

**Consiliul National al Cercetarii Stiintifice din Invatamantul Superior -  
Unitatea Executiva pentru Finantarea Invatamantului Superior,  
a Cercetarii, Dezvoltarii si Inovarii,  
CNCSIS - UEFISCDI**

**Proiect ID – 2488/Ctr.710**

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

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

**Contractant**

**Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca  
Institutul de Cercetari in Chimie Raluca Ripan**

**Director de proiect**

**dr. Elisabeth-Jeanne Popovici, cs I**

**Activitate-Rezultate 2010**

## Obiectiv

Sinteza *prin metode originale* si caracterizarea unor materiale luminescente micro- si nanostructurate cu proprietati controlate. Trei directii de cercetare, paralele:

- 1) Nanoluminofori de interes pentru fotonica;
- 2) Materiale fotoluminescente (PL) performante pentru dispozitive de iluminat i.e. diode emitatoare de lumina-LED si/sau tuburi cu descarcare in gaze-GDT;
- 3) materiale oxidice fosforescente (PH) pentru marcaje in noapte.

## Tinta

- 1) Dezvoltarea unor noi cai de sinteza a nanopulberilor de ZnS dopata
- 2) Obtinerea unor noi materiale microstructurate din sistemul  $Y_2O_3-Al_2O_3$  in care proprietatile PL se regleaza prin activator (pamant rar-RE) si mai ales prin substitutie controlata in retea gazda.
- 3) Sinteza unor materiale PH din sistemul  $SrO-Al_2O_3$  dopat cu pamanturi rare

## Cuvinte cheie

\*Luminofori; \*Nanomateriale; \*Luminescenta; \*Pamanturi rare; \*Transfer de energie

# Metodologie

## Preparare probe

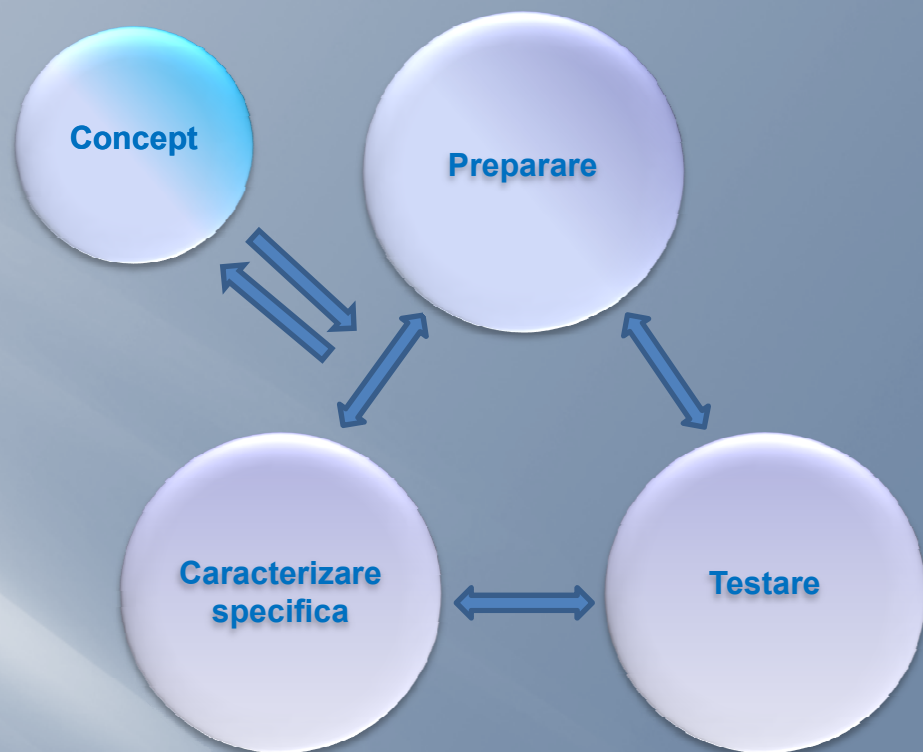
- \*Sinteza chimica umeda
  - \*tehnica **SeqAdd**
  - \*tehnica **SimAdd**
- \*Metoda ceramica- **RSS**

## Investigatii -Acces direct

- \*Microscopie electronica – **SEM** si **TEM**
- \* Microscopie optica - **MO**
- \*Spectroscopie de fotoluminescenta **PL** si **PLE**
- \*Spectroscopie **FTIR**
- \*Analiza termica in cuplaj cu spectrometrie de absorbtie in infrarosu **TGA-SDTA**; **TGA-FTIR**;
- \*Analiza chimica **ICP-OES**.

## Investigatii –Colaborare

- \*Analiza roentgenostructurala- **XRD**
- Spectroscopie de luminescenta (**CL**, **XL**)
  - Nationala- INCDTIM Cluj;*
  - Internationala- GIST–Korea( agreement)*

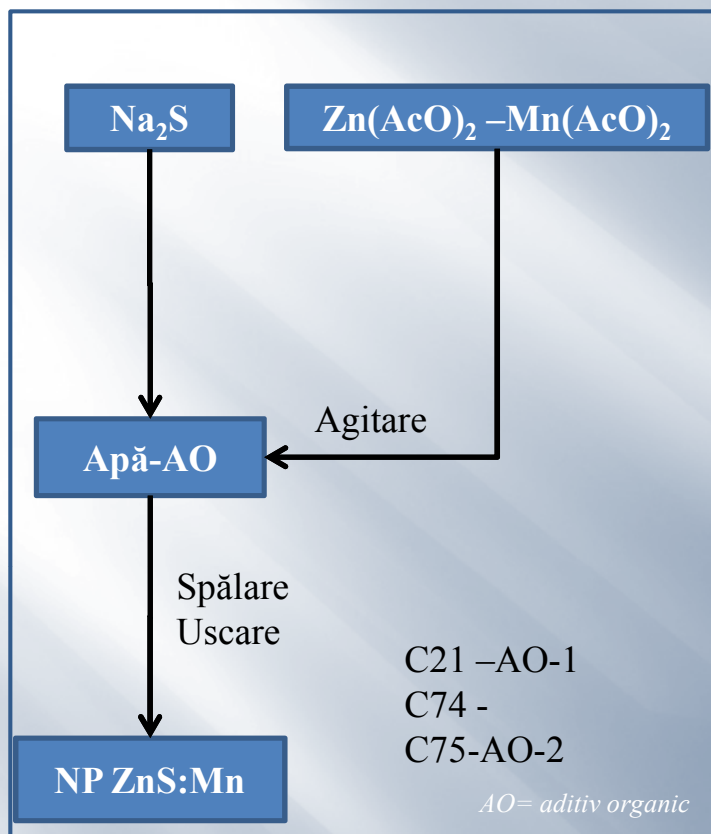


Testare probe (neprevazut in plan)

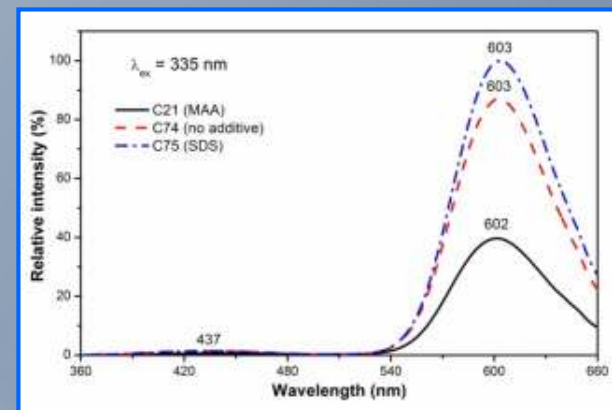
- \*Tuburi de descarcare in gaze –GDT
- \* Diode emitatoare de lumina-w-LED

# Rezultate stiintifice

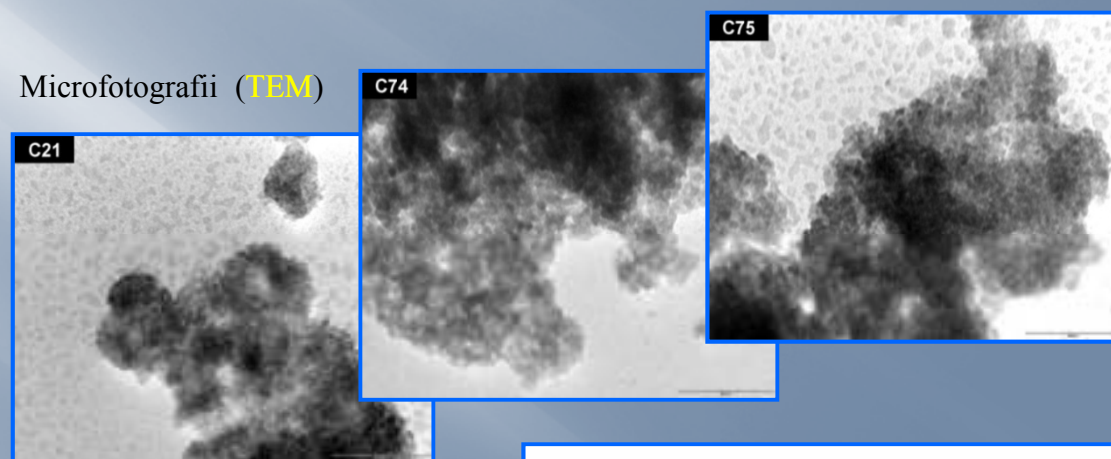
## NP-ZnS:Mn<sup>2+</sup> -tehnica SeqAdd



Spectre PL (emisie)



Microfotografii (TEM)

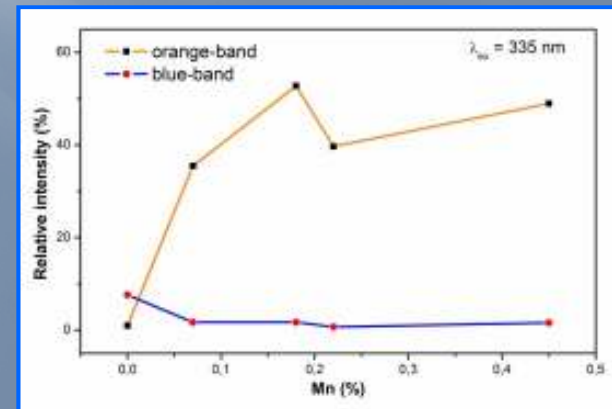


Concentratia % at. Mn (ICP-OES)

cod	introduș	determ.	Grad co-ppn.
C21	16.4	0.22	1.34 %
C74	16.4	0.67	4.09 %
C75	16.4	0.71	4.33 %

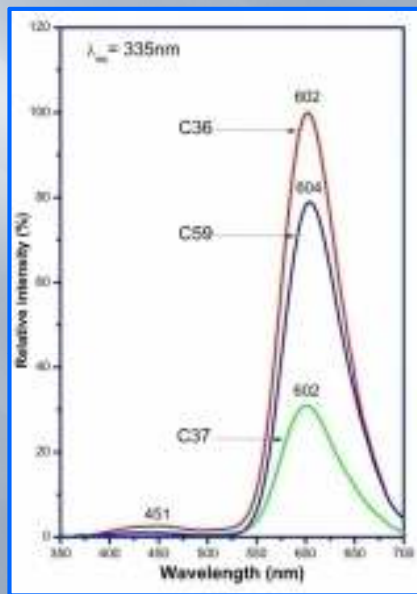
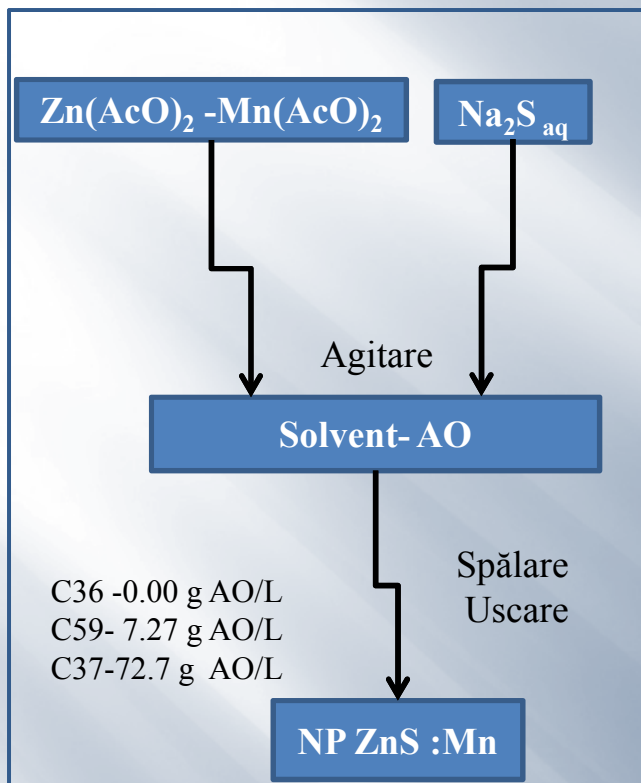
Parametri microcristalini (XRD)

cod	a=b=c [nm]	V [nm <sup>3</sup> ]	D <sub>eff</sub> [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_m \times 10^2$
C21	0.5415	0.1588	3.20	1.0408
C74	0.5422	0.1592	2.96	0.9469
C75	0.5416	0.1588	2.96	0.9459

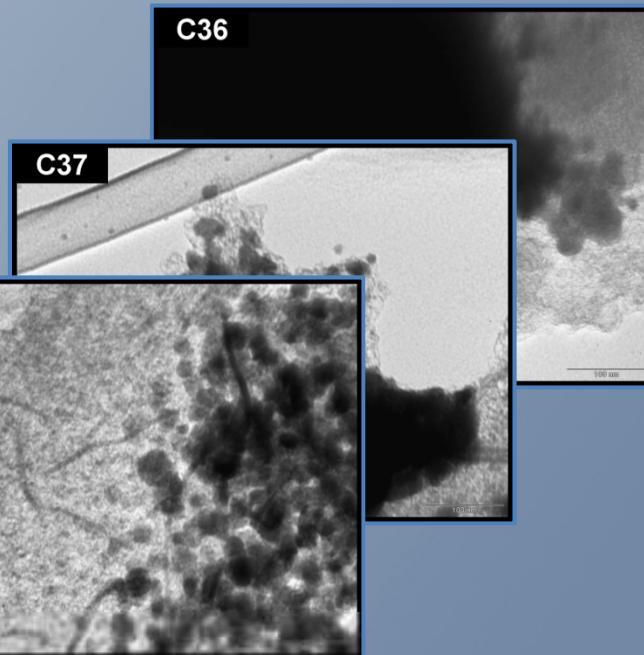


Fotoluminescenta (PL) versus %Mn

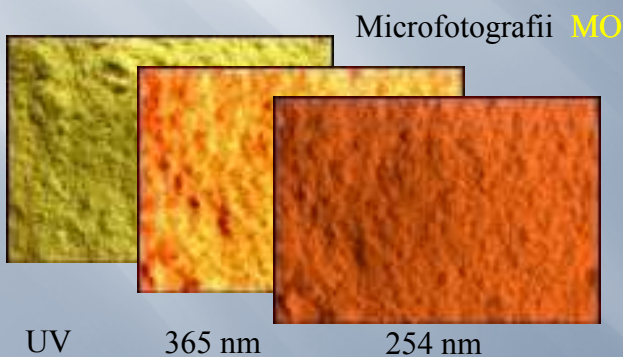
# Rezultate stiintifice NP- ZnS:Mn<sup>2+</sup> -tehnica SimAdd -



Spectre PL (emisie)



Microfotografii (TEM)



Microfotografii MO

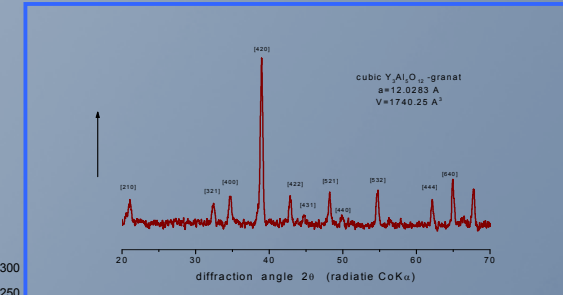
Concentratia % at.Mn (ICP-OES)

cod	introdus	determ.	Grad co-ppn.
C36	8	0.25	3.10
C59	8	0.74	9.25
C37	8	0.11	1.38

Parametri microcristalini (XRD)

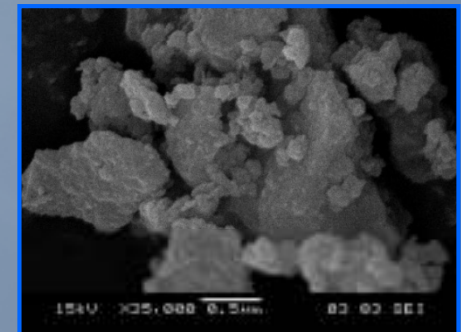
cod	a=b=c [nm]	V [nm <sup>3</sup> ]	D <sub>eff</sub> [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_m \times 10^2$
C36	0.5413	0.1587	2.96	0.9456
C59	0.5413	0.1586	2.96	0.9455
C37	0.5415	0.1588	3.64	0.8062

# Rezultate stiintifice micropulberi de YAG - GAG -tehnica SimAdd si metoda RSS-

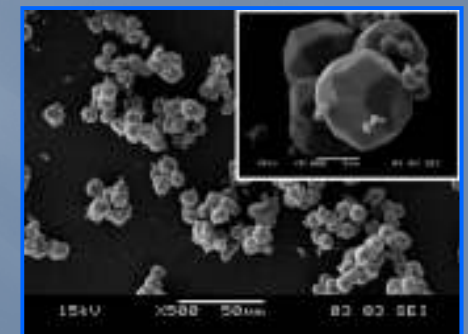


YAG:Ce (patern XRD)

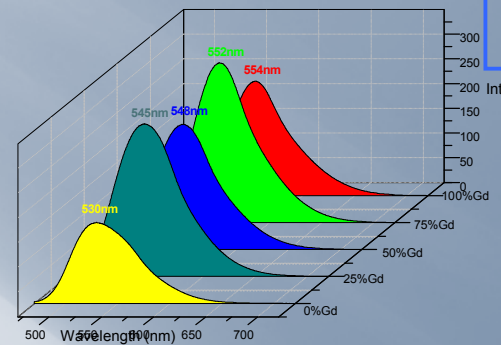
Microfotografii (SEM)



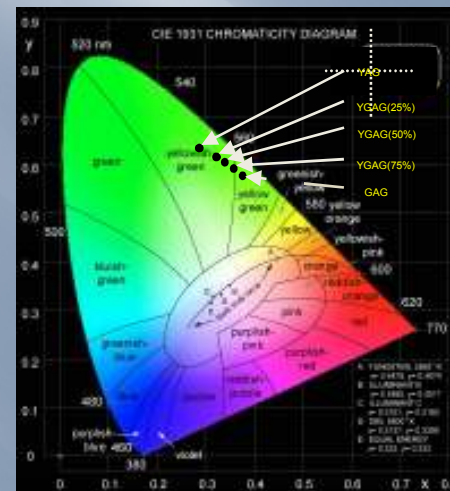
Nanopulbereprecursor Gd-Ce-Al



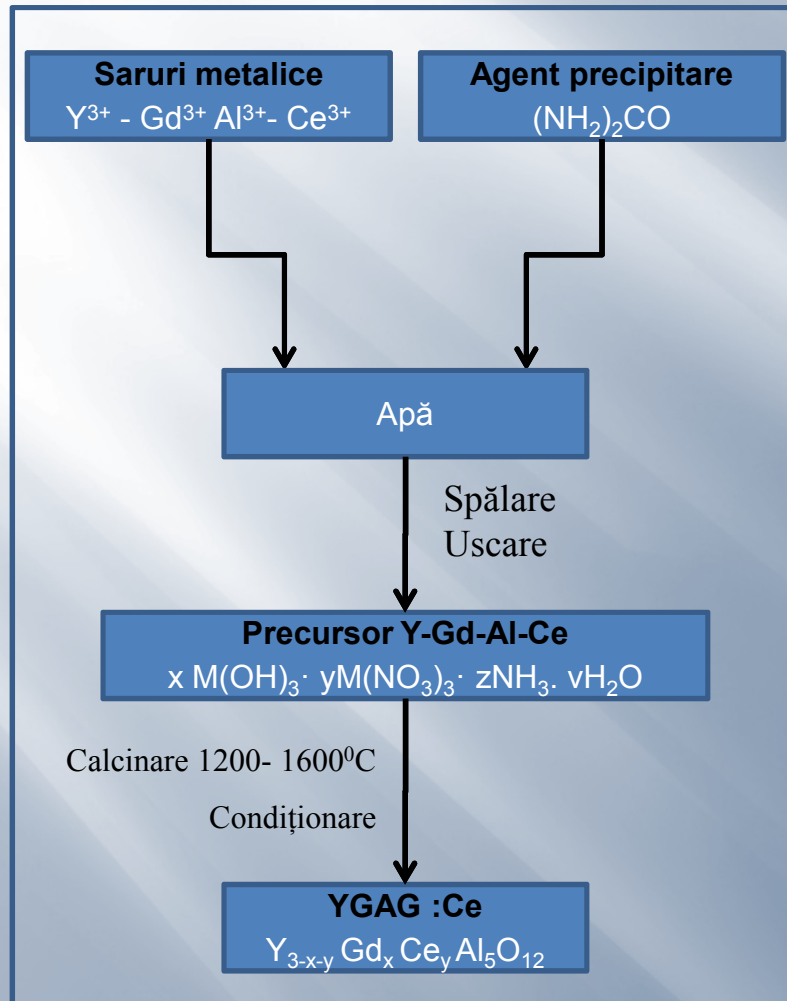
Micropulbere GAG:Ce



YGAG:Ce - Spectre PL



YGAG:Ce pe Harta cromatica (450 nm)



- 1) CBI a 1099/ 12 nov. 2010;
- 2) J. Optoelectron. Adv. Mater.- Symposia (2009), 1(6),1000-1003;
- 3) A 9-a editie a Seminarului National de Nanostiinta si Nanotehnologie, Bucuresti 2010

# Rezultate tehnologice

❑ Cerere de brevet de inventie (11. nov.2010):  
Procedeu de preparare a unor pigmenti foto-  
luminescenti de culoare galben-portocalie pentru  
dispozitive de iluminat

- ❑ *proces nou*
- ❑ *produse noi (2)*

## Potential aplicativ



w-LED



Tuburi GDT -Producator :  
S.C.NEONPRODUCT SRL Cluj-N.



Expunere lumina naturala

Pigmenti  
fotoluminescenti pentru  
dispozitive de iluminat



Expunere UV-254 nm

❑ Alte studii stiintifice complementare /  
luminofori in sistemul YTA- YNA

- 1) CBI a 1099/ 12 nov.2010;
- 2) 2) Radiat. Meas. (2010), 45(3-6) , 300-303;
- 3) J. Alloys Compd. (2010) 497(1-2), 201-209;

# INDICATORI DE PERFORMANTA

## Planificat

An	Numar de articole acceptate spre publicare în reviste indexate ISI	Numar de articole acceptate spre publicare în reviste indexate în baze de date internaționale	Numar cereri de brevete naționale depuse	Numar cereri de brevete internaționale depuse
2009	3	1	0	0
2010	2	1	1	0
2011	2	1	0	0
Total	7	3	1	0

## Realizat

### Lucrări publicate ISI

	Revista	Titlu	Autori	F.I.
1	Studia Universitatis Babes Bolyai Chemia (2009), LIV(3), 23-29	Preparation and characterization of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders with luminescent properties	A.-I. Cadiş, A.R. Tomşa, E. Bica, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu, E.-J. Popovici	0,086
2	Radiation Measurements (2010), 45(3-6), 300-303	Studies on terbium activated yttrium based tantalate phosphors	E.-J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D.Y. Noh, M. Morar, E. Bica, E. Indrea	1,610
3	Journal of Alloys and Compounds (2010), 497(1-2), 201-209	Synthesis and characterisation of terbium activated yttrium tantalate phosphor	E.-J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D.Y. Noh, L. Barbu-Tudoran, E. Bica, E. Indrea	2,135
4	Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia (2010) LV(1), 265-271	Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders	A.-I. Cadiş, E.-J. Popovici, E. Bica, L. Barbu-Tudoran	0,086
5	Chalcogenide Letters (2010) 7 (in press)	On the preparation of manganese-doped zinc sulphide nanocrystalline powders using the wet-chemical synthesis route	A.-I. Cadiş, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea	0,688
6	Journal of Alloys and Compounds (submitted)	Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using simultaneous addition of reagent route	A.-I. Cadiş, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea	2,135



## Brevete de invenție

	Titlu	Autori	Stadiu
1	Procedeu de preparare a unor pigmenti fotoluminescenti de culoare galben-portocalie pentru dispozitive de iluminat	E.-J. Popovici, M. Morar, L.E. Muresan, E. Bica, I. Nemeth	CBI a 1099/ 12 nov. 2010

## Lucrări publicate BDI

	Revista	Titlu	Autori
1	Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia (2009), 1(6), 1000 – 1003*	Study on the synthesis of cerium doped yttrium aluminate powders with luminescent properties	E.-J. Popovici, M. Morar, L.E. Mureșan, R. Grecu, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea
2	IEEE Proceeding of “The 33rd International Semiconductor Conference” CAS 2010, 513 – 516*	Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive	A.-I. Cadis, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea

\*ISI web of knowledge

## Manifestări științifice

	Manifestare	Titlu	Autori
1	“7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation” (LUMDETR 2009), 12-17 Iulie 2009, Cracovia (Polonia)	Studies on terbium activated yttrium tantalate based phosphors	E.-J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D.Y. Noh, M. Morar, E. Bica, E. Indrea
2	A 9-a editie a Seminarului National de Nanostiinta si Nanotehnologie, 16 mar 2010, Bucuresti (Romania)	Studii privind sinteza si caracterizarea unui luminiofor pe baza de aluminat de ytriu dopat cu ceriu, cu proprietati controlate	E.-J. Popovici, M. Morar, L.E. Muresan, E. Bica, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea
3	“The 33rd International Semiconductor Conference” (CAS 2010), 11-13 Oct 2010, Sinaia (Romania)	Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive	A.-I. Cadis, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea

## Echipa 2010 a proiectului

Nr.	Nume	Prenume	Poziție în proiect
1	Popovici	Elisabeth-Jeanne	cercetător cu experiență
2	Mureșan	Laura-Elena	cercetător cu experiență
3	Barbu-Tudoran	Lucian	tânăr cercetător (posdoctorand)
4	Cadiș	Adrian-Ionuț	doctorand
5	Bica	Ecaterina	doctorand
6	Morar	Marius	tânăr cercetător*
7	Perhaița	Mihaela-Ioana	tânăr cercetător

\*student(2008)-A.C.(2009);  
 \*lichidare (iul.2010);  
 \* inlocuit cu nr. 7

*Doctoranzi ID-2488*

*A.I.Cadis (anul III), « Materiale semiconductoare cu proprietăți speciale »*

*E.Bica (anul III) « Materiale neconvenționale cu proprietăți optice și electrice speciale »*

## Buget proiect

2009 - 116385.25 lei (23.45%)  
 2010 - 160000.00 lei ( 32.23%)  
 2011 - 220000.00 lei (44.32%)  
 Total - 496385.25 lei / 1000000

## Repartitie cheltuieli 2010

\*Salariale 60%  
 \*Indirecte 17 %  
 \*Mobilitati 1 %  
 \*Logistica 22%

# Implicarea tinerilor

## Activitate stiintifica si tehnologica

Nume, prenume	Pozitie	Lucrari			Cerere brevet inventie	Obs
		Comun.	Publicate			
			BDI	ISI		
E.J.POPOVICI	C.S.I Doctor	2	1	3	1	
L. E. MURESAN	C.S.III Doctor	1	0	0	1	
L.BARBU-TUDORAN	Asis.univ. Dr. Postdoc	2	1	3	0	
Adrian Ionut CADIS	A.C. Doctorand	1	1	3	0	
Ecaterina BICA	A.C. Doctorand	1	1	3	1	
Marius MORAR	Student→A.C -	1	0	0	1	retras
Ioana PERHAITA	A.C. -	1	1	2	0	

### Salarizare 2010

Categorie	%
Cercetatori experienta	57.3
Tineri in formare	42.7

### Mobilitati 2010

Categorie	%
Cercetatori experienta	17.9
Tineri in formare	82.1

## Dificultati

- Nivelul de finantare imprevizibil conduce la problema stabilitatii in grupul de cercetare (salarizarea echipei este doar din activitatea de cercetare !!!);
- Finantarea "sincopata" nu permite elaborarea vreunei strategii → stare de instabilitate/insecuritate si fluiditate colectiv ( 1/2 an fara finantare!).
- Finantarea sycopata si incerta nu permite valorificarea "in flux continuu" a rezultatelor.

# Concluzii 2010

## Contributii stiintifice la dezvoltarea domeniului $\Rightarrow$ lucrari comunicate (2) si publicate (3+1)

- Dezvoltarea și implementarea metodei originale SimAdd* de sinteza pe cale umeda la obtinerea unor nano-/ micro-pulberi cu proprietăți tintite din categoria:
  - Nanopulberi luminescente de calcogenuri metalice dopate pentru dispozitive optoelectronice  $\Leftrightarrow$  **Nanoluminofoar ZnS :Mn**, pulbere cu particule sub 10 nm, structură cubică/blendă și PL in domeniul portocaliu, intensă (nanosize effect);
  - Micropulberi luminescente in sistemul  $Y_2O_3-Gd_2O_3-Ce_2O_3-Al_2O_3$  pentru tuburi cu descărcare în gaze  $\Leftrightarrow$  **Microluminofoar YGAG:Ce**, pulbere cu particule de 3-5  $\mu m$ , structură cubică/granat și PL reglabila în domeniul verde-galben-portocaliu (tunned luminescence).
- Elucidarea unor aspecte fizico-chimice* privind formarea materialelor luminescente
  - Rolul aditivilor organici in reglarea morfologiei nanoparticulelor, cu consecinte asupra PL;
  - Influenta substitutiei in retea gazda asupra caracteristicilor structurale si proprietatile PL;

## Contributii tehnologice $\Rightarrow$ cerere de brevet de inventie ( 1 c.b.i.)

- Elaborarea **unui procedeu nou** de preparare a unor pigmenti fotoluminescenti pentru dispozitive de iluminat
  - Procedeu original de preparare prin SimAdd a microluminofoarilor tip YGAG:Ce
- Elaborarea **a doua produse noi** – pigmenti fotoluminescenti pentru GDT:
  - Pigment verde-galben
  - Pigment galben-portocaliu

# Obiective si rezultate asteptate in 2011

**Obiectiv:** Sinteza *prin metode originale* si caracterizarea unor materiale luminescente microstructurate cu proprietati controlate  $\Rightarrow$  Materiale fosforescente- PH pentru marcaje in noapte-*Directia cercetare #3*

**Tinta:** Sinteza unor materiale PH din sistemul  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$  dopat cu pamanturi rare

**Contributii stiintifice la dezvoltarea domeniului  $\Rightarrow$  lucrari comunicate (2) / publicate (2+1)**

*Dezvoltarea si implementarea metodei originale de sinteza SimAdd*, la obtinerea unor nano-/ micro-pulberi cu proprietăți fotoluminescente PL sau fosforescente PH, pentru dispozitive de iluminat sau marcaje de noapte:

- Microluminofori in sistemul  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  cu proprietati PL  $\Rightarrow$  *Continuare 2010*
- Microluminofori in sistemul  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3 / \text{SrO-SiO}_2$  dopat cu Eu/Dy cu proprietati PH (luminescenta persistenta)  $\Rightarrow$  *Initiere directie de cercetare #3 (element de noutate)*

*Elucidarea unor aspecte fizico-chimice privind formarea materialelor luminescente*

- Influenta substitutiei in retea gazda asupra caracteristicilor structurale si proprietatile PL;
- Identificarea proceselor de *stocare de energie* si exploatarea performantelor PH obtinute.

**Contributii tehnologice (???)  $\Rightarrow$  cerere de brevet de inventie (c.b.i.) / Neprevazuta in plan**

*Elaborarea unui procedeu nou, original de preparare a unor pigmenti fosforescenti* (in functie de performanta PH realizata)

**Formare tineri**

*Finalizarea celor 2 teze de doctorat*

# **Buget 2011.**

## **Repartitia pe cheltuieli**

**(cf. AAd 2/2010)**

**Total 220.000.00 lei**

\*Salariale 51%

\*Indirecte 17 %

\*Mobilitati 6 %

\*Logistica 26%

### ***Destinatia fondurilor***

Mobilitate (14.000lei)

- Participare conferinte (2) ⇒ ISMANAM 2011 (Gijón, Spain); CAS2011 (Sinaia) si/sau
- Vizita lucru externa (GIST - KOREA) \* –1 cercetator cu experienta (functie de finantare si calendar de timp)

▪ Logistica (56.517 lei)

- Dotare- Echipamente Preparare Probe (Moara planetara; Sonda US)\*
- Achizitii materii prime/materiale (Oxizi de pamanturi rare; Saruri metalice; Solventi; Butelii gaze )
- Achizitii accesorii/piese de schimb (Derivatograf Mettler-Toledo, Spectrometrul FTIR Nicolet)
- Taxe brevetare (???) ( daca va fi necesar)
- Taxe publicare articole,

▪ Personal (112.816 lei)

- Salarizarea echipei, la nivel bugetar . Obs: in I.C.C.R.R, functia de baza este pin cercetare

*\* Prevazut in oferta/contract*