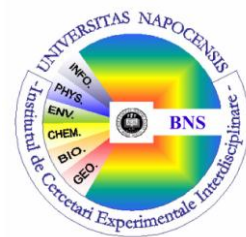




**UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI**

**FACULTATEA DE FIZICĂ**



**DIANA-LOUISA TRANDAFIR**

# **STUDIUL UNOR SISTEME GERMANO-SILICATICE NANOSTRUCTURATE**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

Coordonator științific:

**Prof. dr. Simion SIMON**

**Cluj-Napoca, 2011**

**UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"**

**FACULTATEA DE FIZICĂ**

**DIANA-LOUISA TRANDAFIR**

**STUDIUL UNOR SISTEME GERMANO-SILICATICE  
NANOSTRUCTURATE**

Rezumatul tezei de doctorat

**Coordonator științific:**

**Prof. dr. Simion SIMON**

**Cluj-Napoca, 2011**

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b> .....	4
<b>1. PREPARAREA ȘI PREGĂTIREA PROBELOR</b> .....	7
<b>2. REZULTATELE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL <math>0.995 \cdot [(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2] \cdot</math></b>	
<b><math>0.005 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3</math> OBTINUT PRIN METODA SOL-GEL</b> .....	<b>8</b>
2.1. <i>Analiza termică diferențială</i> .....	8
2.2. <i>Difracția de raze X</i> .....	9
2.3. <i>Spectroscopia Raman</i> .....	11
2.4. <i>Spectroscopia de absorbție în infraroșu</i> .....	16
2.5. <i>Rezonanța magnetică nucleară</i> .....	19
<b>3. REZULTATELE EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL <math>0.995 \cdot [(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2] \cdot</math></b>	
<b><math>0.005 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3</math> OBTINUT PRIN METODA USCĂRII PRIN PULVERIZARE</b> .....	<b>23</b>
3.1. <i>Analiza termică diferențială</i> .....	23
3.2. <i>Difracția de raze X</i> .....	24
3.3. <i>Spectroscopia Raman</i> .....	26
3.4. <i>Spectroscopia de absorbție în infraroșu</i> .....	28
3.5. <i>Rezonanța magnetică nucleară</i> .....	31
<b>CONCLUZII SELECTIVE</b> .....	33
<b>BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ</b> .....	37
<b>MULȚUMIRI</b> .....	40

### Cuvinte cheie

Sol-gel, spray-drying, nanocristale, DTA, DRX, IR, Raman,  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR.

# Introducere

Sticla este unul din cele mai vechi materiale, o perioadă lungă de timp fiind utilizate doar în scop decorativ, însă domeniile în care sticlele și-au găsit aplicabilitate s-au extins considerabil odată cu progresul tehnologic și evoluția conceptelor teoretice. În ultimii ani au apărut aplicații noi (laseri, fibre optice, dispozitive semiconductoare, fotosensibile, stocarea deșeurilor radioactive, etc.) în diverse domenii (construcții, transport, iluminat, etc.) în care această clasă de materiale aduce soluții originale pe lângă aplicațiile clasice, în care sticlele sunt indispensabile unei economii moderne. Pentru a extinde cât mai mult aria de aplicabilitate a materialelor oxidice cu structură vitroasă se impune investigarea structurii acestora, un factor determinant al proprietăților materialelor.

Materialele vitroase sau sticlele sunt materiale necristaline obținute prin diferite metode și a căror caracteristică principală este absența ordinii la lungă distanță. Sub aspectul ordinii locale materialele vitroase includ întreaga gamă de materiale cuprinse între cele amorfe, caracterizate de o distribuție extrem de largă a unității structurale fundamentale și materialele vitroceramice obținute prin caracterizarea parțială a sticlelor și la care regăsim atât trăsături ale materialelor vitroase cât și ale celor policristaline.

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

Siliciul are multe aplicații industriale fiind principalul component a majorității dispozitivelor semiconductoare, cele mai importante fiind circuitele integrate și microcipurile. Este folosit la scară largă în semiconductori deoarece rămâne semiconductor la temperaturi mai înalte decât semiconductorii pe bază de germaniu și deoarece oxidul lui se obține ușor și formează interfețe semiconductor/dielectric mai bune decât alte combinații de materiale.

$\text{SiO}_2$ , oxidul natural al siliciului, este de mare interes în microelectronică, fiind un izolator superior, cu o stabilitate termică și chimică mare [1, 2] și este partea componentă cea mai importantă a sticlei, sau silicaților, forma cea mai reprezentativă fiind cuarțul. Este folosit în diferite domenii, de la fabricarea de vopsele, lacuri, substanțe adezive, obiecte de artă, la industria semiconductorilor, în industria farmaceutică, cosmetică, alimentară sau ca pigment în producerea straturilor speciale aplicate pe hârtie. O importanță mare o are în industria sticlei, lentilelor aparatelor optice, ca izolant electric, în laboratoare sticla de cuarț fiind aproape indispensabilă. Sticlele silicaticice obținute prin metoda sol-gel reprezintă o alternativă promițătoare în producerea de noi dispozitive medicale cu proprietăți specifice, avantajul lor fiind gradul mare de puritate, suprafața specifică mare și omogenitatea ridicată, prezența grupărilor hidroxil și gradul mare de porozitate ducând la o reactivitate ridicată.

$\text{GeO}_2$  este folosit pentru obținerea de sticle noi cu o largă varietate de aplicații cu precădere în optică ca și componentă a dispozitivelor semiconductoare, mai ales la circuitele integrate și tranzistori. Datorită indicelui de refracție relativ mare și proprietăților sale optice de dispersie este folosit ca și material optic pentru lentilele obiectivelor microscopelor optice.

Sticlele silicaticice și cele germanate sunt printre cele mai studiate sticle oxidice și sunt considerate a fi sticle clasice, structura celor doi formatori de rețea fiind asemănătoare în ciuda diferențelor dintre lungimea legăturilor și unghiurile dintre ele, precum și dintre dimensiunea relativă a atomilor de germaniu față de cei de siliciu.

S-au studiat intens sticle și vitroceramici aparținând sistemelor binare  $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-MO}$  ( $\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-MO}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$ ),  $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}=\text{P}, \text{Bi}$ ). Sunt însă puține studii pe materiale necristaline și parțial cristaline din sistemul  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  probabil în primul rând datorită dificultăților de preparare a sticlelor aparținând acestui sistem prin metoda clasică, în special în zonele cu concentrație ridicată de germaniu.

Sistemul format din cei doi oxizi este recunoscut ca fiind un sistem cu proprietăți distincte care include rezistență, puritate și accesibilitate economică în obținerea de noi proprietăți optice pentru ghidurile de undă optice dar și pentru alte aplicații. În cazul  $\text{SiO}_2$  și  $\text{GeO}_2$ , s-a observat că înlocuirea treptată cu dioxid de germaniu a dioxidului de siliciu,

sau a altor oxizi, în diferite tipuri de sticlă, duce la creșterea indicelui de refracție al acestora. Pentru a obține astfel de dispozitive este necesar însă o caracterizare completă a proprietăților structurale și optice a materialelor. Deși sticlele germano-silicatică au fost intens studiate, în literatură există dezacorduri importante și date contradictorii, detalii importante legate de structură și de compoziție au rămas neclarificate. [1-7].

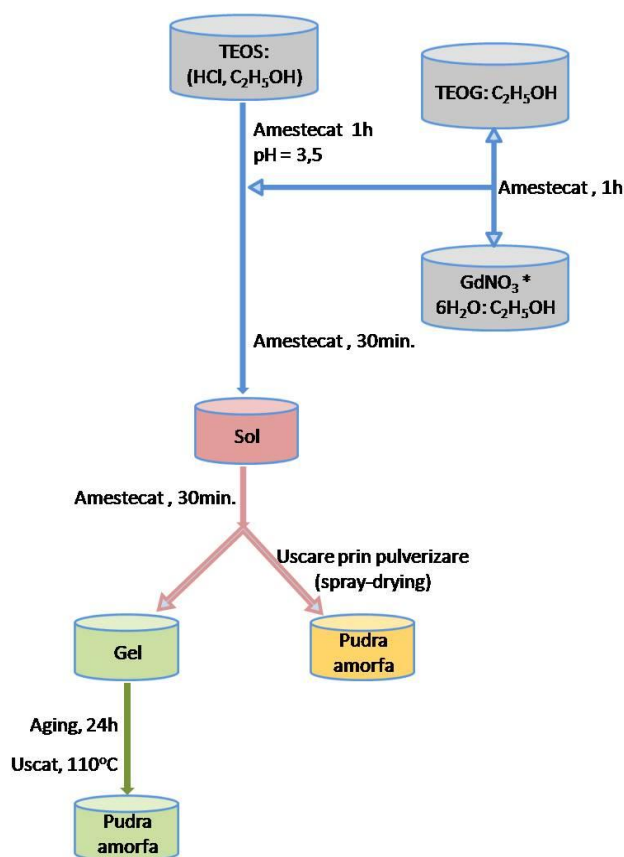
Prin metoda sol-gel putem prepara materiale la temperatură joasă, cu o puritate și omogenitate ridicată; posibilitatea de a obține materiale necristaline cu structură și compoziție controlată au făcut din procesul sol-gel o posibilă tehnică de încapsulare a izotopilor pentru aplicații terapeutice. Porozitatea mare și zona suprafeței asociată cu structura tipică de xerogel produsă prin această metodă permite obținerea de materiale cu suprafețe active și diferite rate de degradare. Uscarea prin pulverizare a sol-gelului permite obținerea de microsferă cu dimensiunea dorită.

Lucrarea este structurată pe trei capitole și are ca scop caracterizarea din punct de vedere structural a unor compuși necristalini din sistemul  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  dopat cu gadolinu, preparați prin metoda sol-gel și metoda uscării prin pulverizare „spray-drying” și urmărirea modificărilor induse în acești compuși de tratamentele termice. În primul capitol sunt prezentate metodele de obținere a materialelor, metoda sol-gel și metoda uscării prin pulverizare. În al doilea capitol sunt prezentate pe scurt metodele folosite pentru investigarea materialelor: analiza termică diferențială și termogravimetrică, difracția de raze X, spectroscopia Raman și în infraroșu, rezonanța magnetică nucleară. Cel de al treilea capitol cuprinde rezultatele experimentale obținute atât pentru materialele obținute prin metoda sol-gel cât și pentru cele obținute prin metoda uscării prin pulverizare, urmate de concluzii, bibliografie și anexe.

# 1. Prepararea și pregătirea probelor

A fost studiat sistemul  $0.995 \cdot [(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2] \cdot 0.005\text{Gd}_2\text{O}_3$ , obținând probe cu diferite valori ale raportului Si/Ge (tabelul 1), cantitatea de gadoliniu fiind menținută constantă. S-au preparat două seturi de probe, unul obținut prin metoda sol-gel iar celălalt prin metoda uscării prin pulverizare.

Precursori folosiți pentru obținerea probelor au fost tetraetil-ortosilicatul  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS), etoxidul de germaniu  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOG), nitratul hexahidrat de gadoliniu  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de puritate ridicată. Solventul folosit a fost etanolul iar HCl a fost folosit ca și catalizator. În figura 1.1 este prezentată schema procesului de preparare, iar în tabel sunt prezentați parametrii de spreiere.



Tabel 1. Sistemul  $0.995 \cdot [(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2] \cdot 0.005\text{Gd}_2\text{O}_3$

Raport Si/Ge	1-x (SiO <sub>2</sub> )	x (GeO <sub>2</sub> )
8:1	0.889	0.111
6:1	0.858	0.142
4:1	0.8	0.2
2:1	0.667	0.333
1:1	0.5	0.5
1:3	0.25	0.75
1:4	0.2	0.8

Parametrii de pulverizare			
Pump (%)	Asp (%)	Flow (l/h)	T <sub>in</sub> / T <sub>out</sub> (°C)
16	95	50	95 / 50

Figura 1.1. Schema procesul de preparare

Toate probele au fost obținute la temperatura camerei iar parametrii de pulverizare au fost aceiași pentru toate probele preparate.

## 2. Rezultatele experimentale pentru sistemul $0.995 \cdot [(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2] \cdot 0.005 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$ obținut prin metoda sol-gel

### 2.1. Analiza termică diferențială

*Curbele analizelor termice pentru probele obținute prin metoda sol-gel* au pus în evidență temperaturile la care se elimină apa, componentele organice precum și celelalte evenimente termice care au loc în probe.

Din curbele TGA obținute se pot identifica ușor pierderile de masă care au loc în 2 trepte, fiind însoțite în curbele DTA și de efecte endo- sau exoterme. Prima treaptă a pierderii de masă care are loc în intervalul 20-250°C este însoțită pe curba DTA de un efect endoterm care este atribuit eliminării apei adsorbite și solventului, în cazul nostru al alcoolului. A doua treaptă a pierderii de masă, din intervalul 250-500°C, indică o decompoziție a părții organice din matricea de siliciu, eliminarea clorurilor și descompunerea nitraților și este însoțită pe curba DTA de efecte exoterme [8-13].

În cazul probelor cu un conținut mai mare de siliciu (probele cu raportul Si/Ge 8:1-2:1), peakurile exoterme din intervalul 900-1100°C corespund unei tranziții de fază, cel mai probabil unui început de cristalizare, nefiindacompaniate de pierdere de masă pe curba TGA. Pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu (probele cu raportul Si/Ge 1:1-1:4) nu se observă peakul corespunzător tranziției de fază.

În figura 2.1 sunt prezentate curbele de analiză termică obținute pentru probele cu raportul Si/Ge 2:1, respectiv 1:1. În urma analizelor termice am stabilit ca temperaturile de tratament termic să fie 550°C și 1200°C pentru probele cu un conținut mai mare de siliciu și 550°C, respectiv 900°C pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu.



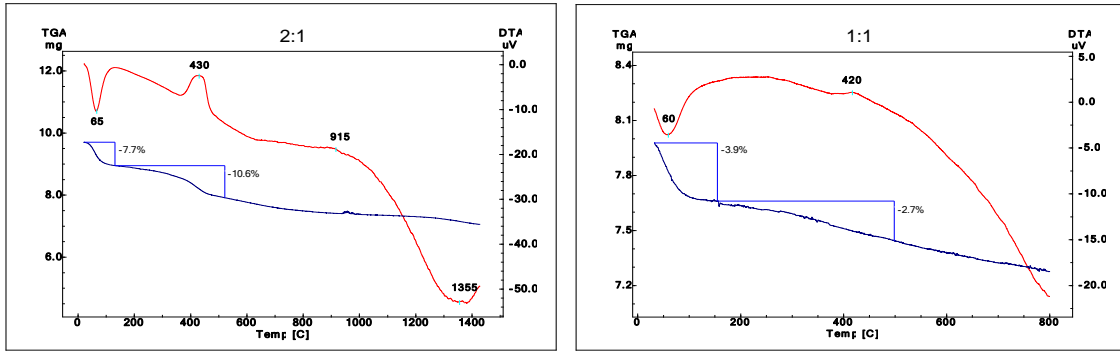


Figura 2.1. Curbele DTA și TGA ale probelor cu raportul Si/Ge 2:1 și 1:1

## 2.2. Difracția de raze X

Diffractogramele de raze X înregistrate pentru probele netratate termic (figura 2.2), cu conținut ridicat de siliciu, prezintă o linie largă cu unghiul  $2\theta$  cuprins între  $15^\circ$  și  $30^\circ$ , linie datorată caracterului amorf al xerogelurilor preparate [13]. Pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu (raportul Si / Ge 1:3, respectiv 1:4) diffractogramele au trăsături specifice sistemelor cristaline, faza identificată fiind cea a oxidului de germaniu, iar dimensiunea medie a cristalitelor, determinată cu ajutorul formulei Debye-Scherrer aplicată peak-ului corespunzător poziției  $2\theta = 25.8^\circ$ , a fost în jurul valorii de 8 nm.

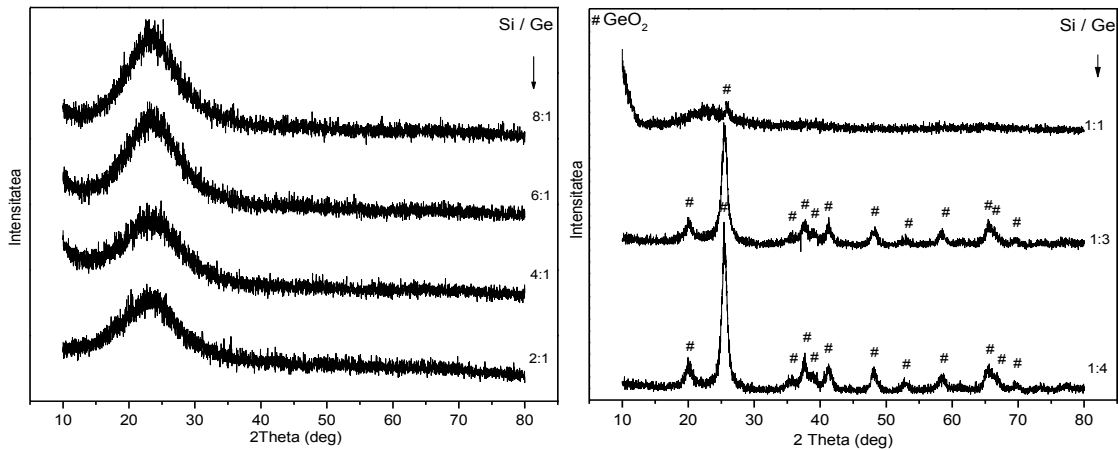


Figura 2.2. Difractogramele de raze X ale probelor netratate termic

Diffractogramele de raze X înregistrate pentru probele tratate termic 30 min. la  $550^\circ\text{C}$  (figura 2.3), cu un conținut mai mare de siliciu, nu prezintă deplasări ale peakului central și își păstrează trăsăturile specifice sistemelor necristaline. Pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu, diffractogramele au caracteristici cristaline, faza identificată fiind cea a oxidul de germaniu, iar dimensiunea medie a cristalitelor , aplicată

peak-ului corespunzător poziției  $2\theta \sim 26.5^\circ$ , scade odată cu creșterea conținutului de germaniu din probă și are valori cuprinse între 24.5-8.5 nm.

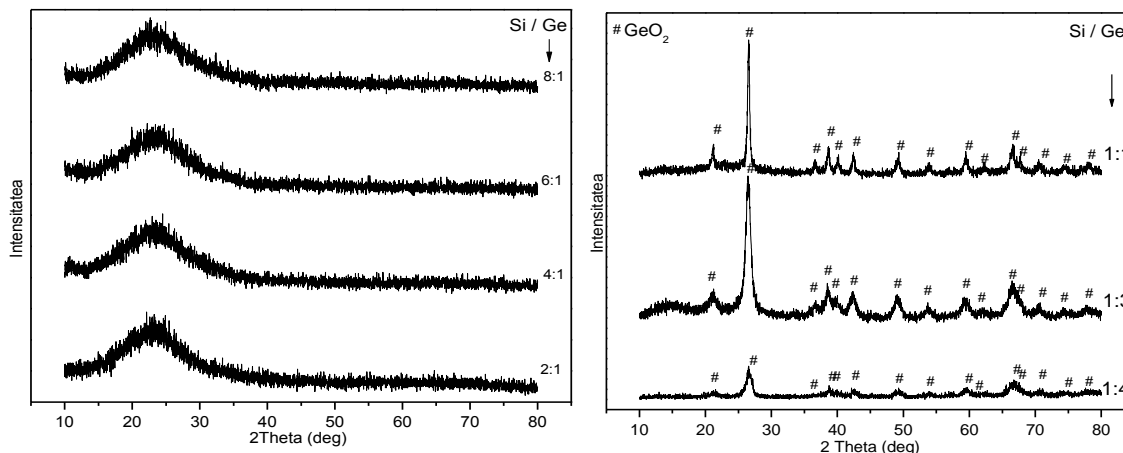


Figura 2.3. Difractogramele de raze X ale probelor tratate termic 30 min. la  $550^\circ\text{C}$

*Difractogramele de raze X înregistrate pentru probele tratate termic 30 min. la  $1200^\circ\text{C}$ , cu un conținut mai mare de siliciu, reflectă un început de cristalizare, păstrându-se într-o oarecare măsură și trăsăturile specifice sistemelor necristaline, în timp ce difractograma pentru proba cu raportul Si/Ge 2:1 arată că proba este în majoritate cristalină, faza predominantă identificată fiind  $\alpha$ -cristobalit, cu structură cubică, și o cantitate mică de cuarț (figura 2.4). Dimensiunea medie a cristalitelor de cristobalit, aplicată peak-ului corespunzător poziției  $2\theta \sim 21.9^\circ$ , pentru probele parțial cristalizate scade odată cu creșterea conținutului de germaniu din probă și este  $\sim 9,4$  nm, iar pentru proba cristalizată cu raportul Si/Ge 2:1 dimensiunea medie a cristalitelor este de 35 nm.*

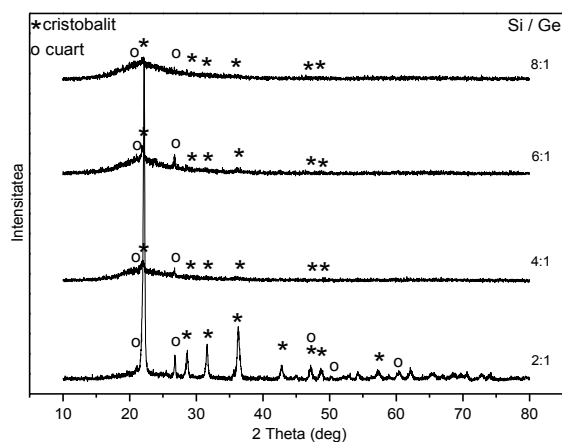


Figura 2.4. Difractogramele de raze X ale probelor 8:1-2:1 tratate termic 30 min. la  $1200^\circ\text{C}$

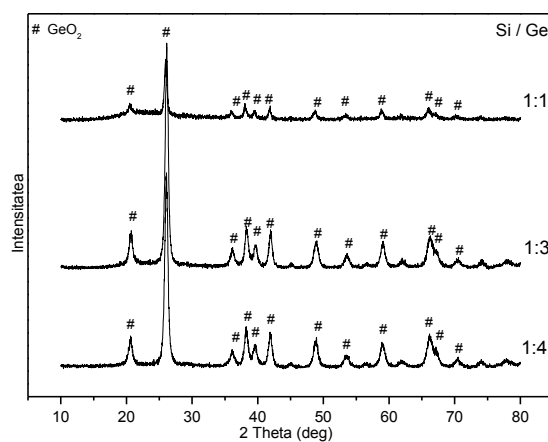


Figura 2.5. Difractogramele de raze X ale probelor 1:1-1:4 tratate termic 30min. la  $900^\circ\text{C}$

Pentru probele cu conținut mai mare de germaniu tratate la 900°C timp de 30 minute, difractogramele sunt specifice sistemelor cristaline, faza identificată fiind cea a oxidului de germaniu (figura 2.5), dimensiunea medie a cristalitelor fiind în jur de 19 nm.

Difractogramele de raze X înregistrate pentru probele tratate termic 24h la 1200°C, cu un conținut mai mare de siliciu (figura 2.6), sunt specifice sistemelor cristaline, faza identificată fiind  $\alpha$ -cristobalit cu structură cubică. Dimensiunea medie a cristalitelor pentru probele cu raportul Si/Ge 2:1-8:1 este cuprinsă între 35-39,5 nm.

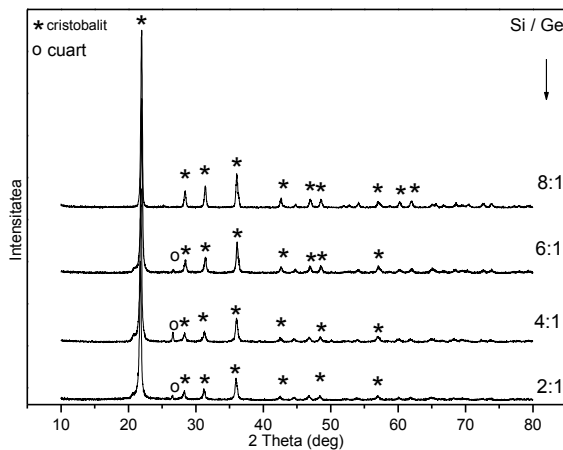


Figura 2.6. Difractogramele de raze X ale probelor tratate termic 24h la 1200

## 2.3. Spectroscopia Raman

Cele mai importante caracteristici ale spectrelor Raman au fost observate în intervalul numerelor de undă cuprinse între 200 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  și între 2800 - 3700  $\text{cm}^{-1}$ .

În spectrele Raman ale probelor netratate termic (figura 2.7) s-au identificat preponderent benzile tipice rețelei de siliciu. Banda largă din intervalul numerelor de undă 430 - 490  $\text{cm}^{-1}$  poate fi asociată cu vibrațiile de deformare ale legăturii Si-O-Si [14-20] iar banda din intervalul 780-830  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturii Si-O-Si [10, 11, 14-18, 20-22]. Banda de la 880  $\text{cm}^{-1}$  este dată de vibrațiile de întindere asimetrică ale legăturii Ge-O-Ge în tetraedrele de  $\text{GeO}_4$  [19, 23-28]. În sticlele silicaticе, banda atribuită vibrațiilor de întindere simetrică a legăturii Ge-O-Ge în tetraedrele de  $\text{GeO}_4$  ( $\sim 418 \text{ cm}^{-1}$ ), este delocalizată și are un caracter mixt, de întindere-deformare [29], astfel nu se poate exclude contribuția acestei benzi la banda din intervalul 430-490  $\text{cm}^{-1}$ . Banda din intervalul spectral 900-970  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită  $\nu(\text{Si-O-Ge})$  [19, 25-27, 30-33] și banda din domeniul 1050-1105  $\text{cm}^{-1}$  este asociată vibrațiilor de întindere

antisimetrică a legăturii Si-O-Si [10, 11, 14, 16-18, 20-22, 25, 26, 28, 32, 34-39]. S-a determinat de asemenea că în cazul probelor netratate banda de la  $980\text{ cm}^{-1}$ , atribuită vibrației legăturii Si-OH este prezentă în xerogelul tratat până la  $\sim 800^\circ\text{C}$ . Dispariția acestei benzi poate fi legată de tranziția gel-sticlă, proces care în alte sisteme este finalizat în jurul temperaturii de  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  [14, 16-19, 40]. În conformitate cu datele prezentate în literatură [32, 41-47] modurile de vibrație de la  $430\text{ cm}^{-1}$  și  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  pot fi asociate cu unitățile  $Q^4$ , modurile de vibrație de la  $490\text{ cm}^{-1}$  cu unitățile  $Q^3$ , iar cele din intervalul  $900\text{ - }980\text{ cm}^{-1}$  cu unitățile  $Q^3$  și  $Q^2$ . Benzile din domeniul spectral  $1300\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de deformare ale legăturii C-H [11, 14, 48], cele din intervalul  $2890\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$  vibrațiilor de întindere ale legăturii  $\nu(\text{C-H})$  [10, 11, 14, 16, 17, 33, 34, 36, 37, 48-51], iar benzile de la  $3430\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii  $\nu(\text{O-H})$  [18-30, 48]. În spectrele Raman ale probelor cu conținut mai mare de germaniu (raportul Si/Ge 1:1-1:4) s-a observat fenomenul de fluorescență care acoperă semnalul Raman dat de aceste probe.

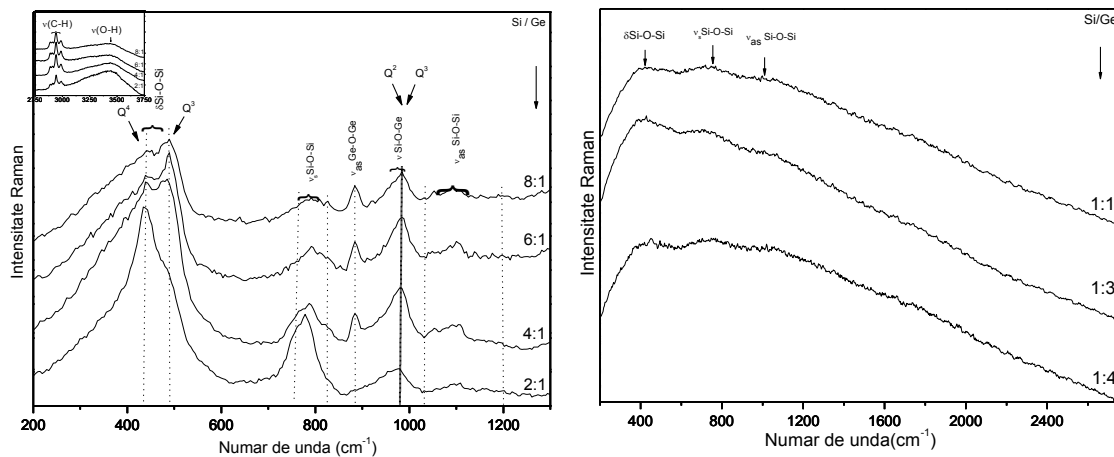


Figura 2.7. Spectrele Raman ale probelor netratate termic

În cazul spectrelor Raman ale probelor tratate termic la  $550^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute (figura 2.8) se observă dispariția unor benzi, față de spectrele probelor netratate termic. Și în aceste spectre au fost identificate benzile tipice rețelei de siliciu în intervalele spectrale  $1020\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{-}830\text{ cm}^{-1}$  și  $430\text{-}490\text{ cm}^{-1}$  asociate vibrațiilor de întindere antisimetrică, simetrică și respectiv de deformare ale legăturii Si-O-Si [10, 11, 14-22, 25, 31, 35, 36, 38, 52].

Scăderea în intensitate a benzii de la  $\sim 885 \text{ cm}^{-1}$ , atribuită vibrației de întindere asimetrică a legăturii Ge-O-Ge în  $\text{GeO}_4$  [19, 23-26, 29], după tratamentul termic de la  $550^\circ\text{C}$ , demonstrează o mai bună inserție a germaniului în rețeaua amorfă germano-silicatică. Benzile din intervalul cuprins între  $1300\text{-}1465 \text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor  $\delta(\text{C-H})$  și  $\nu(\text{C-H})$  dispar după tratamentul de la  $550^\circ\text{C}$ , fapt care reiese și din analizele termice diferențiale. Benzile de la  $3420\text{-}3440 \text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrației  $\nu(\text{O-H})$  [18, 27, 30, 34, 39, 48, 51] sunt încă prezente în probă. Și în spectrele Raman ale probelor cu conținut mai mare de germaniu (raportul Si/Ge 1:1-1:4) tratate termic la  $550^\circ\text{C}$ , s-a observat fenomenul de fluorescență care acoperă semnalul Raman dat de aceste probe.

Similar analizei spectrelor Raman ale probelor netratate termic, modurile de vibrație de la  $430 \text{ cm}^{-1}$  și  $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  pot fi asociate cu unitățile  $Q^4$ , cele de la  $490 \text{ cm}^{-1}$  cu unitățile  $Q^3$ , iar modurile de vibrație din intervalul  $900 - 980 \text{ cm}^{-1}$  cu unitățile  $Q^3$  și  $Q^2$  [32, 41-47].

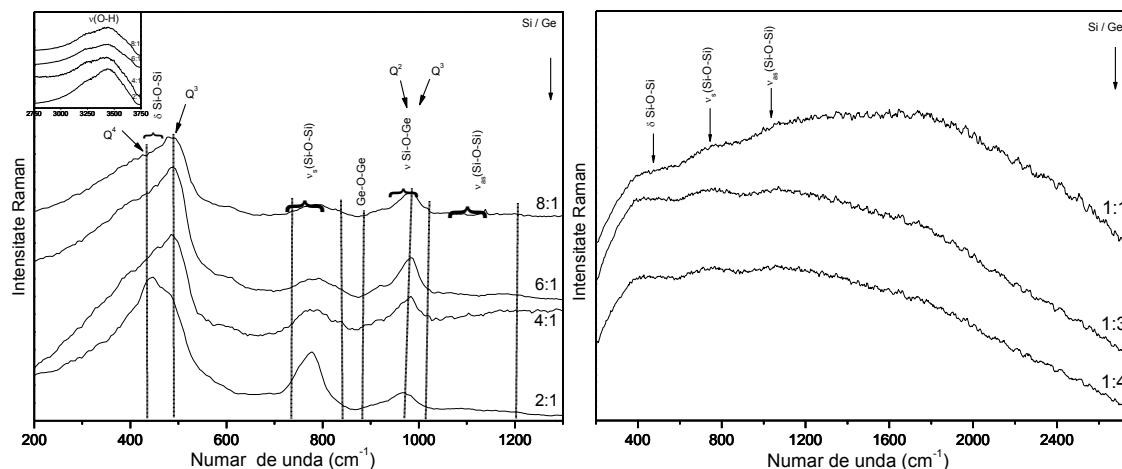


Figura 2.8. Spectrele Raman ale probelor tratate 30min. la  $550^\circ\text{C}$

În cazul spectrelor Raman ale probelor cu un conținut mai mare de siliciu, tratate termic la  $1200^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute (figura 2.9) mai regăsim în spectru benzile tipice rețelei de siliciu atribuite vibrațiilor de întindere antisimetrică, simetrică și de deformare ale legăturii Si-O-Si, în domeniul spectral  $1020\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{-}810 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $430\text{-}490 \text{ cm}^{-1}$  [10, 11, 14-19, 21, 22, 34, 36-39, 52]. Banda de la  $\sim 885 \text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrației de întindere antisimetrică a legăturii Ge-O-Ge în  $\text{GeO}_4$ , banda corespunzătoare intervalului  $900\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$  dată de vibrația de întindere a legăturii Si-O-Ge nu se mai regăsesc în spectrele Raman, după tratamentul de la  $1200^\circ\text{C}$  ca rezultat al separării

fazelor bogate în siliciu, respectiv germaniu. De asemenea după tratamentul de la 1200°C din spectrele Raman dispare și banda de la ~3450 cm<sup>-1</sup> atribuită vibrației de întindere a legăturii O-H, în concordanță cu rezultatele analizei termice diferențiale. În cazul probei cu raportul Si/Ge 2:1, spectrul Raman este specific cristobalitului, fază identificată în difractograma de raze X a acestei probe [53-65]. Modurile de vibrație de la 430 cm<sup>-1</sup> pot fi asociate cu unitățile Q<sup>4</sup>, iar cele de la 490 cm<sup>-1</sup> cu unitățile Q<sup>3</sup> [32, 41-47].

În cazul spectrelor Raman ale probelor cu raportul Si/Ge 1:1-1:4, tratate termic 30 minute la 900°C, spectrele sunt specifice fazei cristaline GeO<sub>2</sub> identificată în difractogramele de raze X, regăsindu-se benzile specifice vibrației legăturii Ge-O-Ge din tetraedrele de GeO<sub>4</sub>, la ~ 450, 525, respectiv 880 cm<sup>-1</sup> [29].

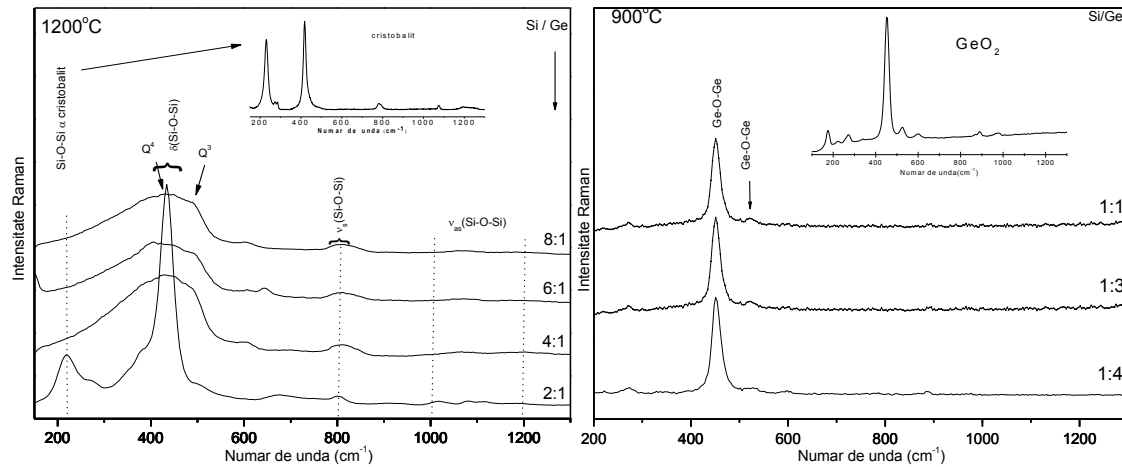


Figura 2.9. Spectrele Raman ale probelor tratate termic 30 min. la 1200/900°C

În cazul spectrelor Raman ale probelor tratate termic la 1200°C timp de 24 ore (figura 2.10), se observă benzi bine definite caracteristice fazei cristaline de cristobalit, așa cum reiese și din difractogramele de raze X corespunzătoare, atribuite vibrațiilor de întindere antisimetrică, simetrică și de deformare a legăturii Si-O-Si la ~ 1100 cm<sup>-1</sup>, ~ 800 cm<sup>-1</sup>, 430-490 cm<sup>-1</sup> și ~ 220 cm<sup>-1</sup> [10, 11, 14-19, 21, 22, 34, 36-39, 52]. Similar probelor tratate termic 30 min. la 1200°C, modurile de vibrație de la 430 cm<sup>-1</sup> pot fi asociate cu unitățile Q<sup>4</sup> iar cele de la 490 cm<sup>-1</sup> cu unitățile Q<sup>3</sup> [32, 41-47].

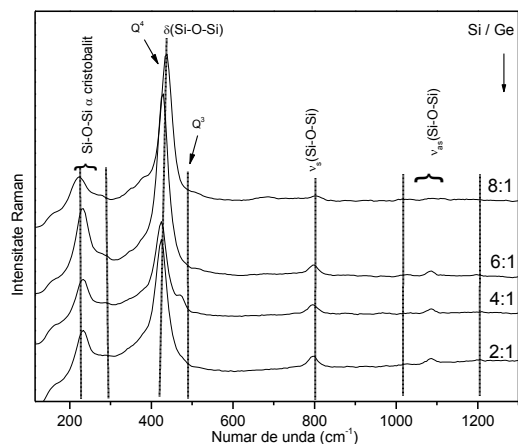


Figura 2.10. Spectrele Raman ale probelor tratate termic 24h la 1200° C

Pentru o mai bună observare a efectului tratamentului termic asupra structurii probelor, în figura 2.11 sunt prezentate evoluțiile spectrelor Raman ale probelor tratate la diferite temperaturi. Analiza acestora indică dispariția benzilor corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale legăturilor (C-H) și respectiv de întindere ale legăturilor (O-H) precum și a vibrațiilor de întindere ale legăturilor Ge-O-Ge de la 880 cm<sup>-1</sup> și Si-O-Ge de la 980 cm<sup>-1</sup>. Comportamnetul spectral evidențiat cu creșterea tratamentului termic demonstrează o bună dispersie a germaniului în rețeaua silicatică.

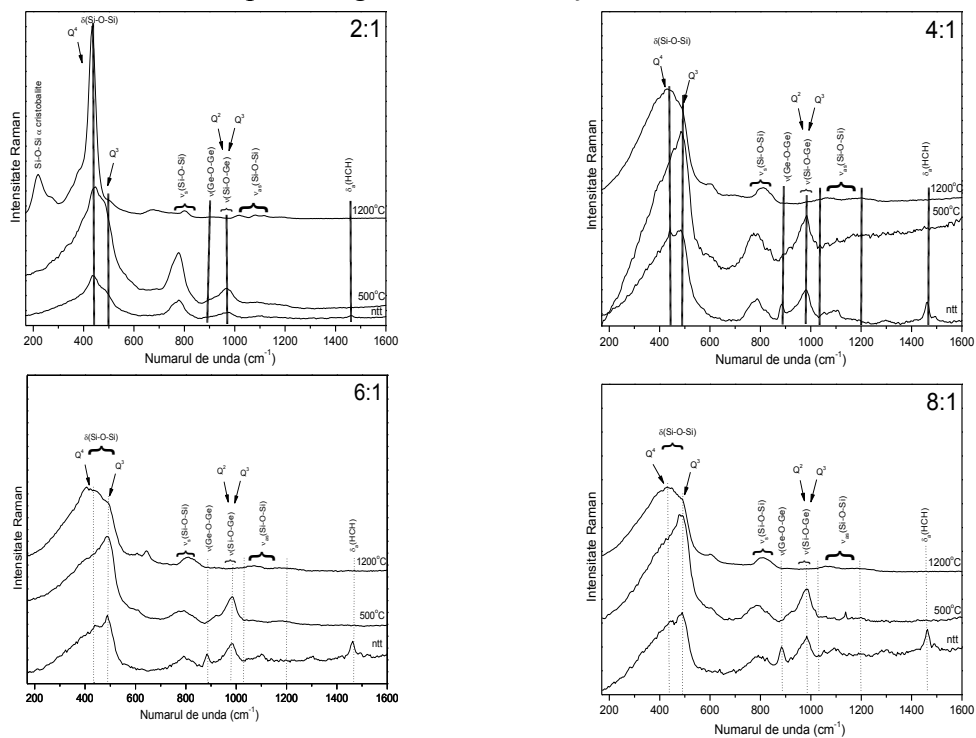


Figura 2.11. Evoluția spectrelor Raman la diferite temperaturi de tratament termic

## 2.4. Spectroscopia de absorbție în infraroșu

Spectrele de absorbție IR ale probelor preparate prin metoda sol-gel, netratate și tratate termic sunt prezentate pe intervalul cuprins între 400 și 1750  $\text{cm}^{-1}$ , unde sunt localizate benzile atribuite unităților spectrale  $\text{SiO}_4$  și  $\text{GeO}_4$ .

*Spectrele IR ale probelor netratate termic* sunt prezentate în figura 2.12. Banda largă de la 450  $\text{cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de deformare asimetrică ale legăturilor Si-O-Si în unitățile  $\text{SiO}_4$  [14-18, 66-72]. Benzile de la 520  $\text{cm}^{-1}$ , 550  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv 580  $\text{cm}^{-1}$  (rezolvate doar pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu, cu raportul Si/Ge cuprins între 1:1 - 1:4) se unesc într-o singură liniile cu maximul la 550  $\text{cm}^{-1}$  în spectrele probelor cu un conținut mai mare de siliciu și pot fi atribuite vibrațiilor de deformare ale legăturilor Ge-O-Ge în unitățile  $\text{GeO}_4$  [29, 73]. Banda de la 760  $\text{cm}^{-1}$  se deplasează spre numere de undă mai mari (800  $\text{cm}^{-1}$ ) odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe și este atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturilor Si-O-Si între unitățile  $\text{SiO}_4$  (unități de tip  $Q^4$ ) [10, 11, 14-16, 18, 21, 28, 34, 51, 71-75].

Banda de absorbție de la 870  $\text{cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor legăturilor Ge-O-Ge în unitățile  $\text{GeO}_4$  [23, 24, 73, 76, 77]. Această bandă intensă în cazul probelor cu un conținut mai mare de germaniu scade în intensitate odată cu creșterea conținutului de siliciu din probă, în timp ce umărul slab de la 940  $\text{cm}^{-1}$  asociat vibrațiilor de întindere ale legăturilor Si-O în tetraedrele de  $\text{SiO}_4$  (unități de tip  $Q^2$ ) și Si-OH [15, 16, 18, 21, 28, 78-82] ce apare în spectrul tuturor probelor netratate termic crește în intensitate odată cu creșterea siliciului din probe. Observăm de asemenea că banda apărută în jur de 960  $\text{cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor Ge-O-Ge unitățile  $\text{GeO}_4$  [73] se regăsește doar în spectrele probelor cu raportul Si/Ge 1:1-1:4. Umărul de la 1000  $\text{cm}^{-1}$  este atribuit vibrațiilor de întindere ale legăturilor Si-O-Ge (unități de tip  $Q^2$ ) [11, 34, 36, 71, 73, 81, 83, 84] și dispare din spectre pe măsură ce conținutul de siliciu din probe crește.

Umărul de la 1040  $\text{cm}^{-1}$  aflat în vecinătatea benzii de la 1080  $\text{cm}^{-1}$ , este atribuit vibrațiilor de întindere asimetrică ale legăturilor Si-O-Si [11, 17, 34, 36, 67, 71, 74, 75, 81, 83-85] și se observă doar pentru probele cu raportul Si/Ge 1:4, respectiv 1:3. Banda intensă de la 1080  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de întindere asimetrică ale legăturilor Si-O-Si [10, 11, 14-16, 18, 21, 28, 34, 35, 36, 72, 81, 84-88] (unități de tip  $Q^3$ ) iar umărul de la 1200  $\text{cm}^{-1}$  este asociat vibrațiilor de întindere asimetrică ale legăturilor Si-O-Si (unități



de tip  $Q^4$ ) [11, 14, 16, 34, 35, 75, 85, 88]. Banda de la  $1635\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de deformare ale legăturilor O-H [15, 16, 18, 23, 28, 35, 71, 72, 88] iar banda intensă și largă de la  $3430\text{ cm}^{-1}$  vibrațiilor de întindere ale legăturilor O-H [11, 15, 18, 30, 35, 36, 72, 81, 83, 88].

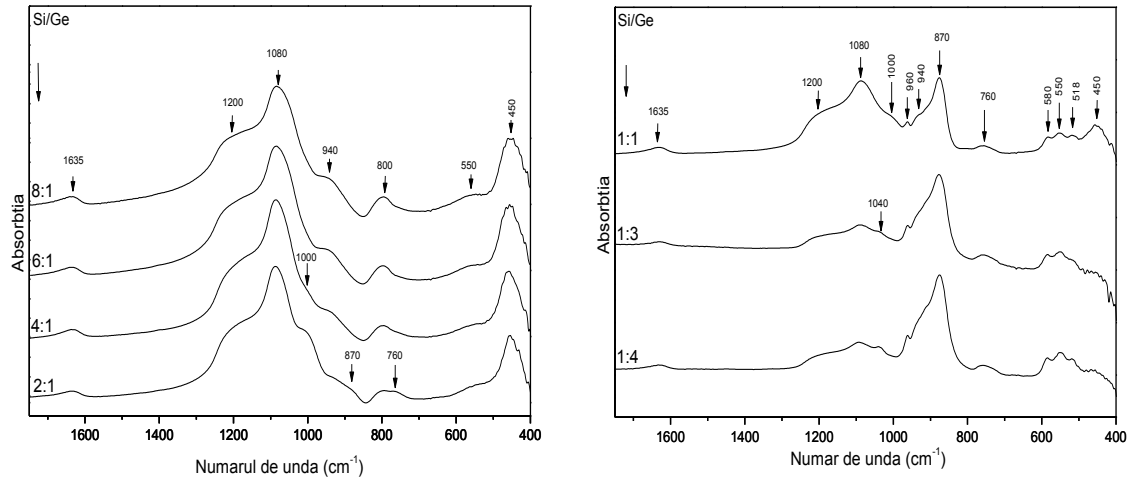


Figura 2.12. Spectrele IR ale probelor netratate termic

*Spectrele IR ale probelor tratate termic 30 min. la  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$*  sunt prezentate în figura 2.13. Din analiza spectrelor de absorbție IR obținute nu se observă modificări substanțiale în forma liniilor spectrelor. De asemenea se observă același comportament în cazul benzilor de la  $870\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $1080\text{ cm}^{-1}$ , care scad, respectiv cresc în intensitate, odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe.

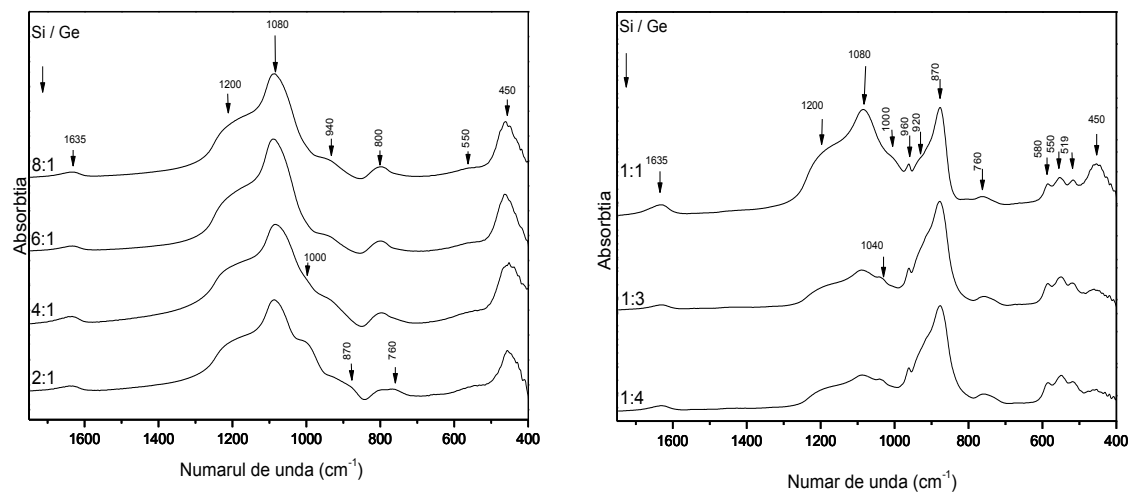


Figura 2.13. Spectrele IR ale probelor tratate termic 30 min. la  $550^{\circ}\text{C}$

Spectrele IR ale probelor tratate termic 30 min. la 1200/900°C sunt prezentate în figura 2.14. Din analiza spectrelor se observă apariția unor benzi de absorbție la 670 cm<sup>-1</sup> și 920 cm<sup>-1</sup>, în special pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu. Aceste semnale de absorbție sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii Si-O-Ge [24, 73]. De asemenea se observă același comportament în cazul benzilor de la 870 cm<sup>-1</sup>, respectiv 1080 cm<sup>-1</sup>, care scad, respectiv cresc în intensitate, odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe, precum și dispariția benzii atribuită vibrațiilor legăturilor O-H de la 1635 cm<sup>-1</sup>, respectiv 3430 cm<sup>-1</sup>.

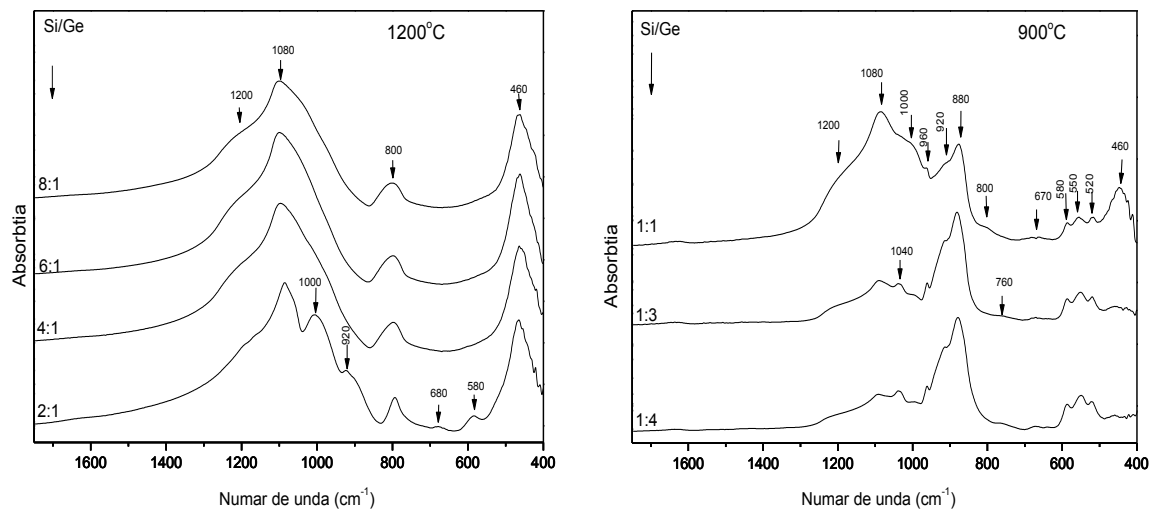
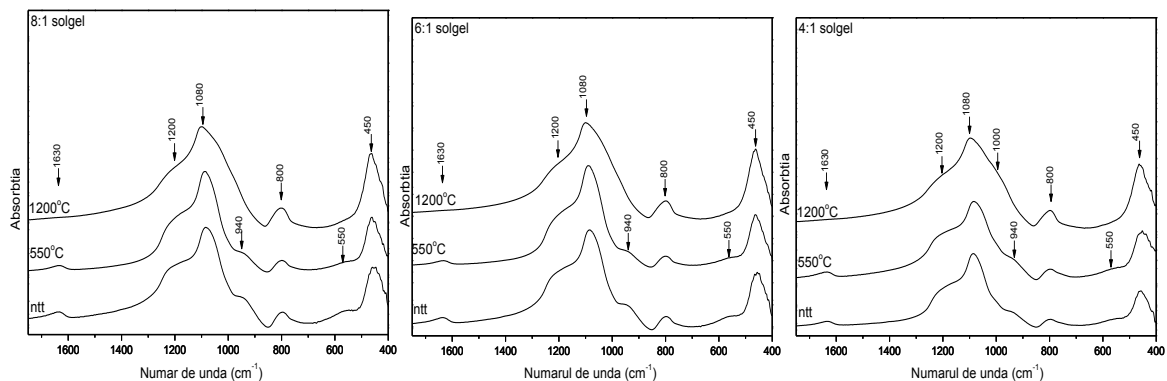


Figura 2.14. Spectrele IR ale probelor tratate termic 30 min. la 900/1200°C

Pentru o vizualizare mai bună a efectului tratamentului termic asupra structurii probelor sunt prezentate în figura 2.15 modificările spectrale pentru fiecare probă în parte. Datele FTIR arată că probele suferă modificări structurale odată cu efectuarea tratamentului termic, fiind însă cel mai afectate de modificarea raportului dintre Si și Ge.



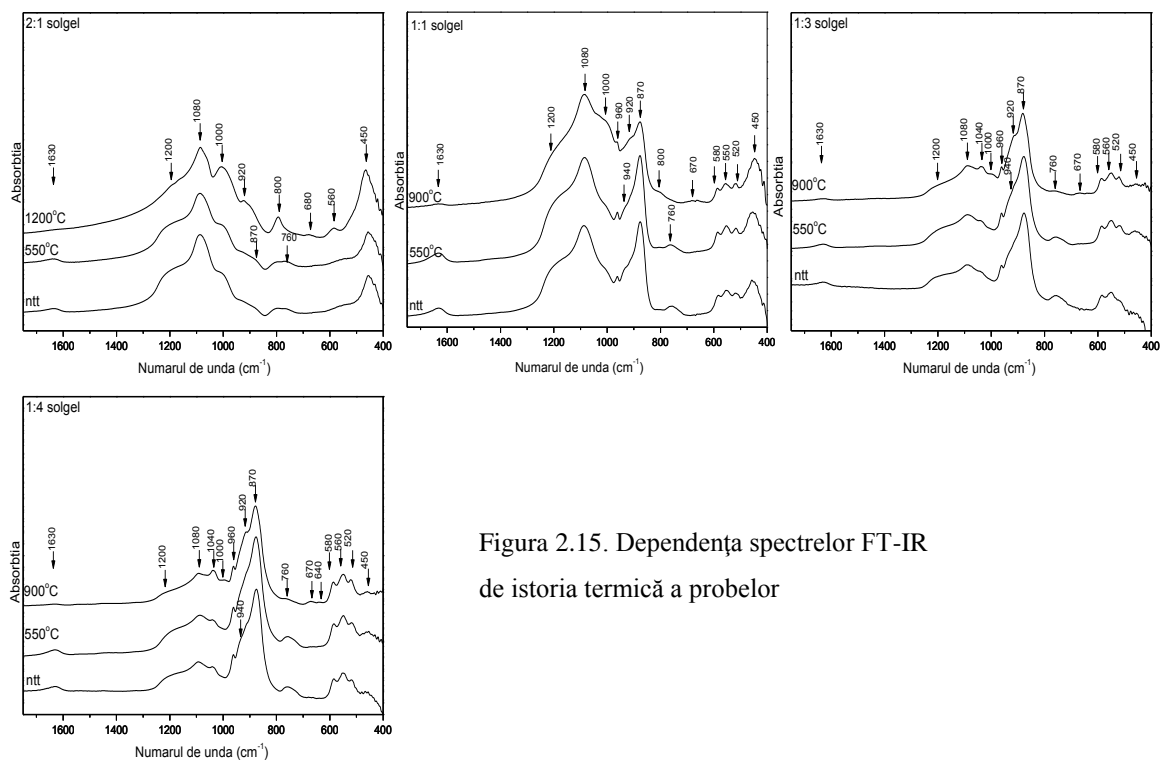


Figura 2.15. Dependența spectrelor FT-IR de istoria termică a probelor

## 2.5. Rezonanța magnetică nucleară

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară (RMN) au fost înregistrate pentru nucleul  $^{29}\text{Si}$  din sistemul  $0.995 \cdot [(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2] \cdot 0.005\text{Gd}_2\text{O}_3$ , pe probe solide, sub formă de pulbere. Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR au fost procesate cu ajutorul programului Dmfit [89]. Prin modificarea raportului Si/Ge și prin tratament termic, modificările structurale care au loc în probe sunt evidențiate prin modificarea pozițiilor peakurilor de rezonanță în funcție de coordinarea atomilor de siliciu și de celelalte modificări structurale care au loc în vecinătatea lor.

Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR ale probelor netratate termic, prezentate în figura 2.16, indică prezența majoritară a unităților  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$  [28, 37, 90, 91]. Odată cu creșterea conținutului de siliciu din probă ponderea unităților  $Q^4$  și  $Q^3$  tinde să se egaleze. Rezultatele obținute în urma deconvoluției pentru deplasările chimice  $\delta$  (ppm), ponderea speciilor  $Q^n$ , respectiv lărgimea unităților  $Q^n$ , sunt cuprinse în tabelele 2, 3 și 4 și reprezentate grafic în figura 2.17. Observăm că odată cu creșterea conținutului de  $\text{SiO}_2$  (figura 2.17.b), în probe scade numărul de oxigeni puntați, adică numărul punților Si-O-Si, scăzând stabilitatea sticlei. În probele vitroase cu conținut ridicat de siliciu, numărul punților Si-O-Si scade și se formează lanțuri de unități  $Q^3$ , adică punți de Si-O-Ge (are

loc depolimerizarea). În această etapă nu este vorba despre o dezvoltare de faze cristaline procesul de reorganizare care precede cristalizarea duce la o tensionare internă în probe, care se regăsește în forma acestor linii, în special în lărgirea liniei asociată unităților  $Q^2$ .

Tabel 2. Deplasarea chimică  $\delta$  (ppm) a unităților  $Q^n$  în sistemul netratat

$Q^n$ (ppm) \ Si/Ge	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
2:1	-93.51	-101.75	-109.63
4:1	-91.28	-101.71	-109.88
6:1	-94.90	-102.21	-110.10
8:1	-93.36	-101.49	-109.70

Tabel 3. Ponderea unităților  $Q^n$  în sistemul netratat

$Q^n$ (%) \ Si/Ge	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
2:1	0.11	24.59	75.31
4:1	1.02	42.26	56.72
6:1	3.55	44.50	51.95
8:1	6.12	42.07	51.81

Tabel 4. Lărgimea unităților  $Q^n$  în sistemul netratat

$Q^n$ (ppm) \ Si/Ge	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
2:1	1.20	7.99	9.36
4:1	2.90	8.10	8.24
6:1	3.68	7.24	6.99
8:1	5.39	7.18	8.24

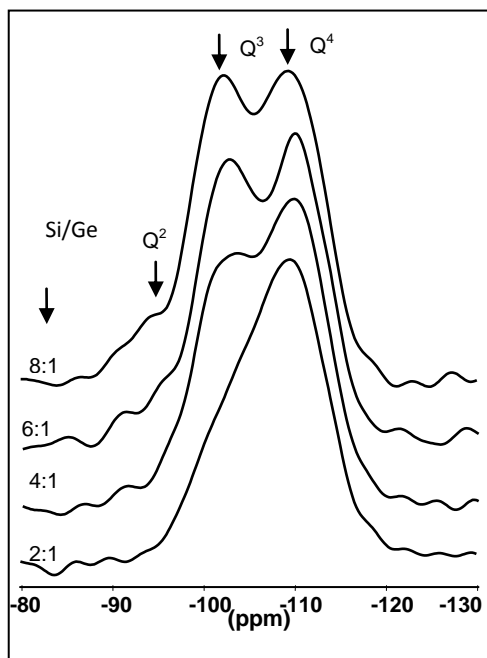


Figura 2.16. Spectrele RMN ale probelor netratate

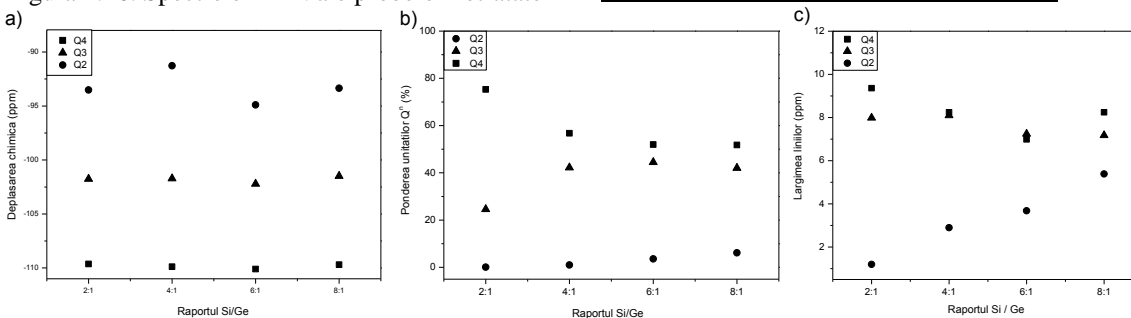


Figura 2.17. Reprezentarea grafică a) deplasărilor chimice ale unităților  $Q^n$  b) ponderii unităților  $Q^n$  c) lărgimii unităților  $Q^n$  în sistemul netratat

Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR ale probelor tratate termic 30min. la  $550^\circ\text{C}$ , prezentate în figura 2.18, indică prezența majoritară a unităților  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$  [28, 37, 90, 91]. Rezultatele obținute în urma deconvoluției pentru deplasările chimice  $\delta$  (ppm), ponderea speciilor  $Q^n$ , respectiv lărgimea unităților  $Q^n$ , sunt cuprinse în tabelele 5, 6, 7.

După tratamentul termic de la  $550^\circ\text{C}$ , liniile spectrului sunt mai puțin rezolvate, ponderea unităților  $Q^n$  este relativ constantă indicând faptul că avem o structură similară pentru

toate compozițiile, structură necristalină rezolvată printr-o distribuție omogenă a unităților GeO<sub>4</sub> în matricea de silice.

Tabel 5. Deplasarea chimică  $\delta$  (ppm) a unităților Q<sup>n</sup> pentru probele tratate termic 30min. la 550°C

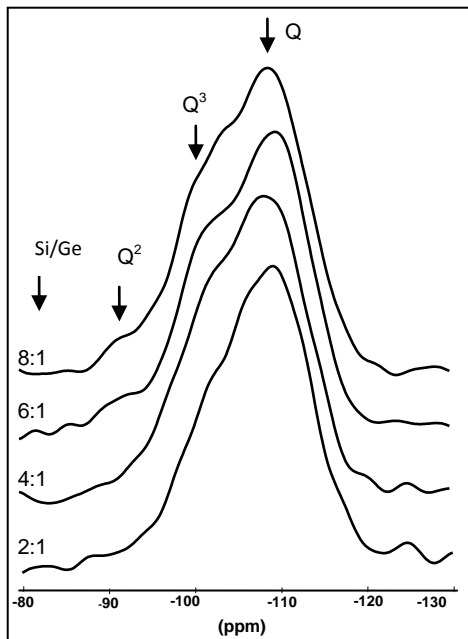


Figura 2.18. Spectrele RMN ale probelor tratate

Si/Ge \ Q <sup>n</sup> (ppm)	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
2:1	-92.96	-101.29	-109.09
4:1	-93.86	-100.90	-109.10
6:1	-92.01	-101.11	-109.70
8:1	-92.82	-100.60	-109.01

Tabel 6. Ponderea unităților Q<sup>n</sup> în sistemul tratat termic 30min. la 550°C

Si/Ge \ Q <sup>n</sup> (%)	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
2:1	1.77	32.91	65.32
4:1	3.25	27.83	68.91
6:1	4.67	29.98	65.35
8:1	5.61	24.12	70.27

Tabel 7. Lărgimea unităților Q<sup>n</sup> în sistemul tratat termic 30min. la 550°C

Si/Ge \ Q <sup>n</sup> (ppm)	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
2:1	2.97	8.17	8.92
4:1	6.66	8.10	10.16
6:1	6.04	7.79	9.53
8:1	6.48	7.46	10.60

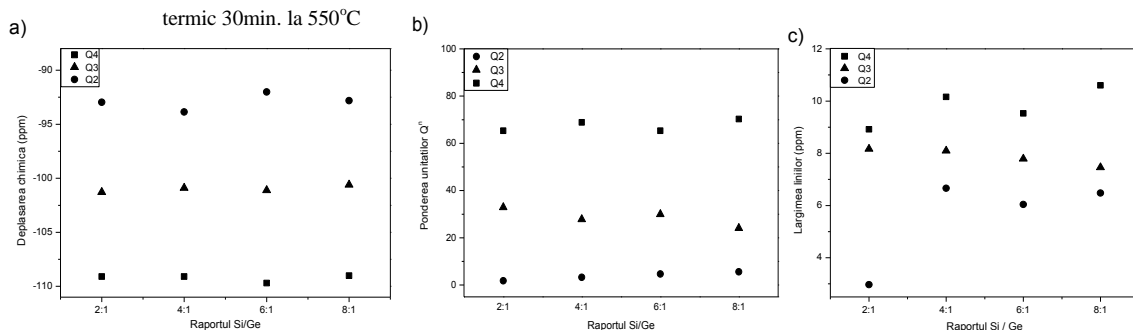


Figura 2.19. Reprezentarea grafică a a) deplasărilor chimice ale unităților Q<sup>n</sup> b) ponderii unităților Q<sup>n</sup> c) lărgimii unităților Q<sup>n</sup> în sistemul tratat termic 30min. la 550°C

Spectrele <sup>29</sup>Si MAS NMR ale probelor tratate 30min. la 1200°C, prezentate în figura 2.20, indică prezența majoritară a unităților Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup>, cu excepția probei cu raportul Si/Ge de 2:1 unde în urma deconvoluției au fost identificate două tipuri de unități Q<sup>4</sup>. Deplasarea chimică de la ~ -110 ppm corespunde fazei amorfe a siliciului prezent încă în probă, iar din literatură se stie că deplasarea chimică de la ~ -107 ppm este atribuită cristobalitului [92], fapt confirmat și de difractograma de raze X a probei. Rezultatele obținute în urma deconvoluției pentru deplasările chimice  $\delta$  (ppm), ponderea

speciilor  $Q^n$ , respectiv lărgimea unităților  $Q^n$ , sunt cuprinse în tabelele 8, 9 și 10. Și în cazul acestor probe după tratamentul termic structura este similară, cu excepția probei cu raportul Si/Ge 2:1 pentru care deconvoluția a arătat o structură diferită.

Tabel 8: Deplasarea chimică  $\delta$  (ppm) a unităților  $Q^n$  în sistemul tratat termic 30min. la 1200° C

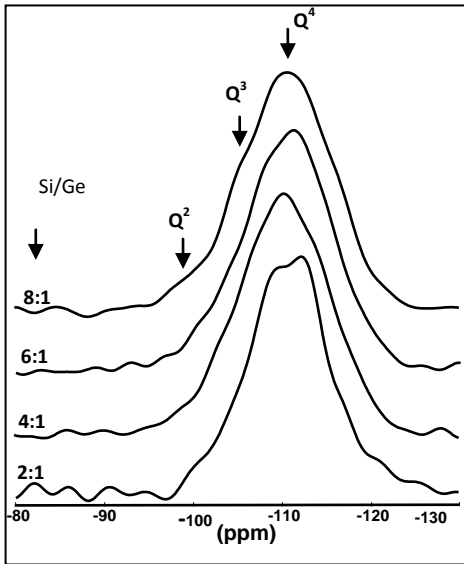


Figura 2.20. Spectrele RMN ale probelor tratate termic 30min. la 1200° C

$Q^n$ (ppm) / Si/Ge	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$	$Q^4$
2:1	-97.98	-100.71	-111.82	-107.07
4:1	-98.54	-102.78	-110.19	-
6:1	-96.36	-101.96	-110.09	-
8:1	-96.78	-103.90	-110.91	-

Tabel 9. Ponderea unităților  $Q^n$  în sistemul tratat termic 30min. la 1200° C

$Q^n$ (%) / Si/Ge	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$	$Q^4$
2:1	1.12	2.59	37.56	58.73
4:1	1.83	2.89	95.28	-
6:1	0.43	5.72	93.85	-
8:1	1.69	15.53	82.79	-

Tabel 10. Lărgimea unităților  $Q^n$  în sistemul tratat termic 30min. la 1200° C

$Q^n$ (ppm) / Si/Ge	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$	$Q^4$
2:1	2.29	3.31	8.90	8.54
4:1	3.60	3.21	10.75	-
6:1	1.98	5.99	10.79	-
8:1	3.68	7.93	9.77	-

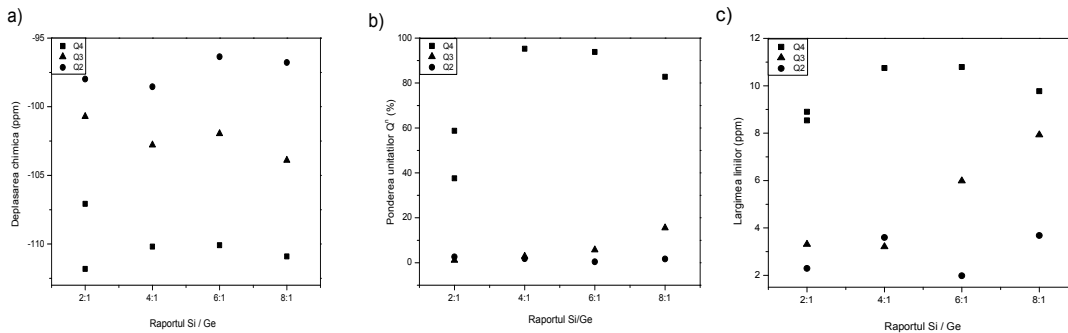


Figura 2.21. Reprezentarea grafică a a) deplasărilor chimice ale unităților  $Q^n$  b) ponderii unităților  $Q^n$  c) lărgimii unităților  $Q^n$  în sistemul tratat termic 30min. la 1200° C

Analizând evoluția spectrală a probelor înainte și după tratamentele termice (figura 2.22), se observă că în cazul probelor netratate liniile spectrelor sunt bine rezolvate, ponderea unităților  $Q^3$  și  $Q^4$  tinde să se egaleze odată cu creșterea cantității de siliciu din probe. După tratamentul de la 550 °C, respectiv 1200 °C, liniile spectrului sunt mai puțin rezolvate, observându-se din fitările realizate o structură similară, cu excepția probei cu raportul Si/Ge 2:1.

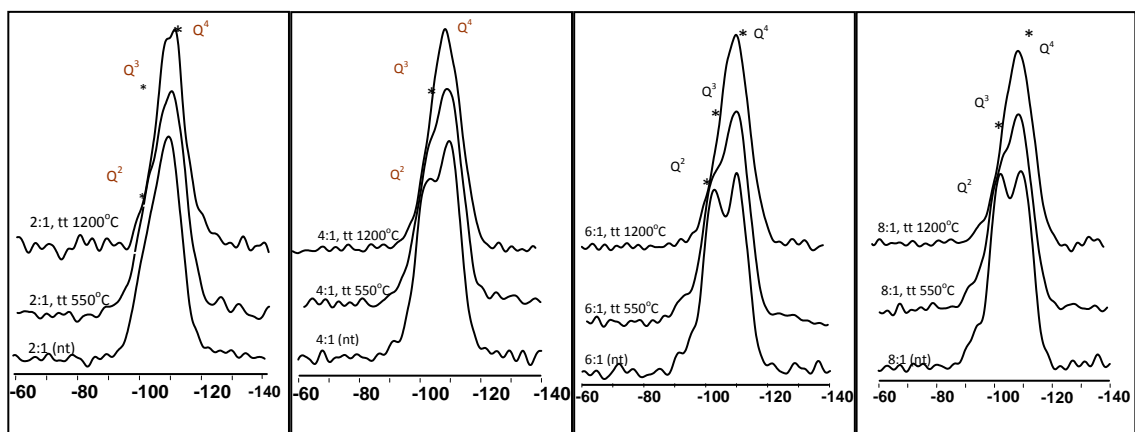


Figura 2.22: Evoluția spectrelor RMN la diferite temperaturi de tratament

În concluzie se observă că odată cu tratamentele termice spectrele tind să fie mai puțin rezolvate, diferențierea dintre unitățile  $Q^n$  fiind tot mai puțin vizibilă. Adiția germaniului nu produce deplasări ale unităților  $Q^n$ , dar se observă o creștere a ponderii unităților  $Q^3$  odată cu scăderea cantității de germaniu din probe fapt atribuit creșterii ponderii grupărilor de hidroxil. De altfel, se cunoaște faptul că adiția germaniului nu influențează mult vecinătatea locală a siliciului nici în gel nici în sticla densificată [22, 91].

### 3. Rezultatele experimentale pentru sistemul $0.995 \cdot [(1-x)SiO_2 \cdot xGeO_2] \cdot 0.005 \cdot Gd_2O_3$ obținut prin metoda uscării prin pulverizare

#### 3.1. Analiza termică diferențială

Analizele DTA pentru probele obținute prin metoda uscării prin pulverizare au pus în evidență temperaturile la care se elimină apa și componentele organice. În figura 3.1 sunt prezentate curbele DTA și TGA obținute pentru probele cu raportul 6:1, respectiv 1:1. Peakurile endoterme asociate pierderii de apă nelegată și a etanolului, sunt situate în intervalul  $60-80^\circ C$  și sunt însoțite de pierdere de masă. Picurile exoterme din intervalul  $210 - 550^\circ C$ , corespund unor procese de oxidare a reziduurilor organice, eliminare a clorurilor și descompunerea nitraților, procese însoțite și de o pierdere de masă [8-13]. Pentru probele cu un conținut mai mare de siliciu (probele cu raportul Si/Ge 8:1-2:1) nu a fost pusă în evidență temperatura la care are loc tranziția de fază deoarece aceste probe

rămân amorfe chiar și după tratamentul de la 900 °C, după cum se va observa din difractogramele de raze X ale acestor probe. Pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu (probele cu raportul Si/Ge 1:1-1:4) nu se observă peakul corespunzător tranziției de fază. În urma analizelor termice am stabilit ca temperaturile de tratament termic să fie 550°C și 900°C.

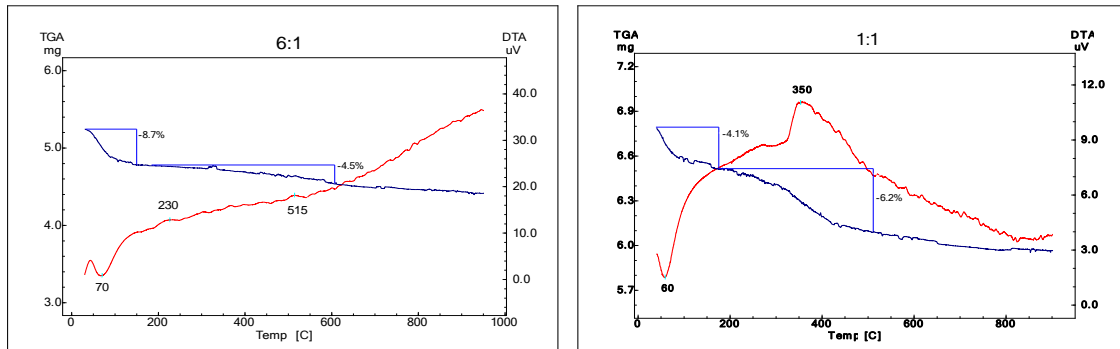


Figura 3.1. Curbele DTA și TGA obținute pentru probele cu raportul Si/Ge 6:1 și 1:1

### 3.2. Difracția de raze X

Difractogramele de raze X ale probelor netratate termic prezentate în figura 3.2, prezintă un peak larg predominant în jurul valorii de  $2\theta \sim 24^\circ$  cu trăsături specifice sistemelor necristaline. Existența unor nanocristale mici, de câțiva nanometri, este sugerată de prezența unor peakuri largi, de intensitate mică, în jurul valorilor de 38 și 64 grade, care se observă în difractogramele probelor cu un conținut ridicat de germaniu [93].

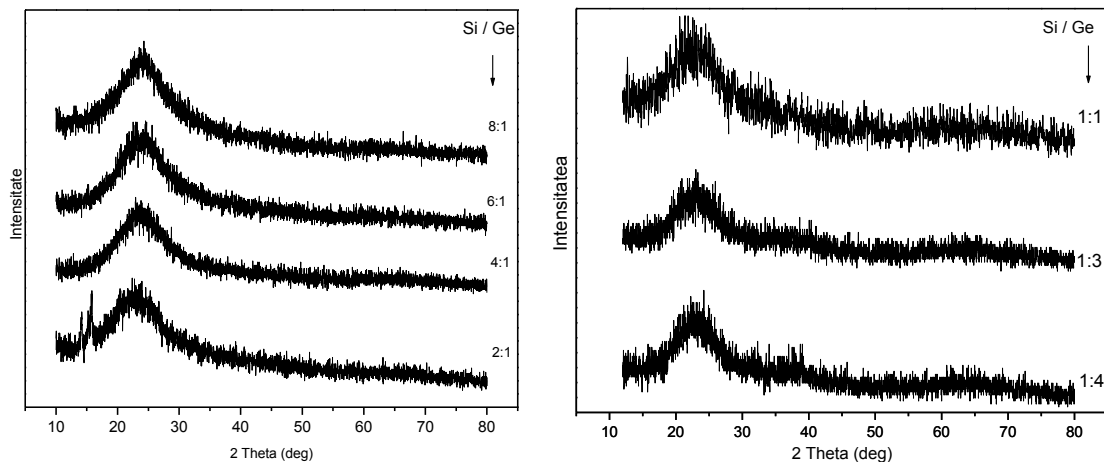


Figura 3.2. Difractogramele de raze X ale probelor netratate



*Difractogramele de raze X ale probelor tratate termic 30min. la 550°C* prezentate în figura 3.3, prezintă și în acest caz un peak larg predominant, cu trăsăturile specifice sistemelor necristaline (probele cu raportul Si/Ge 8:1–2:1). În cazul probei cu raportul Si / Ge 1:1, peakul central își păstrează trăsăturile specifice sistemelor necristaline, iar pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu (probele cu raportul Si/Ge 1:3, respectiv 1:4) se observă că în urma tratamentului termic de la 550°C difractogramele probelor sunt specifice sistemelor cristaline, faza identificată fiind cea a oxidului de germaniu. Dimensiunea medie a cristalitelor pentru probele cu raportul Si/Ge 1:3, respectiv 1:4, determinată cu ajutorul formulei Debye-Scherrer aplicată peakului situat la  $2\theta \sim 26^\circ$ , scade cu creșterea conținutului de germaniu din probă și este de 11,5 nm, respectiv 5,7 nm.

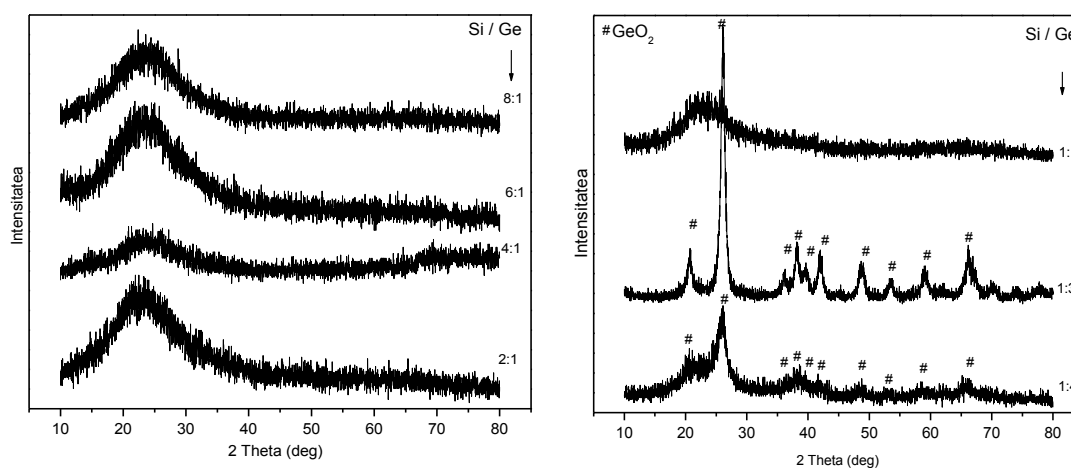


Figura 3.3. Difractogramele de raze X ale probelor tratate termic 30 min. la 550°C

*Difractogramele de raze X ale probelor tratate termic 30 min. la 900°C* prezentate în figura 3.4, prezintă un peak larg predominant în jurul valorii de  $2\theta \sim 22^\circ$  cu trăsăturile specifice sistemelor necristaline (probele cu raportul Si/Ge 8:1–2:1). În cazul probelor cu raportul Si/Ge 1:1-1:4 tratate termic la 900°C se observă că difractogramele probelor sunt specifice sistemelor cristaline, faza identificată fiind cea a oxidului de germaniu, iar dimensiunea medie a cristalitelor este de  $\sim 17$  nm.

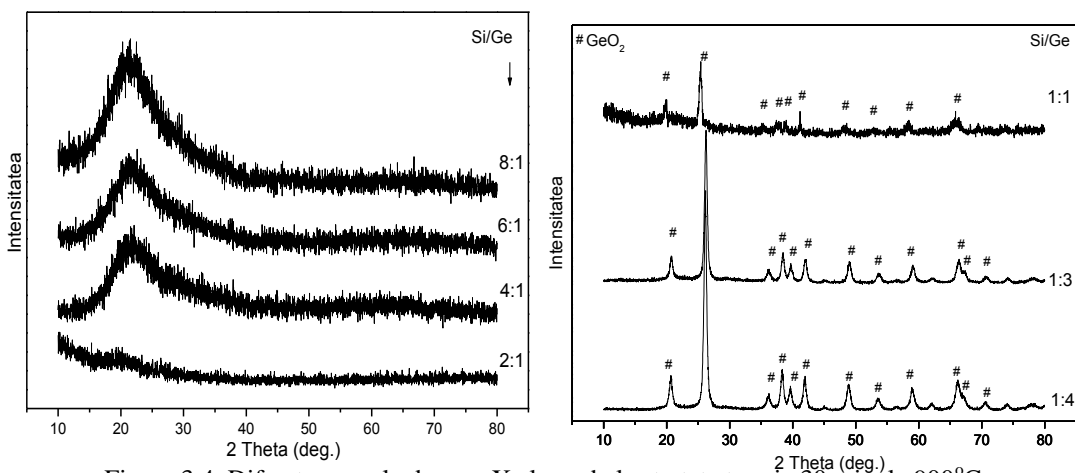


Figura 3.4. Difractogramele de raze X ale probelor tratate termic 30 min. la 900°C

### 3.3. Spectroscopia Raman

Spectrele Raman ale probelor netratate termic sunt prezentate în figura 3.5. Spectrele Raman ale probelor amorfe cu raportul Si/Ge cuprins între 8:1-2:1 prezintă în principal benzi largi în jurul valorilor de  $440\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  și  $1000\text{ cm}^{-1}$  [34, 52], dar fluorescența acoperă mare parte din semnalul Raman dat de acestea.

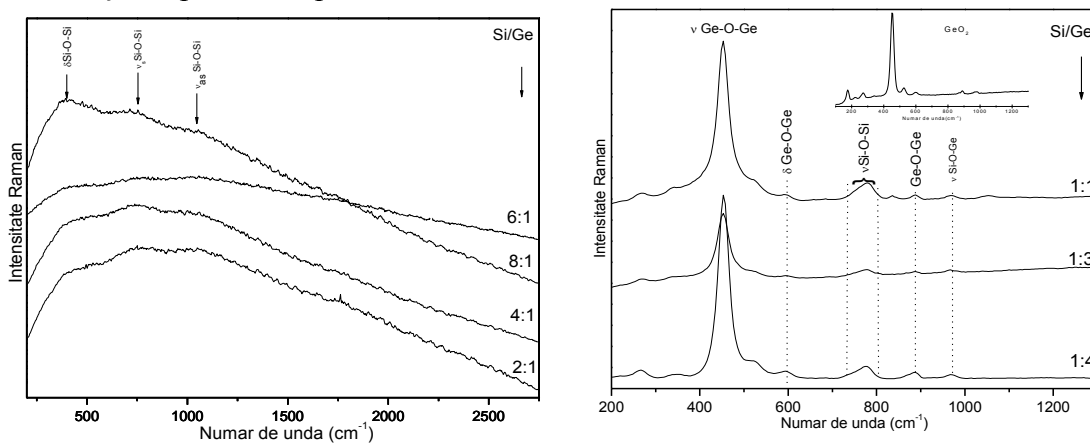


Figura 3.5. Spectrele Raman ale probelor netratate termic

Spectrele Raman ale probelor netratate termic cu raportul Si/Ge cuprins între 1:1-1:4 sunt specifice spectrului oxidului de germaniu, regăsindu-se benzile specifice vibrației legăturii Ge-O-Ge din tetraedrele de  $\text{GeO}_4$ , la  $\sim 270$ ,  $340$ ,  $450$ ,  $520$ ,  $590$ , respectiv  $890\text{ cm}^{-1}$  [29, 73], fapt ce susține tendința de segregare observată pentru aceste probe în difractogramele de raze X (un început de nucleație a fazei cristaline de  $\text{GeO}_2$ ). Banda de la  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturii Si-O-Si

[8, 11, 13-16, 18, 19, 21, 48, 52, 73, 94, 95], iar cea din intervalul spectral  $900-970\text{ cm}^{-1}$  este atribuită  $\nu(\text{Si-O-Ge})$  [18, 19, 25-27, 30, 32, 33].

*Spectrele Raman ale probelor tratate termic 30 min. la  $550^\circ\text{C}$  sunt prezentate în figura 3.6.*

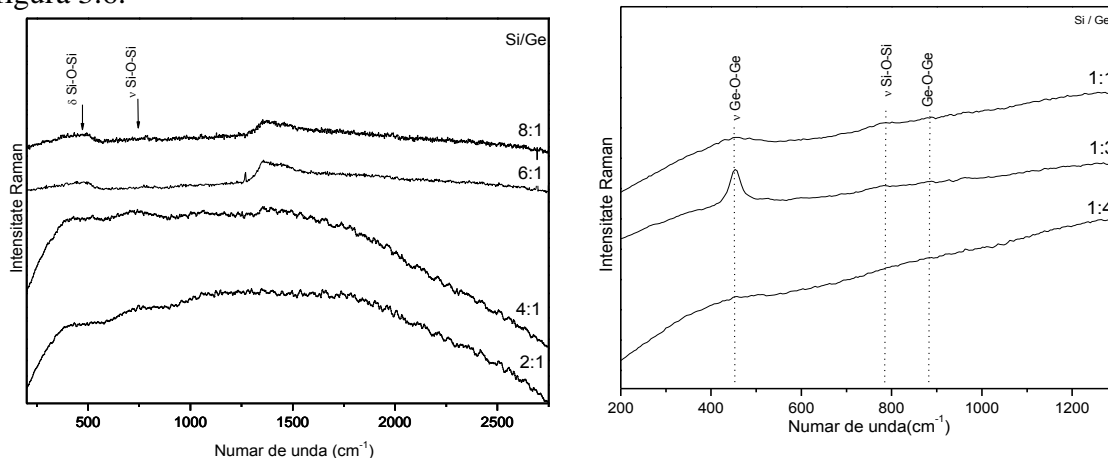


Figura 3.6. Spectrele Raman ale probelor tratate termic 30min. la  $550^\circ\text{C}$

În cazul spectrelor Raman ale tuturor probelor tratate termic la  $550^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute se observă că fluorescența acoperă în mare parte semnalul Raman. Se observă însă, benzi de intensitate foarte mică, atribuite vibrațiilor de deformare și de întindere a legăturii Si-O-Si de la  $\sim 430$ , respectiv  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ , și benzi corespunzătoare vibrațiilor legăturii Ge-O-Ge de la  $450\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $880\text{ cm}^{-1}$  [23, 24, 29, 73].

*Spectrele Raman ale probelor tratate termic 30 min. la  $900^\circ\text{C}$  sunt prezentate în figura 3.7.*

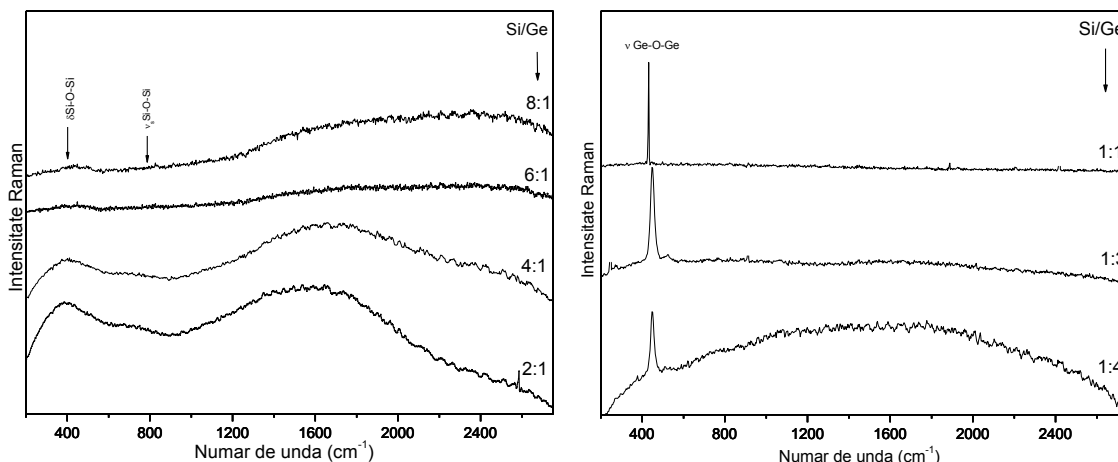


Figura 3.7. Spectrele Raman ale probelor tratate termic 30min. la  $900^\circ\text{C}$

Și în cazul spectrelor Raman ale probelor tratate termic la  $900^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute se observă că fenomenul de fluorescență acoperă semnalul Raman dat de aceste probe.

Regăsim însă în spectru banda de la 430, respectiv  $800\text{cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor de deformare, respectiv de întindere a legăturii Si-O-Si și banda de la  $450\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor de întindere a legăturii Ge-O-Ge în  $\text{GeO}_4$ .

### 3.4. Spectroscopia de absorbție în infraroșu

Spectrele de absorbție IR pentru probele preparate prin metoda uscării prin pulverizare netratate și pentru cele tratate termic sunt prezentate pe intervalul cuprins între  $400$  și  $1750\text{ cm}^{-1}$ , unde sunt localizate benzile atribuite unităților spectrale  $\text{SiO}_4$ , respectiv  $\text{GeO}_4$  și unde se observă schimbări structurale atât cu compoziția cât și cu tratamentul termic.

*Spectrele IR ale probelor netratate termic* sunt prezentate în figura 3.8. Banda largă de la  $450\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor de deformare asimetrică ale legăturilor Si-O-Si în unitățile  $\text{SiO}_4$  [14-18, 66-72]. Benzile de la  $520\text{ cm}^{-1}$ ,  $550\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $580\text{ cm}^{-1}$  (vizibile doar pentru probele cu raportul Si/Ge cuprins între 1:1 - 1:4) se unesc într-o singură liniile cu maximul la  $550\text{ cm}^{-1}$  în spectrele probelor cu un conținut mai mare de siliciu și pot fi atribuite vibrațiilor de deformare ale legăturilor Ge-O-Ge în unitățile  $\text{GeO}_4$  [29, 73].

Banda de la  $760\text{ cm}^{-1}$  se deplasează spre numere de undă mai mari ( $800\text{ cm}^{-1}$ ) odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe și este atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale legăturilor Si-O-Si între unitățile  $\text{SiO}_4$  (unități de tip  $Q^4$ ) [10, 11, 14-16, 18, 21, 28, 34, 51, 71, 72, 74, 75].

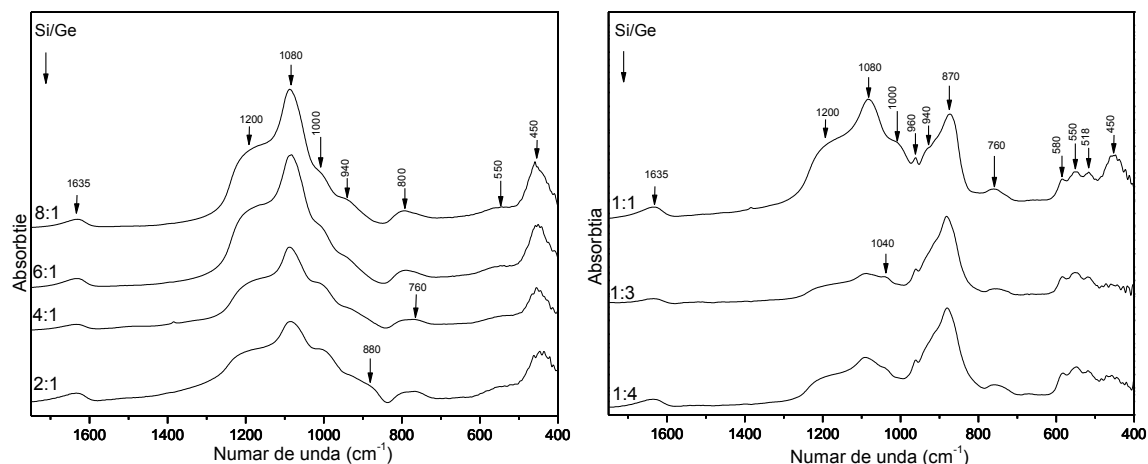


Figura 3.8. Spectrele IR ale probelor netratate termic

Banda de absorbție de la  $870\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor legăturilor Ge-O-Ge în unitățile  $\text{GeO}_4$  [23, 24, 73, 76, 77]. Această bandă intensă în cazul probelor cu un conținut mai mare de germaniu scade în intensitate odată cu creșterea conținutului de siliciu din probă, în timp ce umărul slab de la  $940\text{ cm}^{-1}$  asociat vibrațiilor de întindere ale legăturilor Si-O în tetraedrele de  $\text{SiO}_4$  (unități de tip  $Q^2$ ) și Si-OH [14, 15, 18, 21, 28, 78-82] ce apare în spectrul tuturor probelor netratate termic crește în intensitate odată cu creșterea siliciului din probe.

De asemenea, banda de la  $\sim 960\text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor Ge-O-Ge unitățile  $\text{GeO}_4$  [73] se regăsește doar în spectrele probelor cu raportul Si/Ge 1:1-1:4 iar umărul de la  $1000\text{ cm}^{-1}$  este atribuit vibrațiilor de întindere ale legăturilor Si-O-Ge (unități de tip  $Q^2$ ) [11, 34, 36, 73, 71, 81, 83, 84] și dispare din spectre pe măsură ce conținutul de siliciu din probe crește. Umărul de la  $1040\text{ cm}^{-1}$  legat de banda de la  $1080\text{ cm}^{-1}$ , care este atribuit vibrațiilor de întindere asimetrice ale legăturilor Si-O-Si [11, 17, 34, 36, 67, 71, 74, 75, 81, 83-85] se observă doar pentru probele cu raportul Si/Ge 1:4, respectiv 1:3.

Banda intensă de la  $1080\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de întindere asimetrice ale legăturilor Si-O-Si [10, 11, 14-16, 18, 21, 22, 28, 34, 35, 36, 71, 72, 81, 83-88] (unități de tip  $Q^3$ ) iar umărul de la  $1200\text{ cm}^{-1}$  este atribuit vibrațiilor de întindere asimetrice ale legăturilor Si-O-Si (unități de tip  $Q^4$ ) [11, 14, 16, 34, 35, 75, 85, 88].

Banda de la  $1635\text{ cm}^{-1}$  și banda intensă și largă de la  $3430\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de deformare și de întindere ale legăturilor O-H [10, 11, 15, 16, 18, 21, 23, 28, 30, 34-36, 38, 51, 71, 72, 75, 81, 83, 84, 86, 88].

*Spectrele IR ale probelor tratate termic 30 min. la  $550\text{ }^\circ\text{C}$  sunt prezentate în figura 3.99. Analizând spectrele de absorbție IR obținute nu se observă apariția unor benzi noi, comportamentul este similar probelor netratate termic, observându-se același comportament în cazul benzilor de la  $870\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $1080\text{ cm}^{-1}$ , care scad, respectiv cresc în intensitate, odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe.*

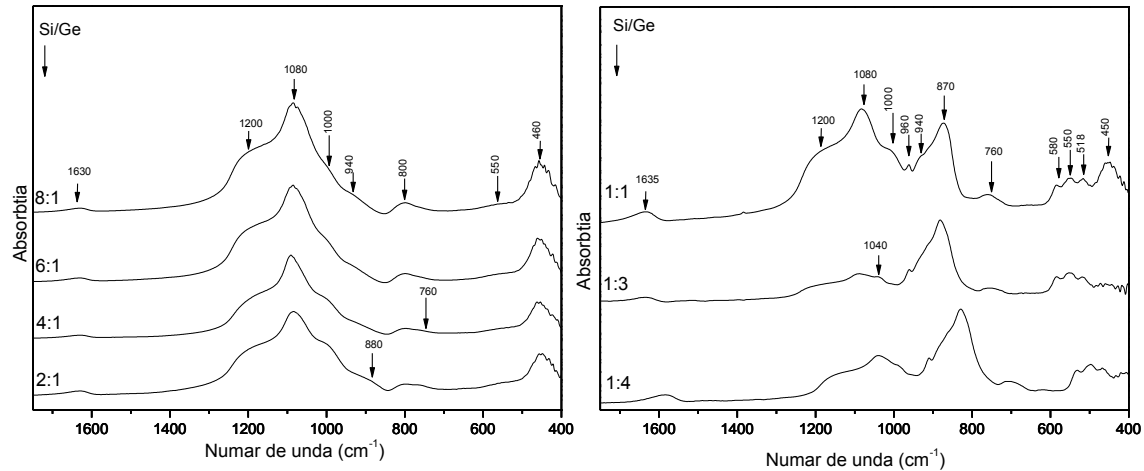


Figura 3.9. Spectrele IR ale probelor tratate termic 30min.la 550°C

Spectrele IR ale probelor tratate termic 30 min. la 900°C sunt prezentate în figura 3.10. Pentru probele cu un conținut mai mare de siliciu (raportul Si/Ge 8:1-2:1) se observă dispariția umărului de la 940 cm<sup>-1</sup> și a benzii de la ~550 cm<sup>-1</sup>, iar pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu (raportul Si/Ge între 1:1-1:4), se observă apariția unor benzi de absorbție la 640, 670 cm<sup>-1</sup>, respectiv 920 cm<sup>-1</sup> datorate vibrațiilor de întindere ale legăturii Si-O-Ge (unități de tip Q<sup>2</sup>) [24, 73]. Pentru toate probele tratate termic la 900°C se observă dispariția din spectru a benzii de la 1635 cm<sup>-1</sup> corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale legăturilor O-H și același comportament în cazul benzilor de la 870 cm<sup>-1</sup>, respectiv 1080 cm<sup>-1</sup>, care scad, respectiv cresc în intensitate, odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe.

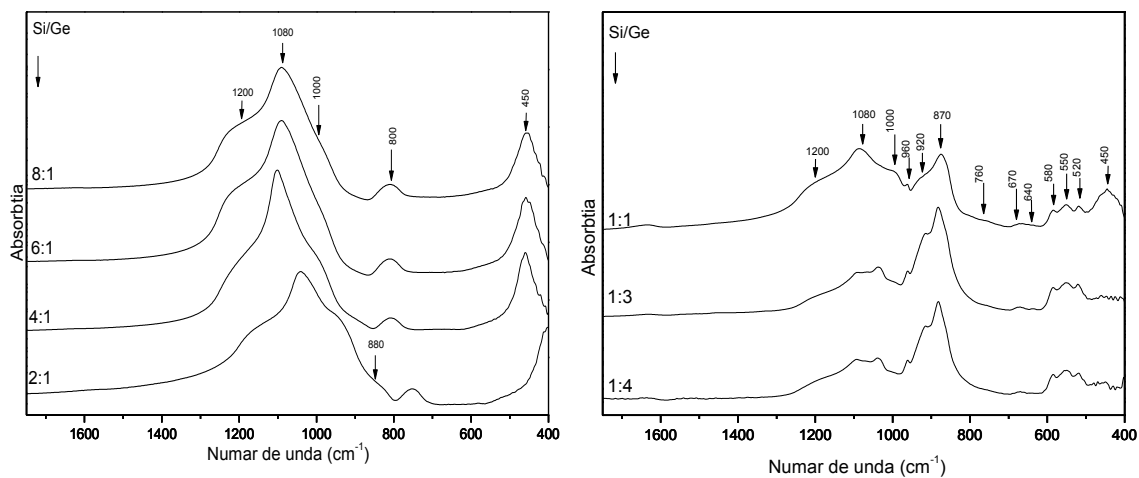


Figura 3.10. Spectrele IR ale probelor tratate termic 30min.la 900°C

Pentru o vizualizare mai bună a efectului tratamentului termic asupra probelor în figura 3.11 sunt prezentate evoluțiile spectrale evidențiate în urma tratamentelor termice pentru fiecare probă în parte. Datele FTIR arată că probele suferă modificări odată cu tratamentul termic, fiind mai afectate însă de modificarea raportului dintre Si și Ge.

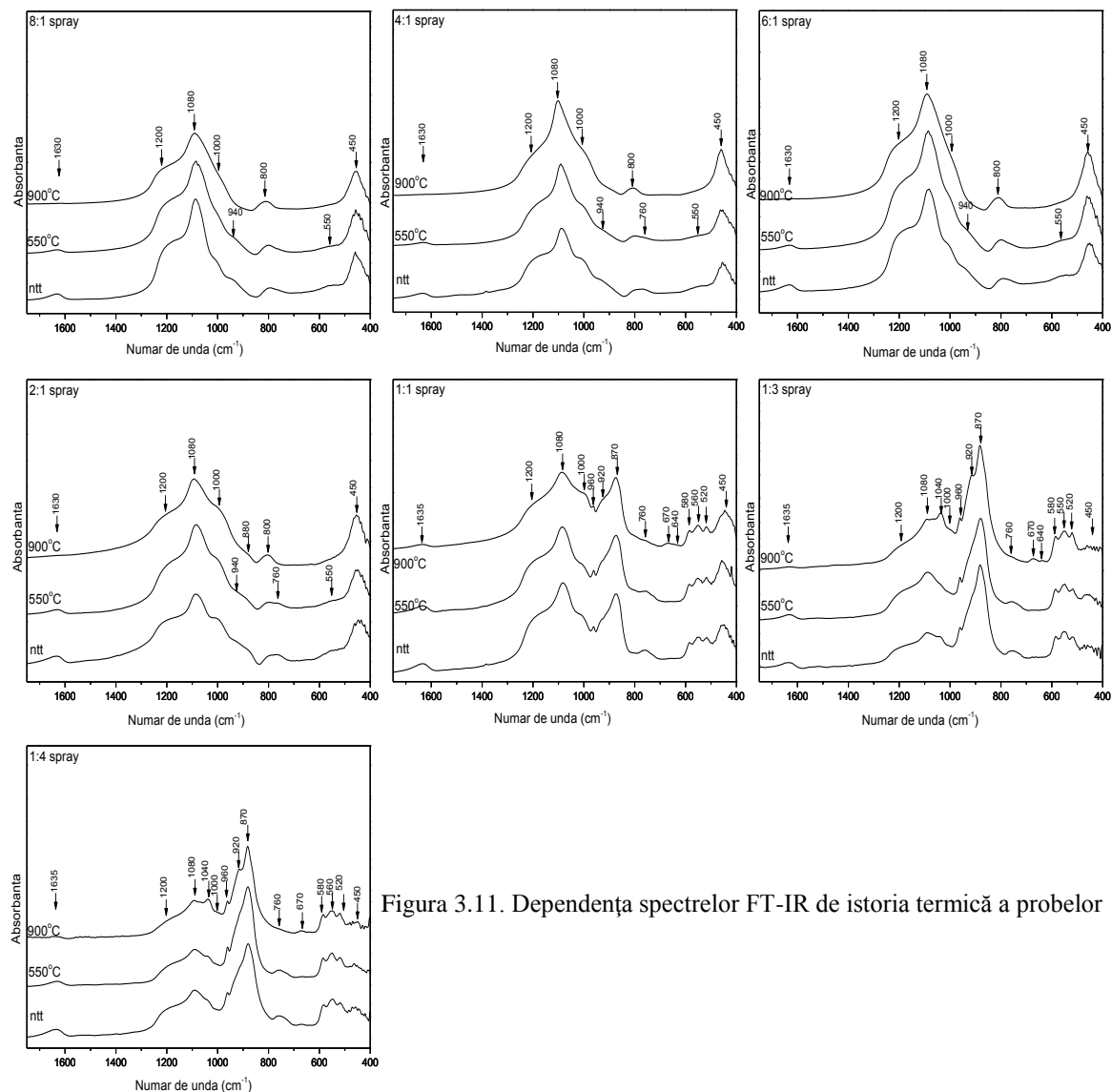
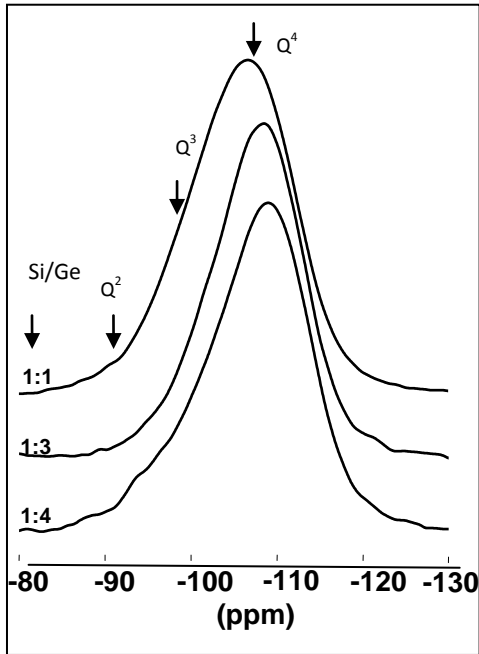


Figura 3.11. Dependența spectrelor FT-IR de istoria termică a probelor

### 3.5. Rezonanța magnetică nucleară

Spectrele  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR ale microsferelor aparținând sistemului studiat prezintă linii de rezonanță largi, caracteristice materialelor amorfe și sunt prezentate în figura 3.12. Au fost identificate linii de rezonanță corespunzătoare unităților structurale  $Q^2$ ,  $Q^3$  și  $Q^4$  [28, 37, 90, 91].

Tabel 11. Deplasarea chimică  $\delta$  (ppm) a unităților  $Q^n$  în sistemul netratat termic



Si/Ge \ $Q^n$ (ppm)	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
1:1	-	-99	-107.17
1:3	-92	-99.74	-108.46
1:4	-94.86	-99.06	-108.95

Tabel 12. Ponderea unităților  $Q^n$  în sistemul netratat termic

Si/Ge \ $Q^n$ (%)	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
1:1	-	22.33	77.67
1:3	4.88	12.46	82.66
1:4	8.47	9.51	82.02

Tabel 13. Lărgimea unităților  $Q^n$  în sistemul netratat termic

Si/Ge \ $Q^n$ (ppm)	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
1:1	-	13.74	12.61
1:3	61.54	9.74	11.03
1:4	13.41	8.98	11.87

Figura 3.12. Spectrele RMN ale probelor netratate termic

Ponderea unităților  $Q^4$  este relativ stabilă odată cu creșterea conținutului de germaniu, în timp ce ponderea unităților  $Q^3$  scade (figura 3.13.b). În cazul probelor cu raportul atomic Si/Ge 1:3, 1:4 în spectrele de rezonanță regăsim pe lângă unitățile  $Q^4$ ,  $Q^3$  și unitățile  $Q^2$ . Polimerizarea rețelei silicice odată cu creșterea conținutului de germaniu are loc în principal la nivelul unităților  $Q^3$  [93]. Rezultatele obținute în urma deconvoluției pentru deplasările chimice  $\delta$  (ppm), ponderea speciilor  $Q^n$ , respectiv lărgimea unităților  $Q^n$ , sunt cuprinse în tabelele 11, 12 și 13. Ponderea unităților  $Q^4$  crește ușor cu creșterea cantității de germaniu, în cazul probelor cu raportul Si/Ge 1:3, respectiv 1:4, rămâne constantă, iar ponderea unităților  $Q^2$  scade cu creșterea conținutului de siliciu.

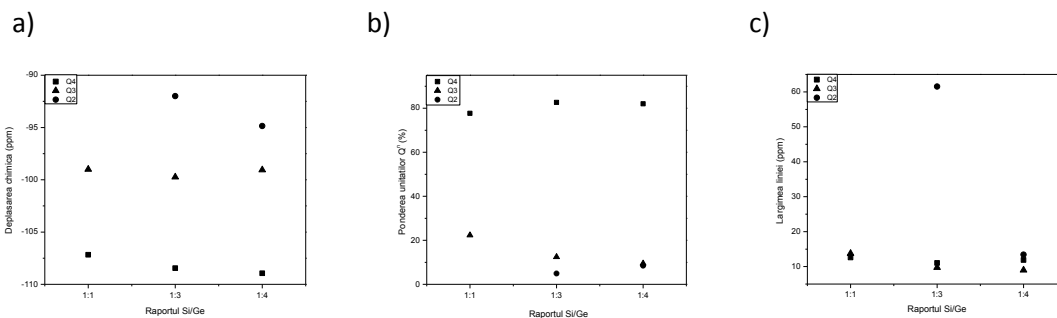


Figura 3.13. Reprezentarea grafică a a) deplasărilor chimice ale unităților  $Q^n$  b) ponderii unităților  $Q^n$  c) lărgimii unităților  $Q^n$  în sistemul netratat



## Concluzii selective

Prin combinarea metodelor sol-gel și uscare prin pulverizare s-au preparat câte șapte probe aparținând sistemului  $0.995 \cdot [(1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2] \cdot 0.005\text{Gd}_2\text{O}_3$ , cu rapoarte atomice diferite între siliciu și germaniu, pentru fiecare metodă în parte.

### DTA

- ✓ Analiza termică diferențială s-a folosit pentru a determina evoluția termică a probelor și pentru a stabili temperaturile optime de tratament termic.
- ✓ Fenomenele termice evidențiate în curbele DTA au fost corelate cu evoluția structurală a probelor. Peakurile endoterme din intervalul 20-250°C, înregistrate pentru toate probele, au fost atribuite procesului de eliminare a apei iar peakurile exoterme din intervalul 250-500°C au fost atribuite eliminării reziduurilor organice, clorurilor și descompunerii nitraților.
- ✓ Pentru probele preparate prin metoda sol-gel au fost identificate temperaturile la care au loc tranzițiile spre fazele cristaline.
- ✓ Pentru probele preparate prin metoda uscării prin pulverizare atât peakurile endoterme cât și cele exoterme sunt mai puțin evidențiate, deoarece prin această metodă o parte din acești compuși se elimină încă de la preparare.

### DRX

- ✓ În cazul probelor obținute prin metoda sol-gel s-a evidențiat caracterul amorf al probelor preparate până la proba cu raportul Si/Ge 1:3.
- ✓ Sistemul preparat prin metoda uscării prin pulverizare prezintă caracter amorf chiar și la concentrații mari de germaniu datorită vitezei mai mari de obținere a pudrei.
- ✓ Tratamentele termice duc la dezvoltarea de materiale nanostructurate, cu cristale de dimensiuni cuprinse între 10-39 nm.
- ✓ Au fost identificate nanocristale de cristobalit și o mică cantitate de cuarț, pentru probele cu un conținut mai mare de siliciu, respectiv nanocristale de  $\text{GeO}_2$  pentru probele cu un conținut mai mare de germaniu.

- ✓ S-a observat că dimensiunea medie a cristalitelor dezvoltate prin tratamente termice similare în cazul probelor obținute prin metoda sol-gel este mai mare decât în cazul celor obținute prin metoda uscării prin pulverizare.

### **Raman**

- ✓ În toate spectrele Raman regăsim benzile specifice vibrațiilor legăturilor Si-O-Si, Si-O-Ge și Ge-O-Ge.
- ✓ După tratamentul termic la 550°C, în spectrele probelor cu un conținut ridicat de siliciu (8:1-2:1) preparate prin metoda sol-gel, nu se mai regăsesc benzile specifice vibrațiilor corespunzătoare părții organice în concordanță cu analizele termice, iar banda corespunzătoare vibrației legăturii Ge-O-Ge scade în intensitate demonstrând o mai bună inserție a germaniului în rețeaua amorfă germano-silicatică.
- ✓ După tratamentele termice la 1200°C timp de 30 minute, respectiv 24 h, regăsim doar benzile specifice vibrațiilor legăturilor Si-O-Si, spectrele fiind specifice cristobalitului, fază identificată și în difractogramele de raze X ceea ce indică o bună dispersie a germaniului în rețea.
- ✓ Pentru probele cu raportul Si/Ge 1:1-1:4, netratate termic și tratate la 550°C, fenomenul de fluorescență acoperă semnalul Raman, iar după tratamentul termic de la 900°C, spectrele acestor probe sunt specifice oxidului de germaniu, fază identificată în difractogramele de raze X ale probelor.
- ✓ Spectrele Raman ale probelor netratate și tratate termic, preparate prin metoda uscării prin pulverizare, cu raportul Si/Ge cuprins între 8:1-2:1 prezintă fluorescența care acoperă în mare parte din semnalul dat de acestea.
- ✓ Pentru probele netratate termic cu raportul Si/Ge cuprins între 1:1-1:4, spectrele sunt specifice oxidului de germaniu, fapt ce susține tendința de segregare observată în difractogramele de raze X.

### **IR**

- ✓ În spectrele IR regăsim benzile specifice vibrațiilor legăturilor Si-O-Si, Si-O-Ge și Ge-O-Ge la toate tratamentele termice.
- ✓ Benzile de la 520, 550, respectiv 580  $\text{cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor de deformare ale legăturilor Ge-O-Ge în unitățile  $\text{GeO}_4$  sunt prezente doar în spectrul probelor cu

un conținut mai mare de germaniu și se unesc într-o singură liniile cu maximum la  $550\text{ cm}^{-1}$  în spectrele probelor cu un conținut mai mare de siliciu.

- ✓ Pentru toate tratamentele termice s-a observat același comportament în cazul benzilor de la  $870\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $1080\text{ cm}^{-1}$ , care scad, respectiv cresc în intensitate, odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe.
- ✓ Datele FTIR arată că probele suferă modificări structurale odată cu efectuarea tratamentului termic, fiind însă cel mai afectate de modificarea raportului dintre Si și Ge.
- ✓ Atât în spectrele IR cât și în spectrele Raman au fost identificate modurile de vibrație asociate unităților  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$  în concordanță cu rezultatele obținute în urma deconvoluțiilor spectrelor RMN.

## RMN

- ✓ Din spectrele de rezonanță înregistrate pentru nucleul  $^{29}\text{Si}$ , în urma deconvoluțiilor s-au evidențiat unitățile structurale  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$  corespunzătoare unităților  $\text{SiO}_4$ .
- ✓ Pentru probele netratate termic obținute prin metoda sol-gel se observă că odată cu creșterea conținutului de siliciu din probe scade numărul de oxigeni punțați, adică numărul punților Si-O-Si, scăzând stabilitatea sticlei, formându-se lanțuri de unități  $Q^3$ , punți Si-O-Ge (are loc polimerizarea). În această etapă nu este vorba despre o dezvoltare de faze cristaline, procesul de reorganizare care precede cristalizarea duce la o tensionare internă în probe care se regăsește în forma acestor linii, în special în lărgirea liniei asociată unităților  $Q^2$ .
- ✓ După tratamentele termice de la  $550^\circ\text{C}$ , respectiv  $1200^\circ\text{C}$ , timp de 30 de minute, liniile spectrului sunt mai puțin rezolvate, indicând o structură similară pentru toate compozițiile, structură necristalină rezolvată printr-o distribuție omogenă a unităților  $\text{GeO}_4$  în matricea de silice, cu excepția probei cu raportul Si/Ge 2:1 care prezintă o structură diferită, în concordanță cu rezultatul difracției de raze X al acestei probe.
- ✓ Se observă că odată cu tratamentele termice spectrele tind să fie mai puțin rezolvate, diferențierea dintre unitățile  $Q^n$  fiind tot mai puțin vizibilă. Adiția germaniului nu produce deplasări ale unităților  $Q^n$ , dar se observă o creștere a

ponderii unităților  $Q^3$  odată cu scăderea cantității de germaniu din probe fapt atribuit creșterii ponderii grupărilor de hidroxil.

- ✓ Pentru probele netratate termic obținute prin metoda uscării prin pulverizare ponderea unităților  $Q^4$  crește ușor cu creșterea conținutului de germaniu din probă pe seama scăderii ponderii unităților  $Q^3$ , adică are loc o depolimerizare a rețelei de siliciu, iar ponderea unităților  $Q^2$  scade cu creșterea conținutului de siliciu din probe.

### **Concluzii generale**

- Sistemul a fost ales datorită aplicațiilor sale în domenii tehnologice de mare actualitate dar și interesului pentru fizica sistemelor necristaline cu doi formatori clasici de matrice vitroasă.
- Metoda sol-gel aleasă pentru sinteza compușilor prezintă avantajul obținerii de sisteme omogene amorfe de puritate ridicată, pe o plajă largă de concentrații, la temperaturi apropiate de temperatura camerei, în comparație cu metoda clasică a subrăcirii topiturii.
- Folosirea celor două metode de uscare pentru același sistem conduce la obținerea de compuși cu structuri complet diferite.
- Metoda uscării prin pulverizare prezintă avantajul eliminării din start în mare măsură a componentelor organici care duc la formarea germenilor de cristalizare.

## Bibliografie selectivă

1. R.K. Iller, *The Chemistry of Silica* (Wiley: New-York, 1979)
2. R. Ciceo-Lucacel, Studiul influenței modificadorului de rețea vitroasă în sticle pe baza de  $B_2O_3$  asupra starilor locale ale ionilor metalelor de tranziție, Teza de doctorat, Univ. Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca (2004)
3. W. S. Roberto, M. M. Pereira, T. P. R. Campos, *Artificial Organs*, 27, 5 (2003) 420.
4. D. Căcaina, R. Viitala, M. Jokinen, H. Ylänen, M. Hupa, S. Simon, *Key Engineering Materials*, 284- 286 (2005) 411-414.
5. C.J. Brinker, N.K. Raman, M.N. Logan, R. Sehgal, R.-A. Assink, D.-W. Hua, T.L. Ward, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 4 (1995) 117-133.
6. G.Bertrand, P.Roy, C.Filiatre and C. Coddet, *Chemical Engineering Science* 60, 95 (2005)
7. S. L. Lukasiewicz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2, 4 (1989) 617.
8. M. Crisan, A. Jitianu, D. Crisan, M. Balasoiu, N. Dragan, M. Zaharescu, *JOAM* Vol. 2, No. 4, 339 – 344 (2000)
9. H. X. Zhang, C. H. Kam, Y. Zhou, X. Q. Han, S. Buddhudu, Y. L. Lam, C. Y. Chan, *Thin Solids*
10. T. Nakagawa, M. Soga, *Journal of Non-Crystalline Solids* 260, 167-174 (1999)
11. K. T. Jung, Y.-H. Chu, S. Haam, Y. G. Shul, *Journal of Non-Crystalline Solids* 298, 193-201(2002)
12. M. Stefanescu, C. Caizer, M. Stoia, O. Stefanescu, *JOAM* Vol. 7, No. 2, 607 – 614 (2005)
13. M. Popovici, C. Savii, C. Enache, D. Niziansky, I. Subrt, E. Vecemikova, *JOAM* Vol. 7, No. 5, 2753 – 2762 (2005)
14. G. N. Barbosa, H. P. Oliveira, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3009-3014 (2006)
15. I. Coroiu, Gh. Borodi, I. Vida Simiti, Al. Darabont, I. Bratu, E. Culea, N. Jumate, *JOAM* Vol.8, No.2, 529-532 (2006)
16. C. Cannas, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 2286-2292, (2002)
17. A. Gritco, M. Moldovan, R. Grecu, V. Simon, *JOAM* Vol.7, No.6, 2845-2847 (2005)
18. G. Liu, G. Hong, J. Wang, X. Dong, *Nanotechnology* 17, 3134-3138 (2006)
19. C. Duverger, J.-M. Nedelec, M. Benatsou, M. Bouazaoui, B. Capoen, M. Ferrari, S. Turrell, *Journal of Molecular Structure* 480-481, 169-178 (1999)
20. J. P. Rainho, J. Rocha, L.D. Carlos, R. M. Almeida, *J. Mater. Res.*, Vol.16, No. 8, 2369 – 2376 (2001)
21. X. Luo, C. Zha, B. Luther-Davies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 29-34 (2005)
22. M. May, M. Asomoza, T. Lopez, R. Gomez, *Chem. Mater.* 9, 2395-2399 (1977)
23. S. V. Serezhkina, E. A. Tyavlovskaya, G. P. Shevchenko, S. K. Rakhmanov, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 35-40 (2005)
24. S. Shibata, T. Kitagawa, F. Hanawa, M. Horiguchik, *Journal of Non-Crystalline Solids* 88, 345-354 (1986)
25. G.S. Henderson , D.R. Neuville, B. Cochain, L. Cormier, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 468–474 (2009)
26. O. Majerus, L. Cormier, D.R. Neuville, L. Galois, G. Calas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 2004–2009 (2008)
27. M. Benatsou, M. Bouazaoui, *Optics Communications* 137, 143-150 (1997)
28. L.A.O'Dell, P.N.Gunawidjaja, M.A.Holland, G.Mountjoy, D.M.Pickup, R.J.Newport, M.E.Smith, *J.Solid State NMR* 33, 16-24 (2008)
29. E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, H. Jain, *J. Phys. Chem.*, 100, 11755-11765, (1996)
30. Rajni, K. Pita, S. C. Tjin, S. F. Yu, C. H. Kam, *Appl. Phys. A* 82, 535-541 (2006)
31. D.-G. Chen, B. G. Potter, J. H. Simmons, *Journal of Non-Crystalline Solids* 178, 135-147 (1994)
32. H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 475–480 (2009)
33. V. Krishnan, S. Gross, S. Muller, L. Armelao, E. Tondello, H. Bertagnolli, *J. Phys. Chem. B* 111, 7519-7528 (2007)
34. J.Leivo, M.Linden, J.M.Rosenholm, M.Ritola, C.V.Teixeira, E.Levanen, T.A.Mantyla, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 1749-1762 (2008)

35. J.-J. Kim, H.-H. Park, S.-H. Hyun, *Thin Solid Films* 377-378, 525-529 (2000)
36. T. Nakagawa, T. Hiwatashi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 228-237 (2003)
37. Y-H. Han, A. Taylor, M. D. Mantle, K. M. Knowles, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, 313–320 (2007)
38. X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillian, B. Poe, *American Mineralogist*, Vol.76, 8-26 (1991)
39. M. Ivankovic', I. Brnardic', H. Ivankovic', M. Huskic', A. Gajovic, *Polymer* 50, 2544–2550 (2009)
40. G. Encheva, B. Samuneva, P. Djambaski, E. Kashchieva, D. Paneva, I. Mitov, *Journal of Non-Crystalline Solids* 345&346, 615-619 (2004)
41. C.J. Brinker and G.W.Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, 1990)
42. P. Gonzalez , J. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. Leon, M. Perez-Amor *Journal of Non-Crystalline Solids* 320, 92–99 (2003)
43. J. González-Hernández, J.F. Pérez-Robles, F. Ruiz, J.R. Martínez, *Superficies y Vacío* 11, 1 (2000)
44. F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* 19 (8) (1979)
45. H.E. Bergna, *The Colloid Chemistry of Silica*, *Advances in Chemistry*, Series 234, American Chemical Society, New York, p.201 (1994)
46. J.P. Borrajo, S. Liste, J. Serra, P. González, S. Chiussi, B. León, M. Pérez-Amor, H.O. Ylänem, M. Hupa, *K. Eng. Mat.* 254–256, 23 (2004)
47. R.S. Pryce, L.L. Hench, *J. Mater. Chem.* 14, 2303 (2004)
48. P. Innocenzi, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 309-319 (2003)
49. V. Krishnan, S. Gross, S. Muller, L. Armelao, E. Tondello, H. Bertagnolli, *J. Phys. Chem. B* 111, 7519-7528 (2007)
50. L. Zhang, J. L. Coffey, T. W. Zerda, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 11, 267-272 (1998)
51. W.Que, L.L.Wang, T.Chen, Z.Sun, X.Hu, *J.Sol-Gel Sci. Tech.*38, 147:152 (2006)
52. N. Chiodini, A. Paleari, M. Catti, S. Brovelli, D. Di Martino, A. Lauria, R. Lorenzi, G. Spinolo, *Solid State Communications* 144, 429–432 (2007)
53. J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, M. C. Nichols, *Handbook of Mineralogy*, Mineral Data Publishing, Tucson Arizona, USA, by permission of the Mineralogical Society of America (1990)
54. J. Murdoch, *Crystallographic notes: cristobalite, stephanite, natrolite*, *American Mineralogist*, 27, 500-506 (1942)
55. W.A. Dollase, *Reinvestigation of the structure of low cristobalite*, *Zeitschrift für Kristallographie*, 121, 369-377 (1965)
56. D.P. Peacor, *High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion*, *Zeitschrift für Kristallographie*, 138, 274-298 (1973)
57. J.J. Pluth, J.V. Smith, J. Faber, *Crystal structure of low cristobalite at 10, 293, and 473 K: Variation of framework geometry with temperature*, *Journal of Applied Physics*, 57, 1045-1049 (1985)
58. D. M. Hatch, S. Ghose, *The  $\alpha$ - $\beta$  transition in cristobalite, SiO<sub>2</sub>*, *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, 554-562 (1991)
59. R.T. Downs, D.C. Palmer, *The pressure behavior of  $\alpha$  cristobalite*, *American Mineralogist*, 79, 9-14 (1994)
60. D.C Palmer, L.W. Finger, *Pressure-induced phase transition in cristobalite: An X-ray powder diffraction study to 4.4 GPa*, *American Mineralogist*, 79, 1-8 (1994)
61. M.T. Dove, M.S. Craig, D.A. Keen, W.G. Marshall, S.A.T. Redfern, K.O. Trachenko, M.G. Tucker, *Crystal structure of the high-pressure monoclinic phase-II of cristobalite, SiO<sub>2</sub>*, *Mineralogical Magazine*, 64, 569-576 (2000)
62. L. Huang, M. Durandurdu, J. Kieffer, *Transformation pathways of silica under high pressure*, *Nature Materials*, 5, 977-981 (2006)
63. N. Garg, S.M. Sharma, *Classical molecular dynamical simulations of high pressure behavior of alpha cristobalite (SiO<sub>2</sub>)*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 456201 (2007)

64. Y. Liang, C.R. Miranda, S. Scandolo, Tuning oxygen packing in silica by nonhydrostatic pressure, *Physical Review Letters*, 99, 215504, 1-4 (2007)
65. D. Donadio, R. Martonak, P. Raiteri, M. Parrinello, Influence of temperature and anisotropic pressure on the phase transitions in  $\alpha$ -cristobalite, *Physical Review Letters*, 100, 165502, 1-4 (2008)
66. S. Abiraman, H.K. Varma, T.V. Kumari, P.R. Umashankar, A.John, *Bull. Mater. Sci.*, 25, 5, p.419 (2002)
67. V. Dimitrov, Y. Dimitriev, A. Montenero, *J. Non-Cryst. Solids*, 180 (1994) 51
68. R.R. Almeida, A.A. Kharlamov, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids*, 202 (1996) 233
69. R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids*, 180 (1994) 58.
70. R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids*, 231(1998) 227
71. D.Cacaina, H.Ylanen,S.Simon, M.Hupa, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 19, 1225-1233 (2008)
72. C.-F. Chang, Y-L. Wu, S.-S. Hou, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 336, 159-166 (2009)
73. A. Margaryan, M. A. Piliavin, *Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy, and Properties*, Artech House, Boston.London, 1993
74. R.F.S.Lenza, W.L.Vasconcelos, *Materials Research*, vol.5, nr.4, 497-502 (2002)
75. S.M.Hant, G.S.Attard, R.Riddle, K.M.Ryan, *Chem. Mater.*17, 1434-1440 (2005)
76. K.U.Joshi, D.Kabiraj, A.M.Narsale, D.K.Avasthi, T.N.Warang, D.C.Kothari, *Surface & Coatings Technology* 203, 2482-2485 (2009)
77. P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro, A. Marotta , *J. Non-Crystalline Solids* 210 (1997) 23-31
78. Y. Hu, N.H. Liu, U.L. Lin, *J. Mater. Science*, 33 (1998) 229
79. L. Baia, R. Stefan, W. Kiefer, J. Popp, S. Simon, *J. Non-Cryst. Solids*, 303 (2002) 379
80. L. Baia, R. Stefan, J. Popp. S. Simon, W. Kiefer, *J. Non-Cryst.Solids*, 324 (2003) 109 .
81. Y.-H.Han, A.Taylor, M.D.Mantle, K.M.Knowles, *J. Non-Crystalline Solids* 353, 313-320 (2007)
82. I. Ardelean, S. Cora, R. Ciceo-Lucacel, *Mod. Phys. Lett. B*, vol.18, no. 16 (2004) 803-810.
83. R.A.Aziz, I.Sopyan, *Indian Journal of Chemistry* vol.48A, 951-957 (2009)
84. W.Que, L.L.Wang, T.Chen, Z.Sun, X.Hu,*Journal of Crystal Growth* 288, 75-78 (2006)
85. R.S.Araujo, F.S.Costa, D.A.S.Maia, H.B.Sant'Ana, C.L.Cavalcante Jr., *Brazilian Journal of Chemical Engineering* vol.24, no.1, 135-141 (2007)
86. M.Ivankovic, I.Brnardic, H.Ivankovic, M.Huskic, A.Gajovic, *Polymer* 50, 2544-2550 (2009)
87. H.Yamashita, S.Kawasaki, Y.Ichihashi, M.Harada, G.Stewart, M.A.Fox, C.Louis, M.Che, *J.Phys.Chem.B* 102, 5870-5875 (1998)
88. G.W.Wallidge, R.Anderson, G.Mountjoy, D.M.Pickup, P.Gunawidjaja, R.J.Newport, M.E.Smith, *Journal of Materials Science* 39, 6743-6755 (2004)
89. D. Massiot, F. Fayon, M. Kapron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 40, 70-76 (2002)
90. H. Marsmann, in: *NMR-17, Oxygen-17, and Silicon-29*, Ed. P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld (Springer, Berlin, 1981) pg.65
91. S. Grandi, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Gallorini, E. Rizzio, *Journal of Non-Crystalline Solids* 303, 208-217 (2002)
92. F.J.Stebbins, *Mineral Physics and Crzstallographz, Hand-book of Physical Constants*, 1995, p.308
93. D.-L. Trandafir, R. V. F. Turcu, *Simion Simon, Materials Science and Engineering B* 172 (2010) 68-71
94. Ferrer S., Borrás J., Martín Gil J. and Martín Gil F.J. "Thermal studies on sulphonamide derivative complexes". *Thermochim. Acta*, 147, 321 330 (1989); 153, 205 220 (1989); 185, 315 333 (1991)
95. J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, Cambridge (1991)

## Mulțumiri

Cu deosebit respect, adresez mulțumiri domnului Prof. dr. Simion Simon pentru că mi-a oferit ocazia să studiez în acest grup de cercetare condus de domnia sa și îi mulțumesc pentru îndrumarea științifică, înțelegerea sa, ajutorul acordat și încurajarea continuă. Cu energia și entuziasmul în cercetare, care îl caracterizează, m-a inspirat și m-a motivat să duc la bun sfârșit prezenta lucrare.

Îmi exprim recunoștința față de doamna Prof. dr. Viorica Simon pentru susținere, încurajare, sfaturile utile și vorbele bune.

Aș dori să îmi exprim recunoștința și față de toți profesorii de la Facultatea de Fizică care mi-au împărtășit cunoștințele lor de-a lungul anilor de studiu.

Mulțumiri speciale adresez colegilor mei din grupul de cercetare condus de d-nul Simon, în mod special colegilor mei de birou dr. Milica Todea, drd. Maria Maier și dr. Bogdan Frențiu, precum și kolegei mele dr. Oana Ponta pentru ajutorul necondiționat, discuțiile fructuoase și sugestiile utile primite, pentru ajutorul dat la efectuarea măsurărilor, pentru colaborarea, încurajările, prietenia și pentru momentele frumoase petrecute împreună, atât în laborator cât și în afara lui.

Nu în ultimul rând, îmi exprim dragostea și recunoștința față de familia mea care m-a încurajat și m-a susținut în permanență, în special mamei mele pentru dragostea, înțelegerea și sprijinul ei necondiționat și baietelului meu, Alexandru, pentru înțelegerea și răbdarea cu care m-a așteptat în toți acești ani să ajung acasă.

*Diana Trandafir*

*Cluj-Napoca, 6 mai 2011*