $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $0 \leq x \leq 40$ % mol, $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $0 \leq x \leq 60$ % mol, $x\text{CuO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $0 \leq x \leq 40$ % mol, $x\text{MnO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $0 \leq x \leq 40$ % mol. Probele au fost obtinute prin metoda subracirii topiturii. Pentru obtinerea sticlelor studiate s-au folosit urmatoarele substante de puritate pentru analiza: $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, TeO_2 , PbO_2 , Eu_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , MnO (sub forma de pulbere, de puritate 99.5%). Aceste substante au fost amestecate in proportii stoechiometrice date de formula de mai sus, mojarate un timp suficient de lung pentru a se realiza o buna omogenizare si apoi au fost introduse direct la temperatura de 875 °C intr-un cuptor electric, unde au fost tinute timp de 10 minute. Temperatura si durata de topire au fost alese tinandu-se seama de temperaturile de descompunere si de topire ale componentilor care intra in compozitia probelor. Racirea probelor s-a realizat prin turnarea masei topite pe placa de otel inoxidabil aflata la temperatura camerei.

Structura probelor s-a analizat prin difractie de raze X, utilizand probe sub forma de pudra, cu un difractometru Bruker D8 Advance.

Masuratorile de densitate s-au realizat cu ajutorul metodei picnometrului.

Spectrele de absorbtie in IR au fost inregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul cu transformata Fourier de tip Jasco FTIR-6200 in domeniul spectral $350\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, cu o rezolutie de 2 cm^{-1} , utilizand tehnica pastilarii in KBr. Pentru a obtine spectre de buna calitate, probele au fost mojarate intr-un mojar de agat pentru a obtine particule de dimensiuni micrometrice.

Spectrele de absorbtie UV-VIS au fost inregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul Perkin-Elmer Lambda 45 UV/VIS in domeniul spectral 250-1000 nm utilizand tehnica pastilarii in KBr.

Spectrele Raman au fost inregistrate la temperatura camerei cu un spectrofotometru Jasco Raman cu Laser de tipul NRS-3000 cu un detector CCD racit in aer intr-o geometrie de imprastiere si folosind o dispersie de 600/mm. Obiectivul microscopului folosit pentru studii a fost 100X. Ca excitare, s-a folosit o linie de emisie a laserului cu lungimea de unda de 532 nm si 785 nm pentru studiul matricilor, respective pentru studiul sistemelor cu o putere la suprafata probei de 1.59 mW, respectiv 85 mW.

Spectrele RPE au fost obtinute cu un spectrometru RPE Bruker ELEXSYS E500 in banda X (9.4 GHz) si cu o modulatie de camp de 100 kHz. Masuratorile s-au realizat de la temperatura azotului

lichid pana la camera. Unitatea de temperatura variabila folosita este de tipul ER 4131VT. Pentru a evita alterarea structurii sticlei datorita conditiilor ambientale, probele au fost inchise imediat dupa preparare in tuburi de cuarț de acelasi calibru.

4.2. Sistemul vitros $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$

4.2.1. Masuratori de densitate

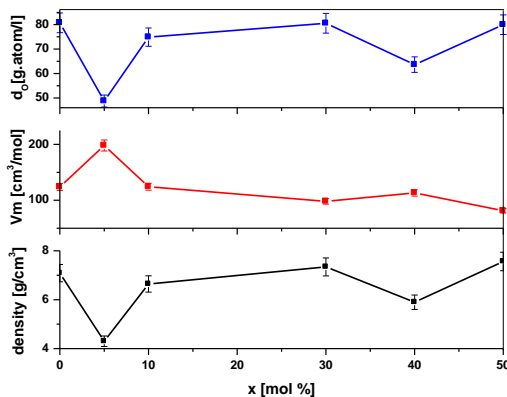


Fig. 4.1. Dependenta densitatii (a), volumului molar, V_m , (b) si a densitatii de atomi de oxigen, d_o , (c) de concentratia oxidului de europiu pentru sistemul vitros $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$

Masurarea densitatii sticlei este importanta in contextul studierii transformarilor/modificarilor structurale. Astfel, schimbari bruste ale valorii densitatii sticlei sugereaza importante modificari structurale ale rețelei vitroase.

Prin introducerea unui continut de 5 % mol Eu_2O_3 in matricea gazda formarea de oxigeni nepuntati este dominanta. Astfel, are loc conversia unor unitati structurale $[\text{TeO}_4]$ in unitati $[\text{TeO}_3]$, proces ce ofera un surplus de atomi de oxigeni nepuntati. Aceasta determina descresterea densitatii (d) si densitatii de impachetare a atomilor de oxigeni (d_o), respectiv cresterea volumului molar V_m .

Fig. 4.1. indica o valoare maxima a densitatii pentru $x = 30$ % mol Eu_2O_3 . Pentru proba cu $x = 30$ % mol, volumul molar atinge o valoare minima, iar densitatea de impachetare a atomilor de oxigeni, d_o , una maxima. Acest comportament poate fi explicat prin faptul ca adaugarea de oxid de europiu in rețeaua sticlelor telurate cu plumb induce un surplus de atomi de oxigen in rețeaua vitroasa. Atomii de oxigen ce apar pot fi incorporati prin conversia atomilor de plumb de la o coordinare mai mica la una mai mare.

4.2.2. Studii de spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale sistemului vitros $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$, $x = 0-50$ % mol, prezentate in Fig. 4.2., arata faptul ca odata cu cresterea continutului de oxid de europiu se pot observa modificari importante in caracteristicile benzilor de absorbtie.

Benzile de absorbție din regiunea $400-500\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor de bending ale legăturilor Te-O-Te care pot fi suprapuse cu cele atribuite vibrațiilor de bending ale legăturilor Pb-O-Pb din unități structurale $[\text{PbO}_4]$.

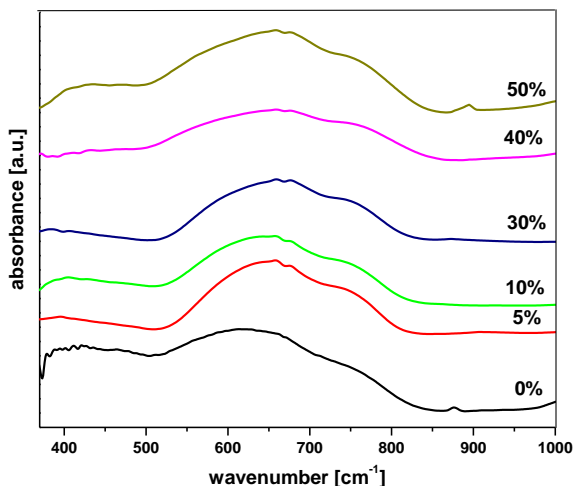


Fig. 4.2. Spectrele FTIR al sistemului vitros $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $0 \leq x \leq 50\%$ mol

Banda situată în regiunea $720-780\text{ cm}^{-1}$ indică prezența unităților structurale $[\text{TeO}_3]$ [8, 9].

Banda largă centrată la 620 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de stretching din unități structurale $[\text{TeO}_4]$ cu oxigeni punctați [10, 11]. Odată cu creșterea conținutului de Eu_2O_3 de până la 10 % mol, această bandă se deplasează spre lungimi de undă mai mari, indicând conversia unor unități structurale $[\text{TeO}_4]$ în $[\text{TeO}_3]$, adică conținutul de unități structurale $[\text{TeO}_4]$ nu poate deveni mare, deoarece unitățile $[\text{TeO}_3]$ conțin una sau mai multe legături Te-O-Pb care nu sunt în măsură să accepte 4 atomi de oxigen. Această schimbare de structură poate fi explicată considerând faptul că excesul de oxigen poate conduce la formarea unităților structurale $[\text{PbO}_3]$ și $[\text{PbO}_4]$.

Banda largă centrată la $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ și umărul localizat la $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor Pb-O din unități structurale $[\text{PbO}_3]$ și $[\text{PbO}_4]$ [3, 4].

4.2.3. Studii de spectroscopie UV-VIS

Spectrele de absorbție UV-VIS pentru sistemul vitros $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ sunt prezentate în Fig. 4.3.

Ionii Pb^{2+} cu configurație electronică s^2 absorb puternic în ultraviolet și oferă benzi de emisie largi în ultraviolet și aria spectrală albastră. Banda centrată la $\sim 310\text{ nm}$ corespunde absorbției ionilor Pb^{2+} [12].

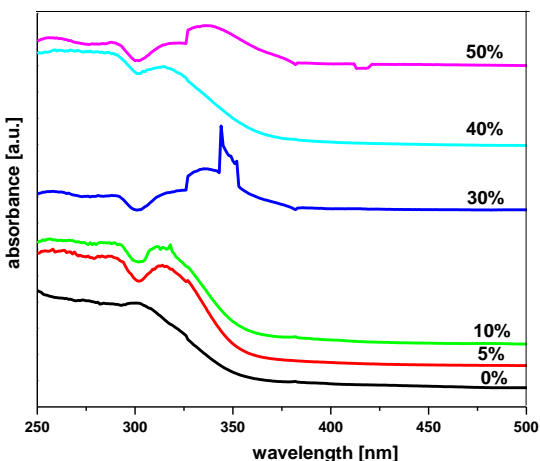
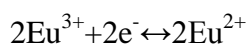
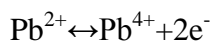


Fig. 4.3. Evolutia spectrelor de absorbtie UV-VIS pentru sistemul vitros $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ in functie de continutul oxidului de europiu

Benzile largi de absorbtie localizate intre 250-340 nm sunt datorate matricii gazda telur-plumb. Tranzitia puternica din spectrul UV-VIS poate fi datorata tranzitiilor $n-\pi^*$ din legaturile $\text{Te}=\text{O}$ ale unitatilor structurale $[\text{TeO}_3]$ si din legaturi $\text{Pb}=\text{O}$ ale unitatilor structurale $[\text{PbO}_3]$. Pentru proba cu $x \geq 30$ % mol de Eu_2O_3 , apar noi benzi localizate la 340 nm si 400 nm. Aceste benzi sunt datorate tranzitiilor ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, respectiv ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$. Aceste benzi pot fi datorate conversiei $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Picul centrat la 390 nm este o banda caracteristica Eu^{3+} , datorata tranzitiei (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) [13].

Procesul de conversie $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ atinge valoarea maxima in probele cu $x=30$ si 50 % mol continut de Eu_2O_3 . Pe baza rezultatelor experimentale, putem propune urmatoarele reactii redox:



4.3. Sistemul vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$

4.3.1. Studii de spectroscopie FTIR

Spectrele FTIR ale sistemului vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ sunt prezentate in Fig. 4.4.

Banda larga centrata la 625 cm^{-1} este atribuita vibratiilor de stretching a bipiramidei trigonale $[\text{TeO}_4]$ cu atomi de oxigen punctati [18, 19]. Umarul localizat la $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ indica prezenta unitatilor structurale $[\text{TeO}_3]$ [3, 9, 11, 20, 21]. Odata cu cresterea continutului de fier, banda de la 625 cm^{-1} se deplaseaza spre numere de unda mai mari (668 cm^{-1}). Aceasta deplasare spre numere de unda mai mari sugereaza conversia unor unitati structurale $[\text{TeO}_4]$ in unitati structurale $[\text{TeO}_3]$. Ionii de plumb prefera sa formeze legaturi cu oxigenul (afinitate puternica pentru acele grupari continand atomi de oxigen nepunctati, cu sarcina negativa).

Banda centrata la 670 cm^{-1} poate fi atribuita vibratiilor legaturilor Pb-O din unitatile structurale $[\text{PbO}_3]$ si $[\text{PbO}_4]$ [1, 4, 5, 22].

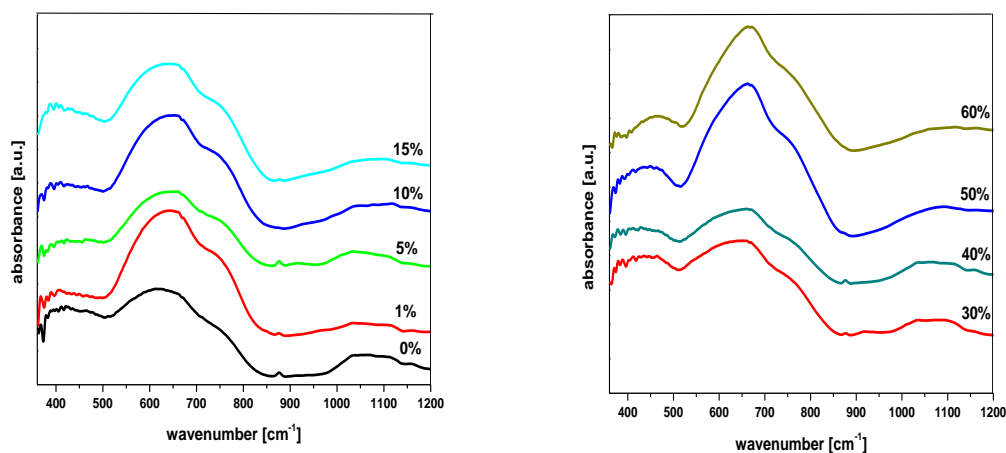


Fig. 4.4. Spectrele FTIR al sistemului vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $0 \leq x \leq 60\%$ mol

Prin cresterea continutului de oxid de fier pana la 15 % mol, are loc formarea unui numar mare de atomi de oxigen nelegati, indicind aparitia unitatilor structurale $[\text{PbOn}]$, cu $n=3, 4$ in vecinatatea unitatilor structurale $[\text{TeO}_3]$. Prezenta in spectrul FTIR a benzii de absorbtie centrata la $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuita vibratiei Fe-O in unitati structurale $[\text{FeO}_4]$.

Aparitia unei noi benzi la $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuita vibratiilor Fe-O din unitati structurale $[\text{FeO}_6]$ [22].

Odata cu cresterea continutului de oxid de fier, pentru $x \geq 30\%$ mol Fe_2O_3 , se poate observa deplasarea spre numere de unde mai mari a benzii localizate in regiunea cuprinsa intre 550 cm^{-1} si 850 cm^{-1} . Acest fapt poate fi explicat prin conversia unitatilor structurale $[\text{TeO}_4]$ in unitati structurale $[\text{TeO}_3]$.

4.3.2. Studii de spectroscopie Raman

Spectrele Raman al sistemului $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $x = 0 - 60\%$ mol sunt indicate in Fig. 4.5., iar Tabelul 4.2. prezinta benzile si atribuirea lor in sistemul vitros studiat.

Benzile centrate la 465 cm^{-1} sunt atribuite vibratiilor de stretching Te-O-Te [23]. Benzile de la $\sim 652\text{ cm}^{-1}$ sunt datorate vibratiilor in unitati $[\text{TeO}_4]$, iar benzile centrate la 710 cm^{-1} corespund unitatilor structurale $[\text{TeO}_{3+1}]$ si $[\text{TeO}_3]$ [24].

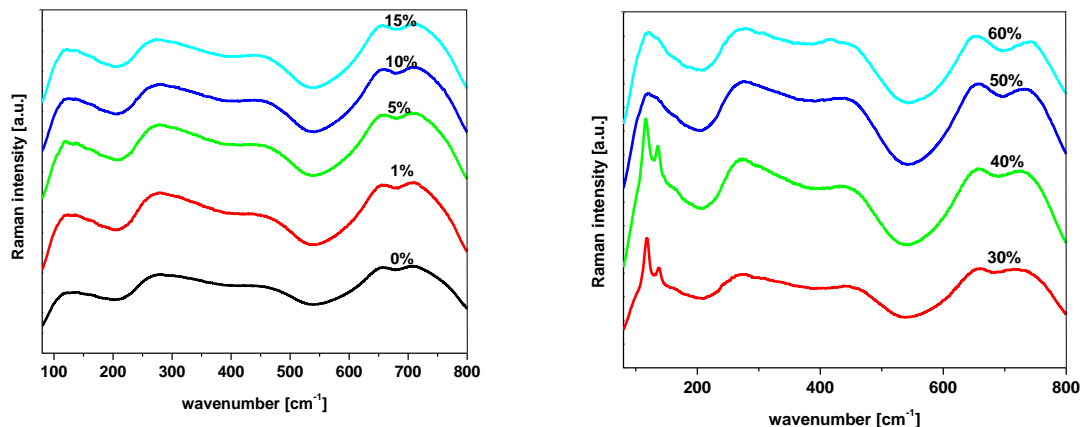


Fig. 4.5. Spectrele Raman al sistemului vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $0 \leq x \leq 60$ % mol

Odata cu cresterea oxidului de fier banda de la 710 cm^{-1} se deplaseaza spre 745 cm^{-1} . De asemenea se poate observa faptul ca odata cu cresterea Fe_2O_3 pana la 60 % mol, numarul unitatilor structurale $[\text{TeO}_{3+1}]$ si $[\text{TeO}_3]$ creste. Acest fapt poate fi explicat prin depolimerizarea (ruperea) progresiva al lanturilor retelei vitroase.

Banda Raman centrata la 270 cm^{-1} poate fi datorata vibratiilor de stretching Pb-O si vibratiilor de bending O-Pb-O. Benzile situate langa 120 cm^{-1} si 135 cm^{-1} in spectrul Raman corespund vibratiilor simetrice de stretching Pb-O [25, 26]. Intensitatea acestor benzi creste cu cresterea cantitatii Fe_2O_3 pentru probele $x=1 \rightarrow 40$ % mol Fe_2O_3 , iar intensitatea descreste pentru concentratii mari de oxid de fier. Acest lucru sugereaza faptul ca la concentratii mari Fe_2O_3 legaturile Pb-O se rup. Pe de alta parte, numarul unitatilor structurale $[\text{TeO}_3]$ creste.

Tabel 4.2. Atribuirile benzilor Raman si FTIR in sistemul vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$

Raman band (cm^{-1})	FTIR band (cm^{-1})	Assignment
120, 135	-	vibratii simetrice de stretching in legaturi Pb-O [25, 26]
270	-	vibratii de stretching in legaturi Pb-O si vibratii de bending in legaturi O-Pb-O [25]
-	400-500	vibratii ale legaturii Fe-O in $[\text{FeO}_6]$ [22]
405	470	vibratii ale legaturii Pb-O in $[\text{PbO}_4]$ [22]
465	475	vibratii de stretching in legaturi Te-O-Te [23]
-	570-600	vibratii ale legaturii Fe-O in $[\text{FeO}_4]$ [4]

Raman band (cm^{-1})	FTIR band (cm^{-1})	Assignment
650–670	620–680	vibratii de stretching in $[\text{TeO}_4]$ [24]
-	670, 850, 1050	vibratii ale legaturii Pb–O in $[\text{PbO}_3]$ si $[\text{PbO}_4]$ [1, 5]
720–735	720–780	vibratii de stretching in $[\text{TeO}_3]/[\text{TeO}_{3+1}]$ [24]

Odata cu cresterea continutului oxidului de fier pana la 40 % mol, intensitatea benzii situata la 135 cm^{-1} atinge valoarea maxima. Pentru concentratii mari poate rezulta ruperea legaturilor Pb–O si cauzeaza trecerea unitatilor structurale $[\text{PbO}_4]$ in unitati $[\text{PbO}_3]$ [27]. Suplimentar, pentru proba cu $x = 60$ % mol Fe_2O_3 , apare o banda noua la 415 cm^{-1} datorata vibratiilor Pb–O [28, 29].

Pentru concentratii mari de Fe_2O_3 , spectrul Raman indica o crestere a gradului de depolimerizare a rețelei vitroase.

4.3.3. Studii de spectroscopie UV-VIS

Spectrele UV-VIS pentru sistemul vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $x = 0-60$ % mol sunt prezentate in Fig. 4.6.

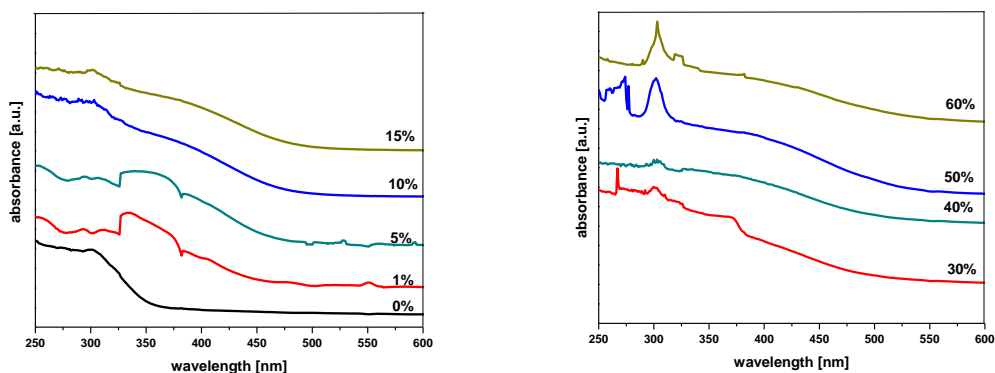


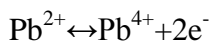
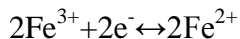
Fig. 4.6. Evolutia spectrelor de absorbtie UV-VIS ale sistemului vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ in functie de continutul oxidului de fier

Tranzitia puternica in spectrul UV-VIS poate fi datorata prezentei legaturilor Te=O din unitati structurale $[\text{TeO}_3]$ si legaturii Pb=O din unitati structurale $[\text{PbO}_3]$ care permit tranzitii de tip $n-\pi^*$. Ionii Pb^{2+} cu configuratia s^2 absorb puternic in ultraviolet si dau benzi de emisie in ultraviolet si in area spectrala albastra. Banda intensa centrata la 310 nm corespunde ionilor Pb^{2+} [38].

Prin introducerea unui continut de oxid de fier de pana la 5 % mol Fe_2O_3 in matricea gazda, apar noi benzi de absorbtie in spectru UV-VIS. Benzile de absorbtie situate in regiunea 320-450 nm

sunt datorate prezentei ionilor Fe^{3+} . Intensitatea benzii de la 250 nm creste si fierul in acest caz se reduce la Fe^{2+} prin captare de electroni [39]. De asemenea apar benzi si in regiunea 450-550 nm, aratind ca Fe^{3+} trece in Fe^{2+} .

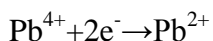
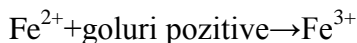
Pe baza acestor rezultate experimentale putem presupune urmatoarele reactii redox:



Cresterea intensitatii benzii situate langa 300 nm poate fi atribuita formarii unor noi legaturi $\text{Pb}=\text{O}$ din unitati structurale $[\text{PbO}_3]$.

Pentru proba cu $x = 30\%$ mol Fe_2O_3 apare o noua banda in regiunea 267 nm. Aceasta modificare structurala poate fi posibila datorita conversiei unitatilor structurale $[\text{FeO}_6]$ in $[\text{FeO}_4]$. Benzile localizate in regiunea 250-277 nm sunt datorate unui puternic transfer de sarcina oxigen- fier. Benzile de absorbtie situate in regiunea 250-290 nm pentru proba $x = 60\%$ mol Fe_2O_3 dispar si apar noi benzi in regiunea 320 nm. Aceste benzi indica prezenta ionilor Fe^{3+} . Banda de absorbtie la aproximativ 430 nm este caracteristica ionilor Fe^{3+} in simetrie octaedrica.

O parte din ionii Fe^{2+} captureaza goluri pozitive si se convertesc in ioni Fe^{3+} , in acord cu urmatoarele reactii:



4.3.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica

Spectrele RPE constau din linii de rezonanta centrate la $g \approx 4.3$, $g \approx 2.0$, intensitatea lor relativa deparzand de continutul de oxid de fier.

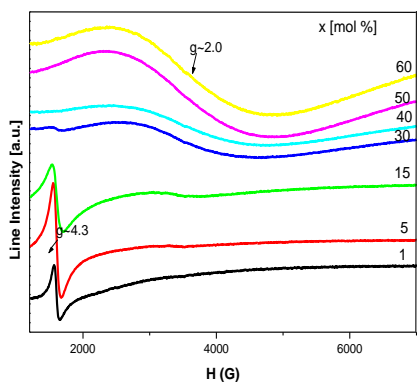


Fig. 4.7. Spectrele RPE ale sistemului vitros $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot [4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $1 \leq x \leq 60\%$ mol

Rezonanta de la $g \approx 4.3$ corespunde ionilor Fe^{3+} izolati, situati in vecinatati octaedrice distorsionate rombice sau tetragonale. Linia de rezonanta centrata la $g \approx 2.0$ poate fi atribuita ionilor Fe^{3+} cuplati prin interactiuni dipolare si/sau de superschimb sau ionilor clusterizati [47, 51, 57-59].

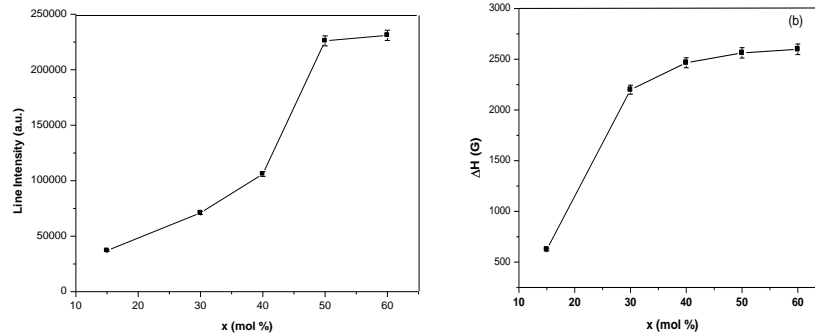


Fig. 4.8. Dependenta de compozitie a (a) intensitatii liniei RPE; (b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 2.0$

Urmărind dependenta intensitatii liniei de absorbtie de concentratie se poate observa din Fig. 4.8. a) ca odata cu cresterea concentratiei de Fe_2O_3 intensitatea liniei de absorbtie creste pe tot domeniul de concentratii investigat. Din cresterea neliniara a intensitatii de linie putem concluda ca ionii de fier sunt prezenti Fe^{3+} , Fe^{2+} .

Largimea liniei de rezonanta de la $g \approx 2.0$ (Fig. 4.8. b)) creste odata cu cresterea concentratiei de oxid de fier pana la 30 % mol, punand in evidenta participarea ionilor de fier la interactiuni magnetice dipolare, acestea fiind principalul mecanism de largire a liniei pentru acest domeniu de compozitie. Peste aceasta concentratie, ionii Fe^{3+} sunt supusi unor interactiuni magnetice dipolare cat si de superschimb care se compenseaza ceea ce face ca largimea liniei sa ramana relativ constanta.

Dependenta de compozitie a (a) intensitatii liniei RPE; (b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 4.3$ este prezentata in Fig. 4.9.

Intensitatea liniei de la $g \approx 4.3$ creste pana la 5 % mol Fe_2O_3 , iar apoi descreste odata cu cresterea concentratiei de Fe_2O_3 (Fig. 4.9. a)). Descresterea intensitatii reflecta micșorarea numarului de ioni Fe^{3+} izolati.

Largimea liniei de rezonanta de la $g \approx 4.3$ pentru sistemul investigat este prezentata in Fig. 4.9. b). Se observa o largire a liniei pana la 15 % mol Fe_2O_3 , peste aceasta concentratie cresterea este atenuata, curba $\Delta H=f(x)$ prezentand tendinta de saturatie (Fig. 4.9. b)). Mecanismul de largire relevant pentru domeniul $x \leq 15$ % Fe_2O_3 este interactiunea de tip dipol-dipol intre ionii Fe^{3+} . Stoparea cresterii ΔH pentru probele avand concentratii de peste 15 % mol Fe_2O_3 poate fi datorata descresterii numarului

ionilor Fe^{3+} (prin reducere la Fe^{2+}) si variatiei gradului de dezordine structurala din sticle odata cu cresterea continutului oxidului de fier.

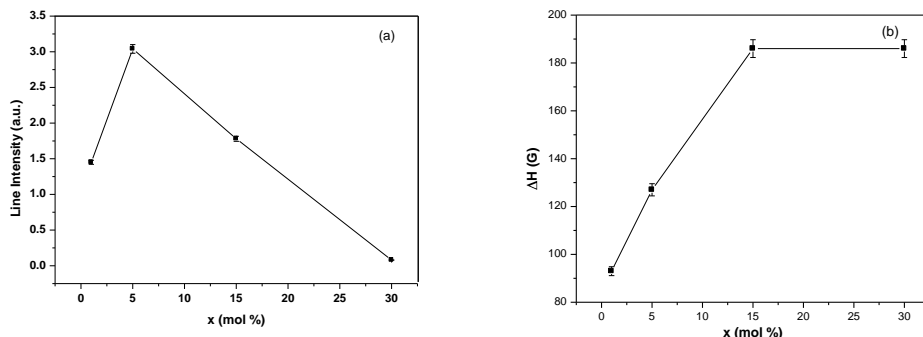


Fig. 4.9. Dependenta de compozitie a (a) intensitatii liniei RPE; (b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 4.3$

Mecanismul de largire si stoparea cresterii ΔH la peste 15 % mol Fe_2O_3 se coreleaza cu variatia numarului de ioni Fe^{3+} izolati indicata de dependenta intensitatii de linie in functie de concentratia oxidului de fier. Cresterea continutului de Fe_2O_3 peste o anumita limita micsoreaza posibilitatile ionului de a-si structura vecinatatea in stricta coordinare cu oxigenul, astfel incat contributia la semnalul cu $g \approx 4.3$ scade, fiind favorizate formatiunile de tip cluster.

4.4. Sistemul vitros $x\text{CuO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$

4.4.1. Studii de spectroscopie FTIR

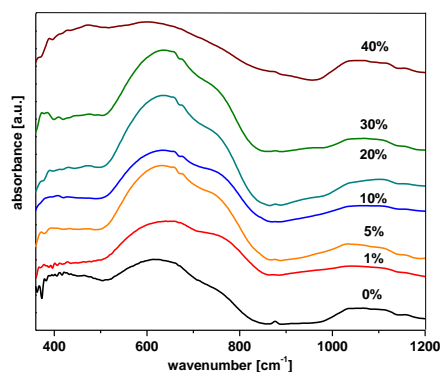


Fig. 4.10. Spectrele FTIR al sistemului vitros $x\text{CuO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $0 \leq x \leq 40$ % mol

Cele mai intense benzi de absorbtie prezente in matricea gazda sunt situate in regiunea $500-800 \text{ cm}^{-1}$, avind un maxim la 620 cm^{-1} si un umar la 760 cm^{-1} . Benzile din regiunea $620-680 \text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibratiilor de stretching ale legaturii Te-O in unitati bipiramidal trigonale [61], in timp ce

absorbția datorată unităților structurale de tipul $[\text{TeO}_3]$ corespunde numerelor de undă din regiunea $720\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ [62].

În matricea sticlei, banda de absorbție de la $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ este deplasată spre numere de undă mai mari (630 cm^{-1}) odată cu creșterea oxidului de cupru din probe, de până la 30 % mol CuO.

Deplasarea benzilor de absorbție spre numere de undă mai mari indică conversia unităților structurale $[\text{TeO}_4]$ în $[\text{TeO}_3]$. Aceasta se datorează faptului că ionii de plumb preferă să formeze legături cu oxigenul, ei având o afinitate puternică pentru acele grupări ce conțin oxigeni nepunțați, cu sarcină negativă.

Banda largă centrată la 670 cm^{-1} și umărul situat la 850 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor Pb-O din unități $[\text{PbO}_4]$ [3, 5, 7, 10, 63- 65]. Banda aflată la $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ poate fi corelată cu vibrația de stretching a legăturii Pb-O în unități $[\text{PbO}_4]$ [66, 67]. Se poate observa apariția unei benzi situate la 875 cm^{-1} corespunzătoare unităților structurale $[\text{PbO}_6]$ [7].

Creșterea conținutului de CuO de până la 5 % mol CuO conduce la formarea unui număr mare de oxigeni nepunțați, respectiv produce apariția de unități structurale $[\text{PbO}_3]$ și $[\text{PbO}_4]$ în vecinătatea unităților structurale $[\text{TeO}_3]$. Benzile de absorbție localizate în regiunea $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor asimetrice de stretching în unități structurale $[\text{PbO}_n]$ [5, 63, 64, 68, 69].

Creșterea conținutului de CuO până la 30 % mol induce modificări în intensitatea benzilor situate în regiunea $500\text{-}825\text{ cm}^{-1}$. Excesul de oxigen poate fi susținut prin formarea unor unități structurale $[\text{CuO}_6]$, în acord cu datele UV-VIS.

Pentru proba cu $x=40$ % mol CuO, tendința descrescătoare a benzilor din regiunea 400 și 800 cm^{-1} poate fi datorată formării legăturilor Pb-O-Cu și Cu-O-Te.

4.4.2. Masuratori de densitate

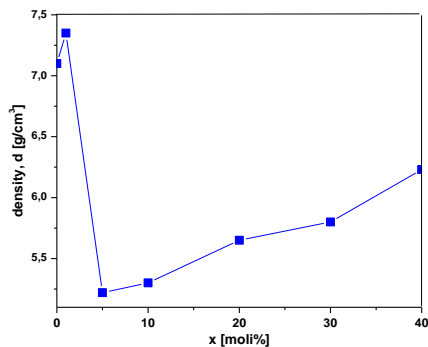


Fig. 4.11. Evoluția compozițională a densității sistemului vitros $x\text{CuO}\cdot(100-x)[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$ în funcție de concentrația oxidului de cupru

Valoarea densitatii creste de la 5.22 la 6.23 g/cm³ cand continutul oxidului de cupru in proba se modifica de la 5 la 40 % mol. Relatia dintre densitatea sticlei si continutul ionilor de cupru nu este una liniara.

Densitatea atinge valoare maxima pentru proba cu un continut de oxid de cupru de 1 % mol. Adaugarea oxidului de cupru ca modificador al retelei vitroase gazda introduce surplus de oxigen. Aparitia surplusului de atomi de oxigen poate fi incorporata prin conversia atomilor de plumb de la o coordinare mica la una mai mare.

Valoarea densitatii descreste brusc cand continutul oxidului de cupru devine 5 % mol, aratand formarea legaturilor Cu-O-Te sau Cu-O-Pb. Prin cresterea cantitatii de CuO de pana la 40 % mol, valoarea densitatii creste aratand inlocuirea unitatilor structurale [PbO₆] in unitati structurale [CuO₆]. Aceste mici unitati [CuO₆] creaza cavitati mici in retea si ulterior densificarea locala, in urma careia densitatea creste.

4.4.3. Studii de spectroscopie UV-VIS

In Fig. 4.12. sunt prezentate spectrele UV-VIS ale sistemului xCuO·(100-x)[4TeO₂·PbO₂].

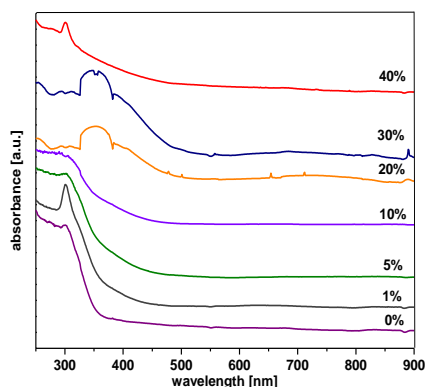


Fig. 4.12. Spectrele UV-VIS ale sistemului vitros xCuO·(100-x)[4TeO₂·PbO₂] pentru 0 ≤ x ≤ 40 % mol

In matricea gazda, tranzitiile puternice in regiunea UV pot fi datorate prezentei legaturilor Te=O din unitati structurale [TeO₃] si legaturilor Pb=O din unitati structurale [PbO₃], de tip n-π* [75].

Ionii Pb²⁺ absorb puternic in ultraviolet (310 nm) si ofera benzi de emisie largi in ultraviolet si aria spectrala albastra [12].

Intensitatea benzii din spectru UV-VIS situata la ~310 nm atinge valoarea maxima pentru proba cu un continut de 1 % mol CuO. Aceasta arata faptul ca ionii de plumb participa ca si formatori de retea.

Pentru proba cu x ≥ 20 % mol CuO, spectrul UV-VIS prezinta benzi datorate tranzitiilor dπ-pπ-dπ din legaturi tricentrice metal-oxigen-metal situate la ~255 nm.

Prin cresterea concentratiei de CuO pana la 30 % mol, apare o noua banda de absorbtie caracteristica spectrului UV-VIS in regiunea 320-900 nm. Intensitatea benzii de absorbtie creste odata cu cresterea concentratiei de oxid de cupru de pina la 30 % mol. Aceste benzi largi indica faptul ca ionii de cupru in sticle plumb-telur sunt prezenti ca si ioni de Cu^{2+} in simetrie octaedrica. Aceste benzi sunt atribuite tranzitiilor ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ ionilor de cupru prezenti in structuri octaedrice elongate axial [76, 77].

Pentru proba cu $x = 40$ % mol CuO, benzile de absorbtie din regiunea 320-900 nm dispar indicind trecerea (reducerea) ionilor Cu^{2+} in Cu^+ .

4.4.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica

Spectrele RPE obtinute la temperatura camerei pentru sticle din sistemul telurat studiat $x\text{CuO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$, pentru $1 \leq x \leq 40$ % mol CuO sunt date in Fig. 4.13.

Pentru sticlele $x\text{CuO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ studiate, spectrele RPE ale ionilor Cu^{2+} depind puternic de concentratia oxidului de cupru din probe. Pentru $x \leq 10$ % mol CuO, spectrele RPE sunt asimetrice, caracteristice ionilor Cu^{2+} izolati in vecinatati octaedrale distorsionate axial [80].

Spectrele RPE indica structura hiperfina partial rezolvata pentru componenta paralela, respectiv nerezolvata pentru componenta perpendiculara unde largimea componentelor individuale este mai mare decat separarea A_{\perp} . Pentru concentratii mai mari ($x \geq 20$ % mol CuO), spectrul RPE indica o singura linie de absorbtie datorata ionilor de Cu^{2+} clusterizati, localizata la $g \approx 2.1$.

Urmarind evolutia intensitatii absorbtiei de la $g \approx 2.1$ (Fig. 4.17. a)) se poate observa ca aceasta creste pana la o concentratie de 30 % mol CuO apoi scade (in urma unui proces de reducere a ionilor de cupru la valenta Cu^+). Aceasta sugereaza faptul ca pana la $x=30$ % mol CuO concentratia ionilor implicati in aceasta rezonanta creste dupa care scade.

Largimea liniei de rezonanta de la $g \approx 2.1$ creste odata cu cresterea concentratiei de oxid de cupru pana la 10 % mol, punand in evidenta participarea ionilor de cupru la interactiuni magnetice dipolare [81]. Pentru concentratii mai mari $x > 10$ % mol, largimea de linie se atenuaza, datorita participarii ionilor de cupru la interactiuni de schimb [82]. Aparitia progresiva a ionilor Cu^+ in compozitia sticlei este sustinuta de reducerea semnalului de absorbtie (Fig. 4.17. a)) pentru $x \geq 30$ % mol CuO.

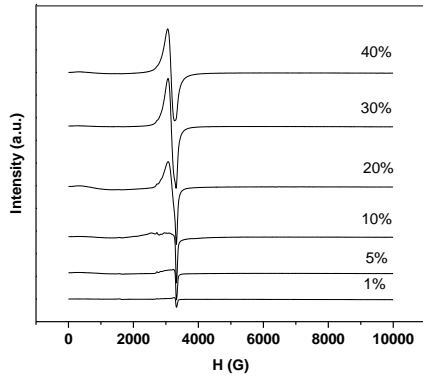


Fig. 4.13. Spectrele RPE ale sistemului vitros $x\text{CuO}\cdot(100-x)[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$ pentru $1 \leq x \leq 40$ % mol

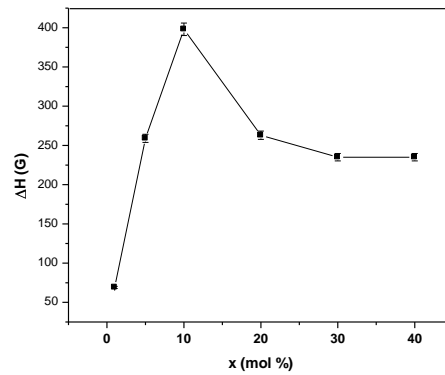
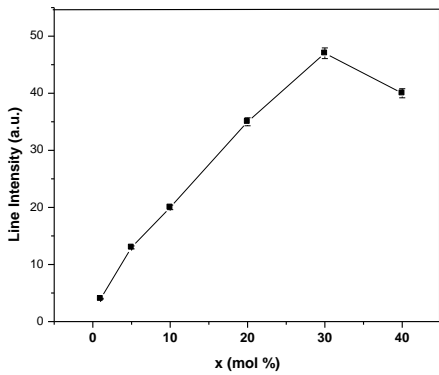


Fig. 4.17. Dependenta de compozitie a a) intensitatii liniei RPE si b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 2.1$ pentru sistemul vitros $x\text{CuO}\cdot(100-x)[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$, pentru $1 \leq x \leq 40$ % mol

4.5. Sistemul vitros $x\text{MnO}(100-x)\cdot[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$

4.5.1. Masuratori de densitate

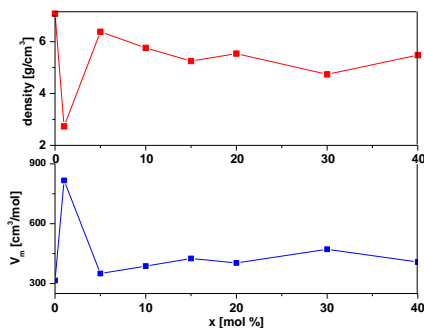


Fig. 4.18. Dependenta densitatii, volumului molar in functie de concentratia oxidului de mangan pentru sistemul vitros $x\text{MnO}\cdot(100-x)[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$

In Fig. 4.18. este prezentata variatia densitatii, respectiv a volumului molar in functie de continutul oxidului de mangan in sticlele telurate studiate. Relatia dintre densitatea sticlei si continutul

oxidului de mangan nu este liniara pe tot domeniul de concentratie. Cand concentratia de MnO din probe se modifica de la 1 la 5 % mol MnO, densitatea creste de la 2.73 la 6.38 g/cm³.

Prin introducerea unui continut mic (1 % mol) MnO in matricea vitroasa, densitatea descreste brusc deoarece unitatile structurale [TeO₄] converg in unitati [TeO₃], in acord cu datele FTIR (Fig. 4.19.). Pentru proba cu 5 % mol MnO densitatea sticlei atinge valoarea maxima. Surplusul de atomi de oxigen poate fi incorporat prin conversia unor unitati structurale [PbO₃] in unitati [PbO₄]. Odata cu cresterea concentratiei de MnO pana la 20 % mol are loc formarea legaturilor Te-O-Mn si Pb-O-Mn, care duc la consolidarea retelei vitroase telurate.

4.5.2. Studii de spectroscopie FTIR

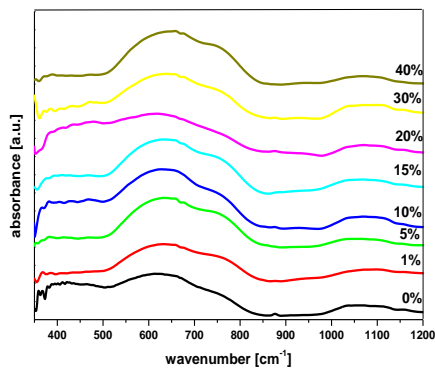


Fig. 4.19. Spectrele FTIR ale sistemului vitros $x\text{MnO}\cdot(100-x)[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$

Spectrele experimentale FTIR ale sistemului vitros $x\text{MnO}\cdot(100-x)[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$, cu $x = 0-40$ % mol MnO sunt prezentate in Fig. 4.19.

Benzile de absorbtie situate in regiunea 620- 680 cm⁻¹ sunt atribuite vibratiilor de stretching ala legaturii Te-O din unitati structurale [TeO₄], in timp ce benzile de absorbtie datorate prezentei unitatilor structurale [TeO₃] sunt situate la 780 cm⁻¹ [8, 9, 11, 20, 83].

Cu cresterea concentratiei de pana la 15 % mol MnO, banda de la 620 cm⁻¹ se deplaseaza spre numere de unda mai mari (640 cm⁻¹). Deplasarea acestei benzi de absorbtie spre numere de unda mai mari indica conversia unor unitati structurale [TeO₄] in unitati structurale [TeO₃]. Aceasta poate fi explicata considerand faptul ca ionii de plumb au afinitate puternica pentru acele unitati structurale continand atomi de oxigeni nepuntati cu sarcina electrica negativa.

Se poate observa descresterea in intensitate a benzilor situate in regiunea 400- 800 cm⁻¹. Aceasta poate fi datorata formarii legaturii Mn-O-Pb si Mn-O-Te. Deoarece constanta de forta a legaturii a legaturii Mn-O este substantial mai mica decat cea a legaturii Te-O si Pb-O, frecventa vibratiilor de alungire a legaturii Mn-O-Pb si Mn-O-Te tinde sa fie mai mica.

Cu cresterea concentratiei de pana la 30 % mol MnO, formarea unui numar mare de oxigeni nepuntati conduce la aparitia unor unitati structurale $[\text{PbO}_4]$ si $[\text{PbO}_3]$ in imediata vecinatate a unitatilor $[\text{TeO}_3]$. Banda atribuita unitatilor $[\text{TeO}_3]$ creste in intensitate odata cu cresterea continutului oxidului de mangan.

4.5.3. Studii de spectroscopie UV-Vis

In general este acceptat ca ionii de mangan intra in structura sticlei in doua stari de valenta, fie ca ioni Mn^{2+} fie ca ioni Mn^{3+} [5].

In matricea gazda, tranzitiile puternice in regiunea UV pot fi datorate tranzitiilor $n-\pi^*$ din legaturi $\text{Te}=\text{O}$ ale unitatilor structurale $[\text{TeO}_3]$ si din legaturi $\text{Pb}=\text{O}$ ale unitatilor structurale $[\text{PbO}_3]$ [75]. Ionii Pb^{2+} absorb puternic in ultraviolet (310 nm) si prezinta benzi de emisie largi in ultraviolet si aria spectrala albastra [12]. Banda de absorbtie de la 385 nm, observata in spectrele UV-Vis ale sticlelor dopate cu ioni de mangan, este datorata prezentei ionului Mn^{2+} [38].

Cu introducerea unui continut de 1% mol MnO, banda de absorbtie situata la 300 nm este deplasata spre lungimi de unda mai mari 315 nm si apare o noua banda la 326 datorata tranzitiei ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ a ionului Mn^{3+} [85]. Intensitatea benzii situate la 260 nm creste. Aceasta banda se datoreaza tranzitiei ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ a ionului Mn^{2+} [86]. Benzile situate in regiunea 300 - 400 nm sunt datorate prezentei speciei Mn cu valente superioare [87].

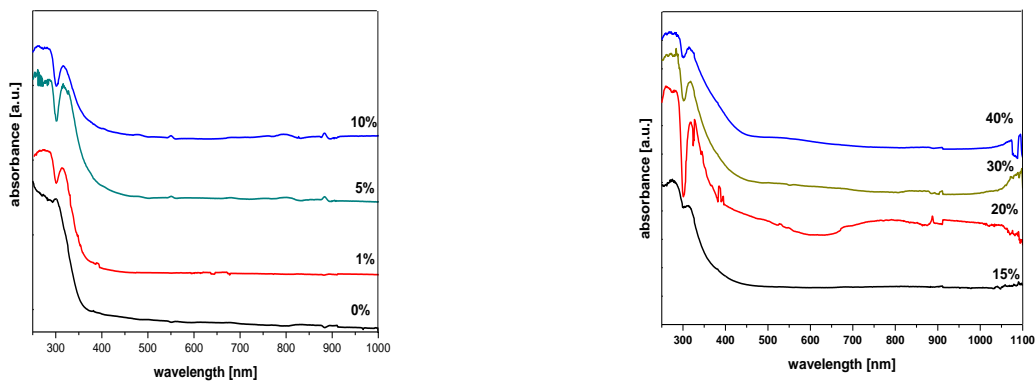


Fig. 4.20. Spectrele UV-VIS ale sistemului $x\text{MnO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ pentru $0 \leq x \leq 40$ % mol

Benzile din regiunea cuprinsa intre 350- 500 nm poate fi atribuita tranzitiei tranferului de sarcina oxigen- mangan. Benzile situate in regiunea 350- 700 nm nu sunt nu numai tranzitii d-d simple

ale ionilor Mn^{3+} in simetrie octaedrica, ci pot fi datorate de asemenea tranzitiilor electronice din centrele de mangan dinuclear in care simultan ambii electroni ai celor 2 atomi de Mn participa la tranzitii electronice [89]. In spectrul UV-Vis se poate observa de asemenea o banda similara centrata la 950 nm.

4.5.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica

Spectrele RPE prezinta doua semnale de rezonanta centrate la $g \approx 4.3$ si respectiv la $g \approx 2.0$. Linia de rezonanta centrata la $g \approx 4.3$ este tipica pentru ionii Mn^{2+} izolati in simetrii octaedrice, supuse efectelor campului cristalin puternic [90, 50]. La absorbtia de rezonanta centrata la $g \approx 2.0$ pot participa ionii Mn^{2+} izolati in simetrii octaedrice distorsionate tetragonal si/sau asociati in clusteri [91, 92].

La concentratii mici ($x \leq 5\%$ mol MnO) apare o structura hiperfina slab rezolvata atat pentru $g \approx 4.3$ cat si pentru $g \approx 2.0$. Aceste rezultate sunt in acord cu cele intilnite in literatura [94, 95].

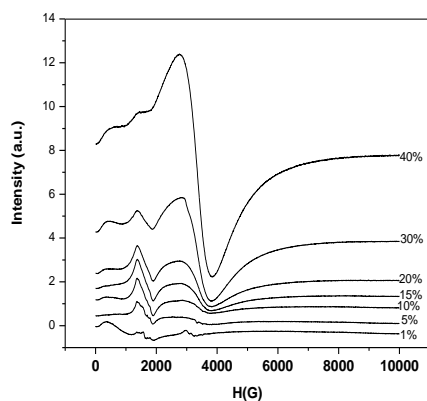


Fig. 4.21. Spectrele RPE ale sistemului vitros $xMnO \cdot (100-x)[4TeO_2 \cdot PbO_2]$, pentru $1 \leq x \leq 40\%$ mol

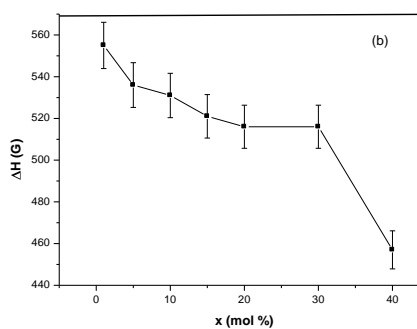
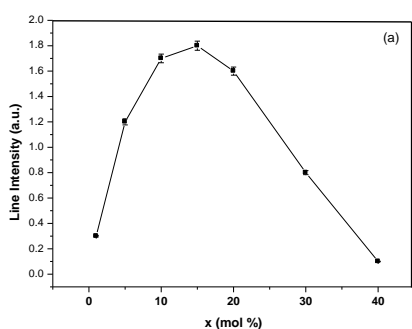


Fig. 4.22. Dependenta de compozitie a) intensitatii liniei RPE si b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 4.3$ pentru sistemul vitros $xMnO \cdot (100-x)[4TeO_2 \cdot PbO_2]$, pentru $1 \leq x \leq 40\%$ mol

Urmarind evolutia intensitatii absorbtiei de la $g \approx 4.3$ (Fig. 4.22. a)) se poate observa ca aceasta creste pentru probe avand concentratii de pana la 15 % mol MnO, peste aceasta concentratie intensitatea de linie scade.

Urmarind evolutia largimii de linie (Fig. 4.22. b)) se poate observa ca aceasta scade odata cu cresterea continutului de MnO.

Evolutia compositionala a intensitatii (cu exceptia portiunii pentru $0 \leq x \leq 15$) si largimii de linie EPR produsa de cresterea concentratiei de MnO indica:

a. scaderea numarului ionilor Mn^{2+} cu cresterea continutului de MnO;

b. modificari structurale insotite de cresterea gradului de ordonare structurala o data cu cresterea continutului de MnO.

Pentru domeniul $x \leq 15$ % mol MnO, cresterea intensitatii de linie se poate datora:

a. unei cresteri a numarului de ioni Mn^{2+} insotita de o asemenea crestere a gradului de ordine structurala care sa impuna ingustarea liniei de rezonanta in ciuda cresterii numarului de ioni paramagnetici;

b. o posibila impurificare accidentala cu ioni Fe^{3+} .

Urmarind evolutia intensitatii absorbtiei de la $g \approx 2.0$ (Fig. 4.23. a)) se poate observa ca aceasta creste cu cresterea concentratiei MnO din probe, pe tot domeniul de concentratii investigat.

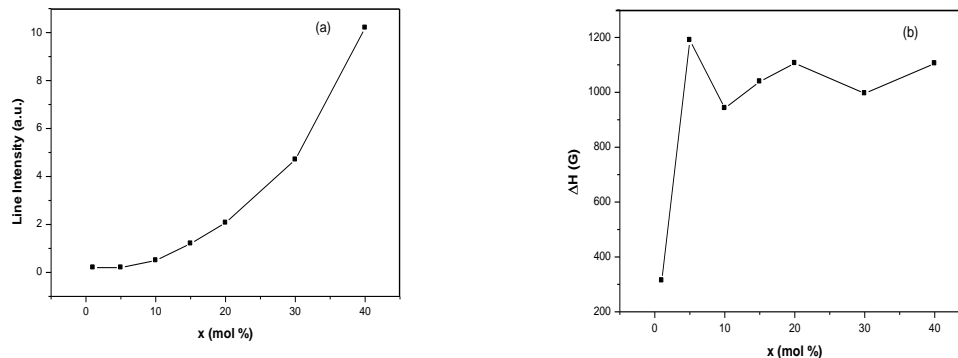


Fig. 4.23. Dependenta de compositie a a) intensitatii liniei RPE si b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 2.0$ pentru sistemul vitros $xMnO \cdot (100-x)[4TeO_2 \cdot PbO_2]$, pentru $1 \leq x \leq 40$ % mol

Din cresterea neliniara a intensitatii de linie cu concentratia oxidului de mangan prezentata in Fig. 4.23. a) rezulta ca in sticlele $x\text{MnO}\cdot(100-x)[4\text{TeO}_2\cdot\text{PbO}_2]$ pot fi prezenti atat ioni Mn^{2+} cat si Mn^{3+} [96].

Pentru sistemul vitros investigat se poate observa ca la concentratii mici MnO ($x \leq 5$ % mol), largimea de linie creste liniar, de unde rezulta ca interactiile magnetice prezente sunt cele de tip dipol-dipol [97]. Pentru concentratii mai mari de 5 % mol, se observa o descrestere puternica a largimii de linie, care poate fi atribuita interactiunilor de superschimb dintre ionii de mangan. Pentru concentratii de peste 20 % mol MnO, evolutia largimii de linie poate fi explicata prin cresterea rolului ionilor Mn^{3+} si a dezordinii determinata de cresterea concentratiei oxidului de mangan [95].

CAPITOLUL 5. Caracterizarea unor sisteme telurate dopate cu ioni de pamanturi rare si ioni ai metalelor tranzitionale obtinute prin metoda sol-gel

5.1. Prepararea si pregatirea probelor

Utilizand metoda sol-gel am preparat urmatoarele sisteme telurate: $\text{TeO}_2\cdot x\text{Eu}_2\text{O}_3$, $x=1,6-32$ % mol, $\text{TeO}_2\cdot x\text{Gd}_2\text{O}_3$, $x=8-32$ % mol, $\text{TeO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $x=8-40$ % mol, $\text{TeO}_2\cdot x\text{CuO}$, $x=3,2-48$ % mol, $\text{TeO}_2\cdot x\text{MnO}$, $x=3,2-64$ % mol. Urmatoarele substante: $\text{Te}(\text{OEt})_4$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ au fost folosite ca precursori, iar CH_3COOH si EtOH ca solventi. Tetraoxidul de telur a fost diluat in etanol, apoi s-a adaugat azotatul de pamant rar sau metal tranzitional si acidul acetic glacial. Amestecul obtinut s-a agitat timp de 45 min la temperatura de 60 °C, dupa care acesta a fost filtrat si uscat in etuva la temperatura de 80 °C.

5.2. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de fier

5.2.1. Difractie de raze x

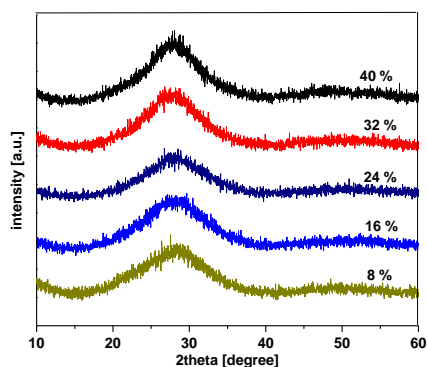


Fig.5.1. Difractogramele de raze X ale sistemului telurat dopat cu ioni de fier obtinut prin metoda sol-gel

Difractogramele probelor investigate constau din maxime largi tipice sistemelor amorfe. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline.

5.2.2. Studii de spectroscopie FTIR

Fig. 5.2. prezinta spectrele FTIR ale sistemului vitros telurat dopat cu ioni de fier obtinut prin metoda sol-gel.

Datorita faptului ca majoritatea benzilor sunt largi si asimetrice, a fost facuta o deconvolutie [3, 4] a fiecarui spectru, folosindu-se programul Spectra Manager [5]. Rezultatul deconvolutiei indica un numar de 6 peak-uri in reginea cuprinsa intre 370 cm^{-1} si 1500 cm^{-1} .

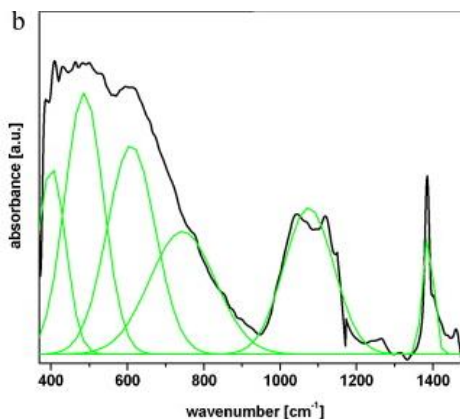
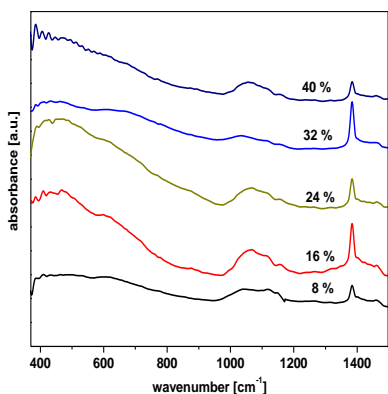


Fig. 5.2. Spectrele FTIR ale sistemului telurat dopat cu ioni de fier obtinut prin metoda sol-gel

Fig. 5.3. Deconvolutia spectrului FTIR caracteristic pentru $x = 8\%$ mol Fe_2O_3

Intensitatile relative (ariile) acestor benzi au fost de asemenea determinate (Tabelul 5.2.).

Deconvolutia spectrului caracteristic pentru $x = 8\%$ Fe_2O_3 este data in Fig.5.3.

Prin cresterea concentratiei ($x \geq 24\%$ mol Fe_2O_3) creste numarul unitatilor structurale de tip $[\text{TeO}_4]$ si $[\text{TeO}_3]$. Tendinta cresterii in intensitate a acestor benzi se datoreaza formarii legaturilor Te-O-Te sau O-Te-O.

Tabel 5. 2. Atribuirea si ariile relative ale diferitelor benzi vibrationale din spectrele FTIR ale sistemului telurat dopat cu ioni de fier obtinut prin metoda sol-gel

Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4		Sample 5		Assignments
A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	
2.68	418	11.50	421	7.12	418	3.09	405	7.79	386	Bending vibrations of Te-O-Te sau O-Te-O linkages [7]
3.96	521	7.35	531	15.61	529	8.33	503	6.72	495	Fe-O vibrations of $[\text{FeO}_4]$ and $[\text{FeO}_6]$ [8]

3.32	618	3.99	631	4.68	692	3.19	662	6.17	628	Stretching vibrations of [TeO ₄] structural units [9]
2.82	757	2.44	722	5.09	758	5.05	774	4.57	772	Stretching vibrations of [TeO ₄] structural units [10]
3.31	1078	2.4	1076	2.19	1079	1.31	1049	1.87	1070	C- O stretching in alcohol [11]
1.6	1390	1.39	1386	0.57	1386	0.75	1384	0.46	1390	Stretching vibrations of NO ₃ ⁻ group/methyl group [12]

A- aria relativa

C- centrul picului

5.2.3. Studii de spectroscopie UV-VIS

Benzile localizate in regiunea 300-450 nm sunt datorate prezentei ionilor de fier Fe³⁺. Aceste benzi pot fi datorate tranzitiei d-d a ionilor de Fe³⁺ [13-16]. Pentru x = 8 % mol Fe₂O₃ si x = 24 % mol Fe₂O₃ apar citeva modificari ale acestor benzi. Aparitia unor noi benzi localizate in regiunea 260-325 nm este corelata cu o posibila distorsionare a simetriei speciilor fierului. Benzile localizate in regiunea 250-277 nm sunt datorate unui transfer puternic de sarcina Fe-O derivat de la ionii Fe²⁺ si Fe³⁺.

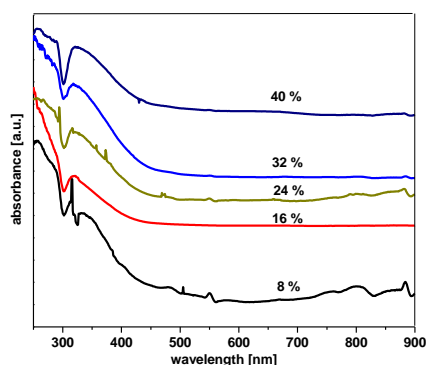


Fig. 5.4. Spectrele de absorbtie UV-VIS ale sistemului telurat dopat cu ioni de fier obtinut prin metoda sol- gel

Pentru x = 8 % mol Fe₂O₃ si x = 24 % mol Fe₂O₃, benzile de absorbtie situate la ~ 540, 583 si 785 nm sunt datorate tranzitiilor ${}^6A_1(e^2t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(e^3t_2^2)$ (spin forbidden), ${}^6A_1(t_2g^3e_g^2) \rightarrow {}^4T_2(t_2g^4e_g)$, ${}^6A_1(t_2g^3e_g^2) \rightarrow {}^4T_1(t_2g^4e_g)$ [17,18].

Pentru x = 8 % mol Fe₂O₃ se poate observa aparitia unei benzi la 320 nm datorata prezentei unui numar mare de tranzitii d-d ale ionilor Fe³⁺.

Ionii Fe²⁺ produc o banda datorata transferului de sarcina fier- oxigen situata in ultraviolet [16]. Benzile de absorbtie datorate tranzitiilor d-d in regiunea IR apropiat sunt atribuite unor situsuri octaedral distorsionate ale ionilor Fe²⁺. Diagrama energetica a configuratiei 3d⁶ (Fe²⁺) indica faptul ca spectrul consta in principal dintr-o singura banda in regiunea IR, precum si un

numar foarte mic de benzi de spin interzise in regiunile vizibil si ultraviolet. Pentru $x = 8 \%$ mol Fe_2O_3 si $x = 24 \%$ mol Fe_2O_3 , intensitatea benzilor situate in regiunea IR indica faptul ca o parte din ionii Fe^{3+} converg in ioni Fe^{2+} .

5.2.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica

Spectrele RPE inregistrate (Fig. 5.5) pentru sistemul telurat studiat prezinta doua linii de rezonanta datorate ionilor Fe^{3+} centrate la $g \approx 4.3$ si respectiv la $g \approx 2.0$; intensitatea lor relativa depinzand de concentratia oxidului de fier din probe.

Linia de rezonanta centrata la $g \approx 4.3$ este caracteristica ionilor Fe^{3+} izolati, situati in simetria rombice distorsionate octaedral sau tetragonal [19, 20].

Linia de rezonanta de la $g \approx 2.0$ se datoreaza ionilor Fe^{3+} care interactioneaza prin cuplaj magnetic, dipolar si/sau de superschimb, ultimii formand clusteri magnetici [21-25]. Linia de rezonanta centrata la $g \approx 4.3$ dispare odata cu cresterea concentratiei oxidului de fier ($x = 16 \%$ mol). Absorbția de rezonanta avand $g \approx 2.0$ este prezenta in toate probele investigate.

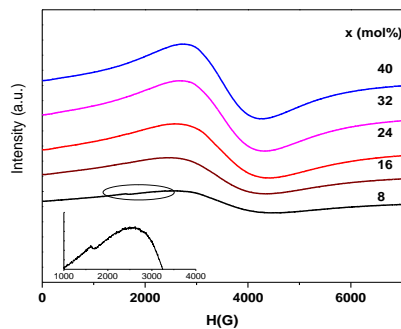


Fig. 5.5. Spectrele RPE ale ionilor Fe^{3+} in sistemul telurat obtinut prin metoda sol-gel

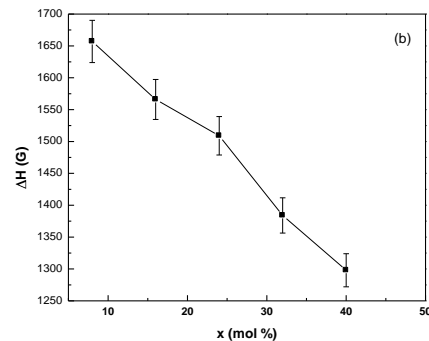
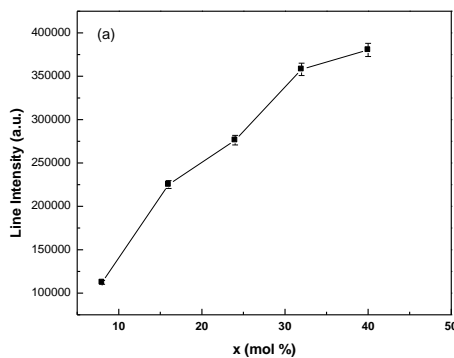


Fig. 5.6. Dependenta de compozitie a (a) intensitatii liniei RPE; (b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 2.0$

Intensitatea liniei de la $g \approx 2.0$ (Fig. 5.6. a)) creste odata cu cresterea concentratiei oxidului de fier din probe datorita cresterii numarului ionilor implicati in aceasta rezonanta. Largimea liniei de rezonanta de la $g \approx 2.0$ este prezenta in Fig. 5.6. b). Se observa o descrestere puternica a largimii de linie, care poate fi atribuita interactiunilor de superschimb dintre ionii de fier. Dependenta $\Delta H=f(x)$ reflecta competitia intre mecanismele de largire (interactiuni dipol-dipol, dezordine structurala, interactiuni intre ioni de fier cu stari de valenta diferite) si cele de ingustare (interactiuni de superschimb). In acord cu cele de mai sus, putem afirma ca odata cu cresterea concentratiei de azot de fier, interactiunile de superschimb sunt predominante.

In fig. 5.7. sunt prezentate dependenta de temperatura a intensitatii integrale pentru probele studiate. Se poate observa ca aceste dependente sunt liniare tipice legii Curie-Weiss. Din aceste dependente s-a evaluat temperatura Curie paramagnetica θ_p . Temperaturile evaluate sunt prezentate in fig. 5.8.

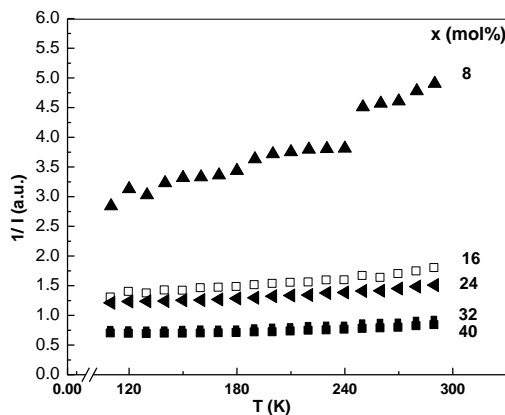


Fig. 5.7. Inversul intensitatii integrale in functie de temperatura pentru sistemul studiat

Toate valorile temperaturile θ_p sunt negative, variind intre -300 K si 530 K, ceea ce demonstreaza ca interactiunile de superschimb dintre ionii de fier se intensifica, cuplajul intre ionii Fe^{3+} este antiferomagnetic.

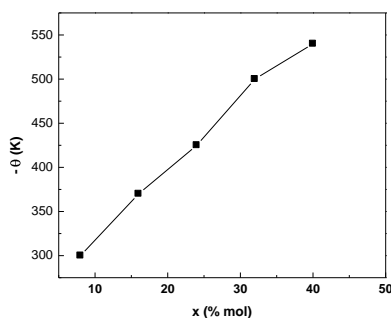


Fig. 5.8. Temperatura Curie paramagnetica in functie de concentratia oxidului de fier

5.3. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de europiu

5.3.1. Difractie de raze X

Difractogramele sistemului telurat obtinut prin metoda sol- gel indica natura amorfa a probelor. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline.

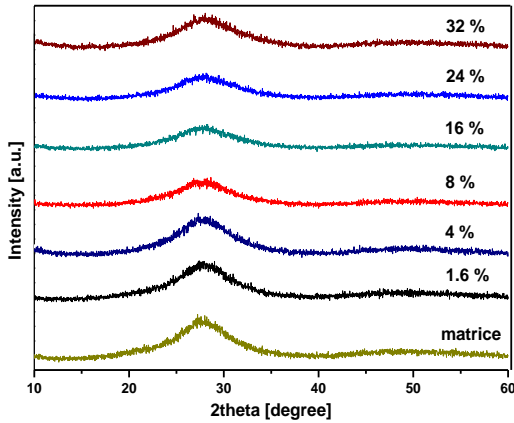


Fig. 5.9. Difractogramele de raze X ale sistemului telurat dopat cu ioni de europiu obtinut prin metoda sol-gel

5.3.2. Studii de spectroscopie FTIR

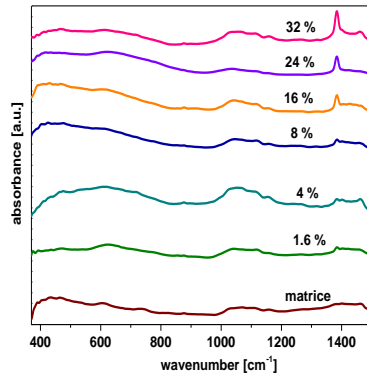


Fig.5.10. Spectrele FTIR ale sistemului telurat dopat cu ioni de europiu obtinut prin metoda sol-gel

Tabel 5.3. Numerele de unda si atribuirea benzilor pentru spectrele sistemelor telurate dopate cu ioni de europiu

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Assignments
432	Vibrations of Te-O in $[\text{TeO}_6]$ structural units
470	Bending vibrations of Te-O-Te linkages
607	Vibrations of Te-O in $[\text{TeO}_6]$ structural units
625-680	Stretching vibrations of $[\text{TeO}_4]$ structural units
740-780	Stretching vibrations of $[\text{TeO}_3]$ structural units
1000-1200	C- O stretching in alcohol
1380	Stretching vibrations of NO_3^- group/methyl group

Rezultate FTIR sugereaza faptul ca coordinarea telurului se schimba odata cu cresterea oxidului de europiu, din unitati structurale $[\text{TeO}_6]$ in unitati structurale $[\text{TeO}_4]$.

Pentru $x = 6 - 16 \%$ mol se poate observa din spectrul FTIR descresterea in intensitate a benzilor din regiunea $400-800 \text{ cm}^{-1}$, datorita formarii legaturilor Eu-O-Te. Avand in vedere faptul ca constanta fortei de intindere a legaturii Eu-O este mai mica decit cea a legaturii Te-O, frecventa de intindere a legaturii Eu-O-Te ar avea tendinta sa fie mai mica.

Pentru $x = 24 \%$ mol, banda situata la 625 cm^{-1} si 780 cm^{-1} se deplaseaza spre numere de unda mai mari. Deplasarea acestor benzi este datorata formarii grupurilor structurale mai mici, adica are loc conversia unor unitati structurale $[\text{TeO}_4]$ in unitati $[\text{TeO}_3]$. Aceasta deplasare poate fi atribuita incorporarii ionilor Eu^{3+} care joaca rolul de modificador de retea, formind noi oxigeni nelegati in incregnaturi $\text{Te-O} \dots \text{Eu}^{3+} \dots \text{O-Te}$. Acest lucru arata ca ionii de europiu intra in retea in stare trivalenta si sunt considerati modifcatori de retea vitroasa deoarece au afinitate puternica pentru grupari ce contin oxigeni nelegati, cu sarcina negativa.

Conversia unor unitati structurale $[\text{TeO}_4]$ in $[\text{TeO}_3]$ poate fi observata din nou si pentru $x = 32 \%$ mol, deoarece ionii de europiu prefera sa lege cu acele grupari continind oxigeni nepuntati. Aceasta afirmatie este sustinuta de faptul ca banda de absorbtie caracteristica legaturii Te-O-Te poate fi observata in spectru la 470 cm^{-1} .

5.3.3. Studii de spectroscopie UV-VIS

Spectrele UV-Vis pentru probele studiate sunt prezentate in Fig. 5.11. in domeniul lungimilor de unda 250-600 nm.

Analiza spectrelor UV-VIS permite observarea prezentei benzii de absorbtie la 250 nm caracteristica legaturii $\text{Te}=\text{O}$ in unitati structurale $[\text{TeO}_3]$ care permit tranzitii $n-\pi^*$ [8].

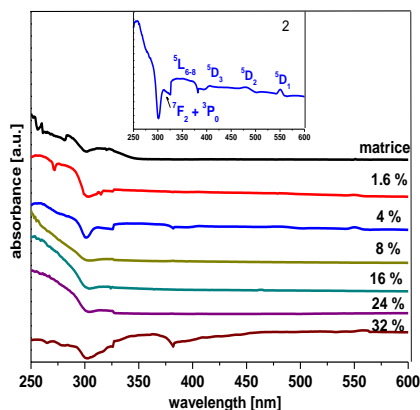


Fig. 5.11. Spectrele de absorbtie UV-VIS ale sistemului telurat dopat cu ioni de europiu obtinut prin metoda sol-gel

Atribuirea benzilor de absorbtie [34-37] datorate prezentei ionilor Eu^{3+} pentru sistemele telurate obtinute prin metoda sol-gel este prezentata in tabelul urmator.

Tabel 5.4. Atribuirea tranzitiilor electronice datorate prezentei ionilor Eu^{3+} pentru sistemele telurate obtinute prin metoda sol-gel

x [mol %]	Wavelength [nm]	Assignments
1.6-32	308	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
1.6-32	312	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$
1.6-32	320	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_4$
1.6-32	328	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{H}_7$
8, 24	362	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
1.6	376	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$
1.6, 4, 16	383	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$
1.6, 4, 8	404	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
24	410	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$
8, 24	463	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$
1.6, 4, 24	550	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$

5.4. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de gadoliniu

5.4.1. Difractie de raze X

In Fig. 5.12. sunt prezentate difractogramele de raze X caracteristice sistemului telurat studiat. Difractogramele probelor investigate constau din maxime largi tipice sistemelor amorfe. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline.

5.4.2. Studii de spectroscopie FTIR

Spectrele experimentale FTIR ale sistemului telurat dopat cu ioni de gadoliniu sunt prezentate in Fig. 5.13.

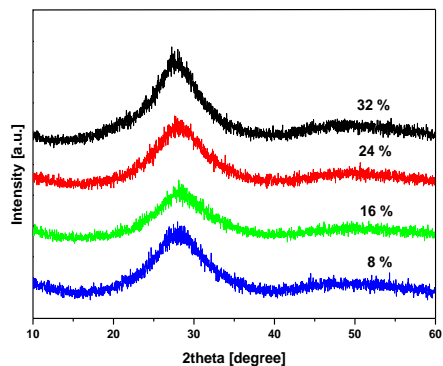


Fig. 5.12. Difractogramele de raze X ale sistemului telurat dopat cu ioni de gadolinium obtinut prin metoda sol- gel

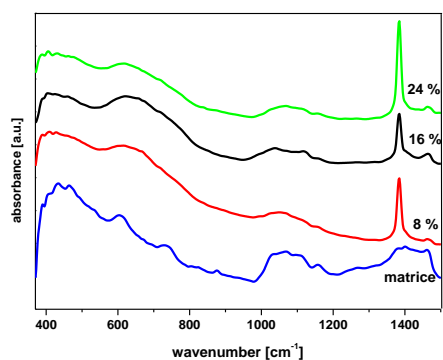


Fig. 5.13. Spectrele FTIR ale sistemului telurat dopat cu ioni de gadolinium obtinut prin metoda sol-gel

Tabel 5.5. Numerele de unda si atribuirea benzilor pentru spectrele sistemelor telurate dopate cu ioni de gadolinium

ν (cm^{-1})	Assignments
434	vibrations of Te-O in $[\text{TeO}_6]$ structural units
460-464	bending vibration of Te-O-Te linkages
540	Vibrations of Te-O^-
605	vibrations of Te-O in $[\text{TeO}_6]$ structural units
616-675	stretching vibrations if $[\text{TeO}_4]$ structural units
730	stretching vibrations of $[\text{TeO}_3]$ structural units
1000-1300	C-O stretching in alcohols
1380	methyl symmetrical C-H bending or asymmetric stretching vibrations of NO_3^- group
1462	methyl asymmetrical C-H bending

Banda de absorbtie situata la 605 cm^{-1} se deplaseaza spre numere de unda mai mari (616 cm^{-1}) cu cresterea concentratiei oxidului de gadolinium. Deplasarea benzilor de absorbtie spre numere de unda mai mari indica conversia unor unitati structurale $[\text{TeO}_6]$ in unitati structurale $[\text{TeO}_4]$. Astfel, rezultatele FTIR sugereaza faptul ca coordinarea telurului se schimba odata cu cresterea oxidului de gadolinium, din unitati structurale $[\text{TeO}_6]$ in unitati structurale $[\text{TeO}_4]$.

Benzile de la 1380 cm^{-1} si 1462 cm^{-1} sunt contributi datorate vibratiilor simetrice si asimetrice de bending in grupari metil [33].

Banda de absorbție de la 1380 cm^{-1} poate fi datorată vibrațiilor asimetrice de stretching ale grupării NO_3^- [12], indicând faptul că gruparea azotat nu s-a descompus la $80\text{ }^\circ\text{C}$. Intensitatea acestei benzi crește odată cu creșterea concentrației azotatului de gadoliniu din probe.

5.4.3. Studii de spectroscopie UV-VIS

Spectrele UV-Vis ale probelor studiate sunt prezentate în Fig. 5.14. Din analiza spectrelor UV-VIS se poate observa că poziția benzilor de absorbție este deplasată spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea concentrației oxidului de gadoliniu.

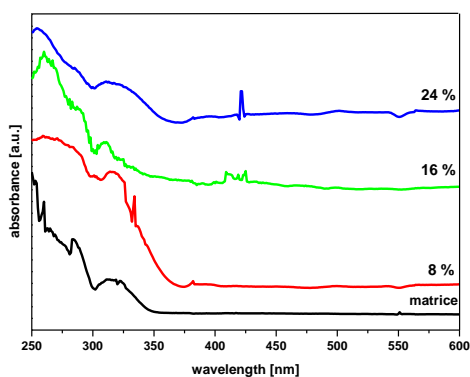


Fig. 5.14. Spectrele de absorbție UV-VIS ale sistemului telurat dopat cu ioni de gadoliniu obținut prin metoda sol-gel

Stevens [50] sugerează faptul că deplasarea benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mari corespunde tranzițiilor de pe atomi de oxigen nepunțati care leagă un electron excitat mai puțin strâns decât un atom de oxigen punțat.

În spectrul UV-Vis al matricii, banda de absorbție puternică din regiunea UV este caracteristică legăturii $\text{Te}=\text{O}$ în unități structurale $[\text{TeO}_3]$ care permit tranziții $n-\pi^*$ [8].

Benzile de absorbție din regiunea 250-260 nm sunt datorate tranzițiilor de transfer de sarcină (CT) oxigen- Gd^{3+} [51, 52]. Tranzițiile CT apar atunci când un electron de valență este transferat de la ligand la orbitali neocupați ai cationului metalic.

Spectrele de absorbție ale sistemului telurat studiat constau în benzi care pot fi atribuite tranzițiilor f-f ale Gd^{3+} între starea fundamentală ^8S și multipletii $^6\text{P}_J$, $^6\text{I}_J$ și $^6\text{D}_J$.

5.4.4. Studii de Rezonanță Paramagnetică Electronică

Spectrele RPE ale probelor telurate studiate constă dintr-o singură linie de rezonanță centrată la $g \approx 2.0$ (Fig. 5.15.).

Autorii [55, 62] atribuie linia de rezonanță centrată la $g \approx 2.0$ ionilor Gd^{3+} predominant clusterizați.

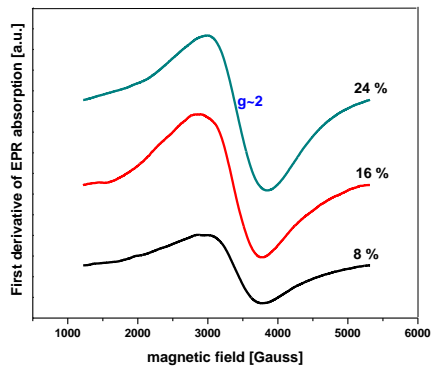


Fig. 5.15. Spectrele RPE ale sistemului telurat dopat cu ioni de gadoliniu obtinut prin metoda sol- gel

5.5. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de cupru

5.5.1. Difractie de raze X

Difractogramele sistemului telurat obtinut prin metoda sol-gel indica natura amorfa a probelor. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline (Fig. 5.16.)

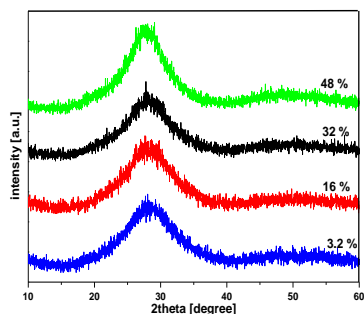


Fig. 5.16. Difractogramele de raze X ale sistemului telurat dopat cu ioni de cupru obtinut prin metoda sol-gel

5.5.2. Studii de spectroscopie FTIR

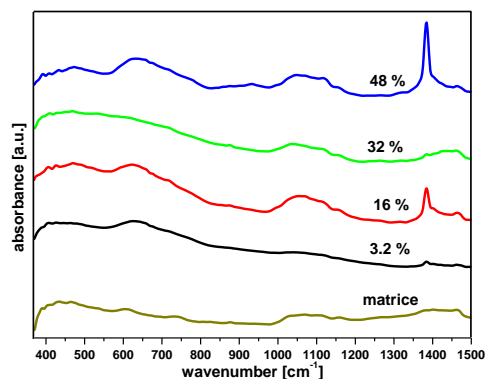


Fig. 5.17. Spectrele FTIR ale sistemului telurat dopat cu ioni de cupru obtinut prin metoda sol-gel

Pentru $x = 3.2\%$ mol se observa deplasarea benzi situate la 604 cm^{-1} spre numere de unda mai mari (628 cm^{-1}). Banda centrata la 628 cm^{-1} se datoreaza vibratiilor de stretching ale unitatilor bipiramidale tetragonale (tbp) TeO_4 cu atomi de oxigen punctati [30]. Prin urmare, rezultate FTIR

sugereaza faptul ca coordinarea telurului se schimba odata cu cresterea oxidului de europiu, din unitati structurale $[\text{TeO}_6]$ in unitati structurale $[\text{TeO}_4]$.

Odata cu cresterea concentratiei oxidului de cupru din probe, numarul gruparilor $[\text{TeO}_4]$ creste. Pentru $x = 32\%$ mol se poate observa aparitia unei noi benzi la $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ datorate vibratiilor de stretching in unitati $[\text{TeO}_3]$ [9]. Banda situata la 470 cm^{-1} datorata vibratiilor legaturilor Te-O-Te din unitati structurale $[\text{TeO}_4]$ creste in intensitate odata cu cresterea concentratiei de oxid de cupru, fapt ce sugereaza cresterea numarului de legaturi Te-O-Te in aceste unitati structurale $[\text{TeO}_4]$ [70].

Banda centrata la 1039 cm^{-1} pot fi atribuita gruparii etil din tetraoxidul de telur [11]. O alta banda de absorbtie datorata vibratiilor asimetrice de stretching ale gruparii NO_3^- este situata la $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$ [12]. Banda localizata intre 1120 cm^{-1} si 1260 cm^{-1} este atribuita vibratiilor de stretching a legaturilor C-O [33].

5.5.3. Studii de spectroscopie UV-Vis

Spectrele UV-Vis pentru probele studiate sunt prezentate in Fig. 5.18. in domeniul lungimilor de unda 290-950 nm.

In toate probele studiate, tranzitiile puternice in regiunea UV pot fi datorate tranzitiilor $n-\pi^*$ [8] din legaturii Te=O in unitati structurale $[\text{TeO}_3]$.

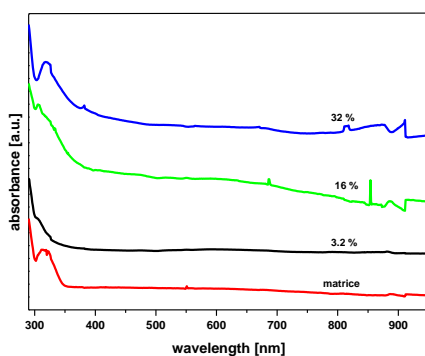


Fig. 5.18. Spectrele UV-VIS ale sistemului telurat dopat cu ioni de cupru obtinut prin metoda sol-gel

Banda observata la $\sim 815\text{ nm}$ ($x = 32\%$) este datorata tranzitiilor ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ a ionilor de cupru prezenti in structuri octaedrice elongate axial [71]. Banda situata la 680 nm ($x = 16 - 32\%$ mol) este atribuita prezentei ionului Cu^{2+} in proba. Aceasta absorbtie poate fi datorata tranzitiei ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ ionului de cupru Cu^{2+} [72]. De asemenea poate fi observata o banda de absorbtie la 390 nm ($x = 16-32\%$ mol) datorata tranzitiilor (${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$) ale ionilor de cupru Cu^{2+} [73,74]. Benzile situate la $\sim 615\text{ nm}$ (pentru toate probele), $\sim 867\text{ nm}$ ($x = 16-32\%$ mol) sunt atribuite tranzitiilor ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ ale ionilor Cu^{2+} [75].

5.5.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica

Probele investigate pentru sistemul telurat dopat cu ioni de cupru obtinut prin metoda sol- gel, prezinta spectre de absorbtie RPE corespunzatoare ionilor Cu^{2+} ($3d^9$).

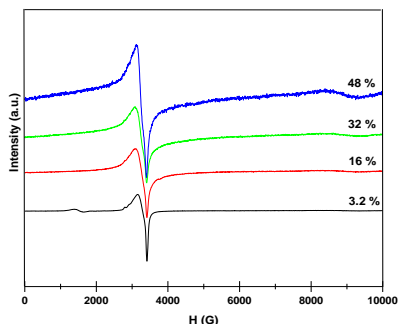


Fig. 5.19. Spectrele RPE ale ionilor Cu^{2+} in sistemul telurat obtinut prin metoda sol- gel

Dupa cum se poate observa din figura, la continut scazut de CuO ($x = 3.2\%$ mol) spectrele sunt caracteristice ionilor Cu^{2+} izolati in vecinatati octaedrale distorsionate axial [83]. In banda paralela spectrele prezinta structura hiperfina (shf) partial rezolvata datorita interactiunii electronului neimperecheat cu spinul nuclear $I = 3/2$ al ionului Cu^{2+} . In banda perpendiculara shf nu se rezolva, fapt ce indica largimi ale semnalelor individuale care depasesc separatia dintre ele. Pe masura cresterii continutului de CuO in probe, anizotropia shf si largirea semnalului se accentueaza, ceea ce duce treptat la stergerea shf. Odata cu cresterea concentratiei azotatului de cupru spectrele RPE indica prezenta unei singure linii de absorbtie centrate la $g \approx 2.1$, tipica ionilor clusterizati.

Intensitatea liniei de la $g \approx 2.1$ creste pana la o concentratie de 32% mol, dupa care scade, probabil datorita aparitiei ionilor de cupru Cu^+ .

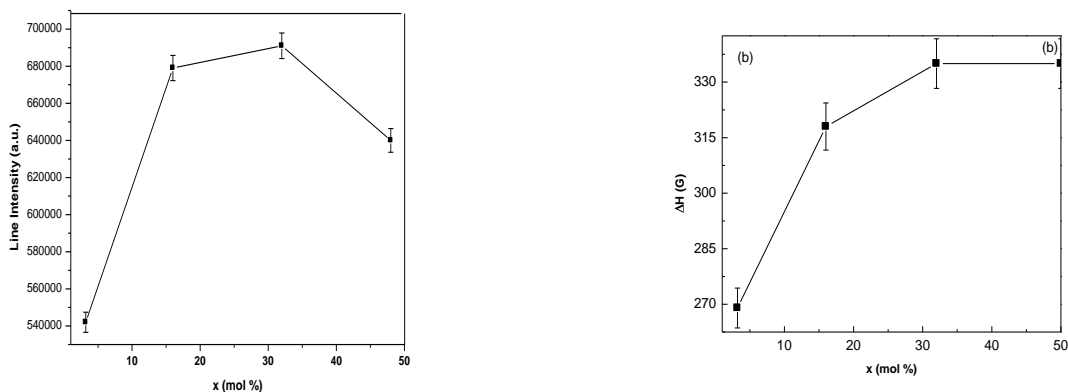


Fig. 5.20. Dependenta de compozitie a (a) intensitatii liniei RPE; (b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 2.1$

Largimea de linie de la $g \approx 2.1$ (Fig. 5.20. (b)) creste puternic pana la o concentratie de 16 % mol CuO evidentiind faptul ca, in acest domeniu de concentratii, intre ionii de Cu^{2+} se manifesta interactiune dipol-dipol ca mecanism predominant, cu efect de largire a semnalului de absorbtie. Largimea acestei linii creste din nou ca efect al interactiunilor angajate intre ioni in stari de valenta mixta [98], cele mai probabile fiind Cu^{2+} si Cu^+ . Aparitia progresiva a ionilor Cu^+ in compozitia sticlei este sustinuta de reducerea intensitatii semnalului de absorbtie (Fig. 5.20. a)).

Variatia cu temperatura a inversului susceptibilitatii magnetice urmeaza o evolutie de tip Curie pentru $x \leq 16$ % mol CuO confirmand ioni izolati sau implicati in interactiuni dipolare. Pentru $x \geq 32$ % mol CuO evolutia $1/I = f(T)$ este de tip Curie-Weiss, cu temperatura Curie paramagnetica negativa, evidentiind interactiuni antiferomagnetice intre ionii de cupru (Fig. 5.21.)

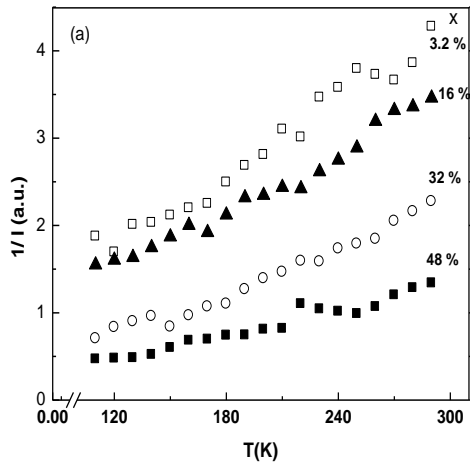


Fig. 5.21. Inversul intensitatii integrale in functie de temperatura pentru sistemul studiat

5.6. Caracterizarea sistemului telurat dopat cu ioni de mangan

5.6.1. Difractie de raze X

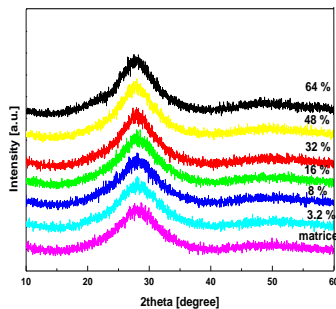


Fig. 5.22. Difractogramele de raze X ale sistemului telurat dopat cu ioni de mangan obtinut prin metoda sol-gel

Difractogramele sistemului telurat obtinut prin metoda sol- gel indica natura amorfa a probelor. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline (Fig. 5. 22.)

5.6.2. Studii de spectroscopie FTIR

Fig. 5.23. prezinta spectrele FTIR experimentale ale sistemului telurat dopat cu ioni de mangan. Cele mai intense benzi de absorbtie sunt situate in regiunea $400-800\text{ cm}^{-1}$. In spectrul caracteristic matricii telurate benzile situate la $\sim 433\text{ cm}^{-1}$ si $\sim 606\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibratiilor legaturii Te-O in unitati structurale $[\text{TeO}_6]$ al sistemului oxidic amorf TeO_2 [27,28]. Banda de absorbtie la $\sim 463\text{ cm}^{-1}$ observata in spectrul FTIR al matricii telurate se datoreaza vibratiilor legaturii Te-O-Te din unitati $[\text{TeO}_4]$ [69].

Odata cu introducerea oxidului de mangan in probe are loc deplasarea benzii situate la $\sim 606\text{ cm}^{-1}$ spre numere de unda mai mari ($\sim 620\text{ cm}^{-1}$). Aceasta deplasare spre numere de unda mai mari sugereaza conversia unor unitati structurale $[\text{TeO}_6]$ in unitati structurale $[\text{TeO}_4]$. De asemenea, poate fi observata aparitia unei noi benzi la $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ atribuita vibratiilor de stretching in unitati $[\text{TeO}_4]$ cu atomi de oxigeni punctati. Banda de absorbtie la $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuita vibratiilor de stretching in unitati structurale $[\text{TeO}_3]$ cu atomi de oxigen nepunctati.

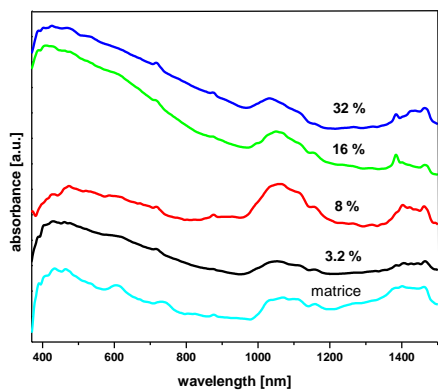


Fig. 5.23. Spectrele FTIR ale sistemului telurat dopat cu ioni de mangan obtinut prin metoda sol-gel

Rezultate FTIR sugereaza faptul ca matricea telurata este formata din unitati structurale $[\text{TeO}_6]$. Apoi adaugarea ionilor de mangan in matrice conduce la descresterea in intensitate a benzilor situate in regiunea $400-800\text{ cm}^{-1}$, datorita distorsionarii structurii sistemului telurat. Ionii de mangan intra in structura sistemului, rupand legaturile Te-O-Te. Cresterea concentratiei de azotat de mangan conduce la formarea unui numar mare de atomi de oxigen nepunctati. Cresterea continutului ionilor de mangan cauzeaza intercalarea unitatilor $[\text{MnO}_2]$ in structura sistemului telurat formata din unitati structurale $[\text{TeO}_4]$ si $[\text{TeO}_3]$.

5.6.3. Studii de spectroscopie UV-Vis

Benzile de absorbtie situate la 300 nm sunt datorate tranzitiilor $n-\pi^*$ [8]. Principalele benzile de absorbtie datorate prezentei ionului Mn^{2+} sunt situate la 293 nm, 325 nm, 378 nm, 392 nm, 428 nm, 460 nm, 530 nm si sunt atribuite tranzitiilor ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ [101], ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$ [101], ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$ [102], ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$ [102], ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$, ${}^4E_g(G)$ [102], ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ [103], ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ [104].

Pentru concentratii mai mari ($x = 64\%$ mol) spectrele UV-Vis prezinta si benzi de absorbtie datorate prezentei ionului Mn^{3+} in probe. Banda noua situata la 550 nm se datoreaza tranzitiei ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ionului Mn^{3+} situat in simetrie octaedrica [105].

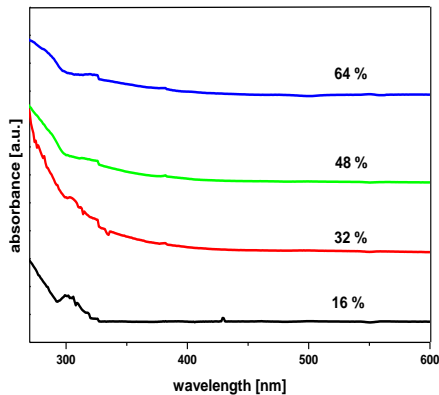


Fig. 5.24. Spectrele de absorbtie UV-VIS ale sistemului telurat dopat cu ioni de mangan obtinut prin metoda sol- gel

5.6.4. Studii de Rezonanta Paramagnetica Electronica

Spectrele RPE pentru sistemul telurat dopat cu ioni de mangan sunt prezentate in Fig. 5.25. Forma spectrele de absorbtie RPE ale ionilor Mn^{2+} in sistemul telurat depinde de concentratia oxidului de mangan din probe.

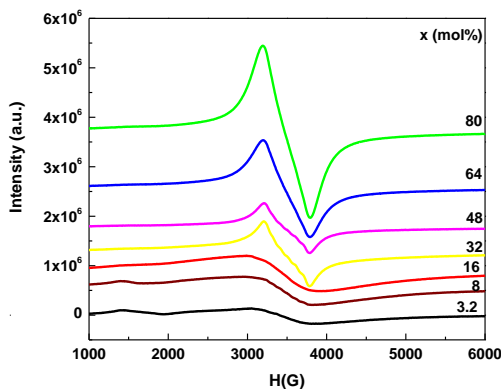


Fig. 5.25. Spectrele RPE ale ionilor Mn^{2+} in sistemul telurat obtinut prin metoda sol-gel

Spectrele constau din linii de rezonanta centrate la $g \approx 4.3$ si respectiv la $g \approx 2.0$. Linia de rezonanta centrata la $g \approx 4.3$ este tipica pentru ionii Mn^{2+} izolati in simetrii octaedrice, supuse efectelor campului cristalin puternic [106-107]. Aceasta absorbtie poate fi observata pana la $x = 8\%$ mol MnO. La absorbtia de rezonanta centrata la $g \approx 2.0$ pot participa ionii Mn^{2+} izolati in simetrii octaedrice distorsionate tetragonal si/sau asociati in clusteri [108-109]. Aceasta absorbtie se poate observa in toate probele investigate, dar nu prezinta structura hiperfina.

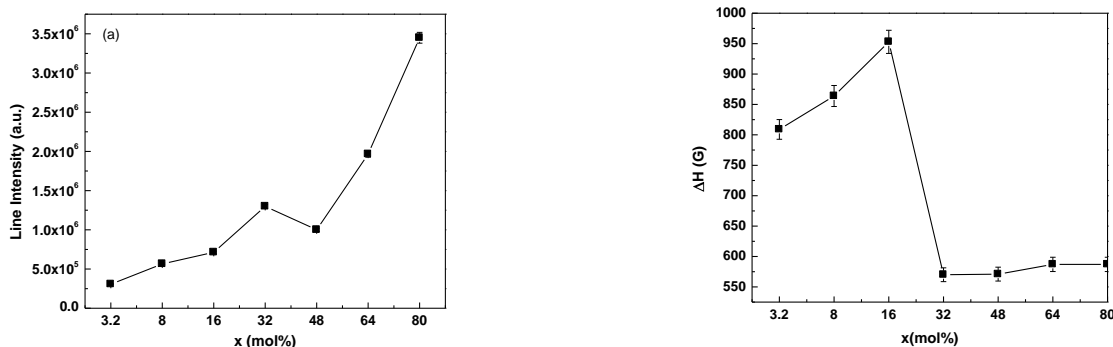


Fig. 5.26. Dependenta de compozitie a (a) intensitatii liniei RPE; (b) largimii de linie corespunzatoare absorbtiei de rezonanta la $g \approx 2.0$

Din cresterea neliniara a intensitatii de linie cu concentratia MnO prezentata in Fig. 5.26. a) rezulta ca in sistemul telurat studiat pot fi prezenti atat ioni Mn^{2+} cit si Mn^{3+} [110].

Pentru sistemul telurat investigat se observa ca la concentratii mici oxid de mangan ($x \leq 16\%$ mol), largimea de linie creste, de unde rezulta ca interactiile magnetice prezentate sunt cele de tip dipol-dipol [111-113]. Pentru proba avand 32 % mol oxid de mangan, se observa o descrestere puternica a largimii de linie, care poate fi atribuita interactiilor de schimb dintre ionii de mangan [113]. Pentru $x = 48 - 80\%$ mol oxid de mangan, se observa o crestere mai lenta a largimii de linie, datorita cresterii ionilor Mn^{3+} si aparitia dezordinii structurale ale probelor odata cu cresterea concentratiei oxidului de mangan [113].

In domeniul concentratiilor mici, valorile pentru θ_p sunt apropiate de 0 K de unde rezulta ca in acest caz ionii Mn^{2+} sunt izolati, avand un comportament paramagnetic, iar odata cu cresterea concentratiei oxidului de mangan din probe, peste 16 % mol se poate observa ca valorile θ_p cresc in valoare absoluta, ceea ce demonstreaza ca, interactiunile de superschimb dintre ionii de mangan se intensifica, cuplajul intre ionii Mn^{2+} este antiferomagnetic.

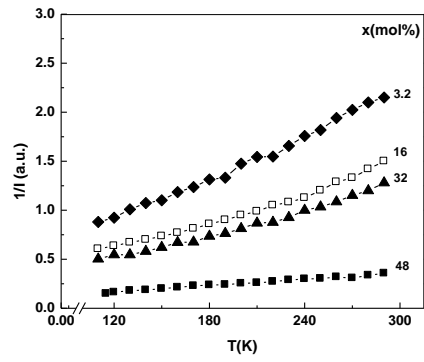


Fig. 5.27. Inversul intensitatii integrale in functie de temperatura pentru sistemul studiat

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

CAPITOLUL 4

- S. Mandal, S. Hazra, A. Ghosh, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 1054
- S. Hazra, A. Ghosh, *J. Mater. Res.* 10(9) (1995) 2374
- S. Rada, **A. Dehelean**, E. Culea, FTIR, Raman and UV-VIS spectroscopic and DFT investigation of the structure of iron-lead-tellurate glasses, *Journal of Molecular Modelling*, doi: 10.1007/s00894-010-0911-5
- S. Rada, **A. Dehelean**, E. Culea, FTIR and UV-VIS spectroscopy investigation on the europium-lead-tellurate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.013
- S. Rada, M. Culea, E. Culea, *J. Phys. Chem. A* 112(44) (2008) 11251
- G. Upender, V. G. Sathe, V. C. Mouli, *Phys B* 405 (2010) 1269–1273
- H. Jia, G. Chen, W. Wang, *Opt Mater* 29 (2006) 445–448
- T. Sekiya, N. Mochida, S. Ogawa, *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 105
- S. Rada, E. Culea, V. Rus, M. Pica, M. Culea, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3713
- E. Burzo, I. Ardelean, I. Ursu, *Mater. Lett.* 26 (1996) 103
- S. Rada, **A. Dehelean**, E. Culea, Dual role of the six-coordinated lead and copper ions in structure of the copper–lead-tellurate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 509, Issue 2, (2011), 321-325
- E. R. Barney, A. C. Hannon, D. Holland, D. Winslow, B. Rijal, M. Affatigato, S. A. Feller, *J Non-Cryst Solids* 353 (2007) 1741–1747
- T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 668
- Ardelean, C. Andronache, C. Campean, P. Pascuta, *Mod. Phys. Lett. B* 45 (2004) 1811
- C. Prakash, S. Husain, R. J. Singh, S. Mollah, *J. Alloys Compon.* 326 (2001) 47
- S. Rada, **A. Dehelean**, M. Culea, E. Culea, Dinuclear manganese centers in the manganese-lead-tellurate glasses, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, doi:10.1016/j.saa.2011.02.025
- S. Rada, R. Chelcea, M. Culea, **A. Dehelean**, E. Culea, Experimental and theoretical investigations of the copper–lead–germanate glasses, *Journal of Molecular Structure*, Volume 977, Issues 1-3, (2010), 170-174

CAPITOLUL 5

- Introduction to Sol-Gel Processing, by Alain C. Pierre, Kluwer Academic Publishers, Boston / Dordrecht/ London, 2002
- J. C. F. Ng., Y. S. Park, H. F. Shurvell, Spectrochim. Acta, 48A (1992) 1139
- Microcal (TM) Origin, Version 6.0, Microcal Software, Inc., Northampton, MA 01060, USA
- M. Efimov, J. Non-Cryst. Solids, 253 (1999) 95
- S. Rada, **A. Dehelean**, M. Stan, R. Chelcea, E. Culea, Structural studies on iron–tellurite glasses prepared by sol–gel method, Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Issue 1, (2011), 147-151
- H. Wei, J. Lin, W. Huang, Z. Feng, D. Li, Mater. Sci. Eng. B 164 (1) (2009) 51
- L. Weng, S. Hodgson, X. Bao, K. Sagoe-Crentsil, Mater. Sci. Eng. B 107 (2004) 89
- Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications, John Wiley&Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO 198SQ, England, ISBN 0-470-85427-8 (2004)
- N. Wadaa, K. Kojimab, J. Luminesc. 126 (2007) 53
- S. Hazarika, S. Rai, Opt. Mater. 27 (2004) 173
- K. Annapurna, M. Dasa, P. Kundua, R.N. Dwivedia, S. Buddhudub, J. Molec. Struct. 741 (2005) 53
- R.T. Karunakaran, K. Marimuthu, S. Surendra Babu, S. Arumugam, Solid State Sciences 11 (2009) 1882
- S. Jayaseelan, N. Satynarayana, M. Venkateswarlu, Materials Science and Engineering B, vol 106, issue 1 (2004)
- P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Physica B 406 (2011) 1242
- L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, Materials. Coordin. Chem. Rev. 254 (2010) 487
- J.G. Bunzli, S. Comby, A. Chauvin, C.D.B. Vandevyver, J. Rare Earths 25 (2007) 257
- S. Mukherjee, P. Dasgupta, P.K. Jana, J. Phys. D Appl. Phys. 41 (2008) 1
- E. Culea, A. Pop and I. Cosma, J. Magn. Magn. Mater. 157/158 (1996) 163
- D.K. Durga, N. Veeraiah, Bull. Mater. Sci 24 (4), 421 (2001)

CONCLUZII

In aceasta lucrare s-a urmarit obtinerea de sisteme vitroase telurate dopate cu ioni de pamanturi rare si metale tranzitionale prin metoda subracirii topiturii si metoda sol- gel.

Metodele experimentale utilizate pentru caracterizarea acestor sisteme au fost: difractie de raze X, spectroscopiile IR si UV-Vis si rezonanta paramagnetica electronica.

Utilizand metoda subracirii topiturii s-au obtinut urmatoarele sisteme vitroase: $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 0 - 50$ % mol Eu_2O_3 , $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 0 - 60$ % mol Fe_2O_3 , $x\text{CuO} \cdot (100-x)[4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2]$ unde $x = 0 - 40$ % mol CuO . Substanțele folosite pentru prepararea probelor au fost TeO_2 , PbO_2 , Eu_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO de puritate analitică 99,5%, sub forma de pulberi.

Au fost sintetizate prin metoda sol- gel probe apartinand sistemului telurat dopat cu ioni de europiu, gadoliniu, fier, cupru si mangan. Substantele utilizate pentru prepararea probelor au fost: tetraetoxid de telur ($\text{Te}(\text{OE}_t)_4$), azotat de pamint rar ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), azotat de metal tranzitional ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acid acetic glacial, alcool etilic absolut, etilen glicol, apa ultrapura. Metoda sol-gel pare a fi cea mai potrivita metoda de obtinere a unor sisteme vitroase si amorfe deoarece permite obtinerea acestora in diverse forme, in particular sub forma de straturi subtiri, prin utilizarea unor procese ce se deruleaza la temperaturi coborate.

Sistemele telurate obtinute au fost caracterizate prin difractie de raze X, masuratori de densitate, spectroscopie FTIR, UV-Vis si RPE.

In urma investigarii sistemelor telurate obtinute prin *metoda subracirii topiturii*, cele mai importante concluzii au fost:

- ✓ Difractogramele probelor investigate contau din maxime largi tipice sistemelor vitroase. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline.
- ✓ Valorile densitatii sticlei au sugerat importante modificari structurale ale rețelei vitroase.
- ✓ Spectrele experimentale FTIR caracteristice matricii $4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO}_2$ au pus in evidenta prezenta benzilor situate in regiunile: $400-500 \text{ cm}^{-1}$ datorate vibratiilor de bending ale legaturii Te-O-Te sau modului de bending ale legaturii Pb-O-Pb in unitati structurale $[\text{PbO}_4]$, $620-680 \text{ cm}^{-1}$ datorate vibratiilor de stretching in unitati structural $[\text{TeO}_4]$, 670 cm^{-1} , 870 cm^{-1} datorate vibratiilor legaturii Pb-O in unitati structural $[\text{PbO}_3]$ si $[\text{PbO}_4]$, $720-780 \text{ cm}^{-1}$ datorate vibratiilor

de stretching in unitati structural [TeO₃], 1000-1100 cm⁻¹ datorate vibratiilor asimetrice de stretching in unitati structurale [PbO_n]. Odata cu cresterea concentratiei de ion de pamant rar sau metal transitional are loc conversia unor unitati structural [TeO₄] in unitati structural [TeO₃]. Ionii de plumb au afinitate pronuntata pentru unitatile structurale [TeO₃], producind deformarea legaturilor Te-O-Te. Pentru sticlele telurate dopate cu ioni de fier, spectrele FTIR au evidentiat prezenta benzilor de absorbtie datorate vibratiilor legaturii Fe-O in unitati structurale [FeO₄] si [FeO₆].

- ✓ Prezenta tranzitiilor in regiunea UV care pot fi datorate prezentei legaturii Te=O din unitati structurale [TeO₃] si legaturilor Pb=O din unitati structurale [PbO₃], de tip n-π*, precum si prezenta ionilor Pb²⁺, Eu³⁺, Eu²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Mn²⁺ si Mn³⁺ a putut fi verificata cu ajutorul spectroscopiei UV-Vis.
- ✓ Spectrele RPE inregistrate au prezentat linii de rezonanta datorate ionilor Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ pentru toate concentratiile investigate. S-a urmarit dependenta de parametrii RPE caracteristici, largimea de linie si intensitatea liniei de rezonanta in functie de cresterea concentratiei ionilor de metal tranzitional.

Caracterizarea sistemelor telurate obtinute prin *metoda sol-gel* a permis sa se traga urmatoarele concluzii:

- ✓ Difractogramele probelor telurate constau din maxime largi tipice sistemelor amorfe. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline.
- ✓ Spectrele experimentale FTIR caracteristice matricii au pus in evidenta prezenta benzilor datorate vibratiilor legaturii Te-O in unitati structurale [TeO₆] si [TeO₃]. Odata cu introducerea ionilor de pamant rar sau metal tranzitional in matrice, are loc conversia unor unitati structurale [TeO₆] in [TeO₄], iar cu cresterea concentratiei numarul unitatilor structurale [TeO₃] creste.
- ✓ Spectrele UV-Vis au prezentat benzi de absorbtie datorate tranzitiilor ionilor Fe³⁺, Fe²⁺ coordinat cu atomul de oxygen, tranzitiilor ionilor Eu³⁺, tranzitiilor ionilor Gd³⁺, tranzitiilor n-π*, tranzitiilor ionilor Mn²⁺, Mn³⁺
- ✓ Pentru sistemul telurat dopat cu ioni de fier, spectrele RPE prezinta doua linii de rezonanta datorate ionilor Fe³⁺ centrate la g ≈ 4.3 si respectiv la g ≈ 2.0; intensitatea lor relativa depinzand de concentratia ionilor de fier, interactiunile de superschimb dintre ionii de fier se intensifica odata cu cresterea concentratiei, cuplajul intre ionii Fe³⁺ este antiferomagnetic, datorita semnului negativ al lui θ_p.

- ✓ Pentru sistemul telurat dopat cu ioni de gadoliniu, spectrul RPE prezinta o singura linie de absorbtie centrata la $g \approx 2.0$ caracteristica ionilor clusterizati.
- ✓ Pentru sistemul telurat dopat cu ioni de cupru spectrele RPE sunt caracteristice ionilor Cu^{2+} izolati in vecinatati octaedrale distorsionate axial. Variatia cu temperatura a inversului susceptibilitatii magnetice urmeaza o evolutie de tip Curie pentru $x \leq 16$ % mol CuO, confirmand ioni izolati sau implicati in interactiuni dipolare. Pentru $x \geq 32$ % mol CuO evolutia $1/I = f(T)$ este de tip Curie-Weiss, cu temperatura Curie paramagnetica negativa, evidentiind interactiuni antiferomagnetice intre ionii de cupru.
- ✓ Pentru sistemul telurat dopat cu ioni de mangan spectrele RPE constau din linii de rezonanta centrate la $g \approx 4.3$ si respectiv la $g \approx 2.0$, caracteristice ionilor Mn^{2+} . In domeniul concentratiilor mici, valorile pentru θ_p sunt apropiate de 0 K de unde rezulta ca in acest caz ionii Mn^{2+} sunt izolati, avand un comportament paramagnetic, iar odata cu cresterea concentratiei oxidului de mangan din probe, peste 16 % mol se poate observa ca valorile θ_p cresc in valoare absoluta, ceea ce demonstreaza ca, interactiunile de superschimb dintre ionii de mangan se intensifica, cuplajul intre ionii Mn^{2+} este antiferomagnetic.