



Program: IDEI

NR CONTRACT: 710/2009; AAd 2/2011

COD CNCISIS: 2488

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

SINTEZA LUCRARILOR EFECTUATE ÎN ANUL 2011

Prezenta lucrare cuprinde principalele rezultate și concluzii obținute la proiectul ID-2488 MATERLUM, în etapa unica, 2011.

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-Al₂O₃ in care proprietatile fosforescente (PH) sunt generate de incorporarea sistemului de activatori (pamanturi rare=Eu, Dy) in retea tip SAL, aluminat de strontiu.

In cele ce urmează se descriu pe scurt rezultatele obținute în cadrul cercetarilor efectuate pentru atingerea obiectivelor științifice si tehnice ale **anului 2011**.

1. *Obtinerea unor precursori pentru sinteza luminioforului tip aluminat de strontiu SAL*
2. *Sinteza unor pulberi microstructurate de luminiofor tip aluminat de ytriu cu fotoluminescenta modulata si dimensiune a particulelor predeterminata*
3. *Caracterizarea luminioforilor [(Gd/Y)₃ (Al/Ga/B)₅O₁₂: RE]*
4. *Sinteza unor probe de aluminat de strontiu, SAL cu proprietati fosforescente*
5. *Coroborare rezultate. Diseminare prin comunicare si publicare*
6. *Formarea resursei Umane/ Materiale*

Prin studiile preconizate pentru 2011 s-a urmărit obținerea unor: A) Luminiofori pe bază de aluminat de strontiu dopat cu pământuri rare, cu proprietăți controlate și B) Luminiofori pe bază de aluminat de ytriu dopat cu ceriu, cu luminescență modulată.

A. Sinteza, caracterizarea și proprietățile unor luminiofori pe bază de aluminat de strontiu dopat cu pământuri rare, cu proprietăți controlate

Pentru atingerea scopului propus, s-au derulat următoarele activități:

- Obiectiv 1. ⇔ Experimentari privind prepararea prin metoda SimAdd a precursorilor de Sr-Al-RE (1.1); Studiul prin analiza termică a precursorilor de Sr-Al-RE (1.2); Caracterizarea morfostructurata a precursorilor de Sr-Al-RE (1.3);
- Obiectiv 4 ⇔ Experimentari privind prepararea si caracterizarea generala a unor luminiofori tip SAL (4.1.); Caracterizarea prin spectroscopie PL a luminioforilor tip SAL (4.2.); Caracterizarea morfostructurata a luminioforilor tip SAL (4.3).

Metodologie: S-au preparat și caracterizat probe de luminiofor tip SrAl₂O₄:Eu²⁺, cu proprietăți fluorescente și fosforescente. Sinteza probelor s-a făcut pe cale chimică umedă (wet-chemical synthesis route), prin coprecipitare, cu utilizarea în premieră, a metodei adaosului simultan al reactanților (reagents simultaneous addition technique)-*WCS-SimAdd*. Precipitarea s-a efectuat la 20-80°C, din azotati metalici și uree sau carbonat de amoniu, cu formare de precursori de Sr-Al-Eu. Sinteza termică a luminioforilor s-a realizat în atmosferă reducătoare « blandă », la 1200-1300°C. Detaliile experimentale sunt prezentate în Fig.1.

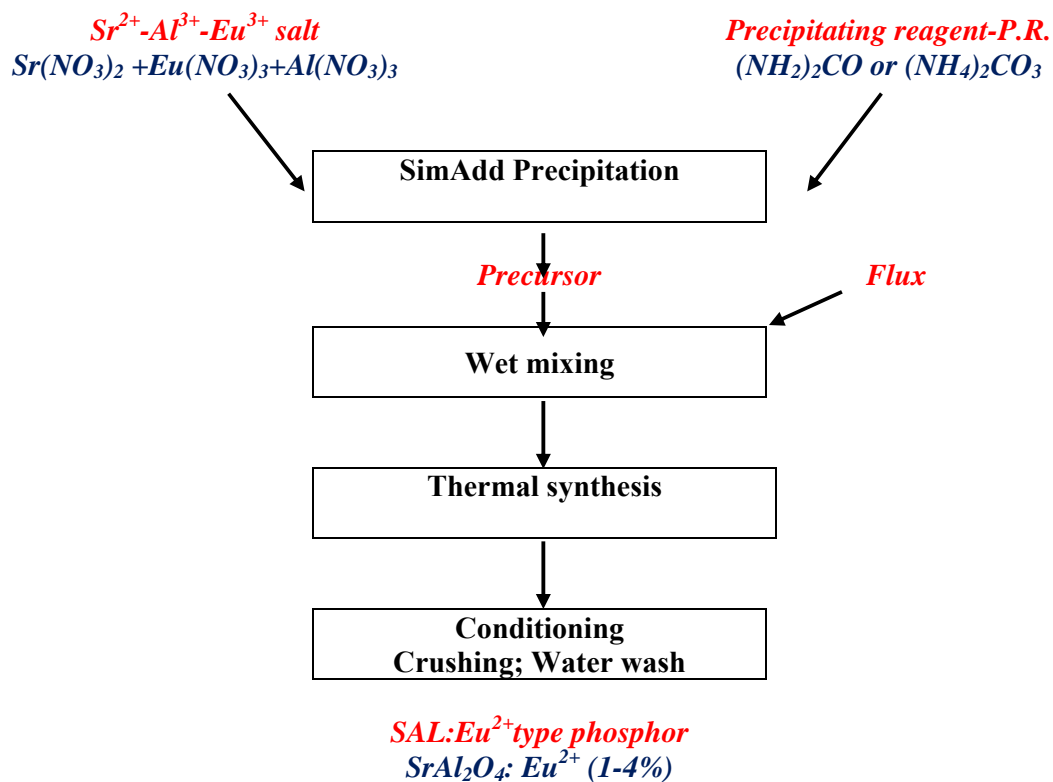


Fig.1 . Schema de sinteză a luminoforilor tip SAL

Rezultate și discuții : Probele de precursori au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR, măsurători de suprafața specifică și analiză termică. Probele de luminofori au fost investigate prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj și spectroscopie de fotoluminescență.

Spectrele de emisie (PL) și excitare(PLE) indică faptul că urea conduce la un produs cristalin de tip $Y_2O_3 :Eu^{3+}$ și nu la produsul dorit (Fig.2).

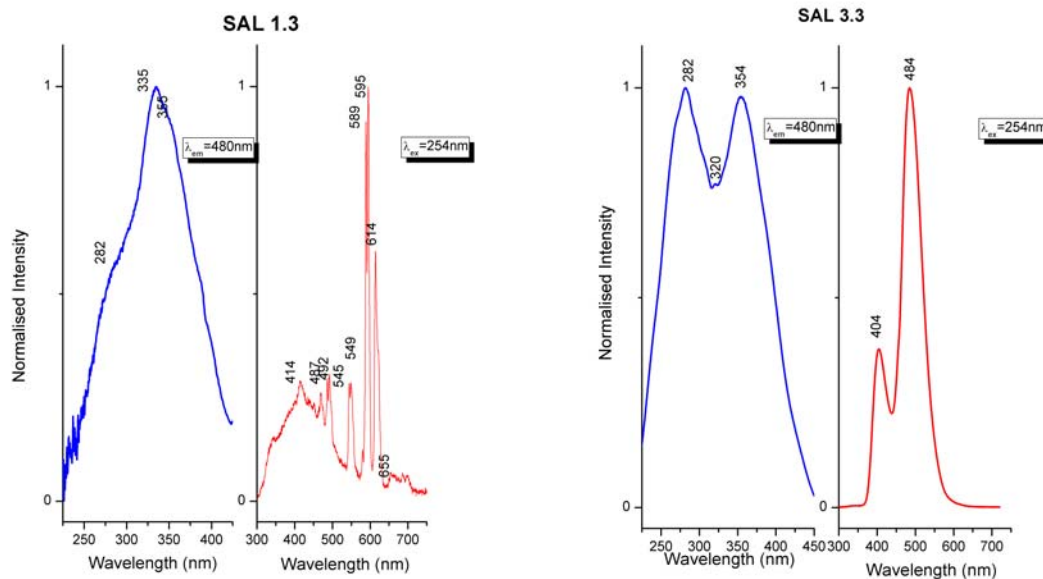


Fig. 2 . Spectrele PLE (albastru-stânga) și PL (roșu-dreapta) ale probelor preparate la 1300°C cu uree (SAL 1.3) și respectiv, carbonat de amoniu (SAL 3.3)

În condițiile de sinteză alese, utilizarea carbonatului de amoniu ca reactiv de precipitare conduce la un produs microcristalin, pe baza de aluminat de strontiu, cu un raport SrO : Al₂O₃ apropiat de cel teoretic (1 :2), dacă sinteza termică se desfășoară la 1200°C (Fig.3). Utilizarea acidului boric ca fondant determină intensificarea semnalului luminescent, centrat ca emisie în zona albastru verde.

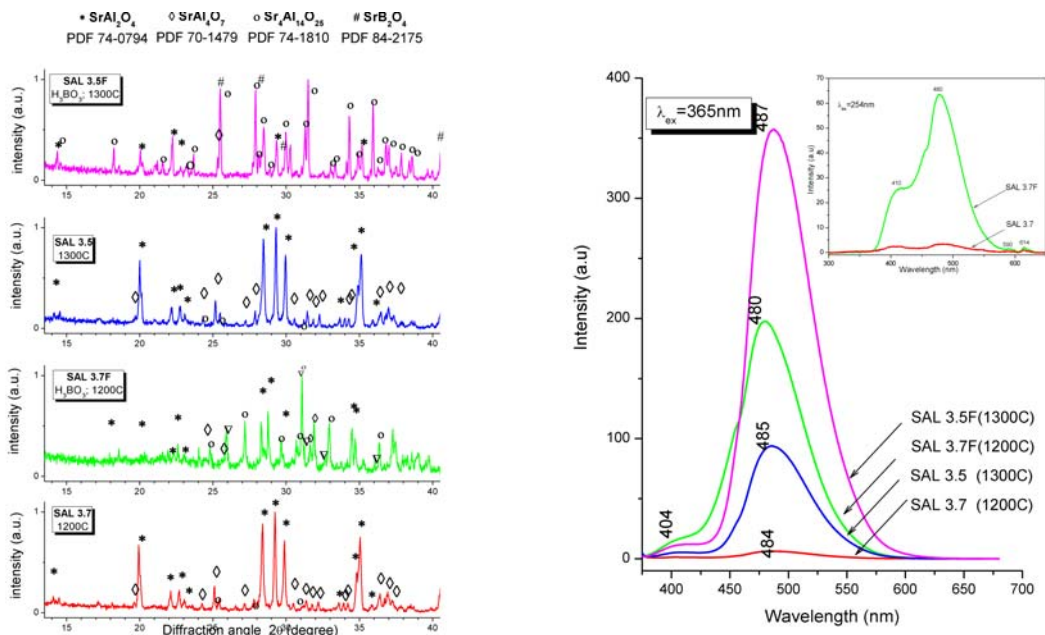


Fig.3. Difractogramele de raze X (stanga) și spectrele PL (dreapta) ale probelor SAL preparate cu carbonat de amoniu, în diferite condiții de sinteză termică

Concluzii: Metoda WCS-SimAdd utilizată în premieră pentru sinteză a luminoforilor pe bază de aluminat de strontiu are avantajul că facilitează un bun control al parametrilor de precipitare a precursorilor, cum ar fi concentrația efectivă a reactanților, pH-ul de precipitare, omogenitatea mediului de precipitare. Metoda WCS-SimAdd a fost cu succes utilizată la prepararea luminoforilor tip SAL:Eu²⁺ cu proprietăți PL controlate. Flux-ul/H₃BO₃ și regimul de calcinare /1200-1300°C influențează proprietățile PL precum și microstructura și morfologia particulelor de luminofor. În condițiile noastre de sinteză, au fost obținute micropulberi de luminofor SAL:Eu²⁺ cu structură cristalină ortorombică, luminescență strălucitoare verde-albastră și o bună sensibilitate la radiații UV doar cu ajutorul carbonatului de amoniu ca agent de precipitare, și nu cu uree. Metoda WCS-SimAdd a putut fi utilizată cu succes și la prepararea unor luminofori tip SAL:Eu²⁺, Dy³⁺, cu proprietăți fosforescente.

B. Sinteza, caracterizarea și proprietățile unor luminofori pe bază de aluminat de yttriu dopat cu ceriu, cu luminescență modulată

Pentru atingerea scopului propus, s-au derulat următoarele activități:

- Obiectiv 2 ⇔ Experimentări privind prepararea și caracterizarea generală a unor luminofori tip YAG modificat cu proprietăți controlate (2.1);
- Obiectiv 3 ⇔ Experimentări privind caracterizarea prin spectroscopie PL și morfo-structurală a luminoforilor [(Gd/Y)₃(Al/Ga/B)₅O₁₂: RE] (3.1.)

Metodologie: S-au preparat și caracterizat pulberi de luminofori (Gd,Y)₃(Al, B)₅O₁₂: Ce (1%). Prepararea s-a făcut prin co-precipitare, prin metoda adaosului simultan al reactanților WCS-SimAdd, pornind de la azotat de yttriu/gadolinu- aluminiu/bor – ceriu și uree, conform procedurii descrise în etapa anterioară (Fig.4). Precursorii de Y/Gd-Al/B-Ce formați sunt pulberi nanocristaline de hidroxid-azotat de Y/Gd-Al/B-Ce care, prin calcinare la 1200°C se transformă în micro-pulberi luminescente cu proprietăți specifice, corespunzătoare compozițiilor Y₃Al₅O₁₂:Ce (notatie YAG:Ce), (Y,Gd)₃Al₅O₁₂:Ce (notatie YGAG:Ce), Y₃(Al,B)₅O₁₂:Ce (notatie YBAG:Ce) și (Y,Gd)₃(Al,B)₅O₁₂:Ce (notatie YGBAG:Ce).

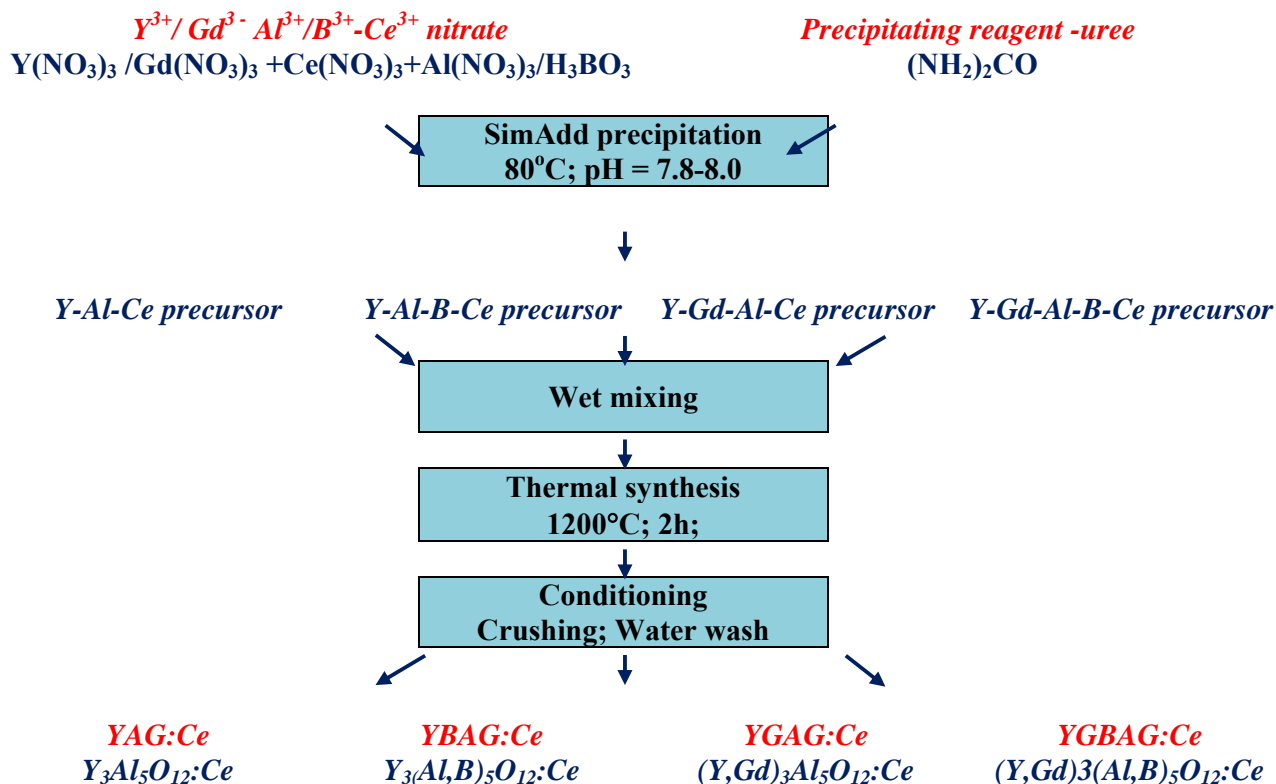


Fig.14 Schema de preparare a probelor din seria A

Rezultate și discuții. Luminoforii cu formula generică $Y_{3-x-y}Gd_xCe_yAl_{5-z}B_z O_{12}:Ce$ pot fi considerați ca derivați din luminoforul tip YAG:Ce cu formula $Y_3 Al_5O_{12}: Ce$ în care, ionii Y^{3+} sunt înlocuiți parțial cu ioni de Gd^{3+} și ionii de aluminiu sunt parțial substituiți cu ioni de bor B^{3+} .

În studiul de față, s-a utilizat o substituție de 25% din ionul de bază. În seria preparată, proprietățile fotoluminescente PL se modifică monoton, paralel cu înlocuirea Y^{3+} și respectiv a Al^{3+} . Spectrele PL înregistrate la excitație cu radiația UV 345 nm indică deplasarea culorii de emisie de la galben spre galben-portocaliu pe măsură ce conținutul de gadoliniu crește, și respectiv spre albastru, pe măsură ce aluminiul este substituit cu bor. În paralel, culoarea globală de emisie este modificată/modulată așa cum reiese din harta cromatică corespunzătoare. În seria de compuși formată $Y_3Al_5O_{12}:Ce$; $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$, $Y_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$ și $(Y,Gd)_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$, la un grad de substituție de 25%, se observă modularea culorii de emisie (Tabelul 1). Astfel, înlocuirea parțială a Al^{3+} cu B^{3+} duce la luminescența cu cele mai scăzute coordonate x și y (culoare globală spre albastru), în vreme ce înlocuirea Y^{3+} cu Gd^{3+} duce la luminescență cu parametrul x ușor crescut (culoare spre portocaliu). Substituția simultană generează luminescență cu coordonate intermediare, deplasate într-o mai mică măsură spre albastru.

Tabelul 1. Coordonatele tricromatice ale luminoforilor $(Y,Gd)_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$ la excitare cu radiații UV-345

Luminofor	Coordonate tricromatice		
	x	y	z
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.3011	0.6303	0.0687
$Y_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$	0.1767	0.0737	0.7496
$(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$	0.3386	0.6176	0.0439
$(Y,Gd)_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$	0.2020	0.1464	0.6516

Forma și dimensiunea particulelor luminoforilor obținuți este diferită, ceea ce ilustrează efectul de mineralizator al gaoliniului și respectiv borului (Fig.5).

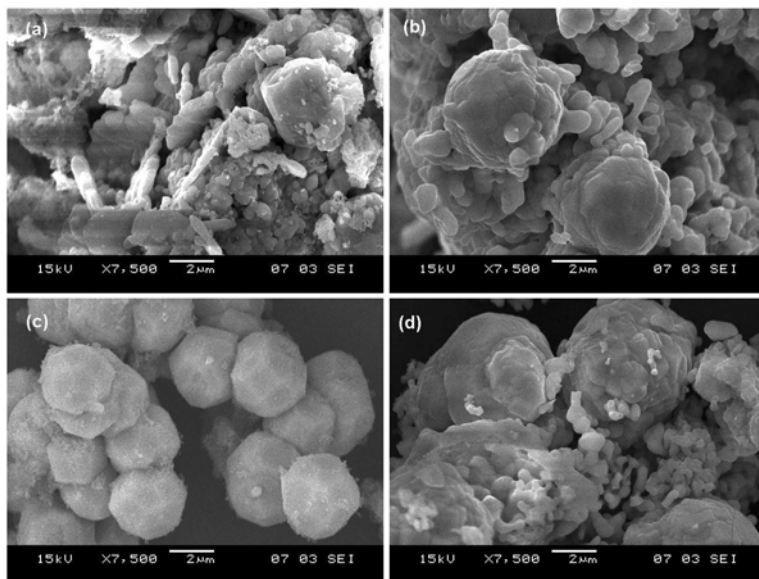


Fig.5. Imagini SEM ale pulberilor de luminofori preparate:
a) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$
b) $Y_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$
(c) $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$
(d) $(Y,Gd)_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$

Concluzii: Prin metoda originală WCS-SimAdd au fost preparate pulberi microstructurate de luminofor pe bază de aluminat de ytriu tip YAG :Ce modificat prin substituție Gd/Y, și respectiv Al/B. Proprietățile morfo-structurale și luminescente se modifică monoton pe măsura înlocuirii ionilor Y^{3+} cu Gd^{3+} și/sau a Al^{3+} cu B^{3+} . În seria de compuși formată $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$, $Y_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$ și $(Y,Gd)_3(Al,B)_5O_{12}:Ce$, la un grad de substituție de 25%, se observă modularea culorii de emisie pe direcția galben...albastru.

C.Sistematizarea rezultatelor originale. Diseminarea prin comunicare și publicare

Rezultatele obținute au fost sistematizate, valorificate și diseminate (Obiectiv 5) :

I. Lucrări prezentate la manifestări științifice – 4 comunicari

1. On the preparation of photoluminescent zinc sulphide powders from single-source molecular precursors: Thermal decomposition of zinc diethyldithiocarbamate, Adrian-Ionut Cadis, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Ioana Mihaela Perhaița, Lucian Barbu-Tudoran, and Emil Indrea ⇔ *5 th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-5), Magurele, Bucuresti, 201*; <http://www.anc5.infim.ro/index.php>

2. On the preparation of strontium aluminate-based phosphors by wet-chemical synthesis route, Elisabeth-Jeanne Popovici, Laura Elena Muresan, Marius Morar, Ecaterina Bica, Ioana Mihaela Perhaita, Emil Indrea, Lucian Barbu-Tudoran \Leftrightarrow *18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2011)*, Gijon, Spania; <http://ismanam2011.com/index.php>

3. Preparation of strontium aluminate type phosphors by wet-chemical synthesis route: thermal characterisation of precursors, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ioana Perhaita, Marius Morar, Laura Elena Muresan and Adrian-Ionut Cadis \Leftrightarrow *1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC)*, Craiova 2011; <http://www.ceec-tac.org>

4. Physical-chemical properties of precursors for YAG:ce type phosphors obtained by wet-chemical synthesis, Ioana Perhaita, Elisabeth-Jeanne Popovici, Laura Elena Muresan, Marius Morar, Adrian Ionut Cadis \Leftrightarrow 5th Meeting on Chemistry and Life (CHL2011), Brno (Czech Republic) 2011; http://www.fch.vutbr.cz/chl_2011.html

II. Lucrări publicate în reviste cotate ISI – 3 articole

1. Synthesis and characterization of cerium doped yttrium-gadolinium aluminate phosphors by wet-chemical synthesis route, Elisabeth-Jeanne Popovici, M. Morar, E. Bica, Ioana Mihaela Perhaita, Adrian-Ionut Cadis, Emil Indrea, Lucian Barbu-Tudoran, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2011, 13 (6), p. 617 – 624; (ISSN: 1454-4164; F.I.= 0.412)

2. Synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders by wet-chemical synthesis route, Adrian-Ionut Cadis, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Ioana Mihaela Perhaita, Lucian Barbu-Tudoran, Emil Indrea, Luminita Silaghi-Dumitrescu, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2011, 6 (4), p. 1479-1489; (ISSN: 1842-3582; F.I.=2.078)

1. On the preparation of photoluminescent zinc sulphide powders from single-source molecular precursors: Thermal decomposition of zinc diethyldithiocarbamate, Adrian-Ionut Cadis, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ecaterina Bica, Ioana Mihaela Perhaita, Lucian Barbu-Tudoran, Emil Indrea, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2011, 13 (11-12), p. 1458 – 1461; (ISSN: 1454-4164; F.I.= 0.412)

III. Lucrări trimise la publicat în reviste cotate ISI (fara rezolutie): 2 articole

1. On the preparation of strontium aluminate-based phosphors by wet-chemical synthesis route, Elisabeth-Jeanne Popovici, Laura Elena Muresan, Marius Morar, Ecaterina Bica, Ioana Mihaela Perhaita, Emil Indrea, Lucian Barbu-Tudoran, *Journal of Alloys and Compounds*, (ISSN: 0925-8388; F.I.= 2.138); Manuscript number JALCOM-S-11-02892

2. Physical-chemical properties of precursors for yag:ce type phosphors obtained by wet-chemical synthesis, Ioana Perhaita, Elisabeth-Jeanne Popovici, Laura Elena Muresan, Marius

Morar, and Adrian Ionut Cadis, *Chemical Papers* (ISSN: 0366-6352; F.I.= 0.762) Manuscript number: 523-11.

IV. Brevete/cereri de brevete de inventive – 1 CBI

1. Procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline, Elisabeth-Jeanne Popovici, Adrian Ionut Cadis, Luminita Silaghi-Dumitrescu și Ioana Mihaela Perhaita, CBI 01350/ 08 12.2011

V. Carte – 1 capitol carte-nivel international

1. Physico-Chemical aspects regarding the formation of yttrium, gadolinium and/or terbium aluminate phosphors, Mihail Nazarov, Elisabeth-Jeanne Popovici, Do Young Noh, and Ahmad Fauzi, in „*Garnet: Metamorphic History, Composition, Crystallization*”, Editors Hanna Schweitzer and Joachim Metzger, 2011 Nova Science Publishers, Inc., ISBN 978-1-61470-572-7.

VI. Teze de doctorat sustinute/finalizate – 2 lucrari PhD

1. Ecaterina BICA, *Materiale neconvenționale din trioxid de wolfram cu proprietăți optice și electrice speciale* (Cluj-Napoca, Septembrie 2011).

2. Adrian-Ionut Cadis, *Materiale semiconductoare cu proprietăți speciale* (de susținut).

S-a actualizat pagina web: <http://institute.ubbcluj.ro/iccrr/inorganic/materlum/index.html>

D. Formarea resursei umane/materiale

Formarea resursei umane (Obiectiv 6) s-a concretizat prin :

- Instruire la locul de muncă (in ICCRR) privind funcționarea și exploatarea Spectrofluorimetrului Jasco FP-6500 pentru caracterizarea materialelor luminescente pulbere. ,
- Crearea cadrului pentru finalizarea tezelor de doctorat ale doctoranzilor cuprinși în proiect ID-2488, cu tematică în corelare directă sau indirectă cu obiectivul general al acestuia :
- Participarea la conferințe internaționale : ISMANAM2011, Gijon , Spania, CHL2011, Brno, R.Ceha, CEEC-TAC 2011, Craiova, Romania și ANC5, București, Romania.

Director de proiect,

Dr. Elisabeth-Jeanne POPOVICI