



Program: IDEI
NR CONTRACT: 710/2009; AAd 1/2009
COD CNCSIS: 2488

**ASPECTE FIZICO-CHIMICE PRIVIND SINTEZA UNOR MATERIALE LUMINESCENTE
MICRO- SI NANOSTRUCTURATE CU PROPRIETATI CONTROLATE
MATERLUM
SINTEZA LUCRARILOR EFECTUATE ÎN ANUL 2009**

Prezenta lucrare cuprinde principalele rezultate și concluzii obținute la proiectul ID-2488 MATERLUM, în etapele 2009-1 și 2009-2.

Materialele luminescente transforma radiatiile UV, roentgen, catodice etc in lumina vizibila si se utilizeaza sub forma de pulberi, straturi si filme subtiri in dispozitive pentru iluminatul general si special, sisteme pentru redarea imaginilor, detectia radiatiilor etc. *Pulberile luminescente*, denumite si luminofori sunt sisteme retea gazda-activator care se obtin in conditii de sinteza deosebite. Daca luminoforii prezinta caracteristici luminescente predeterminate, structura cristalina controlata si granulatie bine definita, armonizate cu domeniul de utilizare, sunt considerati *pigmenti luminescenti*

Proiectul vizeaza *elucidarea unor aspecte fizico-chimice privind sinteza unor materiale luminescente micro- si nanostructurate cu proprietati controlate (tintite)* si anume: a) nanoluminofori de interes pentru fotonica; b) materiale fotoluminescente performante pentru diode emitatoare de lumina; c) materiale oxidice fosforescente pentru marcaje in noapte.

Prin cercetarile cu caracter fundamental si respectiv cercetarile dezvoltate se urmareste:

A) dezvoltarea unor *noi* cai de sinteza a nanopulberilor de sulfura de zinc dopata cu ioni de metale tranzitionale, NP-ZnS:TR (unde TR= Cu, Mn, Ag si/sau Au);

B) prepararea *pe cai originale*, a unor *noi* materiale luminescente microstructurate din sistemul $Y_2O_3-Al_2O_3$ in care proprietatile fotoluminescente (PL) se regleaza prin activator (pamant rar: Ce/Eu/ Tb) si mai ales prin substitutie controlata Gd/Y, Ga/Al si B/Al la nivelul retelei gazda tip YAG, aluminat de ytriu cu structura cubica $[Y_3Al_5O_{12}]$;

C) obtinerea, prin *metode originale* de sinteza pe cale chimica umeda (wet chemical synthesis route) a unor micro/nanopulberi din sistemul $SrO-Al_2O_3$ in care proprietatile fosforescente (PH)

sunt generate de incorporarea sistemului de activatori (pamanturi rare=Eu, Dy) in retea tip SAL, aluminat de strontiu.

In etapele 2009-1 si 2009-2 ne-am propus următoarele obiective:

Etapa 2009-1

1. *Obținerea unor pulberi nanostructurate de sulfura de zinc de puritate pentru luminofori*
2. *Sistematizarea rezultatelor originale*

Etapa 2009-2

1. *Obținerea unor precursori pentru sinteza luminoforului tip aluminat de ytriu dopat cu pamanturi rare, , YAG modificat prin substitutie Gd/Y.*
2. *Formarea resursei umane*
3. *Sistematizarea rezultatelor originale.*

In cele ce urmează se descriu pe scurt rezultatele obținute în cadrul cercetarilor efectuate pentru atingerea obiectivelor științifice si tehnice ale etapelor și anume :

Etapa 2009-1

A1.1. Experimentari privind prepararea si caracterizarea generala a unor nanopulberi NP-ZnS (ruta precursori anorganici);

S-au preparat seturi de probe de nanopulberi de sulfură de zinc, folosind ca reactivi de precipitare sulfura de sodiu și respectiv acetatul de zinc. Precipitarea s-a realizat pe două căi: a) metoda adaosului simultan al reactantilor –SimAdd; și b) metoda adaosului secvential al reactantilor –SeqAdd. Pentru controlul dimensiunii particulelor s-au utilizat agenti tensioactivi/ de pasivare tip acid metacrilic. O parte dintre probe au fost dopate cu mangan ceea ce a permis evaluarea abilitații nanopulberilor NP-ZnS de a prezenta luminescență. In acest caz, procesul chimic general poate fi descris de reactia :



S-au variat parametrii de precipitare obținându-se probe cu morfologii si proprietăți luminescente diferite.

Probele oținute au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR, analiză termică, microscopie electronică de baleiaj și microscopie electronică de transmisie precum și măsurători de fotoluminescență.

A1.2. Caracterizarea morfo-structurala a pulberilor NP- ZnS

Structura cristalină a fost determinată prin difracție de raza X. Majoritatea probelor prezintă o structură amorfă cu un început de organizare cristalină spre structura cubică.

Morfologia și dimensiunea particulelor au fost evidențiate prin microscopie electronică de baleiaj –SEM și respectiv transmisie-TEM. Imaginea SEM a probei CAI21 arată că pulberea constă din agregate de 1-3 μm formate din particule sub 20 nm strâns împachetate (Fig.1). Imaginea TEM a aceleași probe ilustrează faptul că în fapt, pulberea de ZnS:Mn constă din particule foarte mici (puncte cuantice-quantum dots) cu diametru mai mic de 3 nm. Datorită

suprafeții specifice foarte mari, aceste nanoparticule manifestă o mare tendință de aglomerare spre a forma particule mult mai mari. (Fig.2).

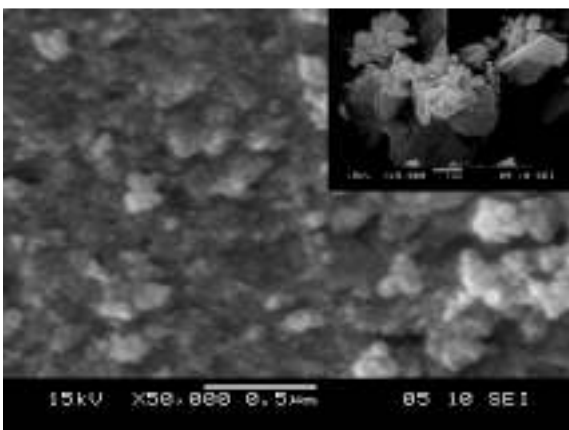


Fig. 1. Imagine SEM a probei ZnS:Mn²⁺ (scala din insertie = 1 μm)

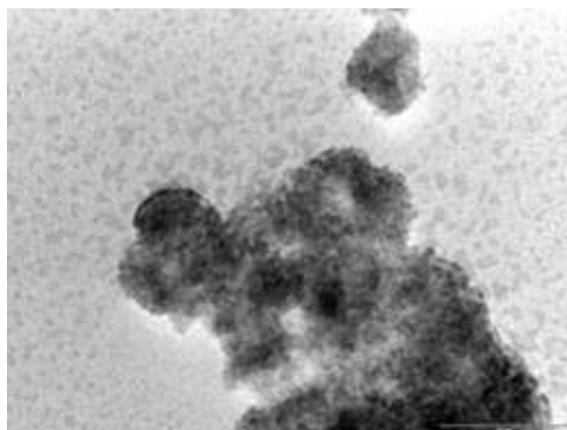


Fig. 2. Imagine TEM a probei ZnS:Mn²⁺ (scala=50 nm)

A1.3. Identificarea/descrierea unor compusi element-organici potential utilizabili la sinteza controlata a NP-ZnS luminescente.

Pe baza datelor din literatură s-au identificat o serie de precursori moleculari, furnizori unici de sulf și zinc care, prin descompunere termică mediată de solvenți organici conduce la nanoparticule de sulfură de zinc (Fig. 3 și Fig. 4).

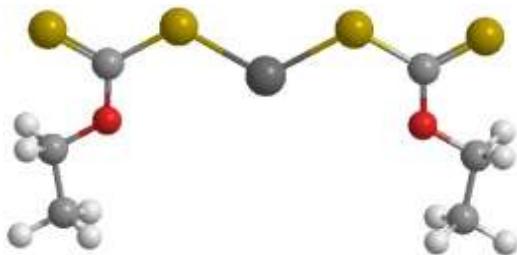


Fig.3. Etil xantant de zinc (ZEX).



Fig. 4. Dietilditiocarbamat de zinc (ZDDTC).

A2.1-2.2. Creare pagina web. Mobilitati.

S-a creat pagina web <http://institute.ubbcluj.ro/inorganic/Projects/Materlum.html>. S-a asigurat participarea la conferința de specialitate (vezi diseminare).

Etapa 2009-2

A1.1. Experimentari privind prepararea pe cale chimica umeda (metoda SimAdd) a precursorilor de Y-Gd-Al-RE.

Scopul studiului a fost precizarea factorilor preparativi care să conducă la obținerea unui material tip YAG:Ce a cărei emisie luminescentă se modulează prin adaos de gadoliniu, in domeniul spectral verde-galben. Pentru obținerea acestui tip de materiale luminescente a fost utilizată metoda precipitării omogene cu uree, cu tehnica adaosului simultan al reactantilor SimAdd (metodă originală). Metoda presupune formarea precursorului de Y-Gd-Ce-Al urmată

de conversia sa in luminofor. In acest caz, prin tratament termic (calcinare) se formează luminoforii (Y,G)AG:Ce cu formula generala $Y_{3-x-y}Gd_xCe_yAl_5O_{12}$.

Dificultatea sintezei este dată de necesitatea reglării exacte a condițiilor de precipitare ex.pH, raport reactanți, concentrație, debit adaos etc. Astfel de exemplu, se impune un control riguros a raportului reactanților care asigură atât formarea rețelei gazdă cât și furnizarea ionilor activatori. Condițiile de sinteză trebuie să asigure atât „construirea” rețelei gazdă tip $Y_3Al_5O_{12}$ cu structură cristalină cubică de granat, cât și formarea și distribuția omogenă a centrelor de luminescență.

In condiții riguros determinate, s-au preparat și caracterizat trei probe de precursori de Y-Gd-Ce-Al după cum urmează:

- precursor *MMP1* ⇔ luminofor *MML1* cu formula $Y_{2.97}Gd_0Ce_{0.03}Al_5O_{12}$
- precursor *MMP2* ⇔ luminofor *MML1* cu formula $Y_{1.485}Gd_{1.485}Ce_{0.03}Al_5O_{12}$
- precursor *MMP3* ⇔ luminofor *MML1* cu formula $Y_{2.2275}Gd_{0.7425}Ce_yAl_5O_{12}$

Caracterizarea precursorilor s-a făcut prin analiză chimică, analiză termică, spectroscopie FTIR și microscopie electronică.

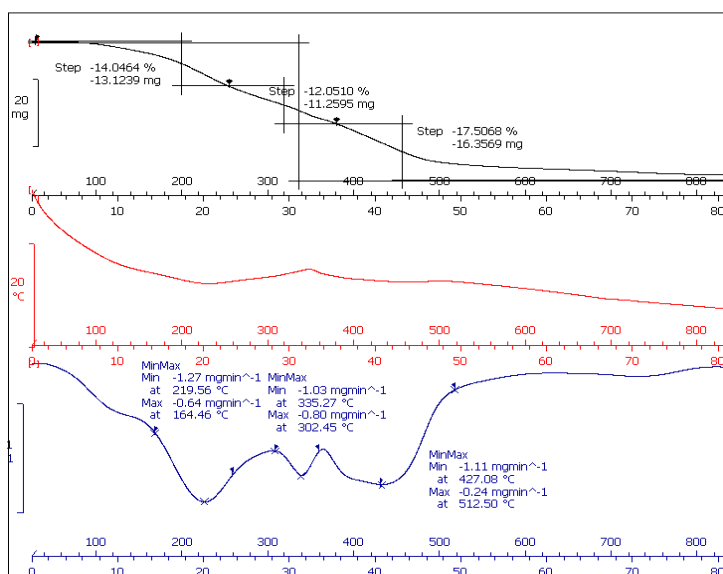
A1.2. Studiul comportamentului termic al precursorilor Y-Gd-Al-RE.

Analiza termica a permis evaluarea pierderii de masă si a efectelor termice care survin in procesul de conversie a precursorilor in luminofori.

Pentru prima data s-a efectuat analiza gazelor degajate în timpul calcinării probelor de precursor. Analiza s-a realizat cu ajutorul unui Spectrometru Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR prevăzut cu modul TGA cuplat cu Sistemul Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 de analiză termică (Fig.5).

Analiza complexă realizată sugerează că precursorul MMP1 este un carbonato-azotat de yttriu-ceriu-aluminiu cu următoarea formulă generală $xY_2O_3.yCe_2O_3.zAl_2O_3.wNH_3vH_2O.tNO_2.pCO_2$. Prezența urmelor de oxid de carbon sugerează legarea structurală a unor molecule de uree care, prin disociere termică, generează apă și oxid de carbon.

Compoziția exactă poate fi determinată prin efectuarea unui set complex de analize FTIR a gazelor emanate, cu modificarea condițiilor de înregistrare (viteză de încălzire; debit de gaze purtător).

**Fig.5a**

Curbele de analiza termogravimetrica TG (sus), analiză termica diferențială DTA (mijloc) și analiză termogravimetrică diferențială DTG (jos) indică trei trepte principale de pierdere de masă centrate la $\sim 220^{\circ}\text{C}$, 335°C și $\sim 427^{\circ}\text{C}$. Pierdere totală de masă este de $\sim 45\%$ și este distribuită aproape egal pe cele trei trepte.

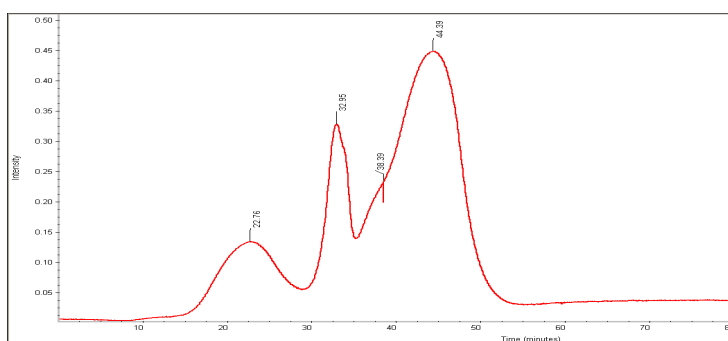
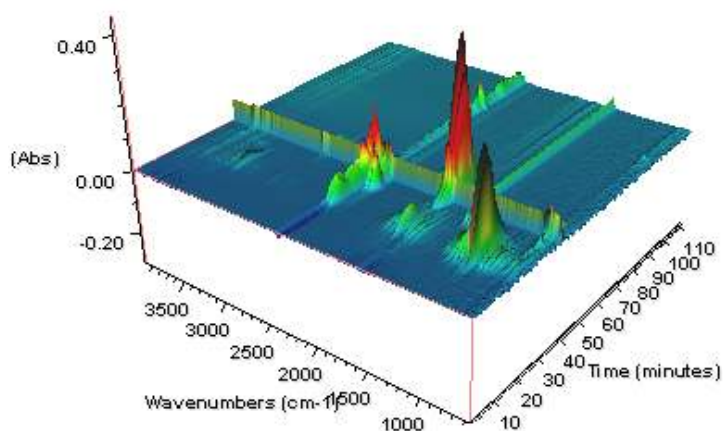
**Fig.5b**

Diagrama Gram Schmidt indică o variația intensității de absorbție IR în gaze în funcție de timp. Pentru proba investigată, maximele de intensitate apar la ~ 23 , 33 și 44 minute, ceea ce corespunde treptelor de pierdere de masă pe curbele TG-DTG.

**Fig.5c**

Spectrele FTIR ale gazelor emanate, înregistrate cu o frecvență de 1 spectru / ~ 3.5 sec, indică prezența în cantitate variabilă a a oxizilor de azot, amoniacului, dioxidului de carbon și respectiv, oxidului de carbon. De remarcat, cantitatea relativ mică de apă care este îndepărtată la ~ 30 min de la începerea analizei (corespunzător $\sim 320^{\circ}\text{C}$), ceea ce indică o legare chimică.

Fig.5. Analiza FTIR a gazelor degajate în timpul analizei termice a precursorului MMP1 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; debit azot: 5 l/min)

A1.3. Caracterizarea morfo-structurală a precursorilor Y-Gd-Al-RE

Precursorii MMP1, MMP2 și MMP3 au fost investigați prin microscopie electronică de baleiaj. Imaginile SEM au pus în evidență faptul că pulberile de precursor sunt alcătuite din particule primare submicronice ale căror dimensiune scade cu creșterea concentrației de gadoliniu.

Experimentările pe această direcție de cercetare vor fi continuate prin studii privind influența unor factori preparativi asupra proprietăților morfostructurale și luminescente ale luminoforilor tip YAG modificat cu adaos de gadoliniu.

A2.1-2.2. Stagiile de formare pentru exploatarea unor echipamente C&D; Elaborare referat(e) teza PhD.

Stagiile de formare s-au desfășurat la Universitatea Politehnică din București sau la Universitatea Transilvania din Brașov și au avut drept scop formarea unui tânăr doctorand în domeniul exploatarea echipamentelor C&D (Spectrometru UV-Vis Perkin Elmer).

Conform planificării, a fost elaborat un referat de doctorat cu titlul « *Caracterizarea unor precursori moleculari unici utilizați în sinteza sulfurii de zinc înalt disperse cu proprietati luminescente* » (drd. Adrian Cadis), aferent unei teze PhD pe domeniul proiectului de cercetare.

A3.1-3.2. Studiile privind corelatarea structura-dimensiuni- proprietati fotoluminescente PL în cazul NP ZnS și respectiv YAG modificat (procese de transfer de energie) s-au soldat cu un elaborarea unor lucrări comunicate și publicate.

A3.3. Actualizare pagina web. Diseminare prin comunicare și publicare.

Toate obiectivele propuse au fost atinse după cum urmează:

Etapa 2009-01

1.1. Au fost preparate și caracterizate o serie de nanopulberi NP-ZnS pornind de la precursori anorganici, în prezența sau absența regularizatorilor de dimensiuni de particule.

1.2. S-a făcut caracterizarea morfo-structurală a pulberilor NP- ZnS prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), microscopie electronică de transmisie și difracție de raze X (XRD);

1.3. S-au identificat și descris o serie de compuși element organici, xantați de zinc, potențial utilizabili la sinteza controlată a nanoparticulelor NP-ZnS luminescente;

2. S-au sistematizat rezultatele originale obținute pentru publicare și prezentare la conferințe (LUMDETR2009, Cracovia, Polonia) și s-a pregătit informația pentru realizarea paginii web.

Etapa 2009-02

1.1. Au fost preparate și caracterizate probe de precursori de Y-Gd- Al-Ce, care prin tratament termic generează aluminat de yttriu-gadoliniu dopat cu ceriu –YGAG:Ce.

1.2. S-a efectuat un studiu al comportamentului termic al precursorilor Y-Gd-Al-Ce și pentru prima dată s-a evaluat mecanismul de descompunere a precursorilor, prin analiza FTIR a gazelor eliberate (sistem termic Mettler-Toledo în cuplaj cu un Spectrometru FTIR NICOLET echipat cu modul TGA)

1.3. Precursorii de Y-Gd-Al-Ce și luminoforii YGAG:Ce corespunzatori au fost caracterizați prin microscopie electronică.

2.1. S-au efectuat stagii la Universitatea Transilvania din Brașov și Universitatea Politehnică București care vizează formarea resursei umane în domeniul exploatarea unor echipamente C&D;

2.2. S-a elaborat un referat pentru teza PhD pe domeniul proiectului (drd. Adrian Cadis)

3.1-3.2. S-au sistematizat rezultatele originale obtinute in studiile privind prepararea nanoparticulelor de ZnS si a unor materiale luminescente pe bază de oxid de ytriu în care are loc un transfer de energie.

3.3. S-a actualizat pagina web. Rezultatele au fost diseminate prin publicare.

Rezultatele etapelor 2009 pot fi sumarizate astfel:

- **Set de probe nanopulberi de ZnS.** Set de date experimentale/caracterizări;
- **Set de probe precursori de Y-Gd-Ce-Al,** generatori de lumenofori tip YAG:Ce modificat prin adaos de gadoliniu (YGAG); Set de date experimentale/caracterizări.
- **Pagina web** <http://institute.ubbcluj.ro/inorganic/Projects/Materlum.html>
- **2 lucrari prezentate la manifestari stiintifice:**
 - 1 *Lucrare prezentată la o conferință internațională organizată pe plan intern :*
 - ⇨ *BRAMAT2009 , “International Conference On Materials Science & Engineering Brasov Materials 2009 Brasov, 26-28 Febr. 2009”.*
 - 1 *Lucrare prezentată la o conferință internațională organizată pe plan extern:*
 - ⇨ *LUMDETR2009, “7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation”, Krakow, 12-17 July 2009”.*
- **4 lucrari publicate sau în curs de publicare:**
 - 1 *Lucrare trimisă spre publicare în revistă cotate BDI (intern):*
 - ⇨ *Study on the synthesis of cerium doped yttrium aluminate powders with luminescent properties(Elisabeth-Jeanne Popovici, Marius Morar, Laura Mureșan, Rodica Grecu, Lucian Barbu-Tudoran & Emil Indrea ⇨ Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Symposia, Proceedings of BRAMAT2009 (in press)*
 - 1 *Lucrare publicată în revistă cotate ISI (intern):*
 - ⇨” *Preparation and characterization of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders with luminescent properties (A.I.Cadiș, A.R.Tomșa, E.Bica, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu & E.J.Popovici)⇨ STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI, CHEMIA, LIV, 3, 2009, 23-29.*
 - 1 *Lucrare publicată în revistă cotate ISI (extern):*
 - ⇨ *“Studies on terbium activated yttrium based tantalate phosphors” (E.J.Popovici, M.Nazarov, L.Muresan, D.Y.Noh, M.Morar, E.Bica, E.Indrea) “RADIATION MEASUREMENTS” (2009) doi:10.1016/j.radmeas.2009.11.014*
 - 1 *Lucrare trimisă spre publicare in revista cotata ISI (extern) :*
 - ⇨ *Synthesis and characterisation of terbium activated yttrium tantalate phosphor.1. Influence of flux on structural and photoluminescence properties (E.J.Popovici, M. Nazarov, L.Muresan, Do- Young Noh, L. Barbu Tudoran, E. Bica, E.Indrea), JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS (cod. JALCOM-S-09-05119).*

Director de proiect,
Dr. Elisabeth-Jeanne Popovici