



UNIVERSITATEA "BABES-BOLYAI"
FACULTATEA DE FIZICA

Dana Găvre

*Studiul influenței compoziției matricii vitroase asupra
comportării ionilor de tranziție*

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific
Prof. Univ. Dr. Ioan Ardelean

Cluj-Napoca
2010

Cuprins:

Introducere	6
Capitolul 1. Materiale oxidice cu structura vitroasa	9
1.1. Notiuni introductive	9
1.1.1. Solid necristalin, structuri cristaline, amorse si vitroase	9
1.1.2. Tranzitia vitroasa	10
1.2. Obtinerea materialelor oxidice cu structura vitroasa	12
1.2.1. Materii prime pentru industria sticlei	12
1.2.2. Prepararea materialelor oxidice cu structura vitroasa	15
1.2.3. Obtinerea materialelor oxidice cu structura vitroasa folosind metoda subracirii topiturilor	16
1.2.4. Alte metode de obtinere a materialelor oxidice cu structura dezordonata	17
1.3. Structura P_2O_5 in stare cristalina si vitroasa	19
1.4. Aplicatii ale sticlelor oxidice	24
1.4.1. Sticle oxidice semiconductoare	24
1.4.2. Sticle cu corozione controlabila in medii biologice	25
1.4.3. Sticle radioterapeutice	26
1.4.4. Sticle oxidice cu proprietati bioactive	26
1.4.5. Sticle oxidice cu proprietati pentru stocarea deseurilor radioactive	27
1.4.6. Alte aplicatii ale sticlelor oxidice	27
Bibliografie	28
Capitolul.2. Unele metode de studiu ale structurii materialelor oxidice vitroase	31
2.1. Metoda de difractie prin raze X	31
2.1.1. Identificarea fazelor necristaline	32
2.2. Spectroscopia de absorbtie in infrarosu	34
2.2.1. Tipuri de vibratii	37
2.3. Spectroscopia Raman	38
2.3.1. Informatii structurale obtinute din masuratori Raman	41
2.3.2. Complementaritatea spectroscopiilor Raman si IR	42
2.4. Rezonanta Paramagnetica Electronica (RPE)	43

2.4.1. Caracteristici specifice ale spectrelor RPE in cazul Mn^{2+}	47
Bibliografie	49
Capitolul 3. Metodica experimentală	50
3.1. Prepararea și pregătirea probelor	50
3.2. Tehnicile de măsură utilizate	52
3.2.1. Obținerea spectrelor prin difracție de raze X	52
3.2.2. Obținerea spectrelor de absorbție în IR	54
3.2.3. Obținerea spectrelor Raman	55
3.2.4. Obținerea spectrelor RPE	59
Bibliografie	61
Capitolul 4. Rezultate obținute în urma studiului sticlelor fosfatice	
de tipul $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$	62
4.1. Caracteristici structurale ale sticlelor binare $[yP_2O_5 \cdot CaO]$	62
4.1.1. Studiul comparativ al structurii sticlelor binare $[yP_2O_5 \cdot CaO]$ folosind difracția prin raze X	62
4.1.2. Studiul comparativ al structurii sticlelor binare $[yP_2O_5 \cdot CaO]$ folosind absorbția în IR	64
4.1.3. Studiul comparativ al structurii sticlelor binare $[yP_2O_5 \cdot CaO]$ folosind efectul Raman	70
Concluzii	73
Bibliografie	74
4.2. Caracteristici structurale ale sticlelor ternare $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$	76
4.2.1. Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$ prin absorbție în IR	76
4.2.2. Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$ prin efect Raman	91
4.2.3. Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$ prin RPE	96
Concluzii	110
Bibliografie	115

Introducere

Sticlele fosfatice sunt materiale importante atat stiintific cat si tehnologic din cauza ca in general prezinta unele proprietati fizice mai bune decat alte sticle cum ar fi coeficienti de expansiune termica mari, temperatura de topire joasa, transmisie in ultraviolet (UV) si caracteristici optice. Ceea ce limiteaza utilizarea lor in multe aplicatii este durabilitatea lor chimica slaba. O cale de a creste durabilitatea chimica este aditia de diferiti oxizi la sticlele fosfatice. Proprietatile specifice ale sticlelor fosfatice pot fi intelese numai daca se cunoaste comportamentul lor in intreg domeniul de compozitie.

Studiul prezentat in aceasta teza are ca obiectiv obtinerea de noi date experimentale si clarificarea fenomenului fizic care determina comportarea structurala a sticlelor pe baza de P_2O_5 cu CaO ca si modificador de retea si dopate cu ioni de mangan. Pentru a obtine aceste informatii s-a preparat si investigat prin difractie prin raze X, spectroscopie in IR, spectroscopie Raman si rezonanta paramagnetica electronica sistemul oxidic vitros $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$, unde $0 \leq x \leq 50$ mol % si $y = 3 \div 1$.

Teza este structurata in patru capitole. In primul capitol sunt prezentate notiuni generale cu privire la materialele vitroase, structura cristalina si vitroasa a P_2O_5 si aplicatii ale sticlelor fosfatice. Al doilea capitol prezinta aspecte teoretice despre metodele studiate in determinarea proprietatilor structurale ale sticlelor investigate. In capitolul trei sunt prezentate informatii cu privire la modul de preparare al probelor si tehnicile experimentale utilizate. In capitolul patru sunt prezentate si discutate rezultatele experimentale obtinute in cazul sistemelor de sticle investigate. La sfarsit sunt prezentate concluziile generale care evidentiaza cele mai importante rezultate ale acestei teze.

Cuvinte cheie: sticle fosfatice, ioni de mangan, difractie prin raze X, spectroscopie IR, spectroscopie Raman, EPR.

Capitolul 1

Materiale oxidice cu structura vitroasa

Oxidul formator in sticlele fosfatice este P_2O_5 . Tetraedrul PO_4 reprezinta unitatea structurala care sta la baza formarii diferitelor grupari fosfatice, acestea se leaga prin oxigenii punctati covalent pentru a forma diferiti anioni fosfatici. Tetraedrele sunt clasificate folosind terminologia Q^i [21] unde "i" reprezinta numarul oxigenilor punctati pe tetraedru [20]. Aceste tetraedre sunt: Q^3 – retea tridimensionala incrucisata, Q^2 – lanturi si inele metafosfatice, Q^1 - grupari pirofosfatice and Q^0 – grupari ortofosfatice.

P_2O_5 este diferit de alti formatori de sticle datorita existentei oxigenului terminal pe fiecare formator de retea. Acest oxigen terminal prezinta o legatura dubla scurta ($P=O$), care confera un caracter de dubla legatura covalenta electronului de valenta additional. Din prezenta acestor oxigeni terminali rezulta ca structura sticlelor fosfatice este mai putin incrucisata.

Capitolul 2

Cateva metode de studio ale structurii materialelor oxidice vitroase

Acest capitol prezinta cateva metode de studio utilizate in investigarea structurii si proprietatilor sistemelor vitroase. In acest studiu am ales ca si metode de investigare difractia prin raze X, spectroscopiile IR si Raman si rezonanta paramagnetica electronica.

Difractia prin raze X ofera informatii utile cu privire la structura solidului cristalin, informatii care sunt utile pentru a determina structurile moleculare simple si complexe. In aditie, aceasta metoda este cea mai utila pentru a determina starea cristalina sau vitroasa a materialului.

Spectroscopia de absorbtie in IR se foloseste pentru a obtine informatii cu privire la structura componentelor materialelor. Radiatia este absorbita de moleculele organice si convertita in energie de vibratie moleculara. Cand energia radianta coincide cu o vibratie moleculara specifica, apare absorbtia. Numerele de unda la care radiatia este absorbita ne dau informatii privind gruparile functionale prezente in molecule.

Spectroscopia Raman care este complementara spectroscopiei in IR, aduce contributii utile studiului vibratiilor moleculare. Mecanismul de interactie al radiatiei electromagnetice cu vibratia moleculara, care sta la baza spectroscopiei Raman, difera de cel care sta la baza spectroscopiei in IR. Efectul Raman este indus de variatia

distributiei de sarcina electronica sub efectul radiatiei electromagnetice aplicate si nu de variatia distributiei de sarcina nucleare a moleculei.

RPE este o metoda larg aplicata in studiul starilor fundamentale si a caracterizarii efectului vecinatatilor asupra nivelelor energetice a centrilor paramagnetici. Metoda consta in studiul separarii nivelelor energetice ale atomilor in prezenta unui camp magnetic extern. Aceasta metoda este una din cele mai importante tehnici pentru investigarea ordinii locale.

Capitolul 3

Tehnici experimentale

Pentru a urmari cele prezentate mai sus am preparat urmatoarele sisteme de sticle: $x\text{MnO} \cdot (100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$, unde $0 \leq x \leq 50\%$ mol si $y = 1, 1.5, 2, 2.5, 3$. Probele au fost obtinute prin metoda subracirii topiturii. Pentru obtinerea sticlelor studiate s-au folosit urmatoarele substante de puritate pentru analiza: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CaCO_3 si MnCO_3 . Aceste substante au fost amestecate in proportii stoechiometrice date de formula de mai sus, mojarate un timp suficient de lung pentru a se realiza o buna omogenizare si apoi au fost introduse direct la temperatura de 1200°C intr-un cuptor electric, unde au fost tinute timp de 5 minute. Creuzetele utilizate in acest sens au fost de alumina sinterizata (Al_2O_3). Temperatura si durata de topire au fost alese tinandu-se seama de temperaturile de descompunere si de topire ale componentilor care intra in compozitia probelor. Racirea probelor s-a realizat prin turnarea masei topite pe placa de otel inoxidabil aflata la temperatura camerei.

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

Spectrele de absorbtie in IR au fost inregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul cu transformata Fourier de tip Jasco FT/IR-6000 in domeniul spectral $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, cu o rezolutie de 4 cm^{-1} , utilizind tehnica pastilarii in KBr. Pentru a obtine spectre de buna calitate, probele au fost mojarate intr-un mojar de agat pentru a obtine particule de dimensiuni micrometrice..

Spectrele Raman au fost inregistrate la temperatura camerei cu un spectrofotometru Jasco Raman cu Laser de tipul NRS-3000 cu un detector CCD racit in aer intr-o geometrie de imprastiere si folosind o dispersie de $600/\text{mm}$. Obiectivul

microscopului folosit pentru studii a fost 100X. Ca excitare, s-a folosit o linie de emisie a laserului cu lungimea de unda de 532 nm si 785 nm pentru studiul matricilor, respectiv pentru studiul sistemelor cu o putere la suprafata probei de 1.59 mW, respectiv 85 mW.

Spectrele RPE au fost obtinute cu un spectrometru RPE Bruker ELEXSYS E500 in banda X (9.4 GHz) si cu o modulatie de camp de 100 kHz. Masuratorile s-au realizat de la temperatura azotului lichid pana la camera. Unitatea de temperatura variabila folosita este de tipul ER 4131VT. Pentru a evita alterarea structurii sticlei datorita conditiilor ambientale, probele au fost inchise imediat dupa preparare in tuburi de cuarț de acelasi calibru.

Capitolul 4

Rezultate obtinute in urma studiului sticlelor fosfatice $x\text{MnO} \cdot (100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$,

unde $0 \leq x \leq 50$ % mol si $y = 3 \div 1$

4.1. Caracteristici structurale ale sticlelor binare

$[y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$, unde $y = 3 \div 1$

4.1.1. Studiul comparativ al structurii sticlelor binare $y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$

($y = 3 \div 1$) folosind difractia prin raze X

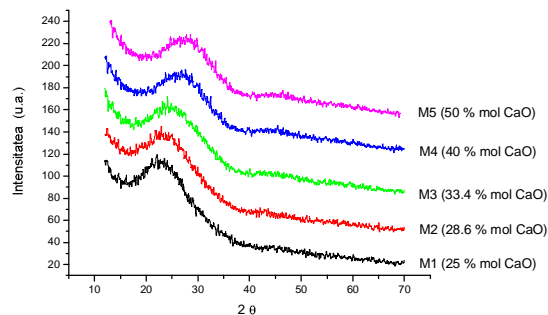


Fig. 4.1. Difractogramele de raze X ale matricilor vitroase de tipul $y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$

Difractogramele probelor investigate consta din maxime largi tipice sistemelor vitroase. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline. Se observa ca odata cu cresterea continutului de oxid de calciu in probe primul maxim de difractie se deplaseaza spre unghiuri de imprastiere mai mari. Din deplasarea spre unghiuri mai mari rezulta ca distanta interatomica medie scade, aceasta este datorata prezentei in numar din ce in ce mai mare a atomilor de calciu. Prin scaderea distantei interatomice

rezulta ca structura sticlelor studiate devine mai compacta cu cresterea concentratiei de CaO.

4.1.2. Studiul comparativ al structurii sticlelor binare

[$y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$] ($y = 3 \div 1$) folosind absorbtia in IR

In figura 4.3. si figura 4.4. sunt prezentate spectrele experimentale si respective deconvolutia spectrelor de absorbtie in IR ale sticlelor studiate. Exista similaritati intre spectrele matricilor datorita in principal benzilor P_2O_5 vitros, care se gasesc in matricile investigate se deplaseaza spre numere de unda mai mici sau mai mari, si aceste sunt datorate unitatilor fosfatice care apar odata cu aditia oxidului modifier CaO.

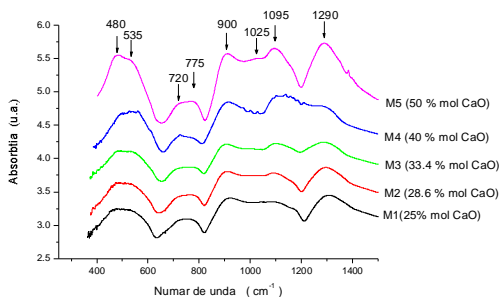


Fig. 4.3. IR absorption spectra of $y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$ glasses

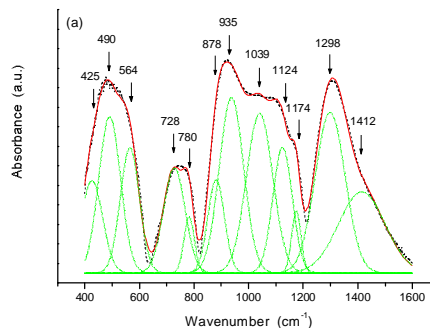


Fig. 4.4. Deconvoluted spectra of $y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$ glasses

Rezultatele obtinute in urma procesului de deconvolutie sunt:

Din analiza spectrelor IR rezulta ca banda larga de la $400\text{-}566\text{ cm}^{-1}$ consta din mai mult decat o banda de absorbtie. Acest invelis consta din trei benzi componente centrate la $\sim 400\text{ cm}^{-1}$, $\sim 478\text{ cm}^{-1}$ si $\sim 564\text{ cm}^{-1}$. S-a observat o deplasare spre numere de unda mai mici a benzii de la $\sim 564\text{ cm}^{-1}$ cu cresterea concentratiei de CaO. Date recente din literatura de specialitate [3] au evidentiat ca banda de la $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ este atribuita vibratiilor de deformare ale legaturii P-O. Banda de absorbtie de la 478 cm^{-1} a fost atribuita armonicilor vibratiilor de deformare ale legaturilor O=P-O [4] si banda de la 560 cm^{-1} a fost atribuita vibratiilor de deformare ale fosforului punctat $\delta(\text{O-P-O})$ al structurii de tipul Q^1 [5]. Se poate observa ca, proportia de fosfori punctati, indicata prin aria relativa, creste cu concentratie de CaO. Cresterea numarului de fosfori punctati

reflecta modificarile in retea vitroasa datorate cresterii ordinii locale in matricile fosfatice cu variatia concentratiei de CaO de la 25 % mol la 50 % mol.

Pe baza observatiilor existente in literatura de specialitate [6], banda centrata la $\sim 727 \text{ cm}^{-1}$ a fost atribuita legaturii covalente dintre un oxigen nepuntat si ionul de calciu ca vibratie de intindere P-O-Ca. Banda IR de la $\sim 776 \text{ cm}^{-1}$ a fost atribuita vibratiilor simetrice de intindere P-O-P in inele [7-9] si aceasta banda creste incet in intensitate pana la 33,4 % mol CaO si apoi descreste datorita ordonarii retelei fosfatice. In acord cu aceasta ordonare, se poate observa o crestere a numarului de vibratii de intindere P-O-Ca de la 33,4 % mol CaO.

Absorbtia IR in regiunea $850\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ este sensibila pentru diferite grupari metafosfatice de forma lant-, inel-, grupari terminale [10-11]. Din analiza spectrala a acestei regiuni rezulta existenta a cinci benzi: ~ 880 , ~ 930 , ~ 1020 , ~ 1120 si $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$. Banda de absorbtie de la $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ a fost atribuita vibratiilor asimetrice de intindere ale gruparilor P-O-P unite cu lanturi lineare metafosfatice [12, 13] in timp ce banda de la 930 cm^{-1} a fost atribuita vibratiilor asimetrice de intindere ale gruparilor P-O-P unite cu inele metafosfatice mari [11, 14]. Banda de la $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ a fost atribuita vibratiilor asimetrice de intindere ale gruparilor (P-O-P), modul $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$, unite cu inele metafosfatice mici ca si ciclotrifosfati $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ sau inele mai mici [11]. Banda de la $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ a fost atribuita vibratiilor asimetrice de intindere ale gruparilor PO_2^- , modul $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ [7, 9]. Banda de la 1174 cm^{-1} este asociata cu gruparile fosfatice terminale PO_3^{2-} [5].

In urma procesului de deconvolutie al spectrelor IR ale sticlelor studiate rezulta ca, continutul total al punctilor P-O-P cu structura inelara ($924\text{-}948 \text{ cm}^{-1}$) descreste odata cu cresterea concentratiei de CaO. Descresterea ariilor relative (tabelul 4.1) al benzilor componente produse prin astfel de structuri inelare este o indicatie buna pentru formarea gruparilor terminale PO_3^{2-} si a gruparilor P-O-P cu structura de lant. Din cauza cresterii ordinii locale in retea fosfatice, structurile inelare se rup in bucati scurte cum ar fi lanturi de tip – meta (metachain) mici si grupari terminale fosfatice. Acest proces conduce la descresterea lungimii lanturilor fosfatice [17].

Alte doua benzi observate la $\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ si $\sim 1386 \text{ cm}^{-1}$ au fost atribuite vibratiilor asimetrice de intindere [16] si respectiv, vibratiilor simetrice de intindere ale gruparilor (P=O) [19, 15]. Deplasarea spre numere de unda mai mici a benzii de

absorbție corespunzătoare grupării P=O cu creșterea conținutului de CaO este posibil să se datoreze efectului de polarizare al cationului modificator (Ca^{2+}). Această sugestie este confirmată de apariția benzii pirofosfatice de la $1090\text{--}1123\text{ cm}^{-1}$. Schimbarea frecvenței de vibrație a grupărilor pirofosfatice cu creșterea concentrației de CaO cauzează o scădere a frecvenței de vibrație a grupărilor P-O⁻ de la ~ 1123 la $\sim 1091\text{ cm}^{-1}$.

Modificarea structurii metafosfatice, rezultată prin creșterea concentrației de CaO poate fi interpretată în termenii modificării densității de spin la poziția anionului [11]. Prin creșterea concentrației de CaO, unele din structurile de tip inel (anioni fosfatici slab condensati) se rup și formează structuri mai mici de tipul lanțurilor scurte și structurilor terminale (anioni fosfați puternic condensati). Astfel, densitatea de spin la poziția structurii inelare poate scădea în timp ce, cea corespunzătoare structurilor de tip lanț și celei terminale poate crește cu creșterea concentrației de CaO. Compactitatea rețelei sticlei după adăugarea de CaO se datorează creșterii densității legăturii încrucișate a fiecărui ion de calciu prin ruperea legăturilor care conectează grupările PO_4 vecine și/sau prin convertirea inelelor metafosfatice în lanțuri și grupări terminale. Din această cauză, ionii de calciu furnizează legături încrucișate ionice între oxigenii nepunși ai diferitelor lanțuri și/sau grupări. Această legătură încrucișată crește taria legăturii și în consecință ne așteptăm ca sticla să se îmbunătățească [17, 18].

4.1.3. Studiul comparativ al structurii sticlelor binare [$y\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$] ($y = 3\div 1$) folosind efectul Raman

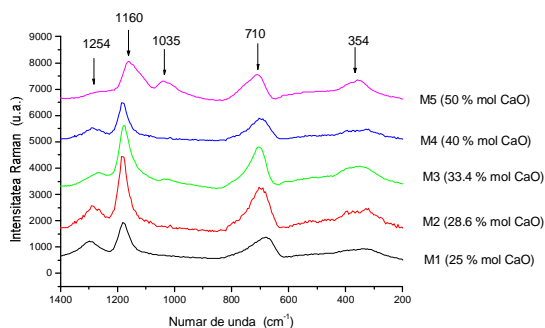


Fig. 4.6. Spectrele raman ale sistemului $y\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$

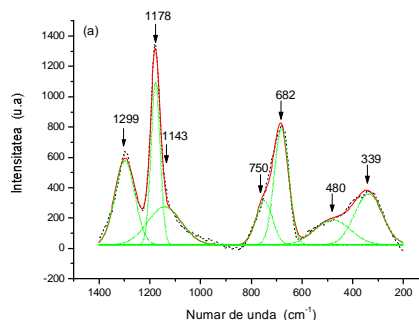


Fig. 4.7. Deconvoluție tipică pentru spectrele din sistemul $y\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$

In figura 4.6. si figura 4.7. sunt prezentate spectrele Raman experimentale respectiv deconvolutia unui spectru experimental al sticlelor studiate. Exista similaritati intre spectrele matricilor datorita principalelor benzi ale P_2O_5 vitros care se gasesc in matricile investigate si care se deplaseaza spre numere de unda mai mici sau mai mari.

Rezultatele obtinute in urma procesului de deconvolutie sunt:

Deconvolutia spectrului Raman al sticlei $25CaO \cdot 75P_2O_5$ ($x = 25$ % mol) este reprezentat in figura 4.7. Benzile de la aproximativ 340 cm^{-1} si 480 cm^{-1} sunt atribuite vibratiilor de deformare ale legaturilor O-P-O si respectiv P-O-P [19]. Banda de la $\sim 682\text{ cm}^{-1}$ este atribuita vibratiilor simetrice de intindere P-O-P [21, 22]. O alta banda datorata vibratiilor simetrice de intindere ale legaturilor P-O-P se observa in spectrul sticlei metafosfatice la $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ [23, 24]. Banda de la 1143 cm^{-1} a fost atribuita vibratiilor simetrice de intindere a doi atomi de oxigen nepuntati (NO) legati de atomul de fosfor (PO_2) in tetraedre fosfatice Q^2 [21-25]. Alte doua benzi observate la $\sim 1178\text{ cm}^{-1}$ si $\sim 1299\text{ cm}^{-1}$ au fost atribuite gruparilor simetrice "tensionate" (PO_2) (unitati structurale legate, posibil trei sau patru inele legate intre ele) [26] si gruparilor simetrice de intindere ale legaturilor P=O [22, 26].

Pentru o sticla cu continut de oxid de calciu mai mare ($x = 50$ % mol), reseaua fosfatice este puternic afectata si pentru concentratii $x \geq 33.34$ % mol apare o noua banda la aproximativ 1036 cm^{-1} , iar alte doua benzi se pot observa in jur de 963 cm^{-1} si 1117 cm^{-1} pentru $x = 50$ % mol. Banda de la $\sim 1036\text{ cm}^{-1}$ este atribuita vibratiilor simetrice de intindere ale gruparilor $(PO_3)^{2-}$ apartinand speciilor Q^1 [27, 28], in timp ce banda de la $\sim 1117\text{ cm}^{-1}$ este datorata gruparilor simetrice de intindere (PO_3) ale speciilor Q^1 [24]. Banda de la aproximativ 963 cm^{-1} este datorata vibratiilor simetrice de intindere (PO_4) ale speciilor Q^0 [24]. In terminologia Q^n , n reprezinta numarul de oxigeni puntati (PO) per tetraedru PO_4 . Banda corespunzatoare gruparilor simetrice "tensionate" $(PO_2)_{sym}$ a disparut.

Banda asimetrice de la $\sim 682\text{ cm}^{-1}$ atribuita vibratiilor simetrice de intindere ale lanturilor fosfatice lungi s-a deplasat la 702 cm^{-1} datorita descresterii lungimii lanturilor fosfatice [25, 29]. Deplasarea acestei benzi poate fi deasemenea atribuita unei modificari a unghiului legaturii P-O-P ca efect al cresterii concentratiei de oxid modificador in reseaua fosfatice [29, 30]. Numarul de unda mare al benzii simetrice P-O-P este un rezultat al scaderii unghiului legaturii P-O-P, caracteristic pentru lanturile

fosfatice scurte [21, 22]. O a doua banda corespunzatoare vibratiilor simetrice de intindere se observa in sticla metafosfatica la $\sim 742 \text{ cm}^{-1}$ [31]. Aceasta banda se datoreaza fie lanturilor fosfatice foarte scurte, fie structurilor inelare [32], al caror numar creste in regiunea compositionala dintre sticlele ultrafosfatice (P_2O_5 pur) si cele metafosfatice. Numarul de unda mare al acestei benzi ($\sim 695 \text{ cm}^{-1}$) este compatibil cu lanturi fosfatice scurte [33].

Odata cu cresterea continutului de oxid de calciu, benzile caracteristice sticlelor fosfatice (vibratiile simetrice de intindere $(\text{POP})_{\text{sym}}$ (Q^2), vibratiile simetrice de intindere $(\text{P}=\text{O})_{\text{sym}}$) descresc puternic in intensitate, exceptie fac benzile corespunzatoare lanturilor fosfatice sau structurilor inelare si $(\text{PO}_3)_{\text{asym}}$ de intindere (Q^1). In acelasi timp, banda de la 480 cm^{-1} , care a fost atribuita modului de deformare al poliedrului fosfatic (PO_4) creste in intensitate deasemenea [18].

4.2. Caracteristici structurale ale sticlelor ternare

$x\text{MnO}\cdot(100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$, unde $0 \leq x \leq 50 \text{ \% mol}$ si $y = 3\div 1$

4.2.1. Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare

$x\text{MnO}\cdot(100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ prin absorbtie in IR

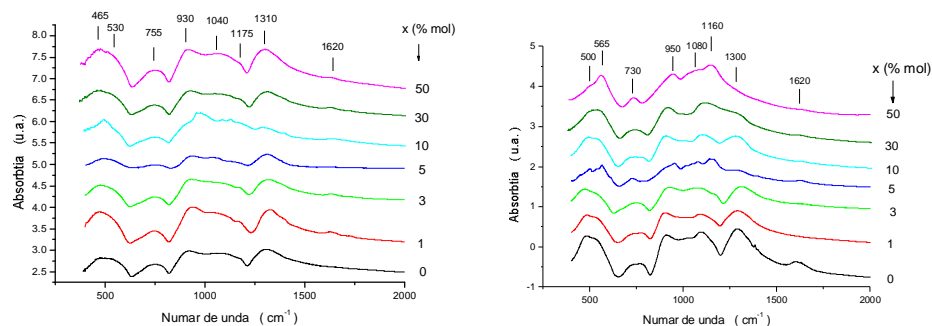


Fig.4.8a. si Fig.4.8e. Spectrele de absorbtie in IR ale sticlelor $x\text{MnO}\cdot(100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ din sistemele S1 si S5

In figurile 4.8a si 4.8e sunt prezentate spectrele de absorbtie in IR ale sistemelor S1 si S5. Spectrele sunt tipice pentru cele cinci sisteme investigate. In toate cazurile s-a

utilizat o procedura de deconvolutie si rezultatele pentru sistemul S5 vor fi prezentate in tabelul urmat.

Table4.4e. Atribuire si intensitatile relative ale benzilor IR pentru sistemul S5, x in % mol MnO

ν [cm^{-1}]	Assignments	x=0	x=1	x=3	x=5	x=10	x=30	x=50
390-416	$\delta(\text{P-O})$	6	3.1	5.6	4.5	5.1	8.5	7.8
470-500	$\delta(\text{O=P-O})$	11	10.9	15.5	4.7	12.3	11.7	1.2
545-565	$\delta(\text{O-P-O})$, Q^1 species	10.6	14.1	7.3	9.5	5.4	9.1	14.8
685-715	$\nu(\text{P-O-Ca})$	4.4	5.3	9.8	2.5	2.1	1.4	2.5
763-781	$\nu(\text{P-O-P})$ in rings, Q^3 groups	1.6	2.1	2.1	1.8	2.4	3.2	1.5
875-897	$\nu_{\text{asym}}(\text{P-O-P})$, liniar metaphosphate chain, Q^2	4.6	5.7	6.8	11.8	8.9	15	24.2
924-966	$\nu_{\text{asym}}(\text{P-O-P})$, large metaphosphate rings	9.7	8.6	8.4	1.2			
1001-1071	$\nu_{\text{asym}}(\text{P-O-P})$, small metaphosphate rings	10.5	11.5	11.4	8.5	15.7	9.7	11.2
1091-1133	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ modes	11.9	9.7	7.2	2.5	7.2	13	15.5
1157-1183	terminal phosphate groups, PO_3^{2-}	1.6	1.7	1.6	11.2	7.8	13	5.1
1279-1312	$\nu_{\text{asym}}(\text{P=O})$	15.7	18.8	12.2	12.2	9	11	11.4
1402-1454	$\nu_{\text{sym}}(\text{P=O})$	12.4	8.6	12.2	1.2	4.4	4.4	4.8

Rezultatele obtinute in urma procedurii de deconvolutie in toate cazurile sunt:

- Benzile caracteristice sticlelor metafosfatice descresc in intensitate cu cresterea continutului de MnO, exceptie facand cazul benzii asociate cu lanturile liniare metafosfatice in cazul sistemelor S3 ÷ S5 care creste pe tot domeniul de concentratii.
- Banda specifica gruparilor Q^1 devine mai intensa cu cresterea numarului de ioni de mangan.
- Banda centrata la $\sim 1174 \text{ cm}^{-1}$ asociata cu gruparile fosfatice terminale PO_3^{2-} creste in intensitate ceea ce indica formarea mai multor oxigeni nepuntati.

- In toate sistemele studiate prezenta apei rezulta din aparitia benzii de la ~ 1620 cm^{-1} , care a fost atribuita vibratiilor de deformare ale gruparilor H-O-H [23, 24].
- La concentratii mari de MnO in toate sistemele investigate se observa o crestere relativa a ordinii locale.

4.2.2. Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare

$x\text{MnO}\cdot(100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ prin efect Raman

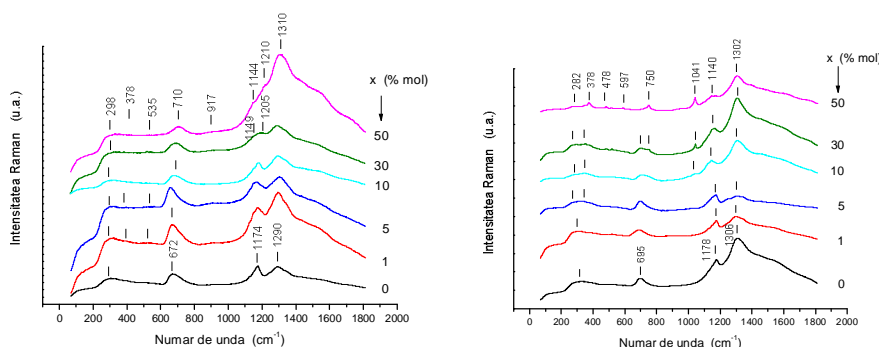


Fig.4.10. Spectrele Raman ale sticlelor $x\text{MnO}\cdot(100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}]$ din sistemele S1 si S5

In figurile 4.10a and 4.10e sunt prezentate spectrele Raman pentru sistemele oxidice S1 and S5. Numerele de unda si atribuirea benzilor pentru spectrele sistemelor S1÷S5 sunt prezentate in Tabelul 4.6. Rezultatele principale obtinute in cazul tuturor sistemelor investigate sunt:

Table 4.6. Numerele de unda si atribuirea benzilor pentru spectrele sistemelor S1÷S5

Wavenumber (cm^{-1})					Assignments
S1	S2	S3	S4	S5	
298	272	301	300	282	bending vibrations of the phosphate polyhedra
378	380	380	380	378	O-P-O bending modes
535	540	550	550	597	symmetric stretching of P-O- bonds
710	710	692	700	750	symmetric stretching mode of P-O-P bridging oxygens, $(\text{POP})_{\text{sym}}$, between Q^3 phosphate tetrahedra
917	910	897	900	900	symmetric stretching vibrations of isolated $(\text{PO}_4)^{3-}$, associated with Q^0 tetrahedra
			1040	1041	asymmetric stretching vibrations of $(\text{PO}_3)^{2-}$, Q^1 species
1144	1145	1178	1150	1140	symmetric stretching mode of O-P-O non-bridging oxygens,

					(PO ₂) _{sym} , Q ² phosphate tetrahedra
1210	1216				symmetric stretching mode of O-P-O, Q ² phosphate tetrahedra
1310	1297	1309	1308	1302	symmetric stretching of the P=O terminal oxygens, (P=O) _{sym} , associated with Q ³ tetrahedra

- Pana la 5 % mol MnO, unitatile structurale principale sunt similare in cele cinci sisteme si sunt caracteristice structurii metafosfatice [36].
- Aditia treptata de MnO la matricile vitroase cauzeaza ruperea lanturilor fosfatice lungi [37].
- Cu cresterea continutului de mangan, reseaua fosfatice se modifica gradual dintr-o structura metafosfatice intr-o structura unde sunt prezente unitatile ortofosfatice si pirofosfatice.
- Ionii de mangan influenteaza diferit matricile vitroase: sistemul S3 se modifica cel mai putin cu cresterea concentratiei de MnO; in cazul celorlalte sisteme, la concentratii mari de MnO se observa o crestere relativa a ordinii locale in cadrul retelei fosfatice, cea mai accentuata ordonare avand loc in cazul sistemului S5.

4.2.3. Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare

xMnO·(100-x)[yP₂O₅·CaO] prin Rezonanta Paramagnetica Electronica (RPE)

Spectrele inregistrate prezinta linii de rezonanta datorate ionilor de Mn²⁺ pentru toate concentratiile investigate. Dupa cum se poate observa din Figurile 4.11a ÷ 4.11e, forma spectrelor RPE depinde puternic de continutul de MnO al probelor si de compozitia matricilor. Spectrele consta din linii de rezonanta centrate la $g_{\text{eff}} \cong 2,0; 4,3$ si $3,3$; intensitatea lor relativa depinzand de continutul de oxid de mangan.

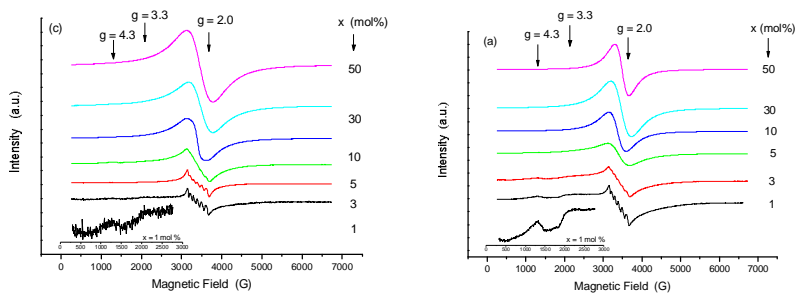


Fig.4.11. Spectrele EPR ale sticlelor xMnO·(100-x)[yP₂O₅·CaO] din sistemele S1 and S5

Semnalul de la $g_{\text{eff}} \cong 2.0$ se datoreaza ionilor Mn^{2+} situati in vecinatati cu simetrie octaedrala. Valoarea factorului g si structura hiperfina bine rezolvata cu o constanta de cuplaj hiperfin $A \cong 100$ G prezinta caracterul ionic al legaturii dintre ionii Mn^{2+} and O^{2-} generand simetria octaedrala a campului de ligand. Distributia axiala slaba se poate suprapune peste acest camp, variind in intensitate si orientare dintr-o vecinatatea in cealalta a ionilor de mangan [44, 45]. structura hiperfina se suprapune peste o linie de absorbtie larga, probabil datorata si ionilor Mn^{2+} , care interactioneaza dipolar; aceasta poate fi considerata ca un invelis al tuturor contributiilor la absorbtia de rezonanta avand $g_{\text{eff}} \cong 2,0$ datorate distributiei dezordonate a ionilor Mn^{2+} in matricile vitroase $\text{yP}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$ [48]. Cand continutul de MnO creste ($x \geq 5\%$ mol), structura hiperfina dispare datorita atat distributiei parametrilor campului cristalin cat si interactiilor magnetice de tip dipol-dipol si de superschimb [17, 18, 36, 59].

Vecinatatile puternic distorsionate ale simetriei octaedrale, supuse efectelor campului cristalin puternic, cauzeaza liniile de absorbtie centrate la $g_{\text{eff}} \cong 4,3$ si $3,3$. Aceste absorbtii sunt mai putin intense decat cea de la $g_{\text{eff}} \cong 2,0$ si apar numai pentru concentratii mici de MnO ($x \leq 5\%$ mol). Exista o concentratie relativ mica de ioni Mn^{2+} implicati in aceste unitati structurale. Lipsa structurii hiperfine a acestor linii de absorbtie se poate datora fluctuatiilor parametrilor campului de ligand in vecinatatea ionului Mn^{2+} si distributiei dezordonate a vecinatatilor octaedrale distorsionate [46]. Aceeasi comportare in domeniul concentratiilor mici s-a observat si in cazul sticlelor borate binare investigate anterior [47]. Prin urmare, influenta matricilor fosfocalcice si a celor borate asupra acestor rezonante este similara.

Evolutia liniilor de rezonanta cu cresterea continutului de ioni de mangan pentru linia de rezonanta centrata la $g_{\text{eff}} \cong 2,0$ poate fi urmarita prin dependenta de parametrii RPE caracteristici, largimea de linie, ΔB si intensitatea liniei, I (obtinuta ca si integrala ariei de sub semnalul de absorbtie). Variatiile corespunzatoare acestor parametri sunt reprezentate in figura 4.15. Dupa cum se poate observa, ΔB si I prezinta diferite evolutii pentru cele cinci sisteme investigate.

Pentru toate sistemele (S1÷S5) studiate se observa ca la concentratii mici de MnO ($x \leq 5\%$ mol), largimea de linie creste liniar, de unde rezulta ca interactiile magnetice prezente sunt cele de tip dipol-dipol [51, 52].

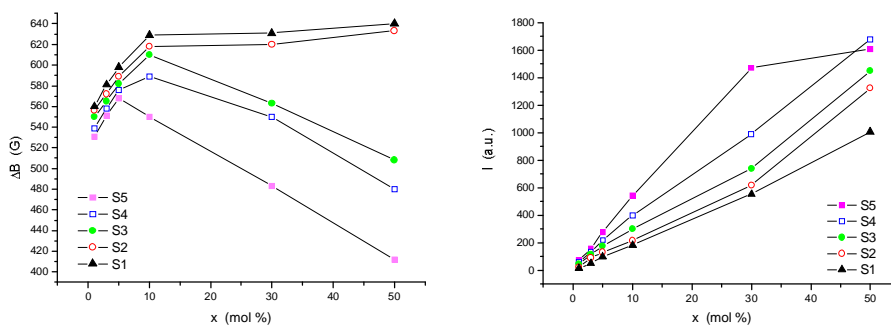


Fig. 4.15 Dependenta de compozitie a largimii de linie, ΔB si intensitatea liniei, J pentru sistemele S1÷S5

In cazul sistemelor S1÷S4, in domeniul de concentratii $5\% \leq x \leq 10\%$ mol MnO, se observa o abatere de la cresterea liniara, de unde rezulta ca in acest domeniu pe langa interactiunile dipolare apar si cele de superschimb.

Pentru sistemele S1 si S2, peste concentratia de 10% mol MnO, largimea de linie continua sa creasca dar mai usor. Din atenuarea in evolutia de crestere a largimii de linie, rezulta ca peste interactiunile dipolare se suprapun si cele de superschimb. In acest domeniu cele doua feluri de interactiuni sunt aproximativ egale.

In cazul sistemelor S3, S4 si respectiv S5, pentru concentratii mai mari de 10% mol si respectiv 5% mol, se observa o descrestere puternica a largimii de linie, care poate fi atribuita interactiilor de superschimb dintre ionii de mangan suficient de apropiati. Astfel de nivele de dopaj ale probelor impun clusterizarea progresiva a ionilor de mangan. In acest domeniu de concentratii domina interactiile de superschimb magnetic.

Pentru toate probele investigate, intensitatea, I , a liniei de rezonanta centrata la $g_{\text{eff}} \cong 2.0$ (Fig. 4.15b) creste cu cresterea lui x pe tot domeniul de concentratii investigat. In cazul sistemului S5, pentru concentratii $x \geq 30\%$ mol, se observa o crestere mai lenta a intensitatii liniei de rezonanta. In general, intensitatea semnalului este proportionala cu numarul de specii RPE active implicate in absorbtia de rezonanta. Din cresterea neliniara a lui I cu concentratia de mangan prezentata in figura 4.15b rezulta ca in sticlele $x\text{MnO} \cdot [y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ pot fi prezenti atat ioni Mn^{2+} cat si Mn^{3+} [49]. Existenta in sticlele fosforice a ionilor de mangan in aceste doua stari de valenta poate rezulta din procedura de sinteza. Se stie ca prin incalzirea MnCO_3 , folosit ca si material de pornire

in sinteza probelor, la temperaturi peste 1000 °C, pot sa apara atat ioni Mn^{2+} cat si ioni Mn^{3+} [59, 50].

In figura 4.17 sunt prezentate dependenta de temperature a intensitatii integrale pentru sistemele S1 and S5. Se poate observa ca aceste dependente sunt liniare tipice legii Curie-Weiss. Din aceste dependente s-a evaluat temperatura Curie paramagnetica θ_p . Temperaturile evaluate sunt prezentate in tabelul Table 4.8.

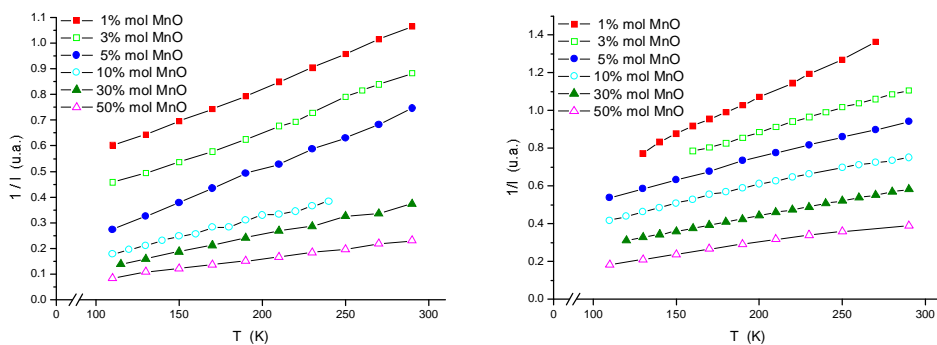


Fig. 4.17 Temperature dependences of $1/I$ for systems S1 and S5.

Toate valorile temperaturile θ_p sunt negative. In domeniul concentratiilor joase de MnO aceste valori sunt apropiate de 0 K, de unde rezulta ca in acest domeniu de compozitie ionii de mangan sunt izolati si prezinta un comportament paramagnetic. Pentru concentratii mari de MnO, comportamentul antiferomagnetic creste, aceasta comportare se observa deasemenea si cu cresterea concentratiei de CaO.

Table 4.8. Temperatura Curie paramagnetica, θ_p .

Sistems	θ_p (K)					
	1% mol MnO	3% mol MnO	5% mol MnO	10% mol MnO	30% mol MnO	50% mol MnO
S1	- 2K	- 4K	- 10K	- 14K	- 34K	- 60K
S3	- 3K	- 4K	- 12K	- 26K	- 38K	- 80K
S5	- 3K	- 7K	- 16K	- 53K	- 74K	- 155K

BIBLIOGRAFIE SELECTATA

- [1.20] R. K. Brow, *J. Non-Cryst Solids*, 263&264, 1 (2000)
- [4.1.2] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. Jaya Tyagaraju, M. Salagram, A.S.R. Krishna Murty, *J. Mat. Sci.* 31, 1945 (1996)
- [4.1.3] K. El-Egili, H. Doweidar, Y.M. Moustafa, I. Abbas, *Physica B*, 339, 237 (2003)
- [4.1.4] M. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids* 209, 209 (1997)
- [4.1.5] S.M. Abo-Naf, M.S. El-Amiry, A. A. Abdel-Khalek, *Optical Materials* 30, 900 (2008)
- [4.1.6] M.C.R. Shastry, K. Rao, *J. Spectrochim. Acta A*, 46, 209 (1990)
- [4.1.7] J.P. Malugani, R. Mercier, *Solid State Ionics* 13, 293 (1984)
- [4.1.8] M. Scagliotti, M. Villa, G. Chiodelli, *J. Non-Cryst. Solids* 93, 350 (1987)
- [4.1.9] W.P.G. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, 905 (1967)
- [4.1.10] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, *J. Non-Cryst. Solids* 126, 52 (1990)
- [4.1.11] E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, G.D. Chryssikos, J.M. Hutchinson, A.J. Pappin, M.D. Ingram, J.A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses* 36 (3), 141 (1995)
- [4.1.12] A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duychaerts, P. Tarte, *Eur. J. Solid state Inorg. Chem.* 28, 207 (1991)
- [4.1.13] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.* 57, 4555 (1954)
- [4.1.14] B.V.R. Chowdari, K.I. Tan, W.T. Chia, R. Gopalakrishnam, *J. Non-Cryst. Solids*, 119, 95 (1990)
- [4.1.15] Y.M. Moustafa, K. El-Egili, *J. Non-Cryst. Solids* 240, 144 (1998)
- [4.1.16] J.J. Hudgens, S.W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1691 (1994)
- [4.1.17] **D. Toloman**, D.A. Magdas, I. Bratu, L.M. Giurgiu, I. Ardelean, *Int. J. Modern Phys. B* – acceptata pentru publicare
- [4.1.18] **D. Toloman**, A.R. Biris, D. Maniu, I. Bratu, L.M. Giurgiu, I. Ardelean, *J. Partic. Sci. Technol.* - acceptata pentru publicare
- [4.1.19] D.A. Magdas, O. Cozar, I. Ardelean, L. David, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9, 729 (2007)
- [4.1.21] J. Koo, B. Bae and H.K. Na, *J. Non-Cryst. Solids*, 212, 173 (1997)
- [4.1.22] M. Scagliotti, M. Villa and G. Chiodelli, *J. Non-Cryst. Solids*, 93, 350 (1987)
- [4.1.23] O. Cozar, D. A. Magdas, L. Nasdala, I. Ardelean and G. Damian, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 3121 (2006)
- [4.1.24] M.A. Karakassides, A. Saranti, I. Koutselas, *J. Non-Cryst. Solids*, 347, 69 (2004)

- [4.1.25] J.E. Pemberton, L. Latifzadeh, J.P. Fletcher and S.H. Risbud, *Chem. Mater.*, 3, 1995 (1991)
- [4.1.26] J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant and S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, 223, 21 (1998)
- [4.1.27] S.T. Reis, D.L.A. Faria, J.L. Martinelli, W.M. Pontuschka, D.E. Day and C.S.M. Partiti, *J. Non-Cryst. Solids*, 304, 188 (2002)
- [4.1.29] A. Bertoluzza, M.A. Battaglia, R. Simoni and D.A. Long, *J. Raman Spectrosc.*, 14, 178 (1983)
- [4.1.32] B.N. Nelson and G.J. Exarhos, *J. Chem. Phys.*, 71 2739 (1979)
- [4.1.3] H.J. Becher, *J. Less-Common Met.*, 76, 169 (1980)
- [4.2.17] **D. Toloman**, C. Tripon, L.M. Giurgiu, I. Ardelean, *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 8 (3), 1109 (2006)
- [4.2.18] **D. Toloman**, C. Tripon, I. Bratu, O. Raita, L.M. Giurgiu, I. Ardelean, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physica, L*, 4a, 487 (2005)
- [4.2.23] C. Tripon, **D. Toloman**, O. Cozar, I. Bratu and I. Ardelean, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physica, L*, 4b, 624 (2005)
- [4.2.24] C. Tripon, **D. Toloman**, M. Aluas, C. Filip and I. Ardelean, *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, 8, No. 3, 1129 (2006)
- [4.2.36] **D. Toloman**, A.R. Biris, A. Popa, O. Raita, L.M. Giurgiu, I. Ardelean, *J. Physics: Conference Series* 182, 012032 (2009)
- [4.2.37] **D. Toloman**, A.R. Biris, A.S. Biris, I. Ardelean, *J. Partic. Sci. Technol.* – acceptata pentru publicare
- [4.2.44] M. Peteanu, I. Ardelean, S. Filip, D. Alexandru, *Rom. J. Phys.* 41, 593 (1996)
- [4.2.45] I. Ardelean, S. Filip, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5(1), 157 (2003)
- [4.2.46] V. Cerny, B. Frumarova, J. Borsa, I.L. Licholit, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 192-193, 165 (1995)
- [4.2.49] R.K. Singh, A. Srinivasan, *J. Magn. Mater.* 321, 2749 (2009)
- [4.2.59] **D. Toloman**, L.M. Giurgiu, I. Ardelean, *Physica B*, 404, 4198 (2009)

CONCLUZII

In aceasta teza sistemele, $x\text{MnO} \cdot (100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$, cu $y = 1 \div 3$ si $0 \leq x \leq 50$ mol % MnO s-au studiat comparativ. Modificarile structurale ale matricilor sticloase investigate au fost urmarite comparative in functie de modificatorii rețelei vitroase si deasemenea in functie de influenta ionilor de mangan in matricile investigate.

- ***Studiul prin difractie de raze X al matricilor vitroase de tipul $y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$ ne ofera urmatoarele informatii:***
 - Difractogramele probelor investigate consta din maxime largi tipice sistemelor vitroase. Nu a fost evidentiata nici o linie caracteristica pentru fazele cristaline.
 - Cu cresterea continutului de oxid de calciu in probe primul maxim de difractie se deplaseaza spre unghiuri de imprastiere mai mari, de unde rezulta ca distanta interatomica medie scade datorita prezentei in numar din ce in ce mai mare a atomilor de calciu.
 - Din scaderea distantei interatomice rezulta ca structura sticlelor studiate devine mai compacta cu cresterea concentratiei de CaO.
- ***Studiul comparativ al structurii sticlelor binare $[y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ ($y = 3 \div 1$) folosind absorbtia in IR ne ofera urmatoarele informatii:***
 - Prin cresterea concentratiei de CaO, unele din structurile de tip inel (anioni fosfatici slab condensati) se rup si formeaza structuri mai mici de tipul lanturilor scurte si structurilor terminale (anioni fosfatici puternic condensati) de unde rezulta ca densitatea de spin la pozitia structurii inelare poate descreste in timp ce, cea corespunzatoare structurilor de tip lant si celei terminale poate creste.
 - Compactitatea rețelei sticlei dupa aditia de CaO se datoreaza cresterii densitatii legaturii incrucisate a fiecarui ion de calciu prin ruperea legaturilor care conecteaza gruparile PO_4 vecine si/sau prin convertirea inelelor metafosfatice in lanturi si grupari terminale. Din aceasta cauza, ionii de calciu furnizeaza legaturi incrucisate ionice intre oxigenii nepuntati ai diferitelor lanturi si/sau grupari.
 - Legatura incrucisata creste taria legaturii si in consecinta ne asteptam ca sticla sa se imbunatateasca.

- ***Studiul comparativ al structurii sticlelor binare $[yP_2O_5 \cdot CaO]$ ($y = 3 \div 1$) folosind efectul Raman ne ofera urmatoarele informatii:***

- Benzile caracteristice sticlelor fosfatice descresc puternic in intensitate cu exceptia benzilor specifice lanturilor fosfatice foarte scurte sau structurilor inelare si vibratiilor simetrice de intindere (PO_4) ale gruparilor (Q^0) care devin mai intense cu cresterea continutului de CaO.
- Banda centrata la $\sim 682 \text{ cm}^{-1}$ atribuita vibratiilor simetrice de intindere P-O-P se deplaseaza pana la $\sim 702 \text{ cm}^{-1}$ datorita descresterii lungimii lanturilor fosfatice.
- Pentru concentratii mari de oxid de calciu ($x = 40 \%$), apar benzi noi la aproximativ 963 cm^{-1} si 1117 cm^{-1} caracteristice vibratiilor simetrice de intindere (PO_4) ale speciilor Q^0 si respectiv vibratiilor simetrice de intindere (PO_3) ale speciilor Q^1 .
- Aceste rezultate indica cresterea ordinii locale pe masura ce cantitatea de oxid de calciu creste.

- ***Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$ prin absorbtie in IR ne ofera urmatoarele informatii:***

- Benzile caracteristice sticlelor metafosfatice descresc in intensitate cu cresterea continutului de MnO, exceptie facand cazul benzii asociate cu lanturile liniare metafosfatice in cazul sistemelor S3 \div S5 care creste pe tot domeniul de concentratii.
- Banda specifica gruparilor Q^1 devine mai intensa cu cresterea numarului de ioni de mangan.
- Banda centrata la $\sim 1174 \text{ cm}^{-1}$ asociata cu gruparile fosfatice terminale PO_3^{2-} creste in intensitate ceea ce indica formarea mai multor oxigeni nepuntati.
- In cazul sistemelor S1, S2 si S5 proba de 5 % mol MnO este cea mai dezordonata pe cand in cazul sistemelor S3, respectiv S4, proba de 10 % mol MnO, respectiv matricea sunt cele mai dezordonate.
- La concentratii mari de MnO in toate sistemele investigate se observa o crestere relativa a ordinii locale.

- ***Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare $xMnO \cdot (100-x)[yP_2O_5 \cdot CaO]$ prin efect Raman ne ofera urmatoarele informatii:***

- Pana la 5 % mol MnO, unitatile structurale principale sunt similare in cele cinci sisteme si sunt caracteristice structurii metafosfatice.

- Aditia treptata de MnO la matricile vitroase cauzeaza ruperea lanturilor fosfatice lungi.
- Cu cresterea continutului de mangan, reseaua fosfatica se modifica gradual dintr-o structura metafosfatica intr-o structura unde sunt prezente unitatile ortofosfatice si pirofosfatice.
- Ionii de mangan influenteaza diferit matricile vitroase: sistemul S3 se modifica cel mai putin cu cresterea concentratiei de MnO; in cazul celorlalte sisteme, la concentratii mari de MnO se observa o crestere relativa a ordinii locale in cadrul retelei fosfatice, cea mai accentuata ordonare avand loc in cazul sistemului S5.
- ***Studiul comparativ al structurii sticlelor ternare de tipul $x\text{MnO} \cdot (100-x)[y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}]$ prin RPE ne ofera urmatoarele informatii:***
 - Spectrele RPE ale ionilor Mn^{2+} in sticlele studiate prezinta linii de rezonanta centrate la $g_{\text{eff}} \cong 2,0; 4,3$ si $3,3$; intensitatea lor relativa depinzand de continutul de oxid de mangan.
 - Semnalul izotrop de la $g_{\text{eff}} \cong 2,0$ se datoreaza ionilor de Mn^{2+} izolati si/sau participanti la interactiuni dipolare sau de schimb magnetic situati in vecinatati cu simetrie octaedrica, pe cand cele de la $g_{\text{eff}} \cong 4,3$ si $3,3$ sunt datorate vecinatatilor puternic distorsionate ale simetriei octaedrale, supuse efectelor campului cristalin puternic.
 - Din valoarea constantei de cuplaj hiperfin, $A \sim 100$ G, si faptul ca deplasarea factorului g fata de valoarea sa pentru electronul liber este negativa rezulta ca ionul Mn^{2+} este intr-un mediu ionic.
 - S-a observat aceeaasi dependenta a constantei hiperfine (A), a numarului de spini (N) si a parametrului de separare in camp zero (D) in functie de concentratia de oxid de calciu, aceasta creste pana la concentratia de 33.4 % mol CaO dupa care descreste, modificari care sunt datorate efectelor pe care ionii de Ca^{2+} ii induc in aceste sticle.
 - Pentru toate sistemele (S1÷S5) studiate se observa ca la concentratii mici de MnO ($x \leq 5$ % mol), largimea de linie corespunzatoare semnalului de rezonanta de la $g_{\text{eff}} \cong 2,0$ creste liniar, de unde rezulta ca interactiile magnetice prezente sunt cele de tip dipol-dipol.

- In cazul sistemelor S1÷S4, in domeniul de concentratii $5\% \leq x \leq 10\%$ mol MnO, se observa o abatere de la cresterea liniara, de unde rezulta ca in acest domeniu pe langa interactiunile dipolare apar si cele de superschimb.
- Pentru sistemele S1 si S2, peste concentratia de 10 % mol MnO, largimea de linie continua sa creasca dar mai usor. Din atenuarea in evolutia de crestere a largimii de linie, rezulta ca peste interactiunile dipolare se suprapun si cele de superschimb. In acest domeniu cele doua feluri de interactiuni sunt aproximativ egale.
- In cazul sistemelor S3, S4 si respectiv S5, pentru concentratii mai mari de 10 % mol si respectiv 5 % mol, se observa o descrestere puternica a largimii de linie, care poate fi atribuita interactiilor de superschimb dintre ionii de mangan suficient de apropiati. In acest domeniu de concentratii domina interactiile de superschimb magnetic.
- Din cresterea neliniara a intensitatii liniei cu continutul de oxid de mangan rezulta ca ionii de mangan pot fi prezenti atat ca si specii Mn^{2+} cat si Mn^{3+} .
- Largimea de linie si campul de rezonanta – respectiv factorul g nu depind de temperatura.
- Structura hiperfina este mai bine rezolvata cu scaderea temperaturii.
- Din dependenta intensitatii integrale cu temperatura rezulta ca in domeniul concentratiilor mici ionii Mn^{2+} sunt izolati, avand un comportament paramagnetic; in timp ce in domeniul concentratiilor mari cuplajul intre ionii de Mn^{2+} este antiferomagnetic.
- Valoarea absoluta a lui θ_p si astfel cuplajul antiferomagnetic intre ionii de mangan creste cu concentratia de MnO.
- In cazul concentratiilor mari de MnO se observa o crestere a lui θ_p cu cresterea concentratiei de CaO, ceea ce sugereaza ca prezenta calciului in proportie din ce in ce mai mare in sticlele studiate duce la intensificarea interactiunilor magnetice de superschimb intre ionii de mangan, deci dispunerea lor in retea in astfel de pozitii care sa favorizeze aceste interactiuni.
- Studiile efectuate in teza de doctorat au evidentiat importanta compozitiei matricii sticlelor si al continutului ionilor de mangan asupra structurii si proprietatilor magnetice ale sticlelor studiate.