



Program: IDEI

NR CONTRACT: 710/2009; AAd 2/2010

COD CNCSIS: 2488

ASPECTE FIZICO-CHIMICE PRIVIND SINTEZA UNOR MATERIALE LUMINESCENTE MICRO-SI NANOSTRUCTURATE CU PROPRIETATI CONTROLATE-MATERLUM

SINTEZA LUCRARILOR EFECTUATE ÎN ANUL 2010

Prezenta lucrare cuprinde principalele rezultate și concluzii obținute la proiectul ID-2488 MATERLUM, în etapa unica, 2010.

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*, - 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 (pământuri rare=Eu, Dy) în rețeaua tip SAL, aluminat de strontiu.

În cele ce urmează se descriu pe scurt rezultatele obținute în cadrul cercetărilor efectuate pentru atingerea obiectivelor științifice și tehnice ale **anului 2010**.

Obiectivul 1.

Sinteza unor pulberi microstructurate de luminofor aluminat de ytriu, YAG modificat prin substituție Gd/Y

Pentru atingerea obiectivului s-au derulat următoarele activități: 1.1) Experimentari privind prepararea și caracterizarea generală a unor luminofori $(Gd,Y)_3 Al_5O_{12}: Ce$; 1.2) Caracterizarea prin spectroscopie PL a luminoforilor $(Gd,Y)_3 Al_5O_{12}: Ce$; 1.3) Caracterizarea morfo-structurală a luminoforilor $(Gd,Y)_3 Al_5O_{12}: Ce$.

S-au preparat și caracterizat pulberi de luminofori $(Gd,Y)_3 Al_5O_{12}: Ce$ (1%) cu cantitate variabilă de gadoliniu. Prepararea s-a făcut prin co-precipitare, prin metoda adaosului simultan al reactanților SimAdd, pornind de la azotat de ytriu-gadoliniu-ceriu-aluminiu și uree.

Precursorii formați sunt pulberi nanocristaline de hidroxi-azotați de Y-Gd-Ce-Al care, prin calcinare la 1200°C se transformă în micro-pulberi luminescente cu proprietăți specifice (Fig.1).

Luminoforii $Y_{3-x} Gd_x Al_5O_{12}: Ce$ pot fi considerați derivați din luminoforul tip YAG:Ce cu formula $Y_3 Al_5O_{12}: Ce$ în care, ionii Y^{3+} sunt înlocuiți parțial sau total cu ioni de Gd^{3+} astfel ca la limită se formează produsul cu formula $Gd_3 Al_5O_{12}: Ce$, luminofor tip GAG:Ce

Proprietățile fotoluminescente PL se modifică monoton, paralel cu înlocuirea Y^{3+} . Spectrele PL indică deplasarea culorii de emisie spre lungimi de undă mai mari pe măsură ce conținutul de gadoliniu crește, între cele două extreme, luminofori tip YAG:Ce și respectiv tip GAG:Ce (Fig.2). Forma și dimensiunea particulelor se modifică cu conținutul de gadoliniu; luminoforul tip YAG:Ce este o aglomerare de particule poliedrice, mici, în timp ce luminoforul GAG:Ce este format din particule mari, sferice.

În toate cazurile, *structura cristalină* este cubică, tip granat. Difractogramele de raze X indică creșterea volumului celulei elementare de la 1.7355 nm³ la 1.7743 nm³, în concordanță cu creșterea dimensiunii ionilor cationici din rețeaua de bază ($Gd^{3+}_{Oh}=0.094$ nm și $Y^{3+}_{Oh}=0.090$ nm).

Concluzii: Au fost sintetizate pulberi microstructurate de luminofor aluminat de ytriu, YAG modificat prin substituție Gd/Y, prin metoda SimAdd. Proprietățile morfo-structurale și luminescente se modifică monoton pe măsura înlocuirii ionilor Y^{3+} cu Gd^{3+} . Fenomenul de transfer de energie rețea-activator este responsabil de intensitatea PL mare observată pentru compoziția cu 25% Gd. Prin înlocuirea parțială/totală a ionilor Y^{3+} din YAG:Ce cu Gd^{3+} , și deci formarea soluțiilor solide $Y_3Al_5O_{12}:Ce - Gd_3Al_5O_{12}:Ce$, culoarea de emisie poate fi modulată.

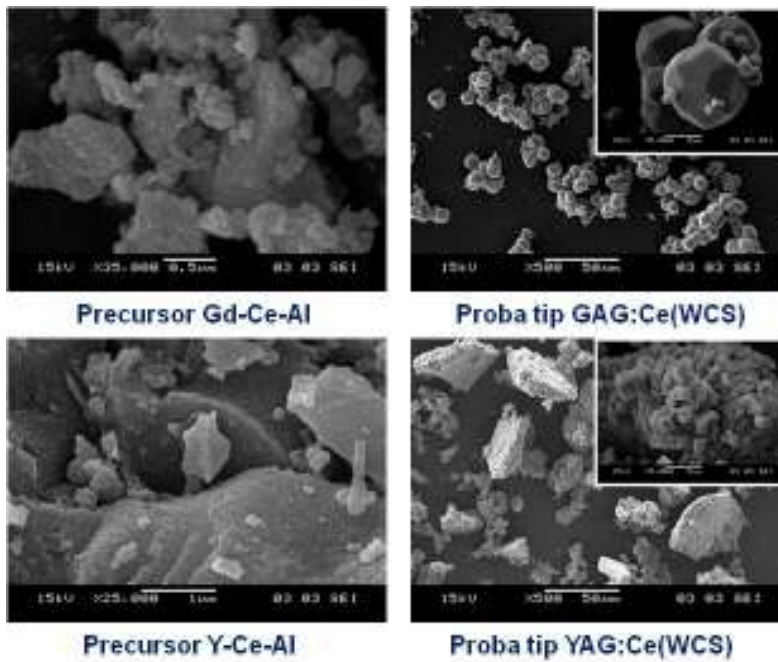


Fig.1 Microfotografiile ale precursorilor si luminoforilor corespunzatori:
 GAG:Ce \Leftrightarrow $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce
 YAG:Ce \Leftrightarrow $Y_3Al_5O_{12}$:Ce

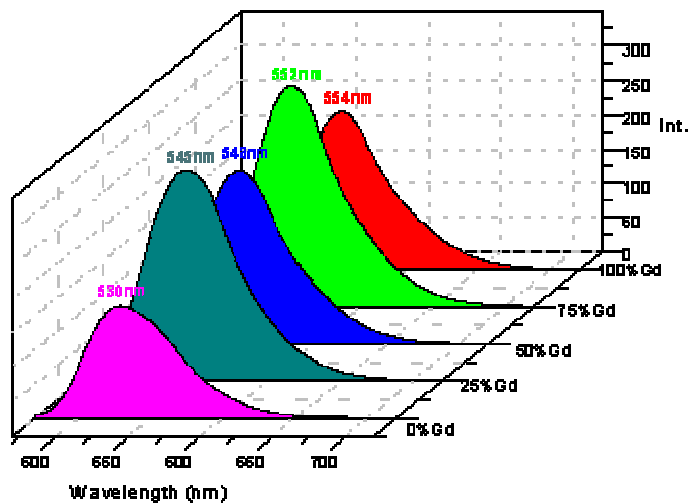


Fig.2. Spectre PL al probelor $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$:Ce cu continut variabil de Gd.

Obiectivul 2.

Sinteza unor nanoluminofori pe baza de sulfura de zinc dopata cu metale tranzitionale, cu dimensiuni nanometrice si fotoluminescenta dirijata

Pentru atingerea obiectivului s-au derulat următoarele activități vizand sinteza pulberilor de sulfură de zinc dopate cu mangan: 2.1) Experimentari privind prepararea si caracterizarea generala a unor pulberi NP ZnS:Mn proprietati controlate; 2.2) Caracterizarea prin spectroscopie PL a pulberilor NP ZnS:Mn; 2.3) Caracterizarea morfo-structurata a pulberilor NP- ZnS :Mn

S-au preparat pulberi formate din nanoparticule NP- ZnS:Mn²⁺, cu concentrație variabilă de mangan, prin co-precipitare, utilizând tehnica adăugării secvențiale (SeqAdd) și simultane (SimAdd) a reactivilor. Precipitarea s-a realizat în apă, pentru SeqAdd, și apă/metanol, pentru SimAdd, cu sau fără aditiv organic. Aditivii organici folosiți pentru controlul dimensiunii particulelor sunt: acidul metacrilic (MAA-agent de pasivare), dodecilsulfatul de sodiu (SDS-surfactant anionic) și bromura de cetiltrimetil amoniu (CTAB-surfactant cationic). În acest caz, procesul chimic general poate fi descris de reacția :



S-au variat parametrii de precipitare obținându-se probe cu morfologii și proprietăți luminescente diferite. Probele obținute au fost caracterizate prin spectroscopie de emisie cu plasmă cuplată inductiv, spectroscopie FTIR, analiză termică, microscopie electronică de baleiaj, difracție de raze X, precum și măsurători de fotoluminescență.

Caracterizarea prin spectroscopie PL a pulberilor NP ZnS:Mn. Toate pulberile de ZnS prezintă luminescență sub excitație cu UV, cu emisie slabă în domeniul albastru (datorat autoactivării) sau în domeniul portocaliu (caracteristic manganului). Intensitatea spectrelor depinde de cantitatea de mangan incorporată (Fig. 3) și de prezența și tipul de aditiv organic utilizat în sinteză (Fig. 4). Cantitatea optimă de mangan introdusă în soluție este 8% pentru SimAdd și de 16,4 pentru SeqAdd.

Aditivii organici au efecte diferite, de intensificare (SDS) sau de diminuare (MAA și CTAB) a fotoluminescenței prin acțiune directă asupra suprafeței particulelor dar și prin modificarea cantității de mangan înglobată în pulbere. Cantitățile de mangan incorporate în pulberi au fost determinate cu ICP-OES și sunt prezentate în tabelul 1.

Caracterizarea morfo-structurală a pulberilor NP- ZnS :Mn. Morfologia și dimensiunea particulelor au fost evidențiate prin microscopie electronică de transmisie TEM. Imaginile TEM ale probelor ne arată că pulberile obținute prin metoda SimAdd (Fig. 5) și metoda SeqAdd (Fig. 6) sunt constituite din particule cu dimensiuni mai mici de 10 nm, care, datorită suprafeței specifice foarte mari, manifestă o mare tendință de aglomerare spre a forma particule mult mai mari.

Dimensiunile și dezordinea cristalitelor au fost evidențiate prin difracție de raze X (tabelul 2). Indiferent de metoda de preparare, pulberile ZnS:Mn²⁺ sunt mono-fazice/cubice și sunt nanocristalite foarte mici de 3.0 – 3.2 nm.

Concluzii: Au fost preparate pulberi nanocristaline de ZnS:Mn²⁺, prin co-precipitare, tehnica SeqAdd și SimAdd. Prin alegerea solventului (apă sau metanol), a temperaturii de precipitare (5°C sau 20°C), a aditivilor organici (MAA, SDS, CTAB) și a concentrației de dopant s-a reușit un bun control al mării particulelor de pulbere în domeniul nanodimensiunii, al structurii cristaline cubice, cu cristalite de 3 nm și al performanțelor luminescente. Intensitatea PL poate fi rezultatul confinării, în corelare cu nanodimensiunea.

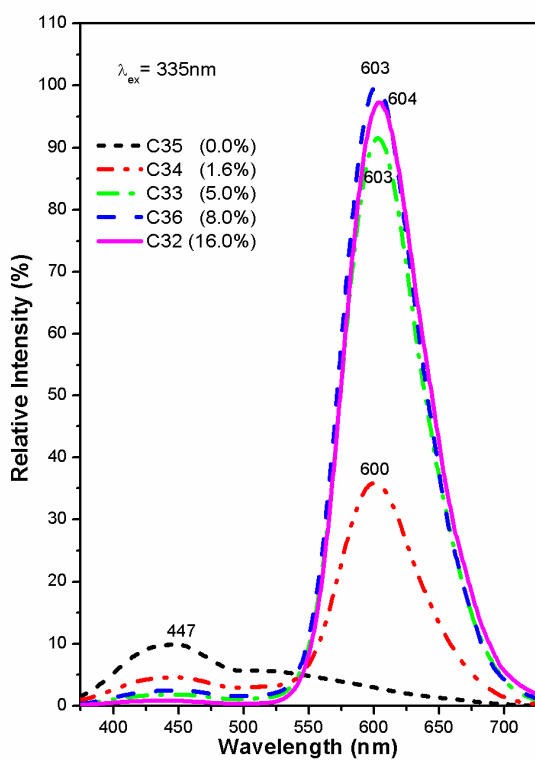


Fig. 3. Spectre PL ale pulberilor de ZnS:Mn²⁺ preparate cu cantități diferite de Mn²⁺ (SimAdd)

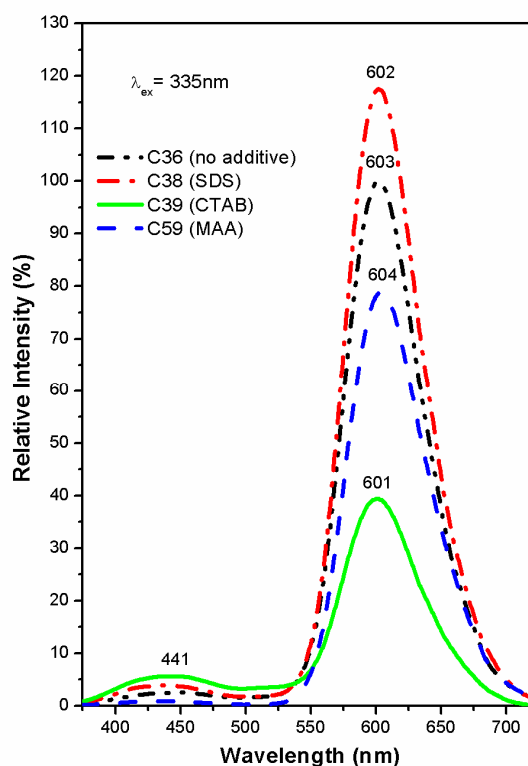


Fig. 4. Spectre PL ale pulberilor de ZnS:Mn²⁺ preparate cu și fără aditiv organic (SimAdd)

Tabel 1. Concentrația de mangan (ICP-OES) din pulberi ZnS:Mn²⁺

Cod	Aditiv organic	Concentrația de Mn (mol%)		Mn co-precipitation level (%)	Metoda
		Teoretic	Real		
C17	MAA	0.0	0.00	0.00	SeqAdd
C19	MAA	5.6	0.07	1.25	SeqAdd
C21	MAA	16.4	0.22	1.34	SeqAdd
C38	SDS	8.0	0.28	3.50	SimAdd
C39	CTAB	8.0	0.05	0.63	SimAdd
C59	MAA	8.0	0.74	9.25	SimAdd
C73	MAA	11.0	0.18	1.64	SeqAdd
C74	-	16.4	0.67	4.09	SeqAdd
C75	SDS	16.4	0.71	4.33	SeqAdd
C77	MAA	25.0	0.45	1.80	SeqAdd

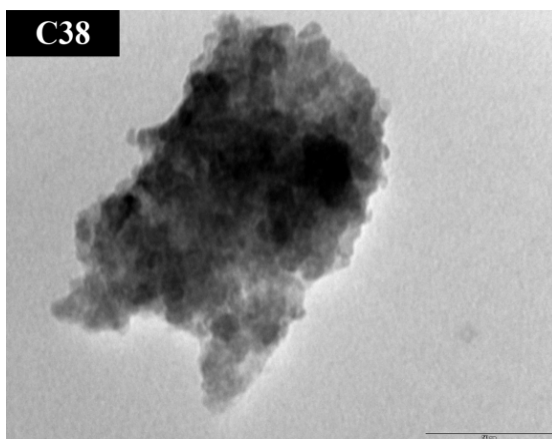


Fig. 5. Imaginea TEM a pulberi de ZnS:Mn²⁺ preparată în prezență de SDS (SimAdd)

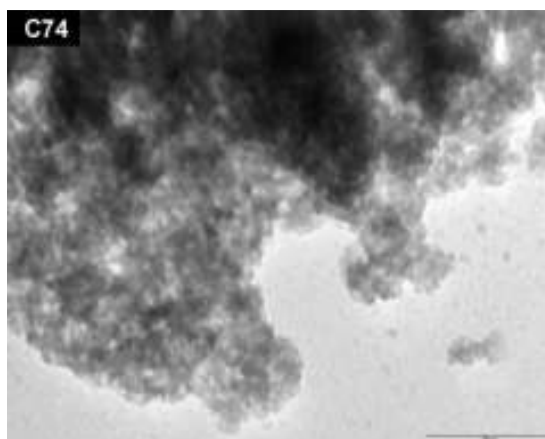


Fig. 6. Imaginea TEM a pulberi de ZnS:Mn²⁺ preparată în prezență de SDS (SeqAdd)

Tabel 2. Parametri microcristalini ai unor pulberi ZnS:Mn²⁺ obținute prin cele două metode

Cod	Detali de sinteză		Date structurale				Metoda
	Aditiv organic	Mn concn. [mol%]	a=b=c [nm]	V [nm ³]	Deff [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_m \times 10^2$	
C17	MAA	0.00	0.5414	0.15869	3.0	0.9457	SeqAdd
C21	MAA	0.22	0.5415	0.15883	3.2	1.0408	SeqAdd
C32	-	0.94	0.5422	0.1590	3.0	0.9584	SimAdd
C35	-	0.00	0.5416	0.1588	3.0	0.9455	SimAdd
C36	-	0.25	0.5413	0.1587	3.0	0.9456	SimAdd
C38	SDS	0.28	0.5422	0.1594	3.0	0.9520	SimAdd
C39	CTAB	0.05	0.5417	0.1589	3.1	1.0102	SimAdd
C59	MAA	0.74	0.5413	0.1586	3.0	0.9455	SimAdd
C74	-	0.67	0.5422	0.1592	3.0	0.9469	SeqAdd
C75	SDS	0.45	0.5416	0.1588	3.0	0.9459	SeqAdd
C77	MAA	0.71	0.5417	0.1590	3.0	0.9469	SeqAdd

Obiectivul 3.

Sinteza unor pulberi microstructurate de aluminat de ytriu dopat, YAG modificat prin substituție Y/Gd și/sau B/Al sau Ga/Al

Pentru atingerea obiectivului s-au derulat următoarele activități vizând prepararea unor luminofori de aluminat de ytriu tip YAG modificat prin substituție B/Al : 3.1. Experimentari privind prepararea și caracterizarea generală a unor luminofori Y₃(B,Al)₅O₁₂: Ce; 3.2). Caracterizarea prin spectroscopie PL a luminoforilor, Y₃(B,Al)₅O₁₂: Ce ; 3.3) Caracterizarea morfo-structurală a luminoforilor Y₃(B,Al)₅O₁₂: Ce.

Prepararea probelor $Y_3(B,Al)_5O_{12}$: Ce s-a realizat prin reacție în stare solidă, folosind precursor de Y-Ce-Al preparat în condițiile de la Obiectivul 1, și acid boric. Substituația B/Al a condus la modificarea caracteristicilor de excitare dar mai ales a celor de emisie. Produsul obținut prezintă luminescența galbenă, rezultat al compunerii emisie albastre specifice YBO_3 :Ce cu cea galbenă, specifică $Y_3(B,Al)_5O_{12}$: Ce (Fig.7)

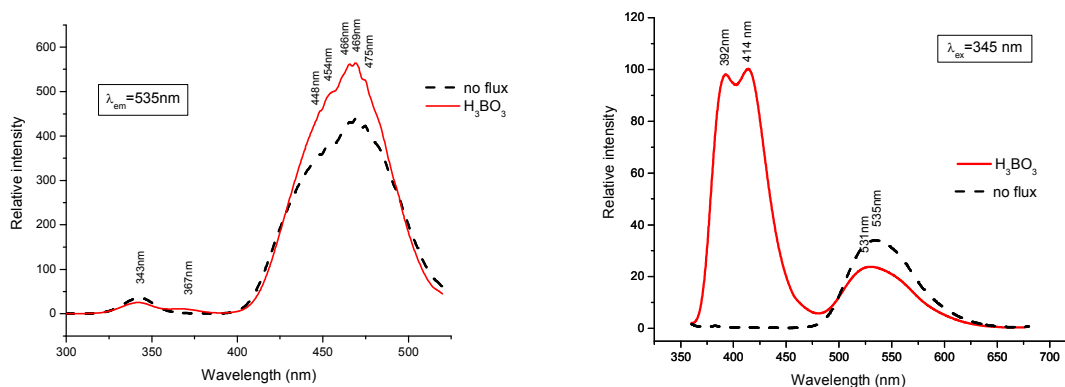


Fig.7. Spectre de excitare (stanga) și emisie (dreapta) ale unei probe obținute prin sinteză termică cu acid boric.

Concluzii: Studiile efectuate au caracter preliminar. Cercetările vor continua cu stabilirea unei corelații directe între compoziția amestecului de sinteză – performanțele PL și caracteristicile structurale.

Obiectivul 4.

Sistematizarea rezultatelor originale

Pentru atingerea obiectivului s-au derulat următoarele activități. 4.1) Studii privind corelația structura-dimensiuni de particule- fotoluminescența în cazul NP ZnS:Mn; 4.2) Studii privind corelația compoziție- structura-dimensiuni de particule- fotoluminescența în cazul YAG modificat și procesele de transfer de sarcină; 4.3) Actualizarea paginii web și diseminare prin comunicare și publicare;

Rezultatele obținute au fost sistematizate, valorificate și diseminate după cum urmează:

A. Lucrări comunicate la manifestări științifice:

1) A 9-a ediție a Seminarului Național de Nanostiință și Nanotehnologie, 16 mar 2010, București (România): „Studii privind sinteza și caracterizarea unui luminofor pe baza de aluminat de ytriu dopat cu ceriu, cu proprietăți controlate”, Elisabeth-Jeanne Popovici, Marius Morar, Laura Eleina Muresan, Ecaterina Bica, Lucian Barbu-Tudoran, Emil Indrea.

2) International Semiconductor Conference (CAS 2010), 11-13 Oct 2010, Sinaia (România): „Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive”, Adrian Ionuț Cadiș, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Ioana Perhaita, Lucian Barbu-Tudoran, Emil Indrea.

B. Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1) „Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders”, Adrian-Ionuț Cadiș, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Lucian Barbu-Tudoran, Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia vol. 55 (1), 265-271, 2010; F.I.=0.086

2) „On the preparation of manganese-doped zinc sulphide nanocrystalline powders using the wet- chemical synthesis route”, Adrian-Ionuț Cadiș, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Ioana Perhaiță, Lucian Barbu-Tudoran, Emil Indrea, Chalcogenide letters vol. 7 (11) 2010 , 631-640 ; F.I.=0.688.

3) „Synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders using the co-precipitation method via the reagent simultaneous addition technique”, Adrian-Ionuț Cadiș, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Ioana Perhaiță, Lucian Barbu-Tudoran, Emil Indrea, Journal of Alloys and Compounds (submitted JALCOM-D-10-06583); F.I.= 2.135

C. *Lucrări publicate în reviste BDI*

1) „Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive”, Adrian Ionuț Cadiș, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Ioana Perhaita, Lucian Barbu-Tudoran, Emil Indrea, IEEE Proceeding of “The 33rd International Semiconductor Conference” CAS 2010.

D. *Brevete/cereri de brevete de inventie*

1) Procedeu de preparare a unor pigmenti fotoluminescenti de culoare galben-portocalie pentru dispozitive de iluminat , Elisabeth-Jeanne Popovici, Marius Morar, Laura Elena Muresan, Ecaterina Bica, Ion Nemeth, CBI a 1099/ 12 nov.2010

S-a actualizat pagina web a proiectului:

<http://institute.ubbcluj.ro/icrr/inorganic/materlum/index.html>

Obiectivul 5.

Formarea resursei umane/materiale

*Pentru atingerea obiectivului s-au derulat următoarele activități. 5.1) Stagii de formare intra/extra institut pentru exploatarea unor echipamente C&D; 5.2) Elaborare capitole din teza PhD/ Finalizare; 5.3) Mobilitati : *Sinaia (Conferinta Internationala de semiconductori CAS2010) ; *Bucuresti (schimb) ; 5.4) Achizitii de echipamente/logistica*

Formarea resursei umane s-a concretizat prin :

- Participarea tinerilor la stagii de formare la UTBv (Spectroscopie UV-Vis in soluție) și la Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică din UBB (Spectroscopie UV-Vis pe pulberi) ;
- Crearea cadrului pentru elaborarea unor capitole de teză pentru doctoranzii cuprinși în proiect ID-2488, cu tematică în corelare directă sau indirectă cu obiectivul general al acestuia :
 - A.I.Cadiș (anul III), « Materiale semiconductoare cu proprietăți speciale »
 - E.Bica (anul III) « Materiale neconvenționale cu proprietăți optice și electrice speciale »
- Participarea la conferinte (CAS2010, Sinaia) si targuri (TIB2010/Inventika2010);

Director de proiect,

Dr. Elisabeth-Jeanne POPOVICI