



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”

CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

***STUDIUL UNOR PROPRIETĂȚI STRUCTURALE ȘI FIZICE ALE
UNOR STICLE PE BAZĂ DE B_2O_3
CONȚINÂND Ag_2O ȘI IONI $3d$***

REZUMAT

Conducător științific

Prof.univ.dr. Ioan Ardelean

Doctorand

Baidoc Sergiu Cristian

Cluj-Napoca

2011

CUPRINS

Introducere	3
Cap. I - STRUCTURA STICLELOR PE BAZĂ DE B₂O₃	6
I.1. Structura trioxidului de bor (B ₂ O ₃) în stare cristalină și vitroasă.....	9
I.2. Structura sticlelor pe bază de B ₂ O ₃	11
Bibliografie.....	15
Cap. II - ASPECTE TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND UTILIZAREA UNOR METODE ÎN STUDIUL STRUCTURII ȘI A PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE STICLELOR OXIDICE PE BAZĂ DE B₂O₃	17
II.1 Difracția prin raze X.....	17
II.2 Spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR)	24
II.2.1. Aspecte teoretice.....	24
II.2.2. Studii de absorbție în IR pe sticle oxidice borate.....	28
II.3. Spectroscopia Raman.....	29
II.3.1. Aspecte teoretice.....	29
II.3.2. Studii Raman pe sticle oxidice borate.....	31
II.4. Măsurători de susceptibilitate magnetică.....	33
II.4.1. Considerații generale.....	33
II.4.2. Comportarea magnetică a sticlelor ce conțin ioni ai elementelor de tranziție.....	36
II.4.3 Studiul unor sticle pe bază de bor dopate cu mangan prin măsurători magnetice.....	40
II.5. Rezonanță paramagnetică electronică (RPE).....	40
II.5.1. Considerații generale.....	40
II.5.2. Comportarea ionilor de mangan în matrici oxidice vitroase.....	48
Bibliografia.....	50
Cap. III - TEHNICI EXPERIMENTALE	54
III.1. Prepararea și pregătirea probelor.....	54

III.1.1. Prepararea probelor.....	54
III.1.2. Pregătirea probelor.....	55
III.2. Tehnicile de măsură utilizate.....	58
III.2.1. Difrakție prin raze X.....	58
III.2.2. Spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR).....	59
III.2.3. Spectroscopia Raman.....	62
III.2.4. Măsurarea susceptibilității magnetice.....	64
III.2.5. Obținerea spectrelor de rezonanță paramagnetică electronică (RPE).....	67
Bibliografia.....	69
CAP. IV - REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND STUDIUL STRUCTURII ȘI AL PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE STICLELOR DIN SISTEMELE $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ ȘI DIN SISTEMUL $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol.....	
IV.1. Studiu comparativ al structurii matricilor $y\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3$ cu $z = 1,2,3$	70
IV.2. Studiul prin spectroscopie de absorbție în IR ale sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ și $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol.....	76
IV.3. Studiul prin spectroscopie Raman ale sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ și $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ % mol.....	88
IV.4. Studiul prin măsurători de susceptibilitate magnetică a probelor din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$	96
IV.5. Studiul prin spectroscopie de rezonanță paramagnetică electronică (RPE) a probelor din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$	100
Bibliografia.....	104
Concluzii.....	106

INTRODUCERE

Sticlele borate sunt deosebit de interesante datorită faptului că prezintă așa numita „anomalie borică” care constă în formarea unităților structurale tetraborate (BO_4) pe lângă cele triborate (BO_3) existente în B_2O_3 vitros pur. Aceste sticle au o importanță comercială scăzută datorită degradării lor în contact cu apa din atmosferă. Analiza lor este totuși importantă datorită structurii și proprietăților foarte diferite de cele ale sticlelor silicate, știut fiind faptul că o categorie de mare importanță economică o reprezintă sticlele borosilicate.

De asemenea prezența în matrici diamagnetice vitroase a ionilor metalelor de tranziție 3d determină comportări magnetice diferite, care depind de concentrația acestor ioni, de starea lor de valență, de distribuția lor în matrice și de natura sticlei.

Studiile structurale și ale proprietăților fizice ale sticlelor pe bază de B_2O_3 cu ioni 3d prezintă importanță pentru a se lămurii din punct de vedere fundamental rolul pe care îl joacă ionii de tranziție în stabilirea proprietăților acestor sticle și pentru a determina mecanismele fizice care stau la baza acestor proprietăți.

Astfel, au fost preparate și investigate probe din următoarele sisteme: $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ %mol și $z = 1; 2; 3$ și $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ % mol. Metodele de studiu utilizate au fost: difracția prin raze X, spectroscopie de absorbție în infraroșu (FT – IR), spectroscopie Raman, rezonanța paramagnetică electronică (RPE) și măsurători de susceptibilitate magnetică. Rezultatele obținute permit observarea modificărilor structurale apărute în sticle în funcție de concentrația de oxid de argint și de oxid de mangan și ale proprietăților lor magnetice, în funcție de concentrația ionilor de mangan.

Lucrarea de față își propune studiul structurii și a proprietăților fizice ale sticlelor pe bază de B_2O_3 și As_2O_3 cu conținut de Ag_2O și MnO .

Lucrarea este structurată în patru capitole.

În capitolul întâi sunt prezentate, pe baza datelor din literatura de specialitate, principalele rezultate privind structura și proprietățile sticlelor pe bază de B_2O_3 .

În capitolul 2 sunt descrise aspectele teoretice și experimentale ale metodelor utilizate în studiul structurii și al proprietăților magnetice ale sticlelor oxidice: difracția de raze X, spectroscopia de absorbție în IR, efect Raman, rezonanță paramagnetică electronică, (RPE), și măsurători de susceptibilitate magnetică.

În al treilea capitol sunt prezentate informații referitoare la modul de preparare al sticlelor investigate precum și tehnicile experimentale utilizate.

În capitolul al patrulea sunt prezentate și discutate rezultatele experimentale obținute în cazul sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ și sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ % mol investigate prin spectroscopie de absorbție în IR, spectroscopie Raman, rezonanță paramagnetică electronică și măsurători de susceptibilitate magnetică. Pentru interpretarea rezultatelor s-a apelat la cele mai recente rezultate științifice din domeniu, principalele lucrări consultate fiind citate la bibliografie.

În final sunt prezentate concluziile care evidențiază cele mai importante rezultate originale obținute în urma cercetărilor efectuate în această lucrare.

Cuvinte cheie: sticle, difracție de raze X, spectroscopie FT – IR, spectroscopie Raman, RPE, susceptibilitate magnetică, ioni de mangan.

CAPITOLUL I

STRUCTURA STICLELOR PE BAZĂ DE B₂O₃

Sticla oxidică obișnuită este cunoscută din antichitate, aceasta fiind utilizată ca material de construcții, ca obiecte de artă, podoabe, ca materiale electronice, biomateriale, ecrane absorbante în tehnica nucleară, în tehnica fotografică, etc., găsinduși aplicabilitatea în multe alte domenii.

Sticlele oxidice fac parte din categoria materialelor solide necristaline în care atomii sunt dispuși în mod asemănător ca în cristale, dar aranjarea lor nu este regulată, prezentând doar ordine locală. La baza obținerii sticlelor stă un număr mare de specii de oxizi (SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, TeO₂, V₂O₅, Bi₂O₃, etc.) care au fost denumiți formatori de rețea vitroasă. Ceilalți oxizi care intră în compoziția chimică a sticlei (K₂O, CaO, Na₂O, CdO, SrO, Li₂O, etc.) stabilizând-o și modificându-i proprietățile au fost denumiți modificatori sau stabilizatori de rețea vitroasă.

În stare cristalină, B₂O₃ are structura cu simetrie hexagonală având grupa spațială P3₁(C₃²), cu parametrii de rețea $c = 8,317 \text{ \AA}$ și $a = 4,325 \text{ \AA}$ și trei unități de formulă pe celula elementară [1,2]. De asemenea se consideră că în stare cristalină borul are în prima sferă de coordinare trei atomi de oxigen aranjați într-o configurație planară de triunghiuri echilaterale cu latura de $2,40 \text{ \AA}$. Atomul de B se află în centrul triunghiului având distanța B-O de $1,38 \text{ \AA}$, iar unghiul legăturilor O-B-O este de aproximativ 120° . Triunghiurile sunt legate prin vârfuri formând lanțuri. Unghiul format de cele două legături ale punții de oxigen este de 168° . Admițând structura stratificată a oxidului de bor cristalin, este de așteptat ca și în topitură să se găsească asemenea lanțuri. Datele experimentale arată că energia legăturilor B-O-B în cicluri și lanțuri nu diferă, formarea unui ciclu necesitând numai modificarea unghiurilor de legătură. La o anumită temperatură, prin ruperea unor legături din strat, se formează cicluri boroxol care dispar la peste 800°C .

Adăugând diferiți modificatori (PbO, Na₂O, K₂O, etc) la sticla de B₂O₃, se obțin sticle cu compoziție chimică binară în care modificatorul determină o schimbare structurală parțială, complicând și mai mult structura acestor sticle [3-5]. Creșterea concentrației oxidului alcalin

peste o anumită valoare determină nu numai creșterea coordonării borului, ci și ruperea unor punți de oxigen ceea ce duce la depolimerizare.

Introducerea unui al treilea component oxidic în sticlele pe bază de B_2O_3 complică și mai mult tabloul structural al acestora și interpretarea rezultatelor privind structura și proprietățile lor. Analiza structurii sticlelor borate ternare este mai dificilă decât a sticlelor borate binare și se face pornind de la structura unei sticle binare, cunoscută, în care se introduce cel de-al treilea component. În lucrarea de față componentele care intră în compoziția chimică a sticlei sunt Ag_2O și MnO .

Cu toate acestea introducerea ionilor metalelor de tranziție conferă sticlelor proprietăți electrice și magnetice deosebite și în același timp acești ioni sunt folosiți ca sonde pentru investigarea structurii acestor sticle.

Exemple de sisteme ternare ce conțin Ag_2O și MnO avînd formator de rețea vitroasă B_2O_3 care au fost obținute și investigate atât din punct de vedere structural (prin spectroscopiile IR, Raman sau RPE) cât și din punct de vedere al unor proprietăți fizice (prin măsurători de susceptibilitate magnetică sau conductivitate electrică) sunt: $MnO-B_2O_3-Na_2O$ [6], $MnO-B_2O_3-K_2O$ [7], $MnO-B_2O_3-As_2O_3$ [8], $CuO-B_2O_3-Ag_2O$ [9], $CuO-MnO-B_2O_3-K_2O$ [10], etc.

Capitolul II

ASPECTE TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND UTILIZAREA UNOR METODE ÎN STUDIUL STRUCTURII STICLELOR OXIDICE PE BAZĂ DE B_2O_3

Studierea sticlelor oxidice cu ioni ai metalelor de tranziție are drept scop adunarea de informații privind structura și proprietățile acestora, cu intenția de a contribui la elaborarea unor teorii unitare ale solidului vitros și de a găsi noi utilizări practice ale acestuia. În continuare se va face o prezentare succintă a metodelor de studiu folosite în această lucrare și anume: difracția prin raze X, spectroscopie de absorbție în infraroșu (FT – IR), spectroscopie Raman, rezonanța paramagnetică electronică (RPE) și măsurători de susceptibilitate magnetică.

Difracția de raze X este cea mai utilizată metodă pentru a stabili dacă un material este cristalin, vitros sau amorf. Pentru aceasta trebuie obținută imaginea de difracție de raze X a materialului respectiv și cunoscut modul în care distrugerea cristalinității afectează imaginea de difracție.

Spectroscopia în IR se utilizează atât în studiul substanțelor cristaline cât și în cazul substanțelor necristaline, fiind una dintre cele mai folosite metode pentru studiul structurii moleculare și pentru analiza calitativă și cantitativă a substanțelor. Structura spectrului de absorbție în IR oferă informații cu privire la proprietățile geometrice ale moleculei (distanțele dintre atomi, unghiurile de valență, constantele de forță) și structura sa chimică.

Deși spectroscopia Raman este complementară spectroscopiei IR, oferind informații despre mișcarea vibrațională a atomilor, aplicarea ei la un nivel consistent în analiza structurii vitroase este mult mai recentă. În comparație cu spectrele obținute prin spectroscopie în infraroșu, cele obținute prin spectroscopie Raman au următoarele avantaje caracteristice: benzile observate sunt, în general, bine definite, limitate ca număr și adesea polarizate; sunt mai simple și depind puternic de compoziție; au o sensibilitate mică la contaminarea suprafețelor și a conținutului de apă; probele fiind de dimensiuni mai mari, permit măsurarea efectelor de volum; efectuarea măsurătorilor la temperaturi ridicate este mai ușoară.

Rezonanța paramagnetică electronică este o metodă larg utilizată în descrierea stărilor fundamentale și caracterizarea efectelor vecinătății asupra nivelelor energetice ale centrilor paramagnetici. RPE este o metodă sensibilă la detectarea pozițiilor atomilor în structură și la studiul simetriei locale. Metoda constă în studiul separării nivelelor electronice ale atomilor în prezența unui câmp magnetic extern.

În sistemele oxidice vitroase nu se regăsesc toate tipurile de ordonare magnetică întâlnite în corpurile solide cristaline [11]. Prezența în matrici diamagnetice vitroase a ionilor elementelor de tranziție determină comportări magnetice diferite, care depind de concentrația acestor ioni, de starea lor de valență și de structura sticlei. Prezența ionilor izolați în matrici vitroase a fost pusă în evidență și prin studii de rezonanță paramagnetică electronică. Proprietățile magnetice ale acestor sticle sunt date în principal tocmai de ionii paramagnetici,

identitatea și caracteristicile sticlei de bază influențând într-o măsură mai mică aceste proprietăți.

Capitolul III

TEHNICI EXPERIMENTALE

Pentru obținerea sticlelor studiate am folosit următoarele substanțe: AgNO_3 , H_3BO_3 , As_2O_3 și MnCO_3 . Aceste substanțe au fost amestecate în proporții stoechiometrice date de formula chimică $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$, respectiv $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol, mojarate un timp suficient de lung pentru a se realiza o bună omogenizare mecanică și apoi au fost introduse în cuptor, unde au fost ținute timp de 30 minute la temperatura de 1250 °C. Topirea s-a efectuat în creuzete de alumină sinterizată. Răcirea probelor s-a realizat prin turnarea masei topite pe placă de oțel inoxidabil aflată la temperatura camerei (metoda subrăcirii topiturilor).

Echipamentul folosit pentru studiul structurii prin difracție de raze X a fost un difractometru Philips X'Pert MPD, cu un monocromator de grafit care avea constanta $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540560$ Å). Generatorul de raze X lucra la o tensiune de 40kV cu o intensitate de 50mA. Difractogramele au fost efectuate în intervalul $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ cu o variație a vitezei de 3 °/min. Pentru referință s-a folosit baza de date JCPDS – International Center for Diffraction Data. Datele au fost confirmate și cu ajutorul microscopiei electronice prin scanare.

Pentru confirmarea structurii vitroase în sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ – (a) ; (b) ; (c) ; (d) și $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol (e) s-au efectuat studii de difracție prin raze X. Difractogramele celor mai semnificative probe sunt prezentate în figura III.1.1.

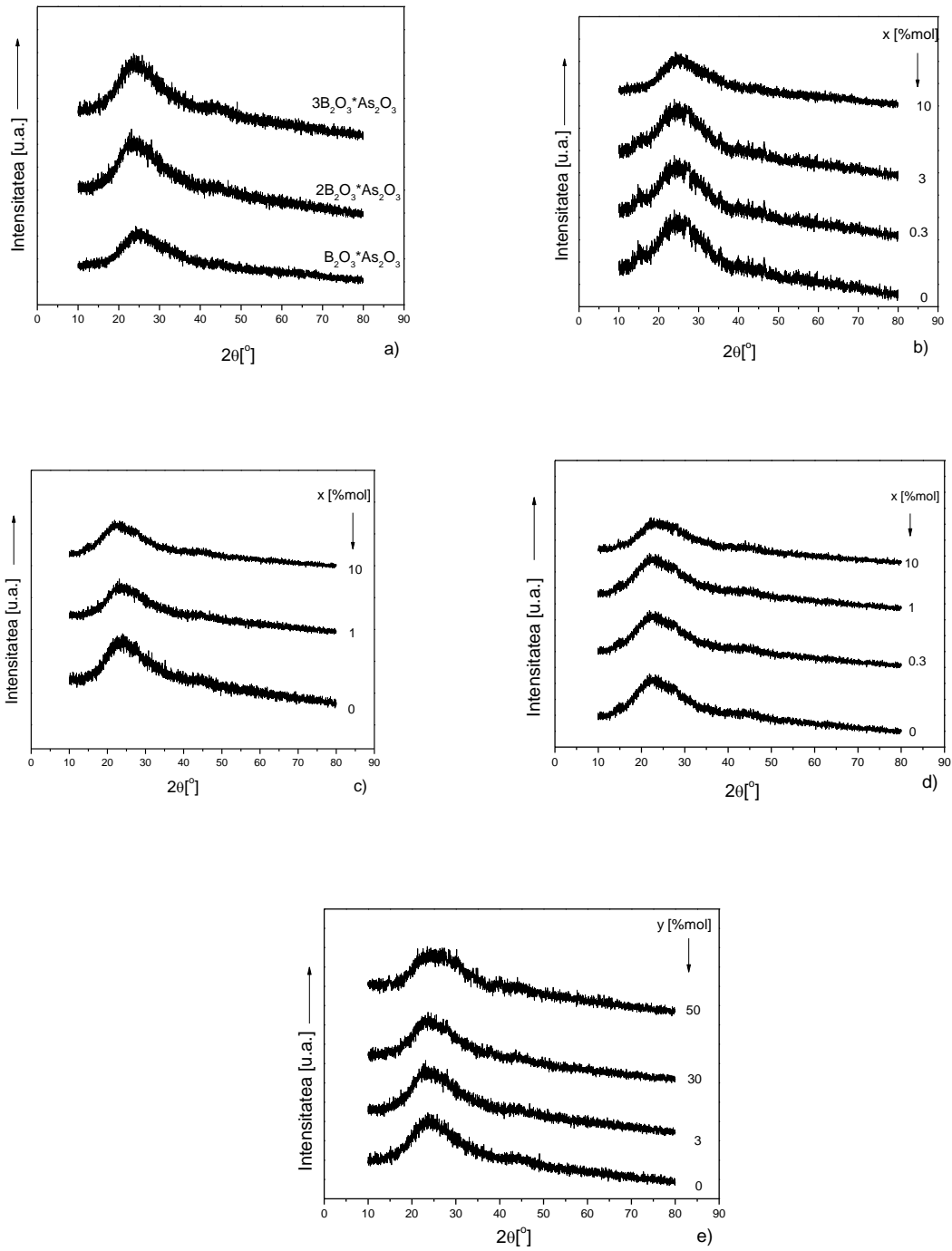


Fig. III.1.1. Difractogramele sticlelor din sistemele

$xAg_2O \cdot (100-x)[zB_2O_3 \cdot As_2O_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ – (a) ; (b) ; (c) ; (d) și $(1-y)Ag_2O \cdot yMnO \cdot 9[2B_2O_3 \cdot As_2O_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol (e)

Spectrele sistemelor investigate prin absorbție în IR spectrele au fost înregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul cu transformată Fourier de tip Bruker Equinox 55.

Măsurătorile au fost făcute cu un spectrometru Dilor Labram (sistem invers HRLabRam, Jobin Yvon Horiba) utilizând linia de 532 nm al laserului cu ioni de argon. Puterea laserului a fost de 5mW. Microscopul folosit a fost Leica PLFluoar cu obiectiv de 100x. Achiziția semnalului s-a făcut cu ajutorul unei camere CCD (Peltier CCD) iar softul utilizat a fost LabSpec 3.1. Spectrele au fost obținute mediind 8 cicluri de cate 30 sec., rezoluția spectrală fiind de 1 cm^{-1} .

Spectrele RPE au fost obținute cu un spectrometru RPE Bruker ELEXSYS E500 în banda X (9.4 GHz) și cu o modulație de câmp de 100 kHz. Măsurătorile s-au realizat de la temperatura azotului lichid până la temperatura camerei. Unitatea de temperatură variabilă folosită este de tipul ER 4131VT.

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au fost realizate cu o balanță magnetică de tip Faraday în intervalul de temperatură 80 – 300 K.

CAPITOLUL IV

REZULTATE ȘI DISCUȚII PRIVIND PROPRIETĂȚILE STRUCTURALE ȘI FIZICE ALE STICLELOR DIN SISTEMELE $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10 \text{ \% mol}$ și $z = 1; 2; 3$ ȘI DIN SISTEMUL $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50 \text{ \%mol}$

IV.1. Studiu comparativ al structurii matricilor $z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3$ cu $z = 1,2,3$

Modurile de vibrație ale sticlelor borate în care s-a introdus modificador sunt active în trei zone spectrale IR: prima zonă de la $600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de deformare ale variatelor segmente borate; a doua regiune de la $800\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrațiilor de întindere

ale legăturilor B-O din unitățile BO_4 , iar a treia regiune de la $1150-1550\text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor legăturilor B-O și B-O⁻ din unitățile BO_3 și BO_2O^- .

Spectrele de absorbție în infraroșu ale matricilor $zB_2O_3 \cdot As_2O_3$, unde $z = 1,2,3$, sunt prezentate în figura IV.1.1 iar atribuirile benzilor de absorbție sunt prezentate în tabelul IV.1 . Interpretarea datelor IR s-a făcut pe baza teoriei lui Tarte și Condrate [12,13], comparând rezultatele experimentale cu cele obținute pentru oxizii în fază cristalină.

În cazul nostru, cele trei matrici prezintă asemănări datorită influenței mari pe care o exercită oxidul formator, și anume B_2O_3 .

Banda de la $\sim 547\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de deformare a legăturilor B-O-B în care sunt implicați atomi de oxigen din exteriorul inelelor boroxol [14] – intensitatea acesteia crește odată cu creșterea conținutului de oxid de bor ; banda de la $\sim 606\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor simetrice de deformare ale legăturilor As-O [15], ea evidențiindu-se mai bine pentru matricea $B_2O_3 \cdot As_2O_3$, iar pentru celelalte matrici intensitatea acestei benzi scade ; banda de la $\sim 644\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor de deformare ale legăturilor O-B-O [15], intensitatea acestei benzi crescând odată cu creșterea conținutului de oxid de bor. Banda de absorbție de la $\sim 805\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor de întindere dublu degenerate ale legăturilor As-O [15] – intensitatea acestei benzi crește considerabil pentru matricile cu $z = 2$ și 3.

În ceea ce privește ceea ce de a doua regiune sunt prezente patru benzi de absorbție în infraroșu intensitatea lor fiind mică. Prima bandă de absorbție, cea de la $\sim 884\text{ cm}^{-1}$ și banda de la $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ sunt date de vibrații de întindere ale legăturilor B-O în unitățile BO_4 din grupările tri-, tetra- și pentaborate [16,17]. Banda de la $\sim 926\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor B-O în unitățile BO_4 din grupările diborate [16,17], iar banda de absorbție de la $\sim 1118\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere ale legăturii B-O în unitățile BO_4 din diferite grupări borate [12]. Intensitatea celor patru benzi din această regiune crește odată cu creșterea conținutului de oxid de bor, respectiv pentru matricile $B_2O_3 \cdot 2As_2O_3$ și $B_2O_3 \cdot 3As_2O_3$.

Banda de absorbție de la $\sim 1196\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere ale legăturilor B-O în unitățile BO_3 din grupările piro- și orto-borate [18], iar banda de absorbție de la $\sim 1459\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor B-O în

unitățile BO_3 din diferite grupări borate. Intensitatea celor două benzi de absorbție crește cu creșterea conținutului de oxid de bor. În această regiune mai este prezent și un semnal slab în infraroșu, sub forma unui umăr, la $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ vibrațiilor asimetrice de întindere ale legăturilor B–O din grupările orto-borate [19,17]. Cum era de așteptat, odată cu creșterea conținutului de oxid de bor cresc în intensitate toate benzile de absorbție care sunt atribuite unităților structurale care conțin bor.

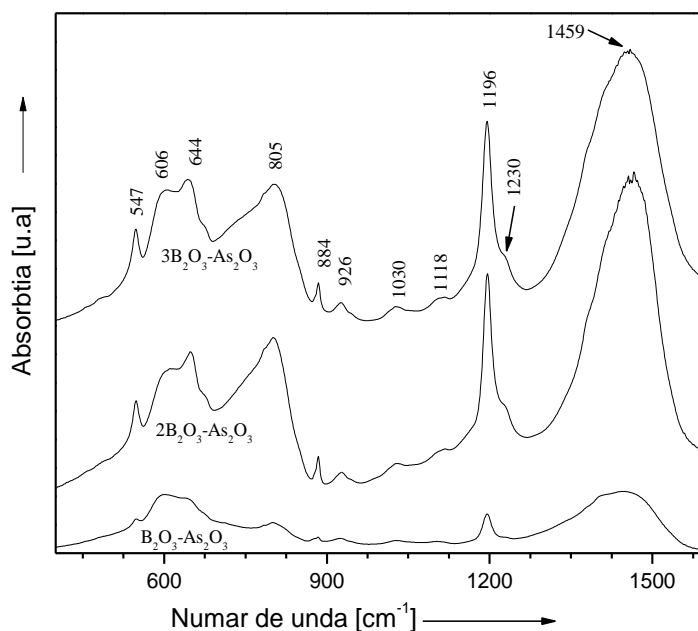


Fig. IV.1.1. Spectrele FT-IR ale matricilor $z\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, unde $z = 1, 2, 3$

Pentru a cuantifica efectul ionilor de bor asupra schimbării structurii matricilor studiate s-au calculat ariile de sub curba de absorbție IR între $800\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$, A_4 , și $1150\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$, A_3 care în primă aproximație, reflectă variația raportului numărului de unități BO_4 și BO_3 . Acest raport a fost folosit de autorii lucrărilor [20,21] pentru a urmări variația raportului numărului de unități BO_4/BO_3 pentru probele studiate. Raportul $A_r = A_4/A_3$ este reprezentat grafic în funcție de concentrația de B_2O_3 , în figura IV.1.2. Se observă că valoarea raportului A_r este mică ceea ce indică faptul că unitățile structurale predominante sunt cele în care borul este tricoordinat.

Pentru matricea $B_2O_3 \cdot 2As_2O_3$ valoarea acestui raport scade puțin față de $B_2O_3 \cdot As_2O_3$ în timp ce pentru matricea $B_2O_3 \cdot 3As_2O_3$ valoarea raportului crește semnificativ.

Tabelul IV.1. Atribuirea benzilor din spectrele FT-IR ale matricilor $zB_2O_3 \cdot As_2O_3$, unde $z = 1,2,3$

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuirea
~ 547	Vibrații de deformare ale legăturilor B–O–B în care sunt implicați atomi de oxigen din exteriorul inelelor boroxol
~ 606	Vibrații simetrice de deformare ale legăturilor As-O
~ 644	Vibrații de deformare ale legăturilor O–B–O
~ 805	Vibrații de întindere dublu degenerate ale legăturilor As-O
~ 884 ~ 1030	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO_4 din grupările tri-, tetra- și pentaborate
~ 926	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO_4 din grupările diborate
~ 1118	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO_4 din diferite grupări borate
~ 1196	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO_3 din grupările piro- și orto-borate
~ 1230	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor B–O din grupările orto-borate
~ 1459	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO_3 din diferite grupări borate

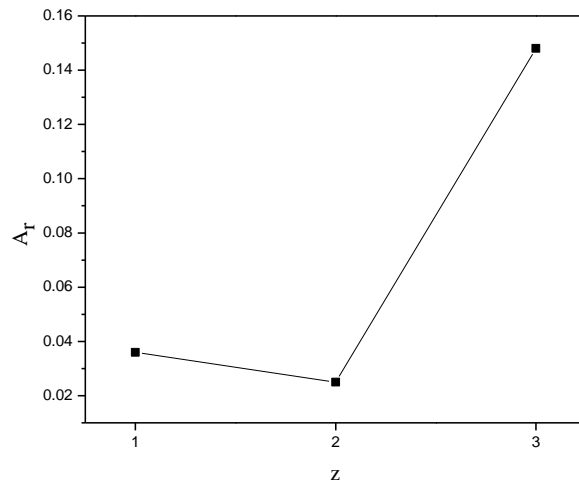


Fig. IV.1.2. Dependența raportului A_r de concentrația de B_2O_3 pentru matricile $zB_2O_3 \cdot As_2O_3$, unde $z = 1, 2, 3$

În figura IV.1.3. este prezentat spectrul Raman pentru matricile $zB_2O_3 \cdot As_2O_3$, cu $z = 1, 2, 3$ iar atribuirea benzilor este prezentată în tabelul IV.2.

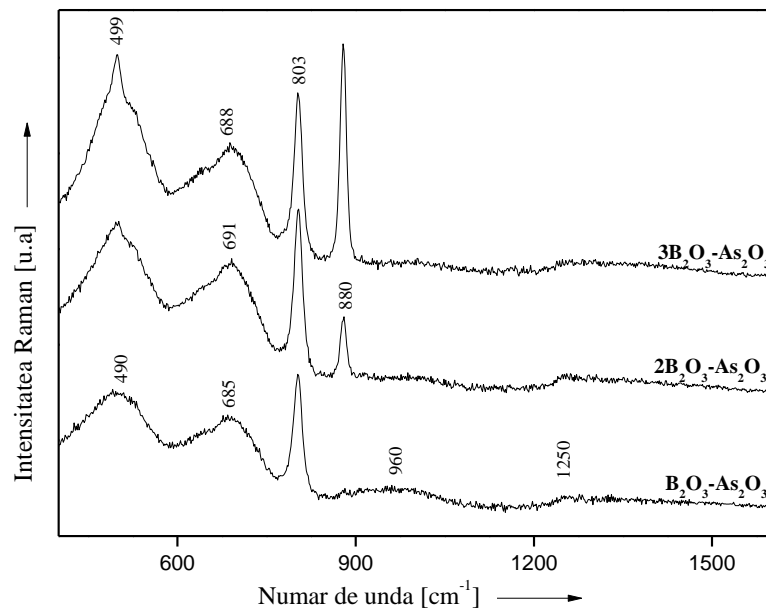


Fig. IV.1.3. Spectrele Raman ale matricilor $zB_2O_3 \cdot As_2O_3$, unde $z = 1, 2, 3$

După cum se observă creșterea conținutului de oxid de bor în matrici are ca efect schimbări structurale în matricile studiate. Banda de la $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ și banda de la $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrațiilor grupărilor di-borate izolate și/sau vibrațiilor legăturilor As-O și vibrațiilor grupărilor meta- și penta-borate de tip lanț sau inel, cresc în intensitate pentru matricile cu conținut de oxid de bor mai mare, ceea ce duce la o creștere a grupărilor di-borate și a grupărilor meta- și penta-borate de tip lanț sau inel. Banda de la $\sim 803 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de respirație simetrică ale inelelor boroxol și este predominantă în spectrele matricilor cu $y = 1$ și 2. Banda de la $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor grupărilor orto-borate și apare doar la matricile cu $y = 2$ și 3. Pentru matricea cu $y = 3$ această bandă crește în intensitate și predomină spectrul. Semnalul Raman slab de la $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ este atribuit vibrațiilor grupărilor orto-borate și este direct proporțională cu numărul de atomi de oxigen nelegați din grupările orto-borate și este prezent în spectre doar pentru matricea cu $y = 1$. Banda largă de la $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor B-O^- din grupările piroborate.

Tabelul IV.2. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele Raman ale matricilor $z\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, unde $z = 1, 2, 3$

$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Atribuirea
~ 490	Vibrații ale grupărilor di-borate izolate / Vibrații ale legăturilor As-O
~ 685	Vibrații ale grupărilor meta- și penta-borate de tip lanț sau inel
~ 803	Vibrații de respirație simetrică ale inelelor boroxol
~ 880	Vibrații ale grupărilor orto-borate
~ 960	Vibrații ale grupărilor orto-borate (atomi de oxigen nelegați din grupările orto-borate)
~ 1250	Vibrații de întindere a legăturilor B-O^- din grupările piroborate

IV.2. Studii prin spectroscopie de absorbție în IR ale sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ și din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ % mol

Spectrele de absorbție FT-IR caracteristice sistemelor $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1,2,3$ sunt redată în figura IV.2.1(a,b,c), iar atribuirea benzilor este prezentată în tabelul IV.3.

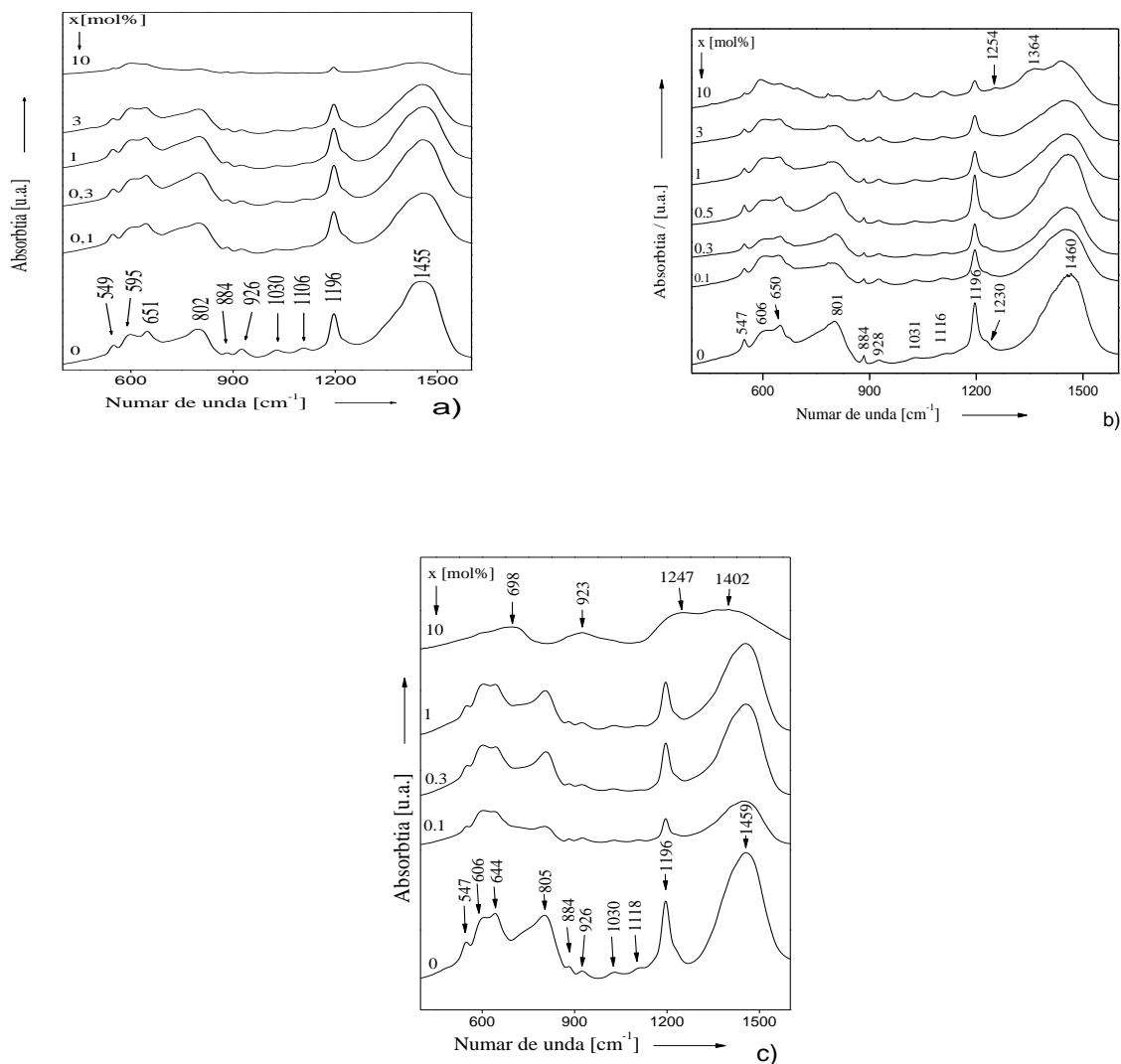


Fig. IV.2.1. Spectrele de absorbție în IR ale sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1,2,3$

Structura propusă pentru matricile sistemelor $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1,2,3$ din măsurătorile FT-IR este formată din grupări di-, tri-, tetra-, penta-, piro- și orto-borate, precum și din unități structural caracteristice oxidului de arsen. Odată cu adăugarea și cu creșterea conținutului de oxid de argint, intensitatea benzilor scade și devin mai largi.

Tabelul IV.3. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele FT-IR ale sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1,2,3$

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)			Atribuirea
$x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$			
$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$	
~ 549	~ 547	~ 547	Vibrații de deformare ale legăturilor B–O–B în care sunt implicați atomi de oxigen din exteriorul inelelor boroxol
~ 595	~ 606	~ 606	Vibrații simetrice de deformare ale legăturilor As-O
~ 651	~ 650	~ 644	Vibrații de deformare ale legăturilor O–B–O
~ 802	~ 801	~ 805	Vibrații de întindere dublu degenerate ale legăturilor As-O
~ 884	~ 884	~ 884	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO ₄ din grupările tri-, tetra- și pentaborate
~ 1030	~ 1031	~ 1031	
~ 926	~ 928	~ 926	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO ₄ din grupările diborate
~ 1106	~ 1116	~ 1118	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO ₄ din diferite grupări borate
~ 1196	~ 1196	~ 1196	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO ₃ din grupările piro- și orto-borate
~ 1455	~ 1460	~ 1459	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO ₃ din diferite grupări borate

Benzile de ~ 1230 și ~ 1364 cm⁻¹ apărute la sistemul $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ sunt atribuite vibrațiilor asimetrice de întindere ale legăturilor B–O din grupările orto-borate și respectiv vibrațiilor de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO₃ din diferite grupări borate.

În cazul sistemului $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[3\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ apar la concentrații mari de oxid de argint două benzi de absorbție centrate la ~ 1247 și $\sim 1364\text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrațiilor asimetrice de întindere ale legăturilor B–O din grupările orto-borate și vibrațiilor de întindere a legăturilor B–O în unitățile BO_3 din diferite grupări borate.

În figura IV.2.2 (a,b,c) s-a reprezentat grafic dependența rapoartelor $A_r = A_4 / A_3$ în funcție de concentrația oxidului de argint pentru sticlele din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10\text{ \%mol}$ și $z = 1,2,3$. Valoarea raportului scade până la $x = 3\text{ \%mol}$, iar pentru $x > 3\text{ \%mol}$ raportul crește. Formarea unităților structurale în care borul este tricoordinat este favorizată până la $x = 3\text{ \%mol}$, iar peste această valoare este favorizată formarea unităților structurale în care borul este tetracoordinat [22].

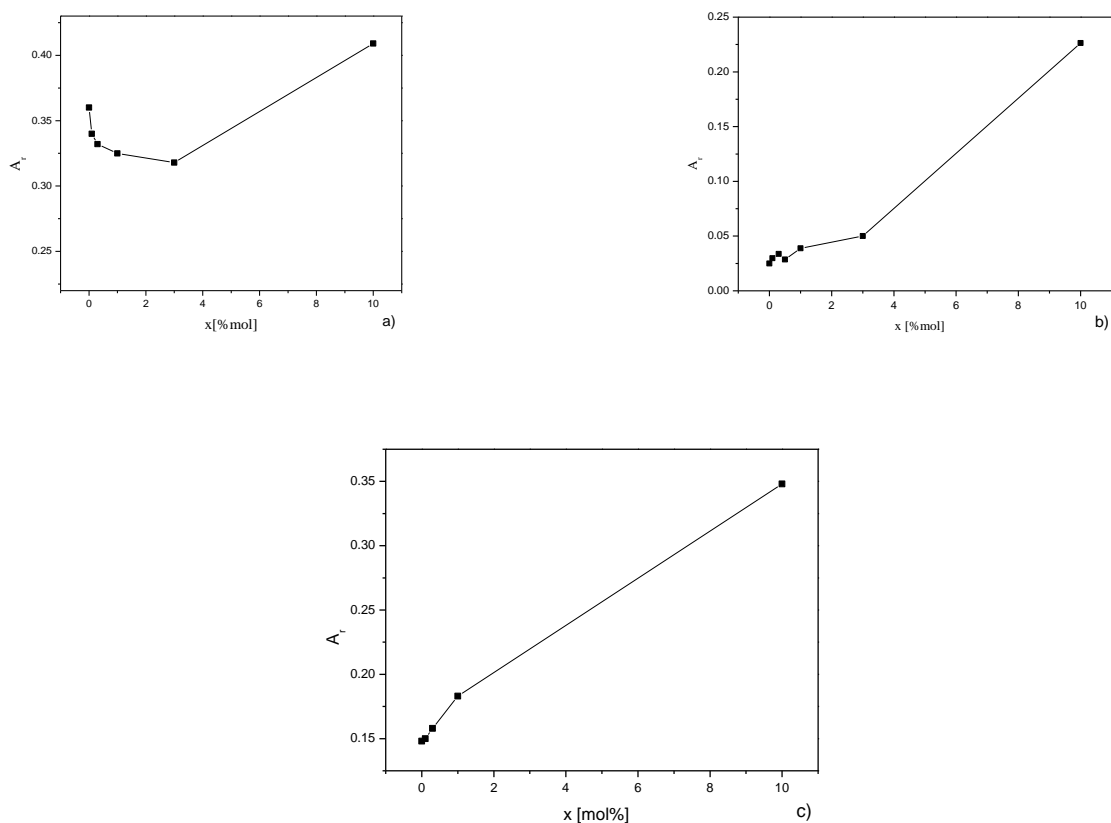


Fig. IV.2.2. Dependența raportului A_r de concentrația de Ag_2O pentru sticlele din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $0 \leq x \leq 10\text{ \%mol}$ și $z = 1,2,3$

După cum se observă în figura IV.2.3 aditia oxidului de mangan are ca efect scăderea intensității tuturor benzilor de absorbție, deci dezordonarea structurii probelor studiate. Spectrul devine un spectru cu cinci linii largi și cu intensitate scăzută: ~ 570, ~ 760, ~ 940, ~ 1100 și ~ 1270 cm^{-1} . Atribuirea benzilor prezente în spectre este redată în tabelul tabelul IV.4.

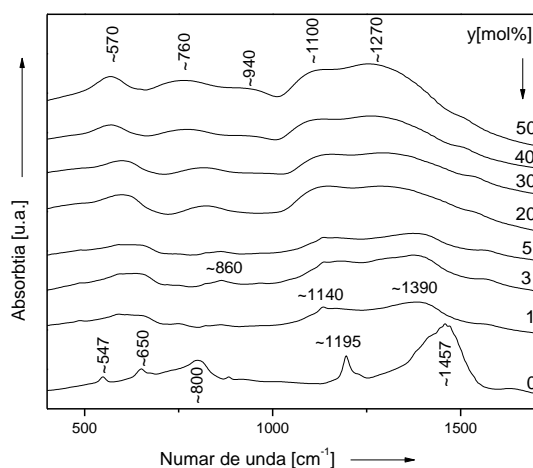


Fig. IV.2.3. Spectrele de absorbție în IR ale sticlelor

din sistemul $x[(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}]\cdot(100-x)[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $x = 10 \text{ mol}$ și $0 \leq y \leq 50 \text{ mol}$

Tabelul IV.4. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele FT-IR ale sticlelor din sistemul $x[(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}]\cdot(100-x)[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $x = 10 \text{ mol}$ și $0 \leq y \leq 50 \text{ mol}$

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuirea
~ 547	Vibrații de deformare ale legăturilor B–O–B în care sunt implicați atomi de oxigen din exteriorul inelelor boroxol
~ 650	Vibrații de deformare ale legăturilor O–B–O
~ 760	Vibrații de deformare ale legăturilor $\text{O}_3\text{B} - \text{O} - \text{BO}_4$
~ 883	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO_4 din grupările tri-, tetra- și pentaborate
~ 940	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO_4 din grupările diborate
~ 1100	Vibrații de întindere ale legăturilor legăturilor B–O în unitățile BO_4 din grupările tri, tetra- și pentaborate

~ 1270	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor B–O din grupările orto-borate
~ 1195	Vibrații asimetrice de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO ₃ din grupările piro- și orto-borate
~ 1457	Vibrații de întindere ale legăturilor B–O în unitățile BO ₃ din diferite grupări borate

În figura IV.2.4 este prezentată evoluția raportului A_r în funcție de concentrația de oxid de mangan. Valoarea raportului A_r crește până la $y = 3$ %mol iar apoi scade până la $y = 5$ %mol cu o pantă destul de mare. Pentru concentrații de oxid de mangan mai mari de $y = 5$ %mol, valoarea raportului continuă să scadă, dar cu o pantă mult mai mică. Pentru $y \leq 3$ %mol creșterea conținutului de oxid de mangan favorizează transformarea atomilor de bor tricoordinați în atomi de bor tetracoordinați, iar pentru $y > 3$ %mol oxidul de mangan favorizează formarea unităților structurale în care borul este tricoordinat, ducând la o depolimerizare a structurii [23].

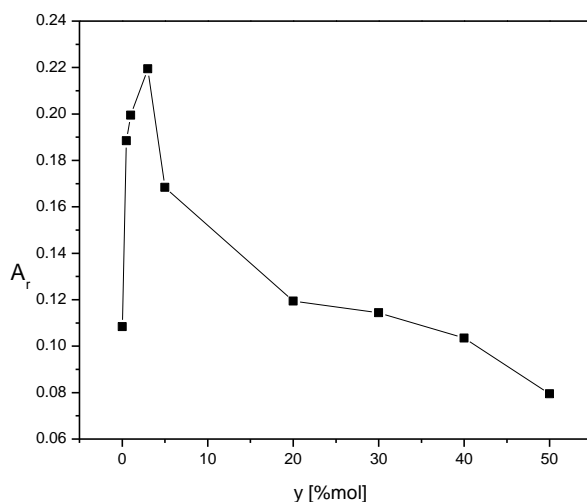


Fig. IV.2.4. Dependența raportului A_r de concentrația de Ag₂O pentru sticlele din sistemul $x[(1-y)Ag_2O \cdot yMnO] \cdot (100-x)[2B_2O_3 \cdot As_2O_3]$ cu $x = 10$ %mol și $0 \leq y \leq 50$ %mol

IV.3. Studii prin spectroscopie Raman ale sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$ și $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol

În figura IV.3.1 sunt prezentate spectrele Raman pentru sticlele din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1,2,3$, iar în tabelul IV.5 este prezentată atribuirea benzilor obținute în urma investigațiilor Raman.

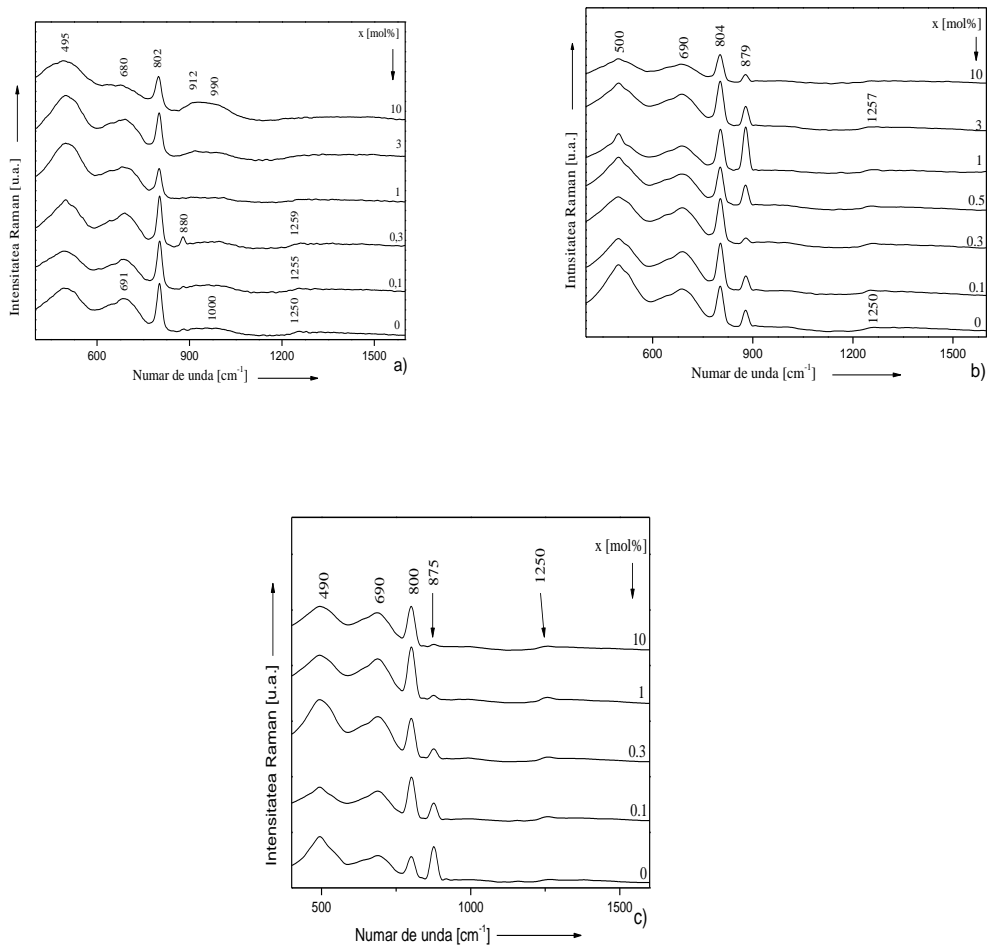


Fig. IV.3.1. Spectrele Raman ale sticlelor

din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1,2,3$

Benzile predominante în spectrele Raman caracteristice sistemelor $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1,2,3$ sunt cele situate la ~ 490 , ~ 690 și ~ 802 cm^{-1} .

În cazul sistemelor $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $z = 2$ și 3 , în spectru este prezentă banda de la ~ 880 cm^{-1} pentru toate probele studiate.

Schimbările structurale datorate introducerii și creșterii concentrației de oxid de mangan, din punctul de vedere al spectroscopiei Raman, caracteristice sistemului $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol sunt prezentate în figura IV.3.2, iar atribuirea benzilor este redată în tabelul IV.6.

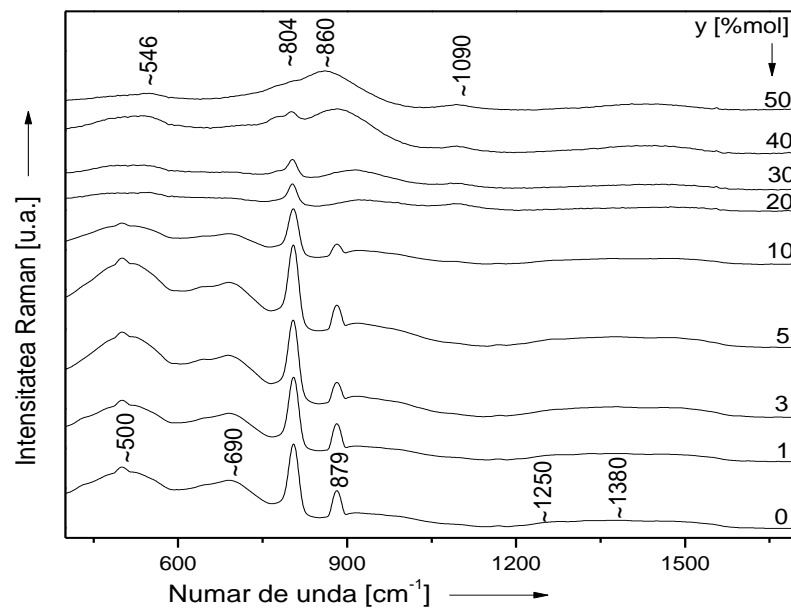


Fig. IV.4.2. Spectrele Raman ale sticlelor

din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol

Tabelul IV.5. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele Raman ale sticlelor din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$, cu $0 \leq x \leq 10\%$ mol și $z = 1,2,3$

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)			Atribuirea
$x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$			
$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$	
~ 495	~ 500	~ 490	Vibrații datorate grupărilor di-borate izolate și/sau vibrații ale legăturilor As-O
~ 691	~ 690	~ 690	Vibrații ale grupărilor meta- sau penta-borate de tip lanț și/sau inel
~ 802	~ 804	~ 800	Vibrații de respirație simetrică ale inelelor boroxol
~ 880	~ 879	~ 875	Vibrații datorate grupărilor orto-borate
~ 1000			Vibrații datorate grupărilor orto-borate
~1250	~1250	~1250	Vibrații datorate grupărilor piro-borate

Tabelul IV.6. Numerele de undă și atribuirea benzilor din spectrele Raman ale sticlelor din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50\%$ mol

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuirea
~ 500	Vibrații datorate grupărilor di-borate izolate și/sau vibrații ale legăturilor As-O
~ 690	Vibrații ale grupărilor meta- sau penta-borate de tip lanț și/sau inel
~ 804	Vibrații de respirație simetrică a inelelor boroxol
~ 879	Vibrații datorate grupărilor orto-borate
~ 1090	Vibrații datorate grupărilor diborate formate din inelele cu șase membri ce conțin două tetraedre BO_4
~1250	Vibrații datorate grupărilor piro-borate
~1380	Vibrații de întindere ale legăturilor $\text{B}-\text{O}^-$ în unitățile BO_4 din diferite grupări borate

Creșterea concentrației de mangan duce la apariția în spectrul Raman, începând cu concentrația de $y = 20$ %mol, a unei linii slabe centrate la $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrațiilor datorate grupărilor diborate formate din inelele cu șase membri ce conțin două tetraedre BO_4 [24]. Din investigațiile Raman putem concluziona ca adăugarea oxidului de mangan în matricea vitroasă $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ duce la modificări structurale și la creșterea gradului de dezordine, în special la concentrații mari ($y \geq 20$ %mol).

IV.4. Studiul prin măsurători de susceptibilitate magnetică a probelor din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol

Comportarea magnetică a sticlelor din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol a fost investigată în domeniul de temperatură $80 \div 300\text{K}$.

Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sistemele $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol este prezentată în figurile IV.4.1.a,b.

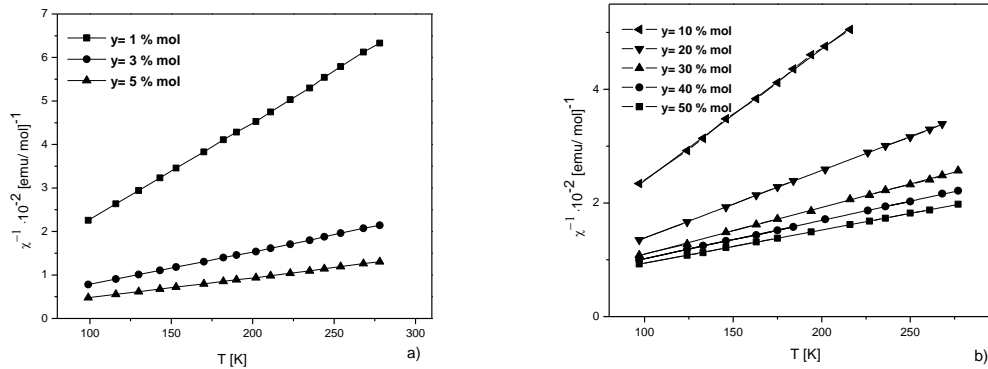


Fig. IV.4.1.a,b - Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sticle din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol

În cazul sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ pentru $y \leq 5$ %mol, probele prezintă o comportare paramagnetică, variația în funcție de temperatură a inversului susceptibilității urmând o lege de tip Curie, fapt ce sugerează că în acest domeniu de concentrații ionii de

mangan sunt izolați sau/și participă la interacțiuni dipol-dipol. Participarea ionilor de mangan la interacțiuni dipolare este confirmată prin creșterea lărgimii liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ în acest domeniu de concentrații (Fig. IV.4.1.a).

Pentru concentrații mai mari de $y > 5$ %mol dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice (fig. IV.4.1.b) urmează o lege de tip Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetică (θ_p) negativă, valoarea temperaturii depinzând de concentrația ionilor de mangan. Această dependență sugerează că în acest domeniu de concentrații ionii de mangan participă la interacțiuni de superschimb, fiind cuplați predominant antiferomagnetic.

Analizând dependența de concentrația de MnO a temperaturii Curie paramagnetice (fig. IV.4.2.), se constată că valoarea ei absolută crește liniar cu creșterea conținutului de oxid de mangan, indicând creșterea intensității interacțiunilor de superschimb odată cu creșterea conținutului de MnO. Aceste interacțiuni sunt mecanismele de îngustare ale liniei de absorbție RPE de la $g_{ef} \approx 2.0$ și explică schimbarea pantei curbei $\Delta B = f(y)$ (fig. IV.5.2.a).

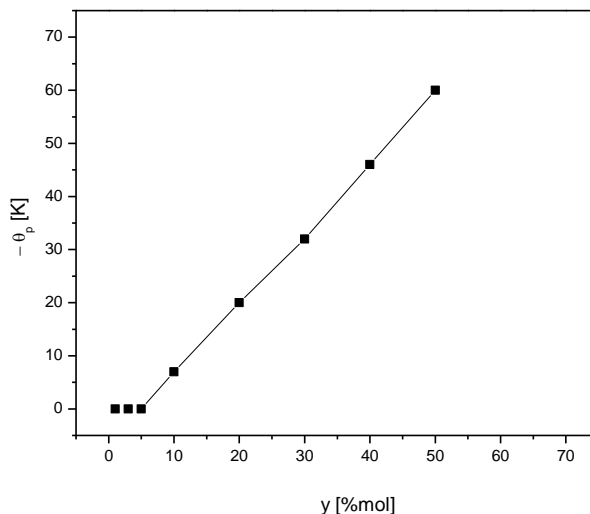


Fig. IV.4.2. Dependența de compoziție a temperaturii Curie paramagnetice pentru sticle din sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O} \cdot y\text{MnO} \cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol

Tabelul IV.7. Constantele Curie molare, momentele magnetice efective și fracțiile molare caracteristice ionilor $Mn^{2+}(y_1)$ și $Mn^{3+}(y_2)$ pentru sticle din sistemul $(1-y)Ag_2O \cdot yMnO \cdot 9[2B_2O_3 \cdot As_2O_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol

y [% mol MnO]	C_M [emu/ mol]	μ_{ef} [μ_B]	y_1 [% mol $Mn^{2+}O$]	y_2 [% mol $Mn^{3+}O$]
1	11,56	5,92	1	-
3	13,34	5,90	2,93	0,07
5	20,25	5,88	4,78	0,22
10	43,15	5,87	9,47	0,53
20	83,96	5,79	17,25	2,75
30	119,04	5,63	20,9	9,1
40	144,92	5,38	17,89	22,11
50	171,23	5,23	15,15	34,85

În tabelul IV.7 sunt prezentate valorile constantelor Curie molare, momentelor magnetice efective și valorile fracțiilor molare caracteristice ionilor $Mn^{2+}(y_1)$ și $Mn^{3+}(y_2)$.

Fracțiile molare y_1 și y_2 ale ionilor $Mn^{2+}(y_1)$ și $Mn^{3+}(y_2)$ cresc cu creșterea conținutului de oxid de mangan până la concentrația $y = 30$ %mol. Peste această concentrație valoarea fracției molare caracteristice ionilor Mn^{2+} scade, devenind preponderentă fracția molară a ionilor Mn^{3+} .

IV.5. Studiul prin spectroscopie de rezonanță paramagnetică electronică (RPE) a probelor din sistemul $(1-y)Ag_2O \cdot yMnO \cdot 9[2B_2O_3 \cdot As_2O_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol

Pentru a obține informații suplimentare privind comportarea ionilor de mangan în matrici vitroase au fost investigate prin RPE probele din sistemul (1-

y)Ag₂O· y MnO·9[2B₂O₃·As₂O₃] cu $0 \leq y \leq 50$ %mol pe un domeniu larg de concentrații $0 \leq y \leq 50$ %mol MnO. Spectrele RPE obținute la temperatura camerei sunt redată în figura IV.5.1.a și b. Suprapusă peste linia de la $g_{ef} \approx 4,3$ se poate observa linia îngustă până la concentrația $y \leq 5$ %mol, atribuită impurităților accidentale de Fe³⁺ [30].

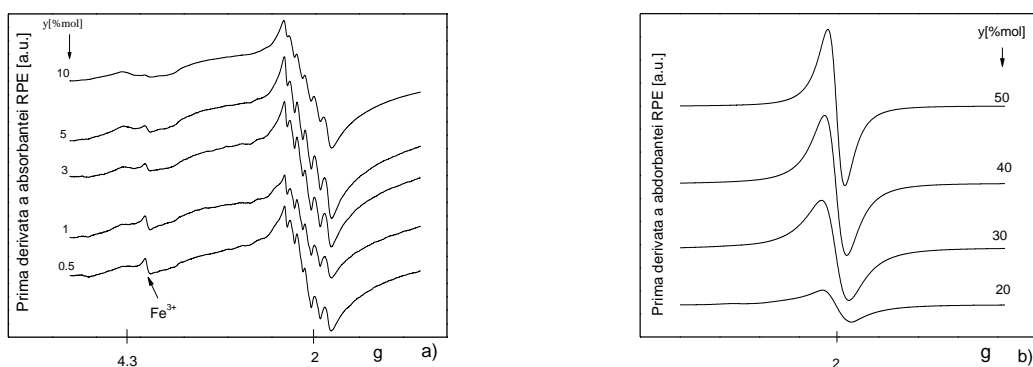


Fig. IV.5.1. Spectrele RPE ale probelor din sistemul $(1-y)$ Ag₂O· y MnO·9[2B₂O₃·As₂O₃],
cu $0,5 \leq y \leq 10$ %mol (a) și cu $20 \leq y \leq 50$ %mol (b)

În spectrele RPE predomină linia de rezonanță centrată la $g_{ef} \approx 2$, având structură hiperfină caracteristică ⁵⁵Mn ($I = 5/2$). Sextetul hiperfin la $g_{ef} \approx 2,0$ caracterizează ioni Mn²⁺ izolați în poziții de simetrie înaltă având aproximativ aceeași structură a microvecinătății. Sigur, dacă urmărim linia de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ se poate remarca că structura hiperfină se suprapune peste o linie largă, care este datorată ionilor de mangan care participă la interacțiuni dipol – dipol.

Urmărind evoluția lărgimii liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ (fig.IV.5.2.a) se poate observa că aceasta crește aproape liniar până la 5 %mol, apoi până la 20 %mol își continuă creșterea dar cu o pantă mai mică, iar pentru concentrații mai mari de 20 %mol scade. Evoluția lărgimii liniei de absorbției de la $g_{ef} \approx 2,0$ ne indică faptul că până la concentrația de 5 %mol între ionii de mangan Mn²⁺ se manifestă interacțiuni dipol-dipol, ca mecanism predominant de lărgire la liniei de absorbție. Micșorarea pantei de creștere a lărgimii liniei de rezonanță pentru concentrațiile cuprinse între 5 % mol < $y \leq 20$ %mol ne indică faptul că în acest interval ioni de Mn²⁺ participă, pe lângă interacțiunile dipol-dipol, și la interacțiuni magnetice de superschimb.

Peste concentrația de 20 %mol linia de rezonanță se îngustează evidențiind faptul că peste această concentrație ionii Mn^{2+} participă predominant la interacțiuni magnetice de superschimb. Intensitatea liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ crește până la concentrația $y = 40$ %mol după care scade, intensitatea semnalului nemaifiind proporțională cu concentrația de mangan, ceea ce sugerează apariția ionilor de mangan în starea de valență 3+ (Mn^{3+}) [25,26].

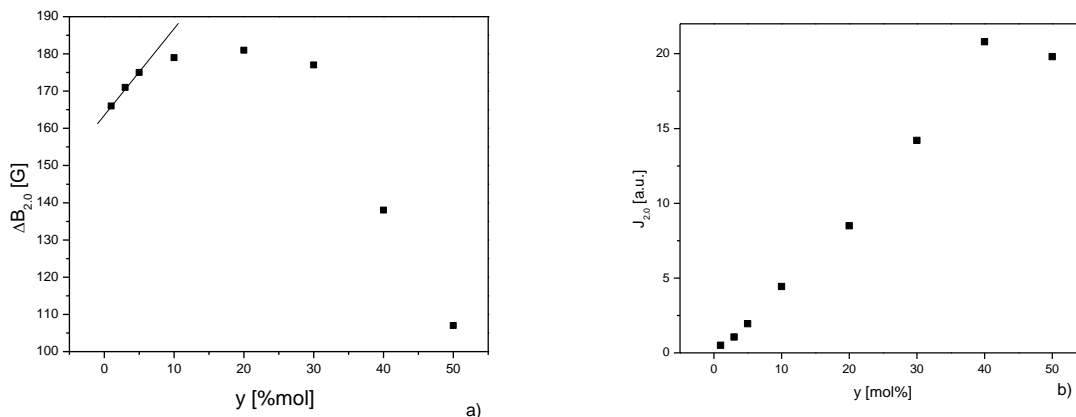


Fig. IV.5.2. Dependența de conținutul de MnO a lărgimii (a) și intensității (b) liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2$

În spectrele corespunzătoare unor concentrații mici de oxid de mangan ($y \leq 10$ %mol) se observă prezența liniei de rezonanță centrată la $g_{ef} \approx 4,3$, tipică ionilor de mangan izolați, poziționați în vecinătăți de simetrie cubică distorsionată tetraedral sau rombic [27] (fig. IV.5.1.).

Intensitatea acestei linii crește până la $y = 5$ %mol datorită creșterii numărului de ioni de Mn^{2+} în același timp cu creșterea conținutului de oxid de mangan. Peste concentrația de 5 %mol intensitatea liniei scade datorită modificărilor în configurațiile vecinătăților ionilor de Mn^{2+} , care nu mai asigură izolarea magnetică a ionilor de Mn^{2+} . Evoluția lărgimii liniei de absorbție de $g_{ef} \approx 4,3$ urmărește evoluția intensității liniei, astfel încât până la concentrația de 5 %mol ea crește, datorită creșterii numărului de ioni de Mn^{2+} , apoi scade (fig. IV.5.3.).

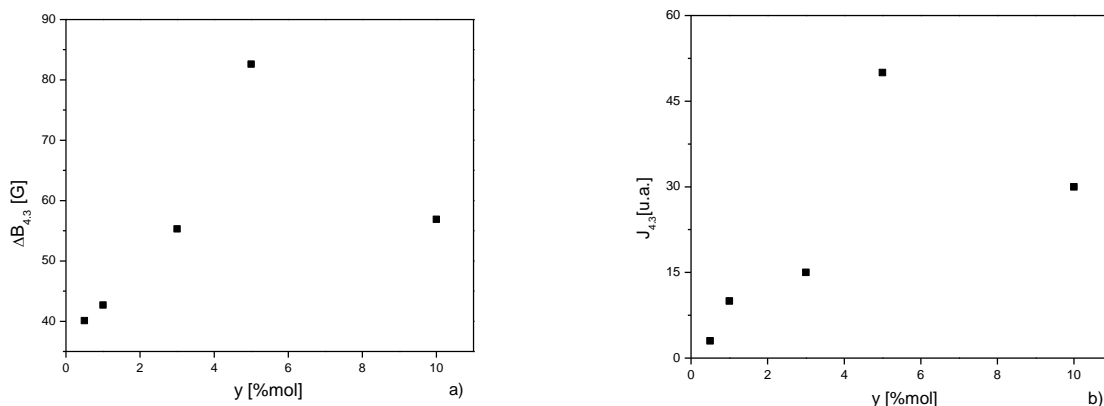


Fig. IV.5.3. Dependența de conținutul de MnO a lărgimii (a) și intensității (b) liniei de rezonanță de la $g_{ef} \approx 4,3$

Din analiza datelor magnetice și a celor referitoare la linia de rezonanță de la $g_{ef} \approx 2,0$ se poate remarca că ele concordă, indicând participarea ionilor de mangan la interacțiuni dipolare și la cele de superschimb magnetic în domeniul de concentrații corespunzătoare stabilite prin ambele metode de studiu.

Bibliografie selectivă

- [I.1.] D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessz, F.Winter, Chimia stării solide, Ed. Șt. Enc., Buc., vol. 1, 1983;
- [I.2.] I. Ardelean, Introducere în studiul materialelor oxidice cu structură vitrosă, Ed. Napoca Star, Cluj-Napoca, 2002;
- [I.3.] D.R.Uhlmann, R.R.Shaw, J. Non-Cryst. Solids, 1, 347 (1969);
- [I.4.] W.L.Konijnendijk, J.M.Stevens, J. Non-Cryst. Solids, 18, 307 (1975);
- [I.5.] B.N.Meera, J. Ramakrishna, J. Non-Cryst. Solids, 159, 1 (1993);
- [I. 6.] Al.Nicula, M.Peteanu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Physica XXI, 42 (1976);
- [I. 7.] E.Burzo, I.Ardelean, I.Ursu, J. Mat. Sci., 15, 581 (1980);
- [I. 8] I.Ardelean, M.Peteanu, S.Simon, V.Simon, F.Ciorcaș, C.Bob, S.Filip, Indian J. Phys., 74A (5), 467 (2000);
- [I. 9.] R.Ciceo-Lucăcel, I.Ardelean, Int. J. Mod. Phys. B, 18(20/21), 2915 (2004);

- [I.10.] Gh. Ilonca, I. Ardelean, O. Cozar, J. Magn. Magn. Mat., 54-57, 223 (1986);
- [II.11.] A. Gale, A.K. Jain, L. Vallow, Int. J. Radiation Oncology-Biology-Physics, 69, 3 (2007);
- [IV.12.] P. Tarte, Spectrochim. Acta 18, 467 (1962);
- [IV.13.] R. A. Condrate, J. Non – Cryst. Solids 84, 26 (1986);
- [IV.14.] J. F. Duce, J. J. Videau, M. Couzi, Phys. Chem. Glasses 34, 212, (1993);
- [IV.15.] G. Srinivisarao, N. Veeraiah, J. Alloys Compounds 327, 52, (2001);
- [IV.16.] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, J. Phys. Chem. 91, 1073, (1987);
- [IV.17.] E.I. Kamitsos, M. A. Karakassides and G.D. Chryssikos, Phys. Chem. Glasses, 30, 229 (1989);
- [IV.18.] Y.D. Yiannopoulos, G.D. Chryssikos and E.I. Kamitsos, Phys. Chem. Glasses, 42 (3), 164 (2001);
- [IV.19.] M. M. El-Desoky, H. Farouk, A. M. Abdalla and M. Y. Hassaan, J. Mat. Sci.: Mat. Electronics, 9, 77 (1998);
- [IV.20.] I. Ardelean, M. Peteanu, R. Ciceo-Lucăcel and I. Bratu, J. Mat. Sci.: Mat. Electronics, 11, 11 (2000);
- [IV.21.] I. Bratu, I. Ardelean and R. Ciceo-Lucăcel, Rom. Rep. Phys., Vol. 51, 7-10, 955, (1999);
- [IV.22.] *S.C. Baidoc* și I. Ardelean, Modern Physics Letters B, 24, 1, 51, (2010);
- [IV.23.] *Sergiu C. Baidoc*, I. Ardelean, Petru Pascuta, Physica B: Condensed Matter, 406, 4253, (2011);
- [IV.24.] J.C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herreillat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez and E. Philippot, J. Solid State Chem., 132, 411 (1997);
- [IV.25.] V. Timar și I. Ardelean, JOAM, 10, (12), 3212, (2008);
- [IV.26.] I. Ardelean, M. Peteanu, R. Ciceo – Lucăcel, “Studii de rezonanță paramagnetică electronică și magnetice ale unor ioni 3d în sticlele pe bază de B₂O₃”, Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2005;
- [IV.27.] I. Ardelean, M. Peteanu, Gh. Ilonca, Phys. Stat. Sol. (a), 58, K33, (1980);

Concluzii selective

Lucrarea de față prezintă rezultatele obținute pentru probe din sistemele: $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$, respectiv $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol.

Pentru un studiu comparativ cât mai corect al sistemele mai sus menționate, acestea au fost preparate în aceleași condiții (cuptorul, creuzetele, temperaturile de echilibru la topire și durata topirii fiind aceleași). Metodele de investigare alese au fost măsurătorilor prin raze X, spectroscopia de absorbție în infraroșu și spectroscopia Raman, rezonanță paramagnetică electronică (RPE) și prin măsurători de susceptibilitate magnetică.

În urma măsurătorilor prin raze X se poate concluziona că pentru sticlele din sistemele $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(100-x)[z\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq x \leq 10$ % mol și $z = 1; 2; 3$, respectiv $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol s-au format sticle omogen pe tot domeniul de concentrații de Ag_2O și MnO .

În urma studiilor prin spectroscopie de absorbție în IR și efect Raman efectuate asupra probelor din aceste sisteme se pot trage următoarele concluzii:

1. În matricile sistemelor studiate unitățile structurale predominante sunt cele în care borul este tricoordinat.
2. Spectroscopia în infraroșu a pus în evidență unități structurale caracteristice oxidului de bor (grupări di-, tri-, tetra-, penta-, orto- și piro-borate) precum și prezența oxidului de arsen (legături As-O), ceea ce înseamnă că în aceste sticle și As_2O_3 este formator de rețea vitroasă.
3. Spectrele sistemelor investigate se modifică cu adăugarea progresivă de Ag_2O .
4. Înlocuirea parțială a Ag_2O cu oxidul de mangan în sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol duce la creșterea gradului de dezordine în sticlele studiate, fapt susținut de lărgirea benzilor din spectrele FT-IR și Raman. Prin măsurători de absorbție în IR s-a evidențiat aplatizarea puternică a benzilor pentru concentrații $y \geq 1$ %mol.

5. Prezența oxidului de argint nu a fost pusă în evidență pentru nici un sistem, nici prin spectroscopia FT-IR și nici prin spectroscopia Raman.
6. Creșterea valorii raportului A_T indică favorizarea formării unităților structurale în care borul este tetracoordinat, dar valorile lui subunitare evidențiază faptul că în aceste sticle sunt predominante unitățile structurale în care borul este tricoordinat.

În urma studiilor prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) și prin măsurători de susceptibilitate magnetică efectuate asupra probelor din a sistemul $(1-y)\text{Ag}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}\cdot 9[2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{As}_2\text{O}_3]$ cu $0 \leq y \leq 50$ %mol, se pot trage următoarele concluzii:

- Spectrele RPE obținute pentru aceste sisteme sunt caracteristice ionilor Mn^{2+} și constau în absorbțiile de rezonanță centrate la $g_{\text{ef}} \approx 4,3$ și $g_{\text{ef}} \approx 2,0$. Caracteristicile semnalelor de rezonanță și evoluția parametrilor RPE reflectă modificările structurale în sistem, în funcție de conținutul de MnO din matricea vitroasă.
- Linia de rezonanță de la $g_{\text{ef}} \approx 4,3$ este caracteristică ionilor de mangan izolați, poziționați în vecinătăți de simetrie cubică distorsionată tetraedral sau rombic; această linie apare în spectrele RPE până la concentrația $y = 10$ %mol.
- Absorbția de la $g_{\text{ef}} \approx 2,0$ este datorată ionilor Mn^{2+} izolați având semnale cu shf rezolvată, precum și celor implicați în interacțiuni dipol-dipol sau/și de superschimb magnetic.
- Evoluția parametrilor acestei linii ($\Delta B, J$) pun în evidență ioni de mangan implicați în interacțiuni dipol-dipol, precum și ioni de mangan implicați în interacțiuni magnetice de superschimb.
- Proprietățile magnetice ale probelor studiate depind de conținutul de oxid de mangan.
- Constanta Curie molară crește odată cu creșterea concentrației de MnO ceea ce înseamnă creșterea conținutului de ioni paramagnetici.