A XIV-a Conferinţă internaţională – multidisciplinară,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii româneşti",
SEBEŞ, 2014

EFECTELE CODOPĂRII Gd^{3+}:Ag ASUPRA STICLELOR ŞI VITROCERAMICILOR DIN SISTEMUL $(1-x-y)[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$

Niculina TOTHĂZAN, Petru PĂŞCUŢĂ,
Simona RADA, Eugen CULEA

EFFECT OF Gd^{3+}: Ag CODOPING ON THE GLASSES AND VITROCERAMICS OF THE $(1-x-y)[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$ SYSTEM

Bismuth lead glasses coped with Gd^{3+}: Ag were prepared by the conventional melt - quenching method. The structure of these materials was studied by X-ray diffraction (XRD) and FTIR spectroscopy. FTIR spectroscopy data show that BiO_3, BiO_6, PbO_3 and PbO_4 are the most important structural units in the studied system. These data also made it possible to obtain essential information concerning the arrangement of the structural units in the studied glasses and glass ceramics. XRD diffraction shows the presence of δ Bi_2O_3 and $PbO_{1.44}$ crystalline phases.

Keywords: bottles, vitro-ceramic, MAINLY REALISED FTIR spectroscopy
Cuvinte cheie: sticle, vitro-ceramice, XRD, spectroscopie FTIR

1. Introducere

În ultimii ani s-a manifestat un interes mare pentru materialele vitroase şi vitro-ceramice cu potenţial de aplicabilitate în domeniul telecomunicaţiilor (laseri, senzori, amplificatoare de semnal, fibre optice etc.) Aceste materiale trebuie să prezinte stabilitate chimică deosebită

şi calităţi optice excelente. De aceea este foarte important să ştim dacă materialul este stabil sau tinde să cristalizeze, respectiv este importantă identificarea eventualelor fenomene de recristalizare ce pot avea loc în timpul procesului de preparare [1, 2].

Pe de altă parte sticlele pe bază de metale grele, ca exemplu cele bismutate, datorită proprietăţilor lor importante precum indicele de refracţie mare (>2,0), non-liniaritate optică şi transmisia bună la lungimi de undă mai mari (domeniul IR), sunt interesante pentru aplicaţiile fotonice şi optoelectronice Astfel, există o motivaţie considerabilă pentru prepararea materialelor vitroase şi vitro-ceramice dopate cu ioni de pământuri rare şi studierea acestora din punct de vedere al structurii și proprietăților lor [3].

2. Date experimentale

Au fost preparate probe în sistemul cu compoziţia (1-x-y)$[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$ unde x = 0/0,05 şi y = 0, 0,01, 0,05, conform tabelului 1(Concentrațiile componenților sistemului preparat (1-x-y)$[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$).

Tabelul 1

Proba nr.	**Bi_2O_3** [mol %]	**PbO** [mol %]	**Ag_2O** [mol %]	**Gd_2O_3** [mol %]
1	50	50	-	-
2	49.75	49.75	0.5	0
3	49.25	49.25	0.5	1
4	47.25	47.25	0.5	5

Pentru investigarea probelor s-a folosit spectroscopia de absorbţie în infraroşu (IR) și difracţia de raze X (XRD).

Folosind metoda subrăcirii topiturilor au fost preparate sticle pe bază de oxid de bismut şi oxid de plumb dopate cu ioni de Gd^{3+} (din seria pământurilor rare) şi ioni de Ag. Probele au fost obţinute prin amestecarea în proporţii corespunzătoare a materiilor prime: Bi_2O_3, PbO, Gd_2O_3 şi Ag_2O, sub formă de pulbere, pure din punct de vedere analitic. Componenţii au fost bine mojaraţi în vederea unei cât mai bune omogenizări, iar amestecurile omogene ale componenţilor, corespunzătoare fiecărei probe au fost introduse în creuzete ceramice. Topirea s-a realizat într-un cuptor electric cu bare de kantal, în aer, timp de aproximativ 10-15 minute, la temperaturi de 1000-1200 ºC. Răcirea

rapidă s-a făcut prin turnarea topiturii pe o placă de oţel inoxidabil aflată la temperatura camerei.

3. Rezultate şi discuţii

3.1 Difracția de raze X

Difracţia de raze X este una din cele mai sigure metode pentru a stabili dacă un material este cristalin sau este amorf [4].

Figura 1 prezintă difractogramele obţinute în urma difracţiei de raze X a sistemului (1-x-y)[Bi_2O_3·PbO]·xAg_2O·yGd_2O_3 .

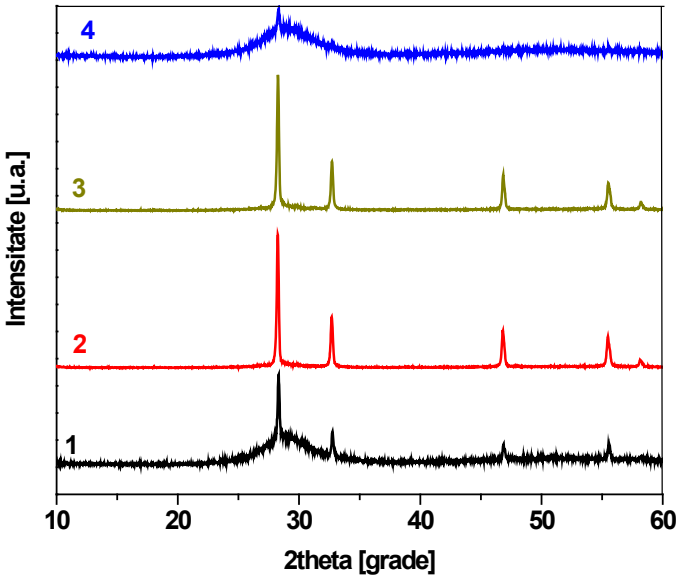

Fig.1 Difractogramele de raze X pentru sistemul vitroceramic cu compoziția: (1-x-y)[Bi_2O_3·PbO]·xAg_2O·yGd_2O_3

În figura 1 se poate observa că pentru probele 2 şi 3 difractogramele obţinute sunt caracteristice structurilor vitro-ceramice. Aici, alături de faza amorfă, apar peak-uri de difracţie corespunzătoare unor faze cristaline. Aceste peak-uri scad în intensitate odată cu creşterea conţinutului de Gd_2O_3 în probe astfel încât pentru proba 4 ele aproape dispar. Spectrele obţinute au fost analizate cu ajutorul unui

program specializat care a pus în evidență prezența mai multor faze cristaline în probe și anume δ Bi_2O_3 cubic cu feţe centrate, $PbO_{1.44}$ cubic simplu, cât şi urme de $Bi_{1.208}Gd_{0.792}O_3$ cubic FC cu parametrii de reţea foarte apropiaţi [5].

3.2 Analiza IR

Pentru a obţine informaţii despre modul în care unităţile structurale prezente în sticlele din sistemul $(1-x-y)[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$ se modifică odată cu creşterea conţinutului de Gd_2O_3, aceste sticle au fost investigate prin spectroscopia IR [6].

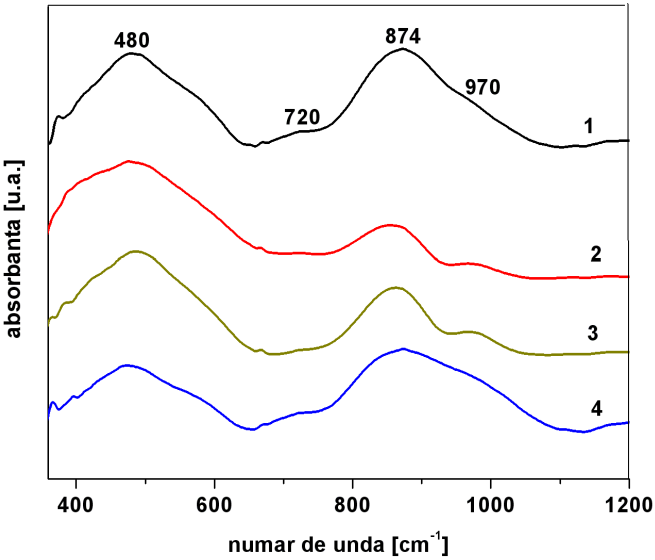

Fig.2 Spectrele de absorbție FTIR al sistemului cu compoziția: $(1-x-y)[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$

Spectrele de absorbție IR obținute pentru probele studiate prezintă benzi de absorbție largi. Aceasta se datorează caracterului preponderent amorf al probelor, precum și suprapunerii unora dintre benzile de absorbție vecine, spectrul IR evidențiind numai o înfășurătoare a acestora. Se observă faptul că spectrele IR ale sticlelor

din sistemul $(1-x-y)[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$ se lărgesc odată cu creşterea concentraţiei oxidului de gadoliniu. Tabelul 2 sintetizează numerele de undă şi atribuirea benzilor din spectrul IR al sistemului $(1-x-y)[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$.

Tabelul 2

Număr de undă (cm^{-1})	Atribuirea benzilor IR
480	Vibraţii de deformare a legăturii Bi-O din unităţile BiO_6 şi/sau BiO_3
	Vibraţii ale legăturilor Pb-O
720	Vibraţii ale legăturilor Pb-O din unităţile PbO_n,unde n = 3 şi/sau 4
874	Vibraţii total simetrice de întindere a legăturilor Bi-O din poliedrele BiO_6
970	Vibraţii simetrice de întindere a legăturii Pb-O din diferite unităţi structurale

Spectrele IR înregistrate pentru probele studiate constă din două benzi de absorbţie largi şi intense poziționate la ~480 cm^{-1} ce corespund vibraţiilor de deformare ale legăturii Bi-O din unităţile BiO_6 şi/sau BiO_3 [7] şi vibrațiilor legăturilor Pb-O din unităţile piramidele PbO_4 [8] şi la ~874 cm^{-1} ce corespund vibraţiilor de întindere simetrică ale legăturii Bi-O din unităţile structurale BiO_3 şi BiO_6 [9]. Totodată, în spectrul probelor 1 şi 4, respectiv 2 şi 3 au fost localizaţi cu ajutorul programului Origin 6.0 şi câţiva umeri localizaţi la ~720 cm^{-1} (vibraţii ale legăturilor Pb-O din unităţile PbO_n, unde n = 3 şi/sau 4), respectiv ~970 cm^{-1} (vibraţii simetrice de întindere a legăturii Pb-O din diferite unităţi structurale) [3]. Datele de spectroscopie IR au permis determinarea raportului cantității unităţilor structurale BiO_6/BiO_3 observându-se faptul că acest raport scade cu creşterea concentraţiei oxidului de pământ rar în sticlele studiate.

4. Concluzii

■ Analiza datelor de difracție de raze X arată că probele obținute în sistemul $(1-x-y)[Bi_2O_3 \cdot PbO] \cdot xAg_2O \cdot yGd_2O_3$ sunt materiale vitroceramice.

■ Datele de difracție de raze X și de spectroscopie de absorbție IR arată că structura acestor probe este sensibilă la prezența ionilor dopanți, Gd^{3+} și Ag^{+}.

■ Astfel, prezenţa ionilor de pământ rar în sistemul (1-x-y)[Bi_2O_3·PbO]·xAg_2O·yGd_2O_3 favorizează formarea unităţilor structurale BiO_3, prin conversia unui număr de unităţi structurale BiO_6 în unități BiO_3.

■ Aceasta ne permite să afirmăm faptul că ionii de pământuri rare joacă în sistemele vitroase studiate rolul de modificatori de reţea.

Acknowledgment

Această lucrare a fost realizată cu sprijinul Departamentului de Fizică și Chimie a Universității Tehnice Cluj-Napoca si a Şcolii Doctorale a Universității Babes-Bolyai, Cluj-Napoca.

BIBLIOGRAFIE

[1] Seneschal, K., Smektala, F., Bureau, B., Le Floch, M., Jiang, S., Luo,T., Lucas, J., .Peyghambarian, N., Mater. Res. Bull. 40 (2005) 1433.
[2] Shao, H., Liang, K., Zhou, F., Wang, G., Hu, A., Mater. Res. Bull. 40 (2005) 499.
[3] Bosca, M. et al. , Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) 579–582.
[4] Marzouk, M.A., Journal of Molecular Structure 1019 (2012) 80–90
[5] Culea, C., et al., Journal of Molecular Structure 924–926 (2009) 192–195.
[6] Culea, E., Pop, L., Bratu, I., Bogdan, M., Muntean, R., Bosca, M., Mod. Phys. Lett. B 21 (3) (2007) 1
[7] Shaim, A., Et-tabirou, M., Montagne, L., Palavit, G., Mat. Res. Bull. 37, 2459 (2002).
[8] Kanth, C.L., Raghavaiah, B.V., Rao, B.A., Veeraiah, N., Quant, J., Spectr. Rad. Transfer 90, 97 (2005).
[9] Bale,S., Purnima, M., Srinivasu, Ch., Rahman, S., Alloys J., Compd. 457, 545 (2008).

Ing. Niculina-Amalia TOTHĂZAN
Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca
tothazaniculinamalia@yahoo.com

Petru PĂŞCUŢĂ,
Simona RADA
Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca

Prof.Dr. Eugen CULEA
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
eugen.culea@phys.utcluj.ro