

Cercetări asupra interacțiunii componentelor
în sisteme $Me_xO_y - SiO_2$,
compatibile cu apariția proprietăților de luminescență

TEZA DE DOCTORAT

Conducător științific:
Prof. Dr. Ing. Iuliu Menessy

Doctorand:
Ing. Corina Enache

CUPRINS

1. INTERACȚIUNI ÎNTRE COMPONENTII SISTEMELOR

$Me_xO_y - SiO_2$	1
1.1. Principalele categorii de interacțiuni în sisteme oxidice	1
1.1.1. Formarea de topituri eutectice	1
1.1.2. Reacții de substituție izomorfă	1
1.1.3. Reacții de tip acido - bazic cu formare de săruri	3
1.1.4. Reacții cu formare de compuși micști	5
1.2. Interacțiuni în sisteme de tip $MeO - SiO_2$ ($Me = Zn, Mg, Mn, Cd$)	6
1.2.1. Sistemul $MgO - SiO_2$	6
1.2.2. Sistemul $ZnO - SiO_2$	11
1.2.3. Sistemul $Mn - Si - O$	14
1.2.3.1. Subsistemul $Mn - SiO_2$	15
1.2.3.2. Subsistemul $MnO - SiO_2$	15
1.2.3.3. Subsistemul $MnO - SiO_2 - O_2$	17
1.2.3.4. Subsistemul $MnO - Mn_2O_3 - SiO_2$	17
1.2.3.5. Subsistemul $Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO - SiO_2$	19
1.2.4. Sistemul $CdO - SiO_2$	21
1.2.5. Sistemul $MgO - ZnO - SiO_2$	22
1.2.6. Sistemul $MgO - MnO - SiO_2$	27
1.2.7. Sistemul $ZnO - MnO - SiO_2$	32

2. LUMINOFORI CRISTALINI ANORGANICI

2.1. Considerații generale	33
2.1.1. Utilizări ale luminoforilor	33
2.2. Particularitățile luminescenței. Fluorescența și fosforescența	36
2.3. Luminescența ca proprietate a cristalului real	39
2.4. Proprietăți caracteristice luminoforilor	41
2.5. Modele teoretice ale procesului de luminescență	46

2.5.1. Modelul benzilor energetice	46
2.5.2. Modelul coordonatelor configuraționale	48
2.6. Luminofori anti – Stokes	56
2.7. Transferul de energie în luminofori	58
2.7.1. Transfer de energie între centri de luminescență diferiți	58
2.7.2. Transfer de energie între centri de luminescență identici	62
2.8. Clase de luminofori pe bază de compuși oxidici	67
2.8.1. Oxizii	67
2.8.2. Halofosfații și fosfații	71
2.8.3. Borații	77
2.8.4. Aluminații	77
2.8.5. Wolframații	85
2.8.6. Vanadații	88
2.8.7. Galații	90
2.8.8. Silicații	92
3. STUDIU EXPERIMENTAL ASUPRA INTERACȚIUNILOR ȘI PROPRIETĂȚILOR DE LUMINESCENȚĂ ÎN SISTEMUL $ZnO - CdO - SiO_2$	99
3.1. Metode de caracterizare	99
3.2. Interacțiunea prin reacții în stare solidă a componentelor în sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$	103
3.2.1. Sinteza willemitei	103
3.2.1.1. Considerații teoretice privind sinteza willemitei	103
3.2.1.2. Influența unor parametri experimentali asupra formării willemitei prin reacții în stare solidă	109
3.2.2. Sinteza silicaților de cadmiu	120
3.2.3. Formarea compuşilor și a soluțiilor solide în sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$	133
3.3. Sinteza și proprietățile luminoforilor din sistemul $ZnO - CdO - SiO_2: Mn^{2+}$ obținuți prin reacții în stare solidă	152
3.3.1. Luminofori pe bază de willemite activat cu mangan obținuți prin sinteză în stare solidă	152

3.3.1.1. Influența diferitelor surse de silice asupra condițiilor de sinteză ale rețelei gazdă	153
3.3.1.2. Luminofori obținuți prin activarea bazelor sintetizate în prealabil	157
3.3.1.2.1. Manganul ca activator al luminescenței	157
3.3.1.2.2. Sinteza și proprietățile luminoforilor obținuți prin activarea bazelor	162
3.3.1.3. Luminofori obținuți prin sinteză directă din surse de silice diferite	164
3.3.1.4. Influența parametrilor de sinteză asupra proprietăților luminoforilor obținuți prin sinteză directă	167
3.3.1.5. Spectre de emisie și excitație	179
3.3.1.6. Procedeu de obținere a luminoforilor pe bază de willemite	185
3.3.1.7. Efectul procesării în câmp ultrasonor	192
3.3.1.7.1. Condiții de sinteză și caracterizări structurale	192
3.3.1.7.2. Investigații comparative privind proprietățile de luminescență	203
3.3.2. Sinteza și proprietățile luminoforilor din sistemul $ZnO - CdO - SiO_2: Mn^{2+}$	206
3.4. Luminofori pe bază de willemite activat cu mangan sintetizați prin procedeul sol-gel	223
3.4.1. Considerații teoretice privind procedeul sol-gel	223
3.4.2. Influența parametrilor de sinteză	230
3.4.3. Influența naturii precursorilor	236
4. STUDIU EXPERIMENTAL PRIVIND PROPRIETĂȚILE DE LUMINESCENȚĂ ALE UNOR COMPOZIȚII DIN SISTEMUL $ZnO - MgO - SiO_2$	277
4.1. Sinteza prin reacții în stare solidă și proprietățile luminoforilor activați cu Mn^{2+} din sistemul $MgO - SiO_2$	277
4.1.1. Influența compoziției fazale a matricei	281
4.1.2. Influența concentrației activatorului	291
4.1.3. Proprietățile de luminescență ale luminoforilor obținuți prin procesare în câmp ultrasonor	295

4.2. Sinteza prin reacții în stare solidă și proprietățile luminoforilor din sistemul $ZnO - MgO - SiO_2: Mn^{2+}$	299
4.3. Luminofori din sistemul $MgO - SiO_2$, cu activator Mn^{2+} și sensibilizator Ce^{3+} obținuți prin procedeul sol-gel	317
5. CONCLUZII	332
BIBLIOGRAFIE	351

1. INTERACȚIUNI ÎNTRE COMPONENTII SISTEMELOR

$Me_xO_y - SiO_2$

1.1. Principalele categorii de interacțiuni în sisteme oxidice

Sistemele formate din doi sau mai mulți oxizi, în condiții termodinamice favorabile, pot prezenta în funcție de natura componentelor toată varietatea de interacțiuni caracteristice compușilor anorganici, de la reacția chimică propriu-zisă până la cea de formare, sub acțiunea activării termice, a unei topituri eutectice simple.

Principalele interacțiuni în sistemele oxidice (excluzându-se cele cu caracter particular, ca de exemplu, cele de tip redox, de schimb de poziție, sau reacțiile de adădire a unei componente la o soluție solidă) pot fi grupate în următoarele categorii: formarea de topituri eutectice, reacții de substituție izomorfă, reacții cu formare de oxizi mici, reacții de tip acido-bazic cu formare de săruri [1,2].

1.1.1. Formarea de topituri eutectice

Cazul cel mai simplu și mai general de interacțiune între două substanțe solide sub acțiunea unei activări termice suficiente este formarea topiturilor eutectice. Acest fenomen are la bază scăderea entalpiei libere a amestecului în raport cu componentii puri, cauza fiind tendința generală a sistemelor termodinamice de a evolua spre o stare de entropie maximă.

Formarea topiturilor eutectice are loc în sistemele oxidice în care diferența razelor ionice ale cationilor exclude relația de izomorfie, iar componentii prezintă o afinitate chimică reciprocă redusă.

Pentru anumite sisteme oxidice, cum sunt în general sistemele binare alcătuite din oxizi alcalini și alcalino-pământoși, formarea topiturilor eutectice este singura interacțiune sesizabilă (excluzându-se eventuala formare a unor soluții solide parțiale, ca de exemplu, în sistemul $CaO - MgO$).

1.1.2. Reacții de substituție izomorfă

Având un singur tip de anion, relațiile de izomorfie în sisteme oxidice sunt condiționate exclusiv de natura cationilor. Din acest motiv, sistemelor oxidice le sunt caracteristice toate

posibilitățile de substituție oferite de seriile izovalente, iar substituția cuplată este caracteristică în primul rând acestora.

Relația de izomorfie reprezintă cel mai înalt grad de înrudire cristalochimică. Substanțele izomorfe sunt izotipe (se definesc prin același tip structural), sunt homeomorfe (cristalizează în aceleași forme cristalografice), au proprietatea de cristalizare sub forma unei faze unice, omogene (sincristalizare) din topituri sau soluții saturate (suprasaturate) [3].

Două sau mai multe substanțe cristaline sunt izomorfe atunci când particulele lor îndeplinesc concomitent următoarele condiții: prezintă același tip structural, particulele constitutive ale rețelelor cristaline sunt legate prin același fel de legături chimice, particulele nodale au dimensiuni absolut apropiate (diferențe de maxim 15%), prezintă interacțiuni de polarizare asemănătoare [4].

Laves [5] propune următoarea clasificare a substituțiilor în rețelele cristaline:

Substituția simplă reprezintă înlocuirea unei particule printr-o altă particulă de aceeași valență și dimensiuni apropiate. Grupele de particule care prezintă proprietatea de a se substitui reciproc alcătuiesc serii izovalente, iar structurile corespunzătoare formează serii izomorfe izovalente.

Substituția cuplată este o substituție heterovalentă în care are loc o diadochie între specii de ioni cu sarcini diferite, astfel încât pentru stingerea neutralității electrice devine necesară o nouă înlocuire.

Pentru ca o substituție cuplată să ducă la o serie izomorfă, este necesar ca perechile să fie astfel alcătuite, încât ionul cu sarcină mai mică dintr-o grupă, să se poată substitui izomorf cu ionul cu sarcină mai mare din grupa cealaltă, sau ca volumul perechilor să fie același.

O serie izomorfă naturală deosebit de importantă, formată prin substituție cuplată, este aceea a feldspaților plagioclazi. Această serie are ca termeni extremi: albitul $NaAlSi_3O_8$ și anortitul $CaAl_2Si_2O_8$, termenii intermediari formându-se prin substituția cuplată a grupelor Na^+Si^{4+} cu $Ca^{2+}Al^{3+}$, după schema : $(Ca^{2+} + Al^{3+}) \leftrightarrow (Na^+ + Si^{4+})$, astfel încât bilanțul valențelor în structură rămâne neschimbat [5,6,7].

Substituția aditivă este o substituție simplă cuplată cu introducerea unor particule suplimentare în golurile rețelei.

Un exemplu concludent îl reprezintă sistemul $\gamma - Al_2O_3 - MgAl_2O_4$. Dacă se pornește de la $\gamma - Al_2O_3$, la care numai o parte din pozițiile cationice ale structurii spinelice sunt ocupate, atunci în urma substituției se ocupă și golurile de legătură.

Substituția substractivă. Expresia "substractiv" , adică prin scădere poate fi ușor ilustrată dacă se urmărește formarea cristalelor mixte între $\gamma - Al_2O_3$ și $MgAl_2O_4$ pornind de la spinel. Prin substituție numărul pozițiilor cationice ocupate scade, ceea ce formal corespunde evacuării unor cationi din structură.

Substituția de divizare. Divizarea poate fi reprezentată de un defect structural caracterizat prin faptul că un număr de particule condiționat stoechiometric este repartizat pe un număr mult mai mare de poziții reticulare. Prin substituție de divizare se formează cele două structuri spinelice (normală și inversă), dacă substituția se realizează între două rețele aparținând la tipuri diferite, ca de exemplu la substituirea Al^{3+} cu Fe^{3+} în cadrul seriei izomorfe $MgAl_2O_4$ (spinel normal) - $MgFe_2O_4$ (spinel invers).

Substituția unei particule de către o altă particulă în rețeaua unui cristal mixt se poate realiza în două moduri diferite: dezordonat și ordonat.

În cazul substituției dezordonate, particulele diferite din punct de vedere chimic sunt repartizate cu totul neregulat în rețeaua mixtă, ele ocupând astfel poziții echivalente. Acest mod de substituție este cel mai frecvent și la temperatură mai ridicată poate fi întâlnit la toate sistemele.

Substituția ordonată este condiționată de diferențe ceva mai mari decât limitele substituției izomorfe în dimensiunile particulelor și de anumite raporturi stoechiometrice între cele două particule. În urma acestei substituții cele două specii de particule ocupă poziții proprii, formând astfel fiecare o rețea parțială. Existența unor raporturi stoechiometrice face ca rețelele mixte ordonate să nu se deosebească structural de rețelele compuşilor propriu – ziși [5].

Referitor la structura soluțiilor solide binare formate se pot întâlni două cazuri principale:

- cazul în care cei doi componenți au structură (rețea) identică când se va forma o soluție solidă unică de aceeași structură.
- când cei doi componenți au structuri diferite, se formează două soluții solide, care corespund unei substituții parțiale a fiecăruia dintre cationi în rețeaua celeilalte [1,2].

1.1.3. Reacții de tip acido - bazic cu formare de săruri

Formarea sărurilor prin interacțiunea unui oxid acid cu un oxid bazic este unul din capitolele importante ale chimiei în general și numai printr-o extindere forțată a domeniului ea ar putea prezenta un interes particular pentru chimia solidului [1,2]

Această interacțiune corespunde din punct de vedere structural formării rețelelor anizodesmice și mezodesmice ca de exemplu marea varietate a silicaților și boraților (mezodesmici) și a sulfataților, carbonaților, azotaților, cromataților etc. (anizodesmici).

Noțiunile de bază și acid sunt folosite frecvent în chimia silicaților și a oxizilor în general, pentru a discuta reactivitatea oxizilor, interacțiunile dintre compușii oxidici, comportarea lor în funcție de temperatură. Ele au însă un sens calitativ și relativ, iar atribuirea lor s-a bazat în cea mai mare măsură pe datele din chimia soluțiilor apoase. Din aceste motive interesul pentru definirea conceptelor de bază și acid în cazul particular al oxizilor s-a menținut de-a lungul timpului. În acest sens unii autori au definit conceptul de bazicitate și au elaborat o scară a bazicității [8-11]. Ca măsură a bazicității a fost aleasă ponderea caracterului ionic al legăturii Me - O, așa cum a fost definită de Linus Pauling:

$$pI = \left[1 - e^{-0,23(x_A - x_B)^2} \right],$$

unde pI reprezintă ponderea caracterului ionic al legăturii, numeric egală cu ponderea bazicității pB pe baza electronegativităților celor doi atomi x_A și x_B . Electronegativitățile Pauling și deci pI, nu reflectă însă influența numărului de coordinare (NC) și a cifrei de oxidare (CO), care evident, condiționează bazicitatea. Din acest motiv s-a dedus o nouă relație în care se ține seama atât de (CO), prin potențialul de ionizare P_i , în eV, care are valori diferite în funcție de cifra de oxidare, cât și de (NC) al cationului:

$$\log pB = 1,9 (NC)^{0,02} - 0,023 \cdot P_i / NC$$

Valorile rezultate sunt exprimate în procente, valoarea de 100% corespunzând ionului O^{2-} "liber", care are cea mai mare putere donoare de electroni.

Bazicitatea unui compus oxidic sau a unui material oxidic se calculează cu formula:

$$pB = \sum_i pB_i \cdot C_i,$$

în care pBi este bazicitatea oxidului i, iar Ci concentrația acestuia în fracții de greutate.

O reacție între oxizi sau compuși oxidici poate fi considerată ca o interacțiune între diferite specii de oxigen.

Definind atomii de oxigen prin bazicitatea lor, o astfel de relație se poate scrie:

$$O_{pBi} + O_{pBj} = 2 \cdot O_{pBm}$$

Este evident că intensitatea reacției depinde de diferența de bazicitate (ΔpB) dintre reactanți.

Constanta de echilibru poate fi exprimată pe baza entalpiei libere de reacție:

$$\ln K = -\Delta^f G_{298} / RT$$

Prin compararea unor valori ale lui Δ^rG și ΔpB s-a găsit o corelație simplă între aceste mărimi, de forma:

$$-\Delta^rG_{298} = a \cdot \Delta pB + b$$

Se deduce astfel că dependența intensității reacțiilor chimice între oxizi și compuși oxidici de ΔpB , în coordonate semilogaritmice, trebuie să fie materializată printr-o dreaptă.

Bazicitatea, exprimată ca pB , se dovedește a fi un instrument util pentru corelarea sau chiar prezicerea proprietăților sticlelor, iar în domeniul interacțiunilor chimice, un mod de interpretare a comportării sticlelor și a compușilor oxidici.

1.1.4. Reacții cu formare de compuși micști

Prin reacția dintre doi (sau mai mulți) oxizi, deseori se pot forma combinații în care structura este alcătuită în esență, din două (sau mai multe) specii cationice și ioni de oxigen [1].

Aceste combinații, denumite generic oxizi micști, se pot clasifica după numărul speciilor prezente în oxizi binari, ternari, cuaternari etc. Categoriei oxizilor binari îi este rezervată în literatura de specialitate denumirea de oxizi dubli.

În comparație cu sărurile, oxizii micști se diferențiază prin aceea că în structura lor nu apare un anion complex, care printr-o interacțiune oarecare poate să fie trecut într-un alt compus. Astfel, terminologia împrumutată din chimia sărurilor de: titați, aluminați, ferite etc. trebuie considerată ca denumire convențională, fără o semnificație structurală. În legătură cu nomenclatura, s-a propus ca în cazul oxizilor micști metalele să se citeze în ordine alfabetică.

Formarea oxizilor micști este caracteristică sistemelor oxidice în care diferența razelor cationice este suficient de mare pentru a exclude o substituție izomorfă, iar diferența de electronegativitate suficient de scăzută pentru a elimina formarea sărurilor tipice.

Oxizii micști, în general, adoptă o serie de structuri cristaline ideale, obținute prin realizarea împachetării compacte a ionilor considerați de simetrie sferică, structuri determinate în primul rând de raportul razelor cationilor și a ionului de oxigen. Cele mai importante tipuri structurale ale oxizilor micști sunt: clorură de sodiu, fluorină, rutil, perovskit, ilmenit, spinel, granat.

Tipurile structurale ale oxizilor dubli se denumesc de obicei după mineralul (faza) reprezentativă pentru mulțimea fazelor cu aceeași structură, respectiv pentru care structurile prezintă un grad de înrudire cristalochimică pronunțată, adică provin una din alta printr-o deformare minimă a rețelei.

Importanța deosebită pe care au dobândit-o oxizii micști în ultimele decenii, pentru cele mai variate domenii ale tehnicii, a determinat dezvoltarea largă a domeniului pentru fiecare din aceste categorii în parte [1,2,12,13].

1.2. Interacțiuni în sisteme de tip $MeO-SiO_2$ (Me=Zn, Mg, Mn, Cd)

În știința materialelor anorganice, cunoașterea echilibrelor de fază în sisteme multicomponente, prezintă un interes deosebit. Folosind relațiile de echilibru, poate fi dirijată compoziția fazală a materialelor, și prin aceasta, structura și proprietățile acestora [14]. Cunoașterea și interpretarea corectă a diagramelor de echilibru termic fazal asigură bazele științifice pentru alegerea compoziției și regimului termic ce trebuie aplicat la răcirea unei topituri în vederea atingerii unei compoziții fazale finale, care să imprime produsului obținut proprietățile dorite. Chiar și în cazul în care amestecurile de reactanți sunt supuse activării termice la temperaturi inferioare celor de topire completă, sau chiar de apariție a topitului în sistem, cunoașterea diagramelor de faze a sistemelor respective constituie un îndreptar prețios în alegerea compoziției oxidice și a temperaturii de lucru, întrucât și în aceste condiții, compoziția fazală spre care tinde sistemul în momentul atingerii echilibrului este cea dată de diagrama de echilibru termic fazal. Desigur însă, că în astfel de cazuri, un rol esențial îl au aspectele cinetice, și prin urmare, toți factorii care influențează cinetica acestor reacții [5,15,16].

Atât în cazul sistemelor binare, cât și în cazul sistemelor mai complicate (ternare, cuaternare, etc.) echilibrele corespund tuturor tipurilor de interacțiuni fundamentale între componente, descrise anterior [17]. Dintre particularitățile generale ale sistemelor polinare heterogene se poate sublinia existența a cel puțin unui punct invariant cu o temperatură mai scăzută decât a tuturor celor din sistemele binare componente. Fazele ternare (sau polinare) care se pot forma în asemenea sisteme rezultă ca urmare a uneia din interacțiunile de mai jos:

-formarea de compus ternar (polinar);

-formarea de soluție solidă ternară (polinară) între:

1. componentii sistemului;
2. compușii subsistemului;
3. un compus intermediar (spre exemplu binar) și un component al sistemului.

1.2.1. Sistemul $MgO - SiO_2$

Sistemul $MgO - SiO_2$ se caracterizează prin prezența a doi compuși cristalini, $2MgO \cdot SiO_2$ - ortosilicatul de magneziu - forsteritul și $MgO \cdot SiO_2$ - metasilicatul de magneziu - enstatitul și a transformărilor polimorfe ale metasilicatului. [1]

Sistemul a fost studiat în detaliu de Bowen, Anderson, Greig și mai târziu de Nikittin, care a obținut date apropiate de cele obținute de ceilalți autori. [18-21]

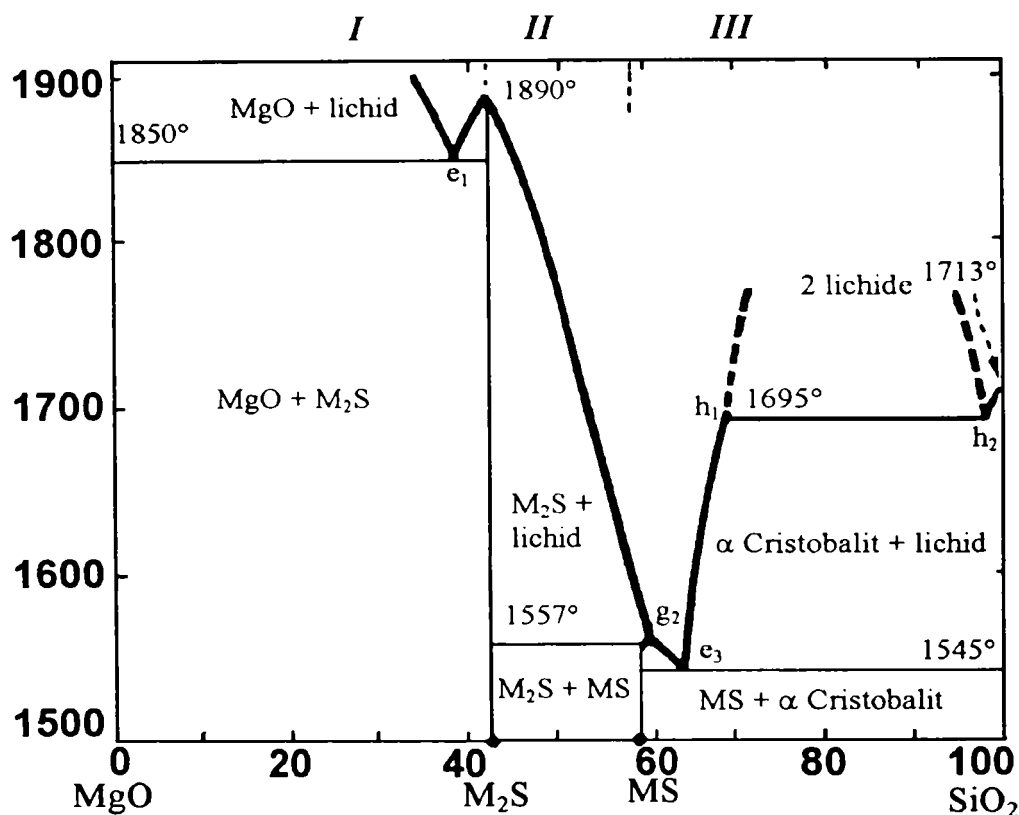


Fig. 1.1. Diagrama de faze a sistemului $MgO - SiO_2$ [19,20]

Diagrama de faze, prezentată în figura 1.1., relevă o refractaritate ridicată a tuturor compozițiilor din acest sistem și mai ales a acelor din subsistemul $MgO - Mg_2SiO_4$, motiv pentru care acestea prezintă importanță pentru industria materialelor ceramice, în special a celor refractare [1].

Relațiile de echilibru termic fazal împart sistemul în trei subsisteme binare [22]. Subsistemul I are eutecticul e_1 la temperatură foarte înaltă, $1850^\circ C$, toate masele situate în acest subsistem prezentând un interes deosebit pentru industria materialelor refractare. Subsistemul II se caracterizează prin existența peritecticului g_2 situat la temperatura de $1557^\circ C$, unde protoenstatitul disociază cu formare de forsterit și topitură [23]; se constată că adaosuri crescânde de MgO fac să crească punctul de topire al amestecurilor. Subsistemul III are eutecticul e_3 la $1545^\circ C$, ceea ce arată acțiunea slab fondantă a MgO față de SiO_2 . În acest

subsistem se semnalează un larg domeniu de lichide nemiscibile în regiunea topiturilor acide [22].

Proprietățile principale ale fazelor cristaline din acest sistem [1] sunt redată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $MgO - SiO_2$

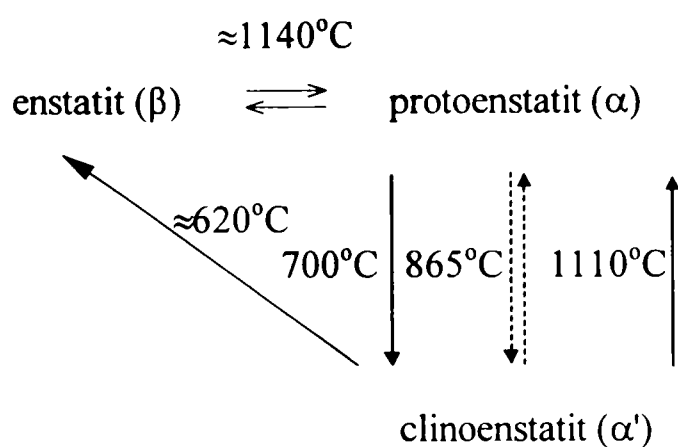
Compusul	Temperaturile Caracteristice	Densi Tatea	Sistemul Cristalin	Habitus	Indicii de refracție			Linii rx Princi p d, Å
					N_g	N_m	N_p	
$2MgO \cdot SiO_2$ forsterit	1890 → topitură	3.216	rombic	prisme granule	1.669	1.651	1.636	2.46 1.75 3.89
α - $MgO \cdot SiO_2$ protoenstatit	1557 → M_2S +topitură	3.10	monoclinic	granule prismatice	1.611	1.604	1.602	3.16 1.96 1.49
α' - $MgO \cdot SiO_2$ clinoenstatit	1100 → α -MS	3.19	monoclinic	granule	1.660	1.654	1.651	2.87 2.97 1.60
β - $MgO \cdot SiO_2$ enstatit	1140 → α -MS	3.175	rombic	fibros	1.658	1.653	1.650	3.17 2.87 2.49

Ortosilicatul de magneziu, forsteritul, $2MgO \cdot SiO_2$, este constituentul silicaților de magneziu anhidri, naturali și faza cristalină principală a refractarelor forsteritice.

Forsteritul aparține sistemului ortorombic, $a : b : c = 0.4647 : 1 : 0.5856$. Atomii de oxigen formează un ansamblu hexagonal compact, iar tetraedrii de SiO_4 sunt independenți unii față de alții. Atomii de magneziu ocupă jumătate din lacunele octaedrice [24].

Forsteritul există la presiune normală sub forma unei singure modifiții. Absența variațiilor de volum care însoțesc transformările polimorfe, conferă produselor respective stabilitate termică.

Metasilicatul de magneziu, $MgO \cdot SiO_2$, prezintă trei modifiții polimorfe: enstatit (β), protoenstatit (α) și clinoenstatit (α'). Transformarea reciprocă a acestora se realizează conform schemei:



Referitor la această schemă, trebuie remarcat că temperaturile de transformare nu sunt acceptate unanim. Pentru transformarea $\beta \leftrightarrow \alpha$ temperaturile variază între 1042 și 1190°C, iar pentru $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ între 700 și 1110°C. Aceste diferențe se datoresc probabil luării în considerare a unor temperaturi de transformare enantiotrope, chiar dacă sistemul se află într-o stare metastabilă (cum este transformarea $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ la 860°C), respectiv a unor transformări ce decurg monotrop, chiar dacă nu total, cum este transformarea $\alpha \rightarrow \alpha'$ la 700°C (care are loc la răcirea maselor steatitice arse) [1, 17].

Foster [25] a stabilit că enstatitul se transformă foarte lent în protoenstatit la o temperatură apropiată de 1260°C (considerată totuși prea ridicată din cauza transformării dificile) și că protoenstatitul trece în enstatit în timpul răcirii doar în prezență de mineralizator. În urma tratamentului termic la temperaturi situate sub 700°C, timp suficient, protoenstatitul trece în clinoenstatit. De asemenea, se precizează că nu s-a observat niciodată ca enstatitul să se formeze din clinoenstatit, dar se presupune că această transformare ar putea să aibă loc în prezența mineralizatorilor.

Atlas [26] a plasat temperatura de transformare a enstatitului la protoenstatit în jurul valorii de 985°C.

În vederea stabilirii limitelor de temperatură pentru domeniile de stabilitate ale celor trei forme polimorfe ale metasilicatulului de magneziu Saver și Hummel [27] au realizat sinteza acestora în prezența LiF sau MgF_2 , ca agenți de mineralizare. Temperatura de tranziție a enstatitului în protoenstatit s-a stabilit la $1042 \pm 3^\circ C$, iar cea a protoenstatitului în clinoenstatit la $865 \pm 5^\circ C$. Totodată, s-a stabilit că viteza de transformare a protoenstatitului în clinoenstatit este dependentă de tipul și cantitatea de mineralizator folosit, de gradul de compactizare a probei, temperatura de ardere, viteza de răcire și gradul de dispersie a probei.

S-a stabilit [28] că în protoenstatit, ionii de magneziu sunt coordinați octaedric cu ioni de oxigen, dar că jumătate din ionii de magneziu au distanțele Mg – O situate două câte două la 2.0, 2.1 și 2.2 Å, pe când cealaltă jumătate de ioni de magneziu, anturați tot octaedric, au patru distanțe Mg – O situate la 2,1 Å, iar celelalte la 2.5 Å. Această coordinare puternic asimetrică a unei jumătăți din ionii de magneziu poate explica instabilitatea protoenstatitului la temperatura camerei, în special sub acțiuni mecanice ca acelea produse prin măcinare.

O substituție a 2% Mg^{2+} cu Mn^{2+} poate inhiba inversia protoenstatitului atât în clinoenstatit cât și în enstatit. Stabilizarea protoenstatitului poate fi explicată în acest caz prin substituția preferențială a ionului Mn^{2+} de dimensiune mai mare ($r=0.91$ Å) pentru ionii Mg^{2+} ($r=0.78$ Å) care sunt asimetric coordinați [27,29].

Sub temperatura de transformare a protoenstatitului în clinoenstatit la $865 \pm 5^\circ C$ nu s-a observat niciodată transformarea directă a clinoenstatitului în enstatit. Peste această temperatură, dar sub $1042^\circ C$, el trece în protoenstatit care la rândul lui se transformă destul de rapid în modifiacția enstatit.

În figura 1.2 sunt reprezentate relațiile de stabilitate ale celor trei forme polimorfe ale $MgSiO_3$, prin utilizarea unor relații ipotetice presiune – temperatură. Liniile întrerupte reprezintă relații metastabile.

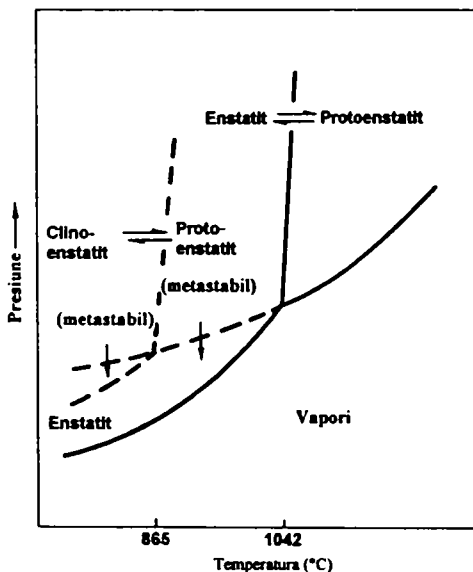


Fig. 1.2. Diagrama schematică presiune-temperatură a modifiacțiilor $MgSiO_3$ [27]

La presiuni ridicate, compoziția fazală a sistemului precum și transformările reciproce cresc în complexitate. Schematic aceste transformări pot fi redate după A. E. Ringwood prin următoarele faze succesive [30]:

1) $2MgSiO_3$ (enstatit) $\rightarrow Mg_2SiO_4$ (forsterit) + SiO_2 (stishovit), parametrii de formare fiind: $P=135$ Kbar, $t=1200^\circ C$;

2) Mg_2SiO_4 (forsterit) $\rightarrow Mg_2SiO_4$ (fază spinelică), parametrii de trecere sunt: $P=175$ Kbar, $t=1500^\circ C$

3) Mg_2SiO_4 (fază spinelică) $\rightarrow MgO$ (periclaz) + $MgSiO_3$ (fază corindonică)

4) $MgSiO_3$ (fază corindonică) $\rightarrow MgO$ (periclaz) + SiO_2 (stishovit).

Părerea privind descompunerea probabilă a clinoenstatitului în forsterit și stishovit la presiuni de 120 kbar nu este unanim acceptată. Este, de asemenea, interesant că dacă se pleacă de la un amestec echimolecular de MgO și SiO_2 și nu de la clinoenstatit, la temperaturi ce depășesc $700 - 900^\circ C$, amestecul oxidic trece într-un complex de trei minerale: clinoenstatit, forsterit și amfibol. În ceea ce privește mersul reacției, și prin urmare și produșii finali care se formează în condiții determinate de presiune și temperatură, aceștia pot depinde în mod determinant de starea inițială a materialelor [18].

1.2.2. Sistemul $ZnO - SiO_2$

În cadrul acestui sistem este cunoscut un singur compus, ortosilicatul de zinc. (willemitul) $2ZnO \cdot SiO_2$, care se topește congruent cu punct de topire $1512^\circ C$.

Relațiile de echilibru termic împart sistemul în două câmpuri de paragenză, fiecare dintre ele cu câte un eutectic, figura 1.3. Eutecticul e_2 are punctul de topire de $1432^\circ C$, care este cea mai joasă temperatură de apariție a fazei lichide în sistem, de unde rezultă că ZnO este un fondant mai puțin eficace față de SiO_2 . Topiturile bogate în SiO_2 au un domeniu larg de nemiscibilitate la temperaturi peste $1695^\circ C$. [1,6,18]

Williamson și Glaser [32] au determinat temperaturile lichidus ale unei părți a sistemului și au ajuns la concluzia că există unele deosebiri față de datele obținute de Bunting. Astfel, aceștia au determinat temperatura de topire a $2ZnO \cdot SiO_2$ la $1498^\circ C$, iar eutecticul e_2 la temperatura de $1421^\circ C$.

Sistemul prezintă interes pentru obținerea glazurilor bogate în ZnO , a luminoforului pe bază de Zn_2SiO_4 și a pigmentilor anorganici [33-38].

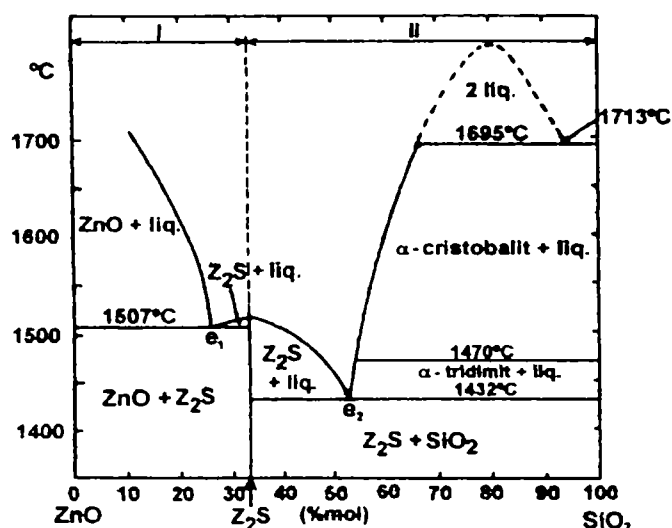


Fig.1.3. Diagrama de faze a sistemului ZnO - SiO₂, după E. N. Bunting [31]

Structura willemitei a fost propusă în 1926 de W. H. Zachariasen și W. L. Bragg, ca fiind identică cu structura fenacitului Be₂SiO₄

Cercetările ulterioare [39] asupra structurii willemitei au stabilit că atomii sunt dispuși în straturi pe nivele de egală distanță în prelungirea axei c. La fiecare nivel atomul de oxigen centrează triunghiul echilateral Zn - Zn - Si, iar fiecare cation la rândul său, se găsește într-o înconjurare tetraedrică de atomi de oxigen. Triunghiurile orizontale se așează unul peste altul, iar în prisma trigonală formată, în lungul oricărei muchii se succed 1Si + 2Zn, figura 1.4.

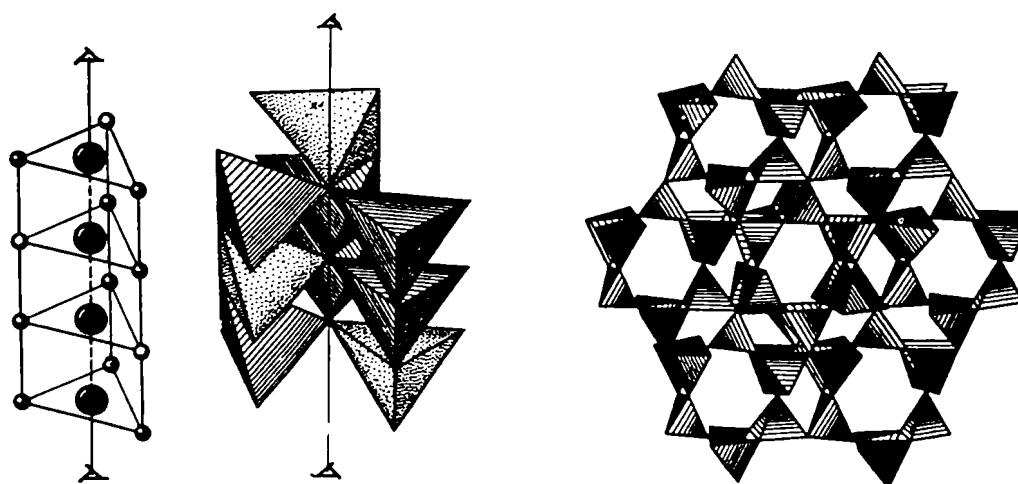


Fig. 1.4. Structura willemitei

Alte studii [40] arată că există două poziții neechivalente ale zincului în rețeaua willemitei. S-a stabilit că zincul este coordonat într-un aranjament aproximativ tetraedric de trei atomi de oxigen, aflați la distanțe cuprinse în domeniul 1,98 – 2.02 Å și de un al patrulea atom de oxigen aflat la distanța de 1.90 Å, pentru una din pozițiile neechivalente și respectiv de

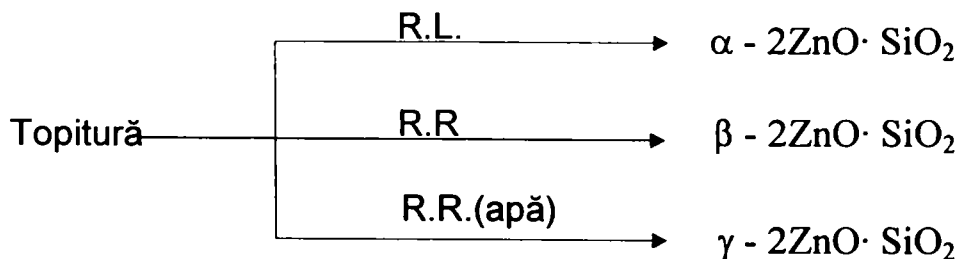
1.93 Å pentru cealaltă. În mod corespunzător, câmpul cristalin va fi diferit pentru cei doi atomi de zinc aflați în poziții diferite.

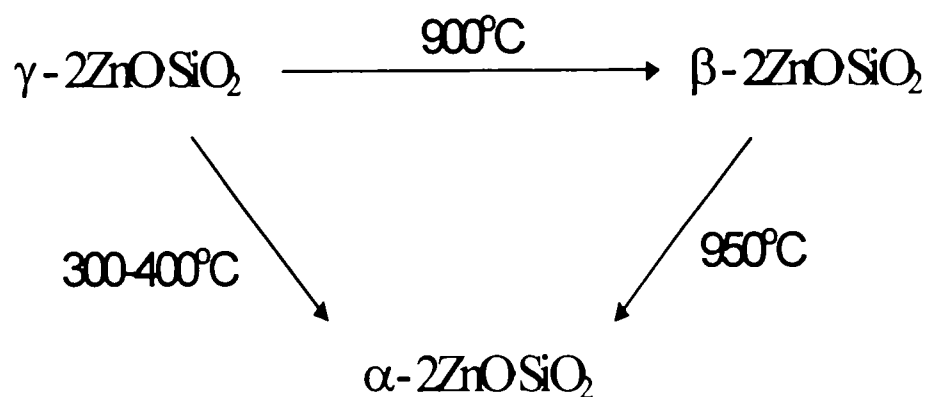
Ortosilicatul de zinc prezintă trei modificări polimorfe mai cunoscute, prezentate în tabelul 1.2. [1,17].

Tabelul 1.2. Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul ZnO - SiO₂

Compusul	Temperaturi caracteristice	Densitatea g/cm	Sistemul cristalin	Indici de refracție			Linii princ. difr. RX
				N _g	N _m	N _p	d, Å
α -2ZnO·SiO ₂	1512 → topitură	4.103	romboedric	1.719		1.691	2.63 2.83 3.49
β -2ZnO·SiO ₂	metastabil	4.20	rombic		1.70		2.48 3.55 4.07
γ -2ZnO·SiO ₂	metastabil			1.703	1.70	1.685	

Willemitul este modificarea stabilă la toate temperaturile, cunoscut sub forma de α -2ZnO·SiO₂. Alături de acesta a fost confirmată existența modificărilor instabile β și γ -2ZnO·SiO₂[41]. Forma α se obține la răcirea lentă a topiturii, în timp ce formele β și γ rezultă în urma unei răcirii rapide. Forma β se transformă în α la 950°C, iar forma γ se transformă în α în intervalul 300 – 400°C. La 900°C forma γ se transformă total în β (după 5 minute), iar la 950°C are loc transformarea completă în α . La ridicarea temperaturii la 1000°C aceste transformări decurg cu viteză mărită. [18, 41, 42] Schematic, transformările care au loc se pot prezenta în felul următor:





Prin activare cu Mn^{2+} , modificările ortosilicatului prezintă o fluorescență caracteristică: verde (α), galben (β) și roșie (γ).

Alături de aceste modificări mai sunt cunoscute și acelea care apar la presiuni ridicate. La 42 kbar și $1500^\circ C$ willemitul trece într-o modificare cu structură olivinică. La 130 kbar și $900^\circ C$ willemitul se transformă într-o nouă modificare a cărei structură conform roentgenogramei nu corespunde perfect structurii olivinice. În acest caz se formează o nouă fază cu o structură cu 23% mai compactă decât a willemitului, cu indicele de refracție $N_m = 1.87$ [18].

Metasilicatul de zinc, $ZnO \cdot SiO_2$, cu structură de piroxen, absent din diagrama de echilibru în condiții normale, poate fi obținut în condiții de presiuni ridicate, între 10 și 42 kbar și temperaturi între 300 și $1000^\circ C$. Cea mai joasă presiune la care s-a format $ZnO \cdot SiO_2$, la $500^\circ C$ a fost de 30 kbar.

În cursul sintezei, în masa de compoziție $ZnO:SiO_2 = 1:1$, în prima etapă se formează willemit, care apoi trece în metasilicat de zinc prin reacția: $2ZnO \cdot SiO_2 + SiO_2 \rightarrow 2(ZnO \cdot SiO_2)$.

La presiune ridicată, metasilicatul de zinc prezintă două modificări polimorfe: una rombică, ortopiroxenul și o alta monoclinică, clinopiroxenul. Punctul de transformare al clinopiroxenului în ortopiroxen este la 37 kbar și $1250^\circ C$. [1,17,18]

1.2.3. Sistemul Mn - Si - O

În literatură sunt semnalate date contradictorii privind sistemul $MnO - SiO_2$, care sunt cauzate de condițiile insuficient controlate ale presiunii parțiale a oxigenului în atmosfera cuptorului [44].

Glasser [45] a discutat extensiv acești factori în studiile sale, alegând condiții puternic reducătoare, o presiune parțială a oxigenului foarte joasă, la temperaturi moderat de înalte.

Muan a investigat condițiile pentru o presiune parțială de oxigen de la 10^{-2} la 1 atm., în special la 0.21 atm, în aer, în domeniul de temperatură 973-1206°C, demonstrând că pentru studierea echilibrelor termice fazale ce caracterizează sistemul MnO - SiO_2 , este necesară cunoașterea echilibrelor ce au loc în sistemul general Si - O - Mn [44, 46].

1.2.3.1. Subsistemul Mn - SiO_2

Reacțiile în fază solidă ale Mn metalic cu SiO_2 în raport molar Mn: SiO_2 de la 0.5 la 4.0 la 1100°C și de 2.0 la 1000°C până la 1150°C, duc la formarea unor produși de reacție care constau într-o fază de zgură și o fază metalică (siliciuri de mangan)[47].

La 1100°C faza de zgură a amestecurilor cu raport molar Mn: SiO_2 scăzut este formată din SiO_2 și $MnSiO_3$, iar cea a amestecurilor cu raport molecular Mn: SiO_2 ridicat a fost compusă din $MnSiO_3$ și Mn_2SiO_4 .

Identificarea constituenților zgurii și a celor metalici în produșii de reacție rezultați după 120 de minute la 1100°C este prezentată în diagrama sistemului Mn - Si - O în lucrarea originală [48].

Un fenomen curios este similaritatea compozițiilor zgurii pentru produșii de reacție corespunzători amestecurilor cu raport molar la 2.5, 3.0, 3.5 și 4.0, zgurile neconținând MnO liber.

Ar fi fost de așteptat ca pentru rapoarte molare crescânde conținutul de Mn în zgură să crească și componentii zgurii să fie Mn_2SiO_4 sau un amestec de Mn_2SiO_4 și MnO.

1.2.3.2. Subsistemul MnO - SiO_2

Fazele cristaline din cadrul sistemului MnO - SiO_2 existente și în natură sunt: $MnO \cdot SiO_2$ - rodonitul și $2MnO \cdot SiO_2$ - tefroitul [49].

În cadrul acestui sistem a fost discutată și existența unui al treilea compus: $3MnO \cdot 2SiO_2$ - justitul, dar existența sa nu a fost confirmată și de alți autori.

Topirea tefroitului a fost considerată de către unii autori congruentă, iar de către alții incongruentă. Este confirmată topirea incongruentă a rodonitului [47].

Cei doi compuși formează un eutectic. De asemenea, tefroitul formează un eutectic cu MnO.

Diagrama de echilibru termic fazal a sistemului MnO - SiO_2 este prezentată în figura 1.5.[45].

Seriile critice de călire au fost efectuate sub o atmosferă cu presiune de oxigen controlată (CO_2/H_2) pentru a preveni oxidarea manganului.

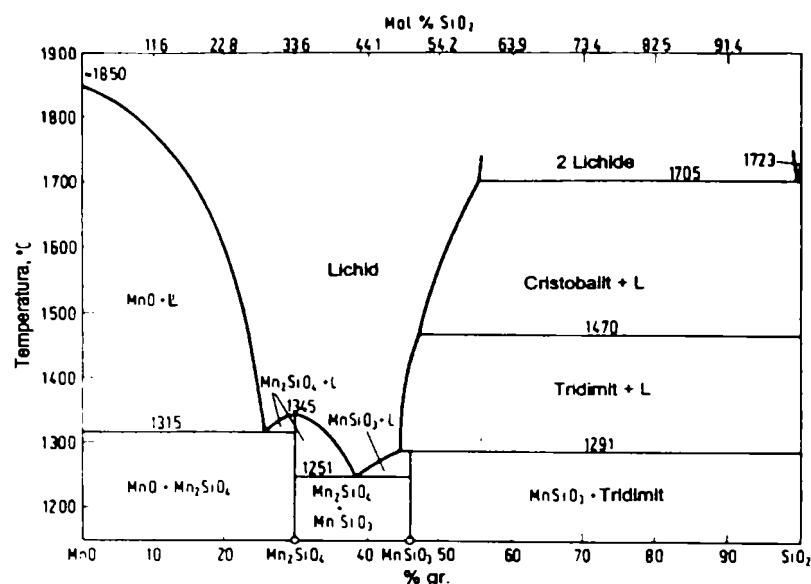


Fig. 1.5. Diagrama de echilibru termic fazal a sistemului MnO-SiO₂

Sistemul MnO - SiO₂ se caracterizează prin: punctul de topire al SiO₂ la 1723°C, al MnO la aproximativ 1850°C; un domeniu larg de lichide nemiscibile care la 1705°C se extinde de la 55 la 99% greutate SiO₂; peritectic la 1291°C (MnSiO₃, SiO₂, lichid); eutectic la 1251°C (MnSiO₃, Mn₂SiO₄, lichid); punctul de topire al Mn₂SiO₄ la 1345°C; eutectic la 1315°C (Mn₂SiO₄, MnO, lichid).

Compoziția eutecticului MnSiO₃ - Mn₂SiO₄ a fost stabilită de diferiți autori la conținuturi întrucâtva diferite de SiO₂ (de la 41% la 38.3%) [47].

Regiunea formatoare de sticlă este limitată la compozițiile situate între 40 și 55% greutate SiO₂.

Cele două lichide nemiscibile din domeniul amestecurilor bogate în SiO₂ se călesc (îngheață) ca două faze: una din care rezultă o sticlă cu un indice de refracție apropiat de cel al sticlei de silice pură, cealaltă care formează cristale brun închis sau negre [47].

Relațiile fazale determinate de Singleton ș.a.[50] (la 1 atm de He purificat) sunt similare cu cele prezentate.

Punctele de topire ale SiO₂ și MnO au fost determinate la temperaturi mai joase și anume la 1710°C și respectiv 1815°C. De asemenea, limita regiunii celor două lichide nemiscibile a fost determinată la 1681°C, iar temperatura peritectică la 1286°C.

În tabelul 1.3. sunt prezentate [1] unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul MnO - SiO₂.

Tabelul 1.3. Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul $MnO - SiO_2$

Compusul	Temperaturile caracteristice [°C]	Den- sitatea g/cm ³	Sistem cris- talin	Habi- tus	Indicii de refracție			Linii RX prin cipale d, Å
					N_g	N_m	N_p	
$2MnO \cdot SiO_2$	1345 → topitură	4,04	triclinic	pris- matic	1,739	1,735	1,733	2,56 3,61 2,86
$MnO \cdot SiO_2$	1215 → topitură + SiO_2	3,716	rombic	tabular	1,820	1,805	1,780	2,77 2,98 2,92

Metasilicatul de mangan prezintă și trei modificaliți polimorfe de presiune ridicată. Astfel, cu creșterea presiunii faza $MnSiO_3(I)$ (rodonit) trece în $MnSiO_3(II)$ (piroxmangit), apoi în $MnSiO_3(III)$ (fază de tip clinopiroxen) și în final, $MnSiO_3(IV)$ (structură asemănătoare granatului). La presiune normală, dar la temperatură ridicată, a fost pusă în evidență faza β - $MnSiO_3$ (structură de tip bustamit).

1.2.3.3. Subsistemul $MnO - SiO_2 - O_2$

Sistemul $MnO - SiO_2 - O_2$ a fost investigat la trei presiuni de oxigen distincte: aer, azot și un amestec de 10% CO și 90% CO_2 [51].

În aer, între 800 – 900°C, fazele stabile sunt: Mn_2O_3 (bixbyit) și SiO_2 . La 1000°C, se formează Mn_3O_4 (hausmanit) și acesta este stabil alături de SiO_2 până la 1100°C. La 1200°C hausmanitul trece într-o structură spinelică. Există unele indicații spre formarea unui silicat de mangan.

În azot reacția diferă puțin de cele care au loc în aer; doar hausmanitul este faza stabilă la temperaturi mai joase.

În atmosferă reducătoare (CO și CO_2) fazale stabile sunt MnO și SiO_2 , iar silicea reacționează cu oxidul de mangan la temperaturi mult mai joase.

La o compoziție de 50% molare MnO există confirmare pentru formarea silicaților de mangan la temperaturi de 1100°C. La 1200°C Mn_2SiO_4 apare în întreg domeniul de compoziții cu excepția celor două compoziții pure de la capătul intervalului [47].

1.2.3.4. Subsistemul $MnO - Mn_2O_3 - SiO_2$

Din relațiile fazale determinate prin metoda călirii au fost localizate 4 puncte lichidus ternare invariante, fig. 1.6.[52]. Un eutectic la 1303°C: MnO , Mn_2O_3 , Mn_2SiO_4 , lichid (compoziția în % greutate: 67 MnO , 11 Mn_2O_3 , 22 SiO_2) și atmosferă gazoasă $p(O_2) = 6.3 \times 10^{-4}$ atm; un alt eutectic la 1220°C, Mn_2SiO_4 , $MnSiO_3$ (rodonit), Mn_3O_4 , lichid (54 MnO , 11

Mn_2O_3 , 35 SiO_2) și atmosferă gazoasă $p(O_2) \cong 0.3$ atm; un peritectic la $1230^\circ C$, $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 , Mn_2O_3 ss, lichid (52 MnO , 12 Mn_2O_3 , 36 SiO_2) și atmosferă gazoasă $p(O_2) \cong 1$ atm.; un al treilea eutectic la $1250^\circ C$, $MnSiO_3$, Mn_2O_3 ss, SiO_2 (tridimit), lichid (47 MnO , 12 Mn_2O_3 , 41 SiO_2), și atmosferă gazoasă cu o presiune a oxigenului de aproximativ 13 atm.

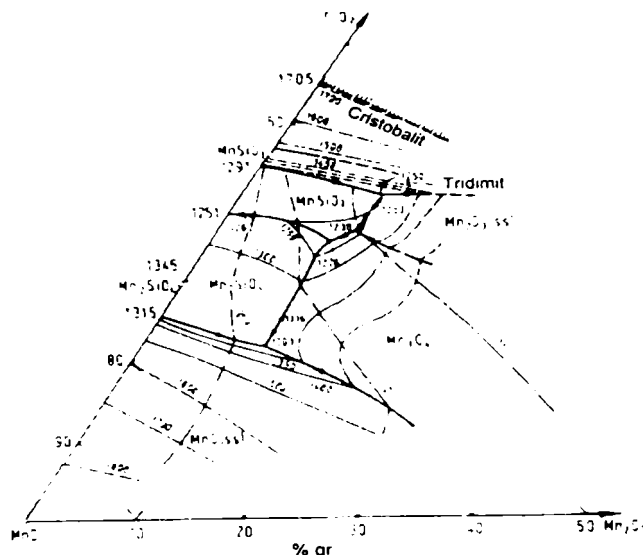


Fig. 1.6. Proiecția suprafeței lichidus a unei zone din sistemul $MnO - Mn_2O_3 - SiO_2$.
 Izobarele de oxigen sunt prezentate ca linii întrerupte [52]

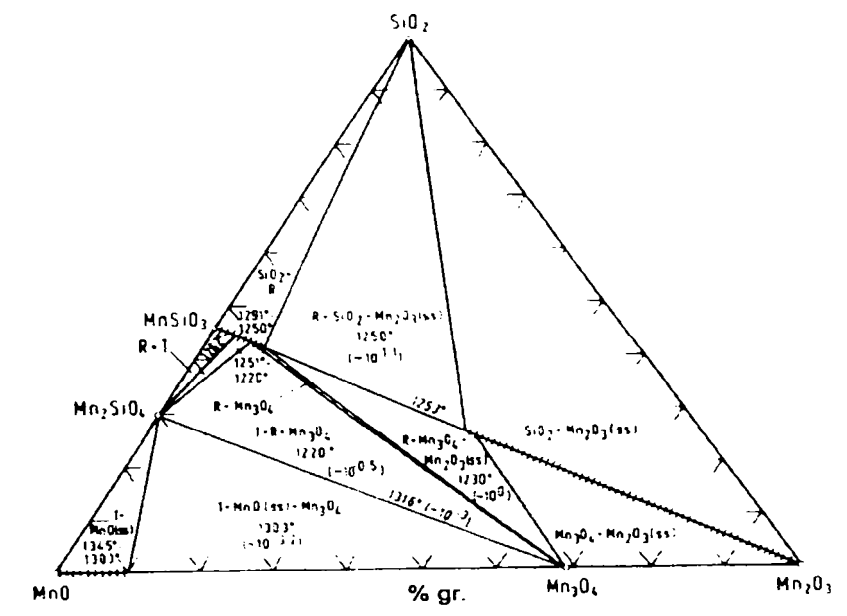


Fig. 1.7. Proiecția suprafeței solidus a sistemului $MnO - Mn_2O_3 - SiO_2$

T = Mn_2SiO_4 , R = $MnSiO_3$ (fază rodonit); presiunea de oxigen este dată în paranteze

Există maxime pe curbele limită care separă câmpurile Mn_2SiO_4 și Mn_3O_4 , ale $MnSiO_3$ și Mn_2SiO_4 și ale $MnSiO_3$ și Mn_2O_3 ss. Sistemul complet este prezentat în figura 1.7.[52]. Suprafața lichidus este în concordanță cu datele asupra secțiunii izobare în aer prin sistem,

prezentată înainte, cu excepția unei discrepante referitoare la temperatura lichidus de lângă eutecticul unde Mn_2SiO_4 , $MnSiO_3$ și Mn_3O_4 coexistă cu lichidul.

1.2.3.5. Subsistemul $Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO - SiO_2$

Relațiile de echilibru termic fazal în domeniul de temperaturi 990 la 1571°C au fost determinate prin metoda călirii. Întrucât studiul a fost efectuat în aer, sistemul a fost investigat la presiune parțială de oxigen constantă de 0.21 atm.

Rezultatele sunt prezentate în raport cu componentii Mn_3O_4 și SiO_2 , iar diagrama de echilibru termic are aspectul unei diagrame corespunzătoare unui sistem binar, figura 1.8. [46].

Din cauză că compozițiile tuturor fazelor condensate nu pot fi reprezentate în funcție de cei doi componenți, în partea inferioară a figurii 1.8. într-o diagramă de echilibru termic ternar este prezentată compoziția reală a fazelor condensate în echilibru de-a lungul curbelor limită de separație.

Aspectele specifice ale diagramei sunt temperaturile lichidus ridicate ale sistemului la ambele capete, adică 1567°C și 1723°C (temperaturile de topire ale Mn_3O_4 și respectiv SiO_2).

De la capătul bogat în SiO_2 temperatura lichidus rămâne ridicată ($\cong 1700^\circ C$) până la 50% greutate oxid de mangan, compoziție ce corespunde limitei maxime a imiscibilității celor două lichide. Cu creșterea în continuare a oxidului de mangan peste această limită, temperatura lichidus scade rapid.

Cea mai joasă temperatură lichidus în aer este 1206°C, în care soluția solidă între $MnSiO_3$ (rodonit) și Mn_2SiO_4 (tefroit) coexistă cu un lichid care conține 66% greutate Mn_3O_4 și 34% SiO_2 . După acest punct temperatura lichidus crește din nou.

Sistemul $Mn_3O_4 - SiO_2$ prezintă următoarele puncte "binare invariante" (determinate la o presiune parțială a oxigenului de 0.21 atm): un peritectic la 1230°C, cu Mn_3O_4 cubic (de tip spinel), Mn_2SiO_4 și lichid, un eutectic la 1206°C cu Mn_2SiO_4 , $MnSiO_3$ și lichid, un alt peritectic la 1272°C cu tridimit, $MnSiO_3$, lichid. La circa 1700°C cristobalitul coexistă împreună cu două lichide.

Au fost determinate următoarele puncte "aparent invariante": la 1204°C Mn_3O_4 cubic, Mn_2SiO_4 și $MnSiO_3$, la 1168°C Mn_3O_4 trigonal, fază analogă cu braunitul și $MnSiO_3$ (soluție solidă), la 1048°C braunit, $MnSiO_3$ și tridimit. Date adiționale rezultă din inversia tridimit - cristobalit la 1470°C și transformarea Mn_3O_4 de la tetragonal (hausmanit) la cubic, la temperatura de 1160°C.

Mn_2SiO_4 cristalin pare a fi o fază pură corespunzând formulei chimice. Este stabil în aer în domeniul de temperatură 1204 – 1230°C. Peste această temperatură se descompune

incongruent la Mn_3O_4 și lichid, iar sub $1204^\circ C$ la Mn_3O_4 cubic și soluție solidă pe bază de $MnSiO_3$. Aceste două faze din urmă coexistă în echilibru până la $1168^\circ C$ în aer.

$MnSiO_3$ există în echilibru stabil la coborârea temperaturii până la $1048^\circ C$ (când devine stabil Mn_2O_3). În urma tratamentului de călire la temperatura camerei $MnSiO_3$ este foarte apropiat de rodonitul natural. Un mic exces de mangan peste raportul molar $MnO:SiO_2$ de 1:1 este permis, dând naștere unei suprafețe monofazice de soluție solidă ($MnSiO_3$ ss), figura 1.8.

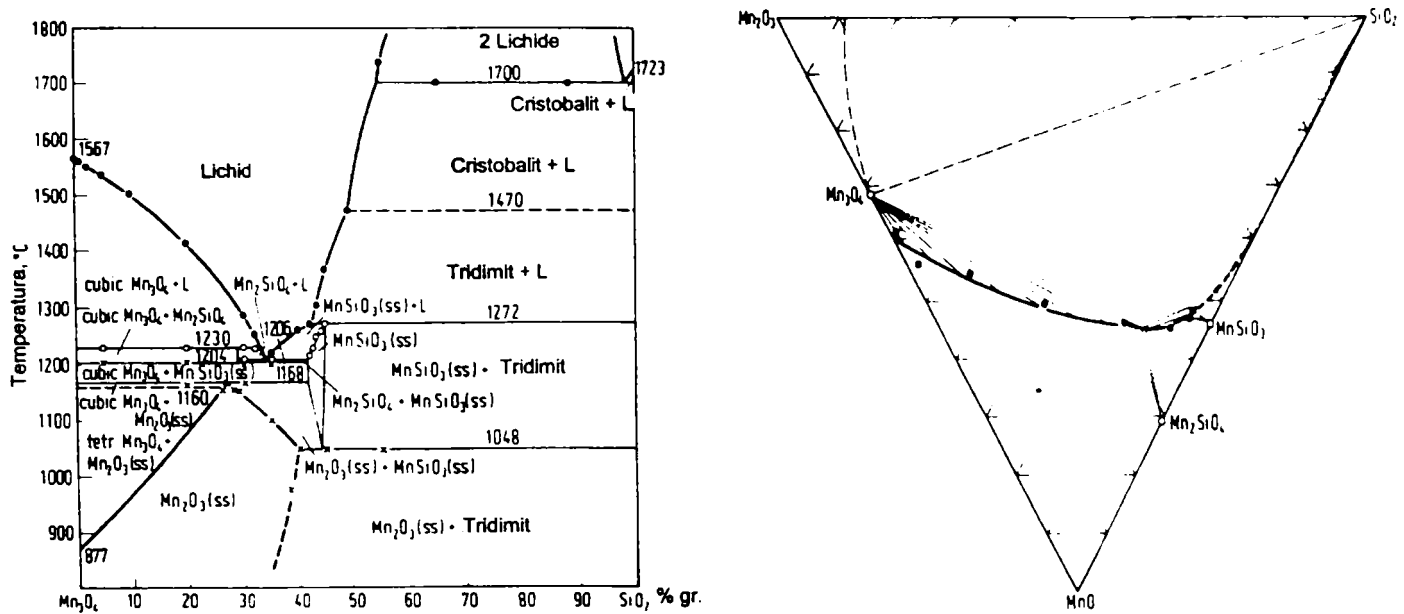


Fig.1.8. Relații fazale în sistemul oxid de mangan - SiO_2 în aer

Foarte interesantă este existența în sistem a unei faze de soluții solide braunitice care conține SiO_2 cu structura $\alpha - Mn_2O_3$ (indicată Mn_2O_3 ss în figură). Această fază apare ca fiind identică cu mineralul natural braunit, a cărui compoziție pare a fi apropiată de $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$. Structura și distanțele interplanare sunt foarte apropiate de cele ale Mn_2O_3 pur [44,47].

Cercetările au stabilit că este posibilă înglobarea în braunit a SiO_2 în cantități variabile până la un conținut de silice de cel puțin 40% greutate [46].

După alte cercetări, câmpul de fază al braunitului nu este cu adevărat un câmp monofazic. Se sugerează că acesta consistă din Mn_2O_3 și faze cum ar fi braunit - II sau structură dezordonată Mn_2O_3 cu Si distribuit dezordonat în pozițiile cationice, care devine ordonată după tratament termic [47].

Investigațiile experimentale între $800^\circ C$ și $1100^\circ C$ nu confirmă formarea soluțiilor solide ale braunitului I (formula ideală Mn_7SiO_{12}) nici cu Mn_2O_3 nici cu $MnSiO_3$.

Faza braunit II nu poate fi găsită în sistemul pur $Mn_2O_3 - MnO - SiO_2$.

Mn_7SiO_{11} (lângbanit) care conține de asemenea Mn cu stări de oxidare mai mari decât decât 2 n-a fost pus în evidență niciodată în investigațiile asupra sistemului Mn - Si - O.

Acest lucru este valabil de asemenea pentru faza Mn_3SiO_6 ($Mn_3O_4 \cdot SiO_2$).

Reacțiile de bază ale formării silicaților de mangan în sistemul oxizi de mangan - silice sunt de mare interes teoretic și practic.

Rezultatele [53] unei analize termodinamice în domeniul 500-1800 K duc la următoarele concluzii:

- din punct de vedere termodinamic la raportul molar Mn:Si = 1:1 sunt preferate reacțiile de formare ale ortosilicatului de mangan (Mn_2SiO_4) independent de materialul inițial.

- Mn_2O_3 și SiO_2 nu reacționează în acest domeniu de temperatură;

- Mn_3O_4 formează silicați de mangan II numai în domeniul de temperatură ridicată;

- MnO poate reacționa cu SiO_2 la orice temperatură din acest domeniu; cu raportul molar Mn:Si de 2:1 sunt observate aceleași trasee de reacție ca și pentru raportul 1:1. pentru aceste rapoarte reacțiile:



$2/3 Mn_3O_4 + SiO_2 \rightarrow Mn_2SiO_4 + 1/3O_2$ devin termodinamic probabile începând de la 1595 și respectiv 1230 K.

Variațiile în energia liberă de formare a meta și ortosilicaților cresc regulat cu tipul de oxid de mangan în ordinea: $MnO < Mn_3O_4 < Mn_2O_3$. În cazul din urmă reacția este termodinamic imposibilă până la 1620K unde Mn_2O_3 se descompune [53].

1.2.4. Sistemul CdO – SiO_2

Sistemul CdO – SiO_2 este caracterizat prin existența a trei compuși cristalini anhidri de presiune normală, a unor forme de presiune ridicată și a unui compus hidratat de presiune normală [54-59].

Diagrama de echilibru termic fazal a sistemului nu a fost construită [18].

Ortosilicatul de cadmiu, Cd_2SiO_4 , cristalizează în sistemul ortorombic, fiind izostructural cu Na_2SO_4 , are parametrii celulei elementare $a = 9.81 \text{ \AA}$, $b = 11.81 \text{ \AA}$, $c = 6.01 \text{ \AA}$, punctul de topire 1252°C și densitatea de 4.928 g/cm^3 [18,42,54].

Metasilicatul de cadmiu, $CdSiO_3$, prezintă structură analogă cu $\beta - CaSiO_3$, are parametrii celulei elementare $a = 15.04 \text{ \AA}$, $b = 7.1 \text{ \AA}$, $c = 6.96 \text{ \AA}$, $d = 5.10 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ$.

Punctul de topire al metasilicatului a fost determinat la 1246°C , iar densitatea acestuia este de 5.833 g/cm^3 .

Silicatul tricadmic, Cd_3SiO_5 , cu punct de topire la $1285^\circ C$, cristalizează în sistem tetragonal, cu parametrii de rețea: $a = 6.85 \text{ \AA}$, $c = 4.95 \text{ \AA}$, fiind asemănător cu Ca_3SiO_5 [54,55].

Ortosilicatul de cadmiu a fost obținut prin topirea unui amestec de silice și oxid de cadmiu. Sub formă cristalină a fost obținut prin încălzirea la $400^\circ C$, în prezența unui exces de apă a unui amestec de oxid de cadmiu și silicați alcalini sau silice [42]. Monocristale de ortosilicat de cadmiu s-au sintetizat prin acțiunea vaporilor de CdO asupra silicei amorfe, la presiuni de 200 – 300 atm. și temperaturi de $365 - 390^\circ C$ [18, 56].

Metasilicatul de cadmiu se formează în același timp cu ortosilicatul, la încălzirea amestecului de silice și oxid de cadmiu, fiind fază dominantă atunci când oxidul de cadmiu nu este în exces [42].

Silicatul tricadmic, Cd_3SiO_5 , s-a sintetizat sub formă amorfă prin calcinarea la $500^\circ C$ a amestecului de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ și silice coloidală. Silicat tricadmic bine cristalizat s-a obținut prin calcinarea la $1100^\circ C$, timp de 2 ore a amestecului de CdO și gel de silice în raport molar 3:1 [54,59].

S-a pus în evidență existența unei forme hidratate de silicat de cadmiu, și anume: $2CdSiO_3 \cdot 3H_2O$, care a fost sintetizată prin încălzirea $Cd(NO_3)_2$, în amestec cu $CdCO_3$ în tub de sticlă [56, 58].

Este semnalată [57], de asemenea, existența unei modificări de presiune ridicată a Cd_2SiO_4 cu structură olivinică, care peste $750^\circ C$, trece într-o formă spinelică, cu parametrul celulei elementare $a_0 = 9.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

1.2.5. Sistemul $MgO - ZnO - SiO_2$

Sistemul $MgO - ZnO - SiO_2$ a fost studiat de Sarver și Hummel [60,61] și Segnit și Holland [62].

În figura 1.9. este prezentată diagrama de echilibru termic fazal, cuprinzând câmpurile de cristalizare primară, izotermele lichidus și triunghiurile de parageneză, construită de Segnit și Holland [62] în urma studierii rezultatelor obținute prin metoda călirii. Date asupra limitelor $MgO - SiO_2$ și $ZnO - SiO_2$ ale sistemului ternar au fost preluate din studiile lui Bowen și Andersen [19] cât și din cele ale lui Greig [20] și Bunting [63].

În acest sistem nu s-a semnalat existența nici unui compus ternar. Importante domenii ale diagramei aparțin soluțiilor solide ale sistemului pseudobinar $Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4$, cât și sistemului $MgO - ZnO$. Relațiile de echilibru și traseele de cristalizare sunt întrucâtva

complicate de extinsa substituție mutuală a Mg^{2+} și Zn^{2+} în compuşii care conțin aceste
 elemente.

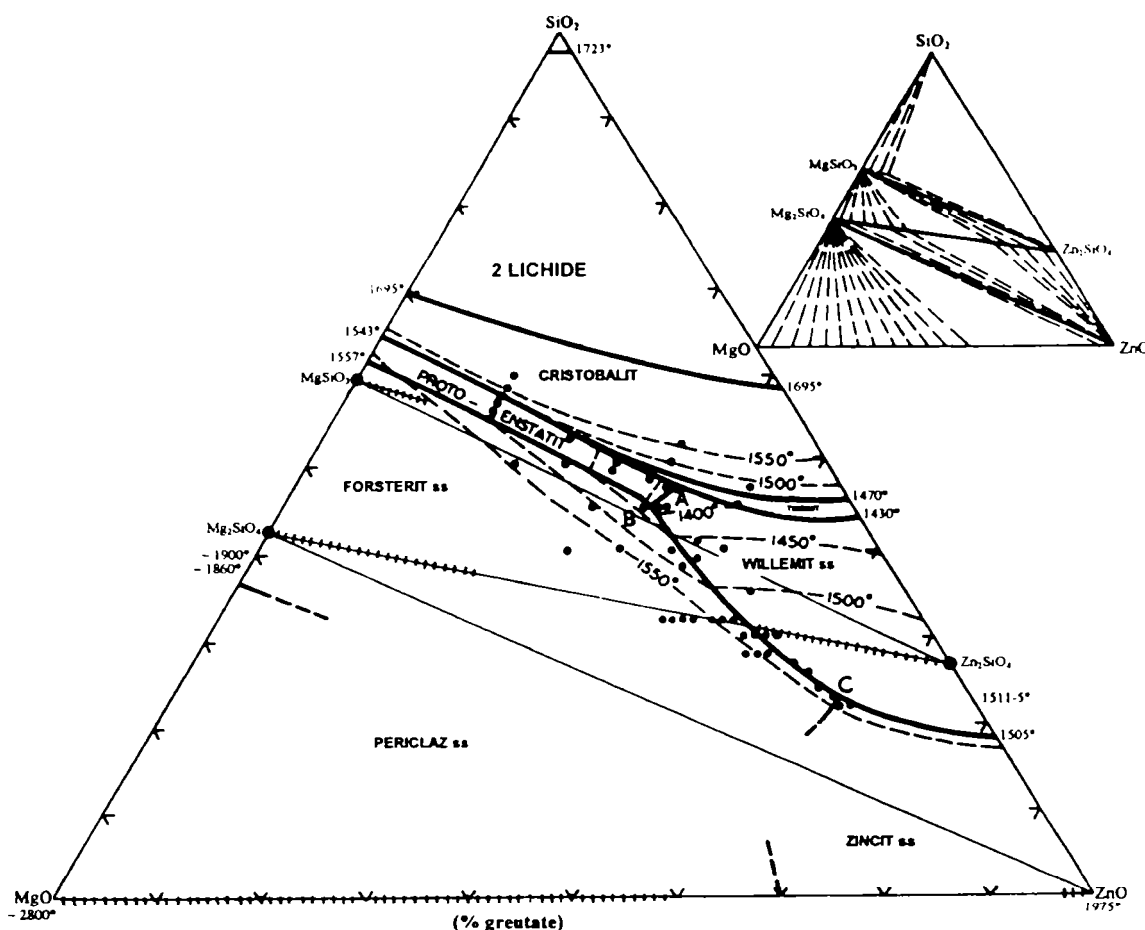


Fig. 1.9. Diagrama de faze a sistemului ZnO - MgO - SiO₂ [62]

În afara câmpului corespunzător silicei, traseele de cristalizare vor fi ușor curbate din
 cauză că fazele care cristalizează sunt soluții solide, iar compoziția lor se modifică continuu cu
 scăderea temperaturii.

Suprafețele bifazice, datorită prezenței fazelor de soluții solide, sunt reprezentate de
 liniile întrerupte din diagrama mai mică a figurii 1.9.

Sistemul are trei puncte invariante ternare prezentate în tabelul 1.4.

Eutecticul în care tridimitul, protoenstatitul și willemitul sunt în echilibru cu lichidul dă
 temperatura minimă de topire a sistemului (1370°C). Temperaturile lichidus cresc lent de la
 acest punct în câmpul de fază al willemitului.

Partea suprafeței lichidus aproape de compoziția willemitei este de forma unui platou. În acest domeniu Segnit și Holland [62] au determinat punctul de topire al willemitei pentru a se asigura că aceste date sunt în concordanță cu cele ale lui Bunting [63]. Valoarea obținută a fost de $1511,5 \pm 2^\circ C$, care este în concordanță satisfăcătoare cu valoarea determinată de Bunting.

Domeniul apropiat de vârful MgO rămâne încă nestudiat. Aici este posibil încă un punct invariant în care soluția solidă forsteritică, zincitul și soluția solidă pe bază de periclaz să fie în echilibru cu lichidul [60,62].

Tabelul 1.4. Puncte invariante ale sistemului MgO - ZnO - SiO₂ [60,62]

Punctul	Faze	Compoziția (% greutate)			Temperatura (°C)	Procesul
		MgO	ZnO	SiO ₂		
A	MgSiO ₃ (protoenstatit) + SiO ₂ (tridimit) + Zn ₂ SiO ₄ soluție solidă	15,5	37,0	47,5	1370±5	eutectic
B	Mg ₂ SiO ₄ soluție solidă + MgSiO ₃ (protoenstatit) + Zn ₂ SiO ₄ soluție solidă	19,5	35,5	45,0	1385±5	reacție
C	Mg ₂ SiO ₄ soluție solidă + Zn ₂ SiO ₄ soluție solidă + ZnO soluție solidă	12,5	64,5	23,0	1500±5	eutectic

Sistemul Mg₂SiO₄ - Zn₂SiO₄. Acest sistem a fost studiat de Sarver și Hummel [61] și Segnit și Holland [62]. Primii autori au studiat relațiile subsolidus în sistemul pseudobinar willemite - forsterite până la temperatura de 1460°C.

Pentru clarificarea substituției reciproce la temperaturi mai joase (până la 850°C) cercetările au fost realizate în condiții hidrotermale. S-a ajuns la concluzia că în willemite și forsterite are loc o extinsă substituție mutuală a Zn²⁺ și Mg²⁺.

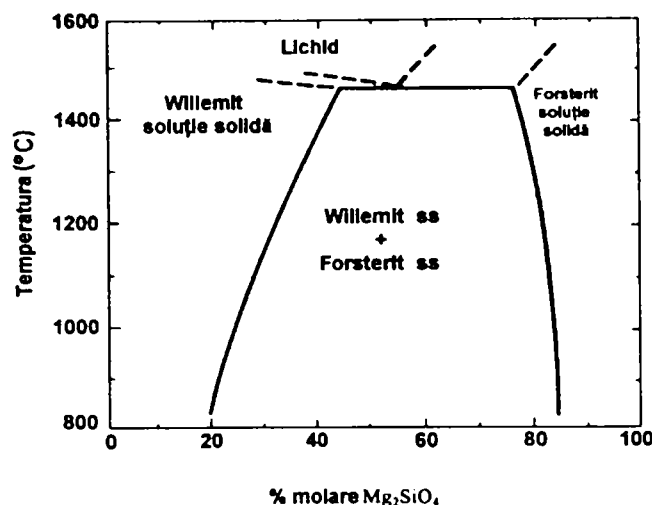


Fig.1.10. Diagrama de faze a sistemului $Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4$ [61,62]

Din diagrama de stare prezentată în figura 1.10 se constată că în domeniul subsolidus al sistemului $Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4$ solubilitatea reciprocă a acestor silicați crește cu creșterea temperaturii. Astfel, solubilitatea Zn_2SiO_4 în Mg_2SiO_4 crește de la 23% la 850°C la 33,5% la 1460°C, iar solubilitatea Mg_2SiO_4 în Zn_2SiO_4 , pentru aceleași temperaturi, crește de la 14% greutate până la 33% greutate. Soluții solide complete între cei doi compuși nu sunt posibile, deoarece structurile cristaline ale acestora diferă, forsteritul fiind ortorombic, iar willemitul hexagonal.

Segnit și Holland [62], prin metoda răcirii bruște, au stabilit poziția eutecticului în sistemul pseudobinar la compoziția de 29% Mg_2SiO_4 și 71% Zn_2SiO_4 . Această poziție arată că limita soluțiilor solide a Mg_2SiO_4 în Zn_2SiO_4 este ceva mai redusă decât cea indicată de Sarver și Hummel [61], ajungând probabil până la 26% la 1480°C. Temperatura eutecticului a fost determinată în jurul valorii de 1500°C.

Fenomenul substituției reciproce a cauzat schimbări marcante în proprietățile optice ale ambelor faze. Substituția mutuală a Zn^{2+} și Mg^{2+} a dus la variații mai mari ai indicilor de refracție ai celor două faze decât este uzual în cazul substituțiilor în structuri asemănătoare. Această variație a indicilor de refracție a fost evident, cauzată nu numai de natura ionului constituent, ci și de efectul său într-un nou tip de structură. În figura 1.10. este prezentată, de asemenea, variația indicilor de refracție cu compoziția. Liniile întrerupte din această figură reprezintă variația indicilor de refracție ai fazelor până la limitele maxime ale soluțiilor solide [62].

Sistemul MgO - ZnO. Relațiile dintre soluțiile solide din acest sistem urmează un traseu similar celui din sistemul forsterit - willemite.

Periclazul, MgO, este cubic, în timp ce zincitul, ZnO, este hexagonal. Valorile foarte apropiate ale razelor ionice ale Mg^{2+} și Zn^{2+} permit totuși, într-o anumită măsură, o înlocuire reciprocă în fiecare din cele două structuri.

După Sarver și Hummel [64] la $1300^\circ C$ limitele de substituție sunt de 49% ZnO în MgO și 2% MgO în ZnO.

Segnit și Holland [62] au constatat că la $1600^\circ C$ limita de substituție a ZnO în MgO a fost extinsă la aproximativ 56% ZnO. Această limită a fost determinată prin trasarea curbei indice de refracție - compoziție pentru soluțiile solide pe bază de periclaz.

Diagrama de faze și variația indicilor de refracție cu compoziția sunt prezentate în figura 1.11.

Temperatura și compoziția eutecticului nu sunt cunoscute exact. Pentru o compoziție din regiunea eutectică, la temperatura de $1750^\circ C$, la microscopul cu masă încălzitoare, nu s-a observat apariția topiturii. Probabil, în acest caz temperatura eutectică este peste $1750^\circ C$.

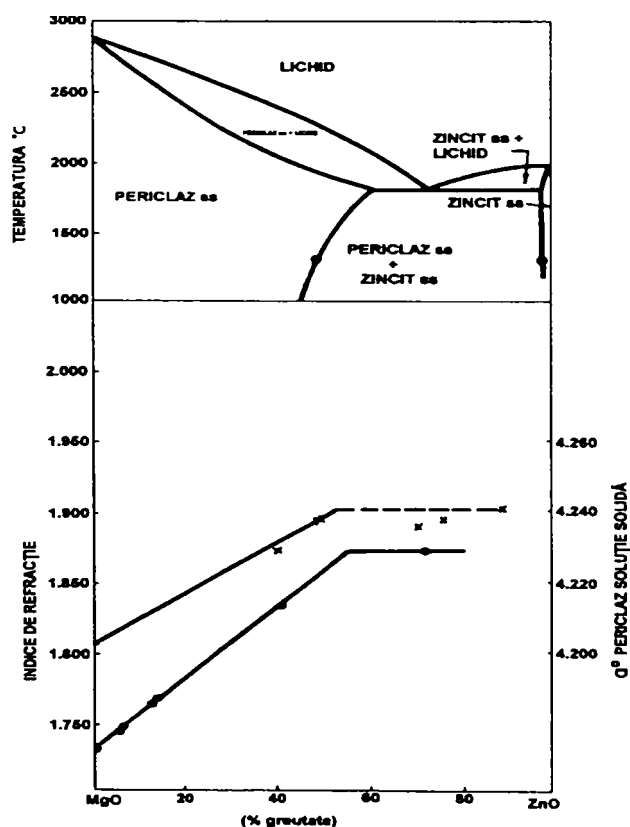


Fig.1.11 Diagrama de faze (tentativă) a sistemului MgO - ZnO [62]

Substituția Mg^{2+} sau Zn^{2+} în structurile zincitului și periclazului provocă o variație a celulei elementare. Sarver, Katnack și Hummel [64] au determinat în cazul periclazului la $1300^\circ C$ că muchia celulei elementare cubice pentru soluția solidă cu maximul de substituție are dimensiunea de $4,238 \text{ \AA}$, comparativ cu $4,208 \text{ \AA}$ pentru MgO pur. În conformitate cu datele obținute de Segnit și Holland [62] muchia celulei elementare pentru MgO a fost determinată ca având valoarea de $4,211 \text{ \AA}$.

În figura 1.11. sunt prezentate, de asemenea, rezultatele măsurătorilor privind variația dimensiunii celulei elementare în funcție de compoziție [62]. Linia orizontală întreruptă reprezintă variația maximă a dimensiunii celulei elementare, determinată într-un amestec bifazic, sugerând că soluția solidă a ZnO în MgO se extinde până la aproximativ 56% la $1600^\circ C$.

Zincitul prezintă variații reduse ale dimensiunii celulei elementare, ceea ce este de așteptat în cazul unui domeniu limitat de soluții solide.

Referitor la soluțiile solide pe bază de $MgSiO_3$, având în vedere substituția extinsă a Mg^{2+} cu Zn^{2+} în structurile Mg_2SiO_4 și MgO , s-a considerat că este de așteptat ca o înlocuire similară să aibă loc și în $MgSiO_3$.

Măsurătorile privind variația indicelui de refracție a soluțiilor solide de $MgSiO_3$ în echilibru cu willemitul și tridimitul, la $1400^\circ C$, au stabilit limita de substituție la compoziția de 89% $MgSiO_3$ - 11% $ZnSiO_3$. [62].

1.2.6. Sistemul $MgO - MnO - SiO_2$

Diagrama de echilibru termic fazal a sistemului $MgO - MnO - SiO_2$, prezentată în figura 1.12, a fost obținută după datele lui Glasser și Osborn [65,66]. Experimentările au fost făcute într-o atmosferă cu presiune de oxigen controlată ($CO_2:H_2 = 5:1$) pentru a menține manganul la cifra de oxidare 2+.

Sistemul se caracterizează prin prezența a trei puncte invariante notate M, E și N. Punctele M și E sunt puncte peritectice, în timp ce N este un punct de inversie sau transformare. În sistem nu există puncte eutectice ternare.

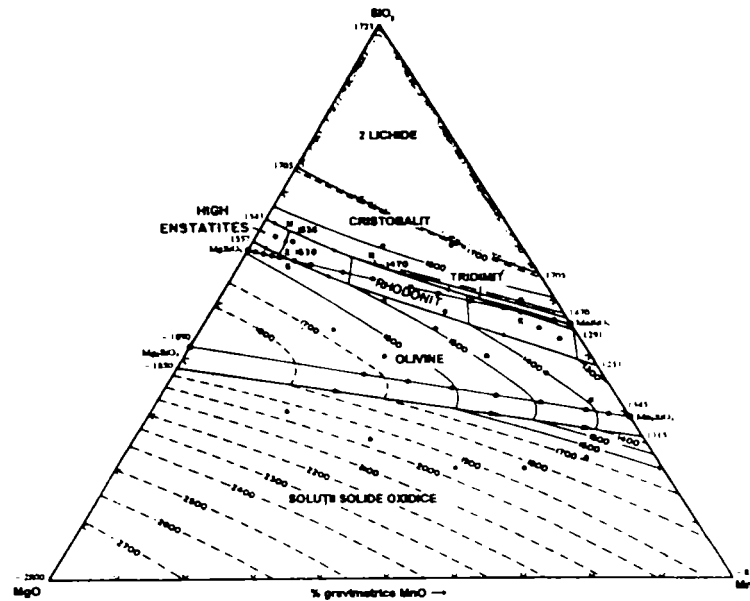


Fig. 1.12. Diagrama de faze a sistemului MgO - MnO - SiO₂ [65]

În punctul M, la 1536°C, sunt în echilibru o soluție solidă de enstatit de temperatură înaltă, o soluție solidă rodonitică, cristobalit și un lichid cu compoziția molară: 32% MgO, 5% MnO și 63% SiO₂. Cu scăderea temperaturii de la acest punct invariant, structura de enstatit de temperatură înaltă se dizolvă, pe măsură ce cristalizează rodonit și cristobalit.

În punctul E, la 1538°C, soluția solidă olivinică este în echilibru cu rodonitul, enstatitul de temperatură înaltă și lichidul de compoziție: 36% MgO, 5,5% MnO și 58,5% SiO₂. Cu coborârea temperaturii, atât soluția solidă olivinică cât și soluția solidă pe bază de enstatit de temperatură înaltă se dizolvă, în timp ce cristalizează soluția solidă rodonitică.

Termenul de “*High Enstatite* - enstatit de temperatură înaltă” este utilizat pentru a acoperi domeniul de soluții solide enstatitice întâlnite la temperatură ridicată. El include atât proto cât și clinoenstatitul, precum și soluțiile solide pe baza acestora. Pentru forma de temperatură joasă este folosit termenul de “enstatit rombic”.

Date complementare privind sistemul ternar sunt ilustrate în figurile 1.13 și 1.14.

În figura 1.13. sunt prezentate limitele de separație trifazice care sunt bazate pe datele experimentale obținute. Din această diagramă pot fi estimate compozițiile fazelor cristaline existente în echilibru cu lichidele pe curbele limită.

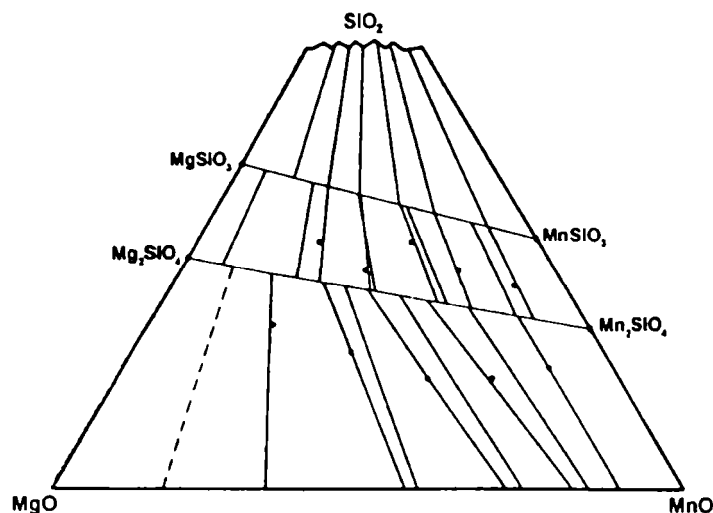


Fig. 1.13. Limite de separație trifazice pentru sistemul MgO - MnO - SiO₂

Amestecurile care pot fi ușor călite de la un lichid la o sticlă simplă omogenă sunt dispuse într-o bandă care coincide aproximativ cu câmpurile enstatitului de temperatură înaltă și rodonitului. Această regiune de sticlă este prezentată în figura 1.14., în care variația indicelui de refracție a sticlelor călite în funcție de compoziție este indicată de izofracte. Sticlele se dispun practic în principal de la incolore până la o nuanță ambru (la compozițiile bogate în Mn)

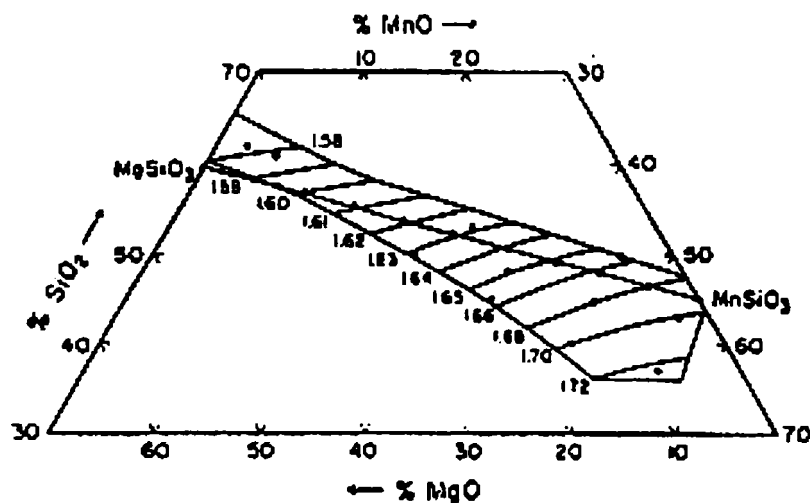


Fig. 1.14. Indicii de refracție n_D ai sticlelor din sistemul MgO - MnO - SiO₂

În figura 1.14 punctele localizează compozițiile studiate, iar regiunea marcată este cea a sticlelor obținute în condiții obișnuite de călire.

Din cadrul sistemului ternar au fost studiate cele trei sisteme binare limită cât și două subsisteme (metasilicatic și ortosilicatic)

Sistemul MgO - MnO a fost studiat la temperaturi subsolidus de mai mulți cercetători [67]. Din punctele de topire cunoscute ale membrilor terminali și soluția solidă continuă între MgO și MnO, pe domeniul de temperaturi și presiuni parțiale de oxigen folosite în cercetări, s-a trasat diagrama de echilibru termic fazal probabilă a acestui sistem, prezentată în figura 1.15.

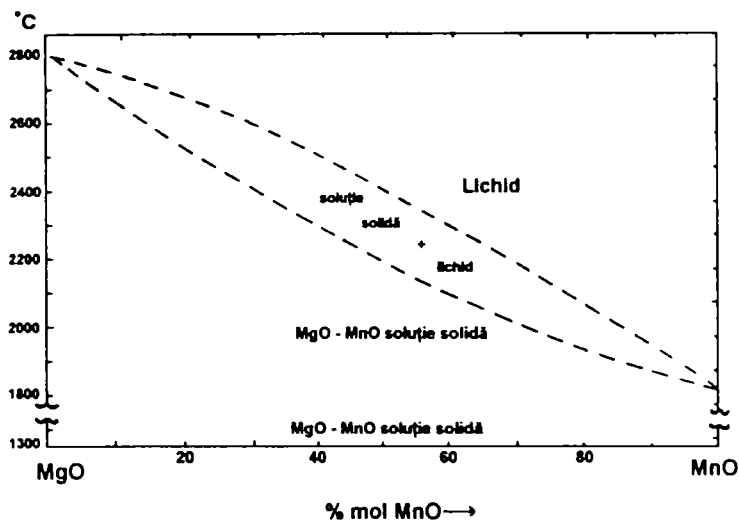


Fig. 1.15. Diagrama de echilibru termic fazal (probabilă) a sistemului MgO - MnO

Soluțiile solide MgO - MnO, călitate la temperaturi ridicate (peste 1300°C), au o distanță interplanară (220) care variază continuu cu proporția molară de la o valoare 2θ de 42,77 pentru MgO până la 40,37 pentru MnO (radiația Cu K_α).

Sistemul parțial $MgSiO_3 - MnSiO_3$ a fost descris de Lebedew [68] ca fiind o soluție solidă discontinuă cu o întrerupere în zona lichidus la 50% $MnSiO_3$ la temperatura de 1330°C. Întreruperea reprezintă o schimbare în simetrie de la soluții solide triclinice $MnSiO_3$ la soluțiile solide monoclinice pe bază de $MgSiO_3$. Ambii membri terminali prezintă topire congruentă.

Diagrama de echilibru termic fazal, construită după datele lui Glasser și Osborn [65], pentru subsistemul $MgSiO_3 - MnSiO_3$ este prezentată în figura 1.16. Aceasta traversează câmpul rodonitului începând de la capătul din stânga, în câmpul olivinei și terminând în dreapta în câmpul tridimitului, figura 1.12.

Între punctele G și J sistemul prezintă relații binare și relații ternare lângă ambele capete. În cadrul subsistemului se formează două serii de soluții solide, una cu structura enstatitului de temperatură înaltă și un conținut maxim de Mn care crește cu scăderea

temperaturii. La 1538°C aceste soluții solide pot conține până la 5 % $MnSiO_3$. Această limită poate crește până la 23 % la 1330°C.

Celelalte soluții solide sunt pe bază de rodonit triclinic, care se întind ca și compoziție de la membrul terminal $MnSiO_3$ până la un maxim de 94,5 % $MgSiO_3$ la 1538°C. O regiune îngustă bifazică (soluție solidă pe bază de enstatit de temperatură înaltă și soluție solidă pe bază de rodonit) trebuie să separe cele două zone monofazice aproximativ în modul prezentat, deși nu s-au obținut probe care să dea cantități detectabile ale ambelor soluții solide în echilibru.

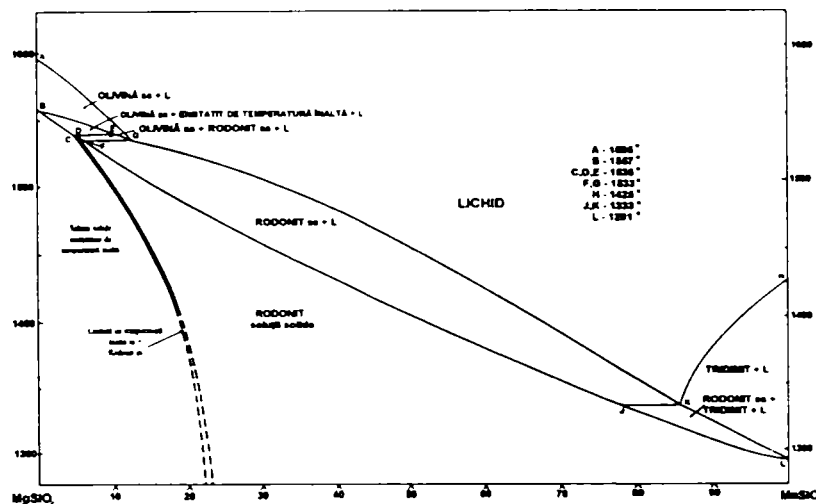


Fig. 1.16. Diagrama de faze a sistemului $MgSiO_3 - MnSiO_3$

Compozițiile aflate între $MgSiO_3$ și G (13 % $MgSiO_3$) se topesc cu formare de lichid și soluție solidă olivinică.

La capătul $MnSiO_3$ a sistemului parțial , figura 1.16., amestecurile prezintă din nou relații de fază ternare într-un domeniu de temperatură în care este prezent lichidul, dar faza de cristalizare primară este mai degrabă tridimitul decât olivina. Un amestec plasat între J și H este o soluție solidă omogenă simplă, la temperaturi sub cele ale liniei JL. Dacă unul din aceste amestecuri este încălzit la temperaturi peste JL cristalizează întâi tridimitul pe măsură ce se formează lichidul. Cu creșterea temperaturii cantitatea de tridimit crește până la un maxim și apoi descrește, dispărând complet când temperatura depășește pe cea a unui punct de pe linia JKH. Dacă compoziția se găsește între K și H, linia KH reprezintă temperatura lichidus. Dacă compoziția este între J și K, atunci la depășirea temperaturii JK amestecul își continuă topirea ca într-un sistem binar de soluții solide. Relațiile fazale ale punctelor compoziție - temperatură în suprafața JKHL pot fi înțelese prin referire la figura 1.12.

Sistemul parțial $Mg_2SiO_4 - Mn_2SiO_4$. Sistemul parțial ortosilicatic a fost studiat de mai mulți cercetători [65,69,70] Relațiile de echilibru fazal de-a lungul secțiunii ortosilicatică sunt prezentate în figura 1.17. Sistemul este caracterizat prin existența unei serii de soluții solide complete între cei doi membri terminali olivinici: tefroitul – Mn_2SiO_4 și forsteritul – Mg_2SiO_4 . Temperaturile lichidus și solidus cresc regulat de la punctul de topire al tefroitului (1345°C) la cel al forsteritului (~ 1890°C). Distanța interplanară (222) variază liniar cu procente molare ale membrilor terminali de la valori 2θ de 52,33 pentru Mg_2SiO_4 până la 50,43 pentru Mn_2SiO_4 (radiația Cu Kα) [65].

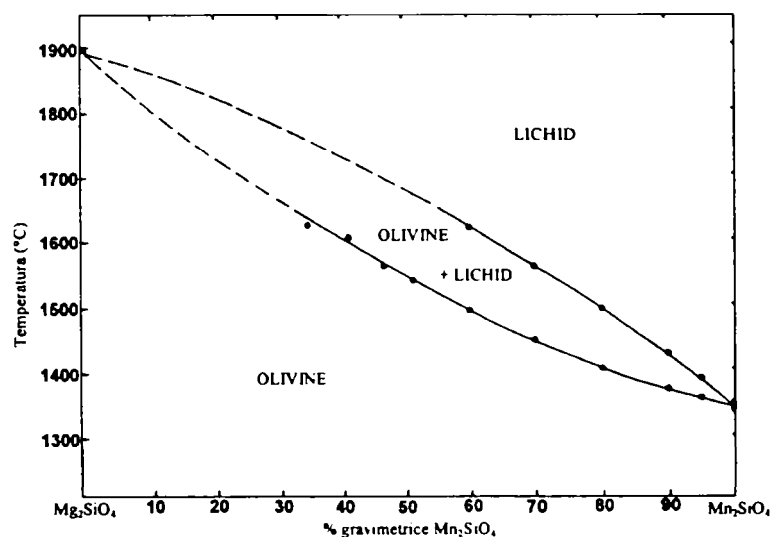


Fig. 1.17. Diagrama de faze a sistemului $Mg_2SiO_4 - Mn_2SiO_4$

1.2.7. Sistemul $ZnO - MnO - SiO_2$

Studiul sistemului $ZnO - MnO - SiO_2$ a fost realizat, în cea mai mare parte, prin investigațiile privind luminoforii pe baza soluțiilor solide de Zn_2SiO_4 și $(Zn, Mn)_2SiO_4$, corespunzătoare mineralului troostit.

În conformitate cu unele studii nepublicate, s-a stabilit că în cadrul sistemului există o relație de echilibru pseudobinar între Zn_2SiO_4 și $MnSiO_3$ și că la 1300°C $MnSiO_3$ este solubil în proporție de peste 10% molare în Zn_2SiO_4 .

Ortosilicatul de zinc, activat cu mangan este un luminofor a cărui compoziție poate fi privită, în esență, ca un sistem bifazic al $(Zn, Mn)_2SiO_4$ și SiO_2 [35].

Mineralul care apare în natură, troostit (tefro-willemit) este de asemenea un ortosilicat de zinc, care conține mai mult sau mai puțin mangan (pe lângă impurități de Mg și Fe), care substituie zincul în rețeaua cristalină [71].

2. LUMINOFORI CRISTALINI ANORGANICI

2.1. Considerațiuni generale

Interesul pentru luminescență și luminofori poate fi atribuit atât aplicațiilor specifice, cât și aspectelor teoretice și fundamentale pe care le implică metodele de sinteză și proprietățile acestor materiale.

Substanțele luminescente denumite luminofori sau fosfori sunt solide cristaline, care în urma absorbției, convertesc anumite tipuri de energie în radiație electromagnetică, caracteristică, netermică [72-74]

Importanța tehnică a fenomenului de luminescență constă în faptul că permite transformarea unei radiații invizibile (UV, X) în radiație din domeniul vizibil, în unele cazuri cu randamente foarte bune.

În funcție de forma de energie necesară aducerii sistemului luminescent în stare excitată, se pot distinge următoarele tipuri de luminescență: fotoluminescența, catodoluminescența, radioluminescența, electroluminescența, triboluminescența, sonoluminescența, chemoluminescența și bioluminescența [75-78]

2.1.1. Utilizări ale luminoforilor

În ultimele decenii, odată cu dezvoltarea aplicațiilor practice, s-au diversificat și amplificat cercetările din domeniul luminoforilor.

Înainte însă să dobândească un rol tehnologic, luminoforii anorganici au fost folosiți în scopuri științifice, jucând în acest domeniu un rol deosebit de important. Este suficient de amintit că cu ajutorul ecranului cu $Ba[Pt(Cn)_4] \cdot 4H_2O$, Roentgen a pus în evidență radiația care îi poartă numele și că descoperirea fenomenului de scintilație (impulsuri luminescente), sub acțiunea particulelor asupra ecranului acoperit cu ZnS l-a condus pe Rutherford la descoperirea nucleului atomic [79]. Luminescența este cel mai important mijloc de cercetare a materialelor cristaline în vederea utilizării acestora pentru generatori cuantici. De o importanță considerabilă este și faptul că numeroși semiconductori sunt în același timp luminofori.

Larga aplicabilitate de care se bucură luminoforii se datorește atât posibilităților de excitare a luminescenței cu diferite forme de energie, cât și caracteristicilor de emisie deosebite ale diferiților luminofori [74, 80-82].

Una din aplicațiile de bază ale luminoforilor fotoluminescenți o constituie tehnica iluminatului fluorescent. Din totalul fotonilor generați artificial în lume 90% își au originea în lămpi de descărcare [83].

Sursele de iluminare eficiente utilizate în prezent sunt bazate pe emisia luminii din descărcări în plasmă. Cea mai largă utilizare o are plasma de mercur datorită eficienței sale ridicate de conversie a energiei [77]. În funcție de presiunea vaporilor de mercur rezultă spectre de emisie diferite, care impun folosirea unor luminofori cu caracteristici de emisie deosebite pentru obținerea unei iluminări cât mai apropiate de lumina naturală. Pe lângă culoarea de emisie, luminoforii utilizați în lămpile fluorescente trebuie să prezinte intensitate de emisie și indice de redare a culorii ridicate.

În afara ariilor de aplicabilitate majoră ale lămpilor fluorescente ca iluminatul interior și exterior se produc și lămpi speciale, cu diverse aplicații [73,77]. Aceste lămpi sunt folosite în construcția copiatoarelor, a panourilor de afișare, în tratamentul bolilor de piele, pentru bronzare artificială, în iluminatul plantelor. Proprietățile acestor lămpi sunt determinate de pulberea luminescentă generatoare de radiație.

Din rațiuni privitoare în special la protecția mediului, cercetările au fost orientate înspre înlocuirea plasmelor de mercur, cel mai promițător candidat în acest sens fiind plasma de xenon. Principalele linii de emisie ale plasmelor de xenon sunt situate în ultravioletul de vacuum (VUV). Prin utilizarea plasmelor de xenon ca sursă de excitare în cazul luminoforilor curent utilizați apare o diferență de energie foarte mare între energia corespunzătoare excitării și cea a emisiei. În acest scop s-au proiectat și sintetizat materiale luminescente cu emisie în cascadă, care pentru un foton VUV emit cel puțin doi fotoni în vizibil, cum ar fi așa numiții fosfori tăietori de cuante, pe bază de fluoruri dopate cu Pr^{3+} , cu un randament cuantic de aproximativ 140% [84,85], sau luminofori pe bază de oxizi cu cifră de coordinare mare, activați cu Pr^{3+} [86-88].

Luminoforii catodoluminescenți sunt utilizați în special la fabricația tuburilor de raze catodice. Tuburile de raze catodice au utilizări remarcabile, care au ajuns la o maturitate din punctul de vedere al complexității procesului de fabricație. Principalele aplicațiile ale tuburilor de raze catodice sunt în: ecrane de televiziune și monitoare, osciloscoape, proiectoare de televiziune, intensificatoare și convertoare de imagine optoelectronice, microscopie electronice [72-74].

Caracteristicile luminoforilor pentru tuburi catodice sunt prezentate în Sistemul Mondial de Nomenclatură a Tipurilor de Fosfori (WTDS). În acest sistem pe lângă compoziția chimică

sunt înscrise date privind spectrul de emisie, coordonatele tricromatice din diagrama de cromaticitate CIE a culorii de emisie și timpul de stingere [72, 80].

Substanțele roentgenoluminescente sunt utilizate în aparatura roentgen pentru investigații medicale cât și în tehnica unor măsurători fizice (roentgenocristalografie, defectoscopie). Fosforii utilizați în acest scop trebuie să aibă o eficiență cuantică de absorbție a razelor X ridicată, spectrul de emisie trebuie să corespundă sensibilității spectrale a detectorului, iar din punctul de vedere al compoziției granulometrice trebuie să se asigure un compromis între o intensitate de emisie ridicată (particule grosiere) și un transfer de imagine bun (particule fine). Luminoforii roentgenoluminescenți se folosesc în special în ecrane fluoroscopice, ecrane intensificatoare de raze X, în tomografe computerizate [72-74].

O tehnică relativ mai nouă pentru vizualizarea razelor X este bazată pe utilizarea unui ecran cu luminofor de stocare, foto sau termostimulabil. În aceste aparate, bombardarea cu raze X a fosforilor depuși pe ecrane generează electroni și goluri care sunt apoi captați în capcane. Energia captată poate fi apoi eliminată prin stimulare optică sau termică [73,89].

O importanță deosebită din punct de vedere al domeniului de utilizare o au cristalele numărătoare de scintilații pentru detectarea radiațiilor ionizate ca razele γ și particule încărcate. Prin detecția radiației cu ajutorul cristalelor scintilatoare se obțin informații asupra cantității, felului radiației, intensitatea, energia, timpul de emisie, direcția și poziția emisiei. În acest scop se utilizează, mai ales, materiale luminescente sub formă de monocristale [72,73].

Cristalele scintilatoare sunt utilizate în domeniul diagnozei medicale, cât și în aplicații industriale și științifice. Cea mai spectaculoasă aplicație în acest ultim domeniu este utilizarea cristalelor scintilatoare în calorimetre electromagnetice pentru cercetări în domeniul fizicii de energie înaltă, fizicii nucleare și astrofizicii [73].

Transformarea directă a curentului electric în radiație vizibilă, electroluminescența, este utilizată în diode emițătoare de lumină, diode laser și ecrane electroluminescente [77].

În conformitate cu voltajul aplicat se distinge electroluminescență de câmp ridicat și de câmp scăzut.

Diodele emițătoare de lumină sunt o aplicație tipică a luminoforilor de câmp scăzut. Voltajul aplicat este de câțiva volți. Pe lângă luminoforii pe bază de nitruri de galiu și indiu cu emisie luminescentă între 370 și 470 nm, în domeniul albastru, pentru obținerea unei lumini albe s-au studiat combinații între un emițător cu maxim la 470 nm și un luminofor cu o bandă de emisie largă care poate fi excitat de această radiație și care să emită la aproximativ 550 nm. Ca

luminofor cu emisie galben-verde se utilizează luminofori oxidici cum ar fi granatul de ytriu aluminiu, activat cu ceriu [90].

Electroluminescența de câmp înalt necesită câmpuri electrice de 10^6 Vcm^{-1} și operează în mod obișnuit în curent alternativ, regăsindu-se ca aplicație în dispozitivele cu filme subțiri electroluminescente, utilizate în ecrane de proiecție [73]. Pe baza acestui principiu s-au obținut ecrane color foarte subțiri cu o grosime de câțiva centimetri, incluzând și componentele electronice necesare.

Materialele luminescente utilizate în acest scop, în prezent, sunt cele pe bază de sulfuri, dar oxizii, în urma cercetărilor mai recente, s-au dovedit mai buni.

Materialele luminescente se mai folosesc pentru codificarea produselor, în scopul identificării seriilor loturilor de produse. În acest scop sunt utilizați luminofori sub forma unei cerneli tipografice transparentă, sau incoloră, în maniera codurilor de bare.

Fosforii anorganici cu poststrălucire lungă sunt utilizați pe scară largă în domeniul siguranței și prevenirii accidentelor, pentru a face vizibile zonele periculoase și căile de evacuare.

În scop stomatologic se utilizează pulberi luminescente pentru a apropia aspectul dinților artificiali de cei naturali, care prezintă o fluorescență albă-albăstruie.

Se utilizează luminofori și pentru detectarea compușilor absorbanti în UV, detectarea radiației IR, cât și în dozimetre de termoluminescență.

Sunt demni de amintit și luminoforii pentru radioactivare, care sunt utilizați sub forma unor amestecuri cu un compus radioactiv, având ca efect o emisie continuă [72,80].

Din cele expuse rezultă că studierea naturii luminoforilor, a proprietăților lor și a fenomenelor legate de aceștia, depășește cu mult limitele domeniului care se atribuie în mod obișnuit luminescenței, fiind deosebit de importantă și în scopuri științifice, de studii teoretice dar și în cadrul aplicațiilor tehnologice.

2.2. Particularitățile luminescenței. Fluorescența și fosforescența

Luminescența este unul din fenomenele fizice care se pot produce ca urmare a interacțiunii radiațiilor luminoase sau a particulelor de înaltă energie cu materia.

Luminescența este deseori numită "lumină rece" pentru a o deosebi de emisia termică a corpurilor încălzite [75,76,91]. De asemenea, luminescența se deosebește prin timpul de desfășurare $\geq 10^{-9}$ s de efectele Raman și Compton (timpul de desfășurare = 10^{-14} s) și de emisia

de excitație indusă (laser), care are loc sub acțiunea radiației de frecvență corespunzătoare distanței dintre nivelul fundamental și cel excitat inferior; în plus, emisia indusă este coerentă, pe când luminescența este o emisie spontană, incoerentă [74,79, 92].

Practic, o parte însemnată din energia absorbită este temporar localizată pe nivelele electronice de excitare, cu energie cuantică ridicată, și apoi emise ca o radiație luminoasă numită de luminescență. În raport cu timpul în care se produce emisia, substanțele luminescente se împart în fluorescente și fosforescente [78, 92-94].

Este de remarcat faptul că radiația emisă, fie ea fluorescentă sau fosforescentă, are de obicei o lungime de undă mai mare decât radiația excitatoare (regula lui Stokes de producere a emisiei luminescente) [93, 95].

Reunind cele prezentate, luminescența poate fi definită ca o emisie spontană, care reprezintă un surplus față de emisia termică și se caracterizează printr-o durată care depășește considerabil perioada oscilațiilor termice [79, 96].

Luminescența mai poate fi însoțită și de alte fenomene importante, cum ar fi: fotoconductibilitatea, reacțiile fotochimice, semiconductibilitatea.

Fluorescența a fost definită ca fiind fenomenul de luminescență în care emisia are loc prin una sau mai multe tranziții spontane. Dacă emisia are loc prin intermediul unei stări metastabile, urmată de o revenire în starea excitată cu ajutorul unei energii adiționale, atunci fenomenul este definit ca fosforescență [97].

În figura 2.1. este prezentat fenomenul de fluorescență. Prin excitare, sistemul emisiv este trecut din starea fundamentală f în starea excitată e , iar revenirea în starea fundamentală are loc cu emisie luminoasă. Emisia are loc la un timp t după excitare, unde t este timpul de viață al stării excitate, care practic, este cuprins între 10^{-8} și 10^{-4} s [74,92,97].

Dacă între cele două nivele, f și e , există un nivel energetic intermediar, metastabil, electronul excitat poate trece mai întâi pe acesta și abia după aceea pe cel fundamental, acesta fiind fenomenul de fluorescență de lungă durată, un caz particular al fluorescenței simple, durata de emisie fiind cuprinsă între 10^{-4} s - 1min [74].

În figura 2.2. este prezentat fenomenul de fosforescență, în care apare un nivel metastabil m (stare de captare). Sistemul excitat în starea e poate suferi o tranziție în starea m care, fiind prin definiție metastabilă, nu permite tranziția $m \rightarrow f$. Astfel, sistemul nu va părăsi starea m până când nu va primi o energie E care să-l readucă în starea e . În acel moment apare fosforescența (dacă nu are loc o revenire în starea m , adică o recaptare), de obicei identică în emisie cu

fluorescența (intensitățile relative ale benzilor de emisie pot fi diferite), dar decalată în timp cu o cantitate τ egală cu timpul petrecut în starea m.

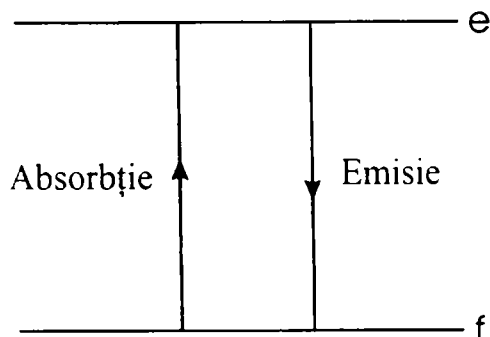


Fig.2.1. Fluorescența

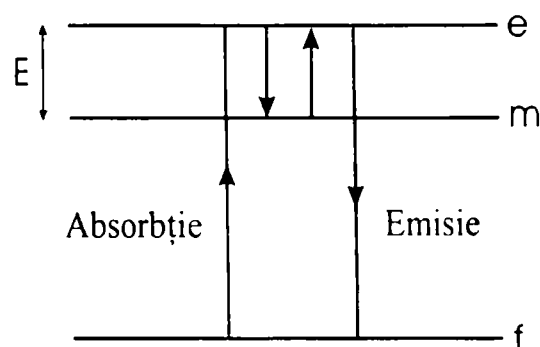


Fig.2.2. Fosforescența

Dacă energia E (denumită adâncime de captare) este furnizată prin activare termică, atunci în general:

$$\frac{1}{\tau} = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right)$$

unde: $\tau \gg t$ (t fiind timpul de viață al stării excitate în cazul fluorescenței); s - este o constantă; k - constanta lui Boltzmann; T - temperatura absolută.

O emisie luminescentă cu un timp de viață de aproximativ 10^{-8} s este indiscutabil fluorescență. Un efect la care emisia persistă un timp de ordinul unei secunde sau mai mult după excitare este aproape întotdeauna fosforescență. Oricum, în domeniul intermediar de aproximativ $10^{-1} \dots 10^{-5}$ s, este dificil de apreciat între o fluorescență lungă (tranzitie interzisă) și o fosforescență scurtă (datorată unor stări de captare puțin adânci).

În practică pe baza criteriului duratei emisieii nu se poate face o distincție netă între fluorescență și fosforescență. Distincția este posibilă prin studiul stingerii luminescenței cu temperatura [74,97,98].

Caracteristic pentru fluorescență, atât cea simplă cât și cea de lungă durată, este faptul că atât creșterea, cât și descreșterea numărului de particule excitate are loc în mod exponențial și independent de temperatură.

Durata fosforescenței este puternic dependentă de temperatură, iar curba de stingere are o alură hiperbolică. Substanțele care prezintă fosforescență sunt și fluorescente.

Energia de activare E pentru părăsirea capturilor poate fi furnizată de agitația termică a mediului înconjurător, sau prin absorbția unui foton incident de energie suficientă (stimulare optică).

2.3. Luminescența ca proprietate a cristalului real

Luminescența se observă în diferite stări de agregare: în gaze și vapori, în lichide și solide. În cele ce urmează se va analiza fenomenul de luminescență numai în raport cu substanțele cristaline anorganice.

S-a observat că în stare pură cristalele solidelor luminescente nu prezintă proprietăți de emisie luminescentă.

Stabilirea rolului structurii cristaline a luminoforilor a fost un reper de importanță majoră în dezvoltarea teoriei despre luminescență [74], știut fiind faptul că particularitățile rețelei cristaline determină cele mai importante proprietăți optice ale unui cristalofosfor.

După cum arată datele experimentale, posibilitatea transferului de energie de la punctele în care ea se absoarbe la punctele de emisie este legată de cantitatea de impurități și defecte structurale capabile să capteze energia de excitație și să o transfere bazei luminoforului.

Un luminofor este alcătuit din cel puțin două componente:

- substanța de bază (baza), care reprezintă substanța cristalină care înglobează impuritățile și se mai numește gazdă sau matrice;
- activatorul sau adaosul impurificator, care constă de obicei, din ioni de metale grele (Mn, Cu, Bi, As, Ag), în concentrații foarte mici [73,74,79,99].

Ionii activatori posedă nivelele energetice care pot fi populate, prin excitație directă, sau indirectă prin transfer de energie, fiind responsabili pentru emisia luminescentă [77].

În anumite cazuri defectele rețelei cristaline furnizează nivele localizate ca cele ale impurităților, ele jucând rolul activatorului.

În alte cazuri, luminoforul poate să aibă și un al doilea adaos, de asemenea în proporție mică, numit sensibilizator.

Excepțiile, adică cristalele care prezintă luminescență în stare pură, sunt materiale ce conțin grupări cu funcții asemănătoare unor molecule străine în matricea cristalului, de care sunt separate prin ecranare. De exemplu, în sărurile uranilice ca $(NO_3)_2UO_2 \cdot nH_2O$, grupa UO_2 ce asigură luminescența se comportă ca o moleculă separată, înconjurată de un ecran datorat

moleculelor apei de hidratare. Luminescența dispare prin încălzire, dar reapare la reintroducerea apei.

Anumite săruri ale lantanidelor (Eu, Gd, Sm, Tb, Dy) sunt luminescente datorită tranzițiilor electronilor 4f. În aceste cazuri, starea cristalină nu este necesară pentru apariția luminescenței, aceasta fiind observată și atunci când ionii se găsesc în soluție [97].

O altă excepție o constituie cazurile în care emisia fundamentală a rețelei gazdă prezintă importanță practică. Exemple de astfel de luminofori sunt wolframații și vanadații numiți și luminofori autoactivați. În acest caz, pentru absorbția și emisia radiației luminescente sunt responsabile grupările tetraedrice WO_4^{2-} , respectiv VO_4^{3-} . Acești anioni sunt optic activi, din cauza unei tranziții permise între orbitalii grupului anionic, adică o tranziție de transfer de sarcină, unde starea excitată include o deplasare a densității electronice spre cationul central, de-a lungul legăturilor tetraedrice [74, 99].

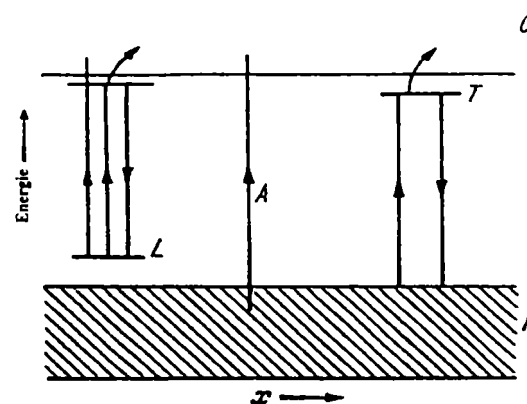
Lăsând deoparte aceste excepții, se introduc două tipuri de stări implicate în luminescență:

- centri de luminescență ce conțin nivelele ce determină spectrul de emisie luminescentă;
- capturi electronice ce determină fosforescența sau persistența emisie după încetarea excitării [97]

În figura 2.3. este prezentată schema de benzi energetice propusă de Riehl și Schon [92,100] pentru a explica fosforescența de lungă durată a luminoforilor pe bază de silicați și sulfuri.

Electronii de valență ai constituenților de bază, populează banda energetică cea mai înaltă, ca în figura 2.3.

Fig.2.3. Schema de benzi energetice și tranziții Riehl, Schon



Impuritățile introduse pentru a produce centri de emisie luminescentă vor crea, în general, stări discrete localizate (L) în zona interzisă, deasupra benzii ocupate (F). Alte impurități și prezența vacanțelor sau a defectelor de rețea vor determina apariția unor nivele neocupate (T) în zona interzisă, care pot deveni capturi electronice. Din punct de vedere calitativ, excitația poate

avea loc prin absorbția fonică în matricea rețelei, rezultând tranziția A. Pe această cale, electronii sunt promovați în banda de conducție, unde aceștia pot migra liber, dând naștere unui curent sub acțiunea unui câmp electric. Golurile pozitive, rezultate în banda de valență migrează către centrul de emisie, captând electronii din starea fundamentală, golind astfel centrul și făcându-i disponibili pentru captare și recombinație cu electronii de conducție. Astfel, cu toate că excitația are loc în rețea, emisia este caracteristică centrilor de emisie.

Unii electroni excitați în nivelele de conducție vor fi captați de către defecte sau impurități T, întorcându-se în stările normale numai prin intermediul centrilor de emisie, fiind întâi promovați în banda de conducție, prin activare termică, optică, sau prin aplicarea unui câmp electric puternic.

Oricum, dacă există goluri pozitive în banda ocupată, atunci acestea pot migra devenind captate în câmpurile coulombiene atractive ale electronilor captați. Electronii și golurile se recombină, energia suplimentară fiind transmisă rețelei cristaline ca și cuante de vibrație, sau la temperaturi suficient de scăzute, prin emisie radiativă, caracteristică stării de captură [92,100].

După Mott se disting două grupe principale de solide luminescente [97]:

A. Cristale la care sistemul emisiv este cvasi-atomic (non-fotoconductoare).

La aceștia, în condițiile obișnuite ale luminescenței, excitarea fotoconductivității este neglijabilă, nefiind necesară promovarea electronilor în banda de conducție pentru a produce luminescența.

Reprezentantul tipic al acestei clase este $KCl:Tl$, sistemul responsabil pentru luminescență fiind, într-o primă aproximație, ionul Tl^+ [93].

B. Cristale fosforescente fotoconductoare

În urma excitării electronii din banda de valență sunt promovați în banda de conducție a cristalului (care este astfel și semiconductor). Apare astfel o fotoconductibilitate manifestând o puternică corelație cu luminescența.

Exemple tipice sunt: $ZnS:Cu$, $ZnS:Ag$, $CdS:Ag$.

2.4. Proprietăți caracteristice luminoforilor

Emisia luminescentă depinde direct de natura și de cantitatea de energie de excitare cât și de natura substanței luminescente considerate. În acest sens au fost introduse mai multe noțiuni care evidențiază eficiența procesului de transformare a energiei absorbite în radiație luminoasă. Pe lângă acestea, de mare importanță pentru caracterizarea materialelor luminescente sunt

proprietățile spectrale caracteristice emisiei și absorbției. Se mai pot enumera, de asemenea și unele caracteristici specifice domeniului de aplicație.

Eficiența energetică- η_e - este dată de raportul dintre fluxul de emisie și puterea totală cheltuită pentru obținerea acestui flux.

Eficiența cuantică- η_q - reprezintă raportul dintre numărul de cuante sau fotoni emiși și numărul de cuante efectiv absorbite.

Eficiența luminoasă- η_l - sau randamentul de iluminare este expresia raportului dintre valoarea fluxului emis (în lumeni) și puterea folosită efectiv (în W) [74, 77, 99]

Spectrul de absorbție reprezintă variația discontinuă a numărului de cuante absorbite în funcție de lungimea de undă a radiației absorbite [101].

Spectrul de emisie este reprezentat de repartiția spectrală relativă a energiei radiante corespunzătoare radiației emise de un material luminescent, în cazul unei excitații specifice [102].

În funcție de tăria interacțiunii dintre ionii activatori cu rețeaua gazdă se deosebesc spectre de linii și spectre de benzi [77]. Principalele mărimi care caracterizează spectrul de emisie sunt: lungimea de undă caracteristică maximului emisiei, semilățimea benzii (diferența energetică ce corespunde la jumătate din intensitatea maximă) și forma sa.

Maximul emisiei corespunde tranziției optice care are loc cu cea mai mare probabilitate și determină în mare măsură culoarea emisiei luminoforului. Mărimea λ_{max} este caracteristica principală a unui luminofor dat. În cazul în care spectrul de emisie prezintă mai multe benzi, culoarea emisiei luminescente este dată de raportul intensităților acestora [77,99-103].

Din distribuția spectrală a energiei emisiei se determină punctul de culoare al emisiei, care este definit într-un sistem normalizat de două coordonate, poziționate în diagrama cromaticității, în acord cu convenția Comisiei Internaționale pentru Iluminare.

Saturația culorii, caracteristică importantă pentru aplicațiile luminoforilor în ecrane, poate fi derivată din valorile coordonatelor tricromatice [77].

Spectrul de excitație - reprezintă densitatea spectrală a fluxului energetic sau fonic la lungime de undă λ specificată, emis de un material luminescent, în funcție de lungimea de undă a radiației monocromatice de excitație, de flux energetic constant (respectiv de egală putere) [102,104].

Pentru utilizări în domeniul iluminatului, materialele luminescente trebuie să prezinte eficacitate luminoasă și un indice de redare a culorii ridicate [77]. Indicele de redare a culorii

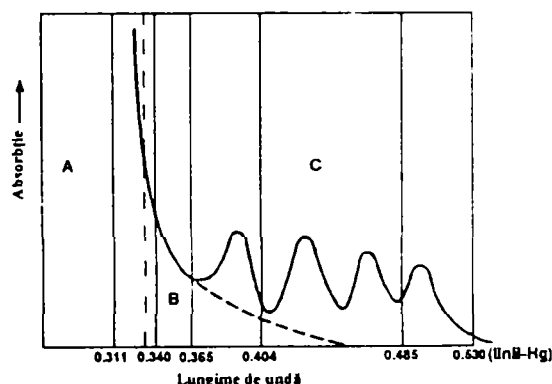
(CRI) se referă la capacitatea unei surse de iluminare de a reda culorile unui obiect iradiat într-un mod cât mai apropiat cu cel al aceluiași obiect iluminat de un iluminant de referință [105].

În figura 2.4. este prezentat spectrul de absorbție al unui luminofor pe bază de ZnS, activat cu Mn^{2+} [92].

Excitarea luminescență poate fi efectuată prin absorbția de fotoni în matricea rețelei. Limita de absorbție fundamentală dă informații cu privire la lățimea zonei interzise. Chiar și în cazul unei rețele perfecte, la absorbția unor fotoni de energie joasă, se pot realiza perechi legate electron-gol mobile. Stările energetice ale acestor excitoni formează serii asemănătoare cu ale hidrogenoizilor sub nivelele de conducție. Astfel, dacă excitonii pot fi produși, atunci limita de absorbție a rețelei poate să nu corespundă tranzițiilor bandă-bandă. Neglijând formarea excitonilor, stările energetice din figura 2.3. vor da naștere unui spectru de absorbție, ca în figura 2.4.

Fig. 2.4. Spectrul de absorbție al unui luminofor de $ZnS \cdot Mn^{2+}$ (2%)

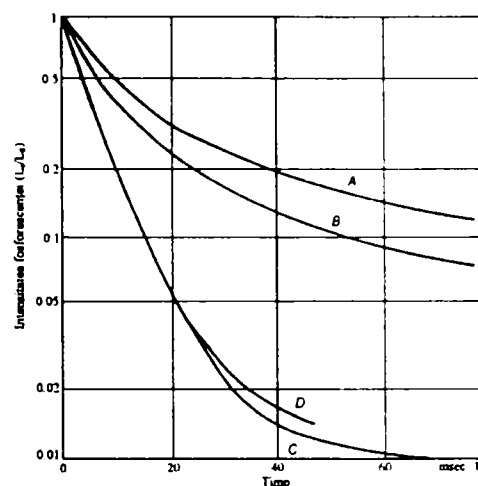
- A. absorbția rețelei cristaline;
- B. absorbția în centrul Mn^{2+} , producând electroni de conducție;
- C. absorbția care ia naștere în centrul Mn^{2+}



La lungimi de undă mai mari decât limita de absorbție, excitarea va promova electronii din centrul de emisie în banda de conducție (B). Dacă centrul de emisie are stări excitate, benzile de absorbție datorate tranzițiilor către aceste stări vor avea loc în aceeași regiune (C). Aceste tranziții vor limita procesul de luminescență către centrul de emisie, captura electronilor în stările din figura 2.3. neavând loc. Pentru a ilustra efectul absorbției asupra procesului de luminescență, în figura 2.5. se redă atenuarea luminescenței luminoforului ZnS cu ioni Mn^{2+} , la diferite lungimi de undă ale excitației. Dacă excitația este limitată la centrul de luminescență ($\lambda_{ex} = 435.8nm$), poststrălucirea (curbele C și D) are forma exponențială, fiind caracteristică probabilității de tranziție în centrul ionic Mn^{2+} . Dacă excitația promovează electronii din centrul în banda de conducție ($\lambda_{ex} = 365nm$), electronii sunt captați, iar fosforescența este determinată prin activare termică din capturi, urmată de returnare către centrul de emisie gol (curbele A și B).

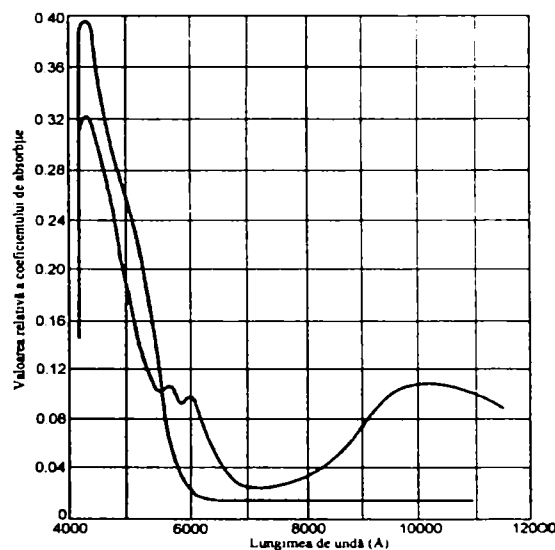
Fig. 2.5. Curbele de stingere a fosforescenței pentru
luminoforul ZnS-MnS(2%)

- A: excitat cu radiația de 365 nm,
- B: excitat cu radiația de 365 nm,
- C: excitat cu radiația de 436 nm,
- D: excitat cu radiația de 436 nm



Un alt set de benzi poate apărea în luminoforii excitați datorită tranzițiilor electronilor captați către stări mai ridicate. Ca exemplu al acestei absorbții, figura 2.6. redă spectrul de absorbție al luminoforului de sulfură de stronțiu activat cu europiu și samariu (A neexcitat, B excitat). Europiul asigură centrii de emisie, iar samariul, stările de captare. Electronii captați prezintă o bandă de absorbție la 10000\AA . Absorbția radiației în această bandă eliberează electronii captați care revin la centrii de emisie producând emisia luminescentă (luminescență optic stimulată).

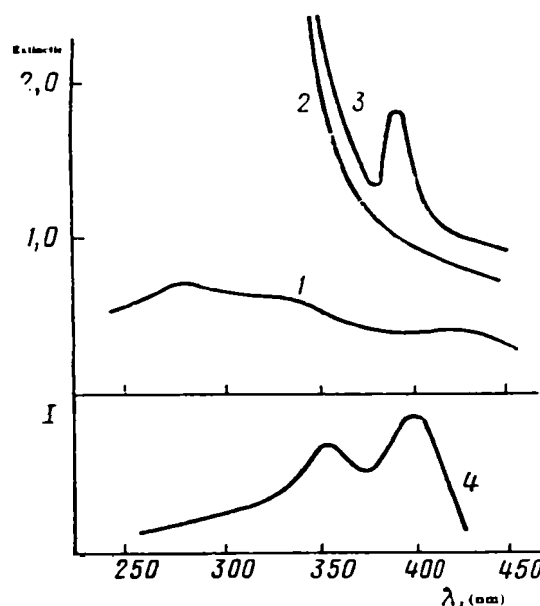
Fig. 2.6. Spectrul de absorbție al luminoforului
 $SrS:Eu^{3+}, Sm^{3+}$



De notat că la excitare, centrii de luminescență sunt goliți, iar banda lor caracteristică de absorbție are o intensitate mai scăzută. Când luminoforul este excitat devin posibile și alte tranziții. Electronii pot fi promovați în centrii de emisie goliți, conducând la apariția unei benzi de absorbție, cu lungimea de undă mai mare, similară cu cea a electronilor captați. Centrii astfel umpluți nu vor mai fi disponibili pentru recombinație cu electroni de conducție și astfel o asemenea absorbție de radiație conduce la o atenuare a emisieii [92].

În figura 2.7. sunt prezentate spectrele de absorbție ale PbI_2 (1), CdI_2 (2) și $CdI_2 - PbI_2$ (3) și spectrul de excitație al $CdI_2 - PbI_2$ (4)

Fig. 2.7. Spectrele de absorbție ale PbI_2 (1), CdI_2 (2) și $CdI_2 - PbI_2$ (3) și spectrul de excitație al $CdI_2 - PbI_2$ (4)



Este firesc ca luminescența să fie excitată doar de acea radiație de excitație ce poate fi absorbită de luminofor. Totuși, după cum se poate vedea din figura 2.7., spectrul de excitație diferă sensibil de cel de absorbție, deoarece fracțiunea de radiație absorbită și transformată în radiație de luminescență este diferită în diferitele domenii spectrale. Intensitatea benzii de absorbție caracteristică activatorului este considerabil mai mică decât intensitatea benzii fundamentale ca urmare a concentrației foarte reduse a centrilor activatori. În același timp, luminescența în această bandă se excită extrem de eficace, fapt utilizat pentru punerea în evidență a benzilor de absorbție [79].

În cazurile în care luminescența este un proces pur pe centrii activatori, radiația absorbită de rețeaua bazei poate să apară, în general inactivă, figura 2.8.

Astfel de luminofori, de regulă sunt slab excitați de radiațiile catodice, X și nucleare.

Prin urmare, din spectrele de excitare se poate studia procesul de transformare a energiei absorbite în luminescență.

Într-o serie de cazuri, în special în luminoforii pe bază de ZnS, poziția maximului în spectrul de excitare coincide cu poziția limitei benzii fundamentale de absorbție. Acest lucru se explică prin faptul că la început, pe măsură ce absorbția radiației excitante crește, deplasându-se spre lungimi de undă mai mici, intensitatea luminescenței crește. Atunci însă când coeficientul de absorbție ia valori mai mari, adâncimea de pătrundere a radiației excitante devine neglijabilă, astfel încât ea acționează doar asupra unui strat superficial extrem de subțire care conține de

obicei un număr mare de defecte pe care se poate desfășura recombinația neradiativă a electronilor și golurilor.

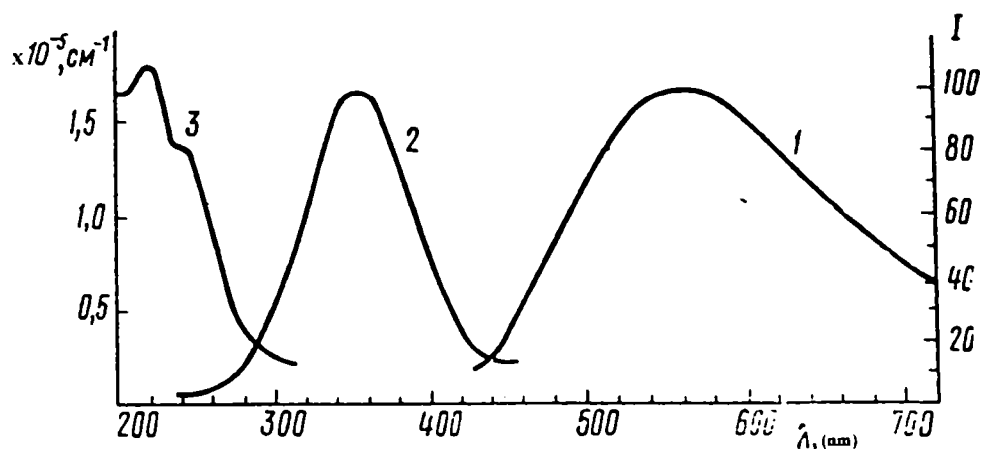


Fig. 2.8. Spectre de emisie (1) și excitare (2) ale luminoforului $CdBr_2-3 \cdot 10^{-2}ZnS$ și spectrul de absorbție (3) al $CdBr_2$

Cele prezentate s-au referit doar la excitarea luminescenței staționare, adică doar aceea care instalându-se nu se mai modifică pe tot parcursul procesului de excitare.

Informații deosebite mai pot fi obținute din studiul spectrelor de excitare a postluminescenței de recombinație acestea permițând determinarea energiei minime a cuantelor pentru care începe ionizarea centrilor sau a rețelei bazei (tranziții interzonale).

Deoarece la unii fosfori apariția luminescenței este însoțită de fotoconducție, este firească tendința spre o cercetare paralelă a acestor două fenomene [79].

2.5. Modele teoretice ale procesului de luminescență

2.5.1. Modelul de benzi energetice

În figura 2.9. este prezentat sintetic mecanismul emisiei luminescente a unui luminofor cristalin, prin prisma structurilor de benzi energetice. Pentru aceasta se apelează la teoria benzilor energetice permise din corpul solid [106-108]. Se admite că, pe lângă banda de valență (A) și banda de conducție (B), caracteristice unui cristal ideal, în prezența defectelor proprii ale rețelei (vacanțe, ioni cu valențe diferite) sau a ionilor străini (activatori, sensibilizatori), mai apar și alte nivele adiționale (C) și (D), ca în figura 2.9.

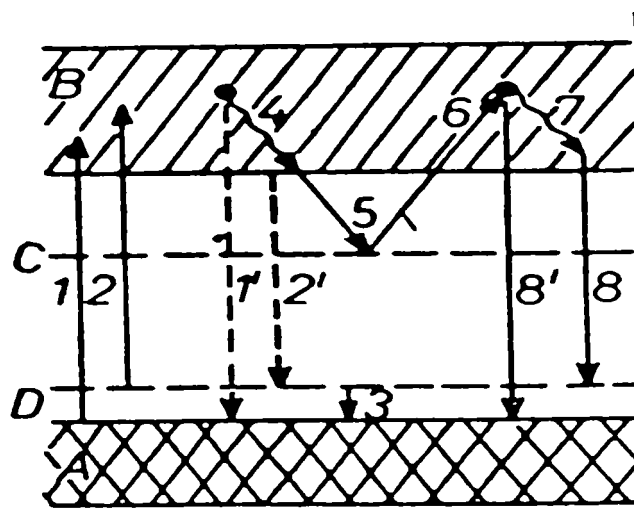


Fig. 2.9. Modelul benzilor energetice

Nivelele (C), situate imediat sub banda de conducție, sunt cel puțin în parte, neocupate, electronii ocupând preferențial nivelele (D) mai stabile, situate în imediata vecinătate a benzii de valență. Datorită acestui fapt, nivele (C) pot capta electroni, "nivele capcană", iar nivelele (D) pot favoriza comparativ cu banda de valență, furnizarea de electroni, de unde și denumirea de "nivele activatoare".

Absorbția de energie transferă electronii de valență din banda de valență (A) și de pe nivelele activatoare (D) în banda de conducție (B) prin procesele 1 și 2. Deoarece timpul de viață al stării excitate (B) este de cca. 10^{-8} s, după acest timp o parte din electronii excitați recad pe nivelele inițiale (D) și (A) prin procesele 1' și 2' și de asemenea, o parte din electronii ajunși pe nivelele (D) recad în banda de valență (A) prin procesul 3. Astfel apare fluorescența.

O altă parte din electronii excitați pierd însă parțial din energie, ca urmare a ciocnirilor cu atomii rețelei gazdă (procesul 4), astfel încât, ajungând la marginea inferioară a benzii de conducție (B) pot fi captați de "nivelele capcană" (C), printr-o tranziție neradiativă (procesul 5). Nivelele (C) sunt însă metastabile. Tranziția (C) → (A) este interzisă sau foarte puțin probabilă, deoarece în banda de valență nu există locuri libere ca urmare a proceselor 1' și 3. În schimb, tranziția (C) → (D) este permisă datorită faptului că nivelele (D), depopulate prin procesele 2 și 3, nu se reocupă complet cu electroni ca urmare a procesului 2', numărul tranzițiilor de acest fel fiind insuficient.

În cazul în care impuritățile au o concentrație mică, nivelele capcană și cele activatoare sunt depărtate, astfel încât tranzițiile (C) → (D) devin foarte puțin probabile. Emisia luminescentă (C) → (D) este caracteristică activatorului.

Electronii prinși în capcane pot fi însă eliberați ca urmare a fluctuațiilor de energie termică ale rețelei gazdă prin care se poate concentra asupra capcanei, la un moment dat, suficientă energie pentru a promova electronul în banda de conducție (procesul 6). Creșterea temperaturii mărește probabilitatea procesului 6, astfel încât, experimental, se înregistrează creșteri ale intensității radiației emise. Deplasându-se în banda de conducție, electronul pierde o parte din energie datorită ciocnirilor (procesul 7-neradiativ) și poate fie să cadă din nou în capcană, fie să revină definitiv pe nivelul (D), (procesul 8 și 8'). În cadrul acestei ultime tranziții se emite radiație de fosforescență.

Cu ocazia acestor tranziții radiative se emite radiația de luminescență, care are evident, o energie mai mică decât radiația de excitare. Această deplasare batocromă a luminescenței în raport cu radiația excitantă se numește deplasare Stokes.

Modelul benzilor de energie ale corpului solid, a căror structură se modifică prin apariția nivelelor energetice localizate suplimentare (C) și (D) ca urmare a adaosului de activator la materialul bazei este foarte potrivit pentru interpretarea luminescenței cristalofosforilor pe bază de sulfuri semiconductoare, cu caracter preponderent covalent al legăturii, ca de exemplu ZnS [106,107].

2.5.2. Modelul coordonatelor configuraționale

În cazul în care materialul gazdei are caracter dielectric, cu legături preponderent ionice (Zn_2SiO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$, $Cd_2B_2O_5$, $CaCl_2$, CaF_2), nivelele energetice discrete își modifică poziția în funcție de înconjurarea locală a activatorului în rețeaua cristalină a bazei. Pentru descrierea calitativă a luminescenței acestui tip de luminofori se utilizează modelul coordonatelor configuraționale.

Procesele de emisie luminescentă ale unui fosfor cuprind următoarele etape:

- absorbția de energie;
- excitarea centrului activator;
- relaxarea stării excitate;
- emisia unui foton de energie mai joasă și relaxarea la starea fundamentală [77,99].

Absorbția de energie poate avea loc atât în centrul activator cât și în rețeaua gazdă, dar în acest ultim caz are loc un transfer de energie la centrul activator.

În urma absorbției de energie centrul activator trece din starea electronică fundamentală într-o stare excitată. Dacă apar mai multe stări excitate fiecare din acestea se va relaxa la una de

energie mai joasă, până la atingerea stării excitate de cea mai joasă energie din care va avea loc emisia luminescentă.

Modelul coordonatelor configuraționale presupune că centrul de luminescență, în starea fundamentală cât și excitată, are caracteristicile unui oscilator armonic [92,109]. Astfel, curbele de configurație ale centrului luminescent reprezintă diagrama energiei potențiale a centrului luminescent în stare electronică fundamentală și respectiv prima stare electronică excitată, în funcție de o coordonată configurațională generală, care poate fi de exemplu, distanța internucleară dintre un atom sau ion de impuritate și cei mai apropiați vecini, într-o rețea cristalină anorganică, figura 2.10. [73,99].

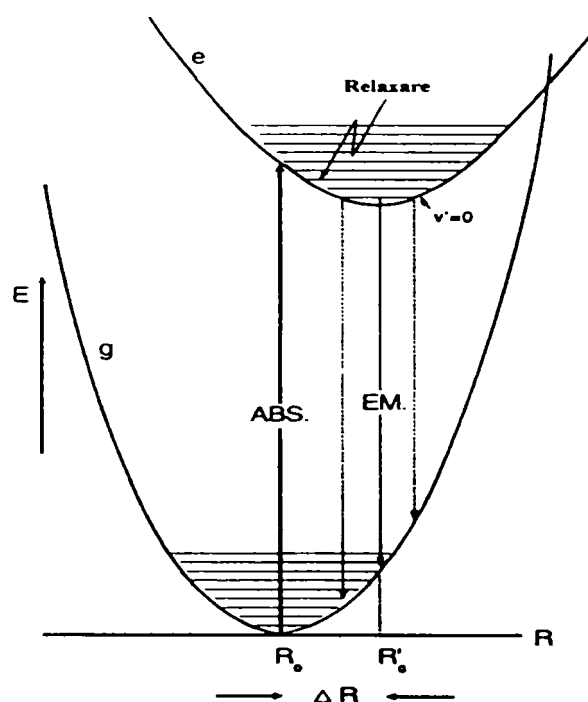


Fig.2.10. Diagrama coordonatelor configuraționale

Această coordonată descrie unul din modurile vibraționale ale centrului în discuție. Diagrama coordonatelor configuraționale pentru acest mod se reduce la o reprezentare a energiei E în funcție de distanța centru activator - ligand R (R este parametru structural care variază în timpul vibrației). Curba $E f(R)$ prezintă un minim la R_0 .

În figură, cu linii orizontale sunt prezentate stările de vibrație discrete posibile pentru fiecare stare electronică (fundamentală și excitată) a centrului luminescent. Liniile verticale dintre cele două curbe simbolizează tranzițiile de excitare și de emisie.

La cel mai scăzut nivel vibrațional $v = 0$ sistemul se găsește cu cea mai mare probabilitate la R_0 , în timp ce la valori mai ridicate ale lui v el se găsește la punctele de întoarcere, adică la vârfurile parabolii [73].

Considerațiunile prezentate pentru starea fundamentală sunt valabile și pentru starea excitată [99].

Ca urmare a absorbției unei radiații cu lungime de undă corespunzătoare are loc tranziția în starea excitată. Conform principiului Franck-Condon [73,99,109,110] o tranziție electronică are loc aproape instantaneu, în comparație cu răspunsul nucleelor. În consecință, tranziția cea mai intensă are loc de la starea de vibrație fundamentală la starea de vibrație situată vertical deasupra sa, sau altfel spus, tranziția are loc spre starea vibrațională excitată care seamănă cel mai mult cu funcția de undă vibrațională a stării fundamentale de vibrație din starea inferioară. Această stare nu este însă singura stare vibrațională finală, întrucât mai multe stări învecinate au o probabilitate apreciabilă de a-și găsi nucleele la distanța R_0 . Prin urmare, tranziția are loc la toate stările vibraționale din această regiune, dar cel mai intens la funcția de undă cu maximumul cel mai apropiat de R_0 .

Tranziția rezultată în urma absorbției de energie pornește de la nivelul vibrațional cel mai de jos ($v = 0$). Prin urmare, tranziția cea mai probabilă decurge de la R_0 , unde funcția vibrațională de undă are valoarea maximă și se va sfârși la vârful parabolii stării excitate unde nivelele vibraționale ale acesteia își au amplitudinea maximă. Această tranziție corespunde maximumului benzii de absorbție.

Este de asemenea posibil, deși mai puțin probabil, ca tranziția să înceapă de la valori R mai mari sau mai mici decât R_0 , ceea ce duce la lărgirea benzii de absorbție.

La temperaturi mai înalte, adică prin mărirea energiei vibraționale a rețelei pot să fie populate și alte nivele vibraționale ale stării fundamentale cu $v > 0$, ceea ce duce la o lărgire a benzii de absorbție [73,99,111].

Conform celor prezentate absorbția decurge într-o bandă optică largă și promovează centrul activator la un nivel vibrațional al stării excitate.

În stare excitată valorile lui R sunt net definite, dar sunt diferite de cele ale stării fundamentale.

În figura 2.10. poziția de echilibru corespunzătoare minimumului energiei potențiale este diferită pentru starea electronică fundamentală și cea excitată.

În continuare centrul activator excitat se relaxează, în urma unui interschimb vibrațional cu rețeaua, în care o parte din excesul de energie este cedat rețelei sub formă de căldură (neradiativ), până când atinge starea excitată de cea mai joasă energie din care are loc emisia, adică nucleele își ajustează pozițiile la situația nou creată în așa fel încât distanțele interatomice egaleză distanțele de echilibru ale stării excitate [110]. Coordonata configurațională își modifică poziția cu ΔR ($\Delta R = R'_0 - R_0$). Din această stare are loc tranziția radiativă la un nivel vibrațional oarecare al stării fundamentale, iar în final, centrul poate reveni pe cel mai jos nivel vibrațional.

În cazul în care $\Delta R = 0$, cele două parabole se suprapun, iar tranziția electronică are loc între o stare individuală Stark a stării fundamentale și una a stării excitate. Această tranziție duce la o emisie individuală numită "zero fonon" sau zero vibrațională. Totuși, datorită cuplării vibronice implicate, atât în ceea ce privește starea fundamentală cât și cea excitată, pentru $\Delta R \neq 0$, tranzițiile de excitație și de emisie au loc într-un domeniu larg de energie, spectrul rezultat constând dintr-o bandă largă [99].

Lărgimea unei benzi de absorbție dă informații asupra lui ΔR . Termenul ΔR se referă la cuplarea între electronii și vibrațiile centrului în discuție. În funcție de valoarea lui ΔR cuplarea poate fi [73]: slabă, $\Delta R = 0$; intermediară, $\Delta R > 0$; puternică, $\Delta R \gg 0$.

Din punctul de vedere al interacțiunii ionilor activatori cu rețeaua gazdă se remarcă două tipuri principale de luminofori.

În primul tip nivelele energetice ale ionului activator implicat în procesele de emisie prezintă o interacțiune slabă cu rețeaua gazdă. Exemple tipice sunt mulți ioni de lantanide, unde tranzițiile optice au loc numai între termenii 4f, care sunt bine protejați de vecinătatea chimică înconjurătoare prin electroni exteriori. Acești luminofori prezintă spectre de emisie caracteristice de linii.

Al doilea tip de ioni activatori interacționează puternic cu rețeaua gazdă. Acesta este cazul elementelor în care sunt implicați electroni d (Mn^{2+} , Eu^{2+} , Ce^{3+}), ioni s^2 (Pb^{2+} , Sb^{3+}), anioni complecși (MoO_4^{2-} , NbO_4^{3-}). În acest din urmă caz, cuplarea puternică a stărilor electronice cu modurile vibraționale ale rețelei gazdă conduce, în special, la spectre de benzi mai mult sau mai puțin largi [77].

Datorită fenomenului de relaxare emisia are loc la o energie mai joasă decât absorbția. Ca exemplu, figura 2.11. prezintă spectrele de emisie și excitație a $LaOCl:Bi^{3+}$. Diferența de energie între maximul benzii de excitație și cea a benzii de emisie reprezintă deplasarea Stokes

[73,99,110,111]. După cum se observă cu cât este mai mare valoarea lui ΔR , cu atât mai mare este deplasarea Stokes și cu atât este mai largă și banda optică implicată.

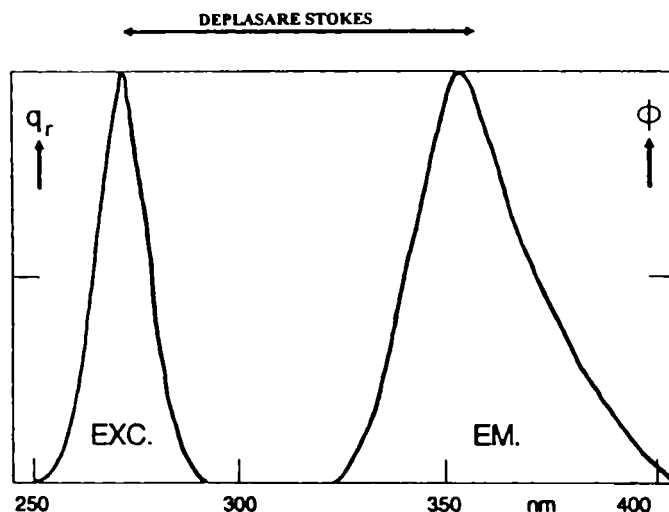


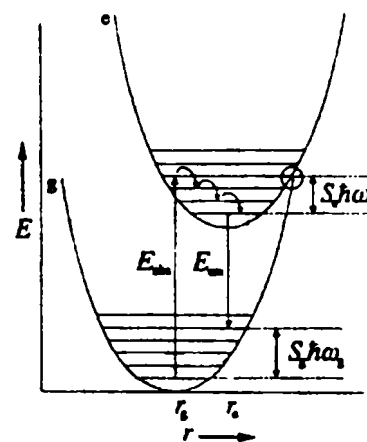
Fig. 2.11. Spectrele de emisie și excitație ale luminoforului $LaOCl:Bi^{3-}$

Deplasarea Stokes S reprezintă diferența de energie dintre maximul absorbției și emisiei:

$$S = S_e h\omega_e + S_g h\omega_g,$$

unde: S_e și S_g reprezintă parametrii Huang-Rhys pentru starea excitată, respectiv starea fundamentală, conform figurii 2.12.

Fig.2.12. Curbele de energie potențială ilustrând o tranziție electronică din starea fundamentală în starea excitată. Deplasarea Stokes este alcătuită din termenii $S_e h\omega_e$ și $S_g h\omega_g$



Luminoforii care prezintă o emisie cu o deplasare Stokes largă, prezintă de obicei o stingere de temperatură joasă, care este dezavantajoasă pentru multe dintre domeniile de utilizare ale acestora [77].

Dacă R este distanța între ionul central metalic și liganzi, ciclul de absorbție - emisie poate fi vizualizat în felul următor. Absorbția decurge fără schimbarea lui R și este urmată de expansiunea centrului de luminescență până când este atinsă noua distanță de echilibru ($R + \Delta R$).

În continuare, emisia decurge fără schimbarea distanței, urmată de o contracție ΔR , până când este atinsă distanța de echilibru a stării fundamentale [73], figura 2.11.

Cu ajutorul acestui model se pot explica:

- caracterul de bandă al absorbției și emisiei centrilor de luminescență;
- deplasarea Stokes;
- influența temperaturii asupra emisiei.

În ceea ce privește efectul temperaturii asupra emisiei luminescente se poate demonstra că există posibilitatea ca la încălzirea luminoforului, energia de excitare să fie atât de mare încât punctul în care are loc tranziția de absorbție să depășească valoarea energetică a punctului de intersecție a celor două curbe. În acest caz revenirea la starea fundamentală se poate produce printr-un proces neradiativ, disipându-se căldură în mediul înconjurător. Acest proces se numește "stingere de temperatură a emisiei luminescente", sau "stingere de temperatură"[92].

Diferența dintre valorile distanței între pozițiile de echilibru ale stării fundamentale și excitate, ΔR , joacă de asemenea, un rol important în producerea și eficiența emisiei luminescente, cum este ilustrat în figura 2.13. [112]

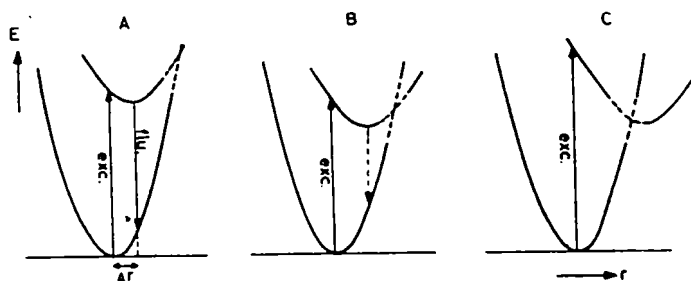


Fig. 2.13. Diagrama coordonatelor configuraționale ale stărilor fundamentale și excitate (schematic), pentru a ilustra eficiența proceselor de luminescență

Un proces eficient de emisie luminescentă are loc atunci când curba coordonatei configuraționale corespunzătoare centrului în starea excitată este situată în interiorul curbei stării fundamentale, figura 2.13. A.

În cazul în care poziția de echilibru a stării excitate se găsește dincolo de curba stării fundamentale, figura 2.13 C, punctul de intersecție al celor două curbe este atins de sistemul excitat înaintea stării de echilibru, deci întreaga energie de excitație se întoarce la starea fundamentală fără emisie de radiație.

Alți autori [113], au ajuns la concluzia că și în condiții mai puțin excesive decât cele extreme, energia de excitație poate fi pierdută prin tranziții neradiative. Pentru absența

luminescenței este de ajuns ca punctul atins pe curba stării excitate în urma excitării, să fie situat pe un nivel vibrațional superior nivelului punctului de intersecție al celor două curbe, energia de excitație putând fi pierdută neradiativ prin intermediul punctului de intersecție al celor două curbe, fig. 2.13. B.

Modelul coordonatelor configuraționale prezentat s-a folosit pentru explicarea mecanismului fenomenului de fluorescență. În figura 1.14. este prezentat mecanismul fosforescenței. Succesiunea etapelor care conduc la fosforescență este aceeași ca și în cazul fluorescenței, dar etapa importantă în acest caz este schimbul intersistemic, cum ar fi spre exemplu, trecerea de la starea singlet la starea triplet, produsă de cuplajul spin-orbită [110,111,114].

Stările excitate singlet și triplet au aceeași geometrie în punctul în care se intersectează curbele lor de energie potențială. Starea de triplet acționează ca un rezervor radiativ lent, pentru că revenirea la starea fundamentală este interzisă de spin.

Semnificativ este faptul că o tranziție singlet - triplet (sau invers), care implică o tranziție de spin, este un fenomen cu o probabilitate mult mai mică decât tranziția singlet-singlet. Ca o consecință, timpul mediu de viață al unei stări excitate triplet (nivel metastabil) poate varia de la 10^{-4} până la câteva secunde, față de starea excitată singlet, cu timp mediu de viață între $10^{-6} - 10^{-8}$ s.

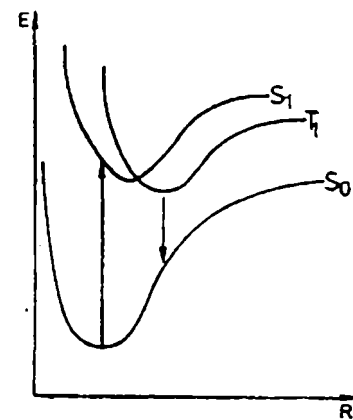


Fig. 2.14. Schema de apariție a fenomenului de fosforescență

Atunci când există un nivel excitat metastabil, absorbția de energie a sistemului în stare fundamentală determină tranziția acestuia în starea excitată S_1 de nul. În acest punct (sau foarte aproape de el), pozițiile nucleelor atomice și momentele lor sunt identice cu cele corespunzând unui nivel vibrațional al centrului în starea triplet T_1 . În continuare, procesul de dezactivare neradiativă conduce centrul la nivelul T_1 de nul vibrațional, de unde prin tranziția radiativă interzisă ca spin: triplet-singlet ($T_1 \rightarrow S_0$), are loc emisia fosforescentă, figura 2.14. Mecanismul sugerează faptul că randamentul de fosforescență ar trebui să depindă de prezența unui atom de

greutate moderată (cu cuplaj spin-orbită puternic), cum de fapt este și cazul. Confirmarea mecanismului este realizată prin observația experimentală (folosind tehnici de rezonanță sensibile) că proba este paramagnetică în timp ce este populată starea de rezervor, cu spini electronici neîmperecheați [110].

Acest mecanism este condiționat de constantele de viteză ale proceselor ce definesc diferitele etape, în special de diferența între vitezele proceselor neradiative $S_1 \rightarrow T_1$ și $T_1 \rightarrow S_0$ (procese care definesc un "sistem încrucișat").

Există și situația în care poate avea loc trecerea de la o stare triplet la o stare singlet excitată ($T_1 \rightarrow S_1$), dar cu timp de viață considerabil mai mare decât cel al stării S_1 . Această emisie luminescentă a fost denumită "fluorescență întârziată".

În figura 2.15. și 2.16. sunt prezentate diagrama nivelelor energetice și respectiv diagrama coordonatelor configuraționale ale ionului Cr^{3+} în Al_2O_3 .

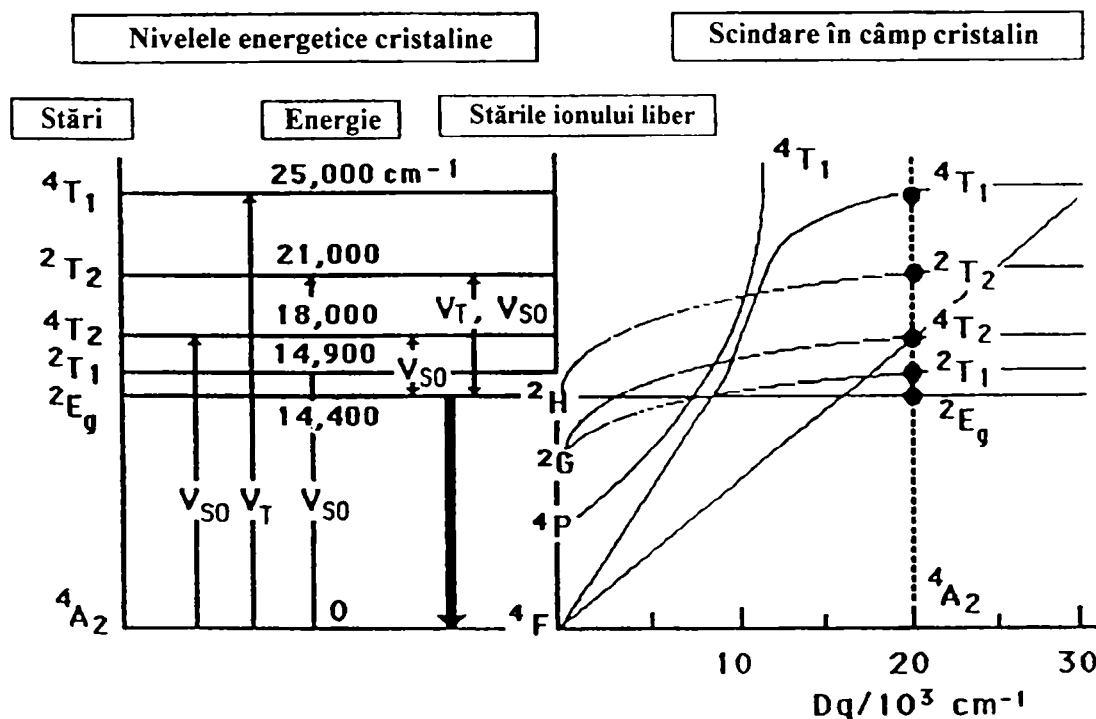


Fig. 2.15. Diagrama nivelelor energetice ale ionului Cr^{3+} în Al_2O_3 .

Ionul Cr^{3+} este un ion $3d^3$. Stările energetice ale ionului sunt: $4F$, $4P$, $2G$ și $2H$. Sub influența câmpului cristalin, aceste stări se scindează în componentii câmpului cristalin. Tăria câmpului cristalin al Al_2O_3 este de 20.000 cm^{-1} , cum este prezentat în figura 2.15. și aceasta explică energiile exacte care apar pentru tranzițiile de excitație observate. Ionul Cr^{3+} , trebuie să prezinte emisie luminescentă datorată tranziției: $2E_g \rightarrow 4A_2g$.

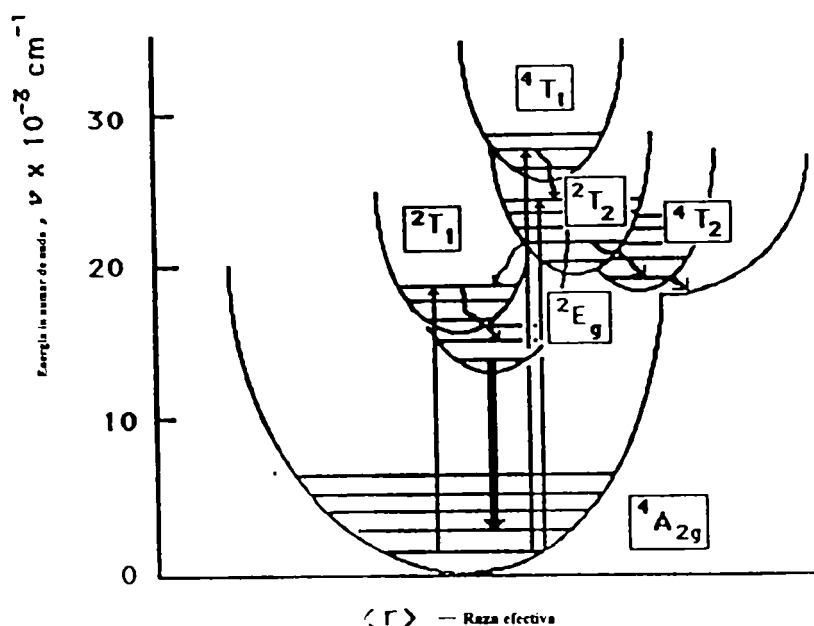


Fig. 2.16. Diagrama coordonatelor configuraționale ale ionului Cr^{3+} în Al_2O_3

În diagrama din figura 2.16 sunt prezentate toate cele trei tranziții de excitare, cât și cea corespunzătoare tranziției de emisie. Astfel, prin urmare este ușor de constatat că tranziția de excitare $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_1$ va duce la emisie, în timp ce celelalte tranziții de excitație $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_2$, 2T_2 și 4T_1 vor duce, în special, la procese de relaxare fără emisie. Este de remarcă că starea 4T_2 pare a fi traseul major pentru relaxarea înapoi la starea fundamentală. Din cele prezentate rezultă clar că datorită proceselor de relaxare, fără emisie luminescentă, prezente, eficiența cuantică a rubinului este scăzută, de cele mai multe ori mai mică decât 5% [99].

2.6. Luminofori anti – Stokes

O clasă relativ nouă de luminofori, care a trezit un interes considerabil este cea a luminoforilor anti-Stokes. Aceștia manifestă remarcabila proprietate de a emite fotoni de energie mai înaltă (de lungime de undă mai scurtă) decât radiația incidentă excitatoare.

Prin folosirea lor este posibil, de exemplu, să se convertească radiația IR în radiație din domeniul vizibil, de energie mai mare [115,116]. Având în vedere că legea conservării energiei nu poate fi violată, proprietatea acestor luminofori de a emite radiație de energie mai mare decât cea de excitație, se explică prin procesele de conversie a energiei care pot avea loc prin:

- transfer de energie, denumit uneori ca și efect APTE (adiția de fotoni prin transfer de energie), unde ionii sensibilizatori transferă ulterior energia lor de excitație unui alt ion (activator), care poate emite de la un nivel energetic mai înalt;

- absorbție în două etape, fiind necesar în acest caz doar ionul activator;
- sensibilizare cooperativă, în care doi ioni sensibilizatori A transferă simultan energia lor de excitație unui ion C, care nu are nivel energetic la nivelul excitat al lui A; emisia are loc de la nivelul excitat al lui C;
- luminescență cooperativă în care doi ioni A își combină energia lor de excitație la o cuantă care este emisă;
- generarea armonicilor a doua (dublarea frecvenței), în care frecvența luminii iradiate este dublată (fără ca să aibă loc o tranziție de absorbție);
- absorbția a doi fotoni, în care doi fotoni sunt absorbiți simultan, fără utilizarea nici unui nivel energetic intermediar real; emisia are loc printr-un foton de la nivelul de energie excitat [73].

Cei mai studiați fosfori anti-Stokes sunt structuri pe bază de YF_3 , $NaLa(WO_4)_2$ și $\alpha-NaYF_4$, care au fost dublu dopați cu Yb^{3+} , ca sensibilizator, și Er^{3+} , ca activator. Aceste materiale pot converti radiația IR în radiație luminescentă din domeniul vizibil al spectrului.

Emisia anti - Stokes a ionilor de erbiu în diferite cristale gazdă se găsește în principal în regiunile roșu [117-120], verde [115-120] și albastru [120] ale spectrului. Atât eficiența emisiei cât și culoarea de emisie a luminoforilor anti-Stokes, activați cu erbiu, sunt dependente de natura rețelei cristaline gazdă [117,119].

În timpul iradierii, ionii Yb^{3+} transferă doi fotoni de radiație infraroșie ionilor de Er^{3+} cei mai apropiați, care sunt apoi promovați într-o stare dublu excitată, care apoi se dezexcită prin emisia radiației vizibile [115]. În figura 2.17. este prezentată schema nivelelor energetice implicate în cazul ionilor Yb^{3+} și Er^{3+} [73].

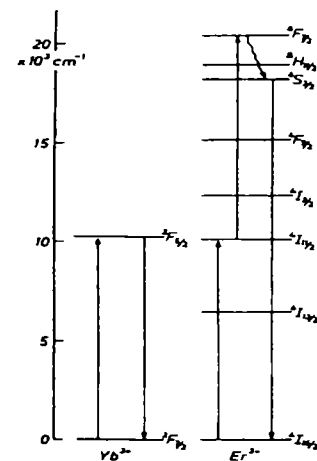


Fig. 2.17. Schema nivelelor energetice implicate în cazul cuplului Yb^{3+} și Er^{3+} .

Radiația din domeniul IR apropiat (970 nm) este absorbită de ionul Yb^{3+} în urma tranziției $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ și transferată ionului de Er^{3+} [121], astfel că, nivelul $^4I_{11/2}$ al ionului Er^{3+} este populat. În timpul duratei de viață al nivelului $^4I_{11/2}$ un al doilea foton este absorbit de ionul Yb^{3+} , iar energia transferată ionului Er^{3+} . Ionul Er^{3+} este promovat acum de la nivelul $^4I_{11/2}$ la nivelul $^4F_{7/2}$. De la acest nivel se stinge rapid și neradiativ la nivelul $^4S_{3/2}$, din care are loc emisia luminescentă prin tranziția $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

2.7. Transferul de energie în luminofori

În general, procesele luminescente pot fi divizate în următoarele etape: absorbție de energie, transfer de energie și emisie.

În urma excitării, absorbția de energie poate avea loc în întreaga masă a luminoforului, pe când emisia luminescentă are loc doar de la centrul de emisie. Cu toate acestea, în foarte multe cazuri, gradul de transformare a energiei absorbite în radiație emisă este ridicat. Aceasta se datorește unui transfer de energie foarte eficient de la rețeaua gazdă la activator. De asemenea, în cazul utilizării unui sensibilizator, procesul de transfer de energie între ionul sensibilizator și cel activator determină eficiența procesului de emisie luminescentă [73,74,77]. Datorită importanței sale în procesul de emisie luminescentă, transferul de energie în luminofori a făcut obiectul a numeroase investigații, care constituie rezultatul multor lucrări [112, 122, 123].

Transferul de energie poate fi realizat prin unul din următoarele procese [77, 99]: migrarea sarcinilor electrice (electroni, goluri), migrarea excitonilor, transfer radiativ, transfer de energie prin schimb rezonant, transfer de energie prin proces spațial, schimb de energie prin cuplare de spin, transfer de energie prin procese nerezonante.

În cele ce urmează procesele de transfer de energie vor fi tratate și exemplificate pentru: perechi de centri de luminescență diferiți;
pentru centri identici.

2.7.1. Transfer de energie între centri diferiți

În figura 2.18. sunt prezentați doi centri de luminescență separați în solid prin distanța R , care este atât de scurtă încât între cei doi centri există o interacțiune reciprocă, permanentă care nu dispare. Schemele nivelelor energetice și interacțiunea H_{SA} sunt ilustrate în partea de mijloc a

figurii, iar suprapunerea spectrală în partea de jos (partea hașurată). Starea excitată este indicată printr-un asterix.

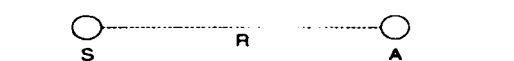
Dacă S este în starea excitată, iar A în starea fundamentală, prin relaxarea stării excitate a lui S se poate transfera energia rezultată lui A.

Transferul de energie poate avea loc numai dacă diferențele de energie dintre stările fundamentală și excitată sunt egale (condiția de rezonanță) și dacă există o interacțiune corespunzătoare între ambele sisteme. Interacțiunea poate fi de schimb sau interacțiune electrică sau magnetică multipolară [73].

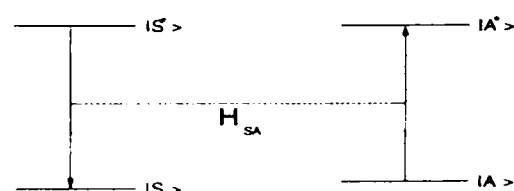
În practică condiția de rezonanță poate fi testată prin luarea în considerare a suprapunerii spectrale a spectrului de emisie a lui S și cel de absorbție a lui A.

Fig. 2.18. Transferul de energie între centri S și A.

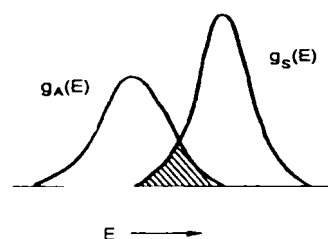
Cei doi centri se află la distanța R (sus).



Schemele nivelelor energetice și interacțiunea H_{SA} (mijloc).



Suprapunerea spectrală (10^{-1})



Dependența de distanță a vitezei de transfer este funcție de tipul de interacțiune. Pentru interacțiuni multipol electrice dependența este R^{-n} ($n= 6,8, 10...$, pentru interacțiune electrică dipol-dipol, dipol-cuadropol, cuadropol-cuadropol ..., respectiv) [73, 124]. Pentru interacțiune de schimb dependența de distanță este exponențială, întrucât interacțiunea de schimb necesită suprapunere a funcției de undă.

Pentru un transfer de energie eficient sunt necesare: o valoare înaltă a rezonanței (banda de emisie a lui S ar trebui să se suprapună spectral cu banda de absorbție a lui A), o valoare considerabilă a interacțiunii, care poate fi multipol-multipol sau de schimb. Intensitatea tranzițiilor optice implicate determină tăria interacțiunii multipol electrice. Transferul de energie

datorită interacțiunii de schimb depinde de suprapunerea funcției de undă (și de suprapunerea spectrală), dar nu depinde de proprietățile spectrale ale tranzițiilor implicate.

S^* poate reveni la starea fundamentală prin transfer de energie, cu o viteză P_{SA} și prin stingere radiativă, cu viteză P_S , (în acest caz se neglijează stingerea neradiativă, dar ea poate fi cu aproximație, inclusă în P_S). Distanța critică pentru transferul de energie R_c este definită distanța pentru care P_{SA} egalează P_S . Dacă distanța R dintre S și A este mai mică decât R_c , atunci domină transferul de energie între S și A ; dacă R este mai mare decât R_c , atunci emisia lui S prevalează. Dacă tranzițiile optice ale lui S și A sunt tranziții dipol electrice permise, cu o suprapunere spectrală considerabilă, R_c poate avea valori de cca 30 Å. Dacă aceste tranziții sunt interzise, pentru ca transferul să aibă loc este necesară o interacțiune de schimb. Aceasta restrânge valoarea lui R_c la cca 5-8 Å.

În cazul în care apare o suprapunere considerabilă între banda de emisie a lui S^* și banda de absorbție permisă a lui A , atunci poate exista o considerabilă cantitate de transfer radiativ de energie. Transferul radiativ de energie poate fi observat din faptul că banda de emisie a lui S dispare la lungimile de undă unde A absoarbe puternic.

Transferul de energie neradiativ poate fi observat în mai multe moduri: în spectrul de excitație al emisiei lui A vor fi prezente de asemenea și benzile de absorbție ale lui S , deoarece excitarea lui S duce la emisia lui A ; dacă S este excitat selectiv, prezența emisiei lui A în spectrul de emisie indică transfer de energie $S \rightarrow A$; timpul emisiei lui S poate fi scurtat de prezența transferului neradiativ de energie, deoarece procesul de transfer scurtează durata stării excitate S^* [125,126].

Situațiile de mai sus pot fi ilustrate prin câteva exemple.

Ionul Gd^{3+} prezintă transfer de energie de la nivelul ${}^6P_{7/2}$ la cei mai mulți ioni ai lantanidelor, dar nu și la ionii Pr^{3+} și Tm^{3+} . Aceasta se datorează faptului că acești doi ioni nu au nivele energetice situate la aceeași energie ca nivelul ${}^6P_{7/2}$ al Gd^{3+} , astfel că condiția de rezonanță nu este satisfăcută (suprapunerea spectrală dispare, iar viteza de transfer devine zero).

Eficiența emisiei fluorescente a luminoforilor $YOCl:Bi^{3+}$, Ln^{3+} ($Ln=Sm, Eu, Tb, Dy$) la excitarea Bi^{3+} descrește în ordinea: Eu^{3+} , Sm^{3+} și Dy^{3+} , Tb^{3+} . Deoarece suprapunerea de energie a emisiei S și absorbției A este aproximativ egală pentru cei patru ioni Ln^{3+} , variația transferului poate fi atribuită tăriei interacțiunii între S și A , demonstrându-se că energia necesară pentru a promova un electron de la ionii de oxigen la orbitalii 4f ai ionului de lantanide descrește în

ordinea descreșterii emisiei fluorescente. Aceasta dovedește că în general, transferul de energie de la un sensibilizator la un ion de lantanide are loc prin interacțiuni de schimb [123, 127].

Este de remarcat totodată, faptul că transferul de energie de la Ce^{3+} la Eu^{3+} este absent în numeroase rețele cristaline, spre exemplu $YOCl:Ce^{3+}, Eu^{3+}$, atribuită probabil formării complexilor $Ce^{4+} + Eu^{2+}$, care va cauza pierderi ale energiei de excitație. Aceasta se datorează faptului că potențialul de ionizare cuaternar al Ce este scăzut, iar potențialul de ionizare terțiar al Eu este ridicat, ceea ce duce la concluzia că diferența de energie între starea $Ce^{4+} + Eu^{2+}$ și cea a stării $Ce^{3+}(\text{excitată}) + Eu^{3+}$ va fi mică, astfel că probabilitatea transferului de energie prin schimb este scăzută. Faptul că nu apare transfer de energie între Ce^{3+} și Eu^{3+} demonstrează că în acest caz și transferul de energie prin interacțiuni multipol este redus [128, 129]. Acest tip de stingere nu s-a observat în compuşii corespunzători Ce^{3+} , Tb^{3+} și Ce^{3+} , Dy^{3+} deoarece Tb și Dy nu au tendința să formeze compuși în stare de oxidare 2+, cazuri unde transferul de energie SA este prezent [127-130].

Prin aditia Tb^{3+} în $CeMgAl_{11}O_{19}$ se remarcă apariția fenomenului de stingere a emisiei Ce^{3+} care devine efectivă la o concentrație a Tb^{3+} de aproximativ 35%, în timp ce emisia Tb^{3+} crește. Descreșterea intensității emisiei Tb^{3+} la concentrații mai mari ale Tb^{3+} se datorează solubilității limitate a Tb^{3+} în $CeMgAl_{11}O_{19}$ și nu stingerii de concentrație [129, 131, 132].

Totodată, trebuie remarcat că transferul de energie SA ($S=Ce^{3+}$, $A=Eu^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+} și în multe alte cazuri) este puternic influențat de structura cristalină a rețelei gazdă [127].

Dependența eficienței transferului de energie de poziția cristalografică pe care o ocupă ionul sensibilizator și cel activator în rețeaua cristalină este ilustrată și de aluminații hexagonali activați cu Eu^{2+} și Mn^{2+} . Astfel, în rețele de tip magnetoplumbit nu are loc transfer de energie $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$, în timp ce în rețele de tip β -alumină transferul este foarte eficient. În luminoforii cu structură distorsionată de magnetoplumbit transferul de energie $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ variază de la moderat până la foarte intens [133].

O problemă cel puțin contradictorie de explicat este faptul că prin excitarea grupării wolframat $Y_2WO_6:Eu$ rezultă o emisie luminescentă eficientă, în domeniul roșu al spectrului, în timp ce $Gd_2WO_6:Eu$ prezintă o eficiență medie.

În ambele cazuri, energia poate fi transferată prin rețeaua cristalină, chiar dacă eficiența acestui transfer nu este foarte ridicată. Totodată, s-a arătat că eficiența acestor luminofori la excitarea activatorului (Eu^{3+}) este apropiată de 100% [134], ceea ce duce la concluzia că diferența între eficiența emisiei acestor luminofori în urma excitării grupării wolframat trebuie să

fie atribuită diferenței între transferul de energie SA ($WO_6^{6-} \rightarrow Eu^{3+}$). S-a arătat [135] că probabilitatea acestui transfer este determinată de suprapunerea funcției de undă a orbitalului ionului central al grupării absorbante și ionul Eu^{3+} utilizând ca intermediar ionul de oxigen și de suprapunerea de energie a emisiei grupării absorbante și cea a nivelelor de absorbție ale ionului Eu^{3+} . Întrucât condiția suprapunerii energetice este îndeplinită de asemenea, (emisii grupării wolfram acoperă unele nivele energetice de absorbție ale Eu^{3+}) această diferență este atribuită tăriei interacțiunii $WO_6^{6-} \rightarrow Eu^{3+}$. În concluzie, s-a demonstrat că într-o primă aproximație transferul de energie de la rețeaua cristalină la ionul Eu^{3+} este determinată de suprapunerea orbitală. De asemenea, s-a arătat că această suprapunere depinde de unghiul dintre centrul grupării absorbante, ionul O^{2-} și ionul Eu^{3+} . Dacă acest unghi este de 90° , suprapunerea este presupusă ca fiind mică, dacă însă acest unghi este de 180° suprapunerea este presupusă a fi mult mai mare. Această teorie este în concordanță cu studiile privind stingerea de concentrație a fluorescenței Eu^{3+} prin schimb regulat și poate fi regăsită în teoriile privind superschimbul magnetic [123, 136].

În conformitate cu această teorie, deoarece unghiul W-O-Eu în $Y_2WO_6:Eu$ este de aproximativ 180° , în timp ce în $Gd_2WO_6:Eu$ acest unghi este de 90° se poate explica faptul că transferul SA în fosforul $Y_2WO_6:Eu$ este mult mai eficient decât în $Gd_2WO_6:Eu$.

2.7.2. Transfer de energie între centri de luminescență identici

Considerațiunile prezentate mai sus cu privire la transferul de energie între centri de luminescență neasemănători pot fi aplicate și în cazul a doi ioni identici, spre exemplu între ioni S și S. Acest transfer nu este restrâns la o etapă, astfel că este de așteptat ca primul pas de transfer să fie urmat de mulți alții. Acest proces poate aduce energia de excitație departe de poziția unde absorbția are loc, adică are loc o migrare de energie [73].

Este posibil să se obțină informații asupra eficienței transferului prin rețea dintr-un studiu al stingerii de concentrație.

Pentru a explica stingerea de concentrație la temperatura camerei, Dexter și Schulman [123] au considerat că principalul factor în acest proces este prezența în rețeaua cristalină a centrilor particulari de stingere "prăbușitori de energie" (imperfecțiuni, impurități, etc.). Energia de excitație absorbită este pierdută neradiativ la centrii particulari de stingere în timpul migrării prin rețea. În cazul în care probabilitatea transferului prin rețea este mică, energia nu poate să ajungă la acești centri particulari de stingere și eficiența cuantică este ridicată chiar și la

concentrații înalte. În cazul unei probabilități mari de transfer, energia de excitație poate fi pierdută la un centru particular de stingere, chiar la concentrații scăzute ale centrului [112].

Această condiție pentru stingerea de concentrație este ilustrată în tabelul 2.1. Suprapunerea de energie poate fi estimată grosier din deplasarea Stokes a luminescenței, deși desigur lățimea benzilor joacă de asemenea un rol în transferul de energie, benzile largi având o acoperire mai mare decât benzile înguste.

Tratarea de mai sus nu ia în considerare variația tăriei interacțiunii dintre centri. În mod evident, acest factor nu domină variația probabilității de transfer, deși poate explica deviațiile de la corelația dintre concentrația critică și deplasarea Stokes.

Studiul transferului de energie între centrii de luminescență identici se reduce în principal la două cazuri și anume: ioni cărora li se aplică schema de cuplare slabă (ioni trivalenți ai lantanidelor) și ioni cărora li se aplică schema de cuplare intermediară sau puternică.

Tabelul 2.1. Concentrația critică ($x_{crit.}$) și deplasarea Stokes ale unor sisteme fluorescente

Compoziția	$x_{crit.}$	Deplasarea Stokes, $10^3 cm^{-1}$
$Li_{3+1/4x}Nb_{1-3/4x}U^{6+}_xO_4$	~0.001	1
$Y_{1-x}Bi_xAl_3B_4O_{12}$	~0.005	2
$Y_{1-x}Bi_xOCl$	0.05	5
$Sr_{3-3x}Eu^{2+}_{3x}MgSi_2O_8$	0.01	1.5
$Y_{3-3x}Ce^{3+}_{3x}Al_5O_{12}$	0.04	4
$Mg_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$	0.05	8
$YP_{1-x}V_xO_4$	0.25	12
$Ba_2TiSi_2O_8$	*	18
$CaNb_2O_6$	*	17
$CaWO_4$	*	17

* Nu există concentrație de stingere

Transferul de energie între ioni cu schemă de cuplare slabă

La prima vedere transferul de energie între ioni ai lantanidelor identici, pare să fie un proces cu o viteză scăzută din cauză că interacțiunea acestora va fi slabă, datorită caracterului bine ecranat al electronilor 4f. Totuși, deși viteza radiativă este scăzută, suprapunerea spectrală poate fi importantă. Aceasta își are originea în faptul că $\Delta R \cong 0$, astfel că liniile de emisie și absorbție vor coincide. În plus, viteza de transfer va depăși ușor viteza radiativă, întrucât ultima este joasă. În realitate, pentru mulți compuși ai lantanidelor este observată migrarea de energie, iar stingerea de concentrație devine efectivă, în mod obișnuit, pentru concentrații de câteva

procente ale ionilor dopanți. Ca un exemplu poate fi menționată viteza de transfer între ioni Eu^{3+} sau între ioni Gd^{3+} care poate fi de ordinul a $10^7 s^{-1}$, dacă distanța este de 4 Å, sau mai scurtă. Viteza radiativă este de $10^2 - 10^3 s^{-1}$. În consecință, energia de excitație poate fi transferată de mai mult de 10^4 ori în timpul de viață al stării excitate.

În compușii cu Eu^{3+} transferul de energie poate fi caracterizat după cum urmează:

- dacă distanța Eu-Eu este mai mare decât 5 Å, interacțiunea de schimb devine inefectivă.

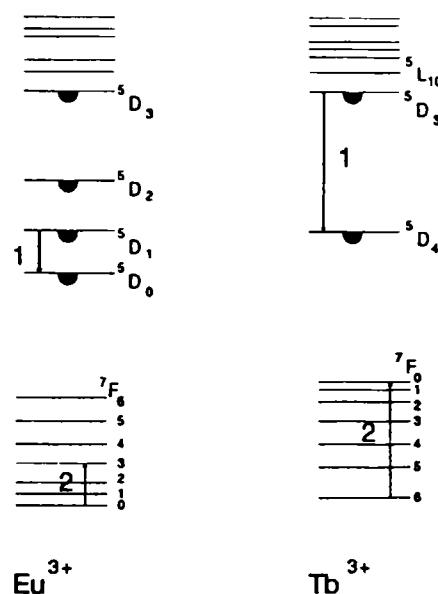
Numai interacțiunile multipolare sunt de importanță, dar și acestea vor fi slabe ca intensitate. În realitate, dacă $EuAl_3B_4O_{12}$ (distanța Eu-Eu - 5.9 Å) și $CsEuW_2O_8$ (Eu-Eu - 5.2 Å) sunt destul de pure, atunci acestea prezintă luminescență eficientă la 300 K.

- dacă distanța Eu-Eu este mai mică decât 5 Å, atunci interacțiunea de schimb devine efectivă. Exemple în acest sens sunt compușii $EuMgB_5O_{10}$, $Li_6Eu(BO_3)_3$, Eu_2O_3 unde migrarea este mai rapidă decât în alți compuși, chiar și la temperaturi foarte scăzute.

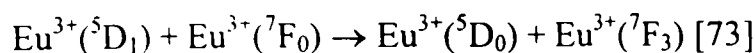
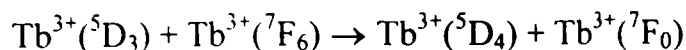
Pentru compuși ai Tb^{3+} , situația nu este diferită în mod esențial, dar dependența de temperatură a vitezei de transfer prezintă o altă manifestare deoarece intensitatea absorbției corespunzătoare tranziției între nivelele 7F_6 și 5D_4 este mai mare decât cea implicată în cazul nivelelor 7F_0 și 5D_0 , corespunzătoare Eu^{3+} .

Nu întotdeauna în procesele luminescente este transferată întreaga energie de excitație. Dacă este transferată doar o parte a acesteia, atunci are loc o relaxare încrucișată. Spre exemplu, în cazul unor sisteme cu concentrație ridicată a ionilor Eu^{3+} sau Tb^{3+} , emisia luminescentă de pe nivelele energetice ridicate poate fi stinsă în favoarea emisiei luminescente de pe nivel energetic mai jos, conform figurii 2.19.

Fig.2.19. Stingerea emisiei de nivel energetic mai înalt prin relaxare încrucișată. În partea stângă Eu^{3+} : emisia 5D_1 în ionul 1 este stinsă prin transferul diferenței de energie $^5D_1 - ^5D_0$ la ionul 2 care este promovat la nivelul 7F_3 . În partea stângă Tb^{3+} : emisia 5D_3 în ionul 1 este stinsă prin transferul diferenței de energie $^5D_3 - ^5D_4$ la ionul 2 care este promovat la nivelul 7F_0



În acest caz pot avea loc următoarele relaxări încrucișate:



Este important de menționat că se întâlnesc două procese care suprimă emisia de nivel energetic mai înalt și anume: emisia multifonică, care devine efectivă dacă diferența de energie între nivelele implicate este mai mică decât de circa 5 ori frecvența vibrațională a rețelei cristaline, care este independentă de concentrația centrilor de luminescență. Celălalt proces, relaxarea încrucișată, va avea loc doar peste o anumită concentrație a centrilor de luminescență, întrucât acesta este dependent de interacțiunea dintre centri.

Spre exemplu, în cazul Eu^{3+} în rețele gazdă YBO_3 și Y_2O_3 , la o concentrație joasă (0.1% molare) Eu^{3+} în YBO_3 rezultă doar emisie luminescentă de pe nivelul 5D_0 , deoarece emisiile de nivel energetic mai înalt sunt stinse prin emisie multifonică (cea mai înaltă frecvență de vibrație a boratului este $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$).

În cazul Eu^{3+} în Y_2O_3 , la asemenea concentrație redusă apare luminescența corespunzătoare nivelelor energetice: 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 și 5D_0 (cea mai înaltă frecvență de vibrație a rețelei cristaline $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$). În cazul unei concentrații de 3% molare Eu^{3+} în Y_2O_3 , spectrul de emisie este dominat de emisia de pe nivelul 5D_0 .

Stingerea de concentrație a luminescenței compușilor cu lantanide în cazul Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} constă în migrarea de energie la pozițiile stingătoare. În cazul Sm^{3+} și Dy^{3+} pentru stingerea de concentrație este responsabilă relaxarea încrucișată. Stingerea luminescenței survine între perechi de ioni și nu prin migrare. Pentru alți ioni ai lantanidelor situația este mai complicată.

Aceasta poate fi ilustrată prin procesele de relaxare încrucișată și migrare care au loc între ioni Pr^{3+} . Spre exemplu, fiecare ion Pr^{3+} poate fi un stingător al luminescenței vecinilor lui, prin procesele de încrucișare relaxată, posibile, care sting emisia 3P_0 și 1D_2 a Pr^{3+} . Situația este chiar mai complicată, deoarece stingerea poate avea loc chiar și în ioni izolați Pr^{3+} , datorită emisiei multifonice, dacă frecvențele prezente sunt suficient de înalte. Diferența energetică (banda interzisă) sub nivelul 3P_0 este 3500 cm^{-1} , iar cea de sub nivelul 1D_2 este de 6500 cm^{-1} [73].

Întrucât probabilitatea tuturor acestor procese depinde puternic de natura rețelei gazdă și de constituția ei proprietățile de luminescență ale compușilor Pr^{3+} este de așteptat să difere puternic de la caz la caz [124,137].

Ioni cu schemă de cuplare intermediară sau puternică

Transferul de energie în cazul ionilor identici depinde în primul rând de suprapunerea spectrală a spectrului de emisie și absorbție al acestora. Intuitiv, se poate aprecia că în cazul ionilor cu o emisie puternic deplasată Stokes această suprapunere spectrală va fi foarte redusă, sau chiar va dispărea, astfel că transferul de energie va fi imposibil.

Un exemplu clar este $CaWO_4$. Energia de excitare a grupării wolframat rămâne localizată pe acel centru, în ciuda grupărilor wolframat foarte apropiate. La temperaturi joase probabilitatea de transfer este practic zero. La temperaturi mai înalte, ocuparea nivelelor vibraționale nu mai este restrânsă la nivelele zero vibraționale, deci benzile spectrale se lărgesc și ca o consecință, suprapunerea spectrală poate crește destul pentru a face posibil transferul de energie (stimulat termic) [73].

Deplasarea Stokes a emisiei compușilor care conțin grupările WO_4^{2-} , WO_6^{6-} , VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} este atât de mare că migrarea de energie este complet împiedicată, chiar la temperatura camerei. Exemplul binecunoscut, după cum s-a prezentat, este $CaWO_4$ unde deplasarea Stokes este de aproximativ 16000 cm^{-1} . Totuși, în alte cazuri are loc migrare de energie activată termic, spre exemplu în YVO_4 , Ba_2MgWO_6 și Ba_3NaTaO_6 . În acești compuși, deplasarea Stokes este considerabil mai mică ($\sim 10000\text{ cm}^{-1}$). Aceasta face ca $YVO_4:Eu^{3+}$ să fie un luminofor roșu foarte eficient. În acest caz excitarea în gruparea vanadat este urmată de migrarea de energie peste grupările vanadat la centri Eu^{3+} . YVO_4 emite slab la temperatura camerei. Totuși, dacă temperatura este scăzută sau concentrația V^{5+} este scăzută prin substituția cu P^{5+} , atunci migrația este împiedicată [138, 139]. În acest din urmă caz YVO_4 va emite eficient, iar $YVO_4:Eu^{3+}$, la excitarea grupării vanadat va prezenta emisie luminescentă de culoare albastră, corespunzătoare grupării vanadat.

Diluția cu P^{5+} , prezentată mai sus nu are consecințe în cazul $CaWO_4$ și $YNbO_4$. Astfel, compusul $CaSO_4:W$ prezintă exact aceeași luminescență ca și $CaWO_4$, iar $YTaO_4:Nb$, aceeași ca și $YNbO_4$ [140]. Aceasta dovedește că grupările luminescente VO_4^{2-} și NbO_4^{3-} în $CaWO_4$ și respectiv $YNbO_4$ trebuie considerate ca centri luminescenți izolați, în ciuda distanței reduse până la vecinii lor cei mai apropiați. Aceasta se datorează relaxării mai mari în stare excitată, în cazul niobatului și wolframatului, comparativ cu vanadatul, situație care devine imediat clară din deplasarea Stokes mai mare (16000 cm^{-1} față de 10000 cm^{-1}).

Un fenomen binecunoscut este faptul că fluorescența wolframaților este stinsă la temperatura camerei prin substituția parțială a wolframului cu molibden. La temperaturi joase este observată în special emisia molibdenului. În sistemul $Y_2W_{1-x}Mo_xO_6$ ($0 \leq x \leq 0.1$) [123,141]

probabilitatea transferului de energie variază cu suprapunerea de energie. Forma benzilor implicate fiind aproximativ egală, o bună măsură a suprapunerii de energie va fi dată de diferența dintre poziția limitei benzii de absorbție și a benzii de emisie. Aceasta explică datele experimentale obținute în cazul studiului transferului de energie în acest sistem și anume: probabilitatea de transfer descrește în ordinea: $WO_4 \rightarrow MoO_4$, $WO_4 \rightarrow WO_4$, $MoO_4 \rightarrow MoO_4$, $MoO_4 \rightarrow WO_4$, ultimele două transferuri fiind, de fapt, imposibile.

2.8. Clase de luminofori pe bază de compuși oxidici

În cele ce urmează se vor trata, în special, acei luminofori care prezintă importanță practică industrială.

2.8.1. Oxizii

Oxidul de zinc. Luminoforul pe bază de oxid de zinc este un exemplu tipic de fosfor autoactivat ZnO: Zn, fiind utilizat pe scară largă în tuburi pentru raze catodice, care necesită o stingere rapidă [80,142].

Luminoforul este sintetizat în mod obișnuit fie prin oxidarea termică a sulfurii de zinc, în aer la circa 400°C, fie prin calcinarea zincului în aer la temperaturi înalte, natura luminescenței fiind determinată de tratamentul termic.

Spectrul de emisie al luminoforului pe bază de oxid de zinc constă dintr-o bandă îngustă în domeniul UV și una largă în domeniul verde al spectrului vizibil. Banda din domeniul UV este intensificată atunci când luminoforul este calcinat în atmosferă oxidantă, în timp ce banda verde este intensificată prin calcinare la temperaturi înalte (~1200°C), în atmosferă reducătoare. Este de remarcat faptul că vacanțele de oxigen corespunzătoare deviației de la stoechiometrie trebuie să fie produse în timpul formării cristalului de oxid de zinc deoarece nu pot fi produse printr-un tratament ulterior cu un agent reducător care să acționeze pe suprafață. Bazat pe aceasta, sau alte asemenea considerații, unii autori au presupus că luminescența verde este datorată tranziției de la Zn^+ la Zn^{2+} în ionii de zinc în exces, sau unei tranziții într-o vacanță de oxigen [143]. Există o corelație clară între conductivitatea electrică și intensitatea emisiei luminescente din domeniul verde.

Unii cercetători au adus dovezi în sprijinul teoriei că emisia din domeniul verde este datorată urmelor de cupru existent sub formă de impurități (~4ppm) [142].

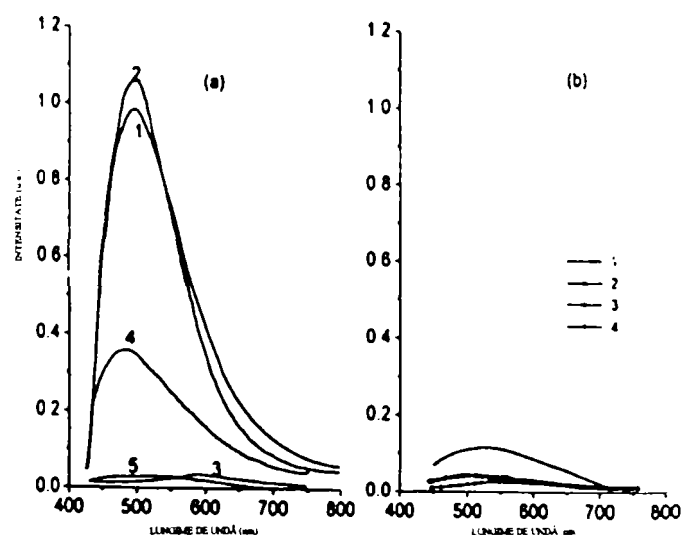
De asemenea, în cazul luminoforilor obținuți prin calcinare în atmosferă oxidantă la temperaturi ridicate sau prin utilizarea unor precursori cu caracter oxidant, s-a pus în evidență și o bandă de emisie în domeniul oranj al spectrului vizibil [144]

Prin substituția graduală a zincului cu cadmiu în luminoforii de tip ZnO emisia din domeniul verde se deplasează spre energii mai joase, iar emisia din domeniul ultravioletului apropiat se deplasează în domeniul violetului vizibil [145].

În scopul îmbunătățirii eficienței luminoforului pe bază de ZnO s-a preparat un material compozit pe bază de nanoparticule de ZnO cu aerogeluri de SiO_2 , în care nanoparticulele de ZnO sunt localizate în mezoporii aerogelului de silice [146]. Aceste materiale prezintă o bandă de emisie fotoluminescentă foarte intensă, cu maxim la aproximativ 500 nm.

În figura 2.20. sunt redată spectrele de emisie fotoluminescentă ale materialelor compozite pe bază de nanoparticule ZnO/aerogel SiO_2 , -a-, și respectiv, ale nanoparticulelor ZnO, monoliți-b-.

Fig. 2.20. Spectre de emisie fotoluminescentă ale: 1-4 ale compozitelor de nanoparticule ZnO/aerogel SiO_2 (a) și ale nanostructurilor ZnO monoliți (b); (a): curbe e 1-4 corespund compozitelor 1-4 după tratament termic la $200^\circ C/4h$, $200^\circ C/4h + 500^\circ C/4h$, $200^\circ C/4h + 500^\circ C/4h + 600^\circ C/4h$, $300^\circ C/4h$ respectiv, curba 5: aerogel de SiO_2 ; (b): curbele 1-4 corespund nanostructurilor de ZnO monoliți după tratament term.c la 200, 300, 400 și $1150^\circ C$, respectiv, timp de 4h



Din analiza curbelor prezentate în figura 2.20. se observă că intensitatea de emisie fotoluminescentă a compozitelor de nanoparticule ZnO/aerogel de SiO_2 este mai mare de 10-50 de ori decât cea corespunzătoare nanostructurilor de ZnO.

Trioxidul de ytriu activat cu europiu este cel mai important luminofor din grupul oxizilor, obținuți industrial [80]. Este utilizat în principal, ca luminofor cu emisie în domeniul roșu al spectrului vizibil, în tuburi pentru raze catodice [80] și în lămpi fluorescente [73,89,147].

Este de remarcat că este stabil la temperatură înaltă și nu prezintă reduceri ale intensității de emisie până la $500^\circ C$ [80]. S-a constatat că mici urme de Tb îmbunătățesc emisia luminescentă

a acestui luminofor [148]. În plus, această coactivare conduce la o deplasare a limitei de absorbție de la 250 nm la 280 nm.

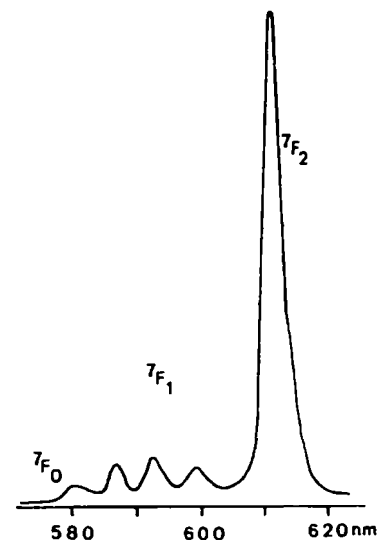
Luminoforul $Y_2O_3:Eu^{3+}$ poate fi excitat cu ușurință cu radiația de 254 nm, iar eficiența sa cuantică depășește 90%. Radiația excitatoare este absorbită de centrul Eu^{3+} , emisia având loc după relaxare, tot din centrul Eu^{3+} .

Spectrul de excitație prezintă o bandă cu maxim situat la aproximativ 230 nm datorată unui transfer de sarcină de la ligand (ionii O^{2-}) la metal [89] și o bandă cu maxim la 185 nm datorată absorbției rețelei cristaline gazdă [73].

În diagrama coordonatelor configuraționale, starea de transfer de sarcină este poziționată într-un asemenea mod încât ea alimentează exclusiv nivelele emițătoare [73].

Spectrul de emisie al acestui luminofor prezintă o linie de emisie puternică la 613 nm, alături de linii foarte slabe de emisie în alte regiuni ale spectrului, conform figurii 2.21. [73, 149].

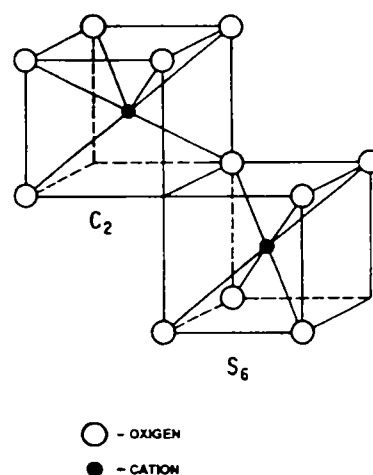
Fig.2.21. Spectrul de emisie al luminoforului $Y_2O_3:Eu^{3+}$



Linia intensă de emisie la 613 nm datorată tranziției $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a europiului, este dominantă datorită hipersenzitivității sale. Intensitatea de emisie a acestei linii crește cu creșterea concentrației europiului până la aproximativ 10% molare. Concentrația europiului în luminoforii pentru lămpi este de circa 3% molare [73,80].

Oxidul de ytriu și europiu formează o serie continuă de soluții solide [80]. În rețeaua cristalină a Y_2O_3 fiecare cation de ytriu este coordonat octaedric, cu câte șase atomi de oxigen, situați în colțurile unui cub. Două dintre colțurile cubului prezintă vacanțe anionice care pot fi localizate diferit, conform figurii 2.22. [149-152].

Fig. 2.22. Două poziții de simetrie ale ionului Y^{3+} în Y_2O_3



Datorită acestui fapt, rețeaua gazdă a Y_2O_3 oferă ionului de Eu^{3+} două poziții cristalografice, una de simetrie C_2 și una cu simetrie S_6 [153]. Raportul dintre pozițiile C_2 și S_6 este de 3 la 1 și se presupune că ionul de Eu^{3+} ocupă aceste tipuri de poziții de simetrie într-un mod statistic.

Regulile de selecție pentru tranziții dipolare, implicând un emițător, sau stare finală, $J=0$, care este aplicabilă ionului Eu^{3+} , 5D_0 , stabilesc $\Delta J = \pm 1$ pentru o tranziție magnetic dipolară și $\Delta J = 2, 4, 6$ pentru o tranziție electric dipolară. În spectrul de emisie al Eu^{3+} se găsesc ambele tipuri de tranziții dipolare: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ este o tranziție de tip magnetic dipolară, în timp ce $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ este o tranziție electric dipolară.

În conformitate cu regulile de selecție tranziția electric dipolară este interzisă de paritate, astfel că poate avea loc doar o tranziție magnetic dipolară sau cuadrupolară. Totuși, interacțiunile cu câmpul cristalin introduc termeni care pot altera regulile de selecție de paritate. Pentru simetriile în care nu există un centru de simetrie, regulile de selecție de paritate sunt ridicate, permițând tranziții electric dipolare. În acord cu aceasta, atunci când ionul Eu^{3+} este situat în poziția cristalografică cu simetrie S_6 , emisia $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ este suprimată și numai emisia luminescentă magnetic dipolară $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ care este situată în jurul valorii de 595 nm poate avea loc [73,151]. Caracterul interzis al acestei tranziții devine clar și din timpul de stingere de 8 ms, comparativ cu cel al Eu^{3+} situat în poziția C_2 care este de 1.1 ms [154].

Emisia nedorită $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ a ionilor de Eu^{3+} situați în poziția S_6 este suprimată în probele comerciale cu un conținut de 3% Eu^{3+} printr-un transfer de energie de la ionii Eu^{3+} din poziția S_6 la ionii Eu^{3+} din poziția C_2 . Distanța critică pentru acest transfer este de 8 Å, transferul realizându-se prin interacțiuni de schimb cât și prin interacțiuni dipol-cuadrupol. Pe lângă aceasta, concentrația de 3% are și avantajul că duce la stingerea emisiei de nivel înalt al ionilor

Eu^{3+} ($^5D_j - ^7F, j>0$) prin relaxare încrucișată, cât și la o intensitate de absorbție suficient de ridicată a radiației de 254 nm [73]. Pe de altă parte, concentrația ridicată de europiu duce la ridicarea prețului luminoforului, mai ales că este necesară și o puritate ridicată a trioxidului de ytriu, care este de asemenea, scump [73, 89].

Luminoforul este obținut în general, prin precipitarea oxalaților micști din soluțiile purificate ale azotaților de europiu și ytriu. Calcinarea oxalaților uscați la circa 600°C este urmată de arderea la 1400°C, timp de 2 ore pentru cristalizarea rețelei gazdă [80,155].

Au fost sintetizați luminofori $Y_2O_3: Eu^{3+}$ nanodimensionali prin precipitarea omogenă la încălzirea la 80°C a soluțiilor de uree și azotați metalici [156]. Mărimea particulelor a fost controlată prin stoparea reacției după diferiți timpi (după un tratament termic inițial de 3 h). Pentru timpi de reacție de 1-2.5 h dimensiunea particulelor s-a situat între 43 la 71 nm. În funcție de dimensiunea particulelor de luminofor se semnalează modificări în spectrul de emisie luminescentă. Linia de emisie datorată tranziției $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se deplasează de la 614 la 610 nm cu scăderea dimensiunii particulelor de la 71 nm la 43nm, deplasare atribuită unei modificări în câmpul cristalin.

Prin sinteză chimică din vapori s-au obținut luminofori cu dimensiuni medii ale particulelor de 10 nm, ale căror spectre de excitație prezintă o deplasare a benzilor spre energii mai mari în domeniul corespunzător absorbției rețelei cristaline gazdă. În domeniul corespunzător absorbției datorate transferului de sarcină benzile nu sunt deplasate [157].

2.8.2. Halofosfații și fosfații

Din punct de vedere industrial unul din grupurile importante ale materialelor luminescente este reprezentat de luminoforii pe bază de halofosfați, activați cu Sb^{3+} și Mn^{2+} , fiind timp de mulți ani principalele materiale luminescente utilizate în lămpi de descărcare în vapori de mercur de joasă presiune [80,158].

Halofosfații sunt luminofori dublu activați [159], în care ionii de Sb^{3+} și Mn^{2+} funcționează ca sensibilizator și activator, dând naștere în spectrul de emisie la două maxime corespunzătoare. Stibiul acționează atât ca sensibilizator cât și ca activator. El transferă o parte din energia sa de excitație manganului.

Ionul Sb^{3+} are configurația $5s^2$, iar benzile sale de absorbție caracteristice tranzițiilor $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ și $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ sunt situate la 255 nm și respectiv la 205 nm. La temperatura camerei deplasarea Stokes a emisiei este foarte mare. Tranziția de excitație este $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$. Aceasta este o

tranziție interzisă de spin, care deși are o anumită intensitate de absorbție datorită cuplajului spin-orbită, nu este atât de intensă ca o tranziție permisă. Deplasarea Stokes largă duce totodată la o eficiență cuantică scăzută, care este de aproximativ 70%.

La introducerea ionului Mn^{2+} în rețeaua cristalină a halofosfatului de calciu, o parte a energiei absorbită de ionii Sb^{3+} este transferată ionilor Mn^{2+} , care absorb greu radiația de 254 nm rezultată din descărcarea mercurului. Transferul de energie de la Sb^{3+} la se realizează printr-un mecanism de schimb, iar distanța critică de transfer este de aproximativ 10 Å [73].

Prin creșterea concentrației activatorului, emisia din domeniul albastru, cu maxim la 480 nm, corespunzătoare Sb^{3+} , poate fi deplasată în domeniul oranj-galben, cu maxim la aproximativ 580 nm, caracteristică Mn^{2+} . În funcție de concentrația activatorilor halofosfații activați cu Sb^{3+} și Mn^{2+} pot emite în diferite domenii ale spectrului vizibil, permițând obținerea unui domeniu de culori albe de la aproape albastru la oranj. [72,73,80,89,147]. O variație suplimentară a culorii poate fi obținută prin schimbarea raportului F:Cl. Dacă crește concentrația fluorului banda de emisie caracteristică Mn^{2+} se deplasează spre verde [89].

În figura 2.23. sunt prezentate spectrele de emisie ale halofosfatului de calciu. Curba A prezintă spectrul de emisie caracteristic ionului Sb^{3+} , curba B reprezintă spectrul de emisie corespunzător ionului Mn^{2+} , iar curba C emisia caracteristică alb-caldă a halofosfatului dublu activat.

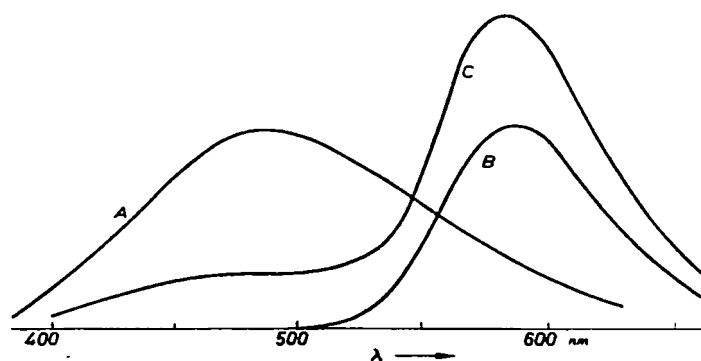


Fig. 2.23. Spectrele de emisie ale halofosfatului de calciu

Luminoforii pe bază de halofosfați, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2 : Sb^{3+}, Mn^{2+}$, cristalizează în structura apatitei.

Structura cristalină a calciufluorapatitei prezintă două poziții cristalografice corespunzătoare ionului Ca^{2+} . Poziția Ca (I) prezintă de trei ori mai multe axe de simetrie în comparație cu poziția Ca (II). În poziția Ca (I) ionul de calciu este coordonat de 6 ioni de oxigen situați în vârfurile unei prisme trigonale distorsionate (distanța medie Ca (I) – O : 2.42 Å). Fețele

prismelor sunt centrate cu câte un ion de oxigen (distanța Ca (I) – O : 2.80 Å), astfel că ionii de calciu situați în această poziție cristalografică sunt anturați de 9 ioni de oxigen și de nici un ion de halogen. Ionii Ca (II) sunt localizați în colțurile unor triunghiuri echilaterale centrate în jurul unui ion de fluorură. Ionii Ca (II) au ca vecini un ion de halogen (distanța Ca (II) – F : 2.39 Å) și șase ioni de oxigen (distanța medie Ca (II) – O : 2.43 Å).

Pozițiile cristalografice pe care le ocupă Sb^{3+} și Mn^{2+} în rețeaua cristalină nu sunt exact cunoscute. Datele optice și de rezonanță electronică paramagnetică au dus la concluzia că Mn^{2+} ocupă atât pozițiile Ca (I) cât și Ca (II), cu o preferință pentru poziția Ca (I) la concentrații scăzute de Mn^{2+} . Fluorescența Mn^{2+} care rezultă când excitarea are loc prin intermediul transferului de sarcină de la ionii de stibiu este datorată în principal ionului Mn^{2+} situat în poziția Ca (I) cu o mai mică proporție datorată localizării în alte poziții observate. Emisia Mn^{2+} situat în pozițiile Ca (II) are loc doar la concentrații ridicate ale acestuia. Studiile de difracție electronică au confirmat aceste date [160-162].

Din cauză că ionul Sb^{3+} nu are nici un electron neîmperecheat preferința sa pentru o anumită poziție cristalografică este ambiguă și mult mai dificil de determinat [89]. Unii cercetători [163], utilizând modelul orbitalilor moleculari, au calculat nivelele energetice ale stării excitate a Sb^{3+} în fluorapatită, și printr-o corelare satisfăcătoare a datelor teoretice și experimentale obținute au ajuns la concluzia că Sb^{3+} ocupă pozițiile Ca (II), iar compensarea de sarcină este realizată de ionii de oxigen situați în pozițiile ionilor de fluorură. Schimbările în proprietățile de luminescență care au loc atunci când oxigenul este exclus pentru ca să susțină compensarea de sarcină este de asemenea, în concordanță cu calculele realizate [164]. Datele de difracție RX susțin localizarea ionului Sb^{3+} în pozițiile Ca(II) și natura menționată a compensării de sarcină [165].

Alți autori și unele date experimentale [166] sugerează faptul că ionii Sb^{3+} sunt localizați în poziția fosforului, iar pentru compensarea de sarcină apare o vacanță de oxigen, teorie controversată de alți autori [167].

S-a constatat că prin răcirea rapidă a luminoforilor pe bază de halofosfați apar modificări în proprietățile optice ale acestora, prin deplasarea anvelopei de emisie din domeniul verde spre lungimi de undă mai scurte. Aceste modificări se datorează ionilor de halogenură vecini ionilor Mn^{2+} situați în așa numitele poziții Ca (II). În luminoforii răciți lent acești ioni sunt în special ioni de clorură, în timp ce în luminoforii răciți rapid mulți dintre ionii de clorură sunt înlocuiți cu ioni de fluorură [168].

Luminoforii pe bază de halofosfat de calciu se produc prin reacția în fază solidă a $CaHPO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 , NH_4Cl , $MnCO_3$ și Sb_2O_3 , de puritate ridicată [72,169]. În particular, fosfatul dibazic de calciu este considerat ca fiind scheletul de construcție de bază pentru fosforul pe bază de halofosfat [169]. Se utilizează $CaHPO_4$ de puritate ridicată, care este constituit din plăci clare bine formate, a căror mărime determină mărimea particulelor de luminofor [89]. Din cauza volatilității Sb_2O_3 și pentru a împiedica oxidarea Mn^{2+} și Sb^{3+} , amestecul este calcinat de obicei în creuzete acoperite, într-o atmosferă de azot purificat [170], la temperaturi cuprinse între 1150-1200°C [72, 80].

Substituția unei mici cantități de calciu cu cadmiu duce la o îmbunătățire considerabilă în stabilitatea la radiație și la o sporire a eficienței cuantice a luminoforilor pe bază de halofosfați în lămpile fluorescente. Adăosul de cadmiu are ca efect și împiedicarea formării centrilor de culoare nedoriti [171]. Conform acestor opinii, cadmiul accelerează formarea compușilor, minimizând astfel reacțiile secundare în timpul procesului de ardere [80].

Luminoforul $(Sr, Mg)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$ este utilizat în lămpi cu vapori de mercur de presiune înaltă. Absorbția are loc în centrul de luminescență Sn^{2+} . Banda de emisie, cu o semilățime de 150 nm are maximumul situat la 630 nm. Deoarece doar forma polimorfă de temperatură ridicată prezintă proprietăți de luminescență remarcabile, luminoforul se obține prin răcirea rapidă, în atmosferă reducătoare, a produsului calcinat la temperatură ridicată. Incorporarea unor mici cantități de Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} sau Cd^{2+} stabilizează forma de temperatură ridicată. În multe cazuri, în lămpile cu vapori de mercur de presiune înaltă, luminoforul $(Sr, Mg)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$ a fost înlocuit cu luminoforul $YVO_4:Eu^{3+}, Tb^{3+}$, mult mai eficient [72, 80].

$\alpha - Sr_2P_2O_7: Sn^{2+}$ este un luminofor cu aplicații practice în lămpi fluorescente. Spectrul de excitație prezintă două benzi cu maxime la 256 și 238 nm. Spectrul de emisie prezintă o singură bandă cu maximumul situat la 464 nm. Are o eficiență ridicată la excitație cu radiația de 254 nm [172].

$Sr_3(PO_4)_2: Tb^{3+}$ este un luminofor catodoluminescent, cu timp de stingere lung, cu emisie alb-albastră. Culoarea de emisie alb-albastră este datorată prezenței în spectrul de emisie al acestui luminofor a mai multor maxime, datorate unor tranziții de emisie diferite: 380 nm ($^5D_3 \rightarrow ^7F_6$), 415 nm ($^5D_3 \rightarrow ^7F_5$), 440 nm ($^5D_3 \rightarrow ^7F_4$) și 460 nm ($^5D_3 \rightarrow ^7F_3$). Eficiența de conversie a energiei este mai mare decât cea a unui luminofor oxidic, dar mult mai mică decât cea a luminoforilor $ZnS: Ag$ și $(Zn, Cd)S: Ag$ [173].

Luminoforul $LaPO_4: Ce^{3+}, Tb^{3+}$ prezintă importanță ca și component verde în lămpi fluorescente tricromatice, fiind o alternativă la luminoforul $CeMgAl_{11}O_{19}: Tb^{3+}$ [147] Maximul emisiei este situat la 544 nm, iar cel al excitației la 290 nm.

Compoziția tipică pentru produsul comercial este $La_{0.60}Ce_{0.27}Tb_{0.13}PO_4$. Datorită unei suprapuneri spectrale extinse între benzile de excitație și emisie ale ionilor Ce^{3+} (datorate unei deplasări Stokes mici, de 4700 cm^{-1}) în acest luminofor există o migrare considerabilă a energiei absorbite între ionii Ce^{3+} [147]. Ionii activatori Tb^{3+} captează energia de excitație care migrează și emit apoi radiația de luminescență, verde, caracteristică [89].

Poate fi produs prin reacția în stare solidă a $La_2O_3, Tb_4O_7, NH_4H_2PO_4, CeO_2$ și CeF_4 . în atmosferă slab reducătoare, la temperaturi cuprinse între $1000-1250^\circ C$. Cu toate că acest luminofor are o eficiență cuantică ridicată, el are dezavantajul că este insuficient de stabil la oxidare în aer [72, 80].

$LaPO_4: Ce^{3+}$ prezintă o bandă de emisie cu două maxime poziționate la 316 și 337 nm [174,175].

Compusul $LaPO_4: Tb^{3+}$ are maximul de emisie situat la 543 nm [176]. Alături de acest maxim, în spectrul de emisie al acestuia mai apar o serie de maxime înguste, de intensitate mult mai slabă, la 488, 496, 552, 583 și 589 nm, corespunzând tranzițiilor $^5D_{3,4} - ^7F_j$, unde $j=6-1$. La concentrații mai mari ale Tb^{3+} , mecanismul de relaxare încrucișată produce o populare rapidă a stării 5D_4 , pe cheltuiala stării 5D_3 ducând la o emisie puternică în domeniul verde al spectrului. Acest luminofor este potrivit, datorită strălucirii și persistenței (poststrălucirii) pentru a fi utilizat în ecrane mari cu plasmă, în particular în televiziune. Pentru a obține o puritate bună a culorii, emisia albastră trebuie eliminată cu ajutorul unui filtru absorbant în albastru [177].

$YPO_4: Ce^{3+}$ prezintă două maxime de emisie în domeniul UV, situate la 330 și 365 nm [174]. Eficiența emisiei sale în comparație cu luminoforul comercial $BaSi_2O_5: Pb$ este de doar 36%. Prin sensibilizare cu ioni de Th eficiența sa la excitare cu radiația provenită din lămpile cu descărcare în vapori de mercur de presiune joasă ajunge la 150% față de cea a luminoforului $BaSi_2O_5: Pb$ [178]

Din grupa luminoforilor pe bază de fosfați, luminoforul $Zn_3(PO_4)_2$, activat cu Mn, prezintă importanță ca aplicabilitate în tuburi cu raze catodice. Maximul de emisie este situat la 635nm. Se produce prin reacție în fază solidă din precursori $ZnO, MnCO_3$ și H_3PO_4 . Arderea este realizată timp de câteva ore, în creuzete deschise la temperaturi cuprinse între $900-1150^\circ C$ [179]. Prin substituția zincului cu cadmiu în rețeaua $Zn_3(PO_4)_2$ are loc o deplasare ușoară a maximului

emisiei spre lungimi de undă mai mici, cât și o descreștere ușoară a intensității emisiei catodoluminescente. Solubilitatea $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ în $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ este de 15% molar la 950°C [180]

$\text{Cd}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3:\text{Mn}$ este utilizat ca luminofor în tuburi cu raze catodice pentru afișare de date. Se obține prin reacția în fază solidă la 750°C a produsului obținut printr-o reacție preliminară într-un mediu apos a CdSO_4 , CdO , MnCl_2 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [181].

Luminofori $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Mn}$, cu emisie în domeniul roșu al spectrului, eficienți la excitare cu radiația de 254 nm au fost obținuți prin calcinarea preliminară a amestecului reactant în aer, pentru formarea matricei și reardere în atmosferă reducătoare. Emisia este caracteristică centrului activator Mn^{2+} , care substituie ionii de Cd, care sunt coordinați octaedric. Echivalența dintre banda de absorbție – excitație a $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ și banda de excitație de energie ridicată a $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Mn}$ duc la concluzia că acesta este un luminofor cu rețea gazdă sensibilizată, în care absorbția energiei radiante de către matrice precede emisia fluorescentă [182]

În sistemul pe bază de ortofosfat de Ba – Sr activat cu Eu^{2+} au fost sintetizate compoziții cu emisie luminescentă, între care intensități de emisie remarcabile prezintă compoziții $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ și $\alpha - \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$. Spectrul de emisie al $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ prezintă o bandă îngustă cu o semilățime de 34 nm, cu maximul poziționat la 415 nm, cu intensitatea de emisie relativă, în raport cu standardul $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ pentru radiometru, de 138.5% [183,184]. $\alpha - \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ are un maxim de emisie caracteristic la 408 nm, cu o lățime a benzii la jumătatea intensității maximului de 42 nm. Culoarea acestuia este saturată, având valoarea coordonatelor tricromatice $x = 0.162$ și $y = 0.016$ [185]. De asemenea, datorită faptului că cei doi compuși formează o serie de soluții solide continue și pentru că membrii terminali prezintă emisie luminescentă intensă și membrii intermediari rezultați prezintă intensități de emisie remarcabile [183].

$3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ poate fi excitat cu radiație din întreg domeniul UV. Lungimea de undă a radiației de excitație maxime este situată la 375 nm. Maximul emisiei este situat la 447 nm. În urma substituției succesive a Sr^{2+} cu Ca^{2+} și Ba^{2+} maximul de emisie se deplasează la 450 nm. În procesul de fabricație pentru îmbunătățirea cristalizării este utilizat SrCl_2 în exces [186]. A fost utilizat ca și component albastru în lămpile fluorescente tricromatice [187].

Luminoforul $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ prezintă emisie luminescentă în domeniul albastru-verde al spectrului vizibil, cu maxim la 493 nm. Este un luminofor de tip autoactivat, având o emisie luminescentă similară cu cea a MgWO_4 . Este utilizat ca și component albastru în amestecuri cu halofosfați pentru obținerea unor culori de emisie albe-reci. Se prepară prin arderea la temperaturi de 1050°C a BaHPO_4 , TiO_2 și BaF_2 [187-189].

2.8.3. Borații

Fluoroboratul de stronțiu, $Sr_3B_{12}O_{20}F_2: Eu^{2+}$ este utilizat ca pigment luminescent în lămpi fotocopiatoare, în așa numitele lămpi de lumină neagră și în lămpi pentru aplicații medicale. Maximul emisiei este situat la 366 nm.

Este produs prin adăugarea unei soluții apoase de NH_4OH la soluția de $Eu(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$ și H_3BO_3 la temperatura de $95^\circ C$ și pH 8, pentru a precipita $SrB_6O_{10} \cdot 5H_2O$. Acesta este amestecat cu SrF_2 , iar apoi după o precalcinare la $400^\circ C$ este calcinat în aer la $820^\circ C$, iar în final, la $900^\circ C$ în atmosferă de N_2-H_2 [72].

Luminoforul $GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ face parte din clasa compușilor pe bază de pentaborat monoclinic, cu formula generală $LnMgB_5O_{10}$.

Eficiența cuantică în domeniul vizibil a acestui luminofor este ridicată, la fel ca și stabilitatea sa în lămpi fluorescente.

În acest compus ionii de Gd^{3+} au un rol intermediar în transportul energiei de la sensibilizator la activator [89,147]. Transferul de energie are loc în primă fază de la ionii Ce^{3+} la ionii Gd^{3+} . Energia migrează apoi de-a lungul lanțului monodimensional Gd , până când întâlnește un ion Tb^{3+} .

Sinteza luminoforului se realizează prin reacția în fază solidă, la temperaturi de $900^\circ C$, într-o atmosferă ușor reducătoare din oxizii elementelor de lantanide componenți coprecipitați, anhidridă borică și $MgCO_3$, cu un adaos de mineralizator. Sinteza este destul de dificilă, datorită apariției fazelor secundare care pot apărea în cursul sintezei, cum ar fi o formă a boratului de gadoliniu, care trebuie să reacționeze pentru a duce la produsul final [89].

2.8.4. Aluminații

Aluminatul de ytriu $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ (YAG-granatul de ytriu aluminiu) a fost dezvoltat ca luminofor catodoluminescent în tuburi de scanare cu spot cu baleiaj. În prezent, datorită absorbției intense $4f - 5d$ cu maxim la circa 460 nm, luminoforul este utilizat mai ales în lămpi fluorescente speciale "Deluxe" pentru a suprima din spectrul de emisie al acestora linia de emisie albastră a mercurului. În ultimii ani și-a găsit și alte utilizări ca și scintilator cu activator Ce^{3+} , precum și în diode emițătoare de lumină [72, 73, 77].

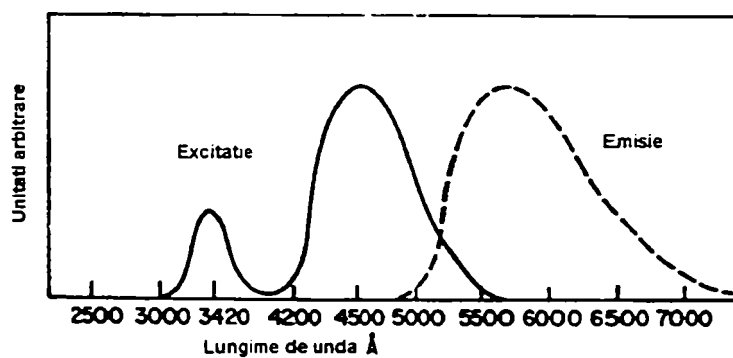
Spectrul de emisie și cel de excitație al luminoforului pe bază de granat de aluminiu ytriu, activat cu Ce^{3+} este prezentat în figura 2.24. Maximul excitației este poziționat la 458 nm, iar cel al emisiei la 565 nm, deplasarea Stokes fiind de 3316 cm^{-1} [89,190]. Tranzițiile optice implicate

sunt datorate ionului Ce^{3+} . În structura granatului acest ion este plasat într-un câmp cristalin atât de puternic încât tranziția cea mai joasă $4f \rightarrow 5d$, este situată în domeniul vizibil. Tranziția de emisie $5d \rightarrow 4f$, este o tranziție dipol electric permisă și deci timpul de stingere este foarte scurt ($<10^{-7}$ sec) [73, 191].

Cele două benzi din spectrul de excitație sunt atribuite scindării nivelului $5d$ al ionilor Ce^{3+} . Poziția maximului din spectrul de excitație situat la energie mai joasă este dependent de concentrația ionilor Ce^{3+} , aceasta deplasându-se spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea conținutului de activator. Maximul de energie mai ridicată din spectrul de excitație situat la circa 347 nm nu se deplasează în mod apreciabil la creșterea conținutului de activator.

Poziția maximului de emisie la excitare catodică se deplasează spre lungimi de undă mai mari la conținuturi de Ce^{3+} mai ridicate, ajungând până la 575 nm la 10% molare Ce^{3+} [192]

Fig. 2.24. Spectrele de emisie (—) și de excitație (- - -) ale luminoforului $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$



Este produs prin precipitarea hidroxizilor cu NH_4OH dintr-o soluție de azotați, urmată de ardere la $1450^\circ C$ [192]. Pentru a permite o temperatură de reacție mai joasă decât $1300^\circ C$ este folosită o pulbere uscată prin sublimare în stare înghețată, care se obține dintr-o soluție de $(NH_2)_2Ce(NO_3)_6$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și $Y_2(SO_4)_3$ [193].

Solubilitatea Ce^{3+} în $Y_3Al_5O_{12}$ este dependentă de atmosfera de ardere a amestecului. La $1450^\circ C$ într-o atmosferă de hidrogen pot fi incorporate până la 6% molare Ce^{3+} în rețeaua $Y_3Al_5O_{12}$. La concentrații mai mari de Ce se formează $CeAlO_3$ ca fază secundară. La calcinarea la $1450^\circ C$ în aer solubilitatea este de numai 2% molare, iar concentrații mai mari de Ce duc la formarea CeO_2 ca și fază secundară. În toate cazurile ceriul este incorporat ca și Ce^{3+} [192].

Când se arde într-o atmosferă reducătoare $Y_3Al_5O_{12}$ prezintă o poststrălucire pronunțată datorată capcanelor formate în vacanțele de oxigen [194]. Arderea ulterioară în aer diminuează acest efect și duce la timpuri de stingere de 200-300 ns.

Prin sinteză sol-gel, utilizând ca precursori alcoxi metalici, formarea fazei $Y_3Al_5O_{12}$ are loc la temperaturi de ardere de $1000^\circ C$ [195]

Sinteza granatului de aluminiu prin ruta gelică pe bază de citrați, s-a realizat prin calcinarea la temperaturi de tratament termic între 800-1100°C a gelului obținut din amestecul stoechiometric al azotaților de ytriu și aluminiu dizolvați în soluție de acid citric. La temperaturi de tratament termic de peste 800°C probele sunt cristalizate și conțin doar granatul de ytriu aluminiu ca singură fază cristalină. Dimensiunea particulelor obținute prin această metodă de preparare este situată în domeniul 20-70 nm, fiind dependentă de temperatura de tratament termic [196].

Ionii de lantanide trivalenți pot substitui cu ușurință, fără nici o problemă de compensare de sarcină, ionii de ytriu în rețeaua granatului de ytriu aluminiu [125, 126].

$Y_3Al_5O_{12}$ și $Gd_3Al_5O_{12}$ formează o serie continuă de soluții solide, cu creșterea parametrului rețelei cristaline de la 12.017 Å pentru $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ la 12.12 Å pentru $Gd_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$.

La excitare catodică, odată cu creșterea conținutului de Gd^{3+} , poziția maximului de emisie al luminoforului $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ se deplasează spre lungimi de undă mai mari, acesta ajungând la 584 nm la un conținut de 80% molar $Gd_3Al_5O_{12}$, cu un nivel de dopare de 2% molar Ce^{3+} . Intensitatea de emisie scade cu creșterea concentrației Gd^{3+} . [192].

Luminoforul $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}: Ce^{3+}$, la excitare cu radiația cu $\lambda=350$ nm, prezintă o bandă largă de emisie cu maximul situat la circa 560 nm. Spectrul de fotoexcitație prezintă două benzi largi în jurul a 450 nm, de intensitate mai mare, și respectiv la 340 nm, datorită tranzițiilor $4f \rightarrow 5d$ ale ionului Ce^{3+} . La energii mai mari în spectrul de excitație apar benzi ascuțite datorită tranzițiilor $f-f$ ale ionului Gd^{3+} . Datorită faptului că la lungimea de undă pentru care s-a determinat spectrul de excitație (600 nm) ionii de Gd^{3+} nu emit, aceste benzi pun în evidență transferul de energie care are loc între ionii Gd^{3+} și Ce^{3+} [197].

În sistemul $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}: Ce^{3+}$ cu un conținut de 2% molar Ce^{3+} se formează, de asemenea, o serie continuă de soluții solide. Maximul de emisie al acestor soluții solide, la excitare catodică se deplasează spre lungimi de undă mai mici pe măsură ce concentrația Ga^{3+} crește, până la un conținut de 40% molar Ga, după care poziția maximului rămâne la lungime de undă constantă.

În structura granatului de ytriu-aluminiu sunt prezente trei poziții cationice diferite $\{Y_3\}[Al_2](Al_3)O_{12}$, unde $\{ \}$ este o poziție dodecaedrică, $[\]$ poziție octaedrică, iar $()$ poziție tetraedrică [198], astfel că 40% din ionii de Al^{3+} sunt coordinați octaedric, iar restul de 60% sunt coordinați tetraedric.

S-a stabilit că ionii Ga^{3+} ocupă preferențial pozițiile octaedrice, până când aceste poziții sunt total ocupate și că poziția maximului emisiei este afectată doar de substituția ionilor Ga^{3+} în pozițiile octaedrice.

Granatul de ytriu aluminiu galiu (YAGG), activat cu Tb^{3+} , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ este un luminofor cu emisie verde, cu strălucire ridicată și este utilizat în tuburi proiectoare de televiziune.

Este produs prin calcinarea la 1500°C a amestecului cantităților stoechiometrice ale oxizilor componenți (cu un nivel de dopare de 5-7% molare Tb^{3+}), omogenizat în etanol, cu 20% adaos mineralizator de BaF_2 . Pentru îndepărtarea mineralizatorului produsul rezultat se spală cu o soluție de 20% acid azotic [199]

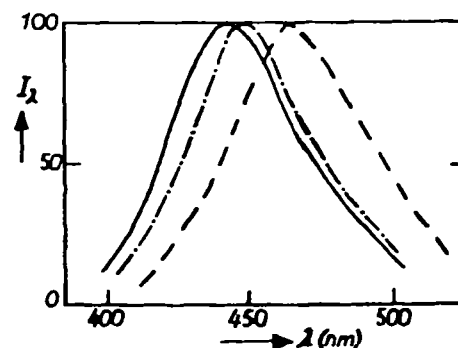
Luminoforul $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ prezintă emisie luminescentă caracteristică ionului Yb^{3+} , în domeniul 1000 – 1050 nm cu o linie dominantă la 1029 nm corespunzătoare tranziției $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, cât și emisia caracteristică ionului Er^{3+} la aproximativ 1000 nm, de intensitate foarte redusă, datorată tranziției $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ și cea de la 840 – 850 nm de intensitate mai mare corespunzătoare tranziției $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ [126].

Aluminații cu structură de β -alumină și magnetoplumbit constituie gazde importante pentru diferiți compuși cu proprietăți remarcabile de luminescență.

β -aluminele sunt formate din blocuri de spinel care sunt separate prin straturi formate dintr-un cation monovalent mare și un ion de oxigen. Ionul de oxigen este poziționat între doi atomi de Al (Ga, Fe), realizând astfel separarea între blocurile spinelice.

În figura 2.25. sunt prezentate spectrele de emisie luminescentă ale unor compuși cu structură de β -alumină, activați cu Eu^{2+} .

Fig. 2.25. Distribuția spectrală a energiei emisiei Eu^{2+} în $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (---), $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ (- · - ·) și $\text{RbAl}_{11}\text{O}_{17}$ (—) la excitație cu radiația de 254 nm



Din figura 2.25. se remarcă că spectrele de emisie luminescentă ale compușilor au formă similară, maximul emisiei deplasându-se însă spre lungimi de undă mai scurte, atunci când ionul Eu^{2+} substituie un ion mai mare [200].

În structura de magnetoplumbit (derivată de la $PbFe_{12}O_{19}$) blocurile spinelice sunt separate prin straturi care conțin un cation mare divalent (Ca, Sr, Ba, Eu, Pb) sau trivalent (Bi, Ce, La), un cation trivalent mic (Al, Ga, Fe) și trei atomi de oxigen. Cationul mare din straturile intermediare este coordinat de 12 atomi de oxigen.

Din punctul de vedere al structurii cristaline aluminații hexagonali care conțin cationi divalenți sau trivalenți mari pot fi împărțiți în trei grupe [133,201,202]:

- compuși cu structură de β -alumină ca și $MeMgAl_{10}O_{17}$ (Me=Sr, Eu, Ba);
- compuși cu structură de magnetoplumbit $MeAl_{12}O_{19}$ (Me = Ca, Sr, Eu);
- compuși cu structură distorsionată de magnetoplumbit, spre exemplu aluminați ce conțin lantan ($LaMgAl_{11}O_{19}$).

β -aluminele de bariu activate cu Eu^{2+} sunt materiale importante din punctul de vedere al proprietăților de luminescență.

S-a stabilit că $BaAl_{12}O_{19}$ are o structură de tip deviat, fiind puternic defectivă în Ba, structura fiind mai apropiată de cea de β -alumină decât de cea de magnetoplumbit.

Prin substituția Al^{3+} cu Mg^{2+} în aluminatul de bariu și ținând cont că acesta are o structură foarte apropiată de β -alumină, aluminatul de bariu și magneziu, $BaMgAl_{10}O_{17}$, poate fi derivat din $NaAl_{11}O_{17}$ prin înlocuirea perechii de cationi (Na, Al)⁴⁺ cu (Ba, Mg)⁴⁺, astfel compensarea de sarcină, necesară datorită substituției Al^{3+} cu Mg^{2+} , este realizată prin substituția Na^+ cu Ba^{2+} [202,203].

În sistemul $BaO - Al_2O_3$ o asemenea compensare de sarcină nu este posibilă, astfel că materialul obținut prezintă defecte de structură. Acesta este denumit aluminat de bariu faza I a cărui compoziție poate fi scrisă $Ba_{0.75}Al_{11}O_{17.25}$. În acest caz Na^+ este substituit prin ($Ba_{0.75}O_{0.25}$)⁺. Defectele de structură constau în vacanțe de bariu și oxigen în poziții interstițiale [203].

Prin înlocuirea Me^{2+} în $MeAl_{12}O_{19}$ printr-un ion trivalent de lantanide cu rază ionică similară (La^{3+} sau Ce^{3+}) și printr-o substituție simultană a unui ion Al^{3+} cu Mg^{2+} s-au obținut compuși de tipul $LaMgAl_{11}O_{19}$ și $CeMgAl_{11}O_{19}$, cu o structură distorsionată de magnetoplumbit.

Diferența între structurile cristaline ale luminoforilor cu rețele gazdă pe bază de aluminați hexagonali este cauza care duce la deosebiri între spectrele de emisie și excitație, temperaturile și concentrațiile de stingere ale acestora [202]. În figurile 2.26 și 2.27 sunt prezentate spectrele de emisie luminescentă ale unor compuși cu structură de magnetoplumbit și respectiv de β -alumină, activați cu Eu^{2+} , la excitare cu radiație de 250-270 nm.

Fig. 2.26. Distribuția spectrului de energie de emisie a magnetoplumburilor $SrAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ (—), $CaAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ (- · - ·), $EuAl_{12}O_{19}$ (·····), $La_{1-x}Al_{11+2/3+x}O_{19}:Eu^{2+}$ (— — —) și $LaMgAl_{11}O_{19}:Eu^{2+}$ (- · - ·)

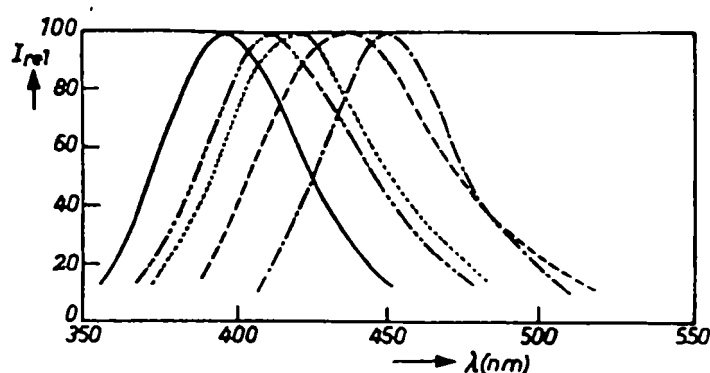
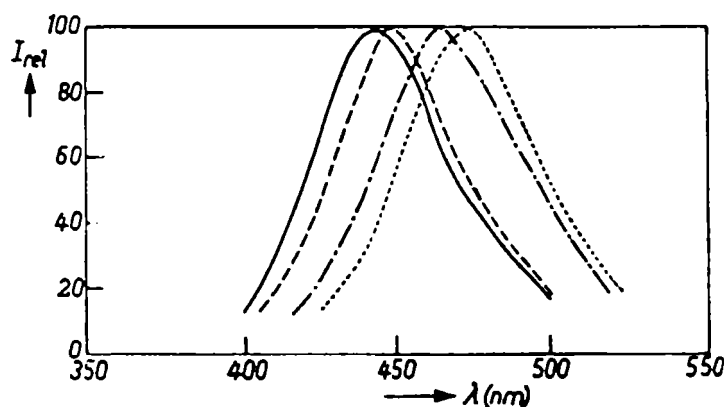


Fig. 2.27. Distribuția spectrului de energie de emisie a compușilor pe bază de β -alumină $Ba_{1-x}Al_{11}O_{17.5-x}:Eu^{2+}$ (—), $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (— — —), $SrMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (- · - ·) și $EuMgAl_{10}O_{17}$ (·····).



Emisia luminescentă a compușilor cu rețea cristalină de tip magnetoplumbit, activați cu europiu se caracterizează prin maxime situate la lungimi de unde relativ scurte, dintre aceștia $SrAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ are maximul de emisie situat la lungimea de undă cea mai scurtă (395 nm) [201,204, 205]. Maximele de emisie ale luminiferilor $CaAl_{12}O_{19}:Eu^{2+}$ și $EuAl_{12}O_{19}$ se situează la 410 și respectiv 420 nm.

În general, luminiferii cu rețea gazdă cu structură de β -alumină, activați cu Eu^{2+} se caracterizează prin spectre de emisie cu maxime situate la lungimi de undă mai mari: $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ și $SrMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ au maximele de emisie la 450 și respectiv 465 nm, iar $EuMgAl_{10}O_{17}$ la 475 nm.

Compușii cu structură distorsionată de magnetoplumbit au maximele de emisie între cele două grupe: $La_{1-x}Al_{11+2/3+x}O_{19}:Eu^{2+}$ la 435 nm, iar $LaMgAl_{11}O_{19}:Eu^{2+}$ la 450 nm [201,205].

Luminiferii $Ba_{1-x}O_xAl_{10+2/3+4/3x}O_{17}$, activați cu Eu^{2+} , calcinați la 1500°C prezintă, pe lângă banda de emisie luminescentă din domeniul albastru caracteristică ionilor Eu^{2+} , o bandă largă de emisie în domeniul verde, cu maxim la 500 nm, atribuită asocierii ionilor de Eu și oxigen situați în vacanțele de Ba. Deoarece, din analiza chimică nu s-au determinat schimbări în compoziția chimică, s-a concluzionat că la temperaturi de calcinare suficient de înalte, ionii de

oxigen pot înlocui aparent ionii Ba^{2+} , iar ionii de Ba astfel înlocuiți pot fi găzduiți în rețea, în același mod ca și în compozițiile bogate în Ba, cum este $Ba_{1.2}Al_{10.4}O_{16.8}$ [206].

Dintre luminoforii pe bază de aluminați hexagonali importanță practică deosebită o prezintă luminoforii $CeMgAl_{11}O_{19}: Tb^{3+}$ și $BaMg_2Al_{16}O_{27}: Eu^{2+}$ [72, 80, 89].

S-a stabilit că pot fi obținute lămpi fluorescente cu eficiență ridicată și indice de redare a culorii bun prin utilizarea unei combinații de trei luminofori care emit într-un interval îngust, în jurul a 450 nm, 540 nm și 610 nm. În lămpile tricromatice "Deluxe", cu indice de redare al culorii de aproximativ 85, în amestecul de luminofori, pe lângă $Y_2O_3: Eu^{3+}$, cu emisie în domeniul roșu sunt utilizați în mod obișnuit $BaMg_2Al_{16}O_{27}: Eu^{2+}$ și $CeMgAl_{11}O_{19}: Tb^{3+}$ ca emițători în domeniul albastru și respectiv verde [207].

Luminoforul $BaMg_2Al_{16}O_{27}: Eu^{2+}$ are structură de β -alumină. Compoziția acestui luminofor poate fi scrisă sub forma $(Ba_xEu_yMg_{1-x-y}O)(Al_2O_3)_z$, care prezintă blocurile de spinel de alumină și straturile care conțin cationi divalenți și atomi de oxigen și ilustrează variabilitatea compozițională care este posibilă. Activatorul Eu^{2+} ocupă în rețeaua cristalină pozițiile bariului. Spectrul de emisie cu maxim la 450 nm prezintă o bandă de emisie îngustă cu lățimea la jumătatea maximului de circa 50 nm [89].

Această gazdă poate fi activată cu Mn^{2+} care este incorporat în pozițiile magneziului, rezultând un transfer de energie eficient de la europiu la mangan, care furnizează o emisie verde foarte saturată, cu maxim la 515 nm [89].

Sinteza luminoforului $BaMg_2Al_{16}O_{27}: Eu^{2+}$ se realizează prin calcinarea la 1400°C a amestecului componentelor: $Al(OH)_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$ și Eu_2O_3 , într-o atmosferă moderat reducătoare, pentru a menține europiul în starea de oxidare +2.

Se poate realiza calcinarea la temperaturi mai scăzute prin utilizarea ca sursă de materii prime pentru unii cationi a BaF_2 și MgF_2 , cu acțiune mineralizatoare. Unii producători utilizează, de asemenea, oxid și fluorură de zinc.

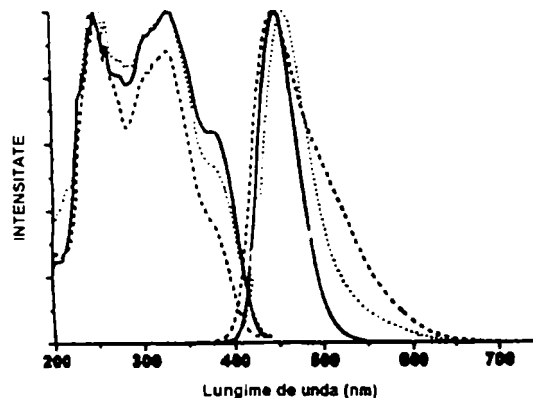
Prin procesare sol-gel, utilizând precursori organici s-au obținut, prin calcinare în vapori la 1000°C, luminofori bine cristalizați cu dimensiunea particulelor de 1-10 m μ . Spectrele de luminescență prezintă emisia caracteristică albastră, cu bandă largă caracteristică acestor luminofori [208].

Au fost sintetizați compuși cu emisie în domeniul albastru al spectrului, pentru utilizarea în lămpi cu descărcare în vapori de mercur de presiune joasă, prin activarea cu Eu^{2+} a oxinitrurii de bariu, rețea gazdă cu structură de β -alumină. În acest compus compensarea de sarcină pentru a

obține β -alumină de bariu stoechiometrică este realizată prin înlocuirea O^{2-} cu N^{3-} . Se obține în acest caz compusul $BaAl_{11}O_{16}N$, care formează soluții solide cu aluminatul de bariu faza I. Spectrele de emisie ale acestor luminofori, la excitare cu radiația de 254 nm, prezintă o bandă cu maxim la circa 450 nm, cu un umăr la lungimi de undă mai mari. Prezența umărului indică existența a două poziții cristalografice corespunzătoare ionului Eu^{2+} în rețeaua $BaAl_{11}O_{16}N$

În figura 2.28. sunt prezentate spectrele de emisie (la excitare cu radiația de 254 nm) și spectrele de excitație (la lungimea de undă a emisiei de maximă intensitate) pentru diferite faze de β -alumină de bariu, activate cu Eu [203].

Fig. 2.28. Spectrele de emisie și excitație ale luminoforilor (—) $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (.....) $BaAl_{11}O_{16}N:Eu^{2+}$ și (— — —) aluminat de bariu faza I activat cu Eu^{2+}



Compusul $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ este un luminofor, cu eficiență ridicată, cu emisie în domeniul verde al spectrului vizibil cu maximul poziționat la 541 nm [72]. Prezintă o structură distorsionată de magnetoplumbit, în care blocurile de spinel sunt separate prin straturi în care sunt incluși ionii de Ce^{3+} și Tb^{3+} [89]. Ionul de Ce^{3+} absoarbe radiația UV rezultată din descărcarea plasmă de mercur, având rol de sensibilizator al ionului activator Tb^{3+} .

Luminoforul $CeMgAl_{11}O_{19}$, fără activator Tb^{3+} , cu maxim de emisie la 350 nm este utilizat în lămpi pentru bronzare. Absența stingerii de concentrație a luminescenței Ce^{3+} până la compoziția stoechiometrică sugerează că în acest compus, între ionii Ce^{3+} , nu există migrare de energie [131].

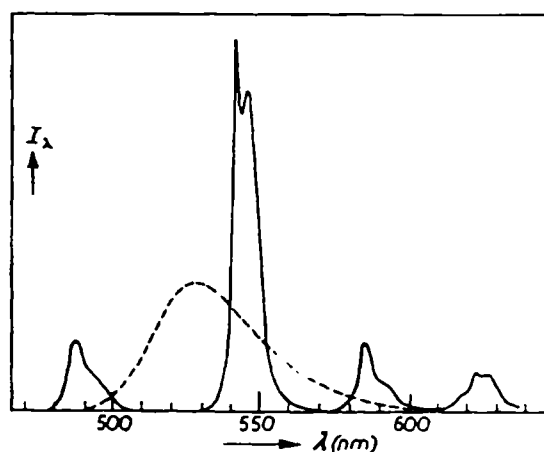
Prin adaosul de Tb^{3+} energia de excitație este transferată de la ionii Ce^{3+} la ionii Tb^{3+} , rezultând o emisie verde cu o eficiență cuantică de până la 65% [132]. Cu creșterea conținutului de Tb^{3+} emisia Ce^{3+} scade, fiind efectiv stinsă, în timp ce emisia Tb^{3+} crește în intensitate, atingând maximul de emisie pentru compoziția $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$ [131,209]. Descreșterea intensității emisiei ionilor de Tb^{3+} la concentrații mai mari ale acestora nu se datorează stingerii de concentrație, ci unei solubilități limitate a Tb^{3+} în faza $CeMgAl_{11}O_{19}$ [131].

Transferul de energie de la ionii Ce^{3+} la ionii Tb^{3+} are loc în special, prin interacțiuni electrice dipol-cuadrupol [131,132]. Ionii Ce^{3+} și Tb^{3+} sunt plasați în straturile intermediare,

distanța $Ce^{3+}-Tb^{3+}$ fiind de 5.6 Å, iar distanța între straturile intermediare de 11 Å [42]. Probabilitatea transferului de energie mai sus menționat este proporțională cu R^{-8} , unde R este distanța dintre ionii $Ce^{3+}-Tb^{3+}$, astfel că probabilitatea transferului de energie între ionii aflați în straturi diferite este neglijabilă, transferul fiind limitat la ionii de lantanide vecini, cei mai apropiați [131,129]. Probabilitatea transferului radiativ de energie este considerabil mai scăzută, deoarece stingerea emisiei Ce^{3+} prin adaosul Tb^{3+} este completă doar la o concentrație a Tb^{3+} suficient de ridicată [131].

În figura 2.29. este prezentat spectrul de emisie al luminoforului $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$, la excitare cu radiația de 254 nm [209].

Fig. 2.29. Distribuția spectrală a energiei emisiei luminoforului $Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl_{11}O_{19}$ (—) în comparație cu luminoforul pe bază de silicat de zinc activat cu mangan (— — —)



Sinteza acestui luminofor necesită atât temperatură de ardere ridicată, cât și atmosferă puternic reducătoare pentru stabilizarea cifrei de oxidare a ionilor Ce^{3+} și Tb^{3+} [89]

Se produce prin coprecipitarea hidroxizilor metalici din soluțiile azotaților metalici cu NH_4OH , urmată de calcinarea precipitatului la 700°C timp de 2 ore, după care urmează o a doua calcinare la 1500°C timp de o oră.

O altă metodă de obținere constă în calcinarea la 1500°C timp de 5 ore a amestecului de Al_2O_3 , $MgCO_3$, CeO_2 , Tb_4O_7 , cu mici cantități de agenți de cristalizare MgF_2 sau AlF_3 [72].

2.8.5. Wolframații

Wolframatul de magneziu, $MgWO_4$ și wolframatul de calciu, $CaWO_4$, sunt din punct de vedere comercial cei mai importanți luminofori autoactivați. Wolframatul de magneziu este utilizat adesea ca și material de referință pentru luminoforii excitați cu radiație UV din cauza eficienței sale cuantice de conversie ridicate (80%) a radiației cuprinse între 50-270 nm, în radiație din domeniul vizibil.

Dependența de temperatură a emisiei luminescente este relativ scăzută, maximul emisiei fiind la 240 K, dar este totuși ridicat (circa 50%) la 400 K.

Maximul emisiei, la excitare în lămpi fluorescente, este poziționat la 482 nm, iar lățimea benzii la jumătate din intensitatea maximă este de 142 nm. Wolframatul de magneziu cristalizează în structura wolframitului. O activare suplimentară cu ioni ai lantanidelor duce la o emisie caracteristică acestora.

Wolframatul de magneziu este produs prin arderea la temperaturi de 1100-1200 °C a MgO (în exces față de compoziția stoechiometrică) sau carbonat bazic de magneziu cu WO_3 sau H_2WO_4 , de puritate ridicată. Excesul de MgO este eliminat prin spălare cu o soluție de acid clorhidric 10%.

În prezent MgWO_4 este utilizat în amestec cu alți compuși luminescenți în tuburi iluminatoare de avertisment de voltaj ridicat și de asemenea, ca și material fluorescent în plăci cu compus termoluminescent [72].

CaWO_4 este utilizat în cantități mari în producția ecranelor intensificatoare de raze X, în combinație cu filme sensibile în domeniul albastru, datorită absorbției sale efective a razelor X. $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ este utilizat ca luminofor albastru în lămpi fluorescente.

Procesul de producție al luminoforului autoactivat CaWO_4 este mai dificil decât cel corespunzător MgWO_4 . O mică deviație a compoziției de la stoechiometrie are efecte pronunțate asupra eficienței luminoforului. De asemenea, urme de Pb^{2+} (0.0006 % mol. Pb^{2+}) deplasează maximul emisiei de la 415 la 439 nm. Pentru legarea excesului de calciu în procesul de producție se utilizează o mică cantitate de sulfat [72].

Au fost obținuți luminofori CaWO_4 prin sinteză în fază solidă, prin calcinarea la 1100°C, timp de o oră a unui amestec omogen constând din CaCO_3 , WO_3 în prezența a 1-2% CaCl_2 având particulele cu diametrul cuprins între 20 și 30 μm .

Prin metoda precipitării s-au obținut particule cu dimensiuni mici, cu un diametru median de 8-10 μm . Precipitatul s-a obținut la rece prin adăugarea simultană, sub o permanentă agitare a soluțiilor de CaCl_2 și Na_2WO_4 , într-un mediu cu pH controlat. Calcinarea precipitatului CaWO_4 , în prezența a 5-10% CaCl_2 s-a realizat timp de o oră la 900°C [210].

În grupările WO_4^{2-} și WO_6^{6-} starea excitată este considerată a fi o stare de transfer de sarcină, astfel că densitatea electronică se deplasează de la ionii de oxigen liganzi la ionul central metalic. Cantitatea reală de transfer de sarcină este de obicei mică, dar are loc o considerabilă reorganizare electronică, în care electronii sunt promovați de la orbitalii de legătură (în starea

fundamentală) la orbitalii de antilegătură (în starea excitată). După cum s-a prezentat, compușii luminescenți ce conțin aceste grupări au valoarea lui ΔR mare, la fel ca și deplasarea Stokes, iar benzile spectrale sunt largi [73].

În figura 2.30. este prezentat spectrul de emisie al luminoforului CaWO_4 la excitare cu raze X [73].

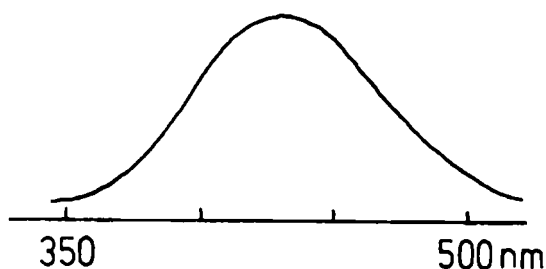


Fig. 2.30. Spectrul de emisie al CaWO_4 la excitare cu raze X

Banda largă de emisie a acestui luminofor este dificil să fie utilizată în întregime. Filmele sensibile din domeniul albastru nu utilizează partea din domeniul verde a emisiei acestuia. Pe de altă parte acest material este ieftin și stabil. Prezintă o eficiență de conversie slabă, de numai 6 % a radiației X în radiație din domeniul vizibil. Prezintă totodată, o poststrălucire severă a emisiei, care cauzează în ecranele de raze X apariția unei imagini reziduale la o expunere ulterioară. Poststrălucirea CaWO_4 poate fi redusă considerabil prin adaosul de NaHSO_4 amestecului reactant care va fi supus calcinării [73].

Compușii $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ și $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$, prezintă în spectrele de emisie doar benzile caracteristice ionilor Eu^{3+} sau Tb^{3+} , benzile largi caracteristice emisiei grupării wolframat lipsesc complet datorită transferului de energie de la ionii W^{6+} la ionii de Eu^{3+} sau Tb^{3+} [211].

S-au obținut compuși luminescenți $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$, cu emisie în domeniul roșu, care au atins circa 56% din intensitatea de emisie catodoluminescentă a luminoforului $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, luminofor comercial, utilizat pentru televiziunea color.

În luminoforul $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$, maximul de emisie a fost obținut la o concentrație a europiului de circa 10% molare. Prezintă o bandă de excitație în domeniul 220-310 nm cu maxim la 245 nm. Absorbția din acest domeniu este foarte intensă, fiind datorată atât transferului eficient de energie de la rețeaua gazdă la ionul Eu^{3+} , cât și absorbției competitive foarte intense a grupării Eu-O [212,213].

Forma polimorfă de temperatură înaltă a $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$, care se formează în jurul a 790 °C este higroscopică. Procesul de hidratare-deshidratare, care presupune schimbări în structura

cristalină, este reversibil fără deteriorări apreciable ale luminescenței. Linia de emisie ascuțită de la 612 nm a compusului anhidru, datorat tranziției dipol electrice $^5D_0 - ^7F_2$, se lățește în compusul hidratat, datorită unei neuniformități în câmpul cristalin din jurul ionului Eu^{3+} [212].

2.8.6. Vanadații

Dintre vanadații activați cu ioni din grupa lantanidelor, $YVO_4: Eu^{3+}$ este cel mai important luminofor din punct de vedere al utilizării în diferite domenii de aplicații industriale [72]. Este utilizat ca și component cu emisie roșie în lămpi cu descărcare în vapori de mercur de presiune ridicată, ca și corector de culoare cât și în televiziunea color [214,215].

Luminoforul pe bază de vanadat de ytriu, activat cu europiu face parte din clasa luminoforilor sensibilizați de rețeaua gazdă, în care energia de excitație este absorbită în principal de grupările $(VO_4)^{3-}$, după care este transferată ionilor Eu^{3+} , care emit apoi radiația de luminescență caracteristică europiului [135,216]. Intensitatea de emisie datorată excitării directe a ionilor Eu^{3+} este slabă, în comparație cu cea datorată excitării în banda caracteristică rețelei gazdă [142].

YVO_4 , ca și rețea gazdă prezintă o bandă de emisie de intensitate moderată, în domeniul albastru al spectrului. Intensitatea de emisie este doar ușor intensificată la temperatura azotului lichid [214].

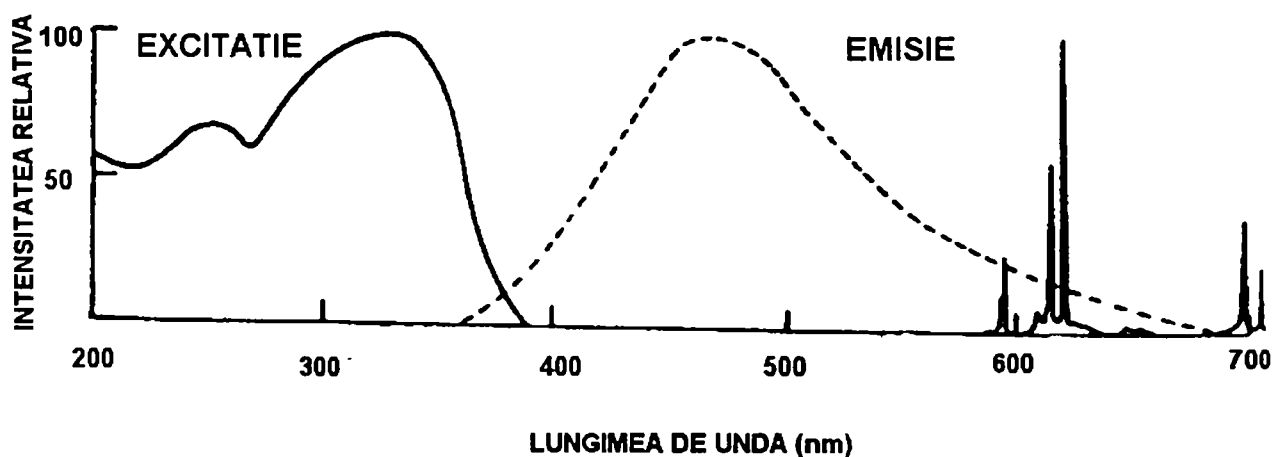


Fig. 2.31. Spectrul de excitație și de emisie al luminoforului $YVO_4: 0.05 Eu^{3+}$.
Cu linii punctate este reprezentat spectrul de emisie al rețelei gazdă.

În figura 2.31 este prezentat spectrul de excitație și de emisie al luminoforului pe bază de vanadat de ytriu, activat cu europiu [216].

Din energia totală a emisieii luminescente a acestui luminofor, caracteristică ionului Eu^{3+} . 70% este generată de emisia datorată tranziției $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, care generează două linii de emisie la

619 și 614 nm. Energia rămasă este distribuită în principal între liniile de emisie de la 698 nm datorată tranzițiilor $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ și între liniile de emisie de la 595 nm datorate tranzițiilor $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Lățimea liniilor de emisie de la 619 nm și 615 nm nu este mai mare de 1 nm, caracterul emisiei fiind independent de sursa de excitație, fie raze catodice sau radiație ultravioletă [142].

În luminoforul $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, emisia liniilor europiului de la 619 și 614 nm, nu este stinsă până la temperaturi de 300°C. Cu toate că la temperaturi mai mari are loc stingerea luminescenței, totuși intensitatea principalelor linii de emisie, la temperaturi de 500°C, este de 50% din cea inițială [217].

Limita de absorbție situată la lungimi de undă mari a $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, de la 340 nm, se deplasează spre lungimi de undă mai mari la ridicarea temperaturii, astfel că pentru excitație pot fi utilizate liniile de lungimi de undă mai mari ale lămpilor cu descărcare în vapori de mercur de presiune înaltă. Incorporarea Bi^{3+} sensibilizează emisia Eu^{3+} , rezultând o deplasare a culorii de emisie spre oranj, datorită faptului că linia de emisie de 565 nm, corespunzând tranziției $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, crește în intensitate.

YVO_4 formează o serie de soluții solide cu YPO_4 , cu care este izostructural. Substituția succesivă a VO_4^{3-} cu PO_4^{3-} deplasează limita de absorbție a $\text{Y}(\text{VO}_4, \text{PO}_4)$ de la 340 nm la lungimi de undă mai mici și ridică temperatura la care are loc stingerea termică.

Luminoforul $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ este produs industrial din oxizii de ytriu și europiu, a căror amestec este măcinat avansat cu un hidroxid de metal alcalin, utilizat ca și mineralizator și NH_4VO_3 de puritate ridicată. Amestecul este calcinat printr-un proces de ardere în două etape, cu măcinare intermediară, la 600-650°C, iar apoi la 1100-1200°C, timp de câteva ore. Excesul de vanadat de metal alcalin este eliminat prin spălare cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu [72].

S-au obținut pulberi luminescente de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ prin tehnica reacției coloizilor hidrolizați, prin tratament termic la diferite regimuri de calcinare în aer, utilizându-se ca materii prime: V_2O_5 , Y_2O_3 , Eu_2O_3 în proporția corespunzătoare compoziției stoechiometrice [50 %molare $(\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ + 50 %molare V_2O_5] sau cvasi-congruente [50.7 % molar $(\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ + 49.3 % molar V_2O_5].

Prin această tehnică s-au sintetizat la temperaturi scăzute (< 1000°C) pulberi de culoare albă $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, care conțin o singură fază cristalină. Pulberile cu compoziția cvasi-congruentă, calcinate la 1200°C, au avut intensități de emisie luminescentă mai mari decât cele de compoziție stoechiometrică. La temperaturi de tratament termic mai mari (1400°C) pulberile cu compoziția

stoechiometrică au prezentat cele mai bune proprietăți de luminescență, apropiindu-se de cele ale pulberii comerciale optimizate [215].

2.8.7. Galații

Galatul de zinc activat cu mangan ($ZnGa_2O_4:Mn$) este un material cu proprietăți luminescente remarcabile, care este utilizat în diferite aplicații, cum ar fi ecrane luminescente cu excitare în VUV sau în cele cu emisie de câmp. Printre avantajele care le prezintă utilizarea acestui luminofor se pot menționa: conductivitatea ridicată, comparabilă cu cea a celor mai mulți luminofori oxidici, cea mai potrivită poziție a coordonatelor tricromatice a benzii de emisie din domeniul verde și stabilitate ridicată la vacuum.

Rețeaua gazdă, $ZnGa_2O_4$ este un oxid mixt, format din ZnO și Ga_2O_3 care are structură de spinel normal, în care ionii de Zn^{2+} ocupă pozițiile tetraedrice, iar cei de Ga^{3+} pozițiile octaedrice. Valoarea energiei benzii interzise este de aproximativ 4.4 eV. La excitare cu radiație din domeniul UV emite în domeniul albastru al spectrului vizibil. Activarea cu Mn^{2+} deplasează emisia în domeniul verde. Emisia rezultată este atribuită tranzițiilor ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ale electronilor 3d ai Mn^{2+} , în coordinare tetraedrică [218-220].

În mod obișnuit, este obținut prin reacția în fază solidă (metoda convențională), din oxizii componenți, la temperaturi de ardere ridicate.

Luminoforii $Zn_{1-x}Mn_xGa_2O_4$, calcinați în aer, prezintă două benzi de emisie, cu maxime situate la 506 nm (caracteristic pentru Mn^{2+}) și respectiv la 666 nm (caracteristic pentru Mn^{4+} , care se obține prin oxidarea Mn^{2+} și substituie ionii Ga^{3+} în rețeaua cristalină). Atunci când sunt calcinați în de vacuum, spectrul de emisie prezintă doar maximul situat la 506 nm, a cărui intensitate crește puternic în raport cu pulberile obținute prin calcinare în aer. Intensitatea maximă de emisie a benzii situate la 506 nm se obține la valori ale lui x (Mn^{2+}) de 0.006 și descrește puternic atunci când x este mai mare decât 0.01. [221,222]. Spectrul de excitație al acestor luminofori prezintă, pe lângă maximul de absorbție situat la 245 nm, caracteristic rețelei cristaline gazdă, încă două maxime de absorbție, situate la 304 și 626 nm, caracteristice Mn^{2+} , maximul emisiei de la 506 nm, la excitarea centrilor activatori Mn^{2+} obținându-se la excitare cu radiația de 304 nm [221].

Materialul obținut prin sinteza în fază solidă este format din aglomerate de particule de luminofor. Procesele ulterioare de mărunțire și măcinare, duc la scăderi ale intensităților de

emisie. Din această cauză, investigațiile mai recente au avut ca obiect dezvoltarea unor metode umede de sinteză chimică.

Luminofori pe bază de galat de zinc, activat cu mangan, au fost preparați prin coprecipitarea soluțiilor $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ în soluții bazice apoase. Produsul obținut a fost calcinat la $1000^\circ C$, în atmosferă de aer, iar apoi la temperaturi cuprinse între $800 - 1000^\circ C$, în atmosferă reducătoare ($97\% N_2$ și $3\% H_2$). Cea mai ridicată eficiență a emisiei verzi s-a obținut pentru probele calcinate în atmosferă reducătoare la $900^\circ C$ [223].

Prin metoda precipitării în mai multe etape, s-au sintetizat luminofori $ZnGa_2O_4:Mn$, prin calcinarea timp de 4 ore la $850^\circ C$, în atmosferă reducătoare ($5\% H_2 - 95\% N_2$) a precipitatului obținut utilizându-se ca materii prime $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și NH_4OH . Pulberile luminescente sintetizate prin această metodă s-au fost formate din particule uniforme, bine dispersate de formă cilindrică. Intensitatea de emisie a luminoforilor obținuți prin metoda de sinteză chimică este mai mare de circa trei ori decât a pulberilor obținute prin metoda convențională.

Studiile de rezonanță electronică paramagnetică indică că intensitatea de emisie mult mai ridicată a luminoforilor sintetizați prin metoda chimică se poate datora unei distribuții omogene a ionilor Mn^{2+} în rețeaua cristalină.

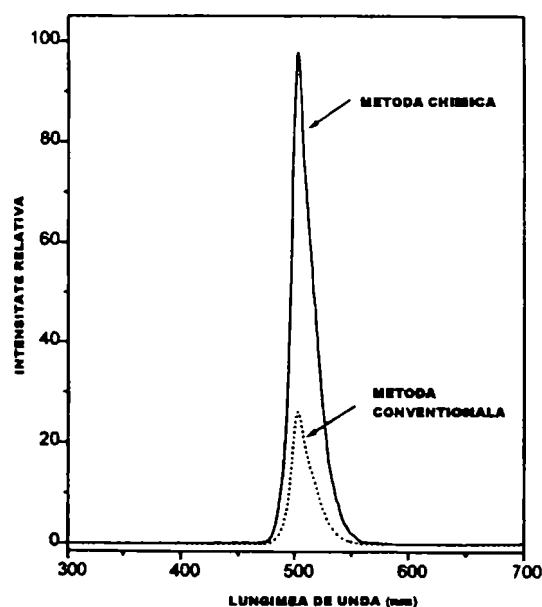


Fig. 2.32. Spectrele de emisie ale luminoforilor $Zn_{1-x}Mn_xGa_2O_4$ ($x=0.005$), obținuți prin metoda convențională (.....) și prin metoda de sinteză chimică (—)

În figura 2.32. sunt prezentate spectrele de emisie ale luminoforilor $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x=0.005$), obținuți prin metoda convențională și prin metoda de sinteză chimică [224].

Luminoforii din sistemul $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3$, activați cu mangan, s-au dovedit a fi candidați foarte promițători pentru a fi utilizați ca strat emițător sub formă de film subțire în aparatura cu filme subțiri electroluminescente.

Culoarea de emisie electroluminescentă de modifică de la verde la oranj dacă conținutul de CaO crește de la 0 la 100% molare [225].

2.8.8. Silicații

Silicații reprezintă cel mai important grup al luminoforilor oxidici. Dintre aceștia, luminoforii pe bază de willemit activat cu mangan, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, sunt cei mai utilizați, emisia luminescentă a acestora fiind considerată ca standard în măsurătorile relative de eficiență a luminescenței [142].

Luminoforii silicatici pe bază de willemit activați cu mangan sunt utilizați ca și component cu emisie verde, $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ în diferite aplicații industriale: lămpi fluorescente, radare, în panouri de afișare terminale, tuburi osciloscopice. De asemenea, se utilizează în plăci TLC în amestec în proporție de 3% greutate cu compuși absorbantți (gel de silice, oxid de aluminiu) pentru îmbunătățirea contrastului în detecția compușilor absorbantți UV [72,99,226-229].

Se remarcă totodată, prin capacitatea de a fi excitați de electroni de energie joasă (de câțiva eV), creștere liniară a intensității de emisie, odată cu creșterea intensității fasciculului de electroni, rezistență la temperaturi ridicate, chiar și la densități de curent mari, eficiență ridicată și persistență relativ lungă [72, 227, 230].

Datorită proprietăților remarcabile, dar mai ales datorită faptului că prezintă avantajul unei culori de emisie foarte saturată ($x=0.250$, $y=0.704$) recent, luminoforii pe bază de willemit, activat cu mangan, au început să fie utilizați în panouri de afișare cu plasmă de xenon [77, 231,232].

De asemenea, datorită stabilității chimice, a rezistenței la umiditate, cât și a valorii ridicate a emisiei electroluminescente de 3400cd/m^2 la 5 kHz, luminoforii $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ s-au dovedit a fi candidați promițători pentru utilizare ca și componenți în filme electroluminescente, în ecrane multistrat și multicolor în construcția aparaturii electroluminescente [233,234].

Există totodată referințe privind evaluarea acestor luminofori pentru utilizare ca detectori de radiație în sisteme pentru imagistică medicală. Rezultatele au arătat că sunt mai eficienți la excitare cu raze X de energie joasă. Eficiența intrinsecă de conversie este de 0.08, fiind comparabilă cu cea a luminoforilor utilizați în prezent [235].

După cum s-a prezentat, willemitul activat cu mangan, are o structură romboedrică, în care ionii Zn^{2+} ocupă două poziții neechivalente, ambele având ca cei mai apropiați vecini patru ioni de oxigen, într-o configurație tetraedrică ușor distorsionată [40]. Substituția ionilor de Zn^{2+} cu ioni Mn^{2+} are ca rezultat obținerea unor luminofori cu proprietăți de emisie performante în domeniul verde al spectrului vizibil. Procesele de luminescență ale acestui material au fost caracterizate prin tranziția electronilor $3d^5$ ai ionilor de mangan, care acționează ca un centru activator, tranziția fiind atribuită modificării spinului unui electron al orbitalilor 3d. În particular, tranziția de la cea mai joasă stare excitată la starea fundamentală ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$ a Mn^{2+} tetracoordinat este direct responsabilă pentru emisia din domeniul verde ($\lambda=525$ nm) al spectrului vizibil caracteristică acestui luminofor [227,231,232,236-239]. Această tranziție este parțial interzisă de spin și de paritate și drept urmare, timpul de stingere este foarte lung.

Efectiv, pentru luminoforii comerciali pe bază de willemit, activați cu mangan timpul de stingere τ_{10} (timpul necesar, după încetarea excitării, pentru a se obține 10% din maximul intensității de emisie) este de aproximativ 30 ms.

Timpul de stingere poate fi sporit prin adăugarea de arsen. Prin adăugarea de arsen se produce o poststrălucire lungă a stingerii, neexponențială. Ca rezultat al adăugării de arsen se formează capcane electronice, care captează electronii pentru o anumită perioadă de timp, astfel că emisia este întârziată. Datorită acestei persistențe extinse, luminoforul $Zn_2SiO_4:(Mn, As)$ prezintă un interes considerabil pentru utilizare în dispozitive de afișare ca luminofor antiscânteietor, unde rata de reîmprospătare trebuie să fie minimizată, cum ar fi ecranele de afișare ale computerelor de date.

Pentru atingerea persistenței maxime concentrația activatorilor trebuie să fie situată în anumite limite definite. Performanța de luminofor antiscânteietor este atinsă atunci când concentrația manganului este de aproximativ 0.1%, iar cea a arsenului cu ceva mai scăzută decât concentrația manganului [73,240].

Pentru utilizare în tuburi cu raze catodice cu rezoluție ridicată a culorii, s-au sintetizat prin metoda ceramică, luminofori cu emisie verde cu timpul de stingere de la 5 la 150 ms, cu structură cristalină de willemit din compoziții reprezentate de formula $(Zn_{1-x}$

$2y \cdot M^{II}_x \cdot Na_{2y} SiO_4 : Mn_a, As_b, M_c(I)$, unde M^{II} este cel puțin unul din elementele selectate constând din bariu, calciu și stronțiu, M este cel puțin unul din elementele stibiu sau bismut, iar x, y, a, b, c satisfac condițiile $0 \leq x \leq 5 \cdot 10^{-2}$; $0 \leq 2y \leq 5 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-5} \leq a \leq 3 \cdot 10^{-2}$; $0 \leq b \leq 5 \cdot 10^{-3}$ [241].

S-au obținut particule de luminofori pe bază de willemite, $aZnO \cdot SiO_2 \cdot Mn_x \cdot In_z$, cu persistență îndelungată, fără a se utiliza arsenul ca și coactivator, unde: $1.5 \leq a \leq 2$; $5 \cdot 10^{-5} \leq x \leq 3 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-5} \leq y \leq 1 \cdot 10^{-2}$ [242].

S-a studiat efectul substituției în rețeaua willemiteului activat cu mangan a unei părți a SiO_2 cu $AlPO_4$. Eficiența catodoluminescenței a compușilor coactivați cu o concentrație de substituție de 0.5-1.5% $AlPO_4$ este mult mai mare decât cea a luminoforilor comerciali. În plus, caracteristicile de persistență sunt comparabile [230].

Cu toate că luminoforii pe bază de willemite activat cu mangan pot fi utilizați în panouri de afișare cu plasmă de xenon, datorită timpului de stingere prea lung, aceștia nu sunt potriviți în aplicații TV. Efectiv, dacă timpul de stingere este prea scurt apare un zgomot de scânteiere, iar dacă este prea lung pe ecranul televizorului imaginile vor apărea suprapuse. În plus, dacă sensibilitatea ochiului uman la imaginile video este de 5 ms, pentru aceste utilizări este necesar ca luminoforii să aibă timpi de stingere τ_{10} situați între 1 și 5 ms [232].

În acest scop s-au întreprins mai multe investigații pentru a adapta luminoforii $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$, la timpii de stingere necesari pentru aceste domenii de utilizare.

S-a dovedit că prin creșterea conținutului de activator pentru luminoforii $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$, la valori ale lui x: $0.08 \leq x \leq 0.018$ pot fi obținuți timpi de stingere de 3 la 12 ms, cu menținerea simultană a unei eficiențe ridicate de luminescență. În cazul în care conținutul de activator crește, apar procese de transfer de energie între centrul activatorilor, ceea ce determină creșterea proceselor de dezexcitare neradiativă. Concentrația optimă de activator în aceste cazuri este determinată de competiția dintre un număr mai mare de centri excitați și o eficiență a emisiei radiative mai scăzută [232,236].

Co-doparea s-a dovedit a fi o altă cale eficientă pentru reducerea timpului de stingere. Există două categorii de codopanti. Unii dintre codopanti pot fi substituiți în rețeaua cristalină în poziția siliciului, iar alții în poziția zincului. Din prima categorie o influență favorabilă asupra performanțelor luminoforilor o au Ga, Al și Ge. Din cea de a doua categorie, s-a constatat că Mg sporește intensitatea de emisie luminescentă, iar Cr scurtează timpul de stingere [231].

S-a studiat influenței coactivării, cu Ba^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}/Li^+ sau Gd^{3+}/Li^+ asupra proprietăților luminoforilor $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$, în condiții de testare relevante pentru utilizarea

acestora în panouri de afișare cu plasmă. Pentru coactivatorii Gd^{3+} și Al^{3+} s-au utilizat cantități egale de Li^+ pentru compensare de sarcină. Coactivarea compoziției $\text{Zn}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ cu 1% molar Ba^{2+} sau 1% molar $\text{Gd}^{3+}/\text{Li}^+$ reduce timpul de stingere la 10 ms, în timp ce eficiența relativă în raport cu proba fără coactivator este de 86%, la excitare cu radiația de 170 nm. Timpul de stingere crește prin codoparea cu Fe^{2+} (1 % mol) sau cu Cd^{2+} (10 % mol) [243].

Metoda obișnuită de sinteză a luminoforilor pe bază de willemite, activat cu mangan, constă în reacția în fază solidă, realizată prin calcinarea la temperaturi de la 1200°C la 1300°C, în funcție de compoziția luminoforului, timp de 4 ore a amestecului de ZnO , SiO_2 și MnCO_3 . Prezența unor mici cantități de MgF_2 și ZnF_2 accelerează reacția de sinteză a luminoforului. Arderea se realizează în atmosferă de azot pentru a preveni oxidarea Mn^{2+} [72,232,236]. Se poate realiza arderea în două etape: în prima etapă, arderea se realizează la temperaturi de 1300°C în aer, după care este urmată de o ardere la temperaturi de 900°C în atmosferă de azot, cu o mică cantitate de hidrogen (2 %-5%) [231,239].

În scopul îmbunătățirii proprietăților luminoforilor pe bază de willemite s-au dezvoltat diferite metode de sinteză chimică.

În condiții hidrotermale au fost sintetizați la temperaturi de 160°C luminofori cu morfologie și mărime a particulelor controlată, dependentă de natura anionilor, a sursei de silice și a raportului $\text{NH}_4\text{OH} : \text{Zn}^{2+}$ [229]. S-au obținut pulberi de luminofor cu cristale aciculare, având diametrul mediu de 0.05 – 0.05 μm și o lungime medie de 0.1-30 μm prin sinteza în condiții hidrotermale a unei dispersii apoase a acidului silicic, a unui compus al zincului și a unui activator [244], sau pulberi sferice, prin tratamentul hidrotermal al unei pulberi rezultată prin pulverizarea sub formă de picături a unei soluții costând dintr-o sursă de silice, de zinc și de activator [245].

Sinteza prin coprecipitare s-a realizat prin reacția dintre soluții de silicat de sodiu cu soluții ale unor săruri de Zn^{2+} și Mn^{2+} [246,247]. Precipitatul obținut este un silicat de zinc, a cărui compoziție este dependentă de pH-ul soluției. Willemitul s-a obținut la valori ale pH-ului situate între 6.5-8.5 [247]. Prin calcinarea precipitatului s-au obținut luminofori cu o distribuție omogenă a ionilor Mn^{2+} în rețeaua cristalină a gazdei și formă uniformă a particulelor. Temperatura de sinteză este mai scăzută decât cea necesară pentru obținerea aceluiași produs prin metoda ceramică [246,247].

Printr-o metodă de sinteză chimică umedă, asemănătoare procedurii sol-gel s-au obținut particule de luminofor uniforme, cu emisie catodoluminescentă eficientă datorată gradientului de

concentrație uniform al activatorului din stratul de suprafață cât și datorită dimensiunii particulelor rezultate. Prin această metodă de sinteză se pot elimina etapele de zdrobire și mărunțire ale particulelor de luminofor cât și problemele legate de reproductibilitatea luminoforilor [228].

Luminoforii willemiteici obținuți prin diverse metode de preparare prin tehnici sol-gel, sunt caracterizați prin sporirea eficienței luminoase cu 8-12% și o saturație mai mare a culorii, alături de avantajul oferit de posibilitatea sintezei la temperaturi mai joase și paliere mai scurte [72,248-250].

De remarcant sunt și referințele cu privire la obținerea unor fosfori willemiteici prin piroliza de vapori a unor soluții de alcoxizi metalici [251], depunerea filmelor subțiri de fosfori prin reacția în fază de vapori și prin evaporare în vacuum [252], prin metoda acoperirii prin centrifugare (spin-coating), folosind procedeul sol-gel [253], realizarea de filme electroluminescente monostrat ($Zn_2SiO_4:Mn$) sau multistrat ($Zn_2SiO_4/Y_2SiO_5:Ce$) prin împrăștierea magnetronică de radio frecvențe a pulberii de luminofor [233].

S-au sintetizat luminofori cu strălucire reproductibilă, prin calcinarea la temperaturi de 1200 °C, în atmosferă de azot, a amestecului de oxid de zinc, un compus al manganului, oxid wolframic, clorură și fluorură de zinc și silice coloidală cu o suprafață specifică de la 50 la 410 m^2/g [254], sau cu un control îmbunătățit asupra dimensiunii finale și a morfologiei particulelor de luminofor, prin utilizarea unei surse de silice coloidală ultrafină cu dimensiunea medie a particulelor mai mică de 50 nm [255].

În literatură sunt prezentate date vizând îmbunătățirea performanțelor și a mentenanței luminoforilor willemiteici în diferite aplicații prin alegerea optimă a compoziției, a metodelor și parametrilor de sinteză, prin utilizarea unor agenți mineralizatori pentru a favoriza reacția completă, cât și compuși ca trioxidul de wolfram pentru îmbunătățirea mentenanței, prin acoperirea suprafeței particulelor de luminofor cu materiale stabile, cât și prin condiționarea ulterioară a particulelor de luminofor sintetizate [77, 256,257].

În trecut, ca luminofor pentru lămpile fluorescente de tip "lumina zilei" s-a utilizat un luminofor pe bază de $(Zn, Be)_2SiO_4: Mn^{2+}$. Prin substituția unei părți a ionilor Zn^{2+} cu ioni Be^{2+} tăria câmpului cristalin din vecinătatea ionilor de Mn^{2+} diferă de la ion la ion, depinzând de natura ionului de metal vecin cel mai apropiat. Aceasta se datorează diferenței mari între raza ionică a Zn^{2+} și Be^{2+} (0.60 Å și respectiv 0.27 Å). În consecință, banda de emisie a acestui luminofor se lărgeste în comparație cu cea a luminoforului $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$. În plus, introducerea

ionilor Be^{2+} duce la creșterea tăriei câmpului cristalin, ceea ce are ca rezultat deplasarea emisiei spre lungimi de undă mai mari. Datorită toxicității ridicate a beriliului acest luminofor nu se mai utilizează [142,73].

Ortosilicatul de ytriu, $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$, cu emisie în domeniul albastru al spectrului vizibil, este utilizat ca și luminofor catodoluminescent în tuburi proiectoare de televiziune [258]. Maximul emisiei se situează între 400 nm (pentru un conținut de activator de 0.1% Ce) și 460 nm (la un conținut de activator de 10% Ce).

Se produce prin arderea la 1250°C a amestecului materiilor prime: Y_2O_3 , SiO_2 și $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Pentru stabilizarea activatorului la cifra de oxidare 3+, se realizează o ardere ulterioară, în atmosferă reducătoare, la temperatura de 1160°C, timp de 4 ore [72]. Prin adaosul de NaF sau YF_3 se îmbunătățește cristalizarea.

La activarea Y_2SiO_5 cu Tb^{3+} se obține un luminofor eficient cu emisie în domeniul verde. Coactivarea cu Ce^{3+} poate să sporească eficiența luminescenței Tb^{3+} [259].

Ortosilicatul de ytriu, activat cu ceriu, terbiu și mangan se utilizează în compoziția dinților artificiali.

Printr-un procedeu de sinteză pseudo sol-gel se obține un luminofor cu rezistență la îmbătrânire comparabilă cu cea a aluminaților. Procedeu constă în omogenizarea unei soluții apoase de $(Y,Tb)(NO_3)_3$ cu SiO_2 , uscarea și calcinarea la 1200°C, urmată de o a doua ardere, realizată în condiții reducătoare, în atmosferă de N_2/H_2 , la temperaturi de 1700-1800°C [72].

Printre alte aplicații ale luminoforilor $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ se poate menționa cea de material pentru stocare a razelor X. Electronii sunt captați de vacanțele de oxigen, iar golurile de ioni Ce^{3+} (rezultând Ce^{4+}). Stimularea optică sau termică duce la recombinarea electronilor și golurilor pe ionul de Ce^{3+} , rezultând emisia ionului Ce^{3+} la aproximativ 400 nm, cu un timp de stingere foarte scurt (35 ns). Codoparea cu ioni de Sm^{3+} schimbă caracteristicile de stocare, deoarece vor fi captați electronii de ioni Sm^{3+} (rezultând ioni Sm^{2+}). Fotostimularea are loc prin fotoionizarea ionului Sm^{3+} [73].

Luminoforii $Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ sunt utilizați, în special, ca și indicatori de fascicul, pentru a indica localizarea fasciculului de electroni. Pentru această utilizare timpul de stingere trebuie să fie foarte scurt, iar emisia trebuie să fie situată în ultraviolet pentru a nu deranja imaginea.

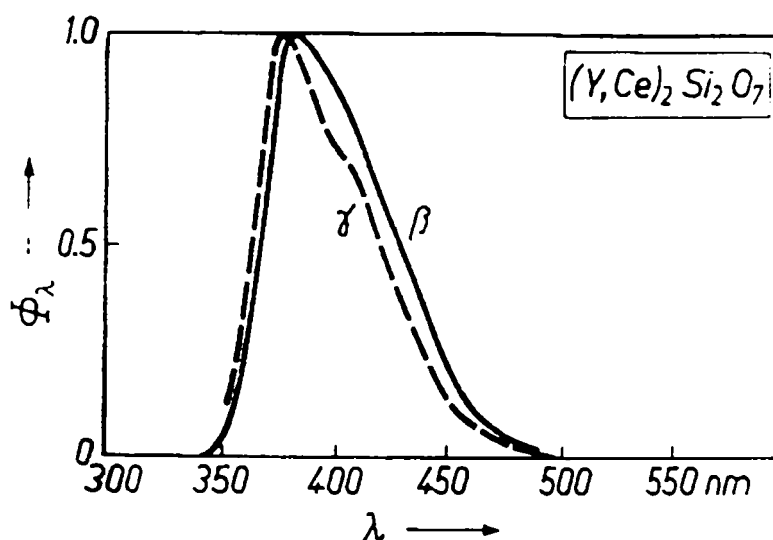
O altă utilizare importantă o constituie scannerul cu spot cu baleiaj. În acest caz informația de pe diapozitive sau filme poate fi transformată în semnale electrice. Fasciculul electronic excită un luminofor cu timp de stingere scurt. Semnalul luminescent scanează obiectul punct cu punct,

iar radiația transmisă este detectată cu un fotomultiplicator. Pentru a reduce obscuritatea semnalului, timpul de stingere al luminoforului trebuie să fie foarte scurt.

Lungimea de undă a maximului de emisie caracteristică luminoforului $Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ este poziționată la 375 nm. Eficiența sa radiantă este 7 %, iar timpul de stingere este de 40 ns.

În figura 2.33. sunt prezentate spectrele de emisie ale modificațiilor β și γ . În special, spectrul de emisie al modificației γ prezintă clar caracterul de bandă dublă al emisieii luminescente, datorat scindării configurației $4f^1$ a stării fundamentale a ionului activator, în nivelele $^2F_{5/2}$ și $^2F_{7/2}$ [73].

Fig. 2.33. Spectrele de emisie ale β și γ - $Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ la excitație catodică



Disilicatul de bariu, $BaSi_2O_5:Pb$ emite în domeniul lungimilor de undă mai mari ale UV, poziția maximului de emisie fiind situată la 350 nm. Luminoforul este utilizat în așa numitele lămpi fluorescente de lumină neagră. Eficiența cuantică este ridicată (75 %) [72,178].

Luminoforul este produs prin calcinarea suspensiei amestecului de $BaCO_3$, BaF_2 , $Pb(NO_3)_2$ în etanol. Calcinarea se realizează timp de 30 de minute la $1050^\circ C$, urmată de tratamente termice de încălzire și ridicare a temperaturii între 800 și $1050^\circ C$, cu o viteză de $200^\circ C/h$ [260].

3. STUDIU EXPERIMENTAL ASUPRA INTERACȚIUNILOR ȘI PROPRIETĂȚILOR DE LUMINESCENȚĂ ÎN SISTEMUL $ZnO - CdO - SiO_2$

3.1. Metode de caracterizare

Dintre metodele de caracterizare, atât pentru faza de sinteză cât și pentru materialele derivate s-au utilizat următoarele:

- analiza derivatografică (ATD/TGD/TG), care s-a efectuat cu ajutorul unui derivatograf de tip Paulik – Erdey – Paulik, de fabricație MOM – Budapesta, în intervalul de temperatură 20-1000°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min;

- analiza calitativă a fazelor cristaline prezente, care s-a realizat prin difracție de raze X, utilizându-se în acest scop un difractometru DRON II, obținându-se în acest caz spectrul de difracție RX al probelor respective. De asemenea, cu un difractometru Philips Analytical, prin intermediul unui program X'Pert Graphics & Identify; s-au obținut atât spectrele de difracție RX cât și valorile tabelate ale distanțelor interplanare și ale intensității semnalelor;

- identificarea fazelor cu caracter amorf sau identificarea vibrațiilor caracteristice anumitor legături sau grupări s-a realizat prin spectroscopie FT-IR, pe domeniul 400-4000 cm^{-1} prin tehnica pastilării în KBr, utilizând un spectrofotometru de tip JASCO 430 FT-IR;

- examinarea morfologică a probelor s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj cu ajutorul unui aparat Philips XL30 CP Scanning Electron Microscope;

- distribuția granulometrică a pulberilor amestecului reactant, cât și a pulberii de luminofor s-a realizat prin metoda de sedimentare, pe domeniul 45.00 – 0.20 μm , utilizând un aparat de tip SediGraph 5100 V3.07A;

- spectrele de absorbție UV-VIS au fost obținute prin tehnica reflexiei difuze cu ajutorul unui spectrofotometru SPECOL 10, de fabricație Karl Zeiss Jena, echipat cu accesoriul de reflexie difuză $R_{45,0}$ [261]. Spectrele au fost reprezentate în termeni de reflectanță, utilizând ca referință etalonul de alb al aparatului.

Pentru determinarea proprietăților de luminescență ale probelor obținute s-au utilizat mai multe tehnici.

Determinarea calitativă a culorii de emisie s-a realizat prin observarea vizuală, prin intermediul unui microscop MC 8 de fluorescență, la excitare cu radiația provenită de la o lampă cu descărcare în vapori de mercur de presiune înaltă de tip HBO.

Pentru evaluarea caracteristicilor de luminescență s-au utilizat trei metode de evaluare, caracterizate printr-o complexitate din ce în ce mai mare a rezultatelor obținute [262].

Prima metodă permite o testare a luminoforilor sintetizați, prin măsurători cu caracter calitativ și relativ, în vederea identificării sortimentelor cu proprietăți optime pentru a fi selectate în continuare pe intervale compoziționale din ce în ce mai înguste. Metoda nu dă informații privind lungimea de undă a intensității maxime de emisie, în schimb permite o bună comparare a intensităților de fluorescență, caracteristice diferitelor probe studiate în raport cu un etalon.

În acest scop s-a folosit spectrofotometrul de tip SPECOL 10, prevăzut cu anexă de reflexie difuză $R_{45,0}$ [261]. Sursa de iluminare a fost înlocuită cu o lampă cu vapori de mercur de presiune joasă, de tip HQE 40, din spectrul căreia, prin intermediul monocromatorului, a fost selectată radiația de excitație $\lambda_{ex} = 365\text{nm}$. Pentru eliminarea influenței componente de excitație din fascicolul reflectat, înaintea fotocelulei s-a introdus un filtru cu scopul de a tăia radiația UV.

Ca etalon s-a ales proba cu emisia fluorescentă cea mai puternică. Valorile intensităților de fluorescență ale tuturor probelor au fost exprimate procentual în raport cu etalonul.

Metoda a doua oferă date suplimentare privind emisia fluorescentă a luminoforilor sintetizați într-un domeniu spectral. Metoda permite obținerea unui spectru de emisie cu determinarea lungimii de undă corespunzătoare intensității maxime de emisie, pentru excitație UV în domeniul 300 - 400 nm [262,263].

Metoda are la bază montajul prezentat în figura 3.1.

Radiația emisă de o lampă cu vapori de mercur de presiune înaltă de tip HBO este filtrată de filtrul F și focalizată prin intermediul unei lentile de cuarț L pe capătul fibrei optice Fo. Radiația emergentă din fibră cade pe proba P, situată în focarul obiect al condensului C. Radiația emisă de probă este colectată de condensor și focalizată în planul fantei de intrare a monocromatorului Carl Zeiss GDM 100. Energia luminoasă filtrată de monocromator este măsurată cu un tub fotomultiplicator.

Măsurarea semnalului de la fotomultiplicator s-a făcut prin metoda detecției sincrone: s-a utilizat un amplificator lock-in marca Unipan și un chopper mecanic (Ch). Achiziționarea și prelucrarea datelor s-a făcut cu un calculator PC Pentium și o interfață LabPC+ marca Național Instruments, cu un instrument virtual editat în mediul Lab View marca National Instruments.

Pentru a asigura invarianța geometrică a configurației de măsurare probele au fost montate într-o baterie special construită, care permite translatarea plan paralelă a acestora prin spotul de radiații emergent din fibra optică.

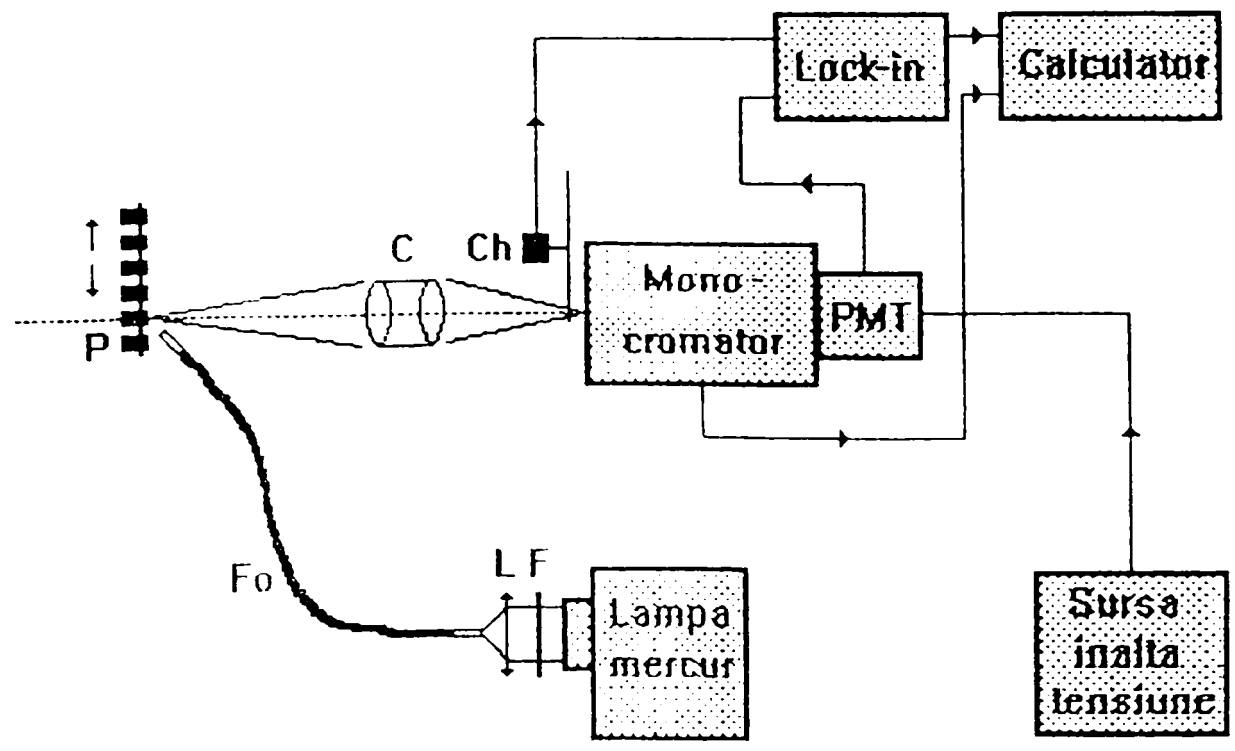


Fig. 3.1. Schema montajului pentru măsurătorile de spectroscopie de emisie

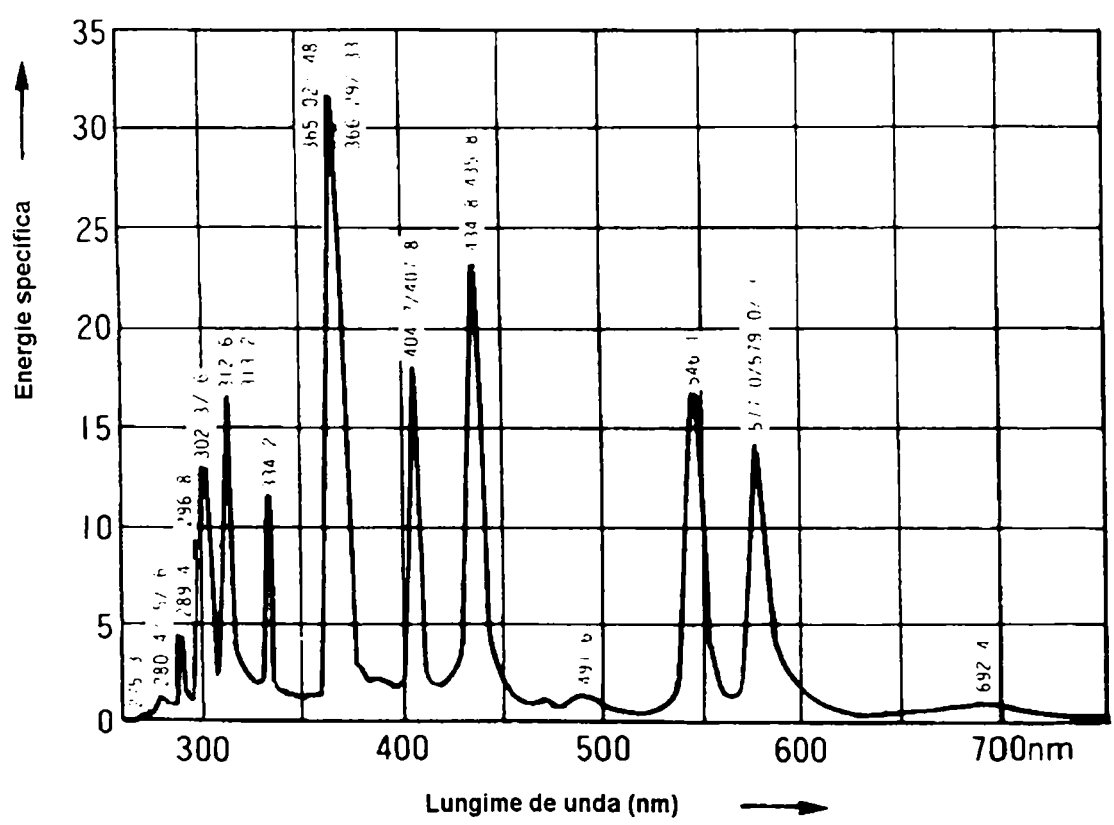


Fig. 3.2. Spectrul de emisie a lămpii de tip HBO

Excitarea probelor s-a realizat cu radiație UV în domeniul 300 – 400 nm, obținută prin filtrarea, cu un filtru UG1, a radiației emise de lampa cu vapori de mercur [263-264].

Spectrul de emisie al lămpii de tip HBO este prezentat în figura 3.2 [264].

Caracteristica de transmisie a filtrului UG1 (date de catalog) este prezentată în figura 3.3. După cum se poate observa, acest filtru prezintă o bandă de transmisie foarte slabă în domeniul 550 - 600 nm, fapt confirmat de spectrul de emisie determinat pentru radiația de excitație, prezentat în figura 3.4.

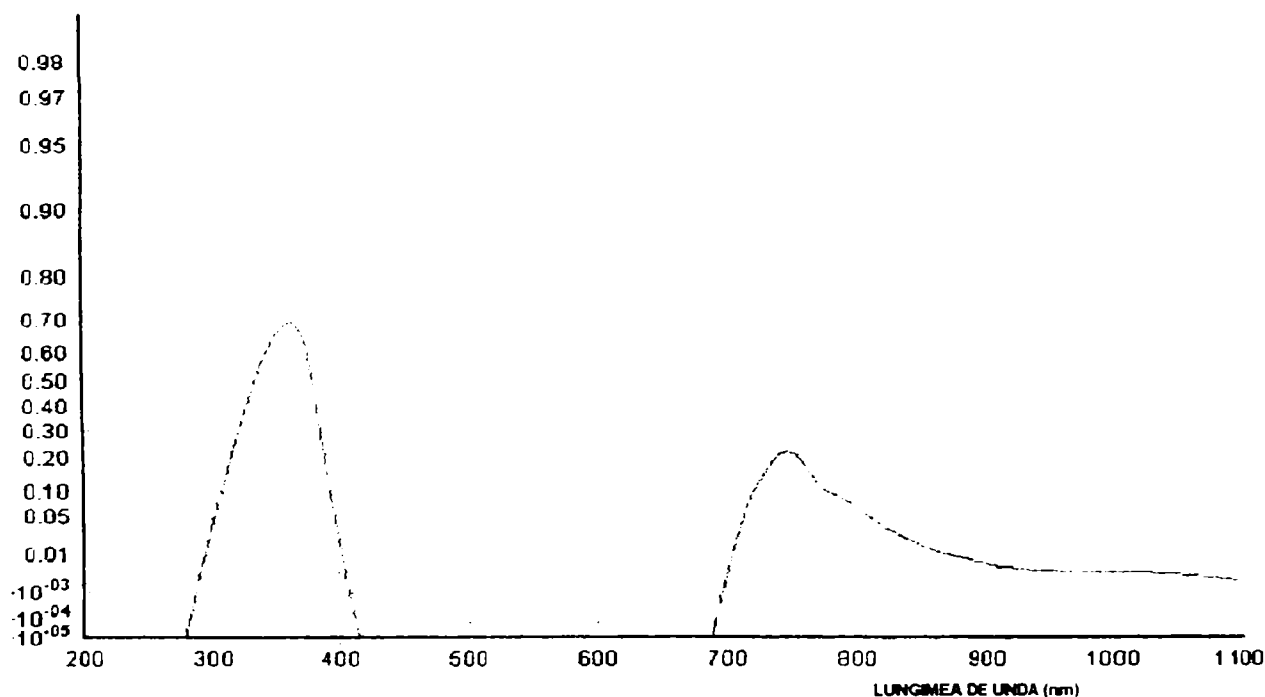


Fig. 3.3. Caracteristica de transmisie a filtrului UG1



Fig. 3.4. Spectrul de emisie a radiației de excitație

Cea de a treia metodă utilizată a permis determinarea atât a spectrului de excitație cât și a celui de emisie, acesta din urmă executat la o lungime de undă selectată a radiației de excitație.

Măsurătorile s-au realizat cu ajutorul unui spectrofluorimetru Perkin Elmer model 204 interfațat la calculator.

Prin utilizarea spectrofluorimetrului, determinările ulterioare au fost completate cu date privind comportarea luminoforilor derivate din spectrele de excitație.

De notat este faptul că datele obținute cu ajutorul spectrofotometrului SPECOL 10, adaptat scopului propus, au fost reproduse și confirmate de metodele specifice ulterioare [262].

3.2. Interacțiunea prin reacții în stare solidă a componentelor în sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$

3.2.1. Sinteza willemitei

3.2.1.1. Considerații teoretice privind sinteza willemitei prin reacții în stare solidă

Prin procese în stare solidă se definesc acele procese care se desfășoară la temperatură ridicată, la care iau parte numai reactanți solizi și care conduc la formarea unui compus solid.

La nivel macroscopic reacțiile în fază solidă se inițiază la contactul între reactanți și duc la formarea unui strat de produs al reacției, care separă parțial reactanții inițiali. Desfășurarea mai departe a reacției implică transportul de materie, respectiv migrarea reactanților prin stratul de produs.

Reacțiile în fază solidă sunt influențate de o serie de factori intrinseci (caracteristicile structurii cristaline, starea de defecte interioare, gradul de dispersie a reactanților, reactivitatea sporită a unor reactanți în stare "născândă") cât și de o serie de factori extrinseci (temperatura, presiunea, mineralizatorii), care intervin cu ponderi diferențiate în determinarea globală a interacțiilor [3].

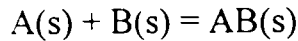
Formarea willemitei prin interacțiunea oxidului de zinc cu silicea a fost cercetată de Papst și Karl [265], care au stabilit că reacția în fază solidă în amestecuri de ZnO și SiO_2 decurge vizibil la temperatura de $900^\circ C$, la care independent de compoziția amestecului se formează numai willemite. La temperatura de $980^\circ C$ randamentul produsului după 96 de ore este de aproximativ 100%.

La încălzirea oxizilor reactanți procesul de interacțiune dintre ei trece printr-o serie de etape. Primele linii ale willemitei în amestecul de reacție (presat) se pot observa după menținerea pe durata a câtorva ore a amestecului la temperatura de $800^\circ C$, atunci când se

utilizează SiO_2 sub formă de cuarț, sau la temperatura de $950^\circ C$. în cazul silicei obținută prin hidroliza SiF_4 .

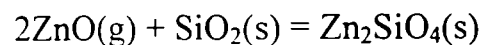
În procesul de reacție s-a stabilit prin utilizarea adsorbției coloranților că ortosilicatul se formează pe granulele de silice, oxidul de zinc fiind reactantul acoperitor.

Reacția de formare a Zn_2SiO_4 , din oxizi a fost studiată și de Jander [266]. După concepția sa, în cazul general al unei reacții de tipul:



înaintea formării primelor cristale de tipul AB, are loc numai o difuzie redusă a lui A în straturile superficiale ale lui B. Structurile amorfe nu au fost detectate decât într-o mică măsură. Este însă absolut posibil să apară în cantități mai mari acolo unde condițiile de cristalizare sunt foarte slabe.

În cazul concret al reacției:



SiO_2 aflat într-o stare amorfă facilitează difuzia ZnO datorită structurii sale puternic afânate. În SiO_2 amorf, la temperaturi relativ ridicate, particulele elementare posedă o mobilitate foarte redusă, ceea ce explică trecerea extrem de lentă în formă cristalizată. Datorită acestui fapt este posibilă formarea unei cantități mai mari de produse amorfe intermediare înaintea apariției produsului final cristalizat.

În tabelul 3.1. sunt prezentate valorile gradului de transformare rezultat prin calcinarea timp de 6 ore la diferite temperaturi a unui amestec de $ZnO:SiO_2$ în proporție molară 2:1. Substanțele inițiale ZnO și SiO_2 sub formă amorfă, au fost purificate, măcinate și omogenizate, apoi părți din amestecul respectiv au fost introduse într-un cuptor electric de laborator.

Tabelul 3.1.

Temperatura [$^\circ C$]	700	800	900	940	1000	1100	1150	1200	1250
Gradul de transformare [%]	1.0	2.2	4.2	7.0	8.8	15.7	26.7	37.9	42.9

Din datele analizei roentgeno-structurale a rezultat că primele linii ale Zn_2SiO_4 apar prin încălzirea timp de 6 ore la $950^\circ C$ a amestecului amorf ZnO și SiO_2 în proporția 2:1. În cazul ridicării în continuare a temperaturii, se observă creșterea numărului și a intensității liniilor caracteristice ale Zn_2SiO_4 , în timp ce liniile ZnO devin mai slabe. Ele dispar cu desăvârșire doar după o calcinare de 10 ore la $1300^\circ C$.

Pe baza măsurătorilor intensității liniilor de difracție și ale pozițiilor acestora, s-a putut trage concluzia că rețeaua primelor cristale de Zn_2SiO_4 la temperaturi scăzute de calcinare este deranjată, defectele de rețea dispărând doar odată cu creșterea temperaturii de reacție.

Chiar și în cazul unei reacții simple între doi compuși solizi inițiali, cu formarea unui compus nou, reacția se petrece în mai multe etape, corespunzând unor procese elementare simple dependente sau independente, cum sunt: transportul reactanților din interior la suprafața interfazică, reacția (activarea) reactanților pe această suprafață și transportul produșilor de reacție în interiorul fazelor. Un asemenea studiu efectuat de Jander [266] asupra formării Zn_2SiO_4 a dus la concluziile prezentate succint în cele ce urmează.

Până la $500^\circ C$ se observă o creștere a capacității catalitice și a capacității de adsorbție față de coloranți a amestecului de ZnO și SiO_2 supus calcinării. Energia de activare aparentă rămâne aceeași, dat fiind faptul că natura centrelor active (ZnO sau particulele vecine de ZnO și SiO_2) a rămas aceeași. În acest caz va avea loc doar o deformare a structurii rețelelor de ZnO sau SiO_2 în stratul de contact.

În intervalul de temperatură $500-800^\circ C$ are loc scăderea capacității catalitice; în mod corespunzător, capacitatea de adsorbție față de coloranți scade. Particulele superficiale, inițial slab legate, se unesc mai puternic. Resturile de valență răspunzătoare pentru activitatea ridicată dispar în cea mai mare parte. Energia de activare se menține în limitele anterioare. Aceasta este perioada formării moleculelor hibride ("cvasimoleculelor").

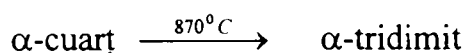
În intervalul $790-910^\circ C$ apar pentru prima dată (roentgenografic) produșii reacției în fază solidă; primele cristale de Zn_2SiO_4 au rețeaua rigidă. Capacitatea catalitică este diferită față de cea din cazul precedent, iar capacitatea de adsorbție crește. Căldura de activare aparentă Q scade la jumătate.

Toate aceste date experimentale se explică cu ușurință considerând cristalele de Zn_2SiO_4 cu defecte drept purtătoare ale proprietăților catalitice (fie singure, fie împreună cu reactanții). Încercările de separare a interfeței de reacție față de componentele inițiale fac probabilă

interpretarea conform căreia particulele de ZnO se deplasează spre cele de SiO_2 , depunându-se pe acestea și ducând la formarea cristalelor de silicat de zinc.

Prin încălzire peste $965^{\circ}C$ are loc o modificare discontinuă a valorii proprietăților catalitice. Valoarea energiei de activare Q atinge cote ridicate. Defectele de rețea ale primelor cristale se "vindecă". Randamentul reacției la $1000^{\circ}C$ este de 9%. Activitatea substanțelor inițiale scade. La $1000^{\circ}C$ doar acestea mai sunt responsabile pentru efectele catalitice, în timp ce, datorită "vindecării" rapide a defectelor de rețea și a numărului neînsemnat al acestora, particulele de silicat contribuie doar în mică măsură la activitatea totală.

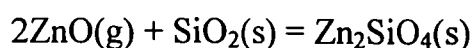
Un domeniu de temperatură deosebit de important se situează în jurul punctului de transformare:



Nu este surprinzător faptul că cuarțul manifestă o reactivitate deosebită în acest domeniu datorită rețelei în curs de transformare. Mai mult decât atât, chiar amestecul pulverulent cu SiO_2 amorf drept componentă prezintă proprietăți deosebite în jurul acestei temperaturi. Acest fapt ar putea sugera presupunerea conform căreia cele mai mici sfere de acid silicic amorf ar putea prezenta structura cuarțului și în consecință să sufere transformarea amintită. Pozițiile active, deosebite din punct de vedere energetic, se găsesc în număr mai redus față de cele mai puțin active care se găsesc în număr mai mare.

În concluzie, s-a observat că nu se pot aprecia deosebiri esențiale în mersul reacției, fie că e vorba de SiO_2 amorf sau cristalin. La apariția primelor produse de cristalizare nu apar cantități sesizabile de produse amorfe intermediare. În sfârșit, se poate afirma că ZnO se deplasează spre SiO_2 pentru a forma la suprafața acestuia cristale de Zn_2SiO_4 .

Pentru determinarea cineticii de reacție s-au făcut măsurători termogravimetrice din care s-au calculat constantele parabolice de reacție la formarea Zn_2SiO_4 , presupunând că solubilitatea ZnO în SiO_2 este neglijabilă. A fost măsurată creșterea în greutate a unui cilindru mic de cristobalit care a reacționat cu ZnO în stare de vapori după reacția [267]:



Creșterea în greutate, deci implicit a stratului de produs, prezintă la început o dependență liniară care la $1300^{\circ}C$, pentru o grosime a stratului de produs de $5\mu m$, se transformă în dependență parabolică.

În interpretarea teoretică a constantelor parabolice de reacție măsurate pentru reacția în stare solidă considerată, trebuie îndeplinită cerința unui echilibru termodinamic local în condiții de electroneutralitate date de transportul de ioni mobili în produsul de reacție. Numai în acest fel este posibilă compararea constantelor de reacție calculate cu cele obținute experimental pentru reacția în stare solidă de obținere a willemitei.

În condiții de neutralitate, se poate da pentru constanta k a legii de creștere parabolică ecuația de forma:

$$k = \gamma \cdot \overline{D}_i \frac{|\Delta G^0|}{RT}$$

unde:

- γ - factor care depinde de mecanismul de reacție;

- \overline{D}_i - coeficientul mediu de difuzie al componentelor (particulele care determină viteza);

- ΔG^0 - entalpia liberă;

- R - constanta universală a gazelor;

- T - temperatura absolută.

La reacția de tipul: $2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$ se presupune că mobilitatea diferiților ioni se deosebește ca ordin de mărime. Pentru formarea Zn_2SiO_4 au fost propuse în mod pur formal opt mecanisme posibile de reacție, prezentate în tabelul 3.2., care se pot împărți în trei grupe pentru fiecare din cele trei categorii de ioni (Zn^{2+} , O^{2-} , Si^{4+}) care determină viteza de reacție, bazate pe mobilitatea diferită a ionilor Zn^{2+} , O^{2-} , Si^{4+} și tipul de conductibilitate ionică sau electronică.

Dacă se cunoaște entalpia de formare a Zn_2SiO_4 și doi din cei trei coeficienți medii de difuzie ar trebui să fie posibilă precizarea fiecărui mecanism de reacție.

Din cauza erorilor care apar la măsurarea constantei de reacție și a coeficienților de difuzie, prin comparația valorilor calculate și măsurate pentru constanta de reacție, se poate determina grupa ionului care determină viteza de reacție, în cadrul unei grupe fiind posibile maximum trei mecanisme. În continuare, pe baza unor considerații legate de mărimea, capacitatea de legare a ionilor și sarcina acestora se poate stabili mecanismul reacției.

Tabel 3.2. Mecanisme de reacție propuse pentru reacția $2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$

Gr.	Caz		γ	Reacție parțială la limita fazelor ZnO/Zn_2SiO_4	Reacție parțială la limita fazelor SiO_2/Zn_2SiO_4
A	I	$\bar{D}_{Zn^{2+}} \gg \bar{D}_{Si^{4+}} \gg \bar{D}_{O^{2-}}$	4	$Si^{4+} + 4ZnO = Zn_2SiO_4 + 2Zn^{2+}$	$2Zn^{2+} + 2SiO_2 = Zn_2SiO_4 + Si^{4+}$
	II	$\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{Si^{4+}} \gg \bar{D}_{Zn^{2+}}$	1	$2ZnO + Si^{4+} + 2O^{2-} = Zn_2SiO_4$	$SiO_2 = Si^{4+} + 2O^{2-}$
	III	$\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{Si^{4+}} \gg \bar{D}_{Zn^{2+}}$	1	$Si^{4+} + 4e^- + O_2(g) + 2ZnO = Zn_2SiO_4$	$SiO_2 = Si^{4+} + 4e^- + O_2(g)$
B	IV	$\bar{D}_{Zn^{2+}} \gg \bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{Si^{4+}}$	1	$ZnO = Zn^{2+} + O^{2-}$	$Zn^{2+} + O^{2-} + 1/2SiO_2 = 1/2Zn_2SiO_4$
	V	$\bar{D}_{Si^{4+}} \gg \bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{Zn^{2+}}$	1	$2ZnO + Si^{4+} + 2O^{2-} = Zn_2SiO_4$	$SiO_2 = Si^{4+} + 2O^{2-}$
C	VI	$\bar{D}_{Si^{4+}} \gg \bar{D}_{Zn^{2+}} \gg \bar{D}_{O^{2-}}$	2	$Si^{4+} + 4ZnO = Zn_2SiO_4 + 2Zn^{2+}$	$2Zn^{2+} + 2SiO_2 = Zn_2SiO_4 + Si^{4+}$
	VII	$\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{Zn^{2+}} \gg \bar{D}_{Si^{4+}}$	1/2	$ZnO = Zn^{2+} + O^{2-}$	$Zn^{2+} + O^{2-} + 1/2SiO_2 = 1/2Zn_2SiO_4$
	VIII	$\bar{D}_{O^{2-}} \gg \bar{D}_{Zn^{2+}} \gg \bar{D}_{Si^{4+}}$	1/2	$ZnO = Zn^{2+} + 2e^- + 1/2O_2(g)$	$Zn^{2+} + 2e^- + 1/2O_2(g) + 1/2SiO_2 = 1/2Zn_2SiO_4$

Pentru $\bar{D}_{Zn^{2+}}$ există valori numai într-un domeniu foarte redus de temperatură. Dacă se consideră, în analogie cu alte cazuri studiate, că mobilitatea Zn^{2+} în Zn_2SiO_4 nu este mai mică decât mobilitatea celorlalte categorii de ioni în tot domeniul de temperatură cercetat, rezultă că

Zn_2SiO_4 se formează prin difuzia echidirecțională a ionilor Zn^{2+} și O^{2-} (grupa B, caz IV, tabelul 3.2.). Acest fapt a putut fi stabilit prin compararea constantei parabolice de reacție măsurate și calculate pentru $\bar{D}_{Zn^{2+}}$ și $\bar{D}_{Si^{4+}}$ cunoscuți. În conformitate cu formula de calcul a constantei k se poate stabili pentru oxigen $\bar{D}_{O^{2-}} = 10^{-2} \exp(-66000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$ în intervalul de temperatură 1200-1350°C.

Totodată, în literatură sunt semnalate studii privind influența unor mineralizatori asupra formării luminoforilor $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$, conform cărora intensitatea emisiei luminescente scade la adaosul fondanților, efectul fiind mai slab cu creșterea razei cationilor. Pe de altă parte, reacția de formare a luminoforilor nu este afectată de prezența mineralizatorilor. Drept mineralizatori s-au folosit: Li_2SO_4 , $LiCl$, $NaCl$, KCl , $CsCl$, $BaCl_2$ [268].

Alte studii arată că chiar și la un tratament termic de două ore la 1350°C, reacția în fază solidă dintre carbonatul de zinc și acidul silicic este incompletă. Au fost studiate posibilități de accelerare a formării silicaturii de zinc prin calcinarea reactanților sub presiune ridicată. Probele conținând un amestec intim de ZnO și SiO_2 în raport stoechiometric corespunzând willemitei au fost calcinate timp de o oră la 900°C sub o presiune de 4 tone/in². Deși, după cum era de așteptat, acest tratament ar fi trebuit să ducă la o îmbunătățire a contactului dintre reactanți, reacția a fost tot incompletă, faza cristalină majoritară fiind ZnO . În realitate, comparând diferitele maxime relevante din spectrele RX s-a constatat că raportul ZnO la Zn_2SiO_4 obținut pentru proba calcinată sub presiune ridicată este aproximativ același ca și cel obținut pentru proba calcinată la aceeași temperatură la presiune atmosferică. Aceste rezultate indică faptul că îmbunătățirea contactului între ZnO și SiO_2 peste gradul de contact obținut prin amestecarea normală nu reprezintă un factor în viteza de formare a Zn_2SiO_4 [269].

3.2.1.2. Influența unor parametri experimentali asupra formării willemitei prin reacții în stare solidă

Având în vedere informațiile oarecum contradictorii prezentate din datele de literatură privind interacțiunea componentelor în sistemul $ZnO - SiO_2$, cât și necesitatea stabilirii unor parametri de sinteză optimi pentru obținerea luminoforilor pe bază de willemite, în cadrul lucrărilor experimentale s-a abordat studiul sintezei prin reacția în stare solidă dintre ZnO și SiO_2 urmărind influența unor parametri experimentali care pot influența compoziția fazală, randamentul de transformare și cristalinitatea produșilor finali [270].

Pentru sinteză s-au utilizat ca materii prime oxidul de zinc produs de ICECHIM-Filiala Târnăveni cu următoarele caracteristici: conținut de PbO -max 0.1%; Fe_2O_3 -max 0.005%; Zn liber max.0.01%; sulfati-max 0.1%; cloruri-max 0.01%; calciu-max 0.08%; subst. solubile în apă-max 0.01%; subst. insol. în HCl -max 0.01% , iar ca sursă de SiO_2 : anhidridă silicică -Fluka. În tabelul 3.3. sunt prezentați parametrii experimentali și compoziția molară a probelor sintetizate.

Amestecul oxidic a fost, într-o primă etapă, omogenizat manual în stare uscată, s-a continuat apoi cu o omogenizare umedă în stare de pastă, iar în final a fost uscat și reomogenizat. După uscare, arderea probelor s-a realizat în creuzete de porțelan, în vrac, în stare ușor tasată, în cuptor electric de laborator la temperaturi cuprinse între 850° și $1350^\circ C$, cu palier la temperatura maximă de până la 4 ore. Răcirea probelor s-a realizat lent conform vitezei naturale de răcire a cuptorului.

Pentru a testa influența măririi suprafeței de contact dintre reactanți, amestecul reactant a fost compactizat în prealabil, unele dintre masele experimentale fiind compactizate sub formă de pastile cu diametru de 2.5 cm, cu ajutorul unei prese hidraulice, la o presiune de 1000 kgf/cm^2 și apoi supuse tratamentului termic.

S-a urmărit, de asemenea, influența dublei calcinări cu reomogenizare intermediară.

S-a considerat că omogenizarea cât mai avansată a amestecului reactanților este un parametru care poate avea un efect important asupra gradului de transformare. În acest sens la unele compoziții s-a realizat omogenizarea mecanică a reactanților pe cale umedă, în moară planetară cu bile , la un raport material:apă:bile de 1:1.5:2 timp de 0.5 ore.

În cazul probei simbolizate A17 s-a mărit proporția de SiO_2 cu 10% molare față de cea stoechiometrică, urmărind deplasarea echilibrului reacției în sensul consumării ZnO .

Pentru identificarea compoziției fazale a maselor sintetizate și pentru urmărirea evoluției reacției s-a făcut apel la metoda roentgencristalografică, utilizându-se în acest scop un difractometru RX de tip DRON 2.0, folosind radiația CuK_α .

Urmărirea transformărilor fizico-chimice care au loc în timpul tratamentului termic a amestecului reactant s-a realizat prin analiză termică complexă.

Tabelul 3.3. Compoziția molară a probelor și parametrii experimentali de sinteză

Ind. probă	Raport molar ZnO:SiO ₂	Omogenizare	Temperatura maximă de calcinare [°C]	Timp [h]	Obs
A1	2:1	manuală	850	2	
A2	2:1	manuală	900	2	
A3	2:1	manuală	950	2	
A4	2:1	manuală	1000	2	
A5	2:1	manuală	1050	2	
A6	2:1	manuală	1100	2	
A7	2:1	manuală	1150	2	
A8	2:1	manuală	1200	2	
A9	2:1	manuală	1250	2	
A10	2:1	manuală	1300	2	
A11	2:1	manuală	1350	2	
A12	2:1	manuală	1350	4	
A13	2:1	manuală	1300	2	*
			1350	2	
A14	2:1	manuală	1350	2	**
A15	2:1	manuală	1350	4	**
A16	2:1	mecanică	1350	1	**
A17	2:1.1	mecanică	1350	1	**
A18	1:1	manuală	1350	2	**

* Dublă calcinare cu omogenizare intermediară

** Compactizare mecanică

În figura 3.5. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale unora dintre probele sintetizate, în figura 3.6. este prezentat spectrul de difracție RX al probei 18, cu raport molar $ZnO:SiO_2$ de 1:1, iar în tabelul 3.4. sunt redate caracteristicile difractometrice ale tuturor probelor sintetizate, în domeniul unghiular $10.17-19.4085^\circ$.

Din studiul difractogramelor se constată că, indiferent de raportul molar al reactanților, fazele cristaline prezente sunt: willemitul, oxidul de zinc și cristobalitul.

Spectrele de difracție RX ale probelor pun în evidență următoarele: în seriile A1-A5 fazele cristaline care apar sunt oxidul de zinc și willemitul, oxidul de zinc fiind fază majoritară. Reflexele corespunzătoare willemitolui de la $\theta = 17.004^\circ$ ($d = 2.634 \text{ \AA}$, $I/I_0 = 100$) se modifică după cum urmează: la proba A1 apare ca o ușoară scindare a maximumului corespunzător oxidului de zinc de la $\theta = 17.21^\circ$ ($d = 2.6033 \text{ \AA}$, $I/I_0 = 44$), ca apoi să crească în intensitate, ajungând ca la proba A5 să apară ca o linie distinctă.

La probele A6-A10 maximele de difracție ale willemitolui de la $\theta = 17.004^\circ$ cresc în intensitate, ajungând ca la proba A8 să depășească în intensitate semnalele corespunzătoare oxidului de zinc de la $\theta = 17.21^\circ$, care la proba A10 apar ca o ușoară scindare la maximumul de difracție corespunzător willemitolui.

Intensitatea maximelor de difracție corespunzătoare willemitolui, din spectrele RX ale probelor A11-A17, cresc în intensitate, în timp ce semnalele corespunzătoare oxidului de zinc scad, ajungând ca la proba A17, maximele de difracție ale oxidului de zinc să fie foarte slabe, maximumul de difracție de la $\theta = 18.126^\circ$ ($d = 2.4759 \text{ \AA}$, $I/I_0 = 100$) să aibă o intensitate relativă de 0.71% în raport cu cel mai intens maxim al probei de la $\theta = 17.004^\circ$ corespunzător willemitolui.

Referitor la maximele de difracție corespunzătoare willemitolui de la $\theta = 15.771^\circ$ ($d = 2.834 \text{ \AA}$, $I/I_0 = 95$) și cele ale oxidului de zinc de la $\theta = 15.885^\circ$ ($d = 2.8143 \text{ \AA}$, $I/I_0 = 57$) se remarcă că acestea nu apar separate, reflexele apărând sub forma unui singur maxim care se deplasează de la unghiuri mai mari ($\theta = 15.885^\circ$), caracteristice oxidului de zinc, spre unghiuri mai mici ($\theta = 15.771^\circ$) odată cu intensificarea semnalelor corespunzătoare willemitolui.

Spectrul de difracție RX al probei A18 cu raport molar $ZnO:SiO_2$ de 1:1, prezentat în figura 3.6., în concordanță cu datele prezentate în literatură, pune în evidență faptul că în sistemul $ZnO - SiO_2$, la presiune normală, se formează doar ortosilicatul de zinc. Absența metasilicatului de zinc este surprinzătoare, deoarece în sisteme de tipul $MeO - SiO_2$ similare, metasilicatul se formează.

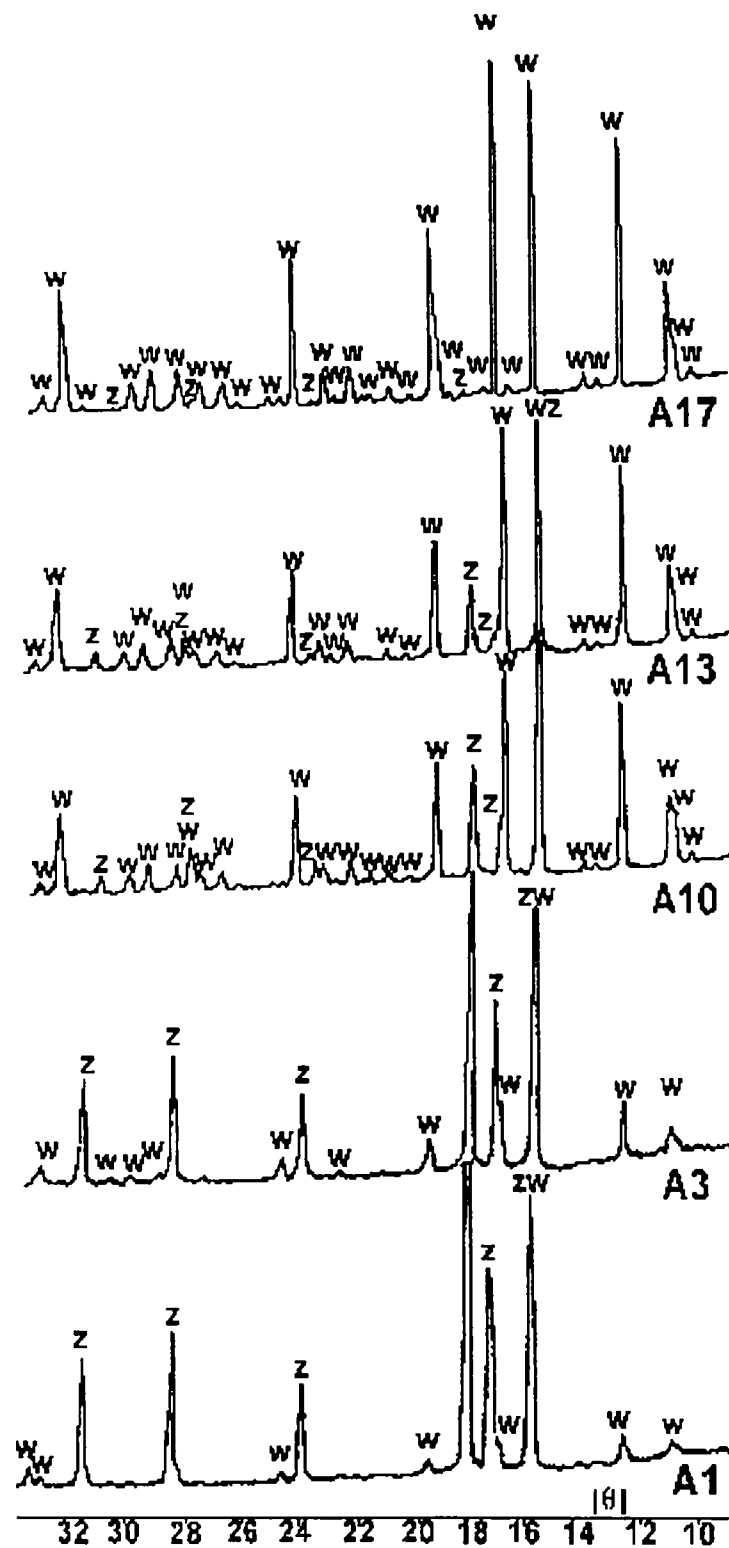


Fig. 3.5. Spectrele de difracție RX ale probelor A1, A3, A10, A13, A17

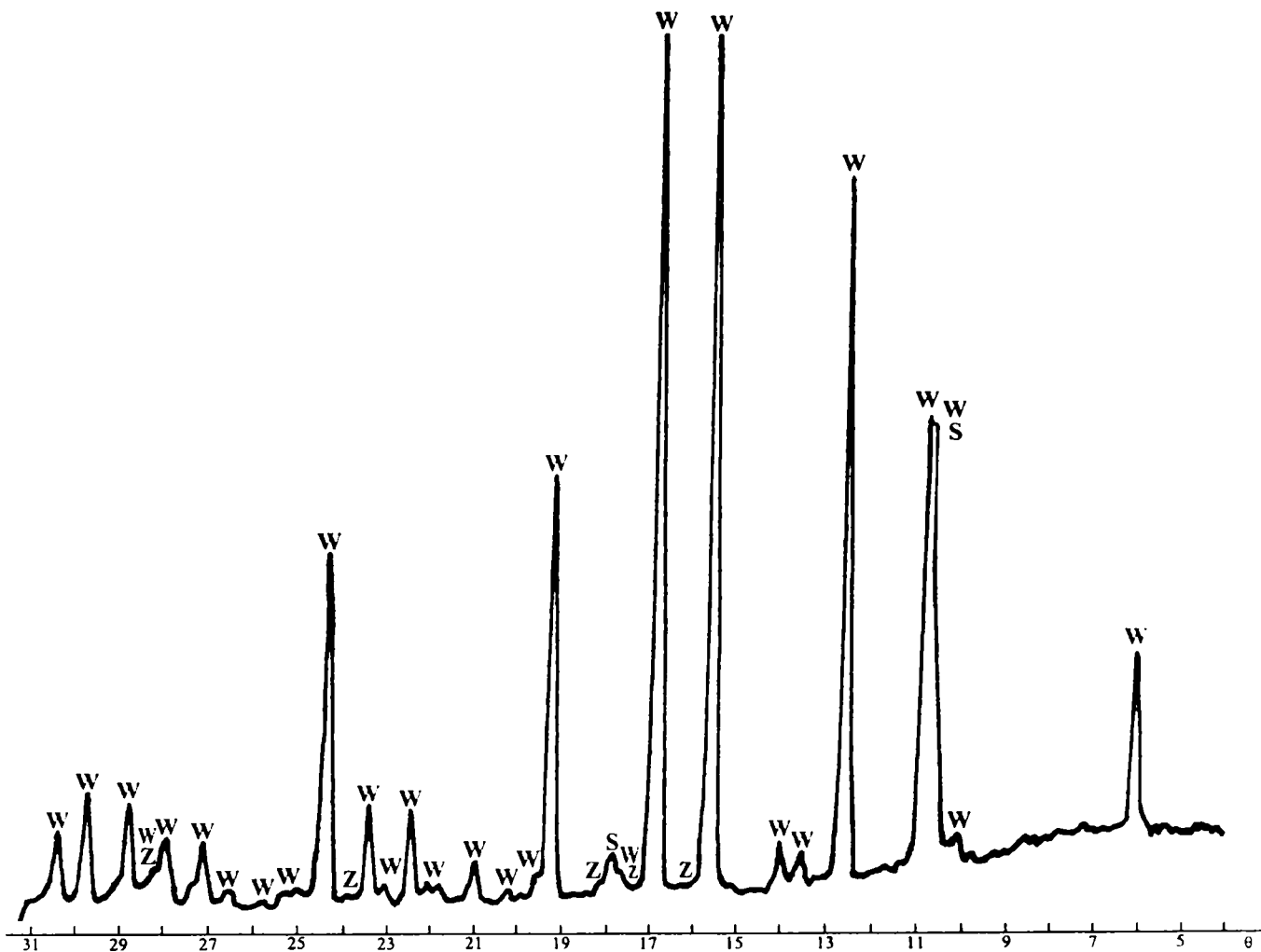


Fig. 3.6. Spectrul de difracție RX al probei A18

Leverenz [35] postulează existența unei structuri deficitare între compoziția orto și metasilicatului de zinc. Această opinie s-a bazat pe observațiile din studiile de difracție RX conform cărora la rapoarte ZnO/SiO_2 situate între compoziția orto și metasilicatului nu apar faze noi și că atunci când probele au fost preparate cu acid silicic, ca sursă de silice, difractogramele RX rămân neschimbate. Studiile microscopice și de difracție RX, ulterioare, asupra compozițiilor situate între Zn_2SiO_4 și SiO_2 (introdus ca acid silicic) au pus în evidență faptul că silicea nu este susceptibilă să formeze o modificare cristalină, chiar și la tratamente termice prelungite și că nu apare ca particule izolate, ci pare să formeze o cochilie (“cocoon”) în jurul cristalelor de Zn_2SiO_4 [35].

Tabelul 3.4. Caracteristicile difractometrice ale probelor sintetizate

Ind. probă	θ [°]	10.17	10.823	11.03	12.765	13.65	14.14	15.77	15.885	16.45	17.004	17.21	17.704	18.126	18.88	19.41
	d [Å]	4.35	4.10	4.026	3.486	3.264	3.153	2.834	2.8143	2.720	2.634	2.6033	2.533	2.4759	2.381	2.318
	I/I ₁₀₀	4	18	35	80	4	8	95	57	4	100	44	2	100	2	45
	fază crist.	w	w	w	w	w	w	w	z	w	w	z	w	z	w	w
A1		0.85	1.98	3.39	7.91	0.28	0.56		61.30	0.28	6.21	43.79	0.56	100.00	0.56	2.82
A2		0.93	3.09	4.01	10.19	0.31	0.62		63.27	0.31	12.35	43.83	1.23	100.00	0.62	4.63
A3		1.38	4.83	6.21	14.83	0.69	0.69		67.59	0.34	16.55	43.79	1.72	100.00	0.34	7.93
A4		1.42	5.69	8.54	18.51	0.71	1.07		66.90	0.36	22.78	43.77	1.78	100.00	0.36	9.61
A5		1.46	5.47	12.77	29.56	1.82	1.82		70.07	0.73	38.32	43.80	1.82	100.00	0.36	15.33
A6		1.67	7.92	16.25	43.33	2.50	2.50		82.08	0.83	50.42	43.75	1.67	100.00	0.42	23.33
A7		2.86	24.76	30.95	63.81	3.33	4.29	100.00	100.00	0.95	79.05	38.57	1.90	97.14	0.48	38.57
A8		2.61	19.57	31.30	69.57	3.48	4.35	100.00	100.00	1.30	83.91	31.30	1.74	75.22	0.43	40.87
A9		3.08	25.11	30.84	68.28	3.52	4.41	100.00	100.00	0.88	87.22	30.40	2.20	72.69	0.44	42.73
A10		3.02	21.55	29.31	68.97	3.02	4.74	100.00	100.00	1.29	86.64	20.69	1.72	46.12	0.86	48.71
A11		3.76	25.27	34.95	72.58	3.23	4.30	100.00	100.00	1.08	95.70	15.59	1.08	36.02	0.54	48.39
A12		3.45	16.26	28.08	69.95	2.96	4.43	100.00	100.00	0.99	90.15	14.78	1.48	30.05	0.99	47.29
A13		3.60	21.17	31.53	63.96	3.60	4.50	100.00	100.00	0.90	86.49	12.61	1.35	27.03	0.90	50.00
A14		3.74	18.69	33.64	77.10	3.27	5.14	100.00	100.00	0.93	99.53	13.08	1.40	28.97	0.93	49.07
A15		3.69	14.75	29.49	68.66	4.15	5.07	100.00	100.00	0.92	92.17	7.37	1.38	14.75	0.92	48.85
A16		2.65	8.82	27.06	69.41	3.24	3.82	96.18	100.00	0.59	100.00		1.18	2.65	0.29	45.59
A17		3.19	10.14	26.38	68.70	3.19	4.35	95.65	100.00	0.58	100.00		1.45	0.72	0.87	45.80
A18*		3.14	49.74	52.36	81.15	3.66	6.28	97.91	100.00	0.52	100.00		2.60	2.08	1.05	50.26

*În spectrul de difracție RX se mai poate remarca și maximul de difracție de la $\theta = 18.039^\circ$ ($d = 2.4874 \text{ \AA}$, $I/I_{100} = 13$) caracteristică cristobalului care are o intensitate relativă de 5.24%, față de linia de intensitate maximă a probei. De asemenea, pe baza considerațiilor prezentate se poate aprecia și prezența maximului cristobalului de la $\theta = 10.992^\circ$ ($d = 4.0397 \text{ \AA}$, $I/I_{100} = 100$).

w = willemite (JCPDS 08-0492) ; z = oxid de zinc (JCPDS 36-1451); s = cristobalit (JCPDS 39-1425).

Unii autori [271] au avansat ideea potrivit căreia ortosilicatul de zinc formează soluții solide cu silicea. În alte lucrări s-a propus și s-a explicat modelul cristalochimic al luminoforului pe bază de willemite cu exces de SiO_2 , conform căruia, în sistemul $ZnO - SiO_2$ se întâlnesc toate compozițiile de la ortosilicat de zinc la SiO_2 .

Pentru obținerea unor date suplimentare asupra compoziției probelor din sistemul $ZnO - SiO_2$, cu conținut de SiO_2 în exces față de compoziția stoechiometrică a ortosilicatului alți cercetători [271] au sintetizat probe prin calcinarea la $1250^\circ C$ timp de 2 ore a unor amestecuri cu rapoarte molare $ZnO:SiO_2$ de 2:1 până la 1:5, utilizând ca sursă de silice aerosilul. Aerosilul utilizat a rămas sub formă amorfă chiar și după 5 ore de tratament termic la $1250^\circ C$, pe difractogramele RX neapărând faze cristaline.

Spectrele de difracție RX ale probelor sintetizate au pus în evidență redistribuirea intensităților relative ale întregului complex de linii pe difractograme, care poate explica prezența liniilor SiO_2 și ale Zn_2SiO_4 . La creșterea conținutului de SiO_2 în amestecul de reacție valoarea absolută a intensității liniilor analitice ale ortosilicatului de zinc scade, iar variația intensității liniilor se corelează cu conținutul de ortosilicat de zinc.

La probele cu abatere mare de la stoechiometrie, cu SiO_2 în exces mai mare, silicea a fost pusă în evidență ca fază cristalină diferită.

Dependența directă dintre cantitatea de dioxid de siliciu în exces și intensitatea liniei sale analitice nu s-a putut observa din difractograme. De aceea, s-a presupus că o parte din silicea în exces rămâne în stare amorfă, fapt confirmat de investigații de rezonanță electronică paramagnetică și spectroscopie optică [271].

Din studiul spectrului de difracție RX se constată la proba A18, figura 3.6., o creștere a intensității relative a maximului de difracție situat la $d = 4.10 \text{ \AA}$ ($\theta = 10.823^\circ$, $I/I_0 = 18$), în raport cu cel de la $d = 4.026 \text{ \AA}$ ($\theta = 11.03^\circ$, $I/I_0 = 35$) față de cele caracteristice willemitei pur. Astfel, raportul dintre intensitățile relative ale celor două maxime în proba A18 este de aproximativ 0.95 pe când la willemite pur raportul corespunzător este de 0.51. Se presupune că o asemenea creștere a intensității maximului de difracție este datorată existenței unei faze cristobalitice, mai concret maximului de difracție cu $d = 4.0397 \text{ \AA}$ ($\theta = 10.992^\circ$, $I/I_0 = 100$), caracteristic cristobalitului.

O asemenea analiză se poate recunoaște și pentru linia caracteristică cristobalitului cu $d = 2.4874 \text{ \AA}$ ($\theta = 18.039^\circ$, $I/I_0 = 13$) care este situată între un maxim scindat caracteristic

willemitului de la $d = 2.533 \text{ \AA}$ ($\theta = 17.704^\circ$, $I/I_0 = 2$) și unul caracteristic oxidului de zinc de la $d = 2.4759 \text{ \AA}$ ($\theta = 18.126^\circ$, $I/I_0 = 100$), situație care nu se întâlnește la celelalte probe sintetizate, cu un raport molar $ZnO:SiO_2$ mai mare.

În consecință, se confirmă concluziile din literatură asupra absenței unor faze nestoechiometrice în probele cu raport molar $ZnO:SiO_2$ mai mic decât 2:1. Excesul de silice este prezent (probabil nu integral) sub formă de cristobalit.

Pentru urmărirea influenței diferiților parametri tehnologici, s-a calculat raportul R, care s-a considerat ca fiind proporțional cu gradul de transformare al reactanților:

$$R = \frac{I_{2.318}}{I_{2.4759}} \quad \text{unde:}$$

$I_{2.318}$ - maximul de difracție corespunzător distanței interplanare $d=2.318 \text{ \AA}$ ($\theta=19.41^\circ$, $I/I_0=45$), corespunzătoare willemitului;

$I_{2.476}$ - maximul de difracție corespunzător distanței interplanare $d=2.4759 \text{ \AA}$ ($\theta=18.126^\circ$, $I/I_0=100$), corespunzătoare oxidului de zinc.

Întrucât valorile absolute ale intensităților pot fi influențate de sensibilitatea aparatului de măsură și de gradul de cristalinitate a probei, ca mărime ce depinde exclusiv de gradul de transformare s-a ales raportul intensităților celor două linii, care evident, nu se suprapun. Valorile numerice corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 3.5.

Datele cuprinse în tabelul 3.5. cât și spectrele de difracție RX pun în evidență faptul că, odată cu creșterea temperaturii de calcinare, gradul de transformare crește continuu, cu salturi între 1000°C și 1150°C , respectiv 1250°C și 1300°C .

Creșterea duratei tratamentului termic duce, de asemenea la creșterea gradului de transformare, într-o măsură mai mare însă, la probele compactizate mecanic (proba A15 în comparație cu proba A14), decât la cele doar tasate (proba A12 în comparație cu proba A11).

Dacă se analizează comparativ valoarea raportului R obținută pentru proba A12 cu valoarea obținută pentru proba A13, rezultă că la aceeași durată a tratamentului termic, gradul de transformare este mai mare dacă se realizează o dublă calcinare cu omogenizare intermediară.

Totodată, trebuie remarcată influența deosebit de favorabilă a omogenizării mecanice a amestecului reactant, care prezintă un grad de transformare avansat în comparație cu aceeași

probă omogenizată manual, chiar și la o durată de tratament termic mai redusă (proba A16 comparativ cu probele A14 și A15).

Este de menționat, de asemenea că omogenizarea avansată a reactanților are o influență deosebită, chiar și în cazul unor paliere de ardere mai scurte, spre exemplu proba A16 în comparație cu A15 și A14.

Tabelul 3.5. Valoarea raportului R calculat din datele de difracție RX

Ind. probă	R	Ind. probă	R
A1	0.03	A10	1.06
A2	0.05	A11	1.34
A3	0.08	A12	1.57
A4	0.10	A13	1.85
A5	0.15	A14	1.69
A6	0.23	A15	3.31
A7	0.40	A16	17.22
A8	0.54	A17	63.20
A9	0.59	A18	24.16

Se mai poate remarca faptul că excesul de silice față de cantitățile stoechiometrice, chiar până la un raport molar $ZnO:SiO_2$ de 1:1 (proba A18) are o influență favorabilă asupra formării willemitului și a legării oxidului de zinc, chiar în comparație cu proba omogenizată mecanic cu raport stoechiometric al reactanților (proba A16).

Cel mai avansat grad de transformare s-a obținut în cazul probei A17, sintetizată cu exces de silice (10% față de compoziția stoechiometrică), omogenizată și compactizată mecanic și calcinată la $1350^{\circ}C$, cu palier de o oră. Această probă are o valoare R de 3.67 ori mai mare decât cea a probei A16 cu un conținut de silice egal cu cantitatea stoechiometrică necesară willemitului.

Derivatograma corespunzătoare amestecului reactant cu raport molar $ZnO:SiO_2 = 1.1:2$ este prezentată în figura 3.7.

Din studiul derivatogramei se remarcă următoarele efecte termice în intervalul de temperatură 20 - 1000°C:

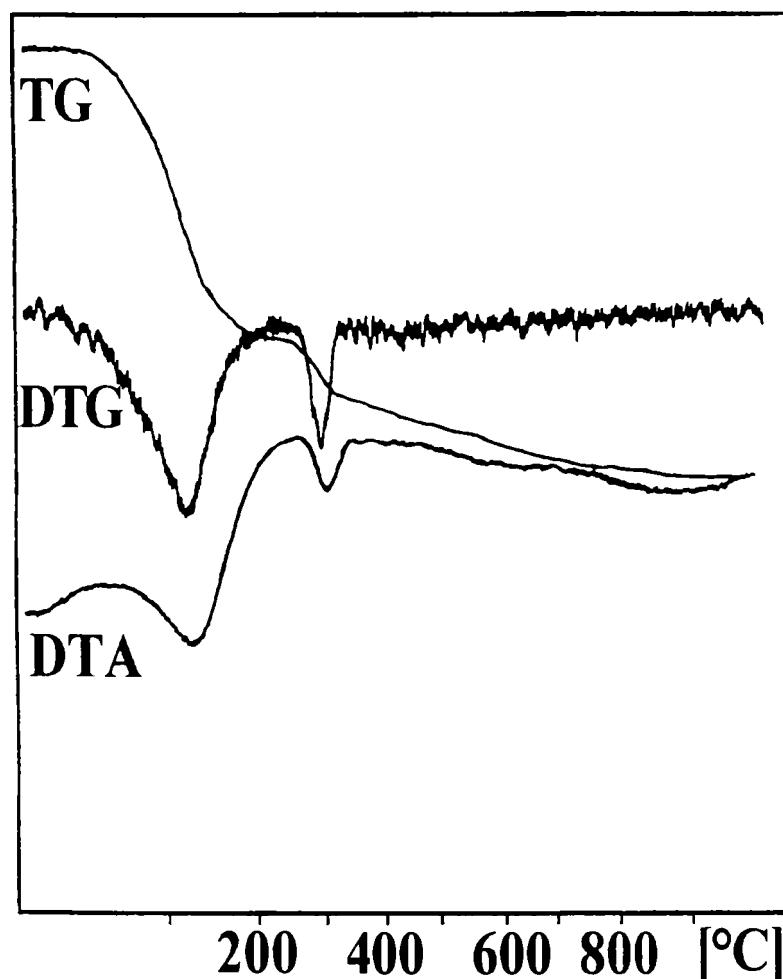


Fig. 3.7. Derivatograma amestecului reactant pentru proba A17

- un efect endoterm în intervalul de temperatură 40°C - 215°C, cu maxim la 130°C, cu o pierdere de greutate de 5.70% atribuită deshidratării silicei;
- un al doilea efect endoterm în intervalul 215°C - 350°C, cu maxim la 290°C, corespunzând unei pierderi de greutate, atribuită oxidului de zinc, parțial hidratat și carbonat; pierderea de greutate raportată la masa inițială a amestecului reactant, înregistrată în intervalul de temperatură 40°C - 350°C este de 1.22%;

- pierderea totală de greutate înregistrată pe curba TG până la temperatura de 995°C este de 8.42% și este datorată deshidratării continue a anhidridei silicice.

În jurul temperaturii de 940°C se poate remarca pe curba ATD o alură ascendentă, care ar putea fi începutul unui efect exoterm ce poate fi atribuit formării rețelei cristaline a willemitei. În legătură cu acest efect, datele de literatură [272] arată că după datele analizei termice diferențiale reacția în fază solidă a oxidului de zinc cu silicea începe la 770°C. Această diferență de temperatură poate fi atribuită, probabil, reactivității mai scăzute a amestecului reactant utilizat în determinările noastre experimentale.

În concluzie, din studiul datelor rezultate din spectrele de difracție RX, se constată că în sistemul $ZnO - SiO_2$, fazele cristaline puse în evidență sunt: willemitul, oxidul de zinc și cristobalitul. Rezultatele experimentale confirmă datele de literatură conform cărora metasilicatul de zinc se formează doar la presiuni ridicate.

Se poate remarca din analiza spectrelor de difracție RX că liniile de difracție corespunzătoare willemitei apar după calcinarea amestecului reactant chiar și la temperatura de 850°C. Totodată, se constată că la temperaturi de calcinare de 1350°C, omogenizare avansată a reactanților, compactizarea mecanică a amestecului reactant și un exces de 10% silice față de compoziția stoechiometrică a willemitei, conversia ZnO este aproape integrală.

Din studiul valorilor R, se poate concluziona că gradul de transformare este influențat favorabil de creșterea temperaturii și palierului de calcinare, de compactizarea mecanică și de omogenizarea avansată a amestecului reactant. Un mic exces de silice față de cantitatea stoechiometrică necesară willemitei are de asemenea, efecte sensibile.

3.2.2. Sinteza silicaților de cadmiu

După cum s-a prezentat în capitolul 1, sistemul $CdO - SiO_2$, ca mai toate sistemele binare ale SiO_2 , a constituit obiectul a numeroase cercetări [42,54-59]. Conform acestor cercetări, fazele cristaline definite din acest sistem sunt reprezentate de metasilicatul de cadmiu, $CdSiO_3$, silicatul tricadmic, Cd_3SiO_5 și ortosilicatul de cadmiu, Cd_2SiO_4 , acesta din urmă fiind cunoscut ca având o modificare de tip olivină și alta spinelică de presiune ridicată.

Deși se poate afirma că acest sistem este binecunoscut, totuși în ceea ce privește ordinea de cristalizare a fazelor definite, precum și evoluția în ansamblu a sistemului sub influența unor factori experimentali variabili, datele de literatură sunt susceptibile de completare.

În acest scop, în partea experimentală s-a urmărit influența unor factori ca: raportul molar al reactanților, temperatura și durata de tratament termic, modul de omogenizare a componentelor, compactizarea amestecului de reactanți asupra compoziției fazale, a gradului de transformare și a cristalinității produșilor de reacție din sistemul $CdO - SiO_2$ [273].

Ca materii prime s-au utilizat carbonat de cadmiu, reactiv chimic extra pur - Merck și anhidridă silicică reactiv pentru analiză - Fluka.

Au fost sintetizate două serii de compoziții în raport molar $CdO:SiO_2$ 2:1, seria B, și respectiv 1:1, seria C.

Amestecul de reactanți a fost omogenizat manual în stare umedă, apoi uscat și calcinat în creuzete de porțelan, în stare tasată, în cuptor cu bare de silită, cu un timp de menținere la temperatura maximă de 2 ore.

Pentru urmărirea influenței omogenizării avansate unele amestecuri au fost omogenizate mecanic timp de 0.5 h, în moară planetară cu bile, la un raport material:apă:bile de 1:1,5:2 .

De asemenea, în vederea stabilirii efectului compactizării prealabile a amestecului reactant, unele compoziții au fost supuse tratamentului termic după ce au fost compactizate sub formă de pastile cu diametrul de 2,5 cm, la o presă hidraulică la o presiune de aproximativ 1000Kg/cm^2 .

Compoziția fazală a probelor rezultate în urma calcinării, a fost determinată cu ajutorul unui difractometru RX tip DRON 2.0, folosind radiația $CuK\alpha$, cu o viteză de înregistrare de $1^\circ/\text{min}$.

Transformările fizico-chimice care au loc în timpul tratamentului termic au fost urmărite prin tehnica derivatografică.

Parametrii experimentali ai sintezei pentru amestecurile $CdO:SiO_2$ în raport molar 2:1 sunt prezentați în tabelul 3.6., iar cei corespunzători pentru amestecurile în raport molar 1:1 în tabelul 3.7.

Temperatura maximă de tratament termic în cazul compozițiilor cu raport molar $CdO:SiO_2$ de 2:1 a fost de 1100°C , deoarece la temperaturi mai ridicate au apărut cantități însemnate de fază vitroasă, compoziția având la răcire aspectul unei sticle de culoare gălbuie.

Pentru urmărirea influenței diversilor parametri experimentali asupra gradului de transformare a reactanților a fost calculat și comparat raportul R, care s-a determinat conform relației:

$$R = \frac{I_{2,814} + I_{2,951} + I_{2,790} + I_{2,9397}}{I_{2,349}}, \text{ unde:}$$

- $I_{2,814}$ reprezintă înălțimea maximului de difracție a silicaturii tricadmic corespunzătoare echidistanței reticulare $d = 2,814 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.887^\circ$, $I/I_0 = 100$);

- $I_{2,951}$, $I_{2,790}$ sunt înălțimile maximelor de difracție ale ortosilicaturii de cadmiu corespunzătoare echidistanței reticulare $d = 2,951 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.131^\circ$, $I/I_0 = 65$) și respectiv $d = 2,790 \text{ \AA}$ ($\theta = 16.027^\circ$, $I/I_0 = 100$);

- $I_{2,940}$ este înălțimea maximului de difracție corespunzătoare echidistanței reticulare $d = 2,9397 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.191^\circ$, $I/I_0 = 100$) a metasilicaturii de cadmiu;

- $I_{2,349}$ reprezintă înălțimea maximului de difracție a CdO corespunzătoare echidistanței $d = 2,349 \text{ \AA}$ ($\theta = 19.142^\circ$, $I/I_0 = 88$);

Rezultatele valorilor calculate pentru R sunt prezentate în tabelele 3.6. și 3.7.

Tabelul 3.6. Parametrii experimentali și valoarea raportului R pentru compozițiile
cu raport molar $CdO:SiO_2 = 2:1$

Nr. Crt.	Indicativ probă	Temperatura de calcinare [$^\circ C$]	Observații	R
1.	B1	850		0,58
2.	B2	900		1,41
3.	B3	950		2,88
4.	B4	1000		5,80
5.	B5	1050		39,8
6.	B6	1050	probă compactizată la presa hidraulică	61,5
7.	B7	1100		40,25
8.	B8	1100	probă omogenizată mecanic și compactizată la presa hidraulică	82

Tabelul 3.7. Parametrii experimentali și valoarea raportului R pentru compozițiile
 cu raport molar $CdO:SiO_2 = 1:1$

Nr. Crt.	Indicativ probă	Temperatura de calcinare [°C]	Observații	R
1.	C1	850		1,98
2.	C2	900		13,77
3.	C3	950		24,60
4.	C4	1000		27,25
5.	C5	1050		31
6.	C6	1100		36,67
7.	C7	1100	probă compactizată la presa hidraulică și palier 1h	70
8.	C8	1100	probă compactizată la presa hidraulică	95
9.	C9	1100	probă omogenizată mecanic și compactizată la presa hidraulică	107
10.	C10	1150		42,5
11.	C11	1200		46

În figura 3.8. sunt prezentate spectrele de difracție RX selectate, corespunzătoare probelor de compoziție $CdO:SiO_2$ în raport molar 2:1, iar în figura 3.9. cele corespunzătoare raportului molar 1:1.

În figurile 3.8. și 3.9. simbolurile maximelor reprezintă următoarele faze cristaline:

- **a** : CdO – JCPDS 05-0640;
- **s** : SiO_2 cristobalit – JCPDS 39-1425;
- **c** : Cd_3SiO_5 – JCPDS 26-0272;
- **d** : Cd_2SiO_4 – JCPDS 27-0062;
- **e** : $CdSiO_3$ – JCPDS 35-0810.

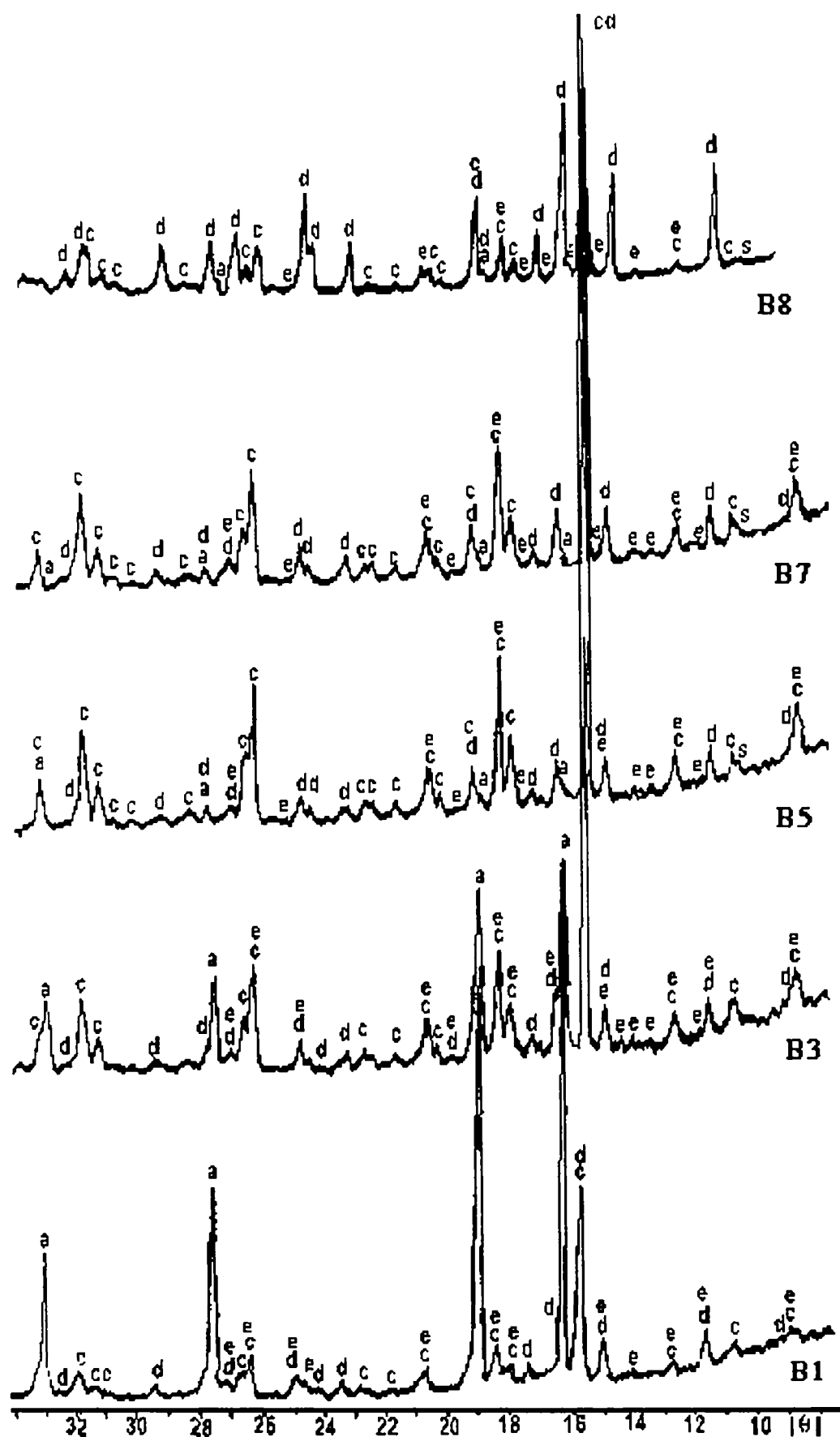


Fig. 3.8. Spectrele de difracție RX ale probelor B1, B2, B5, B6, B8

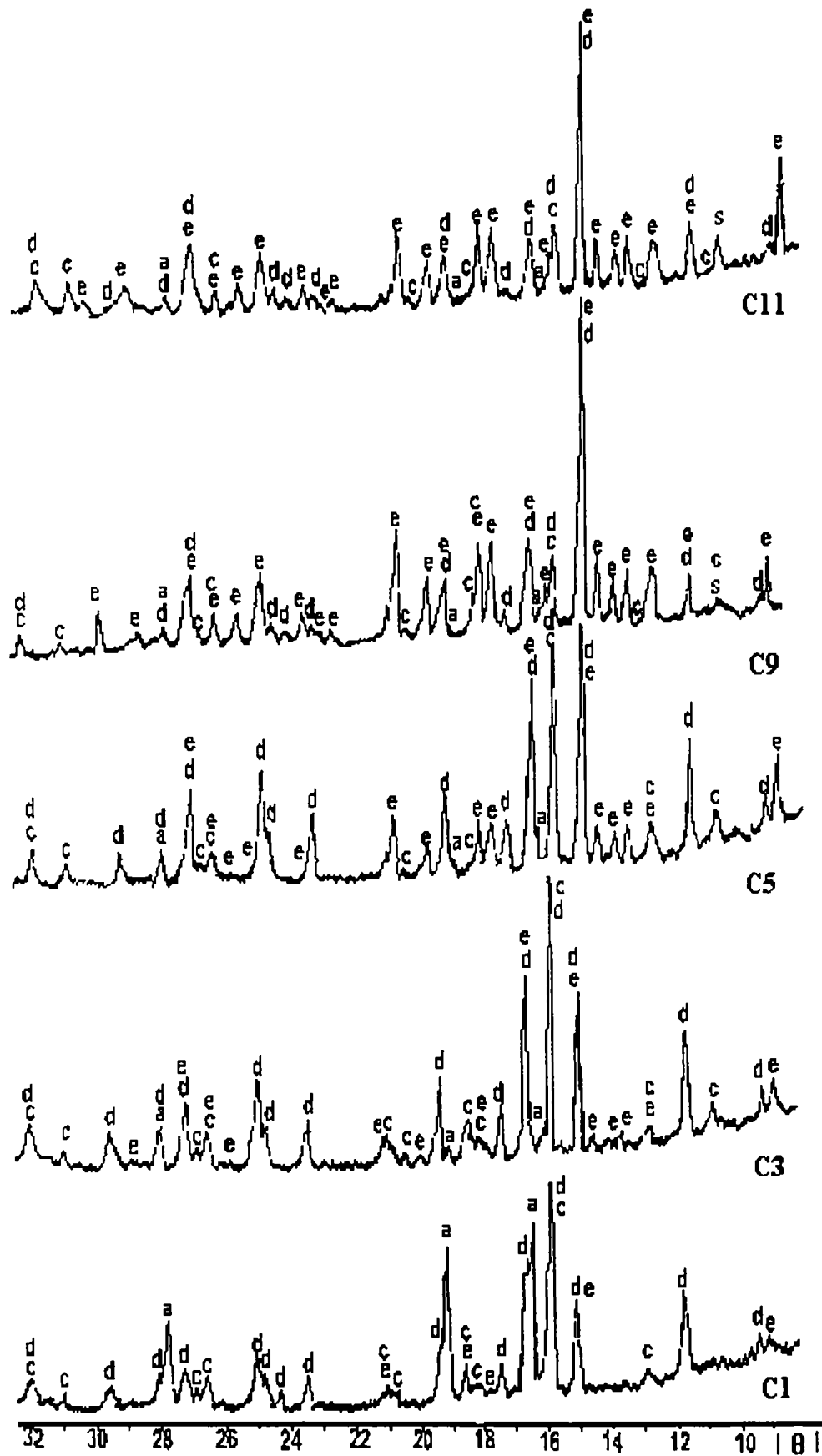


Fig. 3.9. Spectrele de difracție RX ale probelor C1, C3, C5, C8, C11

În cazul maselor de compoziție molară $CdO:SiO_2$ în raport molar 2:1 spectrele de difracție RX prezentate în figura 3.8. permit identificarea următoarelor faze cristaline, alături de cristobalit și oxidul de cadmiu încă nereacționat: silicat tricadmice, ortosilicat de cadmiu și metasilicat de cadmiu, acesta din urmă în cantități foarte scăzute.

În spectrul de difracție al probei B1 faza preponderentă care apare în amestec este oxidul de cadmiu. Alături de acesta mai apar semnalele caracteristice silicaturii tricadmice cât și cele ale orto și metasilicaturii de cadmiu. Luând în considerare înălțimea maximelor de difracție corespunzătoare echidistanțelor reticulare $d = 2,951 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.131^\circ$, $I/I_0 = 65$), $d = 2,790 \text{ \AA}$ ($\theta = 16.027^\circ$, $I/I_0 = 100$), $d = 1.936 \text{ \AA}$ ($\theta = 23.445^\circ$, $I/I_0 = 20$), $d = 1.841 \text{ \AA}$ ($\theta = 24.734^\circ$, $I/I_0 = 20$) și respectiv $d = 1.824 \text{ \AA}$ ($\theta = 24.98^\circ$, $I/I_0 = 35$), caracteristice ortosilicaturii de cadmiu se poate concluziona că în acest caz, în comparație cu silicaturii tricadmice, ortosilicaturii este prezent în probă în cantități reduse. Totodată, înălțimea maximelor de difracție corespunzătoare echidistanțelor reticulare $d = 3.4637 \text{ \AA}$ ($\theta = 12.899^\circ$, $I/I_0 = 18$), $d = 3.4261 \text{ \AA}$ ($\theta = 12.993^\circ$, $I/I_0 = 17$), $d = 3.2515 \text{ \AA}$ ($\theta = 13.703^\circ$, $I/I_0 = 23$), $d = 3.1704 \text{ \AA}$ ($\theta = 14.061^\circ$, $I/I_0 = 15$), $d = 1.8190 \text{ \AA}$ ($\theta = 25.053^\circ$, $I/I_0 = 16$), $d = 1.8147 \text{ \AA}$ ($\theta = 25.117^\circ$, $I/I_0 = 17$), $d = 1.7772 \text{ \AA}$ ($\theta = 25.685^\circ$, $I/I_0 = 10$) și respectiv $d = 1.7314 \text{ \AA}$ ($\theta = 26.416^\circ$, $I/I_0 = 11$) caracteristice metasilicaturii de cadmiu îndreptătesc concluzia că în cazul probei B1 și metasilicaturii de cadmiu este prezent în cantități foarte reduse.

Este de semnalat faptul că maximele de difracție caracteristice Cd_2SiO_4 și $CdSiO_3$ corespunzătoare echidistanței reticulare $d = 2,951 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.131^\circ$, $I/I_0 = 65$) și respectiv $d = 2,9397 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.191^\circ$, $I/I_0 = 100$) apar suprapuse sub forma unui singur maxim, neputându-se analiza preponderența unei faze față de alta pe baza acestui maxim. Aceeași situație este valabilă și pentru maximele situate la $d = 2.814 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.887^\circ$, $I/I_0 = 100$) și $d = 2.790 \text{ \AA}$ ($\theta = 16.027^\circ$, $I/I_0 = 100$) caracteristice Cd_3SiO_5 și respectiv Cd_2SiO_4 .

La proba B3 maximele de difracție caracteristice oxidului de cadmiu scad în intensitate, iar maximele caracteristice silicaturii tricadmice cresc în intensitate, acesta din urmă devenind fază majoritară. Apar de asemenea, semnale slabe caracteristice $CdSiO_3$ la $\theta = 12.899^\circ$, 12.993° , 13.703° , 14.061° . Totodată, cresc în intensitate și semnalele caracteristice Cd_2SiO_4 .

În comparație cu proba B3 în spectrul de difracție al probei B5 se poate remarca apariția maximului de difracție corespunzător siliceii nereacționate situat la $\theta = 10.992^\circ$. Maximul de difracție caracteristic oxidului de cadmiu nereacționat situat la $d = 2.712 \text{ \AA}$ ($\theta = 16.50^\circ$, $I/I_0 = 100$) apare ca o scindare a maximului caracteristic Cd_2SiO_4 de la $d = 2.678 \text{ \AA}$ ($\theta = 16.727^\circ$, $I/I_0 =$

90). De asemenea, semnalele caracteristice $CdSiO_3$ scad în intensitate, iar cel situat la $d = 2.2619$ Å ($\theta = 19.91^\circ$, $I/I_0 = 21$) nu mai apare de loc.

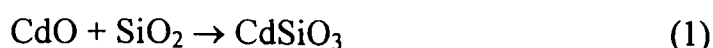
Proba B7 este formată din silicat tricadmic, ca fază majoritară, alături de ortosilicat de cadmiu și cantități foarte reduse de metasilicat de cadmiu, oxid de cadmiu și cristobalit. În comparație cu intensitatea maximului de difracție de la $\theta = 15.887^\circ$, ($I/I_0 = 100$) și $\theta = 16.027^\circ$, ($I/I_0 = 100$) caracteristice Cd_3SiO_5 și respectiv Cd_2SiO_4 , intensitatea maximului de difracție de la $\theta = 16.727^\circ$ ($I/I_0 = 90$), caracteristică ortosilicatului de cadmiu este foarte redusă, putându-se afirma că în condițiile de sinteză ale probei B7, ortosilicatul de cadmiu se formează în cantități reduse în comparație cu silicatul tricadmic.

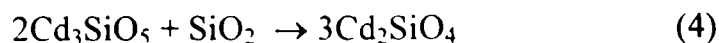
Studiul spectrului de difracție al probei B8, în comparație cu cel al probei B7, relevă faptul că maximele de difracție caracteristice ortosilicatului de cadmiu sunt mult mai intense, iar cele ale silicatul tricadmic mult mai slabe. Pe baza comparației, prezentată mai sus, dintre intensitățile maximelor de difracție de la $\theta = 15.887^\circ$, $\theta = 16.027^\circ$ și $\theta = 16.727^\circ$ se poate afirma că ortosilicatul de cadmiu este faza majoritară în probă. Alături de acestea, mai apar și semnale de intensitate foarte redusă caracteristice metasilicatului de cadmiu, oxidului de cadmiu și cristobalitului.

Analiza spectrelor de difracție pentru compozițiile cu raport molar $CdO:SiO_2$ de 2:1 relevă următoarea evoluție a compoziției fazale:

- la temperaturi de calcinare mai reduse faza cristalină majoritară este oxidul de cadmiu, alături de care mai apare silicatul tricadmic, ortosilicatul de cadmiu și metasilicatul de cadmiu, acesta din urmă în cantități foarte scăzute;
- odată cu creșterea temperaturii de calcinare, silicatul tricadmic devine fază majoritară, odată cu scăderea cantității de oxid de cadmiu nereacționat, se remarcă de asemenea apariția cristobalitului, creșterea cantității de ortosilicat de cadmiu și prezența unor cantități foarte mici de metasilicat de cadmiu;
- compozițiile a căror amestec reactant a fost omogenizat mecanic, compactizat și calcinat la $1100^\circ C$ au fost formate din ortosilicat de cadmiu, ca fază majoritară, cantități reduse de silicat tricadmic alături de cantități mult mai reduse de metasilicat de cadmiu, oxid de cadmiu și cristobalit.

Reacțiile probabile, care ar putea să aibă loc în cazul amestecului de reactanți $CdO:SiO_2$ în raport molar 2:1 sunt:





Viteza reacției (3) fiind cea mai mare, face ca în acest caz să se pună în evidență la temperaturi de calcinare mai scăzute silicatul tricadmic ca fază preponderentă, ca mai apoi, după legarea completă a CdO să se formeze în cantități însemnate ortosilicatul de cadmiu, conform reacției (4).

Studiul valorilor raportului R, prezentate în tabelul 3.6. scoate în evidență influența favorabilă a temperaturii de tratament termic, a măririi suprafeței de contact a reactanților cât și a omogenizării mecanice avansate a amestecului reactant asupra gradului de transformare.

Spectrele de difracție prezentate în figura 3.9. corespunzătoare probelor de compoziție CdO:SiO₂ în raport molar 1:1 pun în evidență prezența, ca și în cazul compozițiilor cu raport molar 2:1, prezența următoarelor faze cristaline: oxidul de cadmiu, cristobalitul, metasilicatul de cadmiu, ortosilicatul de cadmiu, silicatul tricadmic.

La fel ca și în cazul spectrelor de difracție RX ale compozițiilor cu raport molar corespunzătoare ortosilicatul și în cazul spectrelor de difracție RX, prezentate în figura 3.9., corespunzătoare compozițiilor metasilicatice se constată că maximele de difracție caracteristice Cd₂SiO₄ și CdSiO₃ corespunzătoare echidistanței reticulare $d = 2,951 \text{ \AA}$ și respectiv $d = 2,9397 \text{ \AA}$ apar suprapuse sub forma unui singur maxim, la fel ca și cele situate la $d = 2.814 \text{ \AA}$ și $d = 2.790 \text{ \AA}$ caracteristice Cd₃SiO₅ și respectiv Cd₂SiO₄.

Din spectrul de difracție RX al probei C1 se constată că faza preponderentă prezentă în probă este ortosilicatul de cadmiu. Pe lângă acesta mai este prezent în cantități destul de însemnate oxidul de cadmiu nereacționat, alături de metasilicatul de cadmiu și silicatul tricadmic, acestea din urmă în cantități reduse. Maximul de difracție situat la $d = 2.2619 \text{ \AA}$ ($\theta = 19.91^\circ$, $I/I_0 = 21$) caracteristic metasilicatul de cadmiu nu apare pe spectrul de difracție RX al probei. De asemenea, se poate remarca că și intensitatea maximului de difracție situat la $d = 2.419 \text{ \AA}$ ($\theta = 18.568^\circ$, $I/I_0 = 20$) și $d = 1.730 \text{ \AA}$ ($\theta = 31.44^\circ$, $I/I_0 = 20$), caracteristice silicatul tricadmic sunt de intensitate foarte redusă.

În comparație cu spectrul RX al probei C1, intensitățile maximelor de difracție caracteristice oxidului de cadmiu din spectrul RX al probei C3 scad în intensitate. Totodată, crește intensitatea maximelor de difracție corespunzătoare Cd₂SiO₄ și CdSiO₃. Se remarcă apariția maximelor caracteristice CdSiO₃ de la $\theta = 12.899^\circ$, $\theta = 12.993^\circ$, $\theta = 13.703^\circ$, $\theta = 14.061^\circ$, 14.625° , 17.899° , 17.984° .

Din spectrul RX al probei C5 se constată că maximele de difracție caracteristice metasilicatului de cadmiu cresc în intensitate. Astfel, maximul poziționat la $d = 2,951 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.131^\circ$) și respectiv $d = 2,9397 \text{ \AA}$ ($\theta = 15.191^\circ$) caracteristic Cd_2SiO_4 și $CdSiO_3$ devine cel mai intens maxim din spectrul RX al probei. Liniile caracteristice Cd_3SiO_5 devin mai reduse ca intensitate.

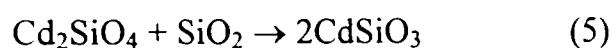
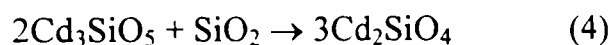
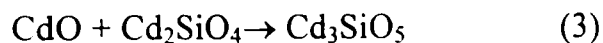
La proba C9 liniile de difracție caracteristice ortosilicatului de cadmiu scad în intensitate. Se observă că maximele de difracție caracteristice ortosilicatului de cadmiu de la $d = 2.563 \text{ \AA}$ ($\theta = 17.49^\circ$, $I/I_0 = 25$), $d = 1.936 \text{ \AA}$ ($\theta = 23.445^\circ$, $I/I_0 = 20$) și cel de la $d = 1.841 \text{ \AA}$ ($\theta = 24.734^\circ$, $I/I_0 = 20$) sunt reduse ca intensitate. Același lucru se constată și pentru maximele de difracție caracteristice silicatului tricadmic poziționate la $d = 2.419 \text{ \AA}$ ($\theta = 18.568^\circ$, $I/I_0 = 20$), $d = 2.173 \text{ \AA}$ ($\theta = 20.761^\circ$, $I/I_0 = 5$) și $d = 2.165 \text{ \AA}$ ($\theta = 20.841^\circ$, $I/I_0 = 5$).

În spectrul de difracție RX al probei C11 se constată prezența aceluiași faze cristaline ca și în cazul probei C9, cu mențiunea că maximele de difracție caracteristice metasilicatului de cadmiu sunt mai reduse ca intensitate, iar maximul de difracție caracteristic cristobalitului de la $\theta = 10.992^\circ$ este mult mai intens.

La un raport molar $CdO:SiO_2$ de 1:1 în sistemul $CdO - SiO_2$, în funcție de parametrii de sinteză se remarcă următoarea evoluție a compoziției fazale:

- la temperaturi de calcinare mai reduse fazele cristaline care apar sunt: ortosilicatul de cadmiu, oxidul de cadmiu, silicatul tricadmic și metasilicatul de cadmiu, acesta din urmă în cantități foarte reduse;
- odată cu creșterea temperaturii de calcinare metasilicatul de cadmiu se formează în cantitate mai mare pe măsură ce se reduce cantitatea de oxid de cadmiu nereacționat, cât și cea de silicat tricadmic și ortosilicat.
- metasilicatul de cadmiu devine faza majoritară la temperaturi de calcinare mai ridicate, adică $1200^\circ C$ pentru compozițiile omogenizate manual și calcinate în vrac și $1100^\circ C$ în cazul acelor compoziții care au fost omogenizate mecanic și al căror amestec reactant a fost compactizat; alături de metasilicatul de cadmiu mai sunt prezenți în cantități reduse ortosilicatul de cadmiu și în cantități mult mai mici silicatul tricadmic, oxidul de cadmiu și cristobalitul;
- compozițiile la care s-a realizat omogenizarea mecanică a amestecului reactant și compactizarea acestuia calcinate la $1100^\circ C$ conțin metasilicat de cadmiu în proporția cea mai ridicată din seria studiată, dar acesta nu este fază unică, apărând și celelalte faze menționate anterior, dar în proporție mult mai redusă.

Se poate sugera că procesul de formare a metasilicatului de cadmiu decurge prin următoarele reacții probabile:



Din examinarea spectrelor RX se poate vedea că la temperaturi mai scăzute, într-o primă etapă, se formează cu preponderență ortosilicatul de cadmiu, conform reacției (2), care se desfășoară cu viteza cea mai ridicată. La temperaturi de calcinare superioare, după legarea întregii cantități de CdO, metasilicatul de cadmiu devine fază majoritară, prin interacțiunea compușilor mai bazici cu silicea.

Analiza valorilor R din tabelul 3.7. pune în evidență influența favorabilă, ca și în cazul probelor cu raport molar CdO:SiO₂ de 2:1, a temperaturii de tratament termic, a compactizării prealabile a reactanților, care chiar și la o durată de tratament termic mai redusă are ca efect creșterea gradului de transformare. O influență remarcabilă o are omogenizarea mecanică a reactanților.

În figura 3.10. este prezentată derivatograma amestecului de reactanți corespunzătoare compoziției ortosilicatică.

Este de remarcat pe curba ATD un efect endoterm în intervalul de temperatură 60 - 200°C, cu maxim la 120°C, însoțit de o pierdere de greutate, pusă în evidență de curba TG, de 3,67%, care este atribuit deshidratării silicei. Acest fenomen se manifestă și în continuare la temperatură mai ridicată, în intervalul de temperatură 200 - 340°C. Pierderea de greutate înregistrată pe curba TG, raportată la greutatea inițială a amestecului reactant este de 1.66%. În continuare, în intervalul de temperatură 340 - 570°C apare un nou efect endoterm, care are loc cu viteză maximă la 450°C, însoțit de o pierdere în greutate de 19.50%, care corespunde reacției de decarbonatare a CdCO₃. După această temperatură pe curba TG se pune în evidență o foarte ușoară pierdere de greutate, datorată eliminării resturilor de CO₂ rezultate din decarbonatarea CdCO₃. Pierderea totală de greutate înregistrată este de 25.50%.

În intervalul de temperatură 710 - 770, cu maxim la 730°C și respectiv 770 - 830°C, cu maxim la 810°C, apare o suită de efecte foarte slab exoterme, care pot fi atribuite formării rețelelor cristaline ale silicaților de cadmiu.

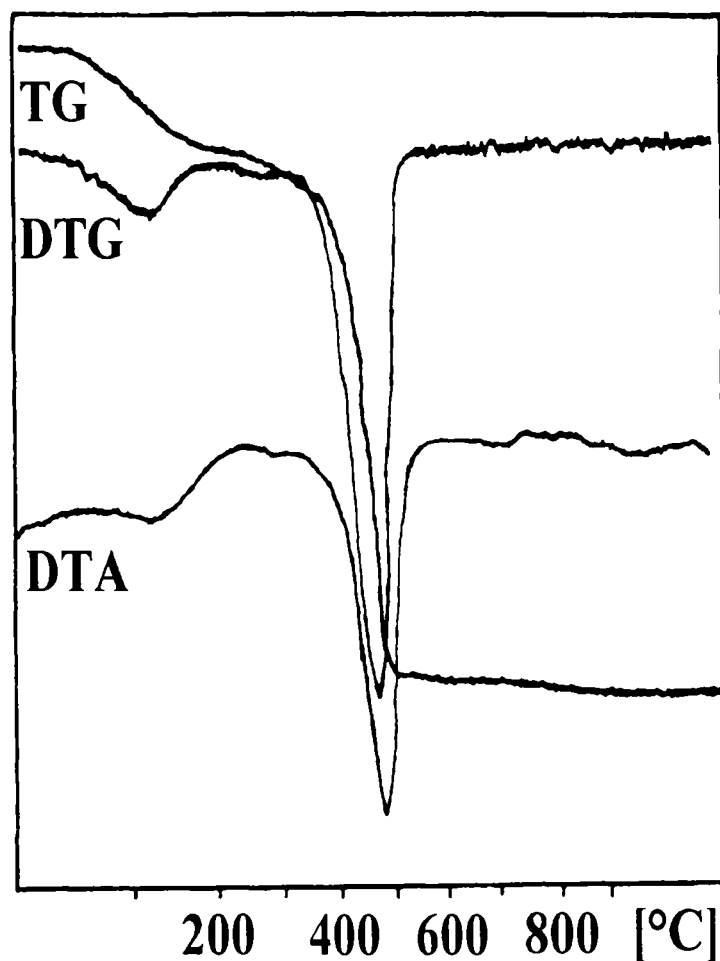


Fig. 3.10. Derivatograma amestecului reactant cu compoziție molară
 $CdO:SiO_2$ de 2:1

Derivatograma prezentată în figura 3.11. corespunzătoare amestecului de reactanți de compoziție molară $CdO:SiO_2$ în raport de 1:1 scoate în evidență aceleași efecte ca și în cazul amestecurilor de compoziție 1:2. Intervalele de temperatură la care se manifestă efectele enumerate mai sus, cât și pierderile de greutate, raportate la greutatea inițială a amestecului reactant, care însoțesc aceste efecte sunt:

- 60 - 200°C: 5.2%;
- 180 - 320°C: 1.4%;
- 320 - 520°C: 18.2%;
- pierdere de greutate totală: 25.8%.

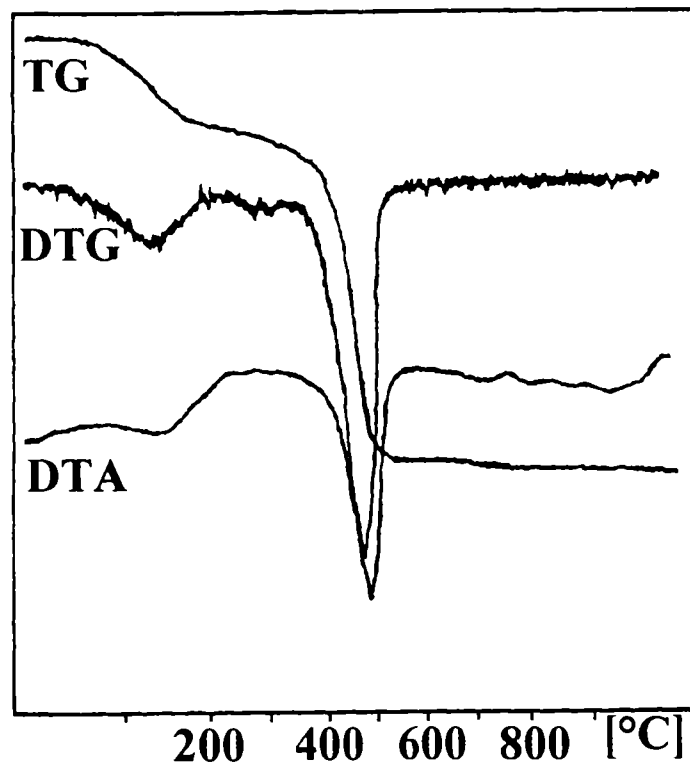


Fig.3.11. Derivatograma amestecului reactant cu compoziție molară
 $CdO:SiO_2$ de 1:1

În concluzie în sistemul studiat, prin interacțiunea în stare solidă a SiO_2 cu CdO , fazele cristaline puse în evidență prin difracție RX sunt alături de oxidul de cadmiu și cristobalitul nereacționați, silicatul tricadmic, ortosilicatul de cadmiu și metasilicatul de cadmiu.

Compoziția fazală a probelor $CdO:SiO_2$ în raport molar 2:1, calcinate la $1100^\circ C$, omogenizate manual și calcinate în vrac este formată din următoarele faze cristaline: silicat tricadmic, care este majoritar, ortosilicat de cadmiu, alături de cantități foarte mici de metasilicat de cadmiu, oxid de cadmiu și cristobalit.

Prin omogenizarea avansată a amestecului reactant și compactizarea acestuia, în urma tratamentului termic la $1100^\circ C$ este favorizată formarea ortosilicatulului de cadmiu, în aceste condiții, acesta fiind fază majoritară, dar nu unică. Pe lângă acesta se mai formează în cantități reduse silicatul tricadmic alături de cantități mult mai reduse de metasilicat de cadmiu, oxid de cadmiu și cristobalit.

La probele de compoziție $CdO:SiO_2$ de 1:1 în raport molar, calcinate la $1100^\circ C$ fazele cristaline prezente sunt: ortosilicatul de cadmiu, care este preponderent, metasilicatul de cadmiu și cantități foarte reduse de silicat tricadmic, cristobalit și oxid de cadmiu.

Metasilicatul de cadmiu devine fază preponderentă în probele calcinate la $1200^\circ C$, omogenizate manual și calcinate în vrac, sau în cele al căror amestec reactant a fost omogenizat mecanic, compactizat și calcinat la $1100^\circ C$. Și în acest din urmă caz, ca și în cel al probelor cu raport molar $CdO:SiO_2$ de 2:1, metasilicatul de cadmiu nu este fază unică, apărând în cantități mici și ortosilicat de cadmiu și în proporții și mai reduse silicatul tricadmic, oxid de cadmiu și cristobalit.

Gradul de transformare a reactanților, exprimat calitativ prin raportul R, crește odată cu creșterea temperaturii de calcinare. În cazul probelor calcinate la aceeași temperatură, R este mai mare la probele compactizate, ajungând să se dubleze sau chiar să se tripleze în cazul probelor compactizate și omogenizate mecanic în moară planetară cu bile.

Rezultatele obținute pun în evidență necesitatea unei omogenizări cât mai intime a reactanților și a unei suprafețe de contact cât mai mari pentru realizarea unui grad de transformare avansat al reactanților aflați în stare solidă.

3.2.3. Formarea compușilor și a soluțiilor solide în sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$

În studiile efectuate pentru obținerea și altor luminofori silicatici, care pe lângă ortosilicatul de zinc au în compoziția bazei și alți silicați, în special silicați de beriliu și cadmiu datele de literatură semnaleză faptul că, cel puțin în anumite limite compoziționale, ortosilicatul de zinc formează cu aceștia soluții solide, în care se poate substitui izomorf și manganul utilizat ca activator. În aceste soluții solide cantitatea de Be_2SiO_4 poate atinge 10%, iar cea de Cd_2SiO_4 20%. Se menționează, de asemenea, că aceste soluții solide cristalizează în sistemul romboedric al willemitei, cu dimensiuni ale constantelor rețelei ușor modificate [274].

În scopul studierii formării compușilor și a soluțiilor solide în sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$, au fost sintetizate două serii de probe și anume: o serie de compoziție molară $(2-x)ZnO \cdot xCdO \cdot SiO_2$, unde $2 \leq x \leq 0$ și una de compoziție $(1-y)ZnO \cdot yCdO \cdot SiO_2$, unde $1 \leq y \leq 0$ a căror compoziție fazală a fost cercetată prin studii de difracție RX.

Ca materii prime s-au utilizat: oxidul de zinc, produs de ICECHIM – Secția de cercetări Chimice, Târnăveni, anhidridă silicică p.a. – Fluka, carbonat de cadmiu puriss.– Merck.

Amestecul de materii prime, omogenizat manual, a fost calcinat în vrac, în creuzete de porțelan, timp de 2 ore, la temperaturi situate între $900^{\circ}C$ și $1200^{\circ}C$. Pentru determinări de difracție RX s-au selectat probele calcinate la temperaturi imediat inferioare celor la care s-a manifestat o vitrificare notabilă a maselor. De asemenea, pentru comparație, pentru probele cu cantități mai mari de oxid de zinc, de la limita seriilor au fost efectuate difractogramele RX pentru temperaturi de calcinare mai joase decât cele la care s-a manifestat fenomenul de vitrificare.

În seria de compoziție ortosilicatică substituția oxidului de zinc cu oxid de cadmiu s-a realizat cu un pas de 0.1 moli, iar în seria de amestecuri de compoziție metasilicatică substituția s-a efectuat cu un pas de 0.05 moli.

În tabelul 3.8. sunt prezentați parametrii de sinteză pentru probele cu un raport molar $MeO:SiO_2$ de 2:1, iar în tabelul 3.9. pentru cele cu raport molar de 1:1.

Probele limită ale seriilor fără substituent au mai fost preparate și pentru alte serii de investigații și anume: proba D0 este identică cu proba A10 din tabelul 3.3., proba D20 identică cu proba B7, tabelul 3.6., proba E0 cu proba A18, tabelul 3.3. și proba E20 identică cu proba C6, tabelul 3.7.

Spectrele de difracție RX ale probelor sintetizate s-au realizat cu un difractometru DRON 2 folosind radiația CuK_{α} .

Marcajele maximelor de difracție au aceeași semnificație ca și în subcapitolele anterioare.

Spectrele de difracție ale probelor D0, D1, D2, D3 și D4 sunt ilustrate în figura 3.12.

Fazele cristaline puse în evidență în spectrul de difracție RX al probei D1 sunt willemitul, care este faza majoritară, și oxidul de zinc. Se remarcă, de asemenea apariția reflexelor de la $\theta = 15.191^{\circ}$ ($I/I_0 = 100$) caracteristice metasilicatului de cadmiu.

Tabelul 3.8. Parametrii de sinteză pentru probele cu raport molar $MeO:SiO_2$ de 2:1

Proba	Compoziție molară (2-x)ZnO·xCdO·SiO ₂	Temperatura de calcinare [°C]
	x [moli]	
D0	0.00	1300
D1	0.10	1150
D2	0.20	1150
D3	0.30	1150
D4	0.40	1150
D5	0.50	1050
D6	0.60	1000
D7	0.70	1000
D8	0.80	1000
D9	0.90	1000
D10	1.00	1000
D11	1.10	1000
D12	1.20	1000
D13	1.30	1000
D14	1.40	1000
D15	1.50	1000
D16	1.60	1000
D17	1.70	1000
D17a	1.70	1050
D18	1.80	1050
D19	1.90	1050
D19a	1.90	1100
D20	2.00	1100

Tabelul 3.9. Parametrii de sinteză pentru probele cu raport molar $MeO:SiO_2$ de 1:1

Proba	Compoziție molară (1-y)ZnO·yCdO·SiO ₂	Temperatura de calcinare [°c]
	y [moli]	
E0	0.00	1350
E1	0.05	1150
E2	0.10	1150
E3	0.15	1150
E4	0.20	1150
E5	0.25	1150
E6	0.30	1150
E7	0.35	1150
E8	0.40	1100
E9	0.45	1100
E10	0.50	1100
E11	0.55	1000
E12	0.60	1000
E13	0.65	1000
E14	0.70	1000
E15	0.75	1000
E16	0.80	1050
E17	0.85	1050
E18	0.90	1050
E19	0.95	1100
E20	1.00	1100

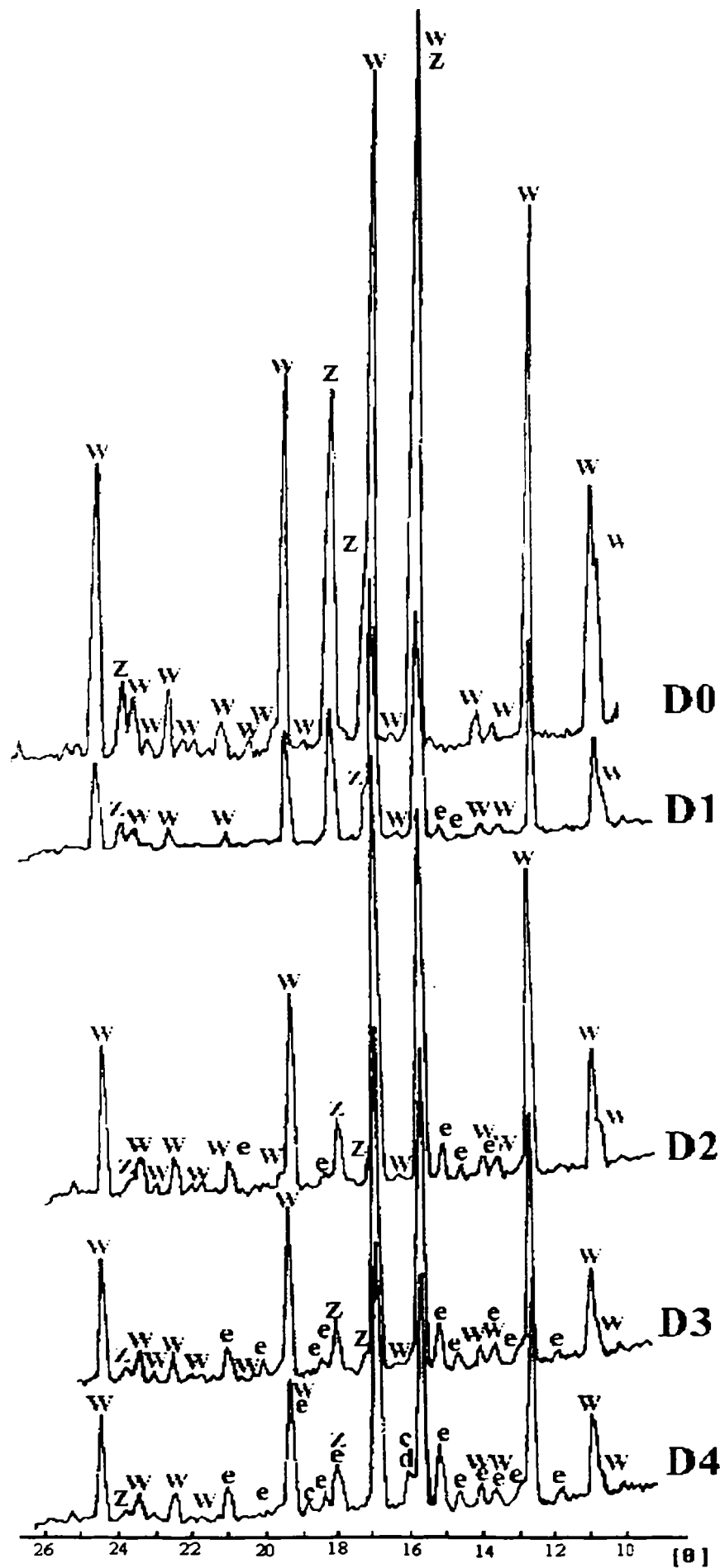


Fig. 3.12. Spectrele de difracție RX ale probelor D0, D1, D2, D3, D4.

În comparație cu proba D1, în spectrul de difracție RX al probei D2 apare maximul de difracție de la $\theta = 13.704^\circ$ ($I/I_0 = 23$) caracteristic metasilicatului de cadmiu, care apare ca o scindare la maximul caracteristic willemitei de la $\theta = 13.65^\circ$ ($I/I_0 = 4$). Apar de asemenea și maximele de la $\theta = 14.626^\circ$ ($I/I_0 = 26$), $\theta = 18.342^\circ$ ($I/I_0 = 35$), $\theta = 20.945^\circ$ ($I/I_0 = 32$) caracteristice metasilicatului de cadmiu. Deoarece nu apar maximele de difracție de la $\theta = 16.717^\circ$ ($I/I_0 = 90$) caracteristic ortosilicatului de cadmiu și nici cele de la $\theta = 15.887^\circ$ ($I/I_0 = 100$) și $\theta = 18.568^\circ$ ($I/I_0 = 20$), caracteristice silicatului tricadmic, se poate afirma că în condițiile de sinteză ale probei D2 fazele cristaline care se formează sunt, alături de oxidul de zinc nereacționat, willemite și metasilicatul de cadmiu, acesta din urmă în cantități foarte mici.

Valoarea raportului R, a cărei semnificație a fost descrisă în capitolul 3.2.1. este în cazul probei D2 de 3.17, în comparație cu cazul probei D0 pentru care valoarea este de 1.06, ceea ce pune în evidență efectul fondant mineralizator al oxidului de cadmiu, care are ca rezultat un grad de transformare mai ridicat, chiar și la o temperatură de calcinare mai redusă cu $150^\circ C$.

În spectrul de difracție RX al probei D3 se remarcă apariția și a altor maxime de difracție caracteristice metasilicatului de cadmiu cum sunt cel de la $\theta = 11.825^\circ$ ($I/I_0 = 8$), $\theta = 19.910^\circ$ ($I/I_0 = 21$), cât și cele de la $\theta = 12.849^\circ$ ($I/I_0 = 18$) și $\theta = 12.993^\circ$ ($I/I_0 = 17$), care apar ca o inflexiune la maximul de difracție caracteristic willemitei de la $\theta = 12.776^\circ$ ($I/I_0 = 80$).

Odată cu creșterea cantității de CdO introdus în compoziție se remarcă în spectrul de difracție RX apariția reflexelor caracteristice ortosilicatului de cadmiu cât și cele caracteristice silicatului tricadmic. Astfel în spectrul de difracție RX al probei D4, pe lângă apariția maximelor de difracție caracteristice metasilicatului de cadmiu de la $\theta = 14.062^\circ$ ($I/I_0 = 15$), apar maximele caracteristice silicatului tricadmic cât și cele caracteristice ortosilicatului de cadmiu de la $\theta = 15.887^\circ$ ($I/I_0 = 100$) și respectiv, $\theta = 16.027^\circ$ ($I/I_0 = 100$). De asemenea, apar semnalele caracteristice silicatului tricadmic de la $\theta = 18.568^\circ$ ($I/I_0 = 20$).

În figura 3.13. sunt prezentate spectrele de difracție RX al probelor D5, D6, D7, D8, D9, D10, D11, D12.

S-a constatat că la temperatura de calcinare de $1100^\circ C$, proba de compoziție molară $1.5ZnO0.5CdOSiO_2$ a fost puternic vitrificată, și drept urmare, spectrul de difracție RX a fost determinat pentru proba calcinată la temperatura de $1050^\circ C$.

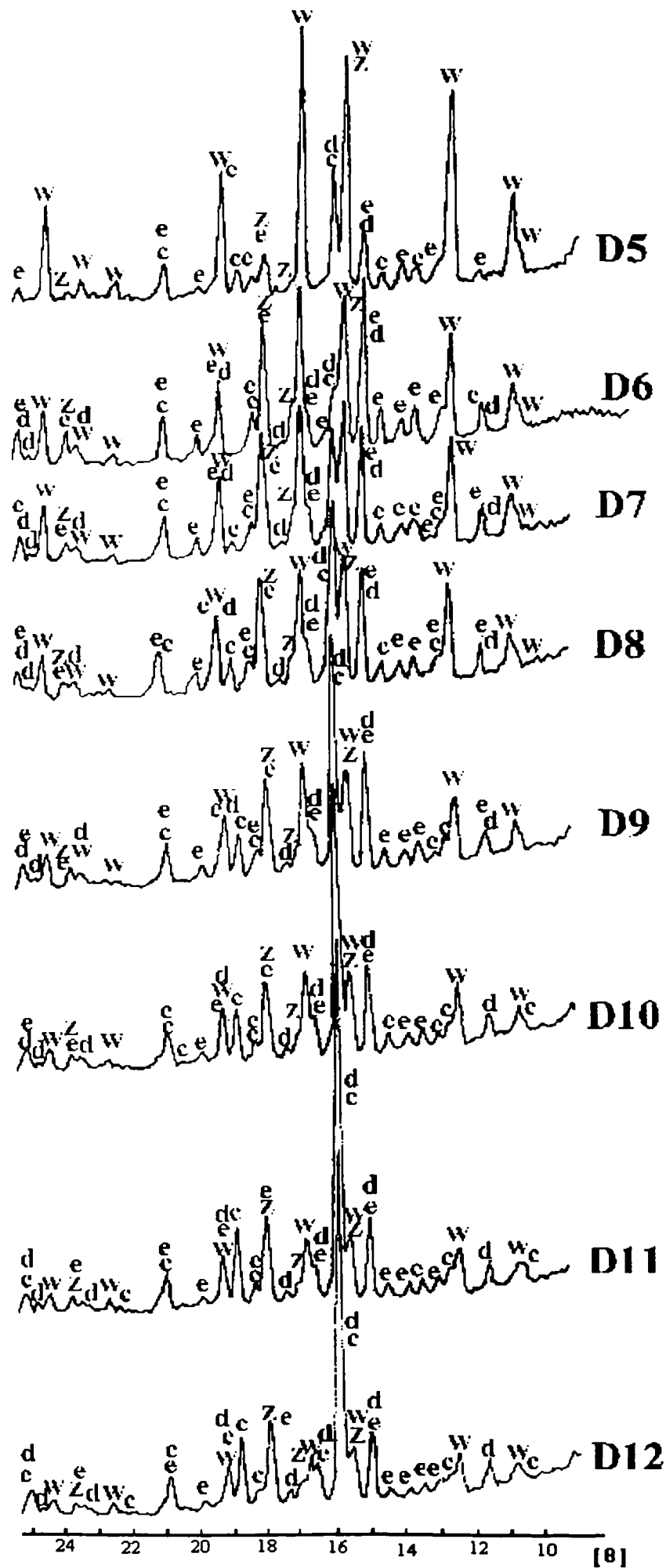


Fig. 3.13. Spectrele de difracție RX ale probelor D5, D6, D7, D8, D9, D10, D11, D12

Din spectrul de difracție RX al probei D5 în comparație cu cel al probei D4 se remarcă creșterea semnalelor caracteristice silicaturii tricadmice cât și apariția altor maxime caracteristice silicaturii tricadme.

La proba de compoziție molară $1.4ZnO0.6CdOSiO_2$ se remarcă aceeași tendință privitoare la temperatura maximă de calcinare ca și în cazul probei D5, în sensul că la temperatura de $1050^{\circ}C$ proba a fost puternic vitrificată, spectrul de difracție RX fiind efectuat pentru proba calcinată la temperatura de $1000^{\circ}C$.

Spectrul de difracție al probei D6 evidențiază o creștere puternică a intensității semnalelor caracteristice metasilicaturii de cadmiu cât și apariția altor maxime caracteristice acestuia. Astfel, maximul de la $\theta = 15.190^{\circ}$ ($I/I_0 = 100$) caracteristic metasilicaturii de cadmiu este aproximativ de aceeași intensitate ca și maximul caracteristic willemitei de la $\theta = 17.004^{\circ}$ ($I/I_0 = 100$). Totodată se constată o creștere a intensității maximelor de difracție caracteristice oxidului de zinc nereacționat.

În comparație cu proba D6 în spectrul de difracție RX al probei D7 nu se remarcă deosebiri în ceea ce privește compoziția fazală, ci doar o reducere a intensității maximelor de difracție caracteristice willemitei.

În cazul probei D8 se constată că maximul de difracție situat la $\theta = 16^{\circ}$, caracteristic silicaturii tricadme cât și ortosilicaturii de cadmiu de la $\theta = 15.887^{\circ}$ ($I/I_0 = 100$) și respectiv, $\theta = 16.027^{\circ}$ ($I/I_0 = 100$), devine cel mai intens maxim din spectrul de difracție RX.

Din spectrul de difracție RX al probei D9 se constată aceeași tendință de creștere a intensității semnalului de la $\theta = 16^{\circ}$, cât și o reducere a intensității maximelor caracteristice willemitei.

Fazele cristaline prezente în proba D10 sunt silicaturii tricadme, ortosilicaturii de cadmiu, metasilicaturii de cadmiu, willemitei și oxidul de zinc nereacționat. După intensitatea maximelor de difracție se poate afirma că faza preponderentă este silicaturii tricadme, semnalele caracteristice ortosilicaturii de cadmiu fiind de intensitate redusă. Totodată, în comparație cu probele cu un conținut de oxid de cadmiu mai redus din compoziție, se remarcă și o scădere a intensității maximelor de difracție caracteristice metasilicaturii de cadmiu, cât și a celor caracteristice willemitei.

În continuare, în spectrele de difracție RX ale probelor D11 și D12 se remarcă aceeași tendință de creștere a intensității maximelor de difracție caracteristice silicaturii tricadme și de scădere a celor caracteristice willemitei și metasilicaturii de cadmiu.

Figura 3.14. ilustrează spectrele de difracție RX ale probelor D13, D14, D15, D16, D17 și D17a.

Fazele cristaline puse în evidență de spectrul RX al probei D13 sunt: silicatul tricadmic, care este fază majoritară, alături de ortosilicat de cadmiu, metasilicat de cadmiu, oxid de zinc, în cantități mai reduse și willemit. Este de remarcat faptul că semnalele caracteristice willemitului sunt reduse ca intensitate.

Spectrul RX al probei D14 relevă aceeași compoziție fazală ca și în cazul probei D13, cu deosebirea că semnalele caracteristice willemitului sunt și mai reduse ca intensitate.

Proba D15 conține silicat tricadmic ca fază cristalină majoritară. Comparativ cu proba D14, spectrul de difracție RX evidențiază o reducere a intensității maximelor de difracție caracteristice willemitului, în special, cât și a celor caracteristice metasilicatului de cadmiu și o creștere a intensității maximelor caracteristice ortosilicatului de cadmiu.

În spectrul de difracție RX al probei D16 se constată că nu mai apar maximele de difracție de la $\theta = 15.772^\circ$ ($I/I_0 = 95$) și $\theta = 15.88^\circ$ ($I/I_0 = 57$), caracteristice willemitului și respectiv oxidului de zinc. De asemenea, și celelalte maxime de difracție caracteristice willemitului sunt de intensitate foarte redusă. Același lucru se constată și în ceea ce privește semnalele caracteristice metasilicatului de cadmiu.

În comparație cu proba D16, în spectrul de difracție RX al probei D17 de compoziție molară $0.30ZnO \cdot 1.70CdO \cdot SiO_2$, calcinată la $1000^\circ C$, nu mai apare maximul caracteristic willemitului de la $\theta = 24.475^\circ$ ($I/I_0 = 35$). Faza cristalină majoritară este silicatul tricadmic.

Proba D17a, de aceeași compoziție ca și proba D17, dar calcinată la $1050^\circ C$, spre deosebire de proba D17 conține ortosilicat de cadmiu ca fază preponderentă. În spectrul de difracție RX apar reflexele corespunzătoare willemitului de la $\theta = 12.765^\circ$ ($I/I_0 = 80$), $\theta = 15.772^\circ$ ($I/I_0 = 95$) și $\theta = 24.475^\circ$ ($I/I_0 = 35$), maxime care nu apar în spectrul de difracție RX al probei B8, figura 3.8., care conține ortosilicat de cadmiu ca fază preponderentă. Alături de acestea, în spectrul RX al probei D17a se mai remarcă reflexele, de intensitate redusă, caracteristice metasilicatului de cadmiu și silicatului tricadmic.

În figura 3.15. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor D18, D19, D19a și D20.

Spectrul RX al probei D18 pune în evidență silicatul tricadmic ca fază cristalină majoritară. Alături de acesta mai este prezent ortosilicatul de cadmiu. Semnalele corespunzătoare metasilicatului de cadmiu, cât și cele ale willemitului sunt foarte slabe.

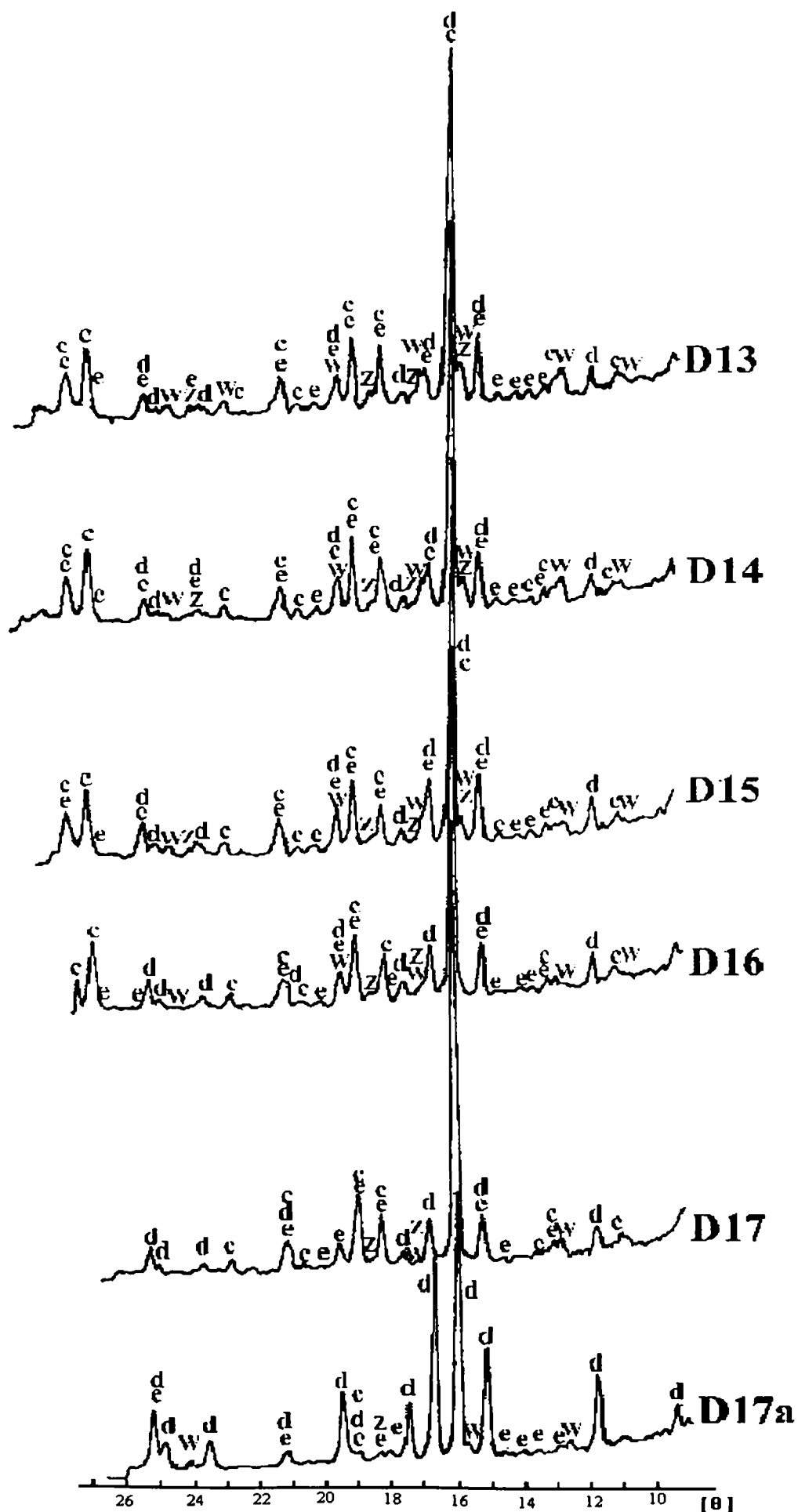


Fig. 3.14. Spectrele de difracție RX ale probelor D13, D14, D15, D16, D17, D17a

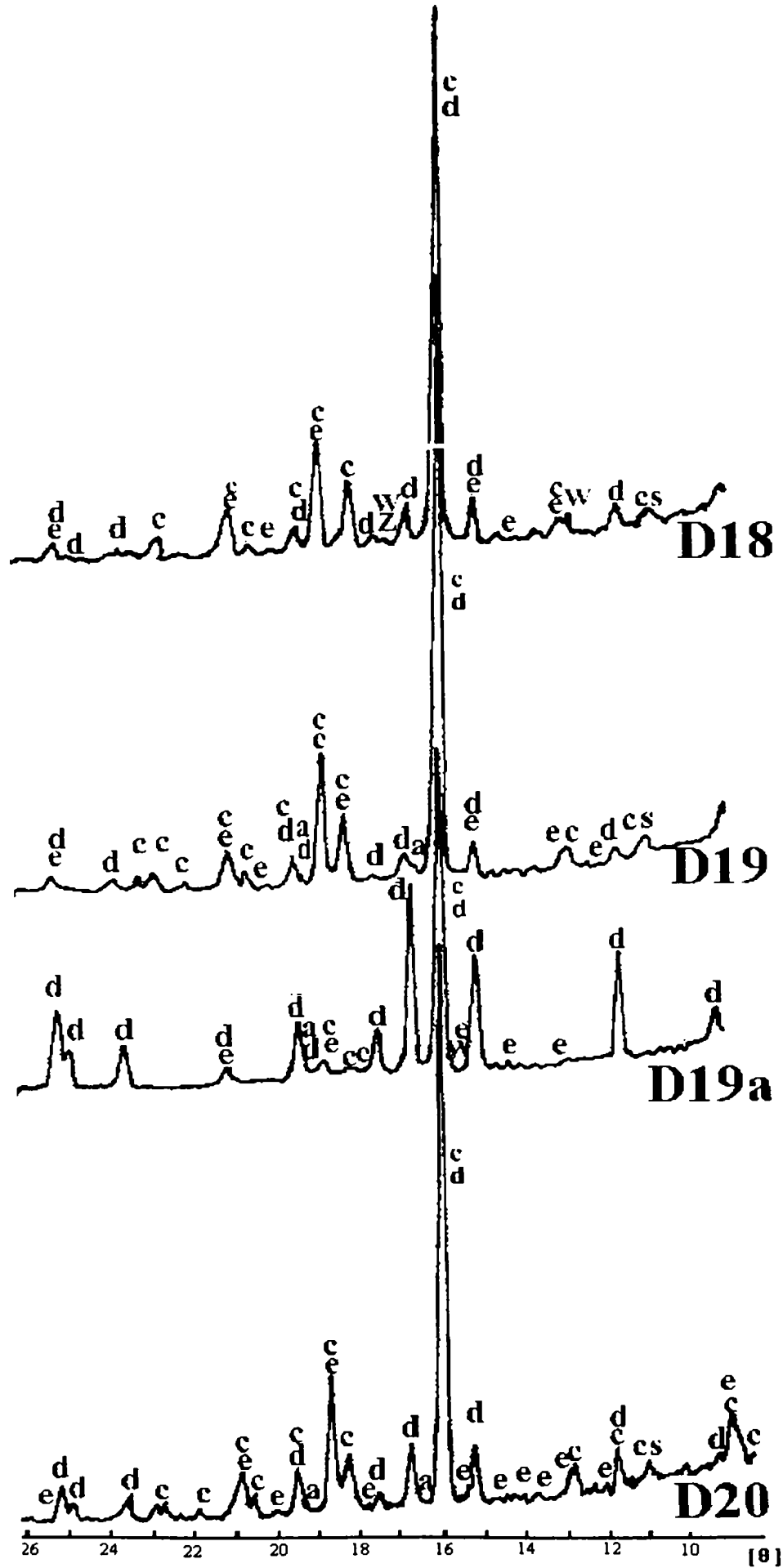


Fig. 3.15. Spectrele de difracție RX ale probelor D18, D19, D19a, D20.

În spectrul de difracție RX al probei D19, calcinată la $1050^\circ C$ nu mai apar reflexele caracteristice willemitei. Faza cristalină majoritară este silicatul tricadmice. Alături de acesta mai apare ortosilicatul și metasilicatul de cadmiu, acesta din urmă în cantități reduse. Se mai remarcă, totodată, apariția oxidului de cadmiu liber.

Proba D19a, de aceeași compoziție ca și proba D19, calcinată la $1100^\circ C$ are ca fază cristalină majoritară ortosilicatul de cadmiu. În spectrul de difracție RX, la maximumul de la $\theta = 16.027^\circ$ ($I/I_0 = 100$), caracteristic ortosilicatul de cadmiu, apare o inflexiune ușoară, poziționată la $\theta = 15.775^\circ$ ($I/I_0 = 95$), care în spectrul probei B8, figura 3.8. nu apare și care poate fi atribuit willemitei. Pe lângă acesta mai există metasilicat de cadmiu și silicat tricadmice. Semnalele caracteristice acestuia din urmă sunt foarte reduse ca intensitate, mult mai reduse decât în cazul probei B8.

Figura 3.16. ilustrează spectrele de difracție RX ale probelor E0, E1, E2, E3, E4.

Spectrul de difracție RX al probei E1 evidențiază existența willemitei și a oxidului de zinc. De asemenea, mai apar semnale, de intensitate redusă, caracteristice metasilicatul de cadmiu de la $\theta = 15.190^\circ$ ($I/I_0 = 100$) și $\theta = 13.704^\circ$ ($I/I_0 = 23$). Intensitatea relativă a maximumului de difracție de la $\theta = 10.823^\circ$, caracteristic willemitei este de 69.50%, față de 18%, iar cea a maximumului de este de 65.96%, față de 35%, ceea ce pune în evidență existența unei faze cristobalite ($\theta = 10.992^\circ$, $I/I_0 = 100$).

În spectrul de difracție al probei E2, comparativ cu cel al probei D1, nu mai apare scindarea la $\theta = 11.03^\circ$ a maximumului de difracție de la $\theta = 10.823^\circ$, caracteristic willemitei, iar intensitatea relativă a sa este de 76.47%, ceea ce sugerează existența unui conținut mai ridicat de cristobalit în probă. Totodată, apar semnalele caracteristice metasilicatul de cadmiu de la $\theta = 14.625^\circ$ ($I/I_0 = 26$) și $\theta = 18.342^\circ$ ($I/I_0 = 35$).

În proba E3 faza cristalină majoritară este willemitei. Alături de acesta se mai găsesc cristobalit, metasilicat de cadmiu și oxid de zinc. În comparație cu proba E2, maximumul de difracție poziționat la $\theta = 10.823^\circ$ are intensitatea relativă de 89.24%, fiind din punct de vedere al intensității relative al doilea maxim al probei, ceea ce sugerează faptul că conținutul de cristobalit din probă este mai ridicat față de cel din proba E2. De asemenea, maximele de difracție caracteristice metasilicatul de cadmiu cresc în intensitate și totodată, apar semnale noi caracteristice acestuia la $\theta = 12.849^\circ$ ($I/I_0 = 18$), $\theta = 12.993^\circ$ ($I/I_0 = 17$), $\theta = 16.231^\circ$ ($I/I_0 = 13$), $\theta = 19.91^\circ$ ($I/I_0 = 21$) și $\theta = 20.942^\circ$ ($I/I_0 = 32$).

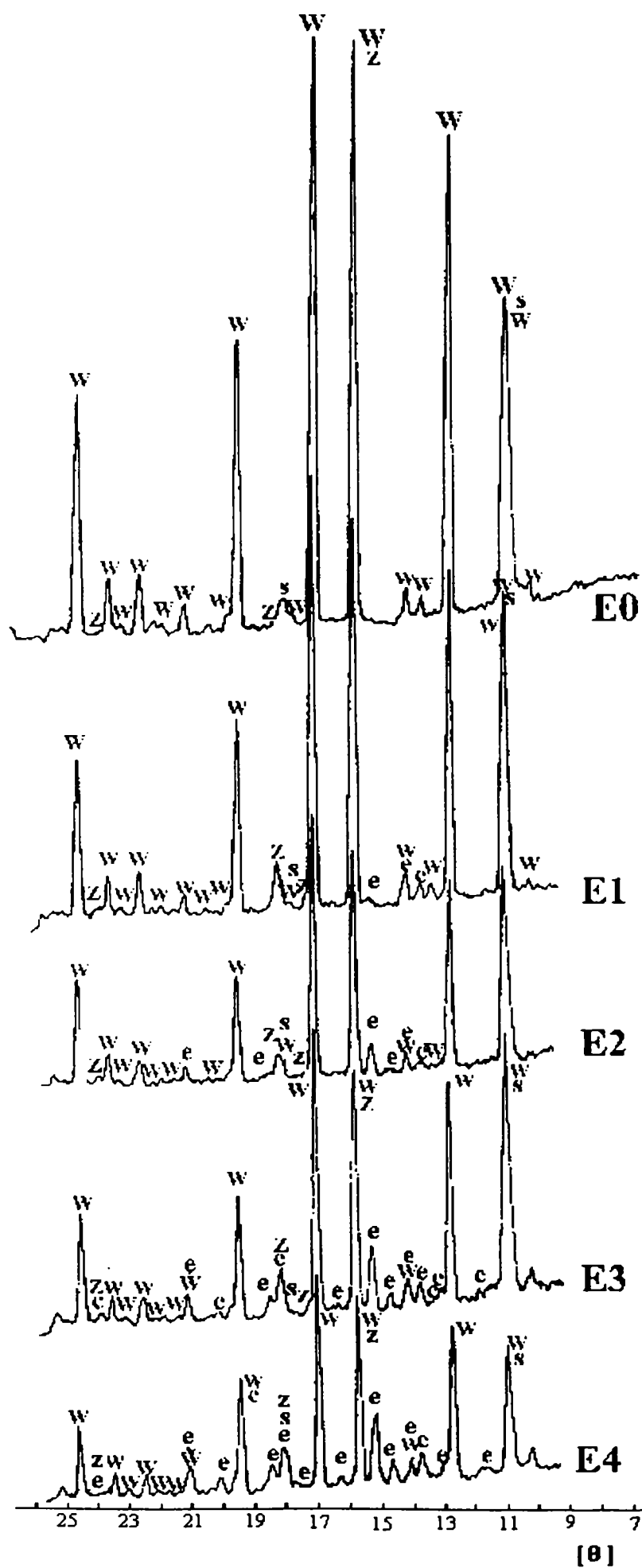


Fig. 3.16. Spectrele de difracție RX ale probelor E0, E1, E2, E3, E4.

Spectrul de difracție RX al probei E4 este foarte asemănător cu cel al probei E3, cu deosebirea că, în cazul probei E4, maximele de difracție caracteristice willemitei sunt mai reduse ca intensitate, iar cele ale metasilicatului de cadmiu mai intense.

În figura 3.17. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor E5, E6, E7, E8, E9 și E10.

În proba E5 willemitul este majoritar. Sunt prezente de asemenea: metasilicatul de cadmiu, cristobalitul și oxidul de zinc nereacționat. Maximul de difracție de la $\theta = 10.823^\circ$, caracteristic willemitei are intensitatea relativă de 34.4% față de 18% ceea ce demonstrează existența cristobalitului în probă.

Se observă că spectrul de difracție RX al probei E6 se aseamănă cu cel al probei E5.

La proba cu compoziția molară $0.6ZnO \cdot 0.4CdO \cdot SiO_2$, spectrul RX s-a realizat pentru proba calcinată la temperatura de $1100^\circ C$ (proba E8), deoarece prin calcinarea la temperatura de $1150^\circ C$ au apărut cantități însemnate de fază lichidă, proba fiind puternic vitrificată. Fazele cristaline prezente în probă sunt: willemitul, metasilicatul de cadmiu, cristobalitul și oxidul de zinc.

În comparație cu spectrul RX al probei E8, în spectrul probei E9 se constată o reducere a intensității semnalelor caracteristice willemitei și o creștere a celor caracteristice metasilicatului de cadmiu. Se constată, de asemenea, că maximele de difracție de la $\theta = 12.849^\circ$ ($I/I_0 = 18$) și $\theta = 12.993^\circ$ ($I/I_0 = 17$), corespunzătoare metasilicatului de cadmiu se dezvoltă separat și nu ca o scindare la maximul situat la $\theta = 12.765^\circ$ ($I/I_0 = 80$), corespunzător willemitei.

Spectrul de difracție RX al probei E10 se aseamănă cu cel al probei E9.

Figura 3.18. prezintă spectrele de difracție RX ale probelor E11, E12, E13, E14 și E15.

Deoarece la temperaturi de calcinare superioare probele de compoziție molară de la $0.45ZnO \cdot 0.55CdO \cdot SiO_2$ la $0.25ZnO \cdot 0.75CdO \cdot SiO_2$ au fost puternic vitificate, spectrul RX a fost determinat pentru probele calcinate la $1000^\circ C$.

În spectrul de difracție RX al probei E11 cel mai intens semnal este cel al maximului de difracție poziționat la $\theta = 15.190^\circ$ ($I/I_0 = 100$), caracteristic metasilicatului de cadmiu. Fazele cristaline identificate sunt: metasilicatul de cadmiu, willemitul, oxidul de zinc și cristobalitul.

Comparativ cu spectrul de difracție RX al probei E11, în spectrele de difracție RX ale probelor E12 și E13 se constată o reducere a intensității semnalelor caracteristice willemitei. Faza cristalină majoritară este metasilicatul de cadmiu.

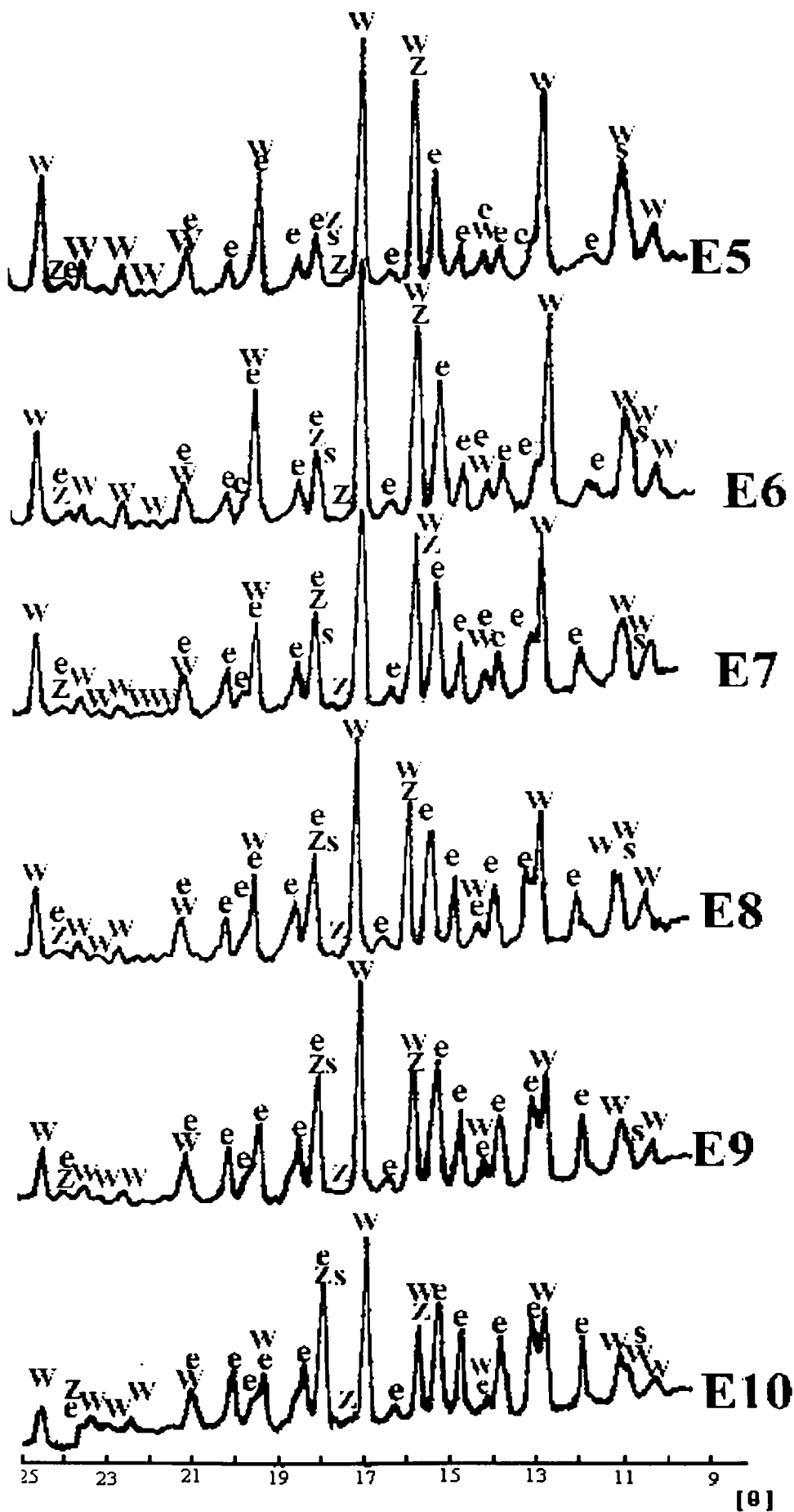


Fig. 3.17. Spectrele de difracție RX ale probelor E5, E6, E7, E8, E9, E10.

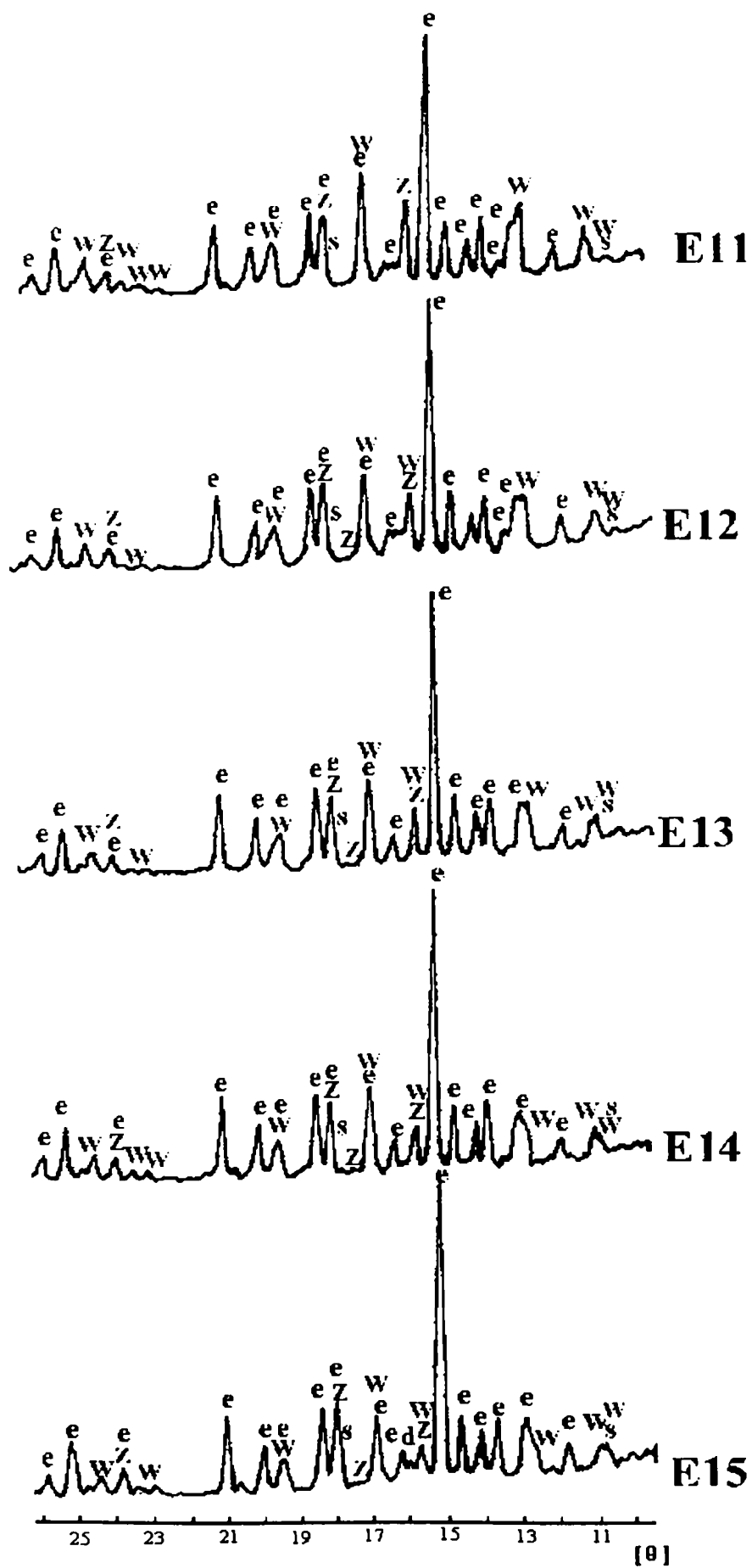


Fig. 3.18. Spectrele de difracție RX ale probelor E11, E12, E13, E14, E15.

Aceeași tendință de reducere a intensității maximelor de difracție caracteristice willemitei se remarcă și în spectrul de difracție RX al probelor E14 și E15. Fazele cristaline puse în evidență sunt: metasilicatul de cadmiu, care este majoritar, willemitul și oxidul de zinc. În spectrul de difracție RX al probei E15 se remarcă apariția reflexelor corespunzătoare ortosilicatlui de cadmiu poziționate la $\theta = 16.027^\circ$ ($I/I_0 = 100$).

În figura 3.19. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor E16, E17, E18, E19 și E20.

Spectrele RX al probelor de compoziție de la $0.20ZnO \cdot 0.80CdO \cdot SiO_2$ la $0.10ZnO \cdot 0.90CdO \cdot SiO_2$ au fost determinate pentru probele calcinate la temperatura de $1050^\circ C$ (probele E16-E18), iar pentru proba de compoziție $0.05ZnO \cdot 0.95CdO \cdot SiO_2$ la temperatura de $1100^\circ C$ (proba E19).

Fazele cristaline evidențiate de spectrele RX al probelor E16 și E17 sunt metasilicatul de cadmiu (majoritar), ortosilicatul de cadmiu, willemitul și oxidul de zinc nereacționat. Intensitatea reflexelor corespunzătoare willemitei și oxidului de zinc este foarte scăzută. Comparativ cu proba E15, se observă apariția și a altor semnale caracteristice ortosilicatlui de cadmiu.

În spectrul RX al probei E18 se remarcă o creștere ușoară a intensităților maximelor caracteristice ortosilicatlui de cadmiu, cât și o reducere sau chiar dispariția unor maxime caracteristice willemitei.

În spectrul de difracție RX al probei E19 se remarcă metasilicatul de cadmiu ca fază cristalină preponderentă. Se observă, de asemenea, semnale de intensitate foarte redusă caracteristice ortosilicatlui de cadmiu. Prin comparație cu spectrul RX al probei E20, cu compoziția molară $CdO \cdot SiO_2$ calcinată la aceeași temperatură ca și proba E19, dacă se ia în considerare intensitatea maximului de difracție poziționat la $\theta = 16.027^\circ$ ($I/I_0 = 100$), cât și a altor maxime caracteristice ortosilicatlui de cadmiu, se poate concluziona că în proba E19 cantitatea de ortosilicat de cadmiu este foarte redusă. Chiar și prin comparație cu spectrul de difracție RX al probei C11, prezentat în figura 3.9., în care metasilicatul de cadmiu este faza majoritară, se remarcă că intensitatea maximelor de difracție caracteristice ortosilicatlui de cadmiu din spectrul RX al probei E19 este foarte redusă.

De asemenea, se constată că în spectrul de difracție RX al probei E20 mai apar reflexele caracteristice oxidului de cadmiu de la $\theta = 16.50^\circ$ ($I/I_0 = 100$) $\theta = 19.142^\circ$ ($I/I_0 = 88$), cele caracteristice silicatlui tricadmice de la $\theta = 11.061^\circ$, $\theta = 18.125^\circ$, $\theta = 18.568^\circ$, $\theta = 20.762^\circ$, $\theta = 20.842^\circ$ și cele ale cristobalitelui de la $\theta = 10.992^\circ$.

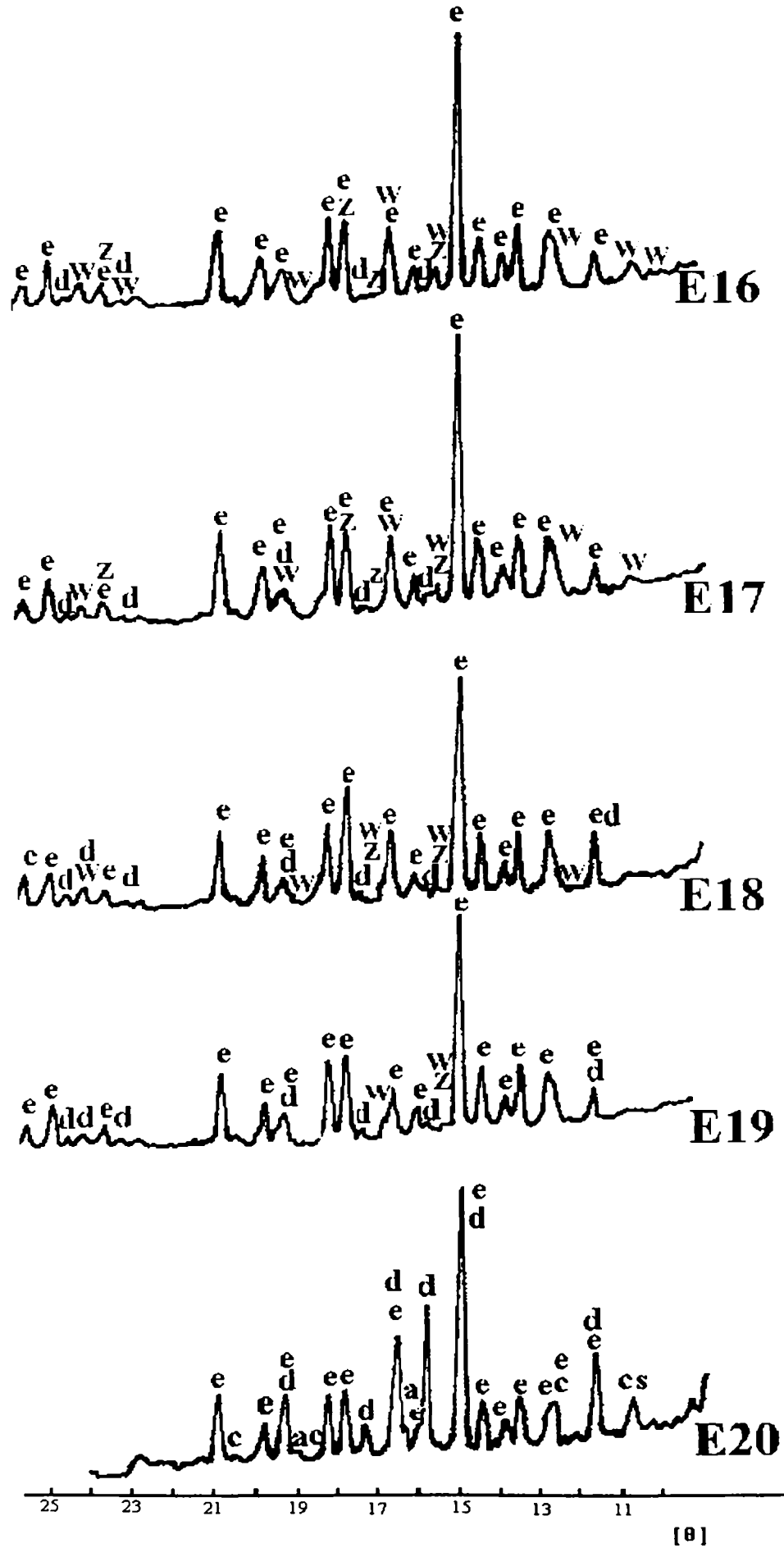


Fig. 3.19. Spectrele de difracție RX ale probelor E16, E17, E18, E19, E20.

În comparație cu spectrul de difracție RX al probei E20, în spectrul probei E19 se remarcă existența unui semnal de intensitate foarte slabă aparținând celui cu $\theta = 15.772^\circ$ ($I/I_0 = 95$), caracteristic willemitei, cât și a unei inflexiuni la maximumul caracteristic metasilicatului de cadmiu de la $\theta = 16.835^\circ$ ($I/I_0 = 17$) poziționată la $\theta = 17.004^\circ$ ($I/I_0 = 100$), caracteristică willemitei.

În concluzie, în studiile de difracție RX efectuate s-a constatat că în condițiile de sinteză prezentate, în sistemul $ZnO-CdO-SiO_2$, atât în seria de amestecuri de compoziție ortosilicatică cât și în seria de amestecuri de compoziție metasilicatică, nu se formează soluții solide, nici măcar la grade de substituție reduse. Acest lucru se datorează atât incompatibilității dimensionale între Zn^{2+} și Cd^{2+} , razele ionice ale acestora fiind de 0.74\AA și respectiv 0.97\AA , diferența dintre razele ionice fiind mult mai mare decât 15%, condiție pentru formarea soluțiilor solide. cât și datorită temperaturii de calcinare mai reduse a compozițiilor limită ale seriilor respective.

În seria de amestecuri de compoziție ortosilicatică la grade de substituție reduse $x \leq 0.3$ fazele cristaline care sunt puse în evidență de spectrele de difracție RX sunt, oxidul de zinc nereacționat, willemitul (fază majoritară) și metasilicatul de cadmiu.

La probele cu $x = 0.2-0.3$ moli, se remarcă efectul fondant mineralizator al oxidului de cadmiu asupra formării willemitei, vizibil la temperaturi de calcinare mai scăzute decât temperaturile de calcinare ale amestecului reactant fără conținut de oxid de cadmiu.

Prin creșterea cantității de CdO introdus în compoziție ($x \geq 0.4$) în spectrele de difracție RX se remarcă apariția reflexelor caracteristice ortosilicatului de cadmiu cât și cele caracteristice silicatului tricadmice.

La grade de substituție de peste 0.8 moli CdO silicatul tricadmic devine faza majoritară.

Proba de compoziție molară $0.30ZnO \cdot 1.70CdO \cdot SiO_2$, calcinată la $1000^\circ C$, are ca fază cristalină preponderentă silicatul tricadmic. Prin ridicarea temperaturii de calcinare la $1050^\circ C$ ortosilicatul de cadmiu devine fază majoritară.

Aceeași situație se remarcă și în cazul probei cu $x=1.9$, calcinată la $1050^\circ C$ și respectiv $1100^\circ C$.

De asemenea, în cazul probei calcinată la $1100^\circ C$ se constată un conținut mai redus de silicat tricadmic, în comparație cu proba martor, fără oxid de zinc în compoziție. Totodată, prin comparație cu proba martor din spectrul de difracție RX, alături de ortosilicatul de cadmiu, metasilicatul de cadmiu, silicatul tricadmic (ultimele în cantități foarte reduse) se poate presupune și prezența willemitei.

Amestecurile de compoziție metasilicatică conțin la grade de substituție reduse, pentru $y \leq 0.5$, willemite ca fază cristalină majoritară, cristobalit, oxid de zinc nereacționat și metasilicat de cadmiu. Ca și în cazul amestecurilor de compoziție ortosilicatică, chiar și la grade de substituție foarte reduse, $y = 0.05$ moli, apar semnale caracteristice metasilicatului de cadmiu.

Pentru probele cu $0.55 \leq y \leq 0.70$ moli fazele cristaline care apar sunt aceleași ca și în cazul probelor cu grade reduse de substituție, cu deosebirea că metasilicatul de cadmiu devine faza majoritară.

La grade de substituție de 0.75 moli în probă apare prezent și ortosilicatul de cadmiu. Cantitatea de ortosilicat de cadmiu crește pe măsura creșterii gradului de substituție a oxidului de zinc cu oxid de cadmiu, dar rămâne foarte redusă, chiar și în proba cu $y = 0.95$, în comparație cu proba martor, fără oxid de zinc în compoziție.

Totodată, prin comparație cu spectrul RX al probei martor se poate presupune și existența willemitei în proba cu $y = 0.95$.

De asemenea, în comparație cu spectrul de difracție RX al probei E20, în spectrul probei E19 se remarcă existența unui semnal de intensitate foarte slabă poziționat la $\theta = 15.772^\circ$ ($I/I_0 = 95$), caracteristic willemitei, cât și a unei inflexiuni la maximum caracteristic metasilicatului de cadmiu de la $\theta = 16.835^\circ$ ($I/I_0 = 17$) poziționată la $\theta = 17.004^\circ$ ($I/I_0 = 100$), caracteristică willemitei.

Fazele cristaline care apar în probele cu conținut ridicat de oxid de cadmiu ($y \geq 0.75$) sunt: metasilicatul de cadmiu, care este majoritar, ortosilicatul de cadmiu, willemite și oxidul de zinc.

3.3. Sinteza și proprietățile luminiferilor din sistemul

$ZnO - CdO - SiO_2: Mn^{2+}$ obținuți prin reacții în stare solidă

3.3.1. Luminiferi pe bază de willemite activat cu mangan obținuți prin sinteză în stare solidă

Luminiferii pe bază de silicat de zinc, activați cu mangan, așa după cum s-a arătat în partea teoretică a lucrării, ca și alți compuși cu proprietăți luminescente, reprezintă soluții solide willemitice din sistemul $Zn_2SiO_4 - Mn_2SiO_4$ [35,92,97]. Aceștia se obțin, în general, prin sinteză în fază solidă, care poate fi realizată fie prin activarea willemitei sintetizată în prealabil, fie prin activarea directă, adică prin introducerea activatorului în amestecul reactant inițial [35].

S-a constatat că în cazul fosforilor activați după sintetizarea prealabilă a willemitei (la $1200^\circ C$, timp de 4 ore) intensitatea maximă de emisie pentru $\lambda_{exc} = 253nm$ se obține prin calcinarea, după introducerea activatorului, la temperaturi între $1250-1300^\circ C$, în timp ce pentru $\lambda_{exc} = 365 nm$, intensitatea maximă crește odată cu temperatura de sinteză de la 1230 la $1350^\circ C$.

Sinteza prin activarea directă s-a realizat prin în reacția în stare solidă, prin calcinarea amestecului materiilor prime (de obicei ZnO , SiO_2 și $MnCO_3$), timp de 4 ore la temperaturi de la $1200^\circ C$ la $1300^\circ C$, în funcție de compoziția luminoforului [35].

Pentru prevenirea oxidării Mn^{2+} arderea se realizează, de obicei, în atmosferă de azot [72,232,236], sau se realizează în două etape: în prima etapă, arderea se realizează la temperaturi de $1300^\circ C$ în aer, urmată de o ardere în atmosferă reducătoare la temperaturi de $900^\circ C$ [231,234]. Raportul molar ZnO/SiO_2 , determinat ca optim, pentru obținerea unei intensități maxime de emisie se situează între 1.9 și 1.5 [35].

Cercetările efectuate în acest capitol au avut ca scop stabilirea unor condiții de sinteză optime, în vederea îmbunătățirii proprietăților de emisie a luminoforilor pe bază de willemite, activat cu mangan.

În partea experimentală a subcapitolelor 3.3.1.1.-3.3.1.3. s-a studiat influența unor diferite surse de silice asupra condițiilor de sinteză ale rețelei gazdă și ale luminoforilor obținuți fie prin activarea rețelei gazdă sintetizate în prealabil, fie prin sinteza directă, cât și influența acestora asupra proprietăților de emisie luminescentă ale probelor obținute.

În toate cazurile compoziția molară a rețelei gazdă a fost aceeași, adică $2ZnO \cdot 1.1SiO_2$, compoziție care din determinările prezentate în capitolul 3.2.1. a prezentat cel mai înalt grad de transformare.

Arderea amestecului reactant s-a realizat în atmosfera normală a cuptorului, fără asigurarea unor condiții de ardere reducătoare.

3.3.1.1. Influența diferitelor surse de silice asupra condițiilor de sinteză ale rețelei gazdă

În vederea obținerii ortosilicatului de zinc [275] s-au utilizat ca materii prime: oxidul de zinc de proveniență ICECHIM- Filiala Târnăveni și silice amorfă de mai multe proveniențe și anume: anhidridă silicică p.a. – Fluka, cât și Aeroromsil, Romsil ultrafin și Romsil comun. varietăți de dioxid de siliciu de precipitare, toate produse la S.C. „OLTCHIM” S.A. Râmnicu Vâlcea.

Pulberile amestecurilor reactante au fost omogenizate umed, timp de 0.5 h în moară planetară cu bile, la un raport material:bile de 1:2, după care au fost compactizate sub formă de pastile și calcinate. Calcinarea pentru sinteza rețelei gazdă s-a realizat la temperaturi și durate diferite, în funcție de natura sursei de silice, conform tabelului 3.10.

Tabelul 3.10. Condițiile de sinteză și valoarea raportului R ale bazelor obținute

Nr probă	Tipul sursei de SiO_2	Tratament termic		$R = \frac{I_w}{I_s}$
		t_{max} [°C]	palier[h]	
1	Fluka	1350	1	63
2	Aeroromsil	1150	3	7
3	Romsil comun	1150	3	98
4	Romsil ultrafin	1150	3	125

Investigațiile realizate asupra produșilor de reacție au fost concretizate în determinări de difracție RX, realizate cu un difractometru DRON 2, utilizând radiația $CuK\alpha$.

În figurile 3.20, 3.21 și 3.22 sunt prezentate spectrele de difracție RX, obținute pentru probele 2, 3, 4, în domeniul unghiular $\theta = 5-20^\circ$. Proba 1 este identică cu proba A17 din capitolul 3.2.1. spectrul de difracție RX al acesteia fiind prezentat în figura 3.1.

În funcție de rezultatele obținute au fost selectate pentru activare doar bazele care au prezentat un grad de transformare ridicat, caracterizat prin valoarea raportului R a cărui semnificație a fost descrisă în 3.2.1.2), cu un conținut cât mai scăzut de oxid de zinc liber. Valoarea raportului R este, de asemenea prezentată în tabelul 3.10.

Unii autori au stabilit că atunci când luminoforul $Zn_2SiO_4: Mn$ a fost obținut în echilibru cu ZnO, sau atunci când acesta a fost incomplet reacționat, obținându-se ZnO ca fază secundară, s-a observat o pronunțată stingere a luminescenței. În schimb, atunci când este obținut cu un exces de SiO_2 sau când conține SiO_2 ca fază secundară, apare luminescența normală caracteristică Mn^{2+} .

S-a presupus că există o ușoară solubilitate a ZnO în Zn_2SiO_4 , unde Zn^{2+} se substituie în pozițiile Si^{4+} , cu formarea unei vacanțe de oxigen. Este foarte probabil ca aceste vacanțe de oxigen să persiste chiar și la temperaturi ridicate de ardere în prezența excesului de SiO_2 , având ca efect scăderea eficienței luminoforului [230].

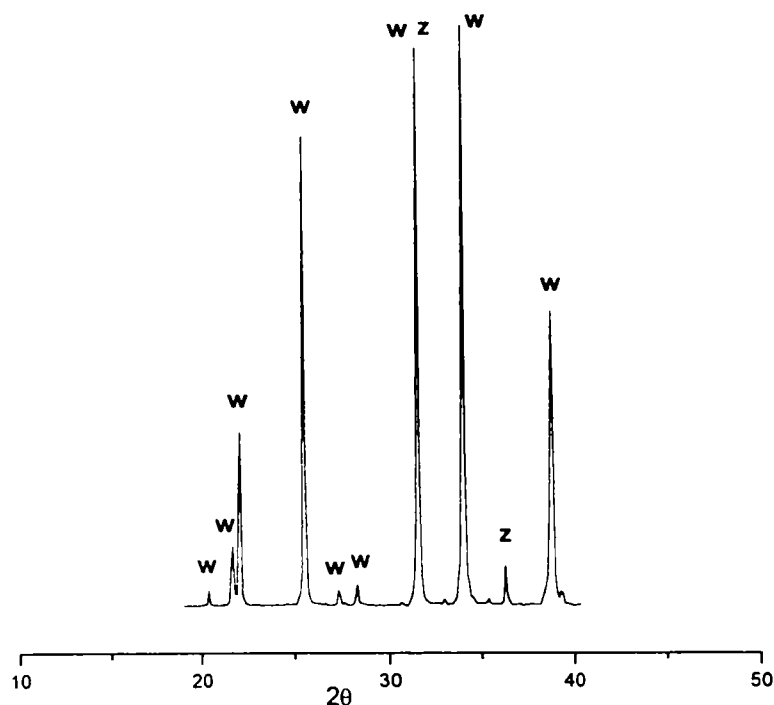


Fig. 3.20 Spectrul de difracție RX al probei 2

Din studiul spectrelor de difracție RX al probelor sintetizate se observă că fazele cristaline prezente sunt: willemitul (w), care este faza majoritară în toate probele și oxidul de zinc (z) nereacționat. Semnalele caracteristice oxidului de zinc sunt reduse, în general, ca intensitate. Cea mai redusă intensitate a maximumului de difracție de la $\theta = 18.126^\circ$ ($d = 2.4759 \text{ \AA}$, $I/I_0 = 100$) caracteristică oxidului de zinc remanent o prezintă proba nr. 4, sintetizată cu Romsil ultrafîn. Proba nr.4 prezintă și valoarea cea mai ridicată a raportului R. Cel mai intens maxim de difracție corespunzător oxidului de zinc nereacționat poate fi regăsit în spectrul de difracție RX al probei nr.2, obținută cu Aeroromsil, proba prezentând și cea mai scăzută valoare a raportului R.

Se remarcă, totodată, faptul că probele nr.3 și 4 prezintă o valoare mult mai ridicată a raportului R, în comparație cu proba 1, cu toate că au fost calcinate la temperaturi mai scăzute (1150°C) decât proba 1 (1350°C), ceea ce pune în evidență reactivitatea mai ridicată a surselor de silice Romsil comun și Romsil ultrafîn în comparație cu silicea Fluka.

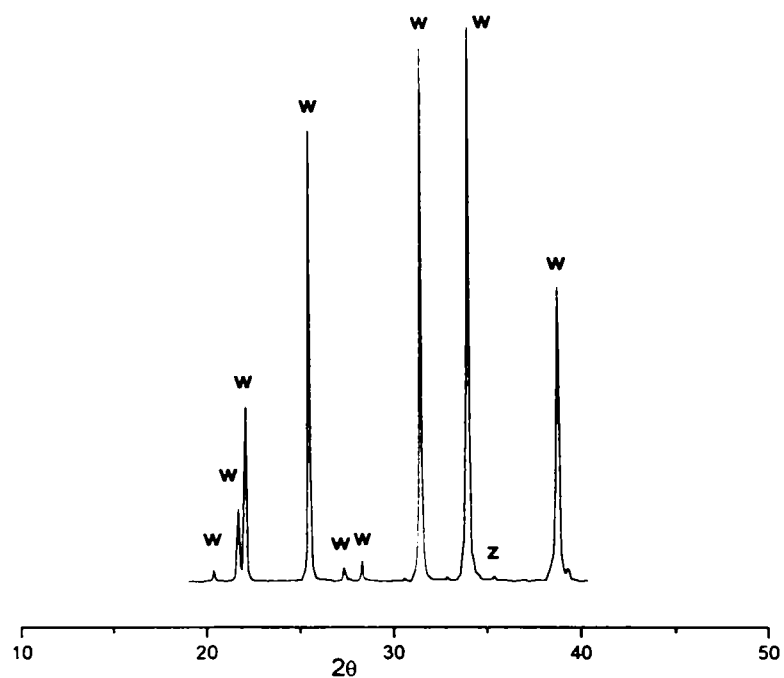


Fig. 3.21. Spectrul de difracție RX al probei 3

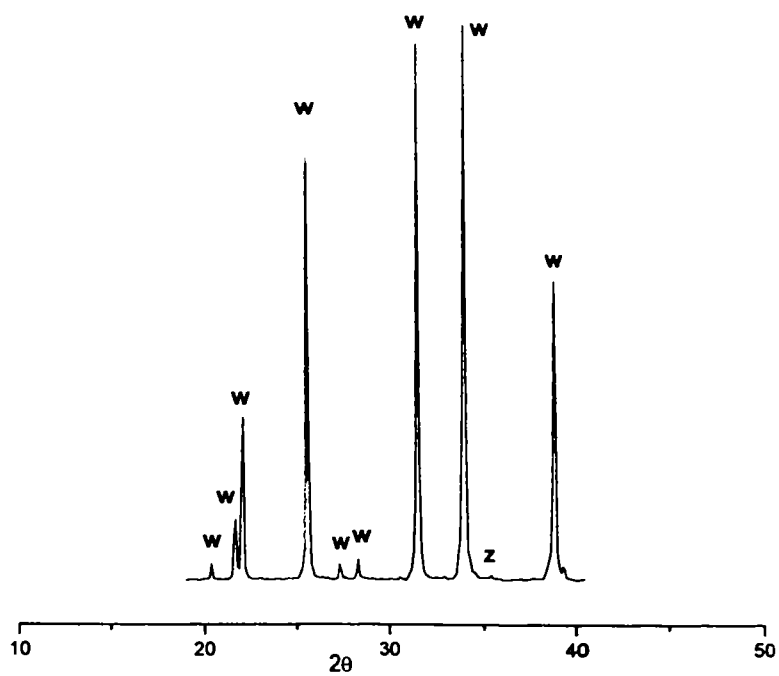


Fig. 3.22. Spectrul de difracție RX al probei 4

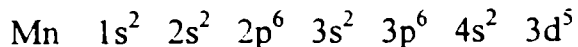
Luând în considerare rezultatele studiilor de difracție RX au fost selectate pentru activare bazele simbolizate 1, 3 și 4, care au fost considerate reprezentative pentru scopul urmărit.

3.3.1.2. Luminofori obținuți prin activarea bazei sintetizate în prealabil

3.3.1.2.1. Manganul ca activator al luminescenței

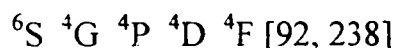
Manganul este una din impuritățile de activare cele mai des utilizate.

Configurația electronică a unui atom neutru de Mn este:



Ionul divalent de mangan furnizează centri de luminescență în sisteme ca Zn_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 și ZnS - MnS , în care cei doi electroni 4s ai atomului de Mn sunt îndepărtați pentru a forma acest ion [92]. Starea fundamentală a centrului va fi determinată de cei cinci electroni ai stratului 3d. Starea fundamentală a ionului Mn^{2+} corespunde stării simetrice sferice 6S , în care toți electronii 3d au spini paraleli. Prima stare excitată este 4G , care ia naștere datorită inversării unuia dintre spini.

Seria de nivele energetice ale ionului Mn^{2+} liber, în ordinea crescătoare a energiei este:



Diferența energetică între starea fundamentală și prima stare excitată este de 3.32 eV. Starea excitată 4P , ca nivel energetic este doar cu puțin mai ridicată decât starea 4G . Starea excitată $3d^44s$ este cu aproximativ 7.2 eV mai ridicată decât starea fundamentală și nu poate fi implicată în emisie [92].

Emisia luminescentă datorată ionilor Mn^{2+} constă într-o bandă largă, iar culoarea de emisie poate varia de la verde ($Zn_2SiO_4: Mn$) la galben-portocaliu ($ZnS: Mn$ sau $ZnF_2: Mn$) până la roșu închis. În tabelul 3.11. sunt prezentate câteva poziții ale maximelor de emisie caracteristice ionului Mn^{2+} liber cât și în diferite matrici gazdă [97].

Tabelul 3.11. Poziția maximelor de emisie caracteristice ionului Mn^{2+}

Mn^{2+} ion liber	3730 Å
Mn^{2+} în Zn_2SiO_4	5200 Å
Mn^{2+} în ZnS	5850 Å
Mn^{2+} în ZnF_2	5950 Å

În tabelul 3.12. sunt prezentați timpii de viață ai stărilor excitate ale Mn^{2+} [97]

S-a stabilit că diferențele între timpii de viață ai diferiților luminofori, activați cu mangan sunt datorate interacțiunilor diferite între ioni Mn^{2+} și rețeaua cristalină înconjurătoare [73].

Tabelul 3.12. Timpi de viață ai stărilor excitate ale centrilor Mn^{2+}

Mn^{2+} în ZnF_2	0.1 s
Mn^{2+} în Zn_2SiO_4	0.013 s
Mn^{2+} în ZnS	0.0004 s

De regulă, centrul Mn^{2+} aflat în coordinare tetraedrică (câmp cristalin slab) emite în domeniul verde. În coordinare octaedrică (câmp cristalin puternic) emisia se situează în domeniul de la oranj la roșu închis al spectrului vizibil.

În câmp octaedric nivelele energetice ale ionului Mn^{2+} , pentru nivele 6S și 4G sunt: ${}^6A_{1g} ({}^6S)$; ${}^4T_{1g} ({}^4G)$; ${}^4T_{2g} ({}^4G)$; ${}^4E_g - {}^4A_{1g} ({}^4G)$, unde notația A, E, T se referă la mono, dublă și triplă degenerare orbitală [238]. Pentru completare în figura 3.23 este ilustrată diagrama Tanabe – Sugano a nivelelor energetice ale ionului Mn^{2+} în câmp cristalin octaedric [73].

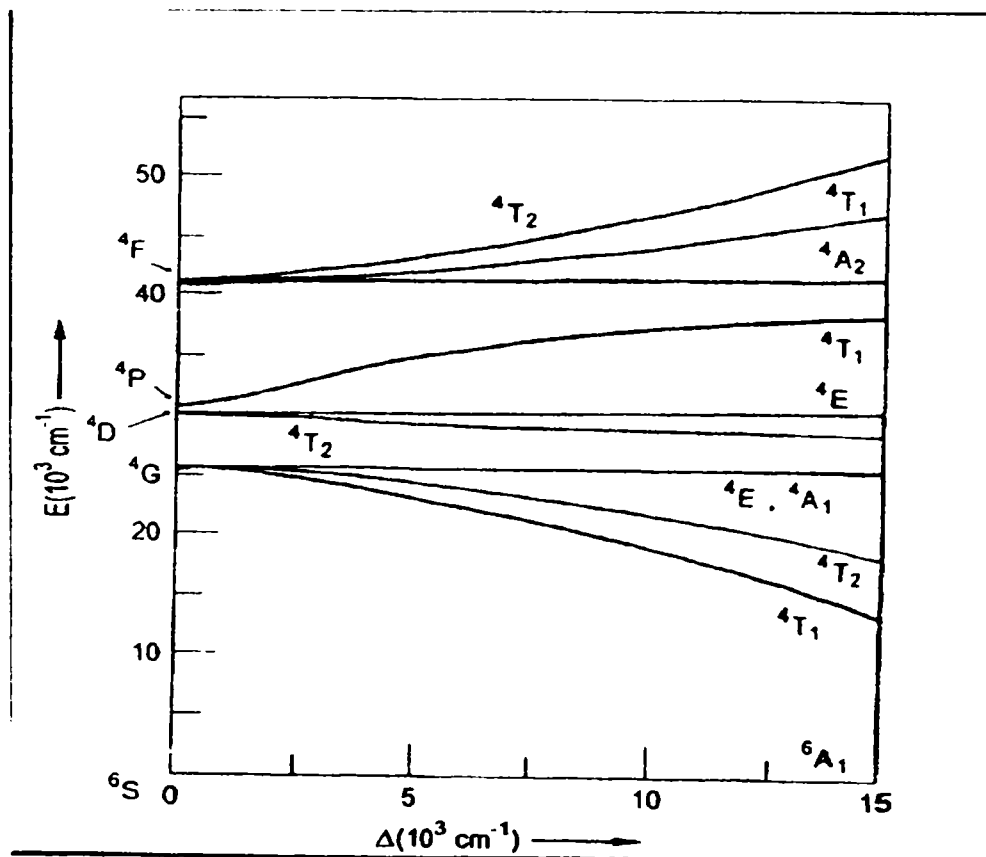


Fig. 3.23. Nivele energetice ale ionului Mn^{2+} în câmp cristalin octaedric

Din studiul diagramei prezentată în figura 3.23. se poate observa că emisia luminescentă a compușilor activați cu Mn^{2+} corespunde tranziției electronice ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$. Aceasta explică toate

proprietățile spectrale ale acestor luminofori: o bandă largă datorită diferitelor înclinări a nivelelor energetice implicate, un timp de stingere lung datorat caracterului interzis al tranziției prin regulile de selecție de spin, cât și o dependență a culorii de emisie de câmpul cristalin al rețelei gazdă.

Ca o referire particulară asupra luminoforilor pe bază de willemit activat cu Mn^{2+} se pot menționa lucrările lui Klick [276], Klick și Schulman [277], care au realizat curbele coordonatelor configuraționale ale Mn^{2+} în willemit. Spectrele de emisie ale luminoforilor au fost studiate de Kröger, Szigety, Nagy și Vlam [97]. Rezultatele acestor studii sunt concretizate în tabelul 3.13 unde sunt prezentate pozițiile maximelor de emisie și semilățimea benzii de emisie, măsurate la diferite temperaturi.

Tabelul. 3.13. Caracteristicile spectrelor de emisie ale luminoforilor $Zn_2SiO_4: Mn$ la diferite temperaturi de determinare

T (K)	Poziția maximului (eV)	$2L_e$ (eV)
20	2.40	0.11
90	2.39 (5200 Å)	0.13
288	2.38	0.19
410	2.37 (5220 Å)	0.23

unde L_e este semilățimea benzii de emisie.

Culoarea verde a emisie luminescente a silicatulului de zinc activat cu Mn^{2+} este atribuită tranziției electronice de la cea mai joasă stare excitată la starea fundamentală ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$ a ionului Mn^{2+} aflat în coordinare tetraedrică. Ionul Mn^{2+} a fost identificat, prin metoda rezonanței electronice de spin, ca fiind localizat în cele două poziții neechivalente ale zincului din cristalul romboedric al willemitului, cu o simetrie de poziție tetraedrică [227,237, 278].

După cum s-a arătat tranziția electronică responsabilă de luminescență în cazul luminoforilor pe bază de willemit activat cu mangan este datorată inversării spinului unuia din cei 5 electroni ai ionului Mn^{2+} , fiind interzisă de regulile de selecție, ceea ce face ca timpul de stingere al acestor luminofori să fie lung [227].

Spectrele de emisie luminescentă ale luminoforului $Zn_{1.995}Mn_{0.005}SiO_4$ au fost investigate la temperaturi de 300, 77 și 4.2K. Acestea sunt prezentate în figura 3.24 [40]. Concluziile acestor investigații pot fi redate succint în cele ce urmează. La temperatura camerei spectrul de emisie al probei prezintă o bandă largă cu maxim la circa 2.37 eV (5230 Å). La temperatura de 77 K

spectrul de emisie prezintă o linie distinctă poziționată la 2.403 eV (5155 Å) suprapusă peste banda largă. Se poate menționa, de asemenea, că banda de emisie prezintă o foarte slabă structurare. La 4 K spectrul de emisie prezintă o bandă largă de emisie cu o considerabilă structură fină, mai ales în partea lungimilor de undă mai scurte ale spectrului. Totodată se remarcă existența a două linii ascuțite la 2.445 eV (5046 Å) și 2.404 eV (5153 Å). În literatură, date similare au fost raportate de Vlam [279]. Pe de altă parte, Klick și Schulman [277, 280] au contrazis concluziile lui Vlam. Această contradicție a fost pusă pe seama a fie conținutului ridicat de activator în probele utilizate în cercetare (5% sau chiar mai mult) și posibil, de asemenea, tehnicilor de preparare utilizate [40].

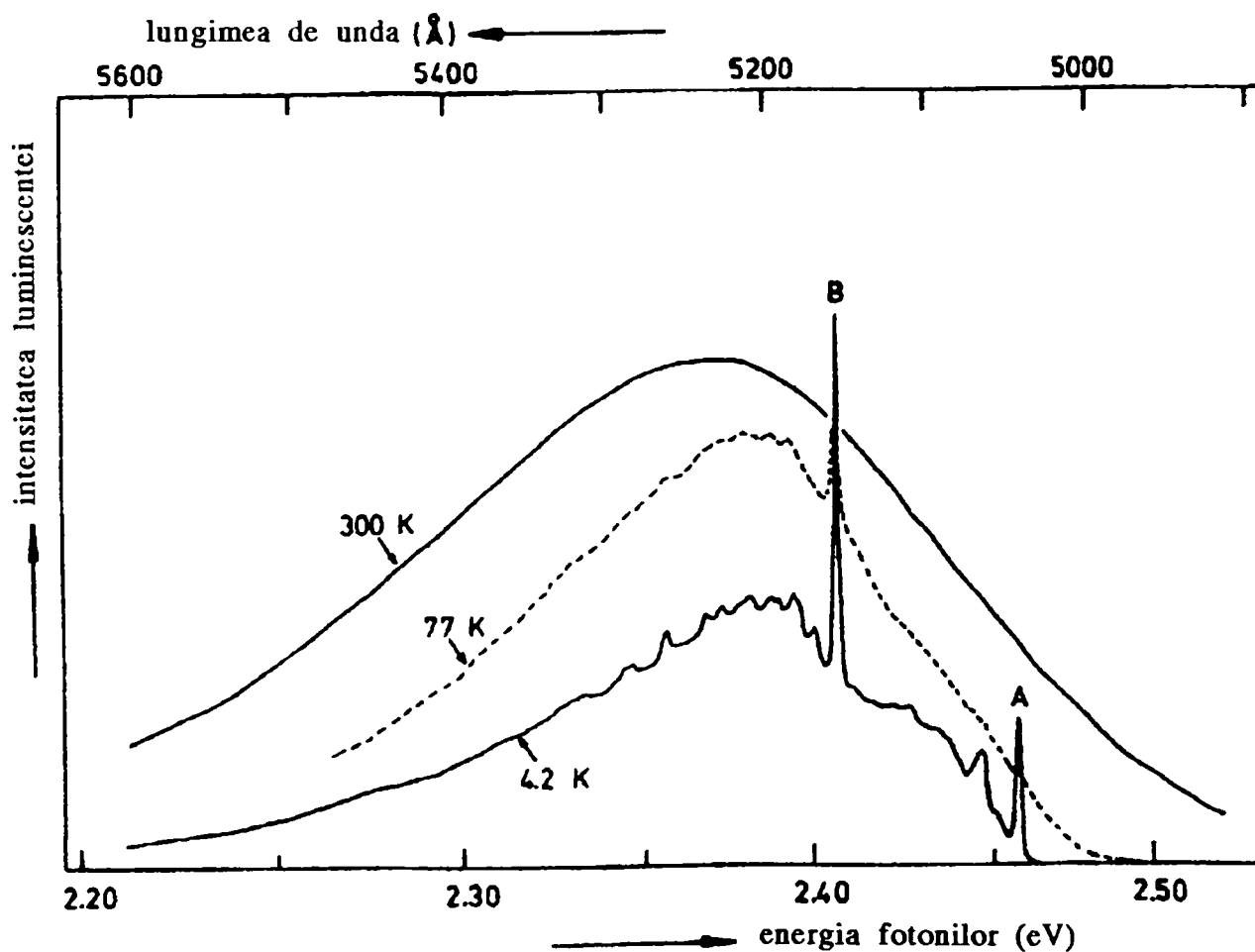


Fig. 3.24. Spectrele de luminescență ale luminoforilor $Zn_{1.995}Mn_{0.005}SiO_4$ determinate la temperaturile de 300, 77 și 4.2 K.

Având în vedere cele prezentate mai sus, cele două linii ascuțite A și B ale spectrului determinat la 4.2 K pot fi atribuite tranzițiilor zero fononice ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ale electronilor ionilor de Mn^{2+} , care substituie zincul în cele două poziții cristalografice neechivalente, poziții cu tării ale

câmpului cristalin diferite. Spectrul mai indică faptul că liniile zero fononice sunt însoțite de o bandă largă cu o structură fină suprapusă, mai ales în partea lungimilor de undă scurte ale spectrului. Această structură fină este atribuită componenteii vibronice ale benzilor, luând naștere din cuplarea electron-fonon [40].

Informații suplimentare asupra celor două benzi de luminescență, corespunzătoare celor două poziții au fost obținute din măsurătorile timpilor de stingere. La 1.6 K timpii de stingere măsurați pentru 5100 Å și 5300 Å au fost de 12 și respectiv 15 ms.

Referitor la distribuția ionului Mn între cele două poziții, s-a determinat raportul de intensitate al liniilor A și B din figura 1, cât și raportul suprafețelor celor două benzi aparținând liniilor A și B, ca fiind de 1:2-2.5. Totodată, prin neglijarea diferenței mici a timpului de stingere caracteristic celor două benzi și presupunând probabilitatea de excitație pentru cele două benzi ca fiind aceeași, s-a tras concluzia că raportul Mn în cele două poziții este de asemenea, de 1:2-2.5.

Încălzirea prelungită la 1100 K, răcirea foarte lentă sau călirea rapidă a probelor etc. a influențat doar rezoluția structurii fine a benzii, dar nu și raportul intensităților celor două linii zero fononice. Aceasta indică că distribuția atomilor de mangan pe ambele tipuri de poziție ale rețelei nu este schimbată de aceste tratamente.

În studiul prin metoda RES [237] menționat mai sus a fost stabilit de asemenea, un raport de 2.0 ± 0.4 pentru ocuparea relativă a celor două poziții, populare determinată ca fiind independentă de concentrația totală a manganului sau de condițiile de creștere ale monocristalelor supuse investigațiilor (obținute prin sinteză hidrotermală). Aceasta sprijină interpretarea privind cele două linii nete [40].

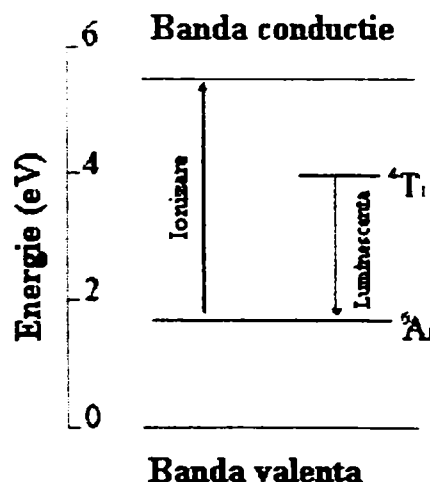


Fig. 3.25. Diagrama benzilor de energie ale willemitei, activat cu mangan.

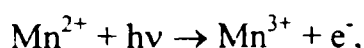
În figura 3.25. este prezentată schematic diagrama benzilor energetice ale luminoforului pe bază de willemite, activat cu mangan [281].

Termenii 4T_1 și 6A_1 reprezintă, așa după cum s-a arătat, cea mai joasă stare excitată și respectiv starea fundamentală a ionului Mn^{2+} .

Zona interzisă a silicatului de zinc este de aproximativ 5.5 eV.

Valoarea pragului energetic, E_T , care reprezintă valoarea energiei minime a fotonului care poate să promoveze un electron din nivelul 6A_1 în banda de conducție a silicatului de zinc este de circa 3.9 eV [240].

Ionizarea prin fotoexcitare a ionului Mn^{2+} poate fi reprezentată de relația:



unde $h\nu$ reprezintă energia necesară pentru ionizarea ionului de Mn^{2+} și care este de fapt chiar E_T , fiind cea mai mică valoare a energiei UV necesară tranziției de transfer de sarcină de la impuritate (Mn^{2+}) la banda de conducție [240,281].

Starea 6A_1 este cu circa 1.6 eV ca valoare energetică mai ridicată față de banda de valență a silicatului de zinc. Starea 4T_1 a Mn^{2+} este cu 2.38 eV peste starea 6A_1 a ionului Mn^{2+} , care poate fi dedusă din spectrul de fotoluminescență al Zn_2SiO_4 [281]

Atunci când fotonii cu energie mai mare de 3.9 eV sunt absorbiți de ionii Mn^{2+} , electronii din starea fundamentală ai ionului Mn^{2+} pot fi promovați în banda de conducție a silicatului de zinc. Acești electroni liberi se relaxează rapid la diferiți centri în rețea. Unii dintre aceștia se recombina imediat cu centri ionizați Mn^{3+} , producând o populare inițială a centrilor Mn^{2+} în starea excitată 4T_1 . Restul de electroni din banda de conducție sunt captați de capcane.

Prin relaxarea electronilor din stările excitate la starea fundamentală apare emisia luminescentă, prin emisia de fotoni [281].

În cazul excitării cu energii mai mici decât pragul energetic E_T , nu este posibilă ionizarea ionilor Mn^{2+} . În acest caz apare doar o excitație directă a centrilor Mn^{2+} pentru a produce emisia intrinsecă a acestora, cu o persistență mai slabă [240].

3.3.1.2.2. Sinteza și proprietățile luminoforilor obținuți prin activarea bazelor

Pentru activare, bazele sintetizate au fost mărunțite prin mojarare, iar apoi măcinate umed în moară planetară cu bile până la un reziduu de maxim 0.05% pe sita nr. 0.063. La faza de măcinare s-a adăugat și activatorul în cantitatea prevăzută. Raportul material: bile a fost de 1:2, iar apa a fost introdusă în cantitatea necesară pentru atingerea unei consistențe optime.

Ca activator s-a utilizat $MnCO_3$ p.a. (Fluka). Probele au fost calcinate sub formă de pastile la diferite temperaturi cu palier de o oră.

Asupra probelor au fost efectuate determinări calitative privind culoarea de fluorescență, prin excitare cu radiația provenită de la o lampă HBO, cât și determinări ale intensităților relative de luminescență cu ajutorul spectrofotometrului SPECOL 10 modificat, așa cum a fost descris în capitolul 3.1.

Ca etalon s-a utilizat un luminofor comercial pe bază de willemit, utilizat în producția tuburilor fluorescente la SC "Romlux" Târgoviște.

Condițiile de sinteză ale luminoforilor de compoziție $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot xMnO$, cât și intensitatea relativă de luminescență sunt prezentate în tabelul 3.14.

Tabelul 3.14. Condițiile de sinteză și caracteristicile de luminescență ale luminoforilor obținuți

Ind. probă *	Activator, x [moli]	Temperatura de calcinare [°C]	Intensitate relativă de luminescență [%] față de etalon
0	Etalon		100
1.1.	0.020	1150	21.3
1.2.	0.020	1250	53.3
3.1.	0.020	1150	26.7
3.2.	0.020	1250	78.7
3.3	0.016	1250	46.7
3.4.	0.012	1250	43.3
3.5.	0.008	1250	30.7
3.6.	0.004	1250	25.3
4.1.	0.020	1150	24
4.2.	0.020	1250	73.3
4.3.	0.042	1250	92
4.4.	0.170	1250	20
4.5.	0.34	1250	0

* probele 1.1.-1.2. sunt sintetizate din baza obținută cu silice Fluka; probele 3.1.-3.6. din baza cu Romsil comun, iar cele 4.1.-4.5. cu Romsil ultrafin.

Toate probele au prezentat emisie luminescentă verde. Culoarea în volum a probelor a fost albă cu excepția probelor 4.4. care a fost de culoare bej deschis, iar probe 4.5. de culoare bej-maroniu. La evaluarea calitativă, vizuală, proba 4.5. a prezentat o ușoară emisie luminescentă, dar intensitatea emisiei a fost redusă, neputând fi determinată cu ajutorul spectrofotometrului.

Din studiul valorilor intensităților de emisie luminescentă se poate observa faptul că în condițiile de sinteză prezentate, indiferent de baza utilizată pentru activare, la aceeași cantitate de activator utilizată (0,020 moli), temperatura de calcinare de $1250^{\circ}C$ este net favorabilă, intensitatea de emisie luminescentă fiind de două și chiar trei ori mai mare decât în cazul probelor calcinate la $1150^{\circ}C$.

Se remarcă, de asemenea faptul că la același conținut de activator și aceeași temperatură de calcinare emisia luminescentă optimă o prezintă proba care a fost sintetizată din baza nr.2 cu silice Romsil comun. De asemenea, se mai poate constata că intensitățile de emisie luminescentă ale probelor sintetizate cu Romsil ultrafin sunt doar cu puțin mai scăzute decât cele ale probelor obținute cu Romsil comun.

În cazul luminoforilor cu baza obținută din Romsil comun până la un conținut de 0.016 moli MnO , intensitatea luminescenței crește liniar cu creșterea concentrației de activator, de la 0.016 până la 0.020 moli MnO , intensitatea de luminescență crește brusc cu aproape 70%.

În valoare absolută intensitatea maximă de emisie o prezintă proba sintetizată cu silice Romsil ultrafin cu un conținut de activator de 0.042 moli, calcinată la $1250^{\circ}C$.

În concluzie, din studiile efectuate se constată că, în condițiile de sinteză prezentate se poate obține un luminofor pe bază de willemite, activat cu mangan, cu emisie luminescentă verde, prin activarea bazei sintetizată în prealabil, cu performanțe comparabile cu cele ale pulberii comerciale de willemite, utilizând surse de silice indigenă.

Temperatura optimă de sinteză a bazei este net diferită în funcție de proveniența sursei de silice: $1350^{\circ}C$ pentru silicea Fluka și $1150^{\circ}C$ pentru silicea indigenă.

Concentrația optimă de activator, pentru condițiile de sinteză prezentate se situează în jurul valorii de 0.042 moli MnO .

La aceeași concentrație a activatorului, caracteristici optime prezintă luminoforul obținut din baza la sinteza căreia s-a utilizat Romsil comun, la o temperatură de sinteză a luminoforului de $1250^{\circ}C$.

3.3.1.3. Luminofori obținuți prin sinteză directă din surse de silice diferite

Sinteza directă s-a realizat prin calcinarea amestecului reactant care conține atât precursorii pentru formarea bazei cât și activatorul [282].

S-a urmărit influența parametrilor de tratament termic și natura surselor de silice asupra intensităților de emisie ale luminoforilor de compoziție $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.020MnO$ (obținuți la același grad de dopare), considerat ca optim în unele lucrări [230,250,283].

Pentru sinteza directă s-au utilizat aceleași surse de materii prime ca și în cazul sintezei realizată prin activarea bazelor obținute în prealabil.

Amestecul de materii prime a fost omogenizat în moară planetară cu bile, pe cale umedă, timp de 0.5 ore, la un raport material: bile de 1: 2, la un conținut de apă necesar pentru obținerea consistenței optime, care a fost diferit în funcție de natura sursei de silice, fiind mai mic pentru silicea Fluka și mai mare pentru silicea Romsil comun și Romsil ultrafin, datorită fineții mult mai avansate a acestora din urmă.

După omogenizare, amestecul compactizat a fost supus tratamentului termic. Calcinarea probelor până la $1250^\circ C$ s-a realizat în cuptor cu bare de silită, iar la 1300 și respectiv $1350^\circ C$ în cuptor cu elemente de încălzire de tip superkanthal.

Condițiile de sinteză precum și intensitatea relativă a emisie luminescente sunt prezentate în tabelul 3.15.

Asupra probelor au fost efectuate determinări privind culoarea și intensitatea de emisie luminescentă.

La evaluarea calitativă s-a remarcat că toate probele, cu excepția probei L1.1 prezintă emisie luminescentă de culoare verde.

Analizând rezultatele prezentate în tabelul 3.15 se constată că emisia fluorescentă devine evidentă doar în cazul calcinării reactanților la cel puțin $1200^\circ C$, în cazul silicei Fluka și $1150^\circ C$ în cazul celorlalte sortimente de silice, dar cu intensități diferite, cea mai mare intensitate obținându-se pentru probele sintetizate cu Romsil ultrafin. Din acest motiv, la temperaturile de calcinare superioare au fost efectuate sinteze doar cu silice Fluka și Romsil ultrafin.

Intensitatea de luminescență crește odată cu creșterea temperaturii de tratament termic. În cazul probelor având ca sursă de silice SiO_2 Fluka, creșterea este aproape liniară și este remarcabilă între temperaturile $1250-1350^\circ C$. În cazul luminoforilor sintetizați cu Romsil ultrafin se remarcă de asemenea creșterea intensității emisie luminescente, dar spre deosebire de cei sintetizați cu silice Fluka, creșterea nu este atât de semnificativă, mai ales în intervalul de temperatură $1250-1350^\circ C$.

Se constată o influență benefică asupra emisie luminescente a măririi duratei palierului de ardere (probele L1.3.-L1.6). Această influență nu este însă atât de pronunțată încât să fie justificată din punct de vedere economic.

Tabelul 3.15. Condițiile de sinteză și intensitatea de emisie luminescentă
 ale luminoforilor sintetizați

Ind. proba	Sursa SiO_2	Tratament termic		Intensitatea relativă de luminescență [%]
		Temperatura max. [°C]	Palier [h]	
Etalon				86.2
L1.1.	Fluka	1150	3	0
L1.2.	Fluka	1200	1	17.2
L1.3.	Fluka	1250	1	28.7
L1.4.	Fluka	1250	4	30.0
L1.5.	Fluka	1250	6	32.2
L1.6.	Fluka	1250	8	36.8
L1.7.	Fluka	1300	1	69
L1.8.	Fluka	1350	1	96
L3.1.	Romsil comun	1150	3	35.6
L4.1.	Romsil ultrafin	1150	3	65.5
L4.2.	Romsil ultrafin	1200	1	79.9
L4.3.	Romsil ultrafin	1250	1	90.8
L4.4.	Romsil ultrafin	1300	1	97.7
L4.5.	Romsil ultrafin	1350	1	100

În valoare absolută, proba obținută cu silicea amorfă Romsil ultrafin prezintă cea mai ridicată valoare a intensității de emisie luminescentă.

Întrucât valorile intensităților de emisie luminescentă ale unor luminofori sintetizați în cadrul prezentei experimentări au depășit valoarea intensității pulberii etalon, valoarea intensității emisiei luminescente a probei L 4.5. a fost considerată ca etalon.

În concluzie, din studiile efectuate s-a constatat că prin metoda sintezei directe s-au obținut luminofori cu emisie luminescentă verde cu performanțe net superioare celor obținute prin activarea bazei sintetizate în prealabil. Explicația acestui fenomen constă în diferența de reactivitate a precursorilor utilizați în sinteza luminoforilor, în strânsă corelație cu istoria lor termică.

Comparativ, se poate afirma că luminoforii sintetizați cu Romsil ultrafin ca sursă de SiO_2 prezintă intensități de emisie mai ridicate în comparație cu cei obținuți cu celelalte surse utilizate.

Indiferent de sursa de silice se poate remarca influența favorabilă asupra intensității emisieii a temperaturii de tratament termic, cât și a duratei palierelor de ardere.

Din punct de vedere economic și practic, metoda sintezei directe este avantajoasă datorită faptului că elimină o etapă de calcinare suplimentară și implicit operațiile pregătitoare ale acesteia.

3.3.1.4. Influența parametrilor de sinteză asupra proprietăților luminoforilor obținuți prin sinteză directă

Obiectivul acestei etape a avut ca țintă studiul influenței conținutului de activator, și al temperaturii de tratament termic asupra intensității emisieii luminescente a luminoforilor $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot xMnO$, unde $0.020 \geq x \geq 0.173$ moli, obținuți prin sinteza directă.

Metoda de preparare a fost cea descrisă la punctul 3.3.1.3.

Ca materii prime s-au utilizat: silicea amorfă Romsil ultrafin, ZnO și $MnCO_3$, de proveniența menționată în capitolele anterioare.

Condițiile de sinteză și intensitatea relativă a emisieii luminescente sunt prezentate în tabelul 3.16. Timpul de menținere la temperatura maximă a fost de o oră pentru toate probele.

Pentru amestecul reactant corespunzător compoziției cu $x=0.085$ moli, după măcinare, omogenizare și uscare s-a determinat compoziția granulometrică, cu ajutorul unui aparat SediGraph 5100, printr-o metodă de sedimentare.

Distribuția granulometrică a acestuia, exprimată prin curba granulometrică cumulativă este prezentată în figura 3.26.

Diametrul median al particulelor amestecului reactant a fost calculat din determinările de compoziție granulometrică ca fiind egal cu $0.68 \mu m$. Diametrul modal a fost determinat ca fiind egal cu $0.67 \mu m$.

Din analiza curbei de distribuție granulometrică a particulelor se constată o finețe avansată a particulelor amestecului reactant, acesta fiind format din:

0.4% particule $> 45 \mu m$;

0.2% particule cuprinse între $45-15 \mu m$;

2.0% particule cuprinse între $15-5 \mu m$;

19.3% particule cuprinse între $5-1 \mu m$;

75.9% particule cuprinse între $1-0.20 \mu m$;

2.2% particule $< 0.20 \mu m$.

Tabelul 3.16. Condițiile de sinteză și intensitatea relativă a emisiei luminescente ale
luminoforilor $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot xMnO$

Ind. probă	Conținutul de activator x, [moli]	Temperatura de calcinare [°C]	Intensitatea de emisie luminescentă [%] față de etalon
L4.6.	0.042	1250	55.6
L4.7.	0.063	1250	62.2
L4.8.	0.085	1250	60.0
L4.9.	0.128	1250	66.7
L4.10.	0.173	1250	37.7
L4.11.	0.042	1300	66.7
L4.12.	0.063	1300	80
L4.13.	0.085	1300	88.9
L4.14.	0.128	1300	71.1
L4.15.	0.173	1300	28.8
L4.16.	0.042	1350	84.0
L4.17.	0.063	1350	91.1
L4.18.	0.085	1350	100.0
L4.19.	0.128	1350	62.2
L4.20	0.173	1350	26.7
L4.5.	0.020	1350	53.3

Transformările fizico-chimice care au loc în timpul tratamentului termic în amestecul reactant corespunzător luminoforului de compoziție $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$ au fost urmărite prin analiză derivatografică, curbele analizei termice fiind prezentate în figura 3.27.

Pe curba ATD poate fi remarcat un prim efect termic endoterm în intervalul de temperatură 50-160°C, cu maxim în jurul temperaturii de 100°C, marcat pe curba TGD și care este însoțit de o pierdere de greutate, marcată pe curba TG de 4.29%. Acest efect poate fi atribuit eliminării apei legate fizic, în special celei conținute de silicea amorfă Romsil ultrafin.

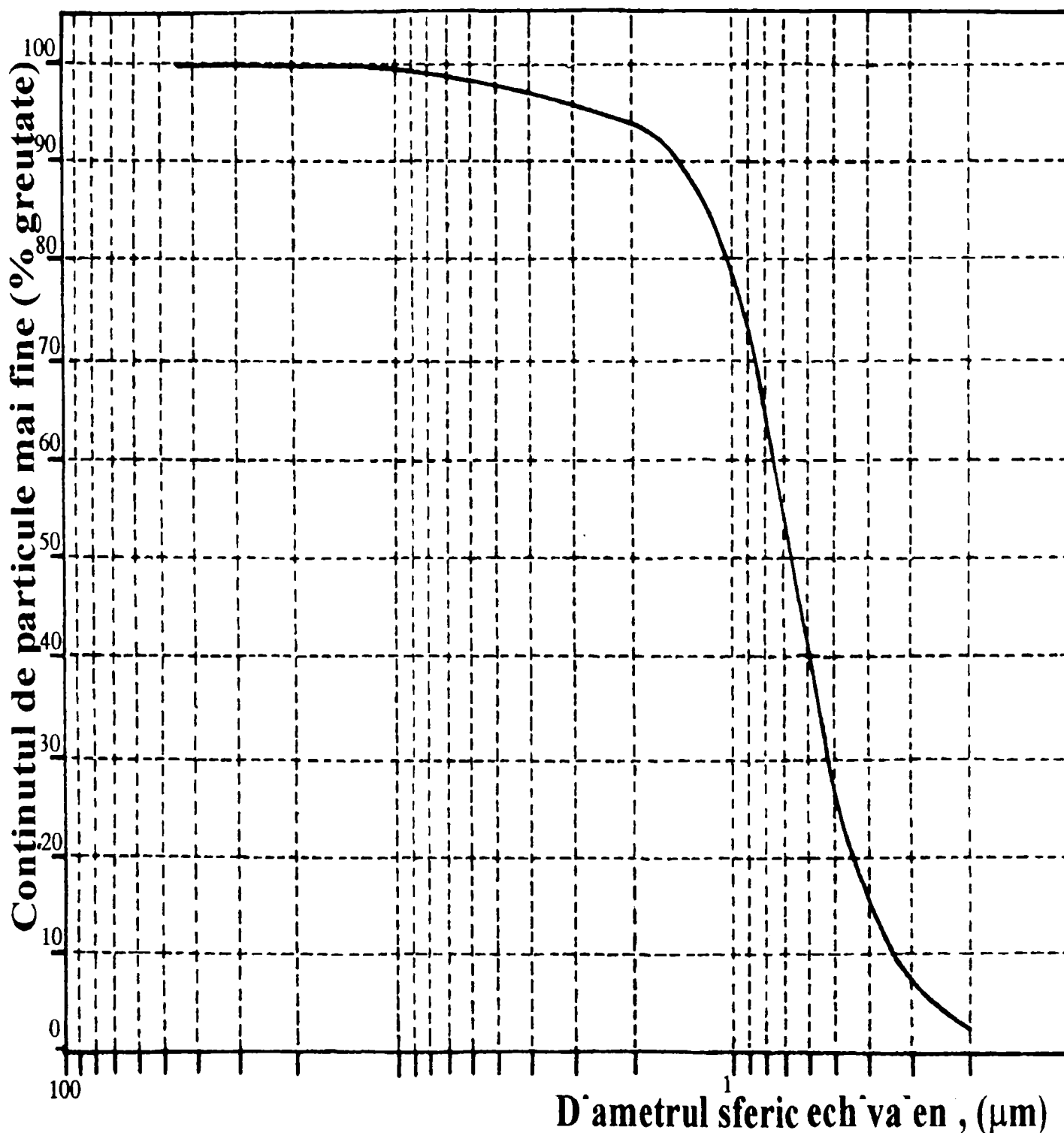


Fig.3.26. Curba granulometrică cumulativă a amestecului reactant corespunzător
compoziției cu $x=0.085$

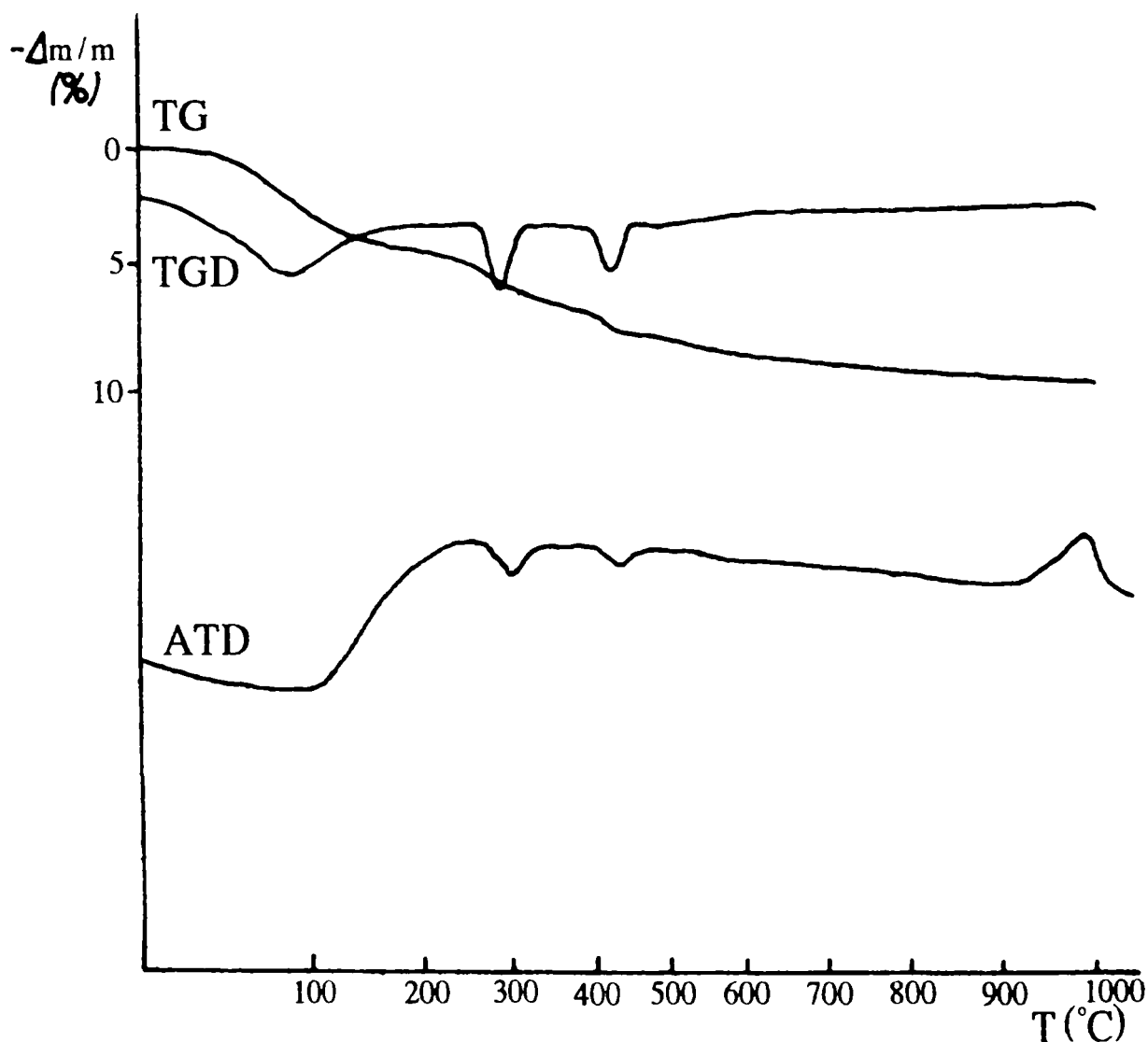


Fig. 3.27. Derivatograma amestecului reactant de compoziție $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$

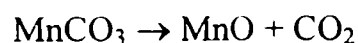
Derivatograma efectuată asupra acesteia din urmă evidențiază pe curba ATD un efect endoterm slab conturat în intervalul de temperatură 20-200°C și o scădere foarte slabă, dar continuă în greutate, marcată pe curba TG în intervalul 20-900°C, efecte care pot fi atribuite eliminării umidității fizice cât și eliminării apei gelice, într-un proces continuu, până la temperaturi ridicate.

În figura 3.27, în intervalul de temperatură 160-260°C se constată pe curba TG o pierdere în greutate de 0.95%.

În intervalul de temperatură 260-320°C apare un alt efect endoterm, marcat atât pe curba ATD cât și pe curba TGD, cu maxim la 295°C, care poate fi atribuit deshidratării și decarbonatării oxidului de zinc, parțial carbonatat și hidratat. Pierdere de greutate care însoțește acest proces este de 1.19%.

Între 320-400°C pierderea de greutate, marcată pe curba TG, este de 0.71%.

Un al treilea efect endoterm, mai slab, constatat atât pe curba ATD cât și TGD apare în intervalul de temperatură 400-460°C. Efectul este însoțit de o pierdere în greutate de 0.95%. Acest efect poate fi atribuit procesului de decarbonare al carbonatului de mangan, conform reacției:

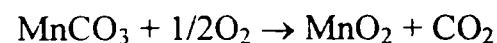


Temperatura de descompunere, după unii autori [284] este raportată ca fiind cuprinsă între 450 și 600°C. Alți autori [285] situează limitele de temperatură între care începe și se sfârșește descompunerea carbonatului de mangan (II) în aer între 250 și 450°C.

Aproape simultan cu acest efect apare și un efect exoterm, care se suprapune peste cel endoterm, fiind datorat oxidării MnO, conform reacției:



Dacă încălzirea este efectuată cu viteză mică, atunci oxidarea are loc total sau parțial, în timpul descompunerii carbonatului cu formarea piroluzitului, conform reacției [284,285]:



Mai este de menționat faptul că reducerea vitezei de încălzire duce la o scădere a efectului endoterm pe curba ATD [285].

În continuare, în figura 3.27, pe curba ATD se remarcă un efect exoterm, începând de la temperatura de 910°C, care se petrece cu viteză maximă la 970°C, fără modificare de greutate și care este datorat formării structurii cristaline a willemitei. Spre deosebire de derivatograma prezentată în figura 3.3., corespunzătoare amestecului reactant corespunzător probei A17, de compoziție $2ZnO \cdot 1.1SiO_2$, având ca sursă de SiO_2 silicea amorfă Fluka, în acest caz, efectul exoterm este bine evidențiat, ceea ce denotă, în plus, reactivitatea sporită a silicei amorfe Romsil ultrafin, în comparație cu silicea Fluka. De asemenea este posibil ca $MnCO_3$ introdus în compoziție să manifeste un efect fondant mineralizator.

Pierderea de greutate în intervalul de temperatură 460-910°C este de 1.91%, iar pierderea totală de greutate determinată din curba TG este de 10%.

La examinarea vizuală s-a constatat că probele sintetizate au prezentat emisie luminescentă verde.

Din studiul valorilor intensităților relative de emisie luminescentă, prezentate în tabelul 3.16 se observă că intensitatea emisiei pentru compozițiile cu $x = 0.042$; 0.063 și 0.085 crește odată cu creșterea temperaturii de tratament termic.

Pentru compozițiile cu $x=0.128$ se constată o creștere a intensității emisiei luminescente a probelor calcinate la $1300^\circ C$, față de cea a probelor calcinate la $1250^\circ C$ și o scădere a intensității probelor calcinate la $1350^\circ C$ față de cea a probelor calcinate la $1300^\circ C$.

Pentru $x = 0.173$ se constată valori mai reduse ale intensităților de emisie ale probelor de luminofori calcinate la temperaturi superioare față de probele calcinate la $1250^\circ C$.

Pentru o mai bună comparare a intensităților de emisie ale probelor sintetizate, în tabelul 3.16 s-a înscris și valoarea intensității relative de emisie a probei L4.5., exprimată în raport cu intensitatea probei L4.18.

Din cele prezentate rezultă că în funcție de gradul de dopare există o temperatură optimă de calcinare pentru fiecare compoziție de luminofor pentru a se obține o intensitate de emisie maximă.

Pentru $x \leq 0.085$ moli temperatura optimă de calcinare în vederea obținerii unei intensități de emisie maxime este de $1350^\circ C$, pentru proba cu $x = 0.128$ temperatura optimă este de 1300 , iar pentru $x = 0.173$, $1250^\circ C$.

Din tabel se mai poate remarca faptul că intensitatea de emisie luminescentă a probei cu $x = 0.085$ este mai mare decât cea a probelor cu $x = 0.063$, cu excepția probelor calcinate la $1250^\circ C$. Această situație probabil că este datorată modului de preparare al probelor și nu reflectă o evaluare exactă a intensităților de emisie.

Intensitatea de emisie maximă o prezintă proba cu compoziția $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$, calcinată la $1350^\circ C$.

Curba de variație a intensității luminescenței în funcție de concentrația de activator, determinată pentru $\lambda = 365$ nm, pentru probele calcinate la $1350^\circ C$ este prezentată în figura 3.28.

Din studiul curbei prezentate în figura 3.28. se constată că intensitatea emisiei crește de la $x = 0.020$ până la $x = 0.085$ moli mangan, după care începe să scadă. Dopajul optim este atins la o concentrație a activatorului de 0.085 moli, după care apare fenomenul de stingere de concentrație.

În funcție de eficiența emisiei domeniul de concentrații al dopantului poate fi împărțit în mai multe regiuni. Într-o primă regiune se situează concentrațiile reduse, la care eficiența emisiei crește din cauză că mai mulți ioni Mn^{2+} , care sunt centrii de emisie luminescentă, sunt excitați. Regiunea a doua, în care numărul centrilor excitați crește, dar cantitatea de centri emițatori rămâne aproximativ neschimbată. Această constatare poate explica domeniul de aplatizare al curbei. Spre deosebire de prima parte a curbei, numărul centrilor dezexcitați neradiativ crește.

Revenirea acestora în starea fundamentală este foarte rapidă, ceea ce duce la o descreștere a timpului de stingere a compozițiilor respective de luminofori [232].

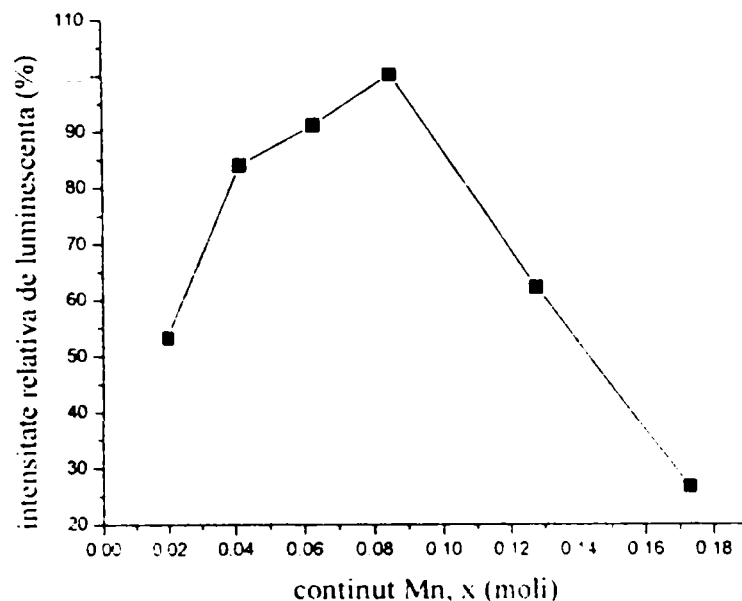


Fig. 3.28. Variația intensității de luminescență în funcție de concentrația de activator determinată pentru probele calcinate la 1350°C

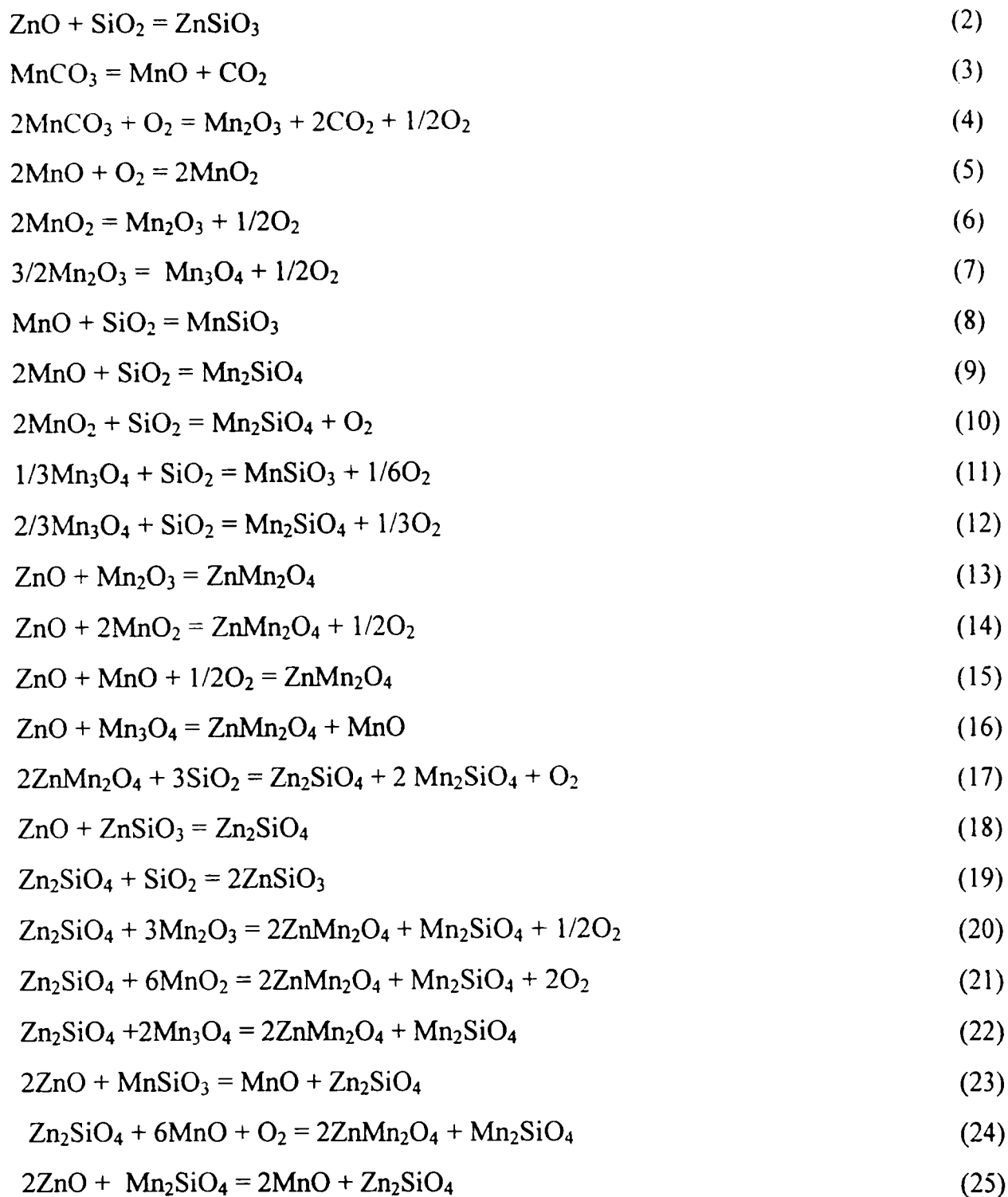
La concentrații mai ridicate ale activatorului, adică în cea de-a treia regiune de concentrații, datorită proceselor de transfer de energie care apar între centrii mangan, procesele de dezexcitare neradiativă vor crește și eficiența luminoforilor respectivi va scădea, datorită binecunoscutului fenomen de stingere de concentrație [236].

Se constată totodată, că probele cu $x=0.020$, $x=0.042$, $x=0.063$, $x=0.085$ prezintă o culoare albă în volum, ceea ce denotă că manganul se află în starea de oxidare 2+ [232,239]. Celelalte probe cu $x=0.128$ și 0.173 prezintă o colorație în volum de la bej foarte deschis (pentru $x=0.128$) până la bej închis ($x=0.173$), ceea ce denotă că manganul este prezent în compoziție și în alte stări de oxidare, probabil sub formă de Mn^{3+} .

În literatură sunt prezentate date termodinamice și cinetice cu privire la formarea luminoforului pe bază de ortosilicat de zinc activat cu mangan, utilizându-se ca materii prime ZnO , SiO_2 Aerosil (produsul de hidroliză al $SiCl_4$ în flacără de oxigen) și $MnCO_3$ ca activator [286].

Pentru stabilirea reacțiilor chimice care au loc la sinteza luminoforului s-a studiat dependența entalpiei libere de temperatură în intervalul 400-1600K, a următoarelor reacții posibile termodinamic:





Analiza rezultatelor a permis să se stabilească că în sistemul $ZnO - SiO_2$ cea mai probabilă reacție pe tot intervalul de temperatură este reacția (1).

În sistemul $MnO - SiO_2$ s-a stabilit că cel mai probabil se formează compusul Mn_2SiO_4 , conform reacțiilor (9), (10), (21). Totodată, s-a stabilit că la temperatura de 1320K cel mai probabil are loc reacția (11) dintre Mn_3O_4 cu SiO_2 , cu formare de $MnSiO_3$. Interacțiunea directă dintre ZnO și Mn_2O_3 , conform reacției (13) nu este posibilă termodinamic. Cele mai posibile sunt reacțiile (14), respectiv (15), cu formarea spinelului de zinc mangan, $ZnMn_2O_4$. Cea mai interesantă din punct de vedere al formării luminoforului willemitic este reacția (17), ca rezultat a căreia se obține direct soluția solidă ortosilicatică necesară. La formarea luminoforului sinteza

willemitului trebuie legată de formarea spinelului de zinc mangan. În caz contrar, interacțiunea prezentată se complică prin reacția (21).

Referitor la sinteza luminoforului autorii au stabilit că în plan cinetic aceasta trebuie privită ca și cum reacția (17) se termină împreună cu formarea întregii baze a luminoforului willemitic după reacția (1), menționându-se că aceasta se poate realiza reglând gradul de perfecționare (ordonare) a rețelelor cristaline a componentelor care reacționează.

Astfel, se arată că în amestecul de oxizi $2ZnO + SiO_2$, sinteza willemitului are loc cu viteze diferite, în funcție de perfecțiunea rețelei cristaline. De exemplu, în procesul interacțiunii dintre ZnO (calitate "pentru luminofori") cu α cuarțul, energia de activare necesară este de ~ 45 Kcal/mol. Procesul se desfășoară complet după o recalcinare suplimentară la temperatura de $1200^\circ C$, timp de 8 ore.

În amestecul $2ZnO + SiO_2$, cu utilizarea Aerosilului ca sursă de silice, s-a constatat că reacția începe între 815 și $920^\circ C$ și se termină după calcinarea la $1000^\circ C$, timp de 2 ore. Energia de activare a procesului de formare a willemitului este de $20-38$ Kcal/mol.

În primul caz obținerea luminoforului este limitată de transportul de material prin difuzie internă. În cel de al doilea caz procesul este limitat de transportul de material prin difuzie superficială la grade de transformare mai mici ($x \leq 0.3$) și de transportul de material prin difuzie internă ($x > 0.3$).

În amestecul de $MnCO_3$ și SiO_2 , între 350 și $450^\circ C$ are loc descompunerea $MnCO_3$, după care la $450^\circ C$ are loc oxidarea MnO la Mn_3O_4 . La $960^\circ C$ are loc transformarea polimorfă a Mn_3O_4 . $MnSiO_3$ începe să se formeze, conform reacției (8) la $1120^\circ C$.

Pe difractograma RX a amestecului calcinat de $ZnO + MnCO_3$ apar liniile ZnO și Mn_3O_4 .

Pentru urmărirea dinamicii procesului s-a efectuat analiza fazală roentgenografică a unei mase de compoziție $1.6ZnO + SiO_2 + 0,4MnCO_3$.

S-a stabilit că la $600^\circ C$ are loc formarea spinelului $ZnMn_2O_4$. La ridicarea temperaturii de calcinare până la $800^\circ C$, intensitatea liniilor spinelului se micșorează în mod semnificativ și apar liniile caracteristice γ Zn_2SiO_4 . La ridicarea temperaturii la 1000° pe spectrul de difracție RX apar liniile caracteristice α Zn_2SiO_4 .

S-a concluzionat că, luând în considerare faptul că procesul de formare a $ZnMn_2O_4$ are loc cu o energie de activare de ~ 30 Kcal/mol, în cazul utilizării silicei amorfe formarea luminoforului va decurge cu un consum de energie mai mare deoarece se va forma mai înainte baza (Zn_2SiO_4) luminoforului, întregul proces fiind încărcat de reacțiile 22-25. Totuși, ca rezultat

al reacțiilor indicate, se consideră că o mare parte a activatorului trebuie să intre în structura luminoforului îmbunătățindu-i calitatea.

Rezultatele studiului cinetic de formare a luminoforului în amestecul de ZnO și SiO_2 , acesta din urmă utilizat sub diferite forme, au stabilit, în conformitate cu ecuațiile cinetice formale, că valoarea energiei de activare este de $40Kcal/mol$. Aceasta sugerează că procesul de formare al luminoforului este limitat în toate cazurile de transportul de masă prin difuzie internă.

În concordanță cu cele prezentate în acest studiu se pot explica și diferențele dintre intensitățile de emisie ale aceluiași compoziții de luminofori obținute prin sinteza directă în comparație cu cele obținute prin activarea bazelor sintetizate în prealabil. De asemenea, se poate explica și faptul că în cazul sintezei realizată prin activarea bazelor obținute în prealabil, în aceleași condiții de sinteză, luminoforii obținuți cu silice Romsil comun au prezentat intensități de emisie mai ridicate, în comparație cu cei obținuți cu Romsil ultrafin, cu toate că baza a prezentat o valoare a raportului R (mărime indirectă pentru evaluarea gradului de transformare) mai mare.

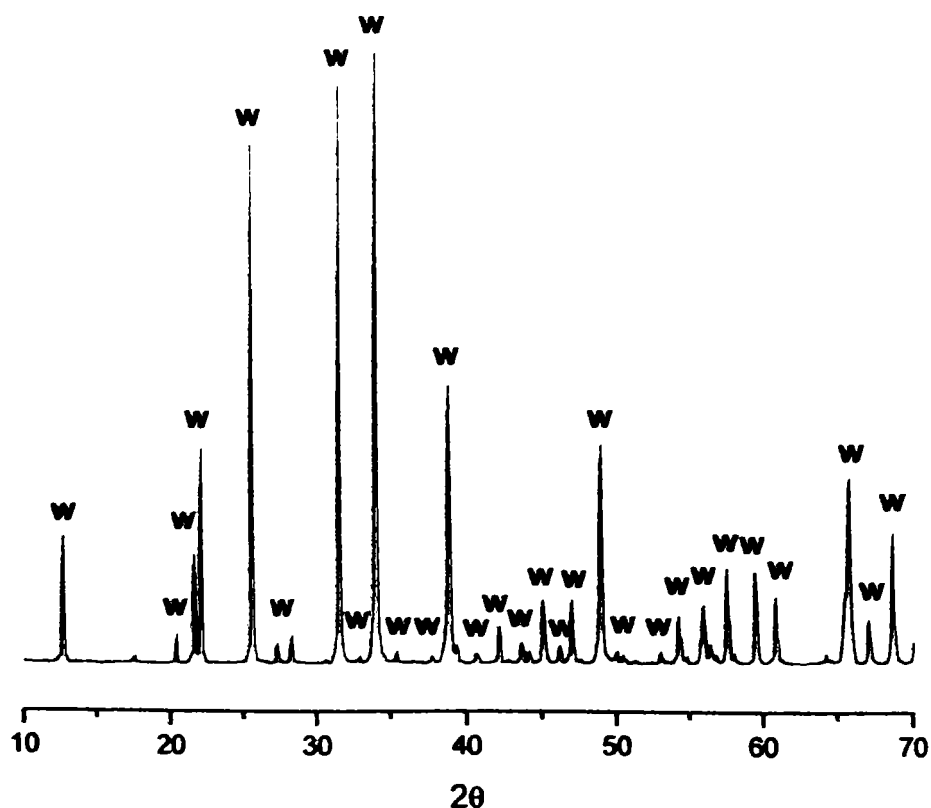


Fig. 3.29. Spectrul de difracție RX al probei L4.18.

În figura 3.29 este prezentat spectrul de difracție RX al probei de luminofor L4.18.,
determinat pentru radiația $CuK\alpha$.

Spectrul de difracție RX relevă existența willemitului, bine cristalizat, ca singură fază
cristalină. Nu s-a pus în evidență prezența altor faze cristaline ca rezultat al transformărilor
incomplete ale reactanților inițiali sau al formării unor faze intermediare.

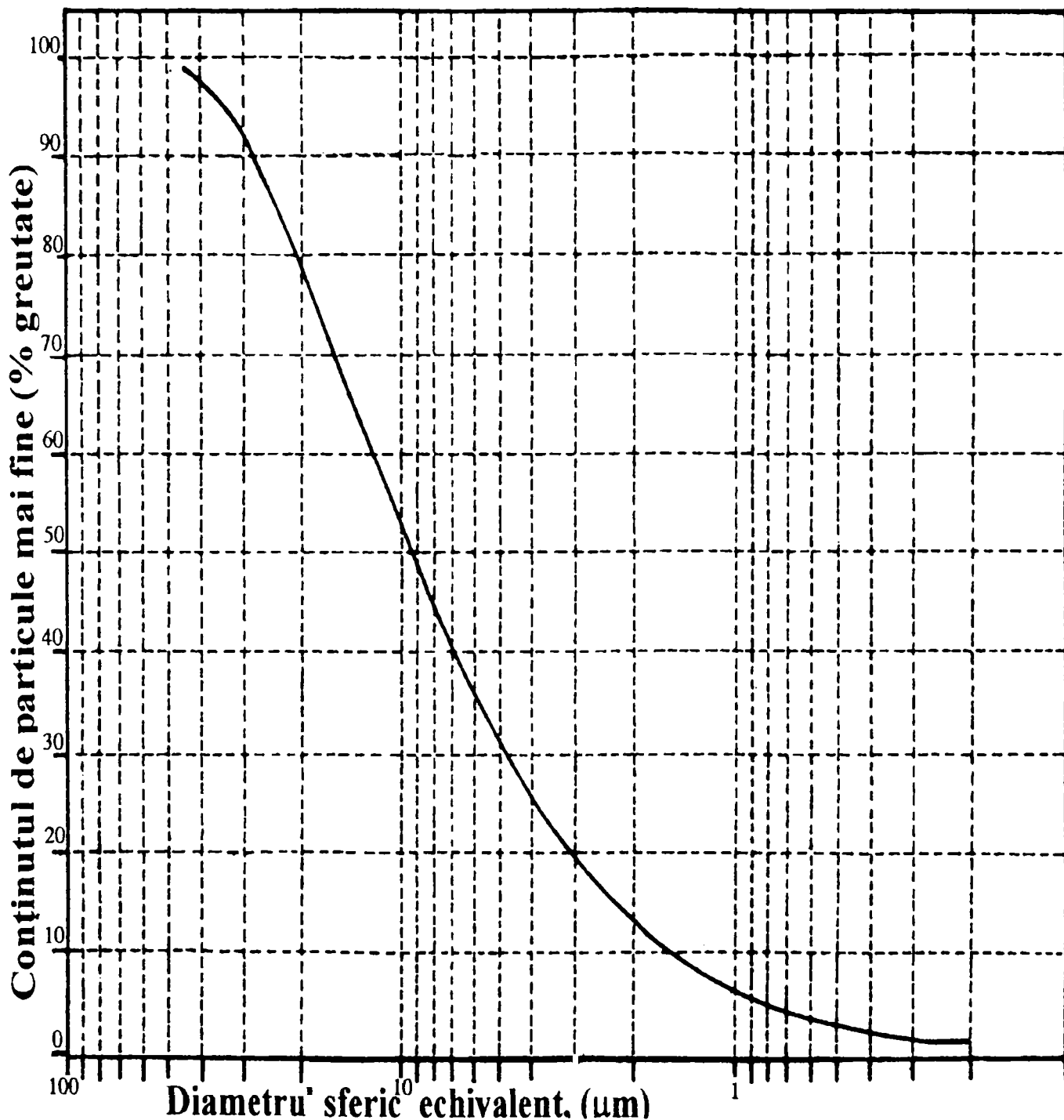


Fig. 3.30. Distribuția granulometrică a particulelor pulberii de luminofor L4.18.

Distribuția granulometrică, obținută tot prin metoda de sedimentare, a particulelor pulberii de luminofor L4.18. rezultată după mojararea, urmată de măcinarea umedă, timp de 0.5h (raport material:bile:apă de 1:2:0.67) a probei calcinate, este prezentată în figura 3.30.

Diametrul median determinat al particulelor este de $9.32 \mu m$, iar cel modal de $13.26 \mu m$, valori corespunzătoare pentru utilizarea luminoforilor în diversele aplicații.

Pulberea de luminofor are următoarea compoziție granulometrică:

- 1.0% particule $> 45 \mu m$;
- 12.3% particule cuprinse între $45-25 \mu m$;
- 18.7% particule cuprinse între $25-15 \mu m$;
- 15.4% particule cuprinse între $15-10 \mu m$;
- 21.6% particule cuprinse între $10-5 \mu m$;
- 24.7% particule cuprinse între $5-1 \mu m$;
- 5% particule cuprinse între $1-0.20 \mu m$;
- 1.3% particule $< 0.20 \mu m$.

În concluzie, s-au obținut pulberi luminescente pe bază de willemite, activat cu mangan, cu emisie în domeniul verde al spectrului vizibil, cu intensități de emisie comparabile cu pulberea comercială utilizată în producția curentă a S.C. „Romlux” S.A. Târgoviște, utilizând materii prime indigene, ca sursă pentru ZnO și SiO_2 .

Prin utilizarea silcei amorfe Romsil ultrafin reactivitatea amestecului reactant a fost mai ridicată, în comparație cu silicea Fluka.

Calcinarea probelor s-a realizat în atmosfera normală a cuptorului fără asigurarea unui tratament termic ulterior în atmosferă reducătoare, recomandat în literatură ca având efect favorabil asupra intensității de emisie.

Intensitatea de emisie luminescentă a probelor a fost influențată de cantitatea de activator și temperatura de calcinare.

În funcție de cantitatea de activator, temperatura de calcinare prezintă un optim, fiind mai redusă la cantități mai ridicate ale activatorului.

În valoare absolută intensitatea maximă de emisie o prezintă proba de luminofor cu compoziția $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot 0.085MnO$, calcinată la $1350^\circ C$. Peste acest nivel al gradului de activare, la probele calcinate la $1350^\circ C$, apare fenomenul de stingere de concentrație a luminescenței.

Determinările privind structura cristalină a probei cu emisie luminescentă maximă au evidențiat că willemitul este singura fază cristalină care apare în condițiile de sinteză prezentate.

Diametrul median și cel modal al particulelor pulberii corespunzătoare aceleși probe este de $9.32 \mu m$ și respectiv, $13.26 \mu m$, obținută dintr-un amestec reactant cu particule cu diametrul median de $0.68 \mu m$ și cel modal de $0.67 \mu m$.

3.3.1.5. Spectre de emisie și de excitație

Pe pulberile de luminofori L4.16, L4.18 și L4.19, obținute în condițiile descrise la punctul 3.3.1.4. s-au determinat, cu ajutorul spectrofluorimetrului Perkin-Elmer model 204, spectrele de emisie și de excitație.

În figura 3.31, 3.32 și 3.33 sunt reprezentate spectrele de emisie ale probelor L4.16, L4.18 și L 4.19.

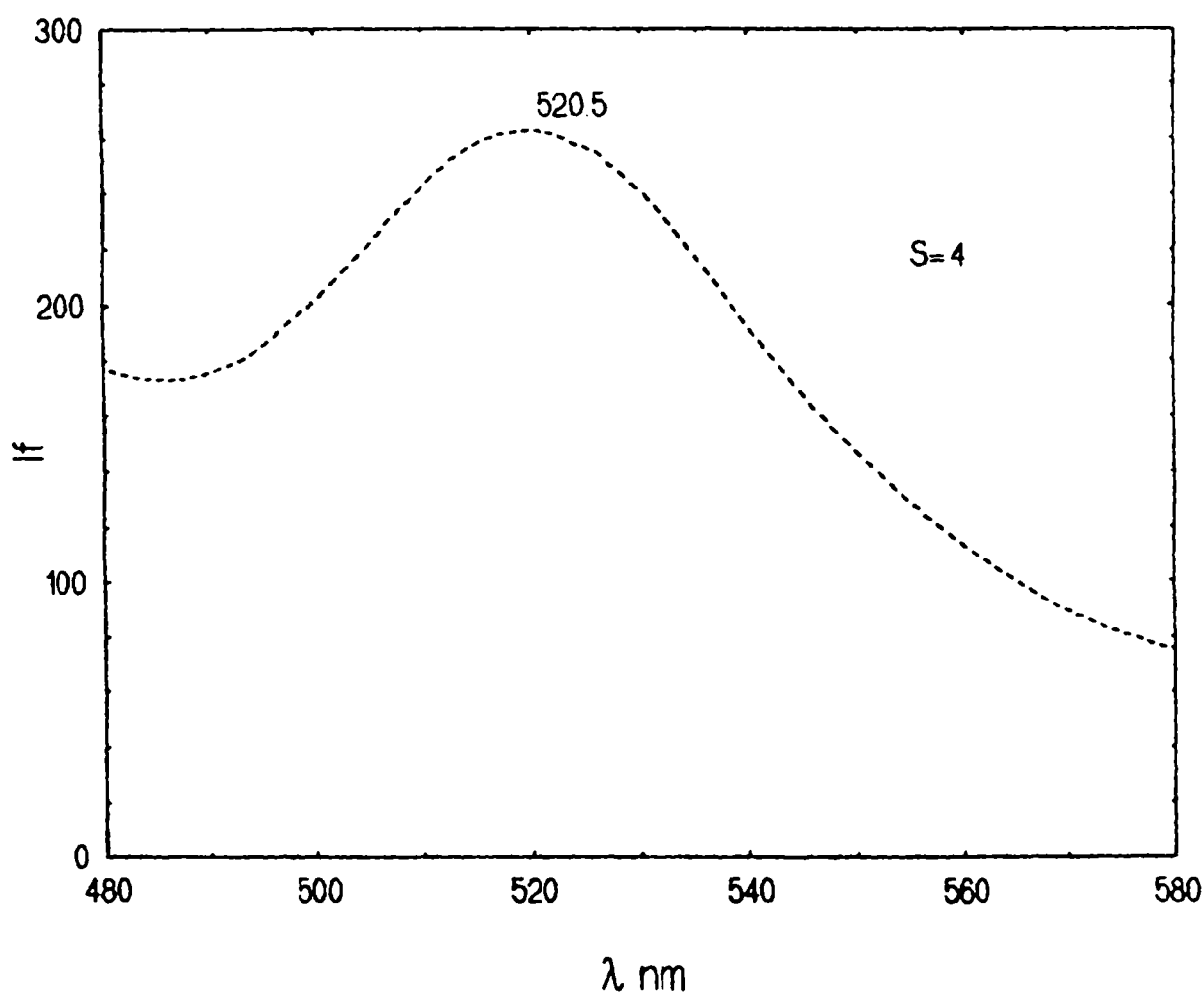


Fig. 3.31. Spectrul de emisie al probei L4.16

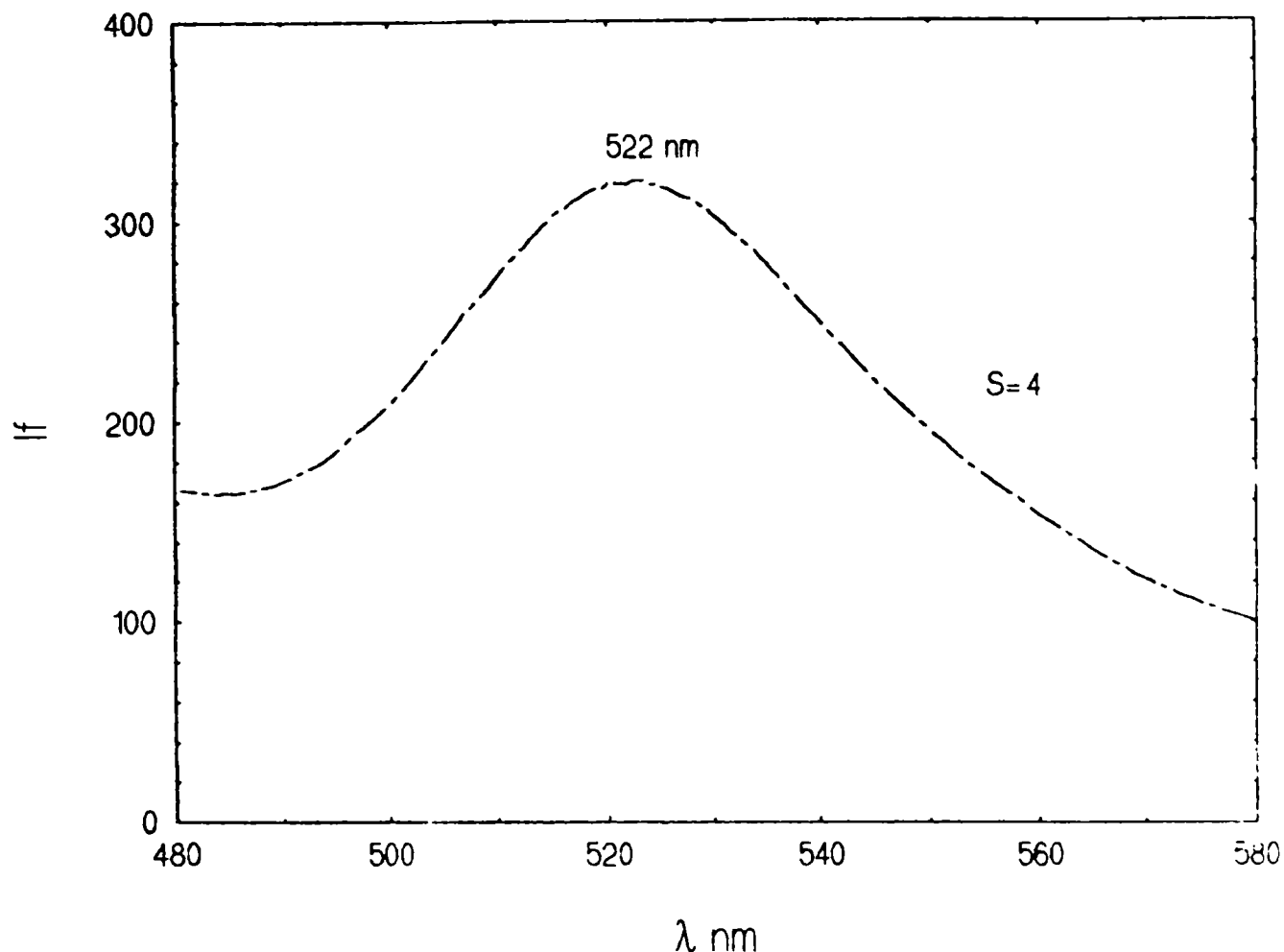


Fig. 3.32. Spectrul de emisie al probei L4.18

Spectrele de emisie luminescentă ale probelor selectate, ilustrate în figurile menționate mai sus, determinate la excitare cu radiația cu lungimea de undă de 365 nm, prezintă o bandă de emisie în domeniul 480 - 560 nm, cu maximumul poziționat la 520-523 nm.

Lungimea de undă a maximumului emisie luminescente, corespunzătoare domeniului verde al spectrului vizibil, confirmă determinările calitative privind culoarea de emisie luminescentă a probelor. Așa după cum s-a prezentat, emisia luminescentă din domeniul verde al spectrului vizibil al luminoforilor pe bază de willemite activat cu mangan este atribuită tranziției de inversare a spinului unuia din cei 5 electroni ai orbitalului d ai ionului Mn^{2+} . În particular emisia este datorată tranziției de la cea mai joasă stare excitată la starea fundamentală ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$ a centrului activator Mn^{2+} , coordonat tetraedric [232,236,239].

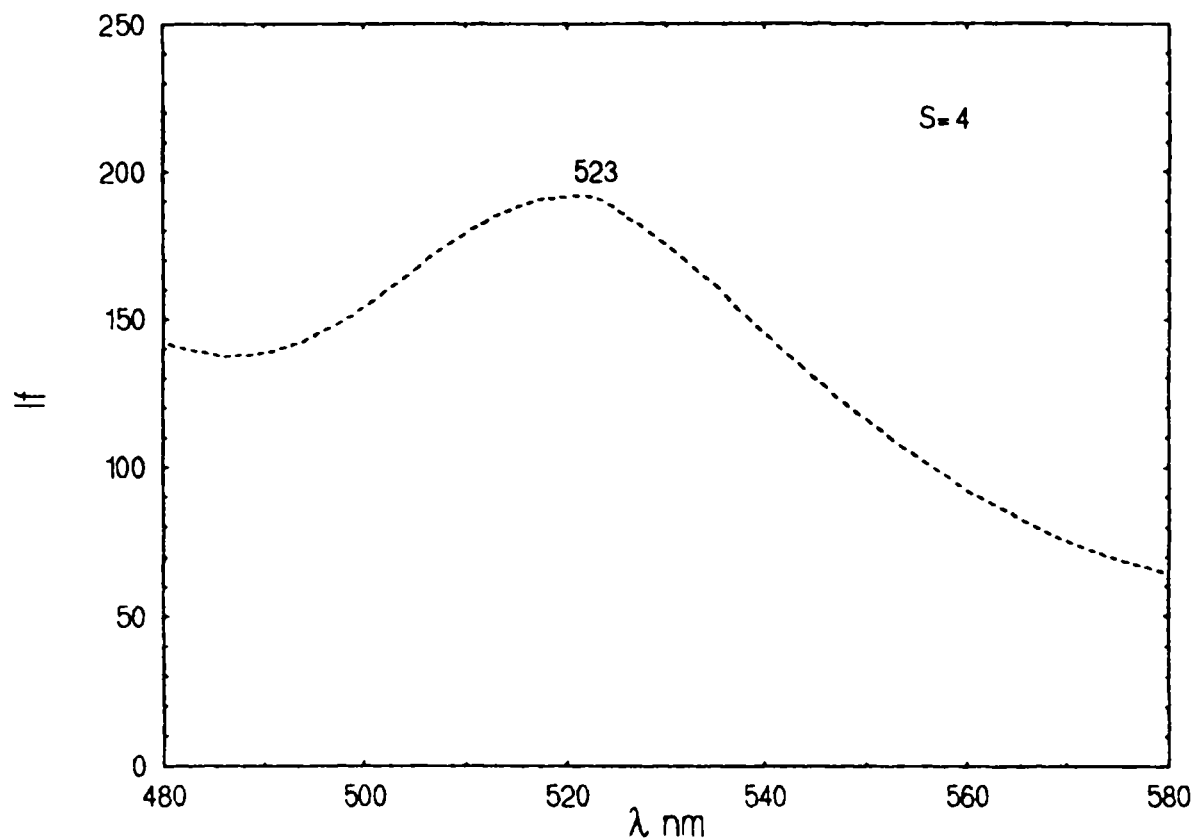


Fig. 3.33. Spectrul de emisie al probei L4.19

Intensitatea și poziția maximelor spectrelor de emisie ilustrate sunt dependente de conținutul de activator.

Intensitatea maximă o prezintă proba L4.18. cu un conținut de activator de 0.085 moli Mn^{2+} . Dacă se raportează valoarea intensității maximelor de emisie (exprimate în unități arbitrare), corespunzătoare probelor L4.16. și L4.19., la valoarea intensității maximului probei L4.18, se constată că se obțin valori apropiate de cele obținute prin măsurătorile relative, realizate cu ajutorul spectrofotometrului Specol 10 modificat, prezentate în tabelul 3.16.

Poziția maximului se deplasează spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea conținutului de activator și anume de la 520.5 nm pentru $x = 0.042$ moli, la 522 nm pentru $x = 0.085$ moli și 523 nm pentru $x = 0.128$ moli.

Acest efect poate fi explicat printr-o descreștere a tăriei câmpului cristalin. Substituția Zn^{2+} ($r = 0.74\text{\AA}$) cu Mn^{2+} ($r = 0.80\text{\AA}$) duce la o distorsionare a pozițiilor tetraedrice, ceea ce are ca rezultat o radiație de emisie mai gălbuie [232].

În figurile 3.34, 3.35 și 3.36 sunt prezentate spectrele de excitație ale probelor L4.16., L4.18. și L4.19., determinate prin monitorizarea lungimii de undă a maximului emisiei, în domeniul lungimilor de undă de excitație de la 320 la 410 nm.

Din studiul spectrelor de excitație prezentate se constată că acestea sunt formate din benzi care se suprapun ce se concentrează într-un domeniu dispus între 340 - 400 nm, cu maxime la aproximativ 360 și 380 nm. Acest domeniu de excitație corespunde excitării directe a ionilor mangan.

În concordanță cu diagrama Orgel pentru Mn^{2+} tranzițiile corespunzătoare acestor benzi iau naștere din scindarea în câmpul cristalin a nivelului ^4D [232, 239].

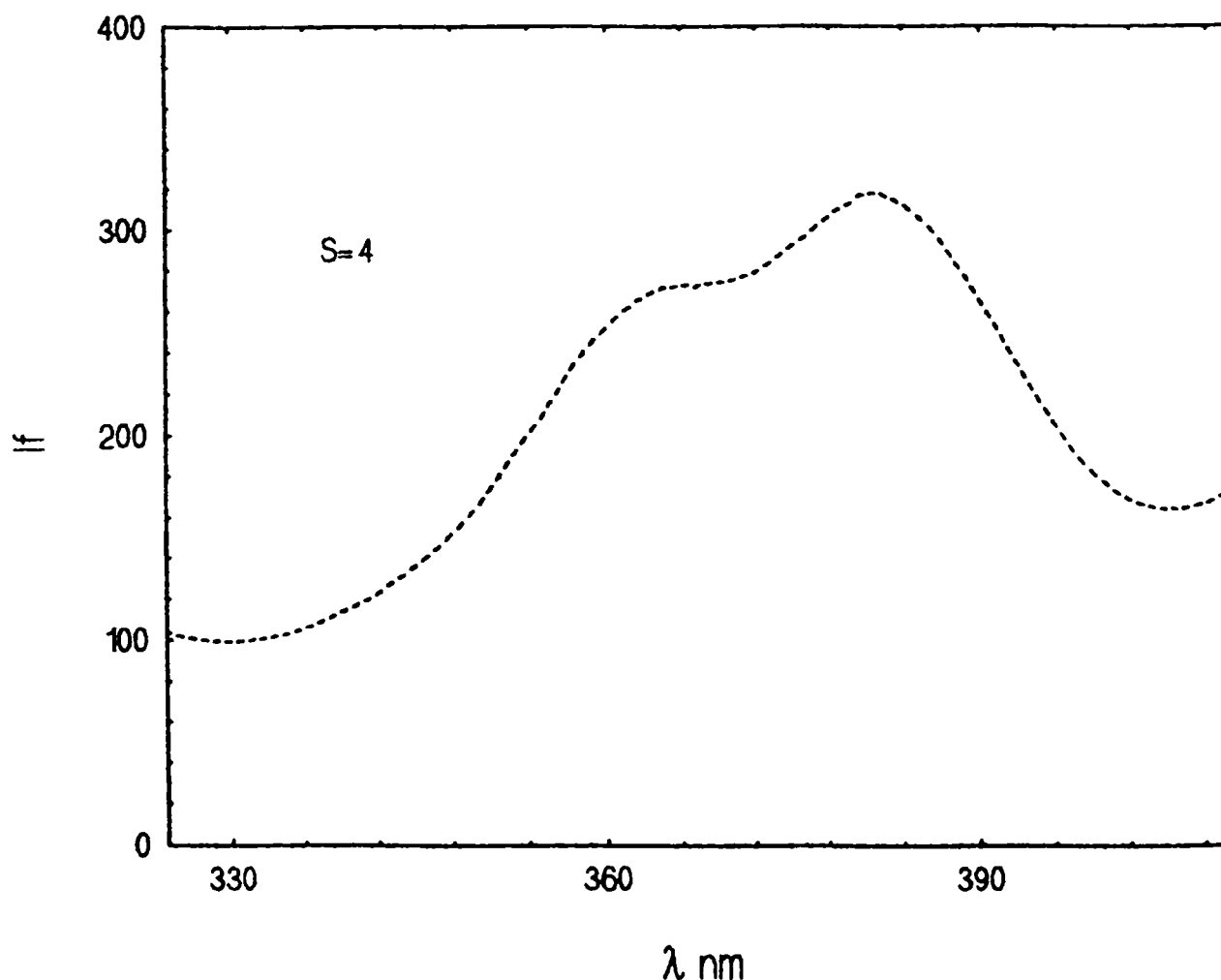


Fig. 3.34. Spectrul de excitație al probei L4.16.

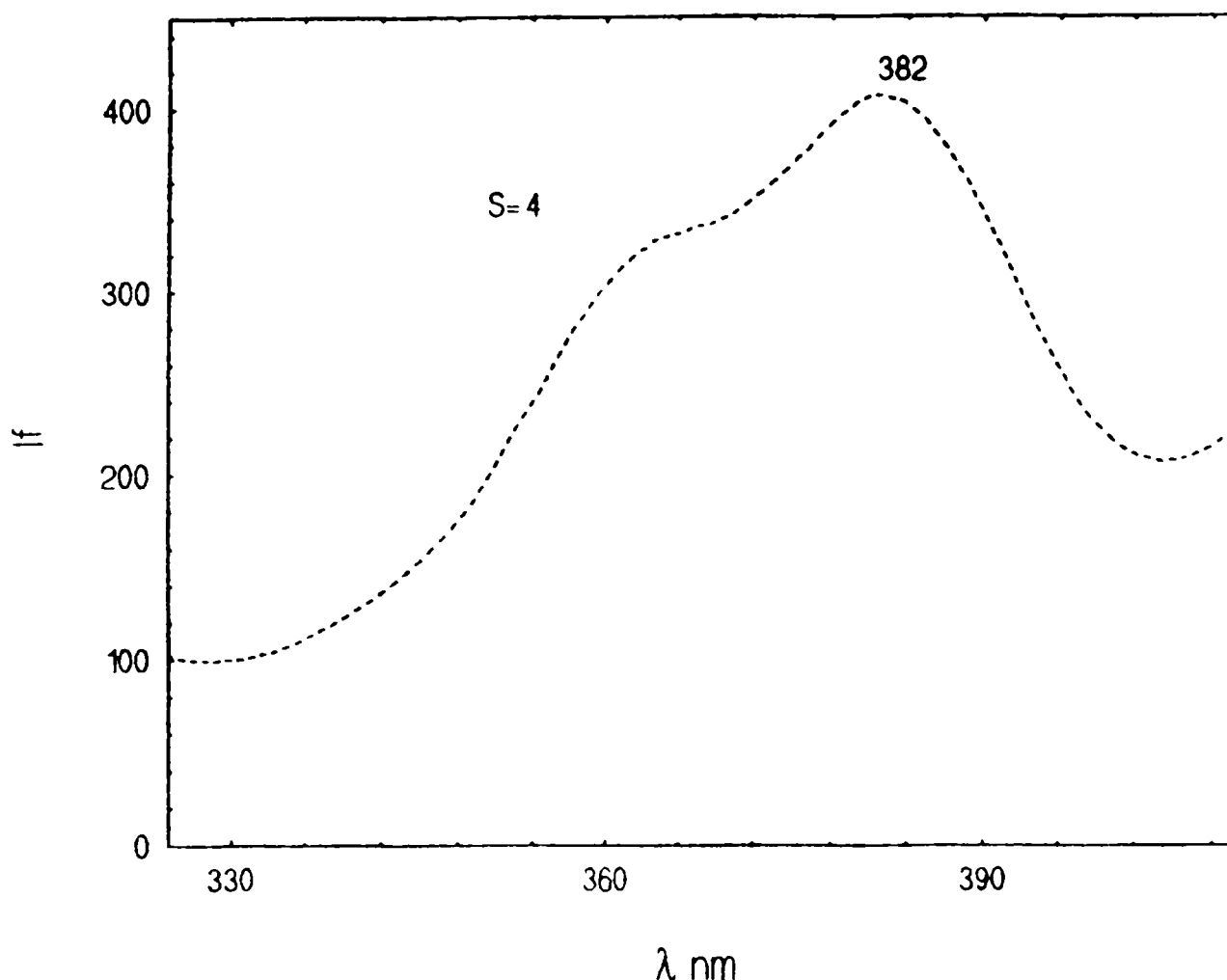


Fig. 3.35. Spectrul de excitație al probei L4.18.

Ca și în cazul spectrelor de emisie și în acest caz se constată că intensitatea emisie este diferită, în funcție de compoziția luminoforului, proba L4.18., prezentând intensități maxime pe întreg domeniu de lungimi de undă de excitație investigat.

În afara benzilor din spectrele de excitație prezentate, în spectrele de excitație ale luminoforilor pe bază de willemite activat cu mangan apar la lungimi de undă de excitație mai mari și alte benzi cu maxime la aproximativ 420 și 440 nm, care sunt rezultatul scindării în câmpul cristalin a nivelului 4G [232, 239].

Un alt domeniu important de excitare este situat la lungimi de undă de excitație mai mici și anume între E_T , adică pragul energetic pentru ionizarea ionilor Mn^{2+} , așa cum a fost prezentat mai sus (~ 3.9 eV) și banda optică interzisă a Zn_2SiO_4 E_g (~ 5.5 eV, adică aproximativ 220 nm) în care sunt implicate tranzițiile de transfer de sarcină de la ionul Mn^{2+} , aflat în starea fundamentală, în banda de conducție.

La lungimi de undă de excitație mai mici decât E_g sunt predominante tranzițiile din banda de valență în banda de conducție care duc la apariția perechilor electron-gol. Aceste tranziții vor fi urmate de recombinarea electronilor și golurilor în rețeaua gazdă, în urma cărora energia poate fi transferată ionilor Mn^{2+} neionizați [239].

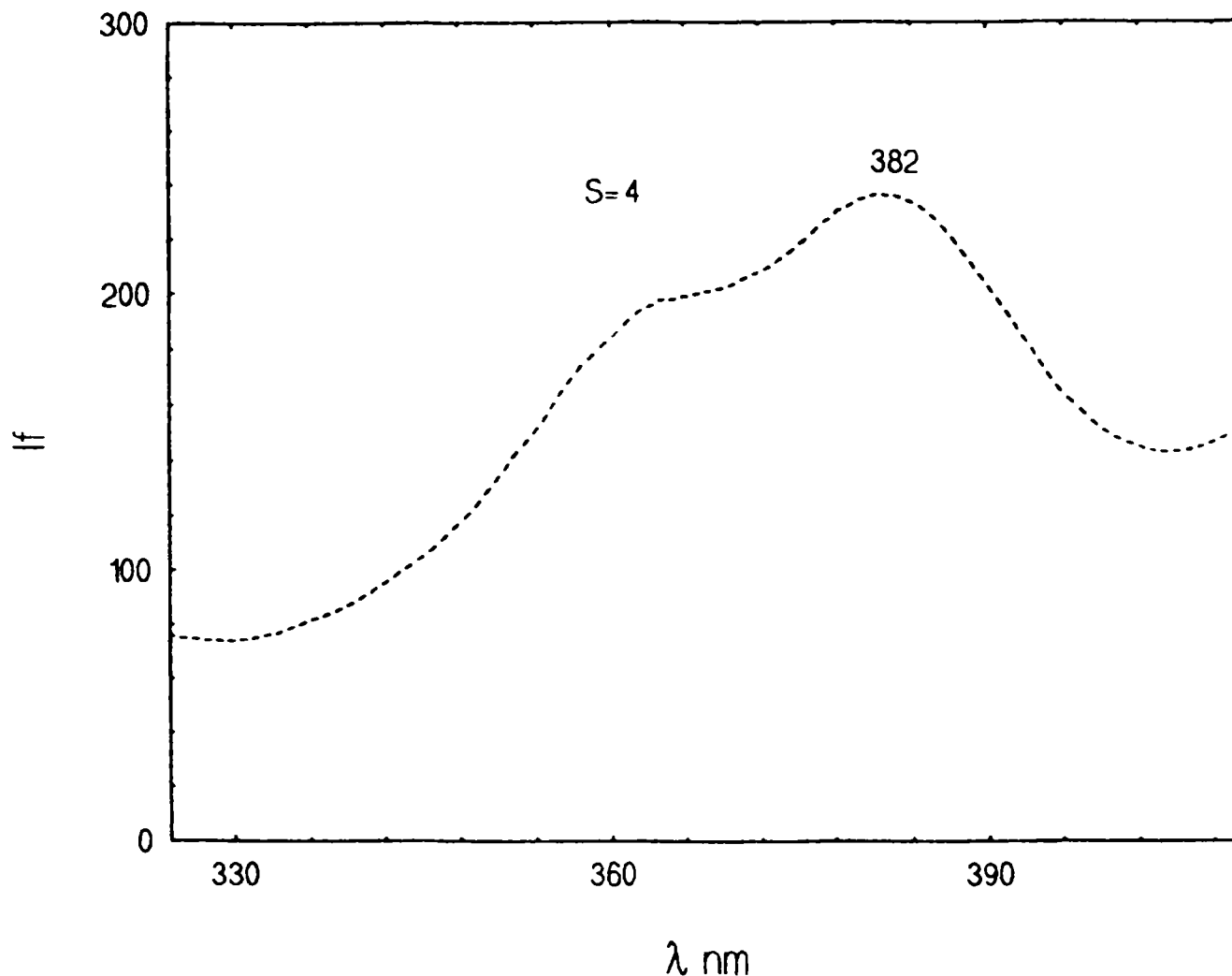


Fig. 3.36. Spectrul de excitație al probei L4.19.

În concluzie, spectrele de emisie luminescentă ale probelor de luminofori cu un conținut de activator de 0.042, 0.085 și 0.128 moli mangan, realizate prin excitație cu radiația cu lungimea de undă de 365 nm, prezintă o bandă de emisie în domeniul 480 - 560 nm, cu maximumul poziționat la 520-523 nm, care este datorată tranziției de la cea mai joasă stare excitată la starea fundamentală ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$, a centrului activator Mn^{2+} coordonat tetraedric.

Intensitatea și poziția maximelor sunt influențate de conținutul de activator. Intensitatea maximă o prezintă proba cu un conținut de activator de 0.085 moli Mn^{2+} . Poziția maximumului se deplasează spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea conținutului de activator.

Spectrele de excitație ale probelor cu același conținut de activator, determinate la lungimea de undă corespunzătoare maximului emisiei, în domeniul lungimilor de undă de excitație de la 320 la 410 nm, sunt formate din benzi care se suprapun în domeniu 340 - 400 nm, cu maxime la aproximativ 360 și 380 nm. Benzile de absorbție sunt datorate tranzițiilor electronice $3d^5 - 3d^5$, ale centrului activator Mn^{2+} , de la starea fundamentală 6A_1 la stările excitate, scindate în câmpul cristalin.

Proba cu un conținut de activator de 0.085 moli Mn^{2+} pe domeniul de lungimi de undă de excitație investigat a avut intensități de emisie maxime.

3.3.1.6. Procedeu de obținere a luminoforilor pe bază de willemite

Procedeu de obținere al luminoforilor este în general cunoscut, acesta încadrându-se în schema generală de obținere a pigmentilor anorganici termorezistenți.

Schema generală de sinteză a pigmentilor anorganici este prezentată în figura 3.37. [287].

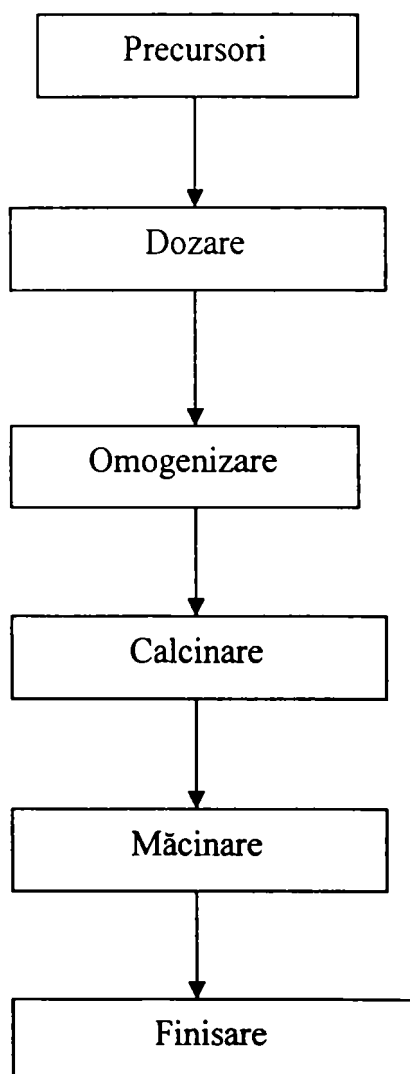


Fig. 3.37. Schema generală de obținere a luminoforilor

Sintezele luminoforilor au o serie de trăsături comune și caracteristice, deși din punct de vedere structural și compozițional, aparțin unor tipuri foarte diferite de compuși anorganici cu metode individuale de obținere foarte variate.

Sinteza unor astfel de compuși vizează formarea bazei în asemenea condiții încât în structura acesteia să poată să fie integrați activatorii, în condițiile cele mai propice producerii eficiente a luminescenței.

Trebuie acordată o grijă deosebită purității și structurii bazei astfel încât singurele impurități să fie activatorii, iar rețeaua bazei să fie cât mai ordonată.

Purificarea materiilor prime are ca scop îndepărtarea, în primul rând a elementelor stingătoare, ionii metalelor grele și colorate. Tot așa de importantă apare și necesitatea de a elimina și acei ioni care pot fi activatori, dar care într-un anumit caz dat, pot duce la depășirea concentrației optime sau pot genera luminescența parazitară nedorită

Nu au fost stabilite exact limitele pentru toate categoriile de impurități, dar acelea care au rol atenuator, pentru anumite tipuri de luminofori nu trebuie să depășească cantitativ limita maximă de $10^{-4}\%$.

În general bazele cristaline anorganice cele mai utilizate se obțin prin precipitare din soluții sau prin reacții în stare solidă. Marea lor majoritate sunt insolubile în apă sau în solvenți. Aceasta face ca o bază impurificată să nu poată fi adusă la gradul de puritate dorit prin operațiile obișnuite de purificare. Din această cauză substanțele utilizate în sinteză trebuie să fie de puritatea necesară. Pentru obținerea lor se aplică procedee avansate de purificare și în cele mai multe cazuri chiar substanțele din categoria p.a. sau c.p. trebuie să fie supuse unor astfel de operații.

O serie de firme producătoare au denumit acest tip de substanțe ca substanțe de grad luminescent sau substanțe pure pentru luminofori.

Necesitatea de a lucra cu substanțe de puritate avansată face ca etapa de pregătire a precursorilor să ocupe un loc deosebit și foarte important în procesul de obținere a luminoforilor cristalini.

Având în vedere gradul înaintat de puritate care trebuie atins, etapa de purificare este o etapă complexă, care poate să înglobeze mai multe procedee care depind de natura substanței supusă prelucrării [74,226].

Dintre cele mai folosite metode se pot menționa [74]: precipitarea impurităților cu reactivi specifici, dezlocuirea electrochimică a cationilor jenanți cu metale mai electropozitive,

complexarea cu reactivi organici și absorbția acestor complecși pe cărbune activ, cromatografia de absorbție statică sau dinamică, recristalizarea sau cristalizarea fracționată etc.

După cum s-a prezentat, proprietățile luminescente ale luminoforilor nu variază liniar cu schimbarea concentrației activatorului.. Concentrația optimă se determină experimental.

Precursorii se dozează prin cântăriri exacte.

Luminoforii cristalini anorganici se obțin, cu puține excepții, prin reacții termice în stare solidă.

Un rol deosebit în obținerea unei eficiențe maxime a emisiei luminescente îl are granulația luminoforilor, care este determinată la rândul ei de granulația precursorilor. Granulația fină a substanțelor de plecare are o influență pozitivă și asupra reacției de sinteză a luminoforului.

Un luminofor cristalin anorganic se poate obține, în principiu, după cum s-a mai arătat, în două etape: formarea bazei și activarea. Aceste două etape se pot desfășura fie concomitent, pe măsură ce se formează baza are loc și activarea sau succesiv, adică pe baza formată într-o primă etapă se grefează activatorul.

Amestecul precursorilor se supune unei omogenizări cât mai avansate cu putință, pentru asigurarea unui contact cât mai intim al reactanților. Amestecul omogenizat este apoi calcinat în containere corespunzătoare.

Parametrii calcinării: viteza, durata încălzirii, atmosfera, temperatura de calcinare propriu-zisă și viteza de răcire sunt specifice pentru sinteza fiecărui luminofor în parte și se stabilesc prin determinări experimentale.

Datorită faptului că nu întotdeauna prin operațiile de omogenizare inițiale este realizată transformarea totală a precursorilor, aceștia regăsindu-se parțial în produsul final al sintezei, de multe ori sintezele luminoforilor, se conduc în două etape de calcinare, cu o reomogenizare intermediară, prin măcinare.

Pentru accelerarea reacției de sinteză se adaugă, în anumite cazuri substanțe care au rol de fondant.

Tratamentul termic trebuie realizat în așa fel încât numărul defectelor de rețea să fie menținut în limite acceptabile. O influență deosebită asupra defectelor de rețea o are modul de răcire, lent sau rapid. O răcire rapidă va determina "înghețarea" unor structuri cu defecte, care la o răcire lentă dispar [74].

O îmbunătățire considerabilă în varietatea și utilitatea luminoforilor atât din punct de vedere fizic cât și chimic se poate realiza prin utilizarea cuptoarelor cu presiune ridicată pentru cristalizarea luminoforilor. Prin folosirea de presiuni aplicate care sunt apreciabile față de presiunea internă a solidelor este posibil să se controleze presiunea relativă și să se permită folosirea temperaturilor mai ridicate pentru cristalizarea luminoforilor cristalini cu dimensiuni controlate ale cristalelor, să se încorporeze cantități din elemente mai volatile în calitate de constituenți ai luminoforilor, să se modifice favorabil pozițiile luminoforilor prin controlarea presiunilor parțiale ale gazelor constituate în atmosfera ambiantă în timpul sinterizării și de asemenea să se obțină noi forme cristaline de luminofori.

Șarjele proaspăt cristalizate de luminofori sunt de obicei examinate sub surse UV, pentru a detecta și îndepărta impuritățile ca peliculele superficiale, relativ neluminescente formate prin reacția cu peretele creuzetului sau atmosfera cuptorului [226].

Forma în care se prezintă în general un luminofor cristalin anorganic este cea de pulbere cu o granulație variabilă, obținută prin operații de măcinare.

Pentru a putea fi folosit practic, un luminofor este supus unor proceduri de finisare.

Finisarea se referă la operațiile de spălare de unele substanțe de plecare în exces sau produși secundari, sau la cele de acoperirea suprafeței particulelor cu diferite pelicule protectoare etc. De obicei, se aplică una sau cel mult două din aceste operații, dar sunt și cazuri în care produsul calcinat poate fi folosit direct.

Sintezele luminoforilor sunt procese discontinue.

Specifică acestei producții este și necesitatea de a avea, în toate etapele, utilaje confecționate din materiale speciale care să nu poată impurifica produsele.

O altă trăsătură specifică ar fi modul de verificare a calității luminoforilor utilizați în practică. Aceștia se verifică în final doar prin testarea lor în domeniile pentru care au fost destinați și dacă în acest fel corespund se consideră admiși calitativ [74].

După cele prezentate succint cu privire la aspectele mai importante ale tehnologiei de sinteză a luminoforilor, în continuare se va descrie pe scurt procedeul de obținere a luminoforilor pe bază de willemite, activat cu mangan, procedeu prin care s-a obținut la scară pilot o șarjă de luminofor care a fost apoi testată la S.C. „Romlux” S.A. Târgoviște.

Ca materii prime se vor utiliza ZnO obținut de ICECHIM – Secția de Cercetări Chimice Târnăveni cu caracteristicile descrise în subcapitolul 3.2.1.2., silice amorfă Romsil ultrafin,

produsă de OLTCHIM Râmnicu-Vâlcea și $MnCO_3$ p.a. – Fluka, sau alte surse de puritate și caracteristici echivalente.

După cum s-a văzut din determinările experimentale din fază de laborator gradul de puritate al acestor materii prime a fost suficient pentru obținerea unei emisii luminescente eficiente.

Totodată și datele de literatură menționează faptul că toleranța intrinsecă privind conținutul de impurități jenante este aproximativ proporțională cu conținutul de activator al luminoforului, spre exemplu luminoforii $Zn_2SiO_4:0.01Mn$ pot tolera impurități metalice totale până la aproximativ 0.01% molare. Spre deosebire de luminoforii pe bază de sulfuri, care pot tolera doar aproximativ 0.001% molare de impurități totale, luminoforii silicatici, utilizați în lămpi fluorescente se pot obține, la calitate corespunzătoare, din precursori mai puțin puri decât substanțele c.p., în condiții obișnuite de fabricație.

Teoretic, ar trebui să fie posibil să se prepare luminofori mai buni la scară mare comercială, decât la scară mică experimentală. Un motiv pentru care producția la scară mare industrială a luminoforilor este mai puțin pretențioasă din punct de vedere al impurificării în timpul procesului tehnologic decât cercetarea la scară de laborator, este acela că suprafața supusă contaminării în timpul procesării crește numai cu pătratul razei unei șarje considerate sferice, în timp ce volumul crește cu cubul razei șarjei [226].

Din experimentările realizate s-au ales următoarele rapoarte molare ale reactanților:



Dozarea reactanților la scară industrială trebuie realizată în așa fel încât să se asigure precizia necesară, în funcție de volumul producției, având în vedere faptul că activatorul se introduce în cantitate foarte redusă.

În fază pilot dozarea componentelor pentru rețeaua gazdă s-a realizat cu balanță tehnică cu capacitatea maximă de 1000g tip "Balanța Sibiu", iar dozarea activatorului s-a realizat cu balanța tehnică de laborator cu precizie de ± 0.02 g, cu capacitatea maximă de 200g.

Omogenizarea reactanților s-a realizat umed, timp de 30 minute, în moară planetară cu bile tip IAUC. Raportul material:bile a fost de 1:2, iar umiditatea suspensiei apoase a reactanților a fost de 77%.

Ținând seama de finețea foarte avansată a materiilor prime preconizate, pentru omogenizarea amestecului reactant la scară industrială se propune un ciclu de 3-6 ore de măcinare umedă, în moară cu bile. Având ca obiectiv principal omogenizarea avansată și nu

măcinarea, se recomandă un raport material:bile de 1:1, corpuri de măcinare cu diametrul de 35-40 mm și o umiditate a suspensiei apoase a reactanților de 77%.

Pentru a preveni contaminarea cu impurități care ar putea deranja proprietățile de luminescență ale produsului se va utiliza blindaj și corpuri de măcinare din alumina sinterizată cu cel puțin 90% Al_2O_3 în varianta albă.

În faza pilot suspensia a fost uscată la temperatura de 110°C, timp de 10 ore, în etuvă de laborator, tip ITM, cu capacitatea de 75 dm³. Materialul a fost apoi mărunțit în mojar de porțelan, și granulat (cu un ușor adaos de apă), după care a fost compactizat sub formă de pastile cu diametrul de 2.5 cm și înălțime de 0.8 cm la o presă hidraulică. Probele au fost arse apoi în capsule refractare de carbură de siliciu, la temperatura de 1350°C, cu palier de 60 de minute, în cuptor electric, cu rezistențe de încălzire tip superkanthal.

În fază industrială, având în vedere că se preconizează o fabricație de tonaj relativ redus față de produsele ceramice tradiționale, se recomandă o filtrare în filtru presă, cu uscarea și stocarea turtelor obținute.

Deși furnizorii de echipamente oferă în prezent și uscătoare prin pulverizare (atomizare) pentru capacități de producție reduse, umiditatea ridicată a suspensiei (77%) face ca utilizarea atomizorului să nu fie posibilă.

Turtele se zvântă în spații protejate adecvat de prăfuire (impurificare) până la umidități de 8-10%, după care sunt mărunțite în dezintegrator la turații diminuate (cca. 200 ture/minut).

Granularea se realizează prin tratarea timp de 30 minute într-un granulator tambur cu site de 0.2 mm. Materialul trecut prin site se returnează și se amestecă în proporție de 5-10% cu materialul mărunțit în dezintegrator. Materialul granulat (cu dimensiuni de aproximativ 0.2-0.8 mm) având un minim de particule sub 0.2 mm, se va bricheta prin presare la dimensiuni de $\phi \cong 8-10$ mm și $h \cong 8-10$ mm. Spre exemplu, o presă modernă și rapidă de brichetare cum ar fi tipul DORST-TPA 6/2, asigură o forță de presare maximă de 60 kN și o forță de extragere de 40 kN, o înălțime de umplere a matriței de până la 27 mm, care la un raport normal de comprimare de $R=2$, permite presarea unor pastile cu $h \leq 13$ mm, cu o cadență de presare reglabilă între 30 și 120 presări/minut.

Pastilele se usucă la 100°C, în uscătoare cameră, cu tăvi, pe plăci ceramice după care sunt arse până la temperatura de 1350°C, cu un palier de 60 minute, într-o atmosferă reducătoare, în curent de 95% N_2 și 5% H_2 . Oferta de cuptoare cameră este în prezent extrem de diversificată. Spre exemplu Riedhammer GmbH, oferă capacități mergând de la 0.5 m³ la 40 m³, cu

combustibili: gaz natural, petrol, combustibil special sau păcură, cu cicluri minime de 8 ore (de la rece la rece) și cicluri de ardere programabile, cu o temperatură maximă de ardere de până la 1600°C. Atmosfera de ardere poate fi reglată după dorință la condiții oxidante, neutre sau reducătoare.

În fază pilot, pastilele arse, au fost mojarate inițial în mojar de porțelan, după care șarja a fost măcinată umed, în moară planetară cu bile la un raport material:bile:apă de 1:2:0.67, timp de 30 de minute. După aceasta, șarja a fost uscată în etuvă la 105°C, dezagregată printr-o ușoară mojarare, în mojar de porțelan și trimisă la testare la S.C. „Romlux” Târgoviște S.A. Pe lângă aceasta, s-a mai trimis la testare și o șarjă de luminofor care a fost obținută prin procedeul propus, în condiții de fabricare pe o instalație pilot, la ICECHIM Târnăveni.

În urma testărilor efectuate la S.C. „Romlux” Târgoviște S.A., s-a confirmat că pulberea luminescentă din cele două șarje pilot, utilizată la fabricarea unui lot de tuburi fluorescente, a avut parametri de calitate comparabili cu pulberea, utilizată curent, provenită din import.

În faza industrială pastilele de material reacționat și sinterizat se vor mărunți prealabil până la circa 1-3 mm, în condiții necontaminante (blindaje de alumină sinterizată). Granulele se vor măcina apoi umed în moară cu bile și cu blindaje din alumină sinterizată (cu 90-94% Al_2O_3), până la o finețe de măcinare corespunzând unui reziduu de 0.5-1.0% pe sita Nr. 0.045 (STAS 1077/67). Se va utiliza un raport material:bile:apă de 1:2:0.67.

Pentru a atinge dimensiuni de finețe avansată (spre exemplu: $\theta_{90} \cong 10 \mu m$ și $\theta_{50} \cong 3-4 \mu m$), măcinarea suspensiei poate fi definitivată prin trecerea printr-o moară agitatoare cu microbile- orizontală, verticală sau cu spațiu inelar, pentru care există o ofertă diversificată (Netzch, Fryma, etc.) și care se utilizează deja în industria ceramicii fine din România pentru măcinarea avansată a glazurilor.

Se preconizează utilizarea microbilelor de alumină sinterizată care au o duritate, tenacitate și rezistență la uzură suficientă și sunt mai neutre din punctul de vedere al impurificării luminoforului.

Suspensia obținută în urma măcinării, cu o umiditate de max. 40%, se va usca în atomizor de capacitate redusă (spre exemplu, tipul de atomizor DORST – D10 cu diuze, poate furniza la o capacitate de evaporare de 10 kgapă/oră o productivitate teoretică de cca 15 kg/h material granulat, cu umiditate de 1%).

Materialul uscat, obținut se va testa conform normelor în vigoare, după care se va ambala și marca.

3.3.1.7. Efectul procesării în câmp ultrasonor

3.3.1.7.1. Condiții de sinteză și caracterizări structurale

Lucrările științifice apărute în ultimii ani raportează rezultate remarcabile obținute prin utilizarea efectelor câmpului ultrasonor în chimie. Totuși, domeniul nu pare a fi acceptat în totalitate de comunitatea chimiștilor. Sunt doi factori, cel puțin, care contribuie la această stare de fapt. Unul este legat de reticență la ideea că energia sonoră ar putea fi folosită ca forță promotoare pentru transformările chimice. Al doilea factor citat se referă la lacunele existente în transpunerea proceselor la scară industrială. Multe proiecte comerciale importante implicând sonochimia nu au o delimitare clară a domeniului chimiei, referindu-se în general, la tehnologii de procesare care implică utilizarea ultrasunetelor [288,289].

În chimia preparativă ultrasunetele cu frecvențe cuprinse între 20 - 100 kHz sunt de interes ridicat pentru că furnizează forma de energie pentru modificarea reactivității chimice, energie care este diferită de cea utilizată în mod obișnuit (căldură, lumină, presiune).

Ultrasunetele acționează asupra materiei prin intermediul bulelor de cavitație. Aceste bule sunt generate în decursul ciclului de destindere al undei, când structura continuă a lichidului este deranjată prin formarea de mici goluri care apoi sunt distruse în decursul ciclului de compresie. Fenomenul este cunoscut ca și colaps cavitațional.

Aceste mici bule conțin vapori de solvent și/sau de reactant; atunci când bulele sunt distruse vaporii sunt supuși unor temperaturi și presiuni extrem de ridicate (mii de grade, respectiv sute de atmosfere). Astfel, solventul și/sau reactanții suferă procese de fragmentare, prin care sunt generate specii reactive de tip radicalic sau carbene [290-291].

Nu toate cavitațiile ce se formează colapsează. Cavitațiile formate într-un lichid sub acțiunea ultrasunetelor pot fi clasificate în trei clase:

1. cavitații ce înglobează gaz sau vapori din lichid și cresc suficient de mari pentru a părăsi sistemul (similar cu fierberea); aceste cavitații nu duc, de regulă, la activarea reacțiilor chimice;
2. cavitații stabile, care oscilează în timpul perioadelor de compresie și rarefiere primind și vapori sau gaze, fără a se distruge; aceste tipuri de cavitații sunt stabile, în mod obișnuit mai multe cicluri de compresie-rarefiere; în anumite cazuri se pot atribui reacții chimice și acestor tipuri de cavitații;
3. cavitații tranziente, instabile, care rareori durează mai mult de o perioadă și care în faza de compresie suferă un colaps violent; o cavitație de câțiva microni dispare în mai puțin de 10^{-6} s, generând local, presiuni ridicate și temperaturi înalte, care împreună cu undele de șoc ce acompaniază colapsul,

sunt în general, responsabile pentru efectele chimice produse de ultrasunete [293].

Fenomenul de cavitație este influențat de următorii factori:

- vâscozitatea: orice creștere a mărimii forțelor naturale coezive ce acționează în lichid va crește mărimea energiei necesare creării cavitației;

- frecvența aplicată: pentru unde sonore cu frecvențe ridicate, timpul de formare a bulei poate fi mai lung decât durata ciclului de destindere, odată cu creșterea frecvenței formarea bulelor devine tot mai dificilă, fiind necesare, din acest motiv, intensități mai mari ale sunetului, în aceste perioade scurte de timp, pentru a asigura depășirea valorilor acestor forțe coezive;

- temperatura: cantitatea de energie pentru a induce cavitația crește cu scăderea temperaturii, datorită creșterii tensiunii superficiale, vâscozității lichidului, precum și datorită scăderii presiunii de vapori a lichidului [290].

Utilizarea ultrasunetelor în tehnologiile chimice poate fi divizată în două mari grupe: sonoprocésarea și sonochimia.

Prima grupă are în vedere, în special, operațiile fizice și anume: degazarea lichidelor (inclusiv a metalelor topite), extracția (lichid-lichid sau lichid-solid), cristalizarea (inducerea cristalizării și controlul mărimii cristalelor obținute), emulsionarea și dezemulsionarea (cele două procese au loc la frecvențe ultrasonice diferite), curățarea (cel mai eficient mijloc de curățare a suprafețelor ce prezintă concavități), sterilizarea (curățarea și sterilizarea concomitentă a instrumentarului spitalicesc), epurarea apelor reziduale, purificarea apelor potabile, dezagregarea și reducerea mărimii particulelor solidelor, filtrarea (filtrarea suspensiilor greu filtrabile fără a utiliza elemente filtrante).

În cea de a doua grupă se regăsesc procesele chimice efective cum ar fi: sonoelectrochimia (intensificarea transportului de masă la electrod, curățirea continuă și/sau degazarea electrozilor), activarea enzimelor în reacțiile biochimice, sinteza chimică (obținerea pornind de la aceleași materii prime de produși diferiți față de reacția clasică) sinteza polimerilor (inducerea polimerizării fără inițiatori), degradarea polimerilor (obținerea de mase moleculare mai mici în special în cazul polimerilor naturali) reacții chimice heterogene (obținerea extrem de ușor și rapid a compușilor organometalici, promovarea reacțiilor heterogene lichid-lichid, cu reducerea sau eliminarea agenților de transfer de fază, cataliză (activarea catalizatorilor, realizarea de reacții catalitice la temperatura camerei [293].

În particular, utilizarea ultrasunetelor cu frecvențe din domeniul 20-100 kHz pentru a accelera transformările fizice și chimice în sisteme eterogene lichid-solid a devenit din ce în ce mai răspândită.

Cavitația ultrasonică în sisteme lichid-solid produce, de asemenea, fenomene de energii ridicate. Efectele fizice responsabile în primul rând de astfel de intensificări includ: a. îmbunătățirea transportului de masă datorită amestecării turbulente și structurării acustice; b. generarea unei deteriorări a suprafeței la interfețele lichid-solid prin unde de șoc și microjeturi; c. generarea ciocnirilor de mare viteză între particule în suspensii și d. fragmentarea solidelor friabile determinând creșterea suprafeței specifice [290].

În baza celor prezentate, partea experimentală a acestei secțiuni avut ca scop studiul influenței procesării în câmp ultrasonor a suspensiilor apoase ale pulberii amestecului reactant asupra proprietăților compușilor luminescenți pe bază de willemite, activat cu mangan, obținuți prin sinteză în fază solidă [294].

În scopul propus s-au abordat mai multe căi de obținere a compozițiilor de luminofori. Diferența între acestea constând în faza de procesare a suspensiilor pulberii amestecului reactant, care s-a realizat pe de-o parte prin procedeul clasic, descris în secțiunile anterioare, utilizând mori planetare cu bile, iar pe de altă parte sub acțiunea câmpului ultrasonor, utilizând echipamente electroacustice adaptate tehnologic pentru procesarea pulberilor.

În ciuda mării diversități constructive, energia ultraacustică poate fi introdusă în mediul de procesare în două moduri principial distincte [295]:

- ultrasonare directă prin imersarea sursei ultraacustice (extremitatea radiantă cu rol de "sculă" a ghidului de undă concentrator) direct în mediul lichid tehnologic din incinta de procesare;
- ultrasonare indirectă prin imersarea incintei de procesare (conținând mediul lichid tehnologic) într-o cuvă conținând un lichid (apa, în general) activat ultrasonor.

Procesarea s-a realizat atât prin ultrasonare directă cât și prin ultrasonare indirectă

Echipamentele electroacustice utilizate au fost: baie de ultrasunete de tipurile CMS-1,5/20 și CPC-1,5/40 și concentrator de ultrasunete, tip PSU 150/40 fabricate de „Electrotimiș” Timișoara.

În figurile 3.38 și 3.39 sunt prezentate cele două tipuri de echipamente utilizate: baie de ultrasunete și concentrator de ultrasunete.

Principalele caracteristici ale echipamentelor utilizate pentru procesarea suspensiilor sunt:

- băi de ultrasunete tip CMS-1,5/20 și CPC-1,5/40:
tensiunea de alimentare de la rețea (U): $220 V_{ca} \pm 10\% + PE/50 Hz$;

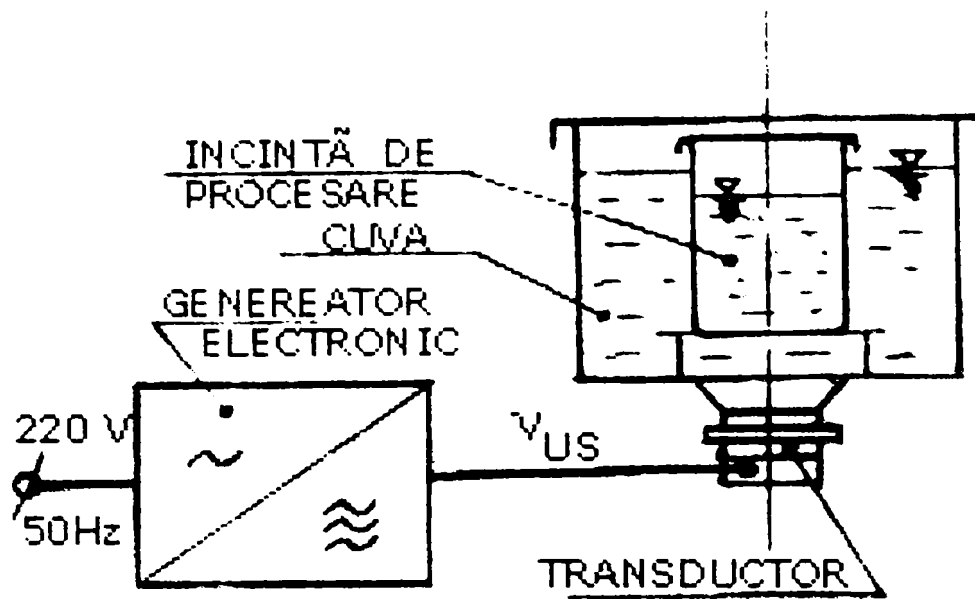


Fig. 3.38. Baie de ultrasunete

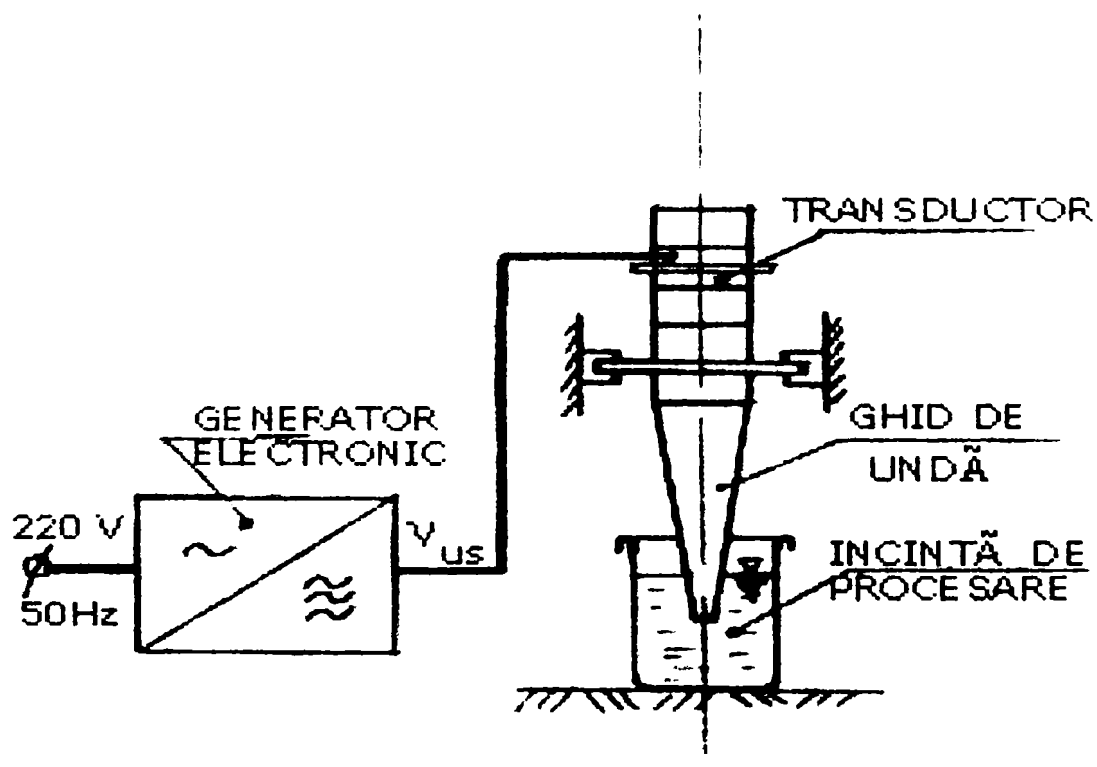


Fig. 3.39. Concentrator de ultrasunete

frecvențele nominale (f): 20 ± 1.5 kHz; 40 ± 2 kHz ;

capacitatea băii : 3 dm^3

- concentrator de ultrasunete, tip PSU 150/40:

tensiunea de alimentare de la rețea (U): $220 \text{ Vca} \pm 10\% + \text{PE}/50 \text{ Hz}$;

frecvența nominală (f): 40 ± 2 kHz ;

- moară planetară cu bile :

tensiunea de alimentare de la rețea (U): $220 \text{ Vca} \pm 10\% + \text{PE}/50 \text{ Hz}$.

Au fost sintetizați luminofori cu compoziția molară $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$, prin calcinare la 1350°C , timp de o oră, a căror amestec reactant a fost procesat în câmp ultrasonor, cât și probe martor neactivate, a căror amestec precursor a fost omogenizat doar în moară cu bile, la un raport material:bile de 1:2. Doparea luminoforilor s-a realizat prin introducerea directă a activatorului în amestecul reactant.

Schema procesului tehnologic de preparare a probelor de luminofori cuprinzând cele trei moduri de procesare ale suspensiilor amestecului reactant este prezentată în figura 3.40.

Materiile prime utilizate au fost aceleași ca și cele utilizate în cadrul experimentărilor prezentate în subcapitolul 3.3.1.4. și anume: ZnO, silice amorfă Romsil ultrafin și $MnCO_3$.

În tabelul 3.17. sunt prezentați parametrii specifici de procesare a suspensiilor apoase ale amestecului reactant, corespunzători fiecărei probe.

Asupra probelor obținute au fost efectuate comparativ investigații privind proprietățile de luminescență. Totodată asupra unor probe selectate, martor cât și activată în câmp ultrasonor, s-au efectuat determinări de difracție RX și de distribuție granulometrică a particulelor amestecului reactant.

Spectrele de difracție RX s-au realizat cu un difractometru DRON 3, folosind radiația $CuK\alpha$.

Distribuția granulometrică a probelor reprezentative s-a efectuat cu un granulometru laser tip CILAS-715, utilizând ca agent de dispersare apă distilată și 2% soluție de agent tensioactiv.

Distribuția dimensiunii particulelor corespunzătoare probelor Z0 și UZ11 este prezentată în figura 3.41 și respectiv 3.42.

Spectrele de difracție RX ale aceluiași probe sunt prezentate în figurile 3.43. și 3.44.

Tabelul 3.17. Condițiile și parametrii de procesare a amestecurilor reactante

Proba	Umiditate a suspensiei [%]	Timp de procesare [min]	Condiții de procesare
1	2	3	4
Z0	77	30	omogenizare mecanică în moară cu bile temperatura inițială/finală: 22/23°C consum specific de energie: 0.706 kWh/kg
UZ1	77	30 + 15	omogenizare mecanică în moară cu bile, urmată de activare în baie cu ultrasunete, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 22.5/23°C * consum specific de energie 1.115 kWh/kg
UZ2	77	30 + 25	omogenizare mecanică în moară cu bile, urmată de activare în baie cu ultrasunete, frecvență 20 kHz temperatura inițială/finală: 22.3/28°C * consum specific de energie 3.161 kWh/kg
UZ3	77	30 + 6	omogenizare mecanică în moară cu bile, urmată de activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 22.8/45.2°C * consum specific de energie 0.961 kWh/kg
UZ4	77	15	activare în baie cu ultrasunete, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 17.2/17.7°C consum specific de energie 0.409 kWh/kg
UZ5	77	6	activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 22.3/37.4°C consum specific de energie 0.254 kWh/kg

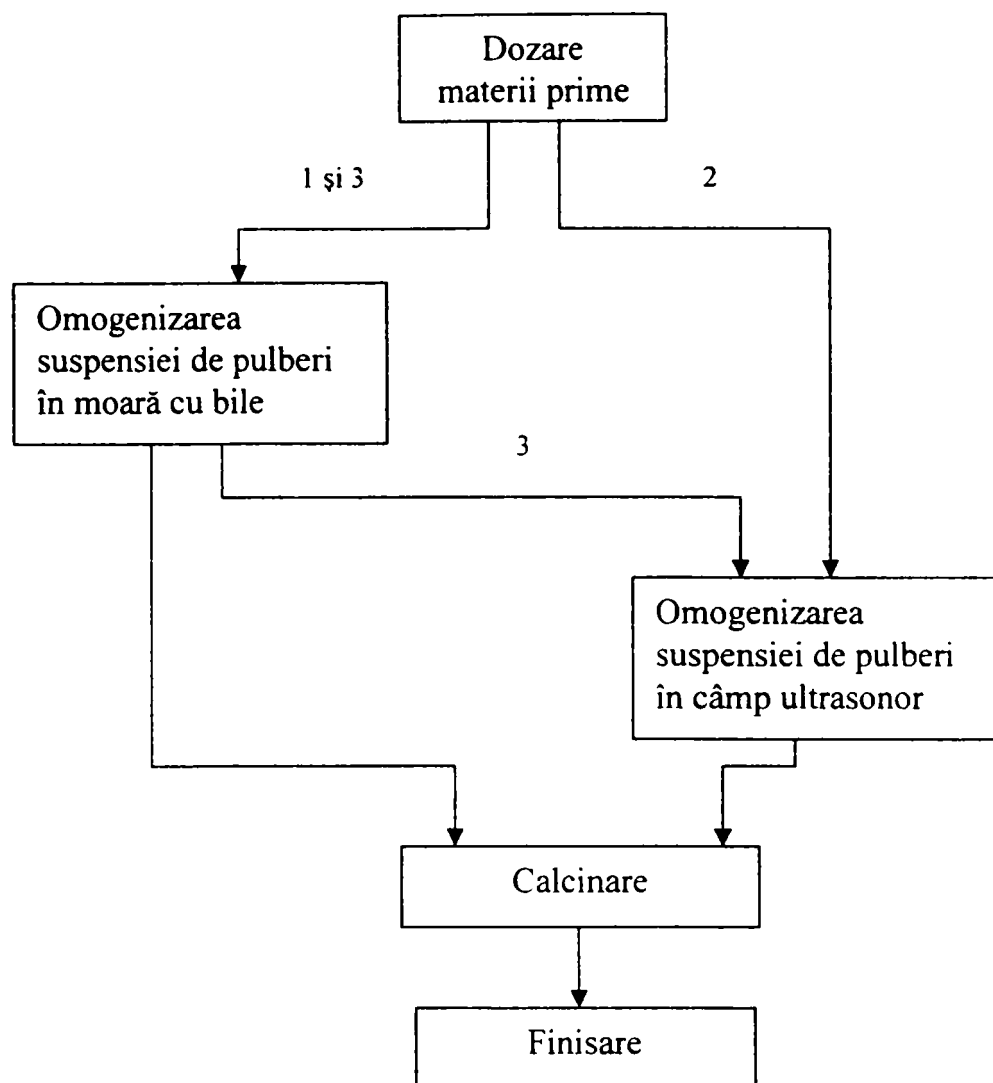
Tabel 3.17. (continuare)

1	2	3	4
UZ6	78	6	activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 19/33.2°C
UZ7	79	6	activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 21.4/34.4°C
UZ8	80	6	activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 19.9/30.6°C
UZ9	81	6	activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 22.7/33.3°C
Z10	81	30	omogenizare mecanică în moară cu bile
UZ11	81	12	activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 20/46.5°C consum specific de energie 0.400 kWh/kg
UZ12	82	6	activare ultrasonoră cu concentratorul, frecvență 40 kHz temperatura inițială/finală: 21.1/37.5°C

* valorile reprezintă temperaturile inițiale și finale ale suspensiilor înainte și după procesare în câmp ultrasonor

Histograma, prezentată în figura 3.41. ilustrează distribuția granulometrică a amestecului reactant al probei omogenizate doar în moară cu bile, Z0. Se constată că conținutul de particule mai mici decât 1 μm este de 30%, iar diametrul maxim al particulelor este de 16 μm . În cazul probei cu procesare asistată ultrasonic, figura 3.42., fracțiunea cu diametrul mai mic de 1 μm este de 45%, iar diametrul maxim al particulelor a fost determinat ca fiind de 24 μm . Comparând cele două cazuri, în cazul probei procesată în câmp ultrasonor, UZ11, se poate remarca o mai bună omogenitate a

distribuției granulometrice, un procent mai mare de particule mai fine, în schimb spre deosebire de proba Z0, proba conține particule (sau agregate) cu diametru mai mare.



- 1. procedeul de preparare pentru proba referință (numai cu omogenizare în moară);
- 2. procedeul de preparare prin activare în câmp ultrasonor;
- 3. procedeul de preparare cu omogenizare în moară și activare în câmp ultrasonor

Fig. 3.40. Schema procedeelor de preparare a luminoforilor $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ cu sau fără procesare în câmp ultrasonor

granulometrice, un procent mai mare de particule mai fine, în schimb spre deosebire de proba Z0. proba conține particule (sau agregate) cu diametru mai mare.

Pentru proba Z0 diametrul median calculat este de 2.3 μm , iar cel modal de 1.3 μm . În cazul probei Z11 valorile corespunzătoare sunt de 1.5 μm și respectiv de 1.0 μm .

Din studiul distribuției granulometrice a probei Z0, în comparație cu cea a amestecului reactant corespunzător probei de luminofor L4.18 se constată o diferență destul de mare între

distribuția granulometrică a aceleași probe, determinată prin cele două metode (sedimentare și granulometrie cu laser). Diferențele de distribuție constatate se datorează gradului diferit de desfacere în particule individuale realizat prin cele două metode

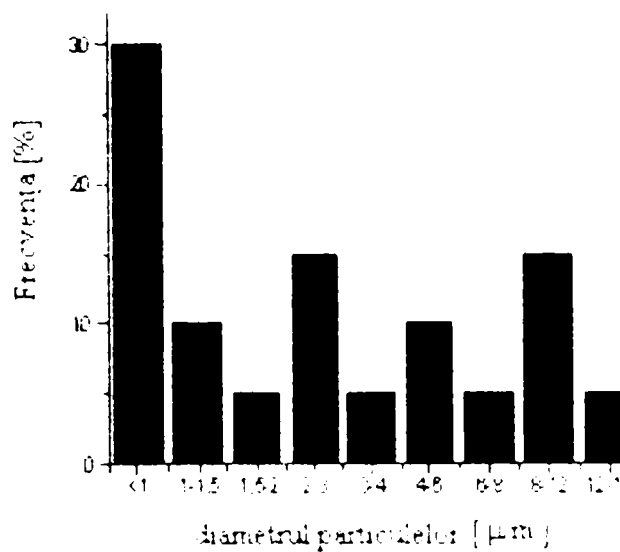


Fig. 3.41. Distribuția granulometrică a amestecului reactant Z0

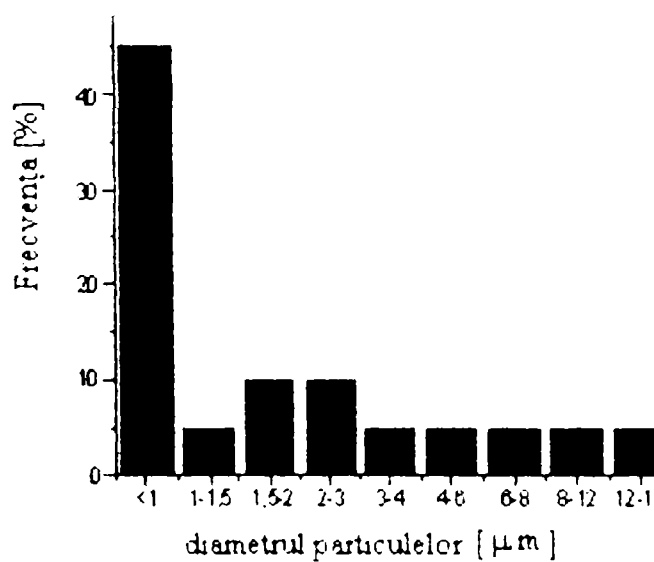


Fig. 3.42. Distribuția granulometrică a amestecului reactant UZ11

Din analiza spectrelor de difracție RX ale probelor selectate se constată că ambele probe prezintă maxime de difracție bine dezvoltate, caracteristice willemitei, care este singură fază cristalină pusă în evidență.

Spectrul de difracție RX al probei UZ11, figura 3.44., prezintă însă intensități ale maximelor de emisie diferite față de cele prevăzute de fișa JCPDS 8-492, caracteristică willemitei. Maximul corespunzând distanței interplanare $d = 2.634 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 100$) este mult mai intens în comparație cu celelalte maxime de difracție ale spectrului. Datorită acestui fapt intensitățile relative ale maximelor, poziționate la $d = 2.834 \text{ \AA}$ și $d = 4.026 \text{ \AA}$, sunt de 76% și respectiv 30%, în comparație cu 95% și respectiv 35% prevăzut în fișa JCPDS.

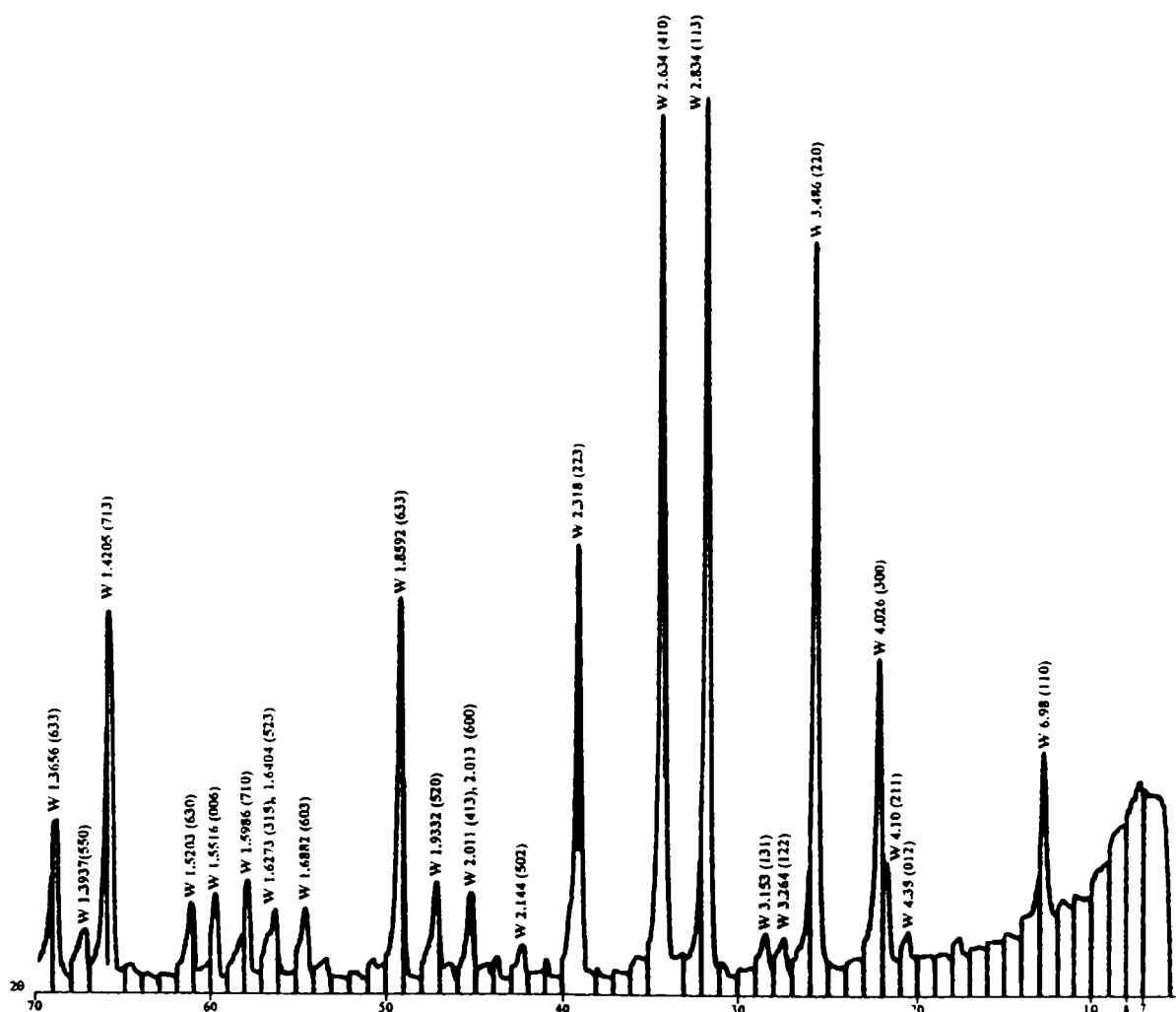


Fig. 3.43. Spectrul de difracție RX al probei Z0

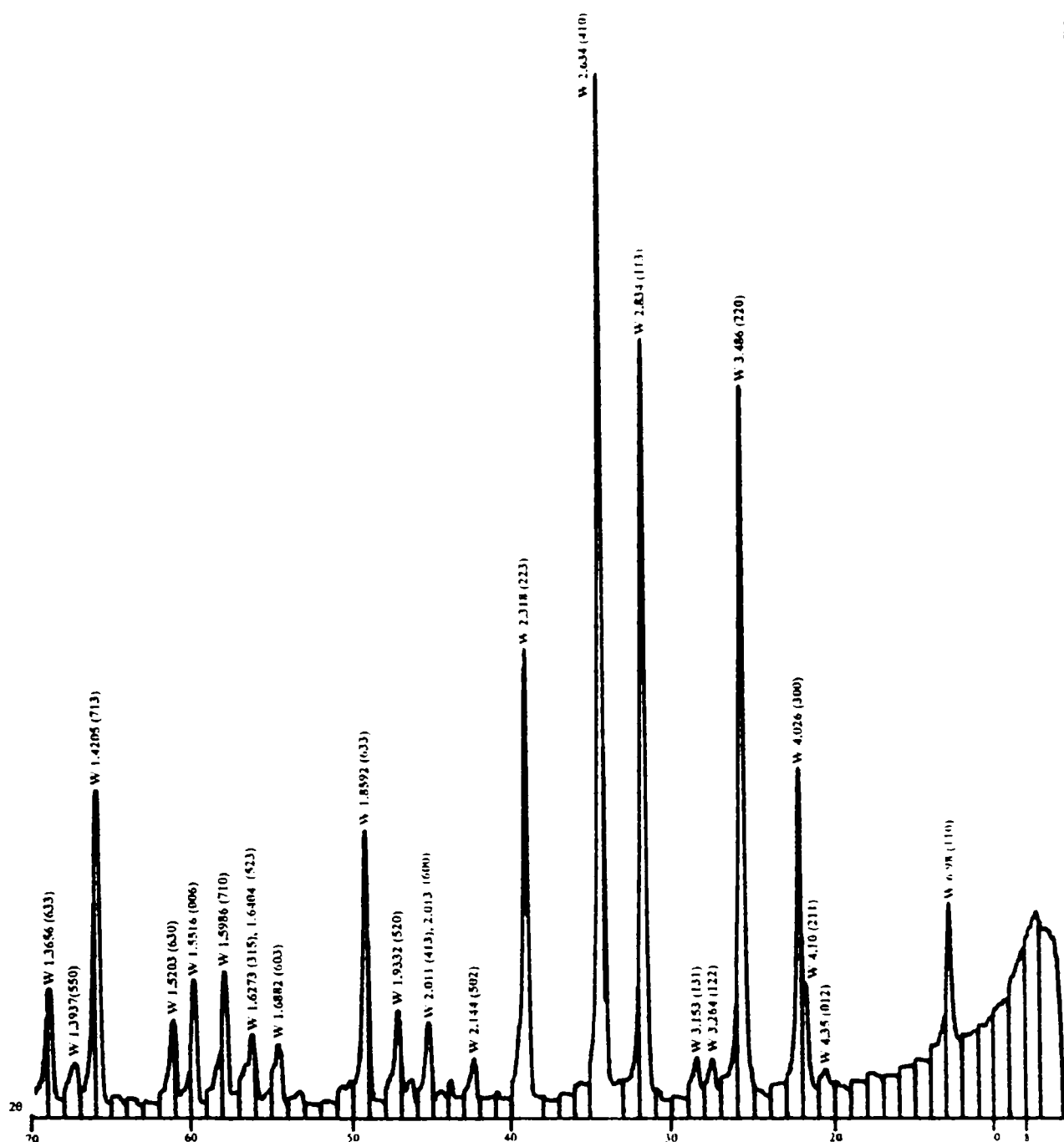


Fig. 3.44. Spectrul de difracție RX al probei UZ11

Acest fapt duce la presupunerea că tratamentul în câmp ultrasonor duce la dezvoltarea unor anumite plane reticulare, în special a planelor (410) cu $d = 2.634 \text{ \AA}$ și că modificările intensităților relative ale maximelor de difracție pot fi legate de prezența câmpului ultrasonor în etapa de procesare a reactanților.

Absența liniilor de difracție caracteristice oxidului de zinc dovedește o bună conversie a reactanților ca și consecință a unei omogenizări corespunzătoare.

În concluzie [294], s-au sintetizat luminofori prin metoda ceramică tradițională, asistată de un câmp ultrasonor în etapa de procesare a amestecului reactant. Amestecurile rezultate după tratamentul ultrasonor au fost caracterizate printr-o mai bună omogenitate, un procent mai ridicat de particule mai fine cu o suprafață de reacție mai mare, în comparație cu proba martor fără tratament ultrasonor.

În ambele cazuri, atât pentru proba procesată în prezența câmpului ultrasonor cât și pentru proba martor, spectrele de difracție RX au pus în evidență existența willemitului, bine cristalizat, ca unică fază cristalină. Prezența câmpului ultrasonor pare să ducă la orientarea preferențială a anumitor plane ale rețelei cristaline, cum ar fi cele de la $d = 2.634 \text{ \AA}$

3.3.1.7.2. Investigatii comparative privind proprietățile de luminescență

Asupra probelor obținute prin procesarea în câmp ultrasonor a amestecului reactant, cât și a celor martor, s-au realizat investigații în scopul urmăririi influenței parametrilor de sinteză asupra proprietăților de luminescență [296]. În acest scop, s-au determinat culoarea emisiei fluorescente cât și intensitatea relativă de fluorescență. Totodată, pentru probele reprezentative au fost realizate spectrele de luminescență, în domeniul 420-625 nm, cu ajutorul echipamentului de spectroscopie de emisie descris în secțiunea 3.1. De asemenea, în acest domeniu, s-a măsurat și spectrul de emisie a radiației de excitație.

Calitativ, toate probele au prezentat emisie luminescentă de culoare verde.

În tabelul 3.18 sunt prezentate intensitățile relative de emisie luminescentă ale probelor sintetizate. Rezultatele sunt prezentate în raport cu proba etalon. Ca etalon s-a ales proba cu intensitatea de emisie cea mai puternică.

Din datele prezentate se constată că cea mai puternică emisie fluorescentă o prezintă proba UZ3, cu umiditate a suspensiei de 77%, care a fost omogenizată inițial în moara planetară cu bile, urmată de tratament în câmp ultrasonor cu ajutorul concentratorului. Parametrii tratamentului ultrasonor au fost: frecvența-40 kHz, timpul-6 minute.

Proba UZ11 prezintă de asemenea, o intensitate remarcabilă a emisiei luminescente. Omogenizarea suspensiei amestecului de reactanți, cu umiditate de 81%, s-a realizat doar prin tratament ultrasonor cu concentratorul. Parametrii tratamentului în câmp ultrasonor au fost: frecvența-40 kHz, timpul-12 minute.

Probele a căror amestec reactant a fost omogenizat într-o primă etapă în moară cu bile, după care a fost supus tratamentului în câmp ultrasonor (UZ1, UZ2, UZ3), cu umiditatea suspensiei de 77% prezintă intensități de emisie superioare în comparație cu proba martor (Z0).

Tabelul 3.18. Intensitățile relative de luminescență ale probelor sintetizate

Indicativ probă	Intensitatea relativă de luminescență [%] față de etalon	Observații
Z0	89	
UZ1	92	
UZ2	94	
UZ3	100	
UZ4	47	puncte gri
UZ5	65	puncte gri
UZ6	76	puncte gri
UZ7	76	
UZ8	79	
UZ9	82	
Z10	69	
UZ11	97	
UZ12	86	

În cazul probelor a căror suspensie a amestecului reactant (umiditate 77%) a fost procesat doar în câmp ultrasonor se constată intensități de emisie mai reduse în comparație cu proba martor (probele UZ4, UZ5 în comparație cu Z0). Probele UZ4 și UZ5 au prezentat în masă puncte gri, ceea ce denotă o omogenizare necorespunzătoare a amestecului precursorilor.

Este de notat faptul că luând în considerare procesarea doar în câmp ultrasonor (utilizând diferite echipamente) se poate constata că tratamentul cu concentratorul este mult mai eficient (UZ1, UZ2 în comparație cu UZ3 și UZ4 în comparație cu UZ5).

Prin creșterea umidității suspensiei amestecului reactant de la 77% la 82% se obțin probe cu intensități de emisie mai ridicate (UZ5, UZ6, UZ7, UZ8, UZ9 și UZ12).

Intensitatea de emisie a probei procesate doar în câmp ultrasonor (tratament cu concentratorul la o frecvență de 40 kHz, timp de 6 minute) este mai mare în comparație cu proba martor la o umiditate a suspensiei de 81% (proba UZ9 în comparație cu proba Z10).

Emisia luminescentă a fost de asemenea, influențată favorabil de durata tratamentului în câmp ultrasonor (proba UZ9 în comparație cu UZ11).

Se constată că intensitățile relative de emisie ale probelor UZ3 și UZ11 sunt comparabile. În același timp, acestea fiind cele mai mari valori obținute. Totuși, consumul specific de energie

în cazul probei UZ11 (0.400 kWh/kg) este mai scăzut în comparație cu proba UZ3 (0.961kWh/kg).

În figura 3.45 sunt prezentate spectrele de emisie luminescentă ale probelor Z0, UZ11 și UZ12 (b) cât și cel al radiației de excitație (a).

Specetrele de emisie ale probelor prezintă o bandă de emisie pronunțată în domeniul 480-560 nm, cu maxim la aproximativ 520 nm, corespunzând domeniului verde al spectrului vizibil.

Liniile izolate care apar pe toate cele trei spectre, în domeniul 545 - 600 nm, au fost identificate ca linii de emisie ale sursei de excitație, așa cum se poate observa și din compararea figurilor 3.45 a și 3.45 b. Proveniența acestei benzi poate fi atribuită radiației de excitație care este reflectată de suprafața probelor.

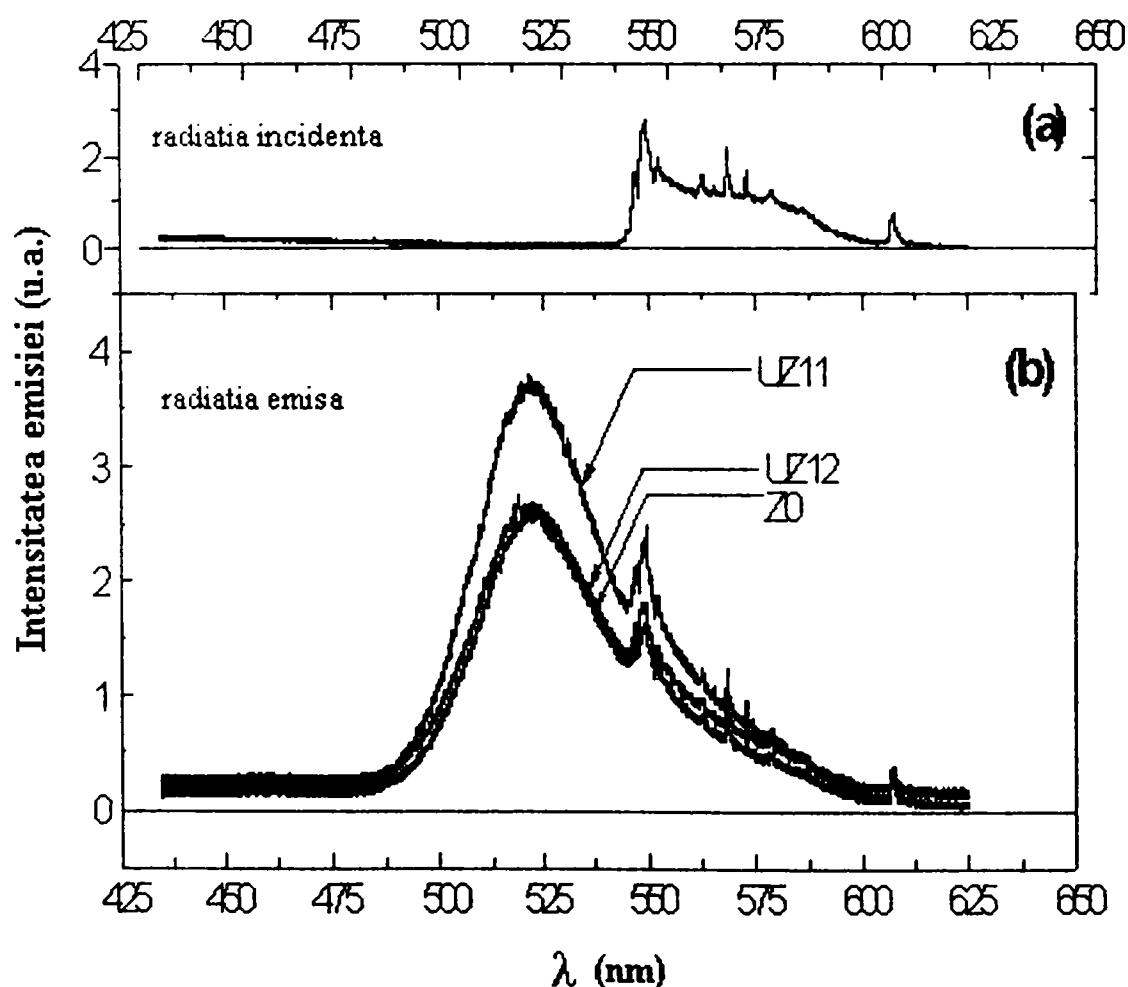


Fig. 3.45. Spectrele de emisie luminescentă ale probelor Z0, UZ11 și UZ12

Caracteristicile de emisie, cât și poziția maximelor sunt aceleași, doar intensitatea emisie se modifică de la o probă la alta în funcție de condițiile preparative.

Totodată, se mai poate menționa faptul că valorile intensităților de emisie determinate din spectrele de emisie sunt în concordanță cu cele ale intensităților relative determinate cu ajutorul spectrofometrului Specol 10 adaptat corespunzător.

În concluzie, au fost obținuți luminofori pe bază de willemite, activați cu Mn^{2+} , cu emisie în domeniul verde al spectrului vizibil, la sinteza cărora în procesul de omogenizare a suspensiilor apoase ale amestecurilor materiilor prime precursore s-a utilizat energia câmpului ultrasonor.

Se poate afirma că la evaluarea caracteristicilor de luminescență a probelor sintetizate în condiții diferite, utilizând tratamente în câmp ultrasonor, în unele cazuri, se obțin rezultate mai bune privind intensitățile de emisie. Intensitățile relative de luminescență au fost influențate de mai mulți factori și anume:

- umiditatea suspensiei: pe domeniul studiat, creșterea conținutului de apă a avut un efect favorabil;
- tipul echipamentului utilizat: cele mai bune rezultate s-au obținut prin utilizarea concentratorului;
- frecvența ultrasunetelor: intensitățile de emisie au avut valori mai ridicate prin utilizarea ultrasunetelor cu frecvențe mai ridicate (40 kHz);
- durata tratamentului ultrasonor cât și temperatura finală a suspensiilor tratate cu ultrasunete au avut efecte favorabile.

Efectele favorabile ale procesării în câmp ultrasonor ar putea fi datorate omogenizării intime a reactanților cât și reducerii dimensiunii particulelor amestecului reactant. Tratamentele s-au realizat în medii apoase (suspensii), efectul de cavitație făcându-se simțit. Nu este exclus ca energia ultrasonoră absorbită de sistem să activeze amestecul de reactanți prin alte efecte decât cele menționate.

3.3.2. Sinteza și proprietățile luminoforilor din sistemul $ZnO - CdO - SiO_2: Mn^{2+}$

Această parte a lucrării a avut ca scop studiul evoluției proprietăților de emisie luminescentă a unor luminofori din sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$, activați cu Mn^{2+} , în corelație cu raportul molar CdO/ZnO al rețelei gazdă și cu conținutul de activator.

După cum s-a prezentat, au existat preocupări ale cercetătorilor de obținere a unor luminofori silicatici, care pe lângă ortosilicatul de zinc au în compoziția bazei și alți silicați, în special silicați de beriliu și cadmiu. În anumite limite compoziționale acești silicați formează soluții solide pe bază de willemite cu dimensiuni ale constantelor rețelei ușor modificate. Culoarea emisiei luminescente a acestor compuși este verde, la fel ca în cazul willemitei simplu activat cu mangan [274].

Totodată, au fost studiate proprietățile relevante, pentru utilizare în panouri de afișare cu plasmă, ale luminoforilor pe bază de willemite co-activați cu 5% molare Cd^{2+} . S-a observat că eficiența relativă a probelor co-activate cu 5% molare Cd^{2+} , în raport cu luminoforul $Zn_{1.95}Mn_{0.05}SiO_4$, este la excitare cu radiațiile de 170 nm și 254 nm de 74% și respectiv 90%. La excitare cu radiații cu lungimea de undă mai mare de 300 nm intensitățile relative nu au fost afectate de co-activare [243].

Alți autori [226] arată că substituția parțială a ionilor de zinc cu ioni de cadmiu, în rețeaua cristalină a willemitei activat cu mangan, are un efect de „otrăvire”, datorită unei incompatibilități stoichiometrice și structurale între $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ romboedric și $CdSiO_3:Mn^{2+}$ rombic. Eficiența luminescenței sistemului descrește la valori foarte mici atunci când în compoziție se introduce cadmiu în proporție de la 30 la 90% molare.

Eficiența relativă a acestor luminofori la excitare catodică este următoarea:

$Zn_2SiO_4 \cdot 0.012MnSiO_3$ (calcinat la $1250^\circ C - 1h$) – 100;

$8ZnO \cdot CdO \cdot 5.5SiO_2 \cdot 0.41MnO$ ($1075^\circ C - 1h$) – 41;

$5ZnO \cdot 5CdO \cdot 7.75SiO_2 \cdot 0.41MnO$ ($1075^\circ C - 1h$) – 20;

$ZnO \cdot 8CdO \cdot 8.55SiO_2 \cdot 0.41MnO$ ($1075^\circ C - 1h$) – 7;

$CdSiO_3 \cdot 0.006MnSiO_3$ ($1125^\circ C - 1h$) – 30.

Luând în considerare datele de literatură prezentate, în partea experimentală s-a urmărit influența substituției zincului cu cadmiu în compoziția luminoforilor pe bază de willemite, activat cu mangan, la grade de substituție reduse și la temperaturi de sinteză mai ridicate față de cele la care s-a realizat sinteza probelor din capitolul 3.2.3.

Compoziția probelor sintetizate în determinările experimentale corespunde formulei generale $(2-x)ZnO \cdot xCdO \cdot 1,1SiO_2 \cdot yMnO$, unde $0 \leq x \leq 0.15$.

La fiecare compoziție a rețelei gazdă au fost utilizate trei concentrații molare de activator: $y = 0.021; 0.042; 0.085$. Sinteza s-a efectuat prin adaosul activatorului în amestecul oxidic generator al bazei [297].

Materiile prime utilizate pentru sinteză au fost: oxidul de zinc (ICECHIM, Filiala Târnăveni), carbonatul de cadmiu puriss. (Merck), anhidrida silicică p.a. (Fluka), carbonatul de mangan p.a. (Fluka).

Prepararea probelor s-a realizat la fel ca și în cazul luminoforilor pe bază de willemite fără adaos de cadmiu, prezentată în capitolul 3.3.1.3.

Amestecul de materii prime a fost omogenizat în moara planetară cu bile la un raport material:apă:bile de 1:1,5:2 timp de 0.5 ore, după care a fost calcinat sub formă de pastile.

Calcinarea probelor s-a realizat la temperaturi de 1350°C și 1250°C, într-un cuptor electric de laborator, cu elemente de încălzire de tip de superkanthal, cu menținere la temperatura maximă timp de o oră. Probele 1.1.-5.3. au fost calcinate la temperatura de 1350°C. Pentru probele 6.1.-6.3., cu conținut mai mare de oxid de cadmiu, arderea s-a efectuat la temperatura de 1250°C, întrucât la temperaturi mai ridicate gradul de vitrificare al probelor a fost foarte avansat.

Parametrii experimentali de sinteză sunt prezentați în tabelul 3.19 [297].

Tabelul 3.19. Parametrii experimentali de sinteză

Indic. probă	Compoziție (2-x)ZnO·xCdO·1,1SiO ₂ :yMnO		Temperatura de calcinare [°C]
	Baza (x), [moli]	Activ. Mn ²⁺ (y), [moli]	
1.1.	0	0.021	1350
1.2.	0	0.042	1350
1.3.	0	0.085	1350
2.1.	0.025	0.021	1350
2.2.	0.025	0.042	1350
2.3.	0.025	0.085	1350
3.1.	0.05	0.021	1350
3.2.	0.05	0.042	1350
3.3.	0.05	0.085	1350
4.1.	0.075	0.021	1350
4.2.	0.075	0.042	1350
4.3.	0.075	0.085	1350
5.1.	0.1	0.021	1350
5.2.	0.1	0.042	1350
5.3.	0.1	0.085	1350
6.1.	0.15	0.021	1250
6.2.	0.15	0.042	1250
6.3.	0.15	0.085	1250

Investigațiile realizate asupra amestecului reactant și asupra probelor obținute au fost concretizate în determinări de distribuție granulometrică, analiză termică complexă, proprietăți de luminescență și de analiză a compoziției fazale prin difracție RX.

În figura 3.46. este prezentată distribuția granulometrică determinată prin sedimentare a amestecului reactant corespunzător probei 2.3.

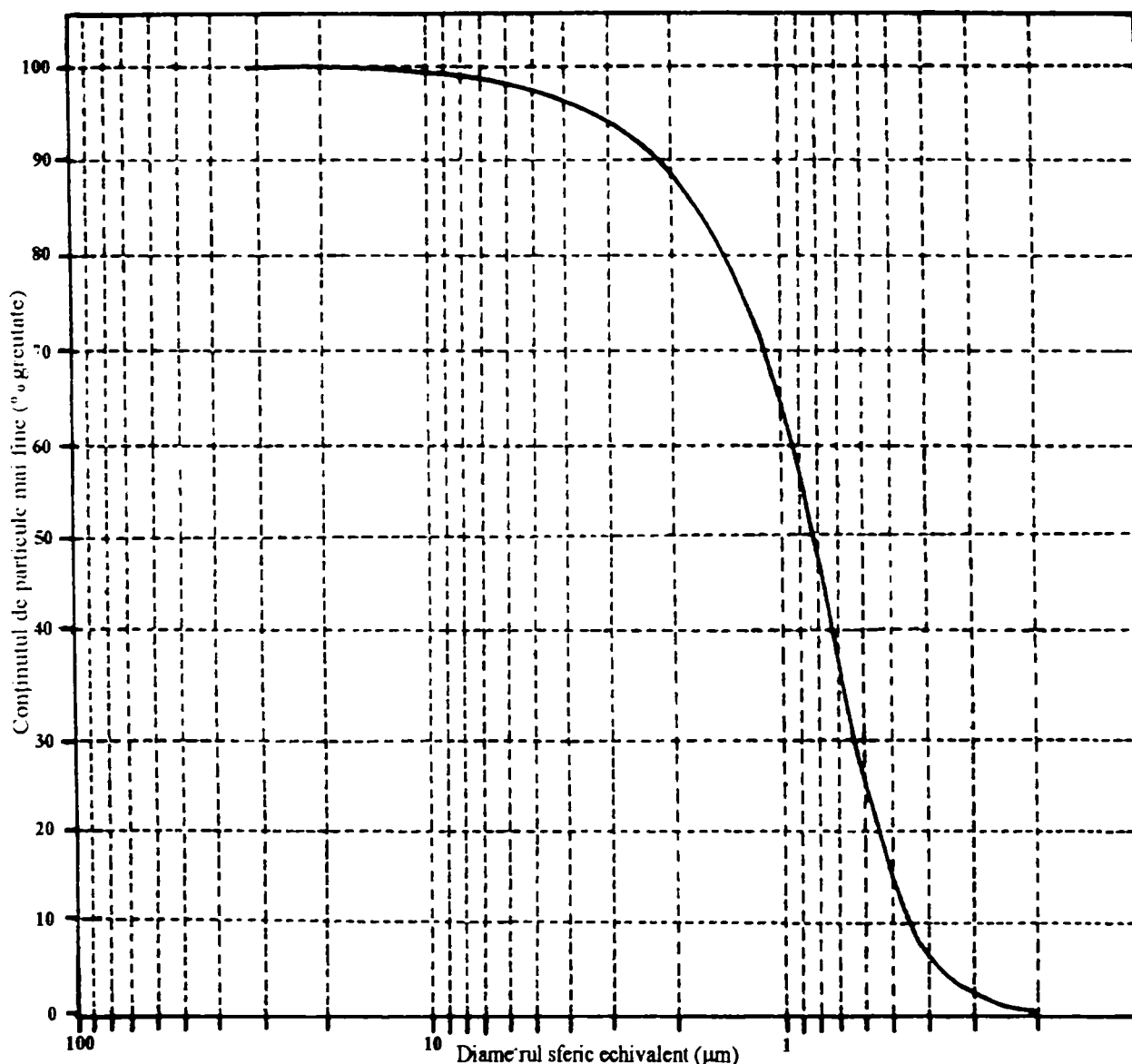


Fig.3.46. Distribuția granulometrică a amestecului reactant corespunzător probei 2.3.

În comparație cu distribuția granulometrică a amestecului reactant corespunzător compoziției luminoforului L16 la a cărei sinteză s-a utilizat silicea amorfă Romsil ultrafin se constată că particulele amestecului precursor reactant corespunzător probei 2.3. au dimensiuni

mai mari, ceea ce justifică și reactivitatea mai scăzută a probelor de willemite sintetizate în capitolul 3.3.1.1. preparate cu silicea Fluka.

Diametrul median și cel modal al particulelor amestecului reactant sunt de $0.86 \mu m$ și respectiv $0.77 \mu m$.

Din analiza curbei de distribuție granulometrică din figura 3.46. se constată că amestecul precursor al reactanților este format din:

- 0.1% particule $> 45 \mu m$;
- 0.5% particule cuprinse între $45-15 \mu m$;
- 2.3% particule cuprinse între $15-5 \mu m$;
- 36.2% particule cuprinse între $5-1 \mu m$;
- 60.2% particule cuprinse între $1-0.20 \mu m$;
- 0.2% particule $< 0.20 \mu m$.

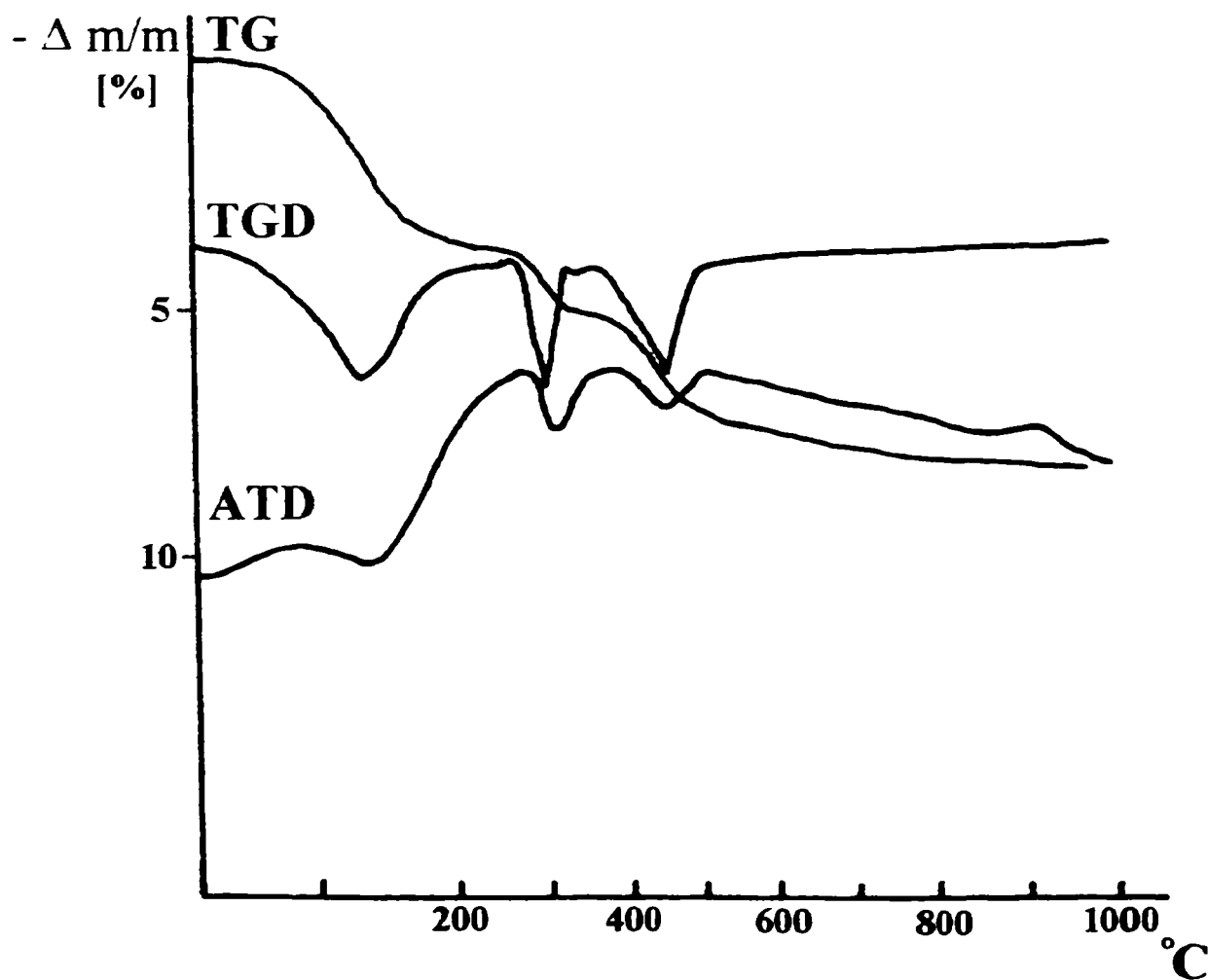


Fig. 3.47. Derivatograma amestecului de reactanți corespunzătoare compoziției probei 2.3.

În figura 3.47. este prezentată derivatograma amestecului de reactanți corespunzător compoziției probei 2.3. efectuată în intervalul de temperatură 20-1000°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min [297].

Curba ATD evidențiază mai multe efecte termice care se petrec în timpul tratamentului termic:

- un efect endoterm în intervalul de temperatură 60-200°C, cu maxim la 130°C, însoțit de o pierdere de greutate de 3.3%, marcat pe curba TG, care este atribuit eliminării apei legate fizic;
- un al doilea efect endoterm, care are loc în intervalul de temperatură 280-360°C, care se petrece cu viteză maximă la 305°C, însoțit de o pierdere de greutate de 1.4%, care este rezultatul deshidratării anhidridei silicice și a carbonatului bazic de zinc, rezultat prin hidratarea și carbonatarea parțială a oxidului de zinc;
- un al treilea efect endoterm în intervalul de temperatură 360-500°C, cu maxim la 450°C, însoțit de o pierdere în greutate de 2.8%, care corespunde decarbonatării carbonatului de mangan, al celui de cadmiu, cât și al celui bazic de zinc;
- în intervalul de temperatură 880-920°C se evidențiază un efect exoterm foarte slab, care poate fi atribuit formării rețelei cristaline a willemitei.

Se poate constata că, spre deosebire de curba ATD a amestecului reactant corespunzător ortosilicatului de zinc, fără CdO în compoziție, prezentată în figura 3.7., unde apare doar o ușoară alură ascendentă a curbei, în acest caz efectul exoterm este bine evidențiat. Aceasta denotă efectul fondant mineralizator al oxidului de cadmiu asupra reacției de formare a willemitei.

Calitativ, toate probele sintetizate în domeniul compozițional ales, au prezentat emisie luminescentă verde.

În figurile 3.48., 3.49. și 3.50. sunt prezentate spectrele de emisie luminescentă ale probelor cu un conținut de activator de 0.021, 0.042 și respectiv 0.085 moli, împreună cu cel al probei cu intensitate maximă (2.3.)

Spectrele de emisie ale tuturor probelor sintetizate, determinate cu ajutorul echipamentului de spectroscopie de emisie, la excitație cu radiația UV din domeniul 300-400 nm, prezintă o bandă de emisie între 480 și circa 560 nm, cu maximumul situat la aproximativ 520 nm, atribuită așa după cum s-a prezentat în cazul luminoforilor pe bază de willemite, tranziției electronilor $3d^5$ în ionul de mangan, care acționează ca centru activator.

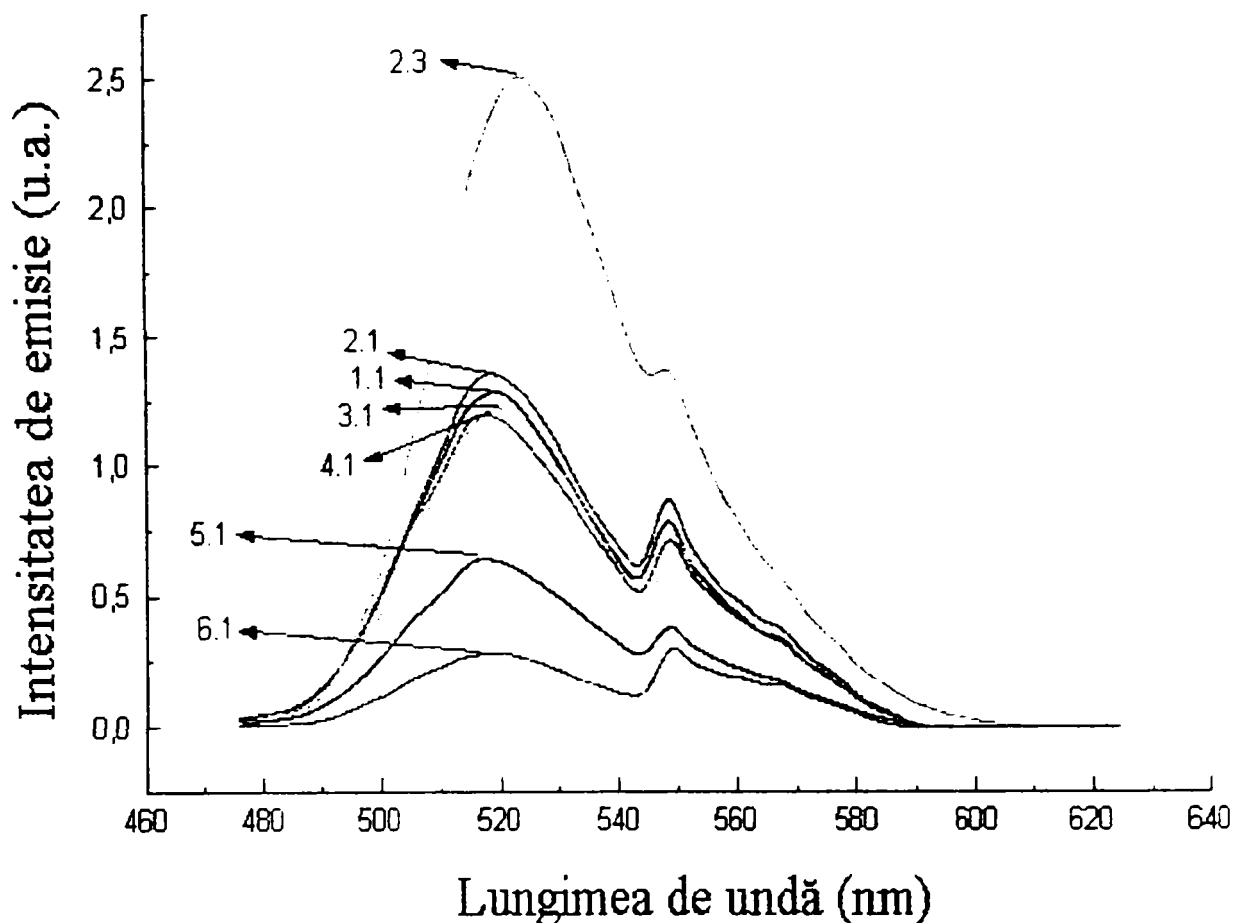


Fig. 3.48. Spectrele de emisie fotoluminescență ale probelor 1.1., 2.1., 3.1., 4.1., 5.1., 6.1. și 2.3.

Ca și în cazul spectrelor de emisie ale luminoforilor obținuți prin procesare în câmp ultrasonor benzile de intensitate redusă care apar în toate spectrele în domeniul 545-600 nm., sunt atribuite radiației incidente care este reflectată de suprafața probelor.

Din studiul spectrelor de emisie prezentate se observă că intensitățile de emisie ale luminoforilor obținuți sunt influențate atât de conținutul de activator, cât și de compoziția molară a gazdei.

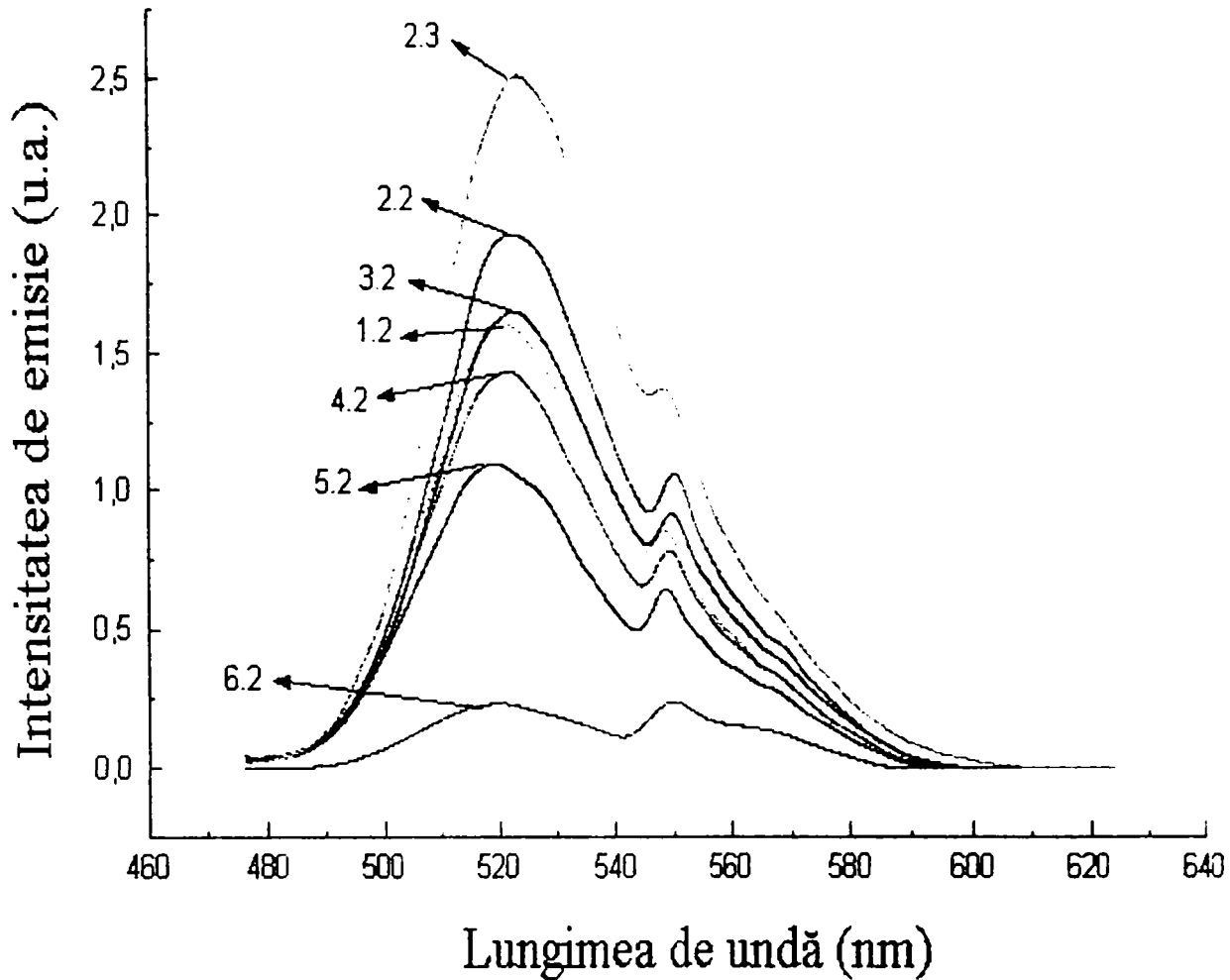


Fig. 3.49. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 1.2., 2.2., 3.2., 4.2., 5.2., 6.2. și 2.3.

Pentru probele fără CdO ($x=0$) se observă că, în condițiile de sinteză prezentate, probele prezintă o creștere a intensității de emisie odată cu sporirea conținutului de activator.

La un grad de substituție redus al ZnO cu CdO ($x=0.025$ moli), prezența CdO a avut un efect favorabil asupra intensităților de emisie, obținându-se în toate cazurile, indiferent de conținutul de activator, intensități de emisie superioare comparativ cu probele fără substituent, maximul fiind obținut la proba cu compoziția $1.975ZnO-0.025CdO-1.1SiO_2:0.085Mn^{2+}$.

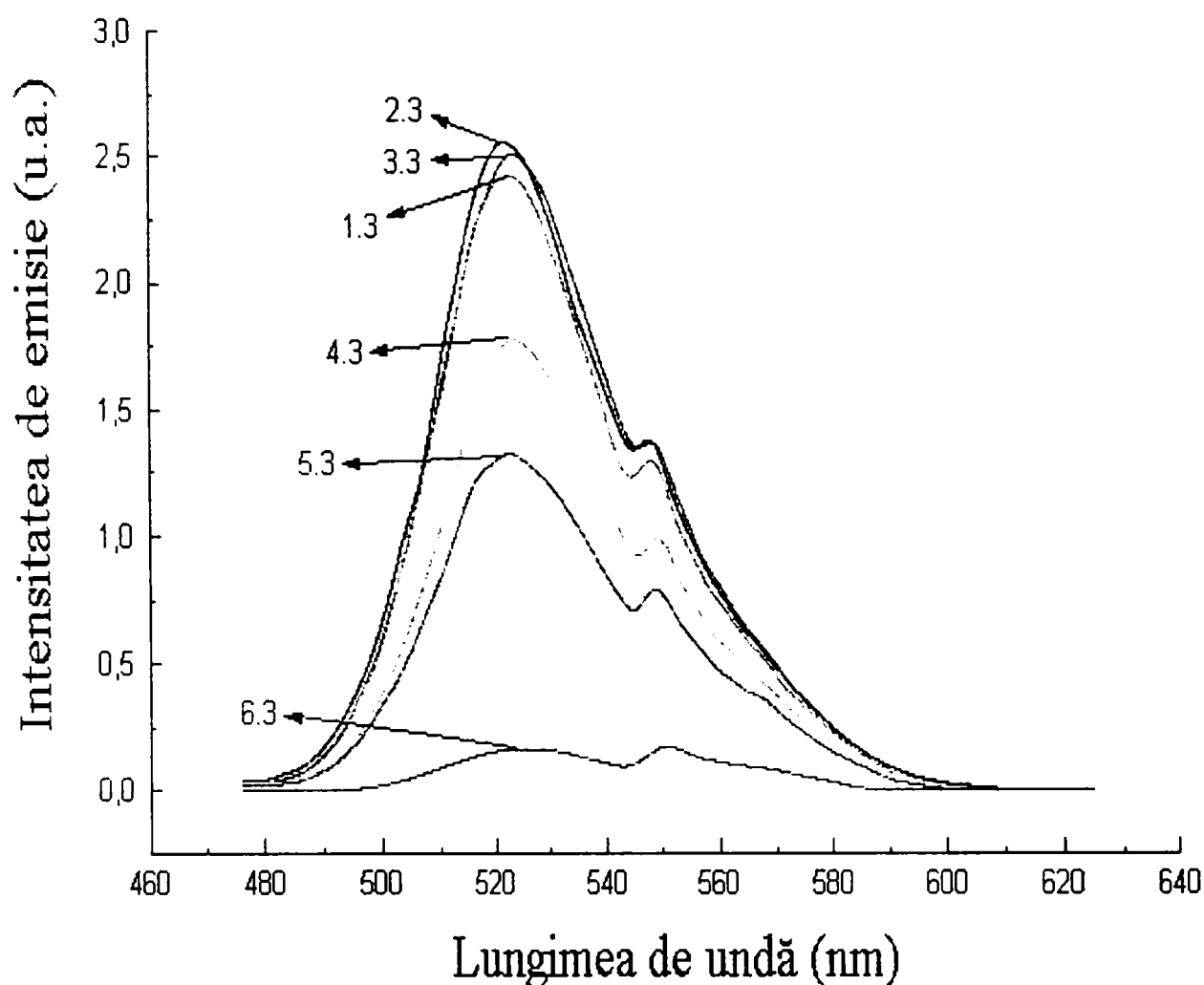


Fig. 3.50. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 1.3., 2.3., 3.3., 4.3., 5.3., 6.3.

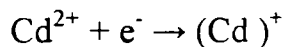
Intensitățile de emisie mai ridicate ale acestor probe, comparativ cu probele fără oxid de cadmiu, sunt datorate probabil, pe de-o parte efectului fondant mineralizator al oxidului de cadmiu asupra formării willemitei, ceea ce are ca efect o conversie mai bună a reactanților cât și dezvoltarea unei rețele cristaline cu mai puține defecte [297]. Totodată, datele de literatură emit ideea potrivit căreia în cazul unor luminofori cu conținut de cadmiu, activați cu mangan, apare fenomenul de luminescență sensibilizată prin impuritate [182].

Tranzițiile electronice implicate în fenomenul de luminescență sunt prezentate în tabelul 3.20.

Tabelul 3.20. Tranzițiile electronice implicate în fenomenul de luminescență

Specii spectroscopice	Număr electroni	Tranziții electronice	Stare	
			fundamentală	excitată
Mn III	23	$3d^5 \rightarrow 3d^4 3d^*$	${}^6S_{5/2}$	$\rightarrow {}^4G_{5/2}$
Cd III	46	$4d^{10} \rightarrow 4d^9 4d^*$	1S_0	$\rightarrow {}^3D_1$
Cd II	47	$4d^{10} \rightarrow 4d^{10} 5p^*$	${}^2S_{1/2}$	$\rightarrow {}^2P_{3/2}$

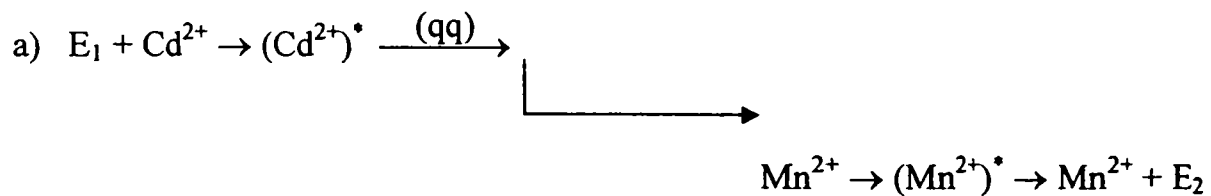
În ceea ce privește speciile Cd III este de notat faptul că tranziția la starea excitată este o tranziție interzisă de regulile de selecție de spin, mult asemănătoare cu cea centrului activator Mn^{2+} . Configurația electronică a speciilor spectroscopice Cd II este similară sensibilizatorilor cunoscuți și implică o tranziție spectroscopică permisă. Astfel, efectul reducerii poate fi atribuit localizării unui electron în vecinătatea unui ion Cd^{2+} pentru a forma speciile spectroscopice Cd II:



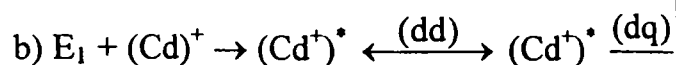
Această ecuație vrea să sugereze faptul că există un defect electronic, care utilizează nivele energetice ale ionului.

Astfel, prezența speciilor Cd II poate să ducă la sensibilizarea centrului activator Mn^{2+} , în conformitate cu mecanismul propus mai jos.

Forma oxidată:



Forma redusă:



Pentru propagarea energiei în ambele situații, atât în forma oxidată cât și în cea redusă, este posibil mecanismul prezentat mai jos (săgețile duble denotă mecanismul de schimb rezonant).

Mecanismul de schimb rezonant este aplicabil pentru speciile de (Cd^+) , dar între pozițiile Cd^{2+} , nu este de așteptat să aibă loc schimbul, deoarece este recunoscut faptul că tăria unei tranziții electrice cuadrupolare (qq) este mai scăzută cu un factor de 10^{-7} ori, decât cea a unei tranziții de dipol electric (dd). Teoretic, pentru speciile Cd^{2+} ar fi de așteptat o interacțiune foarte slabă numai la pozițiile vecinilor celor mai apropiați între ionii de cadmiu și mangan, iar eficiența de luminescență corespunzătoare ar trebui să fie scăzută, în comparație cu aceea în prezența formei reduse.

În forma redusă Cd^+ (II) tranzițiile sunt permise ($S \rightarrow P$) și prin urmare, răspunsul la excitație ar trebui să fie mult mai ridicat. Formarea unei astfel de specii nu este total nefondată, deoarece este binecunoscut că iradierea cu RX în cristalele de halogenuri alcaline, care conțin ioni Ca^{2+} , Sr^{2+} sau Ba^{2+} , distribuiți în pozițiile cationice se vor forma așa numitele centre Z, care conform lui Seitz implică electroni captați de către ionii alcalino-pământoși la pozițiile cationice. Caracteristicile spectrale ale acestor centre sunt comparabile cu ale ionilor liberi Ca^+ , Sr^+ sau Ba^+ . O explicație posibilă ar fi injecția de purtători de sarcină în banda de valență cu efectele care decurg asupra energiilor de excitație [182].

Sporirea cantității de CdO substituit peste 0.05 moli are ca rezultat o descreștere a intensităților de emisie, comparativ cu probele corespondente fără CdO. Rezultatele experimentale privind proprietățile emisiei luminescente ale probelor cu un grad de substituție și mai mare ($x=0.15$ moli) pun în evidență o descreștere mult mai pronunțată a intensităților de emisie. Acest fapt poate fi atribuit parțial incompatibilității dimensionale între ionii Zn^{2+} și Cd^{2+} , razele ionice ale acestora fiind de 0.74\AA și respectiv 0.97\AA , la acest nivel de substituție, aceștia nefiind capabili să formeze soluții solide [226].

Pe de altă parte, s-a observat că la nivele mai mari ale concentrației CdO, probele încep să devină colorate în întregul volum, prezentând o colorație de la bej deschis până la maroniu ceea ce interferează cu capacitățile de absorbție ale luminoforilor, ducând la o diminuare a intensităților de emisie. Este binecunoscut faptul că pentru ca un luminofor (cu excepția luminoforilor autoactivați) să aibă eficiență de emisie maximă, rețeaua gazdă trebuie să fie optic transparentă. În caz contrar, apare o absorbție a radiației de excitație de către rețeaua gazdă, care poate duce la diminuarea sau chiar stingerea emisiei luminescente [99].

În figura 3.51., pentru comparație, este prezentat spectrul de emisie al probei 2.3., determinat cu spectrofluorimetrul Perkin-Elmer model 204.

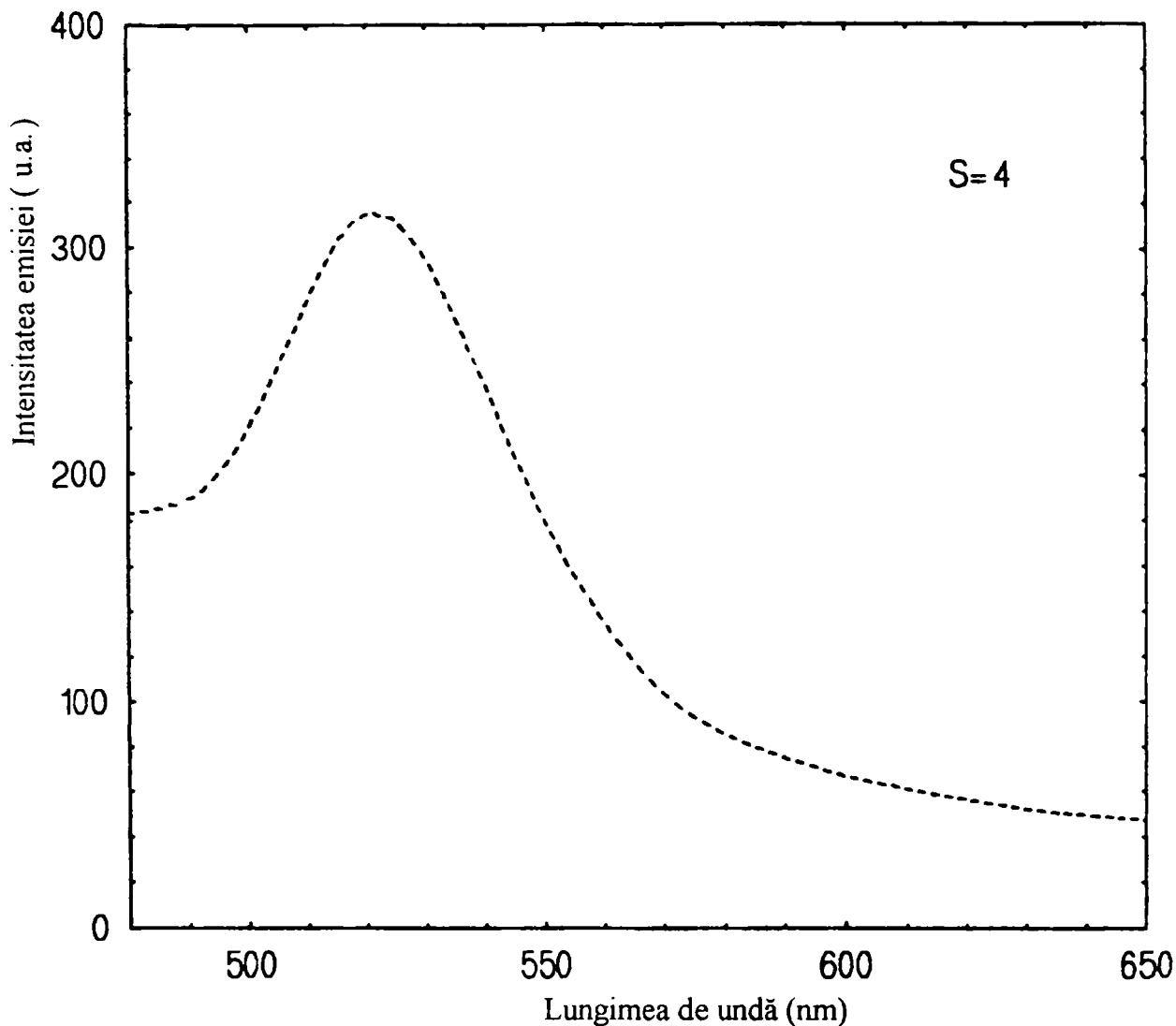


Fig. 3.51. Spectrul de emisie fotoluminescentă al probei 2.3.

Spectrul de emisie al probei 2.3., prezentat în figura 3.51., obținut cu ajutorul spectrofluorimetrului Perkin-Elmer, corespunde ca poziție a benzii și a maximului de emisie cu cel al aceleași probe, determinat cu echipamentul de spectroscopie de emisie adaptat corespunzător.

În figurile 3.52 și 3.53. sunt prezentate spectrele de excitație ale probelor 2.3 și respectiv 1.3., adică al probei cu intensitate maximă de emisie ($x=0.025$) și cel al probei cu același conținut de activator ($y=0.085$) fără substituent CdO, determinate cu ajutorul spectrofluorimetrului Perkin-Elmer model 204, în domeniul 310-400 nm, la lungimea de undă corespunzătoare maximului intensității de emisie. Ambele spectre prezintă două benzi suprapuse, cu maxime situate la 360 și respectiv la 380 nm. care pot fi atribuite, așa după cum s-a prezentat anterior, tranzițiilor electronice la nivelele energetice ale stărilor scindate în câmpul cristalin ale nivelului $3d^5$ ale ionului Mn^{2+} .

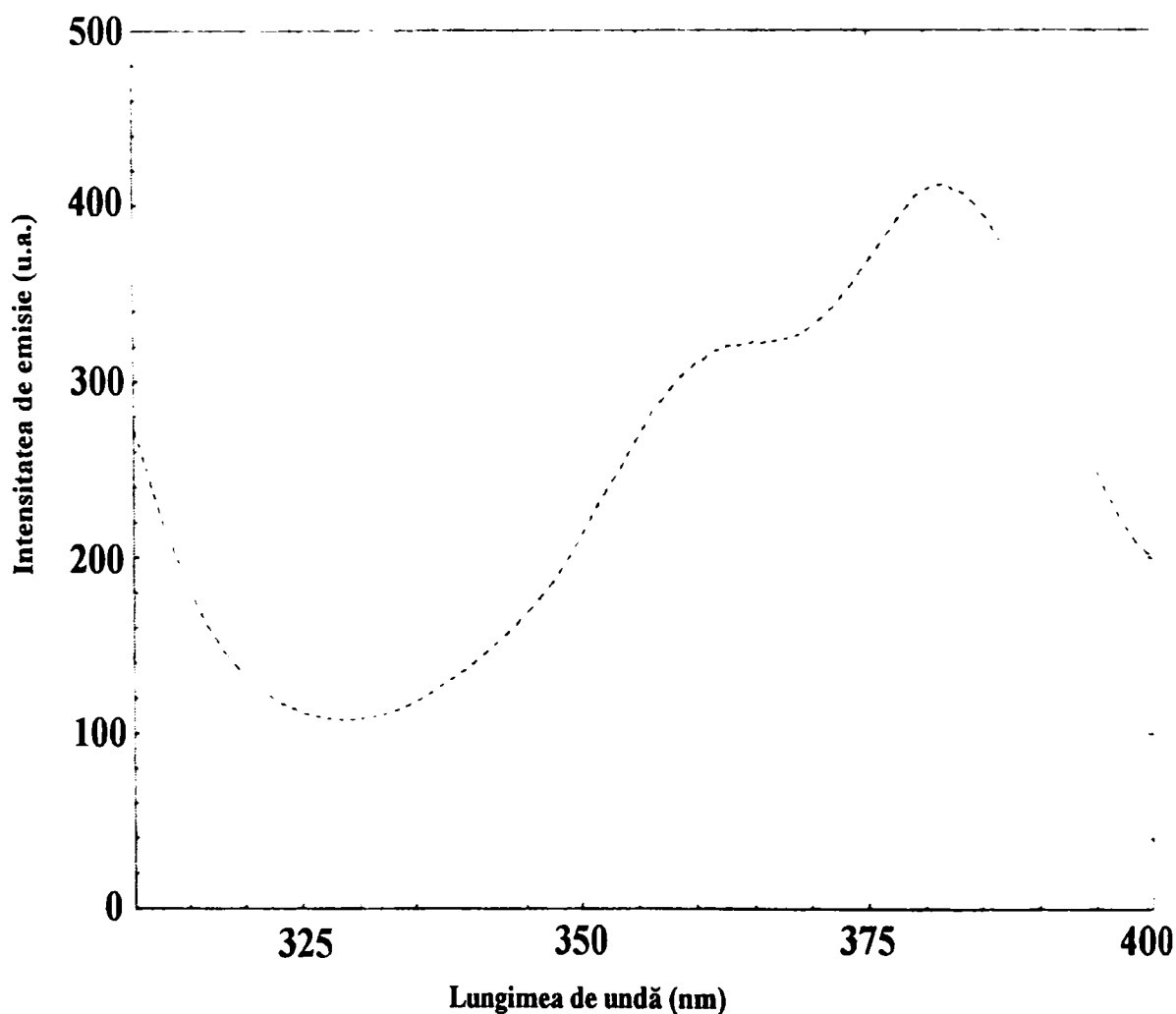


Fig.3. 52. Spectrul de excitație al probei 2.3.

Se observă că poziția benzilor și a maximelor este aceeași, în schimb intensitatea de emisie a celor două probe este diferită, fiind mai ridicată la proba 2.3., cu conținut de CdO în compoziție [297].

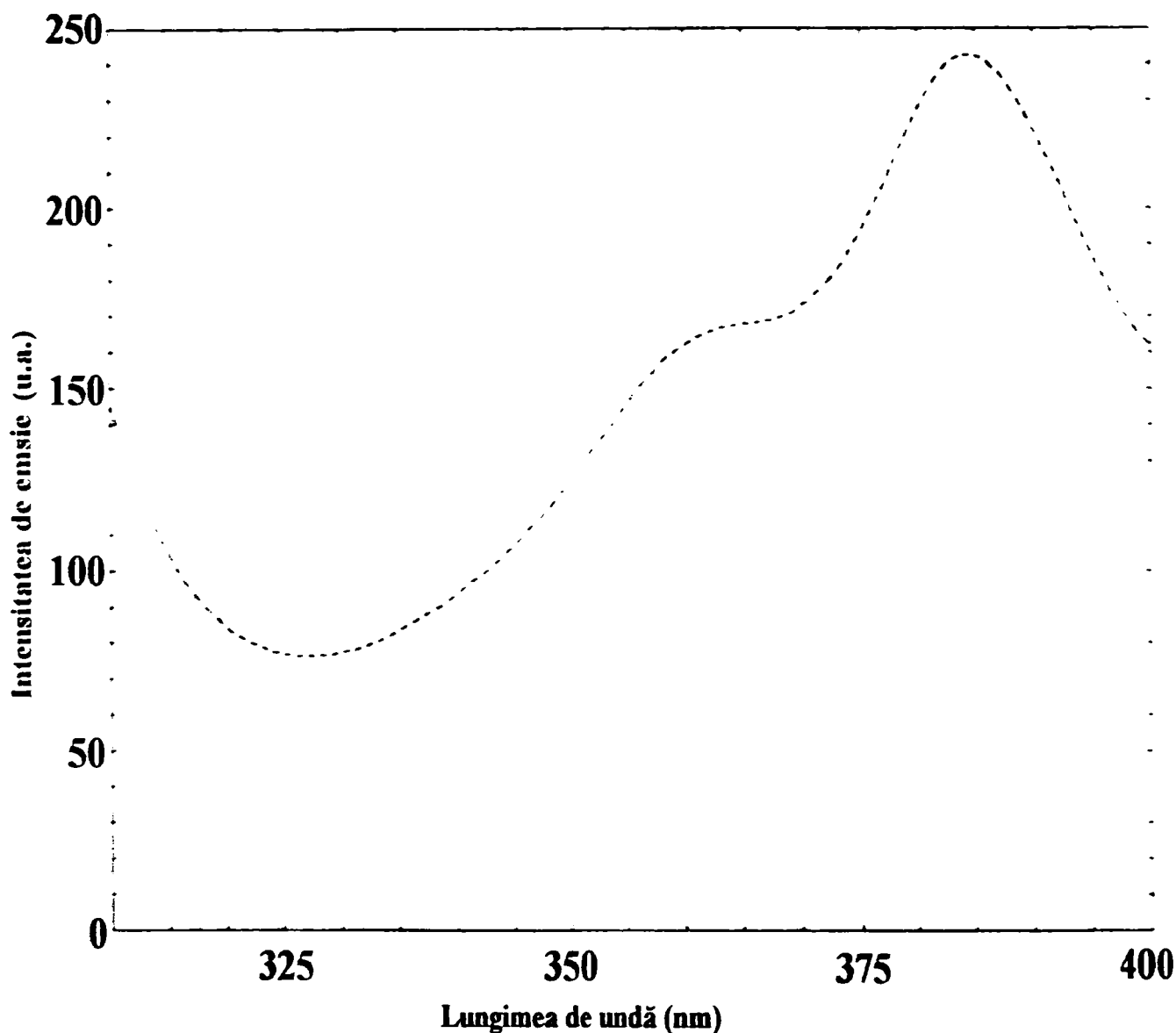


Fig. 3.53. Spectrul de excitație al probei 1.3.

În figura 3.54. este ilustrat spectrul de difracție RX al probei 2.3, executat cu un difractometru Philips echipat cu anod de cupru în domeniul unghiular $2\theta = 10-70^\circ$. S-a utilizat radiația $CuK\alpha_1$. Pe maximele de difracție din figura 3.54 sunt marcați și indicii hkl corespunzători.

Valorile tabelate ale distanțelor interplanare și ale intensităților maximelor de difracție obținute prin intermediul unui program X'Pert Graphics & Identify sunt prezentate în tabelul 3.21.

Spectrul de difracție RX al probei 2.3. evidențiază formarea willemitei ca unică fază cristalină. Spre deosebire de spectrul RX al probei de willemite A17, obținută din aceiași precursori, prezentat în figura 3.5., care evidențiază și semnale foarte slabe caracteristice oxidului de zinc liber nereacționat, în cazul probei 2.3. cu conținut de CdO, activată cu Mn^{2+} nu au fost puse în evidență alte semnale care ar putea fi atribuite precursorilor nereacționați sau a altor compuși intermediari.

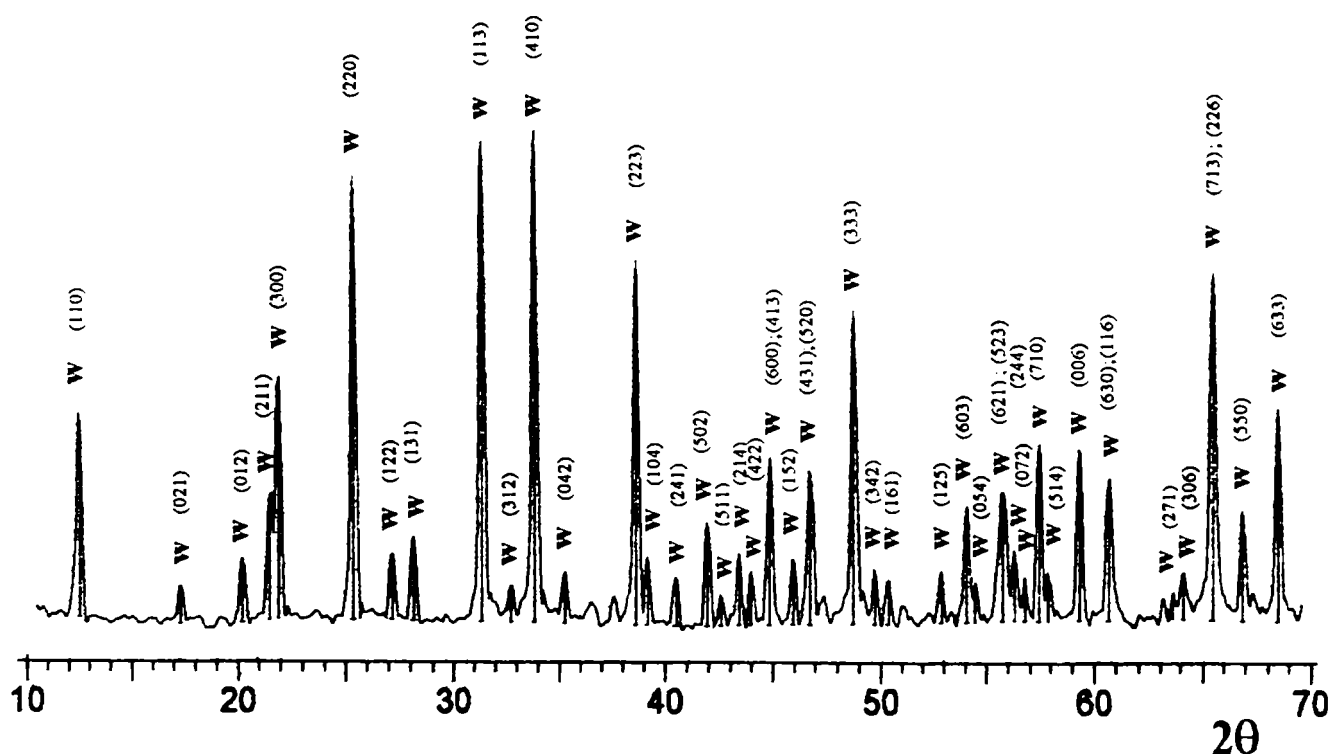


Fig. 3.54. Spectrul de difracție RX al probei 2.3.

Din studiul valorilor distanțelor interplanare, prezentate în tabelul 3.21. se constată că acestea sunt în acord cu Fișa JCPDS 08-492. Totuși, în cazul probei 2.3. se constată o ușoară deplasare a liniilor de difracție RX spre valori d mai mari, în comparație cu cele prevăzute în Fișa

JCPDS mai sus menționată. Această deplasare observată a liniilor de difracție RX poate fi atribuită modificărilor produse prin substituția cationilor Cd^{2+} în rețeaua cristalină a willemitei.

Spre deosebire de probele din capitolul 3.2.3, în cazul probei 2.3., datorită cantității reduse de oxid de cadmiu introdus în compoziție, cât și datorită temperaturii de calcinare mai ridicate, este posibil să se formeze soluții solide. De asemenea, nu este exclus totodată, ca o parte din compușii care conțin cadmiu să se găsească sub formă vitroasă.

Tabelul 3.21. Caracteristicile difractometrice ale probei 2.3.

Distanța spațială, [Å]	Intensit. relativă, [%]	Unghiul 2θ [°]	Înălțime pic semnale	Baza	Lățimea vârf, 2θ [°]	Semnificație
1	2	3	4	5	6	7
7,01746	20,69	12,60367	136,35	4,54	0,24000	2,04
5,08597	1,51	17,42216	9,97	3,26	0,24000	0,40
4,36449	3,34	20,33054	22,01	3,58	0,24000	0,59
4,11338	9,23	21,58611	60,86	4,09	0,16000	1,93
4,03826	27,75	21,99261	182,89	4,29	0,16000	0,71
3,49692	83,69	25,45022	551,57	4,17	0,32000	9,94
3,26966	3,54	27,25213	23,31	4,06	0,24000	0,77
3,15768	4,86	28,23820	32,05	4,00	0,24000	0,96
2,84417	93,17	31,42700	614,03	3,78	0,24000	4,81
2,72599	1,49	32,82718	9,79	3,67	0,16000	0,46
2,63987	100,00	33,93002	659,03	3,59	0,24000	4,72
2,53754	2,29	35,34230	15,11	3,47	0,24000	0,52
2,32303	56,68	38,72999	373,53	3,20	0,24000	3,53
2,29247	3,41	39,26728	22,49	3,16	0,16000	1,87
2,21992	2,01	40,60604	13,27	3,05	0,24000	0,57
2,14748	6,32	42,03965	41,63	3,03	0,24000	1,20
2,11704	1,08	42,67331	7,09	3,07	0,24000	0,49
2,07777	3,75	43,52055	24,73	3,12	0,24000	0,75
2,05224	2,43	44,09021	16,01	3,15	0,16000	1,72
2,01540	13,73	44,93962	90,49	3,20	0,24000	1,71
1,96925	3,27	46,05253	21,54	3,27	0,24000	0,75
1,93765	12,18	46,84811	80,29	3,32	0,24000	1,45
1,86420	43,31	48,81155	285,41	3,44	0,24000	3,20
1,82942	2,45	49,80184	16,14	3,50	0,24000	0,61
1,80804	1,86	50,43182	12,23	3,53	0,24000	0,43
1,72725	2,41	52,96937	15,91	3,69	0,24000	0,59
1,69153	8,15	54,17803	53,74	3,76	0,24000	1,02
1,68005	1,69	54,57904	11,16	3,79	0,10000	100,00
1,64488	9,95	55,84676	65,58	3,86	0,24000	0,81

1	2	3	4	5	6	7
1,63090	3,65	56,36788	24,07	3,89	0,10000	100,00
1,61873	1,91	56,83015	12,58	3,92	0,24000	0,41
1,60145	15,84	57,5001	104,41	3,96	0,24000	1,94
1,58971	2,14	57,96476	14,10	3,99	0,10000	100,00
1,55449	15,28	59,408	100,73	4,08	0,24000	1,83
1,52280	11,34	60,77297	74,74	4,16	0,24000	1,40
1,45899	1,05	63,73483	6,91	4,57	0,10000	100,00
1,44934	2,15	64,20979	14,15	4,51	0,24000	0,62
1,42330	53,28	65,52995	351,15	4,33	0,32000	6,51
1,39614	7,64	66,97014	50,37	4,14	0,24000	1,04
1,36782	21,63	68,5472	142,57	3,94	0,24000	2,02
1,34011	24,02	70,16963	158,28	3,72	0,32000	3,76
1,32896	1,44	70,84621	9,48	3,64	0,24000	0,44
1,31920	1,84	71,45075	12,13	3,55	0,24000	0,49
1,25327	2,13	75,84826	14,06	4,16	0,24000	0,53
1,23132	3,24	77,44868	21,38	3,51	0,32000	1,33
1,21304	7,18	78,84026	47,32	3,25	0,32000	1,89
1,16265	6,34	82,98497	41,78	3,18	0,24000	1,04
1,14750	5,12	84,32972	33,71	3,14	0,24000	0,88
1,11549	7,14	87,34409	47,06	3,05	0,24000	0,91
1,08773	7,25	90,16982	47,76	3,00	0,24000	1,08
1,07655	1,52	91,3694	9,99	3,00	0,32000	0,62
1,06461	1,85	92,69383	12,22	3,00	0,24000	0,74
1,06077	0,69	93,12975	4,56	3,00	0,10000	100,00
1,05136	5,55	94,21793	36,59	3,00	0,24000	0,93
1,04361	0,76	95,13799	4,98	3,00	0,40000	0,45
1,03853	5,29	95,75307	34,87	3,00	0,24000	0,92
1,02515	3,62	97,42004	23,86	3,00	0,24000	0,65
1,01625	3,62	98,57001	23,88	3,00	0,32000	1,36

În concluzie, au fost sintetizate probe de luminofori din sistemul $ZnO-CdO-SiO_2$, activați cu Mn^{2+} , cu emisie luminescentă în domeniul verde al spectrului vizibil, având compoziția corespunzătoare formulei generale $(2-x)ZnO \cdot xCdO \cdot 1.1 SiO_2 \cdot yMn^{2+}$, unde: $0 \leq x \leq 0.15$, $y = 0.021; 0.042; 0.085$ moli.

Toate probele sintetizate au prezentat o bandă de emisie luminescentă în domeniul 480-560 nm, cu maximum situat la 520 nm.

Intensitățile de emisie ale luminoforilor studiați au fost influențate atât de compoziția rețelei gazdă, cât și de conținutul de activator.

În cazul probelor fără oxid de cadmiu în compoziție, pe domeniul studiat, intensitățile de emisie au crescut odată cu concentrația de activator.

La un conținut relativ scăzut de oxid de cadmiu ($x=0.025$ moli) prezența oxidului de cadmiu în compoziție pare să aibă un efect favorabil asupra intensităților de emisie, indiferent de conținutul de activator, cauzat probabil de efectul sensibilizator al cadmiului introdus în compoziție, cât și de efectul fondant mineralizator al acestuia. Proba cu compoziția molară $1.975ZnO \cdot 0.025CdO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$ prezintă cea mai intensă emisie luminescentă.

La concentrații mai mari de CdO, peste 0.05 moli, intensitățile de emisie descresc comparativ cu probele fără conținut de CdO în compoziția lor.

Spectrele de excitație ale probelor selectate, în domeniul 310-400 nm, prezintă două benzi suprapuse, cu intensitățile maxime situate respectiv la 360 și 380 nm, datorate absorbției cauzate de tranzițiile electronice ale ionului Mn^{2+} .

Faza cristalină pusă în evidență pentru proba cu intensitatea de emisie maximă este willemitul. Deplasarea liniilor de difracție RX spre valori ale distanțelor interplanare mai mari în comparație cu cele ale willemitului menționate de Fișa JCPDS poate fi atribuită modificărilor produse în rețeaua cristalină a willemitului de substituția cationilor Cd^{2+} . Nu s-a evidențiat formarea altor faze cristaline sau existența precursorilor nereacționați [297].

3.4. Luminofori pe bază de willemit activat cu mangan sintetizați prin procedeul sol-gel

3.4.1. Considerații teoretice privind procedeul sol-gel

Procedeul sol-gel este o denumire generică atribuită unui număr de procese, presupunând existența unei soluții sau sol, care suferă o tranziție sol-gel. Soluția este definită ca un lichid monofazic, cu mai multe componente, pe când solul este o suspensie stabilă de particule coloidale. La tranziție soluția sau solul devin rigide prin destabilizare, precipitare sau suprasaturare. Gelul are un caracter bifazic, fiind constituit dintr-o fază solidă cu pori ce conțin solvent [298].

În esență, procedeul sol-gel constă în sinteza unei rețele cristaline anorganice amorfe (cel puțin în primele etape) prin reacții chimice (hidroliză-policondensare) în soluție, la temperaturi joase și transformarea polimerilor anorganici amorfi în sticle sau materiale oxidice cristalizate, prin tratamente termice adecvate.

Cea mai evidentă trăsătură a acestor reacții este tranziția de la faza lichidă (soluție sau soluție coloidală) la solid (gel di-sau polifazic), care a dat denumirea întregului proces "sol-gel" [299].

Prima sinteză sol-gel a fost realizată de Ebelman, care înainte de anul 1845, prin reacția tetraclorurii de siliciu cu etanol a sintetizat tetraetoxidul de siliciu (TEOS) prin hidroliza-policondensarea căruia. în condiții acide, a obținut soluții, care au fost utilizate pentru obținerea de fibre, sau elemente optice asemănătoare lentilelor [300].

În funcție de natura precursorilor se distinge metoda alcoxică, care utilizează soluții moleculare ale compușilor organo-metalici și metoda coloidală care utilizează soluții coloidale [301,302].

O a treia variantă, intermediară între cele menționate mai sus, potrivită pentru sistemele silicatică este bazată pe chimia soluțiilor amino-silicatică [303,304].

Mai sunt de semnalat și rutele gelice, precum metoda Pechini, care au la bază formarea de chelați polibazici între acizi α -hidroxicarboxilici care conțin cel puțin o grupare hidroxil (acid citric, acid glicolic) și ioni metalici, urmată de poliesterificarea chelatului la încălzirea cu un alcool polifuncțional (etilenglicol). De asemenea, mai sunt de remarcat rutele gelice utilizând ca precursori exclusiv acetati sau citrați [305].

Dintre avantajele utilizării metodei sol-gel în sinteza luminoforilor pot fi menționate: obținerea unor materiale de puritate ridicată, omogenizarea precursorilor la scară moleculară, o cale ușoară pentru introducerea elementelor în urme, obținerea unei rețele omogene polimerice cu legături M-O-M' (M, M' sunt diferiți cationi metalici), cu evitarea proceselor interdifuzionale implicate în reacțiile în fază solidă, reglarea vâscozității corespunzătoare pentru obținerea de acoperiri, obținerea de particule nanodimensionale, realizarea unor materiale hibride anorganice-organice [156,299,306,307].

Printre dezavantajele acestui procedeu se pot enumera: prețul ridicat al materiilor prime, faptul că materialul obținut conține pori reziduali, hidroxili reziduali și carbon rezidual, dificultăți privind procesul, cu referire la predeterminarea proprietăților, reproductibilitatea și procesarea acestuia [299].

După cum rezultă din definiție, metoda sol-gel comportă două etape distincte: tranziția de la soluție la geluri și tranziția de la gel la solid vitros sau cristalin.

Precursorii utilizați în metoda sol-gel trebuie să fie materiale lichide sau solide ușor solubile, de preferință în solvenți organici. În principiu orice precursor, care este capabil să formeze monomeri sau oligomeri reactivi poate fi utilizat ca materie primă pentru tehnica sol-gel.

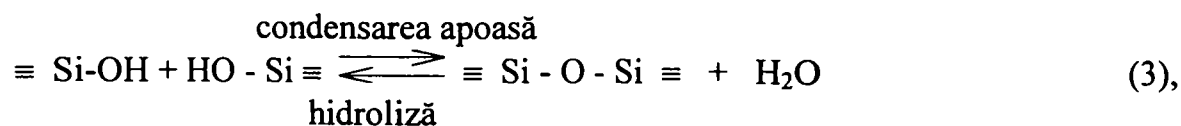
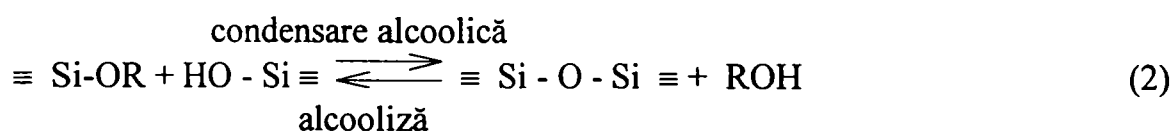
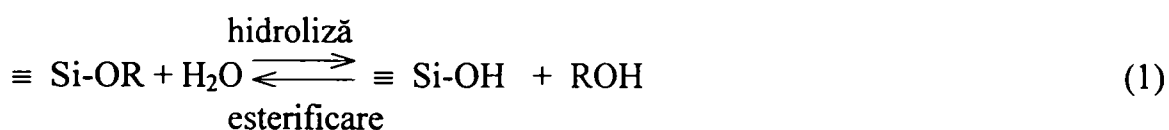
Alcoxizii sunt în mod indubitabil cei mai comuni precursori utilizați în metoda sol-gel, dar nu sunt în mod strict singurii. Pentru introducerea unor elemente în sisteme oxidice multicomponente sunt utilizați și precursori nealcoxidici sub formă de săruri anorganice precum: azotați, cloruri sau săruri organice: acetati, carboxilați, acetil-acetonați. Utilizarea acestor precursori în locul alcoxizilor implică o chimie diferită, introducând probleme variate ca cea a îndepărtării anionilor din sistem. De asemenea, este de așteptat apariția unor proprietăți chimice și fizice diferită, structură și microstructură diferită a produselor finale [303].

Reacțiile care conduc la obținerea materialului solid pornind de la soluțiile de alcoxizi sunt complexe, putându-se forma diferite faze intermediare. Se apreciază că este foarte greu să se dea o descriere termodinamică exactă a etapelor posibile. În consecință este dificil să se facă o prognoză detaliată termodinamică a procesului și efectul diferiților parametri de reacție trebuie investigat experimental pentru a se putea trage concluzii valabile [308].

Pentru ca reacția să aibă loc se mai utilizează: alcoolii folosiți ca solvenți, apa pentru reacția de hidroliză, catalizatori acizi sau bazici, iar în unele cazuri aditivi.

În cele ce urmează reacțiile implicate vor fi exemplificate pentru cazul alcoxizilor de siliciu.

Gelurile silicatică sunt deseori sintetizate prin reacția de hidroliză a precursorilor tetrafuncționali alcoxidici monomerici folosind un acid mineral (ex.HCl) sau o bază (ex.NH₃), cu rol de catalizatori. La nivelul grupării funcționale, sunt utilizate trei reacții pentru a descrie procesul sol-gel.:



unde R este o grupare alchilică C_xH_{2x+1} . Reacția de hidroliză (1) înlocuiește grupările aloxid (OR) cu grupările hidroxil (OH). Reacțiile de condensare implică grupări silanol producând legăturile siloxanice (Si - O - Si). În reacțiile (1) și (2) alcoolul intervine ca produs de reacție, rezultând faptul că acesta poate fi implicat prin concentrația sa în echilibrul de hidroliză. În

reacția (3) ca produs de reacție rezultă apa. În cele mai multe cazuri reacțiile de condensare (2) și (3) încep înainte ca cea de hidroliză (1) să fie completă.

Din cauză că apa și alcoxisilanii sunt imiscibili, în mod obișnuit, se utilizează ca agent de omogenizare un solvent mutual, cum ar fi alcoolul. Totuși, gelurile pot fi preparate în amestecuri alcoxid - apă fără adaos de solvent [309], atâta timp cât alcoolul rezultă ca produs secundar al reacției de hidroliză este suficient pentru a omogeniza sistemul inițial alcătuit din faze separate.

Etapele esențiale ale tranziției de la soluții la geluri sunt:

- (complexarea alcoxizilor);
- hidroliza grupărilor - OR cu formare de grupări silanol;
- condensarea grupărilor silanol cu formarea de polimeri;
- interconectarea polimerilor cu formare de gel.

Factorii care influențează procesul de hidroliză-policondensare sunt foarte numeroși.

Printre aceștia cei mai importanți sunt:

- radicalul organic al grupărilor - OR (tipul alcoxidului precursor);
- cantitatea de apă utilizată în hidroliză;
- natura solventului;
- tipul catalizatorului;
- concentrația soluției;
- adaosul de aditivi;
- ordinea de introducere a reactanților.

S-a constatat că, pentru hidroliza catalizată prin proton (H^+), constanta de viteză descrește semnificativ cu lungimea lanțului hidrocarbonat al radicalului R, astfel pentru ortosilicatul de metil obținându-se timpi de gelificare mult mai scurți decât pentru ortosilicatul de etil.

Hidroliza apare ca un atac nucleofil al oxigenului conținut în apă asupra atomului de Si și a fost evidențiată prin reacția TEOS cu apă marcată izotopic, atât în condiții de cataliză acidă, cât și în cataliză bazică [307].

S-a realizat hidroliza $Si(OCH_3)_4$, utilizând diferite cantități de apă substoechiometrice [308]. Analiza produșilor de reacție a condus la concluzia că hidroliza este însoțită de condensare și că deci, rolul apei este cel al unui reactant. S-a stabilit de asemenea, și o relație care dă gradul de polimerizare:

$$p = \frac{n}{n - m}, \quad \text{unde:}$$

p - numărul de atomi de siliciu în polimer;

n - moli de ortosilicat de metil;

m – moli de apă.

Din prezența grupărilor nehidrolizate se poate trage concluzia că în cazul adăugării de apă în cantități substoechiometrice se formează mai mulți polimeri liniari, față de cazul unui exces de apă când are loc hidroliza totală a $\text{Si}(\text{OR})_4$ și apare preferința pentru interconectare tridimensională.

Inițial rolul solventului a fost cel de diluant, determinând creșterea timpilor de gelificare și împiedicarea precipitării sistemului. De asemenea, solvenții au fost utilizați pentru a se realiza omogenizarea unor sisteme în care interveneau alcoxi imiscibili cu apa. Alcoolul apare de asemenea ca produs de reacție în reacțiile de hidroliză și condensare, concentrația acestuia fiind implicată, după cum s-a prezentat mai sus, în echilibrul de hidroliză.

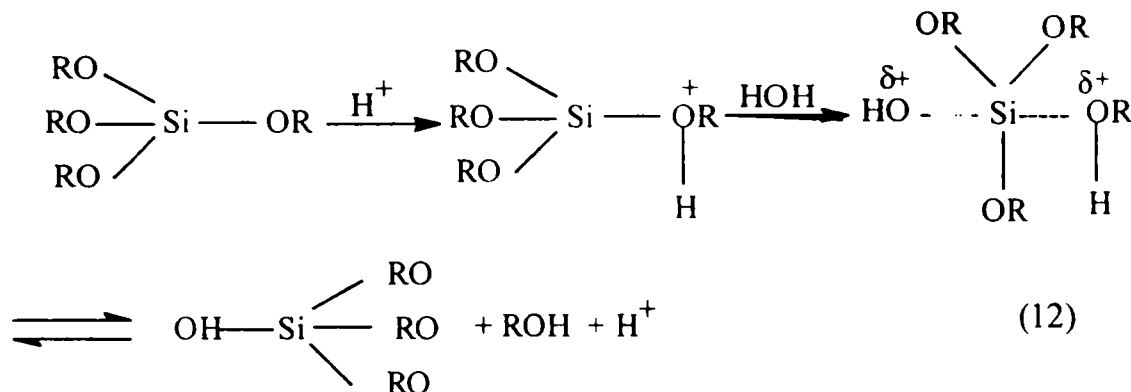
S-au obținut geluri prin hidroliza TEOS cu apă acidulată cu HNO_3 la $\text{pH}=1.5$, cu raportul $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 4$, în absența solventului, supunând amestecul de reacție la un tratament ultrasonic intens, care inițiază reacția când este adăugat catalizatorul acid. Se obțin "sonogeluri" sau în cazul agitării mecanice "turbogeluri". Proprietățile texturale ale acestor geluri diferă semnificativ de acelea preparate prin procedeele clasice, în diluție alcoolică. Agitarea ultrarapidă pare efectiv să favorizeze și să accelereze hidroliza TEOS, producând un lichid omogen, care gelifică rapid. Aceste geluri sunt mai dense, au microstructură omogenă și pot fi folosite la prepararea compozitelor și a materialelor optice neliniare [307,310,311].

Reactivitatea scăzută a $\text{Si}(\text{OR})_4$ la hidroliză și condensare poate fi legată de caracterul electrofil scăzut al siliciului în coordinare tetraedrică. Caracterul electrofil al atomilor de Si poate fi mărit cu catalizatori moleculari nucleofili ca dimetilformamidă (DMF) și dimetilortosilan (DMSO) care acționează ca liganzi bazici Lewis redând tendința atomului de Si spre atacul nucleofil [312].

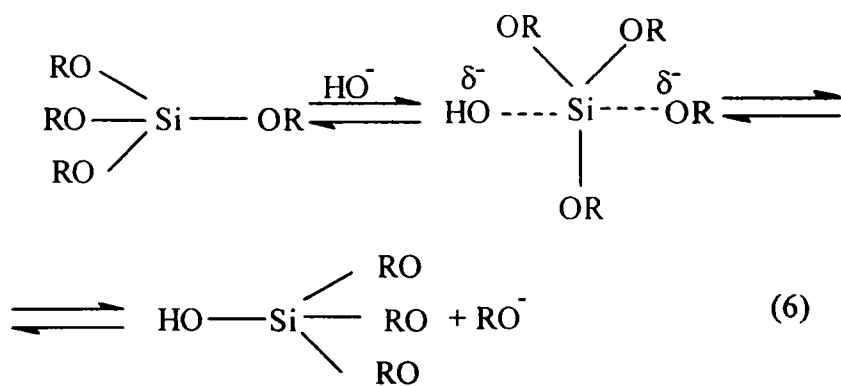
Cu toate acestea, în procedeul sol-gel activarea siliciului este realizată în mod curent prin utilizarea catalizatorilor acizi (acizi minerali: HCl , HNO_3 , HF) sau bazici (amoniac, hidroxizi ai metalelor alcaline).

În cataliza acidă reacția de hidroliză este precedată de o protonare rapidă a grupărilor -OR sau -OH legate de Si. Densitatea de electroni este extrasă de la siliciu, făcându-l mai electrofil și deci mai accesibil atacului apei. Acest mecanism nu este sensibil la efectul electronic al altor grupe legate de siliciu, ci de efectul steric. În consecință, monomerii vor fi hidrolizați mai rapid decât grupele terminale ale lanțurilor și acestea mai rapid decât grupele de mijloc ale

acestora. Silanoli aflați pe unitățile slab interconectate condensează mai rapid decât cei de pe speciile puternic interconectate și deci polimerii rezultați vor fi mici și relativ slab interconecțați.



În condiții bazice, apa disociază în prima etapă, producând anioni hidroxil, care atacă apoi atomul de siliciu. Acest lucru conduce la o hidroliză mai rapidă în raport cu reacția de condensare. Când aceasta începe, practic, toate grupările OR legate de siliciu sunt deja înlocuite de grupări hidroxil. Atacul nucleofil este sensibil la efectul electronic al celorlalte grupări legate de siliciu și va favoriza mai mult hidroliza unor polimeri în care siliciul este deja legat printr-un oxigen punctat de alt atom de siliciu.



Pentru compozițiile în care hidroliza este mai rapidă decât condensarea se formează polimeri cu grad ridicat de condensare, care tind să reacționeze cu monomerii acizi pentru a forma specii cu grad și mai ridicat de condensare.

Polimerii cu grad ridicat de condensare conduc prin uscare la geluri cu densitate scăzută, pe când cei cu grad scăzut de condensare conduc la geluri cu densitate ridicată.

La un raport identic de apă și catalizator, soluțiile mai concentrate hidrolizează și polimerizează mai repede.

Ridicarea temperaturii are ca efect creșterea vitezei de hidroliză-policondensare, fără însă a influența natura polimerului format. Luând în considerare acest fapt, multe din sintezele sol-gel se realizează la temperaturi cuprinse între 40-80°C [307].

Ordinea adăugării reactanților este importantă, în special în cazul sistemelor policomponente în care se utilizează precursori cu reactivitate diferită. Se recomandă, într-o primă etapă o prehidroliză a precursorului cu reactivitatea cea mai scăzută, urmând ca ceilalți precursori să fie introduși în ordinea descrescătoare a reactivității lor [299].

Reacțiile de hidroliză și condensare conduc la creșterea unor clusteri sau specii macromoleculare, care în final se asociază sau se leagă rezultând un gel.

Punctul de gelificare este momentul la care are loc formarea ultimei legături într-o macromoleculă, moment în care gelul format înglobează întreaga masă. Gelul este un material care conține un schelet solid continuu care include o fază lichidă. Continuitatea structurii solide dă elasticitate gelului.

Formarea legăturilor nu încetează la punctul de gelificare. Inițial, rețeaua este flexibilă și condensarea poate continua. În plus, există încă sol în rețeaua gelică și acești mici polimeri sau particule continuă să se atașeze la rețea.

După punctul de gelificare urmează procesul de maturare (îmbătrânire) a gelurilor care presupune modificări de structură și proprietăți. Acest proces implică condensări ulterioare, dizolvări și reprecipitări de monomeri sau oligomeri sau transformări de fază, în fază solidă sau lichidă. Unele geluri prezintă contracție spontană, numită sinereză, ca urmare a formării legăturilor sau atracției între particule, care induce contracția rețelei și expulzarea lichidului din pori [307].

Contracția gelului, în cursul sinerezei, sau pe măsură ce lichidul se evaporă prin uscarea, implică deformarea rețelei și transportul lichidului prin pori. Uscarea prin evaporare, în condiții normale, duce la creșterea presiunii capilare care cauzează contracția rețelei gelice. Gelul uscat rezultat, numit xerogel, se reduce adesea în volum cu un factor de 5-10, în comparație cu gelul umed.

Dacă gelul umed este uscat în autoclavă în condiții supercritice, nu va exista interfață între lichid și vapori, și deci nu va exista presiune capilară, iar contracția va fi relativ mică. Acest proces se numește uscarea supercritică sau hipercritică, iar produsul rezultat se numește aerogel [302,307,313].

3.4.2. Influența parametrilor de sinteză

Datorită faptului că luminoforii obținuți prin sinteză în fază solidă sunt supuși unor operații de zdrobire, mărunțire și măcinare în mori cu bile, cât și datorită acumulării impurităților, a unei omogenități mai reduse a amestecului reactant inițial ceea ce duce la o distribuție neomogenă a activatorului, la regăsirea în produsul final a reactanților inițiali (în cantități mai mari sau mai mici) este dificil să se obțină intensități ale luminoforilor reproductibile. În plus, metoda impune temperaturi de sinteză ridicate și paliere lungi [228,269,306].

Din acest motiv, investigații mai recente au fost îndreptate spre proceduri de sinteză alternative. Astfel, au fost obținute materiale mult mai omogene cu eficiență a emisiei îmbunătățită prin procesare sol-gel, care constă în cohidroliza compușilor solubili de siliciu, zinc și mangan, urmată de calcinarea gelurilor precursore rezultate [250, 251, 306, 314-316].

S-au obținut luminofori nanodimensionali pe bază de willemite activați cu Eu^{3+} și Tb^{3+} , cu emisie luminescentă în domeniul roșu și respectiv verde al spectrului vizibil prin sinteză sol-gel, utilizând ca precursori acetati de zinc, europiu și terbiu, iar ca sursă de silice tetraetoxisilan (TEOS) [314]. S-au realizat filme subțiri de luminofori Zn_2SiO_4 , activat cu Eu^{3+} și Tb^{3+} , prin depunere prin centrifugare („spinning”) pe substraturi de SiO_2/Si prin metoda sol-gel. Filmele au fost calcinate la diferite temperaturi și în atmosfere de ardere diferite. Intensitatea de emisie cea mai ridicată s-a obținut pentru filmele calcinate la $950^\circ C$ în atmosferă de azot, comparativ cu cele calcinate în atmosferă de oxigen sau vacuum [315]. Totodată, s-au realizat filme subțiri de luminofori pe bază de willemite activat cu Tb^{3+} compuse din particule cu dimensiuni nanometrice. cu emisie intensă în domeniul verde al spectrului vizibil și foarte slabă în domeniul albastru al spectrului vizibil. Filmele au fost depuse prin metoda sol-gel, utilizând ca precursori acetati de zinc și terbiu. Arderea s-a realizat la temperaturi cuprinse între $650^\circ C$ și $850^\circ C$. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru filmele calcinate la $850^\circ C$.

Pentru luminoforii $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ s-a investigat abordarea unei singure surse precursore pentru materialul silicatic. S-a utilizat un complex alcoxisiloxi de zinc $\{Zn[OSi(O'Bu)_3]_2\}_2$, care ca și precursor molecular a permis un control la nivel molecular asupra stoichiometriei și omogenității materialelor finale [306, 317]. Acest precursor este avantajos, în comparație cu alte procedee sol-gel, că nu mai apare oxidul de zinc ca produs intermediar al reacției.

Probele calcinate la $1000^\circ C$, în atmosferă de argon, prezintă două benzi de emisie centrate la 535 și 605 nm. Intensitatea emisiei a fost dependentă de conținutul de activator, maximul obținându-se la o concentrație de 9 % molare mangan [306].

Tot în acest context se înscriu și cercetările privind obținerea luminoforilor pe bază de willemite activat cu mangan prin metoda alcoxică. Luminofori $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}$ au fost preparați utilizând ca reactanți azotați de zinc și mangan, tetraetoxisilan, alcool etilic ca solvent și acid azotic ca și catalizator.

Gelurile uscate la 100°C timp de 24 ore, au fost supuse tratamentului termic timp de 2 ore la temperaturi diferite cuprinse între 900°C și 1150°C .

Spectrul RX al probei calcinate la 750°C prezintă semnale foarte slabe caracteristice atât willemitei, cât și oxidului de zinc. La probele calcinate sub această temperatură nu au fost observate semnale caracteristice reflexelor planelor reticulare.

Intensitatea maximă de emisie a probelor s-a obținut pentru proba cu conținut de mangan de 2% molar. Peste această concentrație intensitatea de emisie a scăzut [250]

Din cele prezentate, rezultă că în literatură au apărut diferite referiri cu privire la obținerea luminoforilor pe bază de willemite prin metoda sol-gel, complexitatea metodei sol-gel, cât și inexistența unor metode experimentale adecvate care să permită investigarea ei în mod direct, fac ca influența diferiților parametri experimentali asupra proprietăților compușilor obținuți, în particular asupra proprietăților de luminescență, să fie dificil de stabilit.

Ca urmare, obiectivul acestui capitol îl constituie studiul sistematic al influenței diferiților parametri experimentali: raportul solvent/alcoxid, raportul apă/alcoxid, prezența catalizatorilor, pH-ul, natura precursorilor utilizați ca sursă de Zn^{2+} și Mn^{2+} , tratamentul termic al xerogelurilor, asupra sintezei și proprietăților de emisie ale luminoforilor pe bază de willemite obținuți prin procedeul sol-gel, metoda alcoxică.

Într-o primă etapă s-a urmărit influențele rapoartelor solvent/alcoxid și apă/alcoxid, a temperaturii de sinteză precum și a prezenței catalizatorilor, asupra evoluției solului la gel cât și asupra intensității emisiei luminoforilor pe bază de willemite activat cu mangan, prin utilizarea unei singure surse precursorare pentru fiecare component introdus în compoziție.

Ca sursă aporoare de siliciu s-a utilizat tetraoxidul de siliciu – TEOS p.a. (ortosilicat de tetraetil) (Merck), ca sursă de solvent anhidru alcool etilic absolut p.a. – EtOH, (alcool parental) (Chimopar), drept catalizator acid azotic soluție 65% p.a. (Merck), apă distilată pentru hidroliză, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Chimopar), ca sursă de zinc, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soluție 50% p.a. (Reactivul), ca sursă de mangan.

Compoziția luminoforilor sintetizați a fost aceeași în toate cazurile, aceea pentru care s-a obținut intensitatea de emisie maximă în sintezele anterioare în fază solidă:

$2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$. Raportul molar $H_2O:TEOS$ de 12.6:1 a fost impus de apa de cristalizare a reactanților.

Sinteza s-a realizat în conformitate cu schema prezentată în figura 3.55. [318,319]

Reactanții au fost introduși în cantitățile stoichiometrice necesare. Adăugarea alcoolului etilic (EtOH) în tetraoxidul de siliciu (TEOS), în raport EtOH/TEOS de 1.5:1, s-a realizat sub omogenizare, în picături, cu agitare, timp de 15 minute. Soluția alcoolică de azotați de zinc și mangan s-a introdus în soluția de TEOS + EtOH, picătură cu picătură, sub omogenizare continuă, timp de o oră. După terminarea adăugării soluției de azotați, proba a fost omogenizată în continuare încă 15 minute.

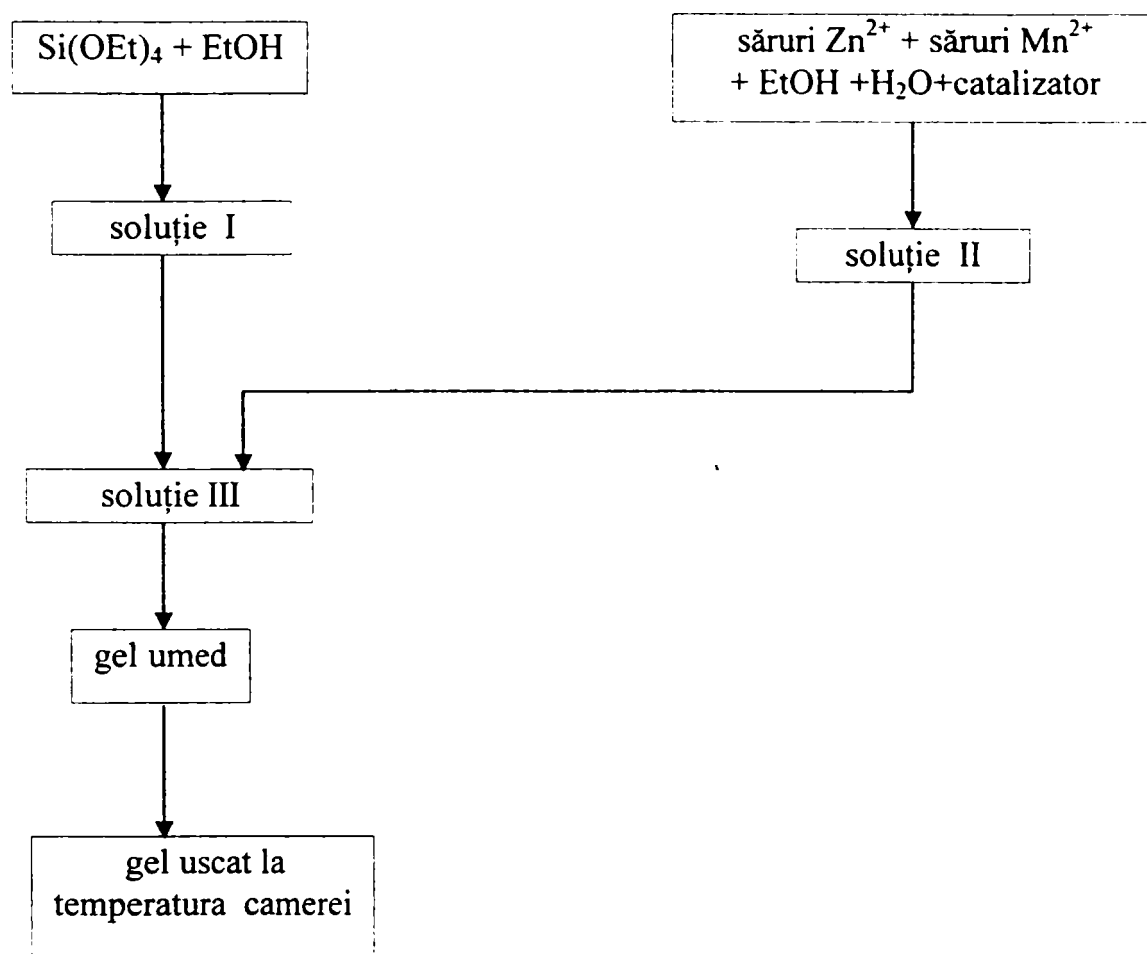


Fig. 3.55. Schema procedurii pentru prepararea gelurilor

Sinteza s-a realizat, de regulă, la temperatura mediului ambiant (25°C), cu excepția probei S11. Omogenizarea probelor s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic, producție IOR București.

Probele au fost uscate în etuvă, succesiv la 40°C, la 65°C și la 105°C, timp de 10 ore la fiecare temperatură. Probele uscate, au fost supuse calcinării succesive, în cuptor electric de laborator, la temperaturi de 500, 900, 1000, 1100, 1150, 1200 și 1250°C, cu palier de o oră la fiecare temperatură. Până la temperatura de 900°C probele au fost calcinate în capsule de porțelan glazurate, peste această temperatură calcinarea s-a realizat în creuzete de porțelan neglazurate.

În tabelul 3.22. sunt prezentate condițiile de sinteză și timpii de gelifiere ai probelor sintetizate

Tabelul 3.22. Condiții de sinteză și timp de gelifiere

Ind. probă	Raport molar			pH	Timp gelifiere [ore]	Observații
	EtOH:Si(OEt) ₄	H ₂ O: Si(OEt) ₄	HNO ₃ : Si(OEt) ₄			
S1	25:1	12.6:1	-	4.0	33	
S2	12:1	12.6:1	-	4.0	8	
S3	10:1	12.6:1	-	4.0	7	
S4	9:1	12.6:1	-	4.0	6	
S5	8:1	12.6:1	-	4.0	4	*
S6	25:1	15:1	-	4.0	40.5	
S7	25:1	18:1	-	4.0	42	
S8	25:1	20:1	-	4.0	38	
S9	8:1	12.6:1	-	4.0	0.75	**
S10	6:1	12.6:1	-	4.0	0.70	***
S11	8:1	12.6:1	0.02:1	1.5	0.75	****
S12	8:1	12.6:1	0.02:1	1.5-2	45	

* Soluția finală a fost ușor imiscibilă

** Omogenizarea soluției s-a realizat prin tratament cu ultrasunete, în cuvă (Cole Parmer) la 56 kHz, timp de 45 minute. Soluția de azotați s-a introdus în soluția de tetraoxid de siliciu picătură cu picătură, timp de 15 minute sub tratament ultrasonor, după care proba a fost supusă în continuare tratamentului cu ultrasunete timp de 30 minute.

*** Omogenizarea soluției s-a realizat prin tratament cu ultrasunete ca și proba S9. Proba a fost imiscibilă. După 40 minute de la preparare, partea inferioară a probei a gelificat, iar partea superioară a separat lichid. După 4 ore de la preparare lichidul s-a absorbit în gel.

**** După terminarea adăugării soluției de azotați proba a fost omogenizată în continuare, la cald la temperatura de 65°C (refluxată). A gelificat în 45 de minute de la începerea încălzirii.

Valorile pH-ului soluțiilor au fost determinate cu hârtie indicatoare de pH Merck, pentru domeniul de pH 1-5.

Din datele prezentate în tabelul 3.22. se constată că timpul de gelifiere se reduce odată cu scăderea raportului EtOH/TEOS de la 33 ore pentru un raport de 25:1 la 6 ore pentru un raport de 9:1. Astfel, așa după cum s-a prezentat, soluțiile mai concentrate hidrolizează și polimerizează mai repede la rapoarte identice de apă și catalizator.

Deși, cantitatea de alcool utilizată la sinteza probei S2 este mai mică decât cea necesară pentru ca să se obțină o soluție miscibilă, conform cu diagrama de miscibilitate a sistemului TEOS: H_2O : Synasol (95%EtOH și 5% H_2O) [307] totuși, datorită faptului că alcoolul este un produs secundar al reacției de hidroliză, probele S2-S4, nu au prezentat fenomene de imiscibilitate în condițiile de sinteză prezentate.

De asemenea, se constată că omogenizarea asistată de câmp ultrasonor are ca efect obținerea unei soluții miscibile, care la aceleași rapoarte molare ale reactanților preparată prin omogenizare cu agitatorul magnetic este imiscibilă. Același efect se constată și în cazul utilizării catalizatorului (HNO_3).

În comparație cu probele S5 și S9 cu aceleași rapoarte ale reactanților, proba S12 catalizată acid, a cărei sinteză s-a realizat la temperatura mediului ambiant, prezintă cel mai lung timp de gelifiere.

Iler [307] împarte procesul de polimerizare în trei domenii de pH: $pH < 2$, $pH 2 - 7$, $pH > 7$, unde $pH=2$ apare ca o limită deoarece, atât punctul de sarcină zero - PZC, unde sarcina superficială este zero, cât și punctul izoelectric - IEP, unde mobilitatea electrică a particulelor de silice este zero, se situează în intervalul de pH 1-3. Limita $pH=7$ apare din cauză că, atât solubilitatea silicei, cât și viteza de dizolvare, sunt maxime la și peste $pH=7$ și pentru că particulele acesteia sunt ionizate, într-o proporție apreciabilă peste $pH=7$, astfel încât creșterea particulelor are loc fără agregare sau gelifiere.

Timpul de gelifiere descrește progresiv între $pH=2$ și $pH=6$. Este în general acceptat că peste IEP viteza de condensare este proporțională cu $[OH^-]$.

În domeniul de $pH > 7$ polimerizarea are loc prin același mecanism nucleofil ca și în cazul de mai sus. Totuși, din cauză că toate speciile condensate sunt mai susceptibile pentru a fi ionizate și deci mutual repulsive, creșterea are loc în primul rând prin adăugarea monomerilor la particulele mai condensate, mai degrabă decât prin agregarea particulelor. Totuși, la $pH > 6$ viteza agregării scade datorită ionizării avansate a particulelor și a respingerilor reciproce.

Valoarea $pH=2$ reprezintă un punct metastabil unde timpul de gelifiere este în general foarte lung. Sub $pH=2$, viteza polimerizării este proporțională cu $[H^+]$ [307].

Luând în considerare cele prezentate mai sus, se poate explica timpul de gelifiere mult mai lung al probei S12 prin valoarea mult mai scăzută a pH -ului acesteia (1.5), în comparație cu probele similare necatalizate acid ($pH=4$). Reducerea timpului de gelifiere (de aproximativ 60 de ori) constatată la proba S11, poate fi pus pe seama efectului ridicării temperaturii de reacție.

Se poate observa o influență semnificativă a tratamentului cu ultrasunete asupra timpului de gelifiere (proba S9 în comparație cu S4).

S-au determinat intensitățile relative și culoarea de emisie a luminoforilor obținuți prin calcinarea xerogelurilor. După calcinare la $1100^\circ C$ probele sunt slab luminescente. Începând cu temperatura de calcinare $1150^\circ C$, emisia luminescentă pentru unele probe începe să crească, ea fiind maximă pentru probele calcinate la temperatura de $1250^\circ C$. Culoarea de emisie, determinată calitativ, a fost în toate cazurile verde.

În tabelul 3.23. sunt prezentate valorile intensităților relative ale emisieii luminescente ale pulberilor luminescente obținute prin calcinarea la temperatura de $1250^\circ C$ a xerogelurilor obținute

Tabelul 3.23. Intensitatea relativă a emisieii luminescente a probelor S1-S12

Proba	Intensitatea relativă de luminescență [%] etalon	Proba	Intensitatea relativă de luminescență [%] etalon
S1	35	S7	12
S2	17	S8	8
S3	11	S9	7
S4	9	S10	7
S5	8	S11	93
S6	19	S12	100

Din studiul valorilor intensităților relative de luminescență se constată că intensitatea de luminescență a probelor este diferită în funcție de condițiile de sinteză a gelurilor. Astfel, în absența catalizatorului, intensitatea de emisie descrește odată cu scăderea raportului EtOH:TEOS. Creșterea raportului $H_2O:TEOS$ are de asemenea un efect de scădere a intensităților de emisie ale probelor. Proba S8 prezintă în întreaga masă puncte maronii (la fel ca și probele S2-S7, dar mai puține la număr și de culoare mai deschisă), ceea ce denotă că cea mai mare parte a activatorului mangan se află în alte stări de oxidare (probabil +3), stări care nu dezvoltă emisie luminescentă.

Luminoforii S9 și S10, obținuți prin sonosinteză prezintă cele mai mici intensități de emisie. La fel ca și în cazul probei S8 se poate observa apariția unor puncte maronii în masa luminoforilor, chiar la probele calcinate la $1250^{\circ}C$, care nu se datorează urmelor reziduale ale grupărilor alchidice incomplet arse, ci probabil existenței manganului în stări de oxidare mai mari decât +2.

Cele mai mari intensități de emisie luminescentă le prezintă probele S11 și S12, la a căror sinteză s-a utilizat HNO_3 . Culoarea în întreaga masă a luminoforilor este albă, ceea ce denotă existența manganului în starea de oxidare +2.

3.4.3. Influența naturii precursorilor

Cercetările din acest subcapitol au avut ca scop studiul influenței naturii diferiților precursori utilizați ca sursă de zinc și mangan, cât al prezenței catalizatorilor asupra emisieii luminescente a pulberii luminoforilor obținuți prin calcinarea xerogelurilor precursore.

De asemenea, tot în cadrul acestei secțiuni pentru probe selectate s-a urmărit evoluția structurii cu temperatura de calcinare prin studii de spectroscopie FT-IR și difracție RX, cât și transformările fizico-chimice care au loc în timpul tratamentului termic, prin analiză derivatografică.

Ca reactanți, pe lângă cei utilizați în secțiunea 3.4.2. s-au mai utilizat: $ZnCl_2$ p.a.(Fluka), ca sursă de zinc, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ p.a.(Reactivul), $MnSO_4 \cdot H_2O$ p.a. (Merck) și $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ p.a. (Reactivul) ca sursă de mangan și acid clorhidric soluție 1N p.a. (Reactivul) drept catalizator.

Sinteza gelurilor s-a realizat conform schemei din figura 3.55, iar uscarea și calcinarea xerogelurilor s-a realizat la aceleași temperaturi și timpi de menținere la temperatura maximă ca și cele din secțiunea precedentă. În plus, pentru a evalua efectul atmosferei de ardere, unele dintre probe au fost calcinate la temperatura de $1250^{\circ}C$ în creuzete de porțelan acoperite cu capace.

În tabelul 3.24. sunt prezentați precursorii utilizați pentru sinteză, rapoartele molare EtOH:TEOS, pH-ul soluțiilor finale și timpii de gelificare corespunzătoare gelurilor sintetizate.

Tabelul 3.24. Condițiile de sinteză ale gelurilor precursoare

Proba	Precursor Zn^{2+}	Precursor Mn^{2+}	Catali zator	Raport EtOH: TEOS	pH	Timp gelificare [ore]
S12	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HNO_3	8:1	1.5	45.0
S13	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HNO_3	15:1	1.0*	210.0
S14	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HNO_3	25:1	1.5	492.0
S15	$ZnCl_2$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	HCl	8:1	3.5-4	18.5
S16	$ZnCl_2$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	HCl	15:1	4	72.0
S17	$ZnCl_2$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	HCl	25:1	4.5	152.0
S18	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-	15:1	4	11.5
S19	$ZnCl_2$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	-	15:1	5	14.0
S20	$ZnCl_2$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-	15:1	5	10.5
S21	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	-	15:1	4.5	12.0
S22	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	-	15:1	4	3.5
S23 ^{*1}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	-	15:1	-	1.0
S24 ^{*2}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HNO_3	15:1	1.4*	149
S25 ^{*3}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HNO_3	15:1	0.87*	258
S26 ^{*4}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	HNO_3	25:1	1.5	440
M ^{*5}	ZnO	$MnCO_3$	-	-		-

*¹ Probă omogenizată la cald, sub refluxare (65°C), după terminarea adăugării soluției II, până la gelificare;

*² Raportul molar $HNO_3:TEOS = 0.01:1$;

*³ Raportul molar $HNO_3:TEOS = 0.03:1$;

*⁴ Probă realizată cu un conținut de activator de $0.042 Mn^{2+}$

*⁵ Probă martor sintetizată prin metoda ceramică, utilizând ca sursă de silice Romsil ultrafin și oxid de zinc produs de ICECHIM –Filiala Târnăveni

* Valoarea pH-ului soluțiilor finale ale probelor S13, S24 și S25 a fost determinată cu ajutorului pH-metrului, iar al celorlalte probe cu hârtie indicatoare de pH.

Raportul molar $H_2O : TEOS$ a fost în toate probele același de 12,6 :1, impus de cantitatea de apă de cristalizare maximă introdusă de precursorii azotat de zinc și mangan în compoziție. La probele în care cantitatea de apă introdusă de precursori nu a fost suficientă pentru asigurarea acestui raport s-a făcut corecția prin adăugarea suplimentară de apă.

Deoarece soluția de azotat de zinc și sulfat de mangan a fost opalescentă, pentru a împiedica depunerea precipitatului, după terminarea adăugării acestora în soluția de $TEOS + EtOH$, soluția finală rezultată s-a omogenizat în continuare la cald, la temperatura de $65^\circ C$, sub refluxare până la gelifierea probei.

Pentru a evalua influența cantității de catalizator acid s-au sintetizat probe de aceeași compoziție cu cantități diferite de acid azotic (probele S13, S24 și S25). De asemenea, s-a sintetizat și o probă cu un conținut de activator mai redus, 0.042 moli mangan (S26), pentru a compara valoarea intensității de emisie luminescentă cu cea a probei obținută din aceeași precursori și la aceleași rapoarte molare ale reactanților (S14).

Din studiul tabelului 3.24. se constată că în cazul probelor sintetizate din precursori cloruri de zinc și mangan, în prezență de catalizator HCl , timpii de gelifiere sunt mult mai reduși în comparație cu cei ai probelor obținute din precursori azotați de zinc și mangan, în prezență de catalizator HNO_3 . De asemenea se constată că și valoarea pH-ului este diferită, ea fiind mult mai redusă la probele la care s-au utilizat reactivi azotați (în cataliză acidă).

În absența catalizatorilor, se constată că atât probele sintetizate cu azotați cât și cele sintetizate cu cloruri prezintă valori ale timpilor de gelifiere, cât și ale pH-ului apropiate.

Proba S22, obținută din azotat de zinc și acetat de mangan, prezintă cel mai scurt timp de gelifiere.

În figura 3.56. este prezentată derivatograma gelului corespunzător probei S14, uscat la temperatura camerei, care prezintă următoarele efecte termice:

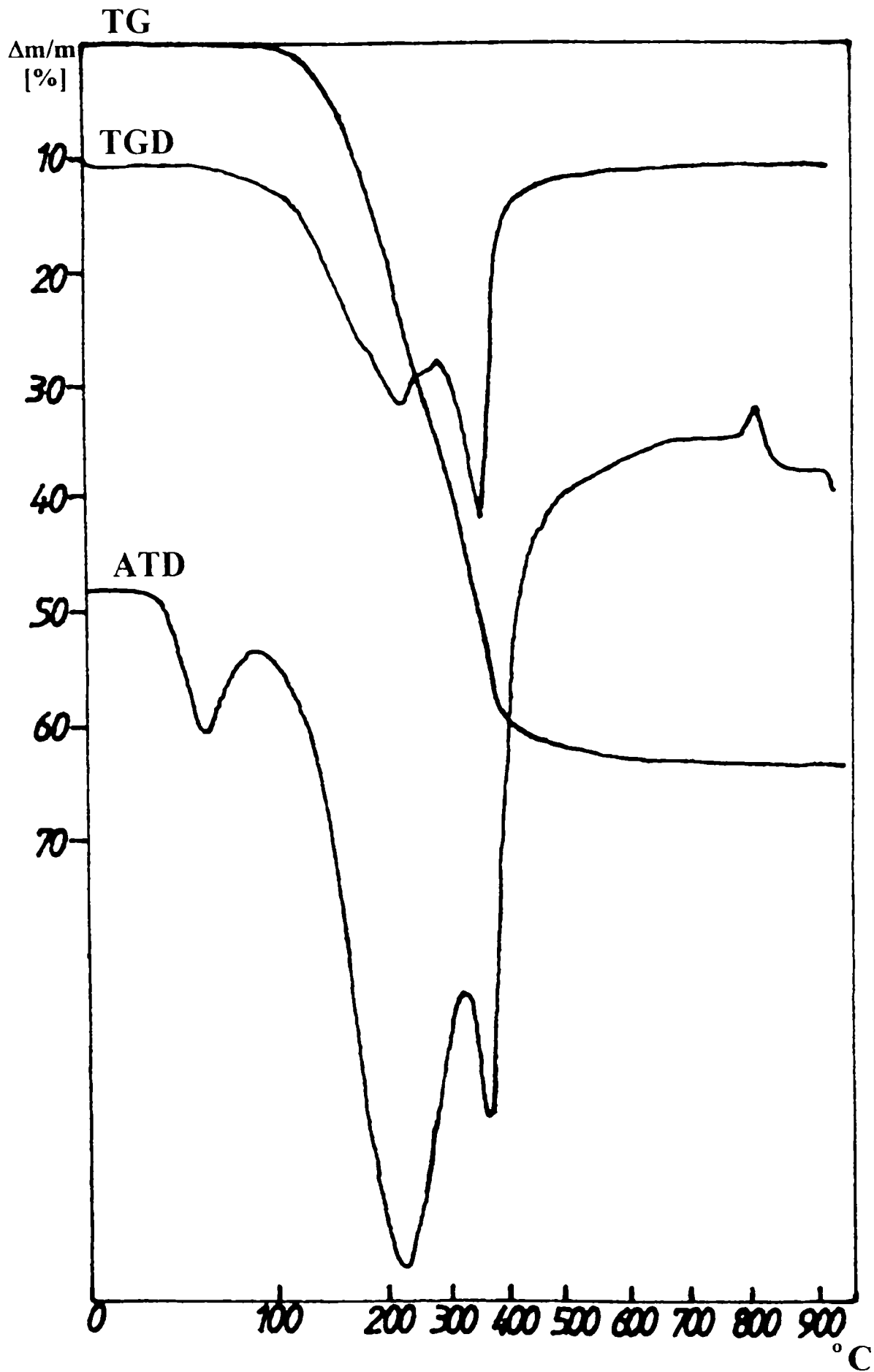


Fig. 3.56. Derivatograma xerogelului corespunzător probei S14

- un efect endoterm, fără pierdere de masă, în domeniul de temperatură 30-100°C, cu maxim la 50°C, evidențiat pe curba ATD, atribuit dizolvării azotatului de zinc în apa de cristalizare [320];
- un efect endoterm dublu, în domeniul de temperatură 100-500°C, cu maxime la 230 și 360°C, însoțit de pierdere de masă, evidențiată pe curba TG de 62.33%, care poate fi atribuit eliminării apei legate fizic din gel, a apei de cristalizare, a grupărilor hidroxil, a grupelor organice și respectiv descompunerii azotaților bazici formați [318-321].

Se constată pe curba TG o pierdere continuă de greutate, ea fiind de 4.54% în intervalul de temperatură 500-700°C și este atribuită continuării proceselor de mai sus, cât și eliminării grupărilor hidroxilice reziduale, ca urmare a proceselor de policondensare ulterioare [307,322].

Pierdere totală de greutate până la 780°C este de 64.38%.

În intervalul de temperatură 780-850°C, cu maxim la 810°C, se remarcă un efect exoterm atribuit formării rețelei cristaline a willemitei, prin reacția dintre ZnO și SiO_2 , aflați într-o formă cu reactivitate ridicată [250,318,319].

Spre deosebire de derivatograma, prezentată în figura 3.27, corespunzătoare amestecului reactant corespunzător probei L4.18, din precursori oxid de zinc și silice amorfă Romsil ultrafin, unde începutul efectului exoterm se evidențiază abia la temperatura de 910°C, în cazul precursorului xerogel, formarea rețelei cristaline a willemitei începe la o temperatură mai scăzută cu circa 130°C.

În figura 3.57 este ilustrată derivatograma xerogelului corespunzător probei S17, având ca precursori cloruri de zinc și mangan.

Curbele de analiză termică, prezentate în figura 3.57, ilustrează următoarele efecte termice:

- un efect endoterm dublu, marcat pe curba ATD în intervalul de temperatură 100-320°C, cu maxime la 180°C și respectiv la 260°C generate de pierderea apei din gel, eliminarea solventului rezidual, eliminarea apei de cristalizare și descompunerea $MnCl_2$ [307,321], efect care este însoțit de o pierdere în greutate de 6% marcată pe curba TG;
- o pierdere de greutate de 2.12%, înregistrată pe curba TG în intervalul de temperatură 320-460°C, fără însă ca aceasta să fie marcată prin efecte termice pe curba ATD, variație de masă care este generată probabil de eliminarea grupărilor organice reziduale, cât și volatilizării $ZnCl_2$ [307,323];

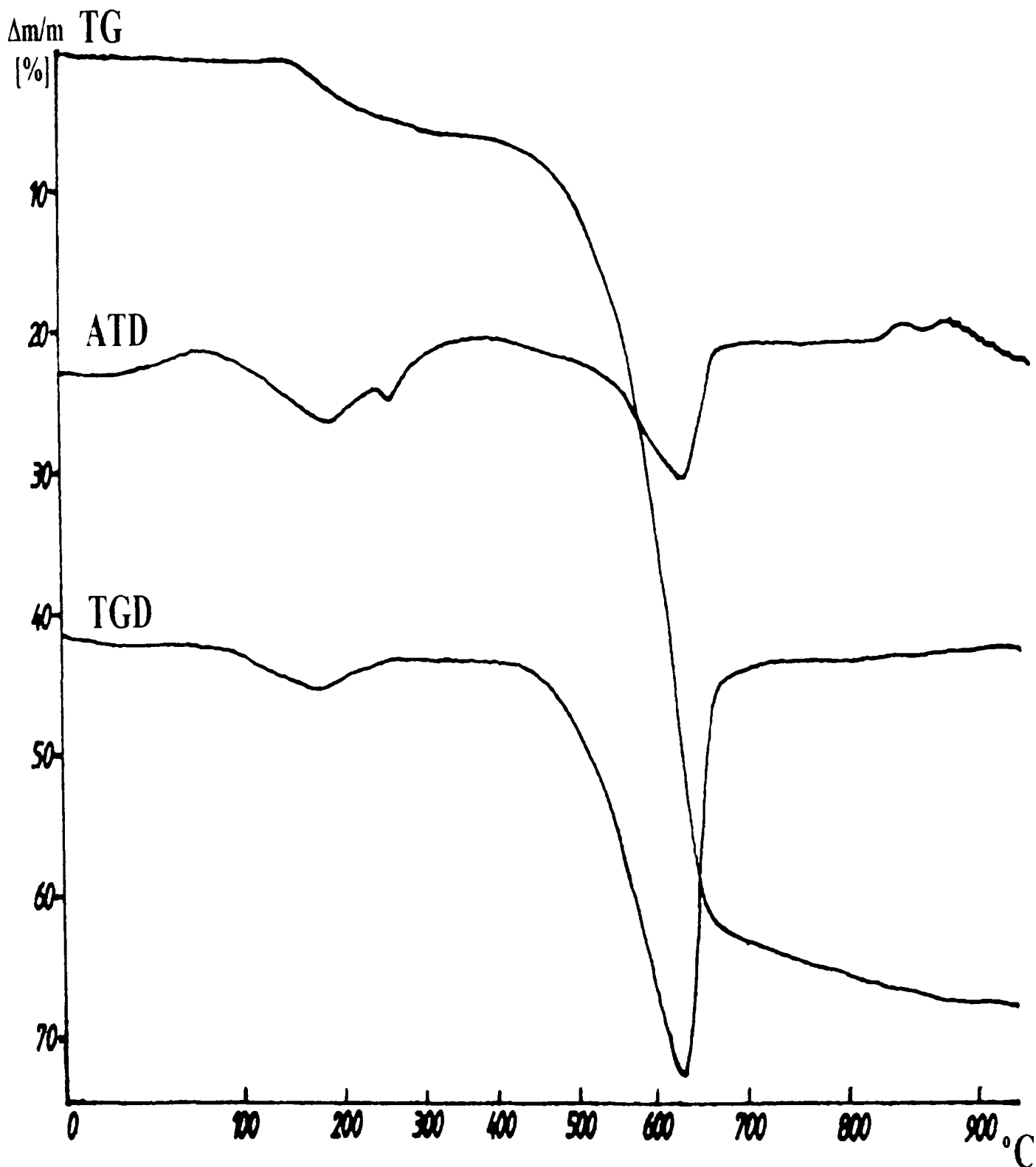


Fig. 3.57. Derivatograma xerogelului corespunzător probei S17

- un efect endoterm în intervalul de temperatură 460-690°C, cu maxim la 630°C, însoțit de o pierdere de greutate de 59.78%, atribuit volatilizării și descompunerii $ZnCl_2$ [321,323];
- o pierdere de greutate de 13.51% în intervalul de temperatură 690-1000°, atribuită eliminării grupărilor hidroxilice ca urmare a proceselor de policondensare ulterioare, a volatilizării și descompunerii $ZnCl_2$ [307,321-323];
- un efect exoterm dublu în intervalul de temperatură 830-870°C, cu maxime la 840°C și 860°C, atribuit formării rețelei cristaline a willemitei cât și probabil începutului procesului de cristalizare al silicei libere;
- pierderea totală de greutate înregistrată pe curba TG în intervalul 20-1000°C este de 68,00%.

Totodată, s-a realizat și analiza termică a unui xerogel de silice, obținut la aceleași rapoarte molare EtOH: TEOS, H_2O :TEOS și HNO_3 :TEOS ca și proba S14. În cele ce urmează se vor prezenta succint efectele principale constatate din analiza termică a acestuia.

Curba ATD a prezentat în intervalul de temperatură 40-300°C un efect endoterm, care a fost însoțit de o pierdere de greutate de 15%. Efectul poate fi atribuit eliminării apei legate fizic cât și a solventului rezidual.

În intervalul de temperatură 300-410°C pe curba TG s-a evidențiat o pierdere continuă de greutate de 2%, fără a fi însoțită de efecte care să fie marcate pe curba ATD. Acest efect poate fi datorat eliminării grupelor organice reziduale, cât și a grupărilor hidroxil structurale.

Un efect endoterm foarte slab a fost pus în evidență pe curba ATD în intervalul de temperatură 410-540°C, care a fost însoțit de o pierdere în greutate de 1.5%. În continuare, în intervalul de temperatură 540-960°C avut loc o pierdere foarte mică și continuă de greutate de 1.5% fără însă a fi marcată pe curba ATD. Pierderea de greutate din aceste intervale de temperatură poate fi atribuită continuării proceselor care au avut loc la temperaturile mai joase, cât și al eliminării grupărilor hidroxilice rezultate ca urmare a proceselor de condensare ulterioare [307].

Din studiul curbei TG din figura 3.57., corespunzătoare probei S17 se constată că în intervalul de temperatură 500-690°C se înregistrează o pierdere de greutate de 60.38% raportată la greutatea materialului de la 500°C. Pierderea de greutate în intervalul de temperatură 500-1000°C, raportată tot la greutatea materialului de la 500°C este de 63.88%.

Pierderea de greutate datorată silicei în acest ultim interval de temperatură este de 2.44%.

În cazul în care pierderea de greutate s-ar datora doar descompunerii clorurii de zinc, atunci aceasta ar trebui să fie de aproximativ 40%. Este clar că diferența de greutate poate fi atribuită volatilizării clorurii de zinc liberă sau slab legate de silice.

Acest proces era de așteptat luând în considerare datele de literatură, conform cărora presiunea de vapori a $ZnCl_2$ la diferite temperaturi este următoarea: la $508^\circ C-10mm$, $566^\circ C-40mm$, $610^\circ C-100mm$, $732^\circ C-760mm$ [323].

În vederea efectuării unui studiu privind evoluția termică a xerogelurilor la compusul oxidic final, asupra probei simbolizate S14 supusă tratamentului termic la diferite temperaturi s-au efectuat determinări de spectroscopie de absorbție în IR.

Pentru atribuirea corectă a benzilor de absorbție în IR, alături de datele din literatură, s-au efectuat determinări de spectroscopie FT-IR și asupra precursorilor utilizați, calcinați la temperaturi de $150^\circ C$ și $500^\circ C$: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (simbolizat 3), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (simbolizat 4), un xerogel de silice, obținut în aceleași condiții de sinteză și la același raport $H_2O/TEOS$. $EtOH/TEOS$ și $HNO_3/TEOS$ ca și proba S14 (simbolizat 1) și un xerogel obținut în condiții identice ca și proba S14, fără activator (simbolizat 2).

Figura 3.58. prezintă spectrul FT-IR al probei S14, iar în figura 3.59. cel al probelor 1-4 mai sus menționate tratate termic la $150^\circ C$, timp de o oră.

Din analiza spectrelor prezentate în figura 3.59., cât și a datelor prezentate în literatură. se pot atribui maximele de absorbție în IR ale xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic.

În domeniul $3000-3800\text{ cm}^{-1}$ spectrul este constituit din mai multe benzi poziționate la: 3750 cm^{-1} datorate vibrațiilor de întindere (sau de valență) (ν_{OH}) ale grupărilor silanol izolate, vecine, 3650 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor de întindere (ν_{OH}) ale grupărilor silanol libere, 3500 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor de întindere a legăturii (ν_{OH}) caracteristice grupărilor silanol legate. Benzile centrate la 3440 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de valență (ν_{H_2O}) caracteristice apei legate prin legături de hidrogen [307,324].

Acestea se suprapun peste cele caracteristice celorlalți precursori, în special cele caracteristice azotatului de zinc de la 3223 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor de întindere simetrică caracteristică legăturilor apei (ν_{1H_2O}). Tot caracteristice legăturilor azotatului de zinc sunt și benzile de intensitate foarte slabă poziționate la 2522 cm^{-1} , 2320 cm^{-1} , 2050 cm^{-1} și 1722 cm^{-1} [325].

În plus, în regiunea $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ apare un maxim de absorbție atribuit vibrației de valență (ν_{C-H}) a legăturii C-H [307,326]. În literatură se prezintă date, confirmate prin studii

RMN că, în condiții de cataliză acidă la probele obținute din precursor alcoxic TEOS, hidroliza este completă la punctul de gelifiere. Apariția benzii de absorbție din regiunea $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ la probele tratate la diferite temperaturi demonstrează faptul că în timpul uscării are loc o reacție de reesterificare [307]. Acest fapt poate fi corelat și cu apariția benzii caracteristice modurilor de vibrație de deformare a legăturii (δ_{C-H}) caracteristice grupării C-H de la 1470 cm^{-1} [307].

Banda de la aproximativ 2350 cm^{-1} este datorată apei absorbite de KBr din pastilele cu probe [307].

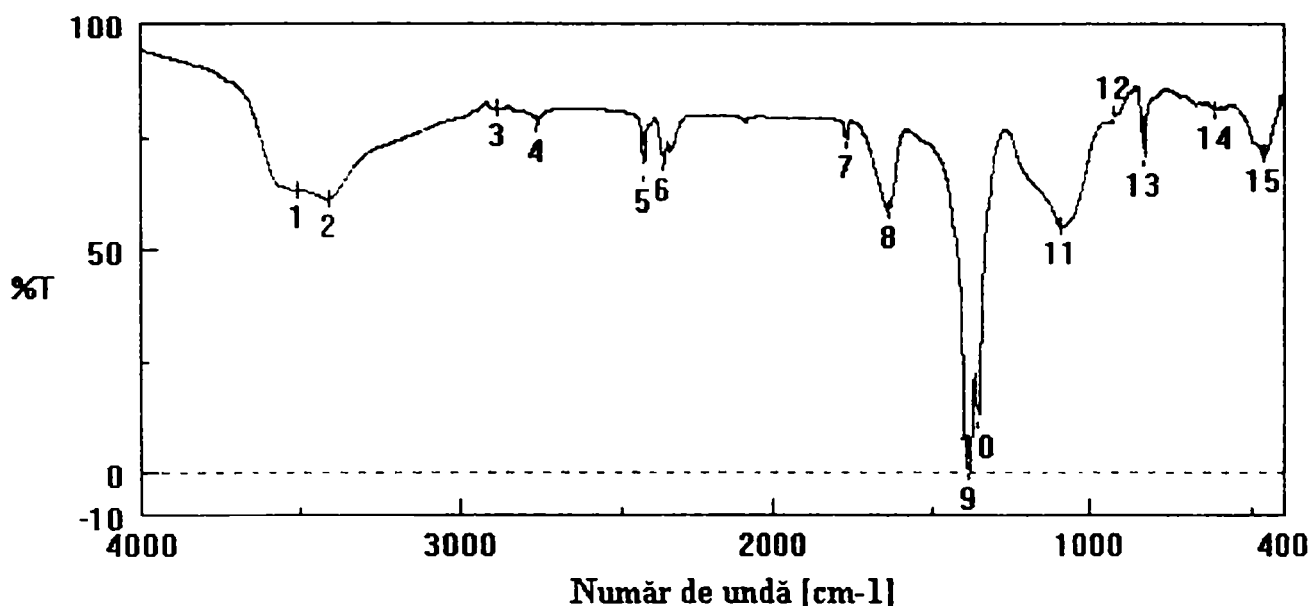


Fig. 3.58. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 150°C

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.58. sunt:

- | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| 1 - 3501; | 2 - 3404; | 3 - 2886; | 4 - 2763; | 5 - 2426; | 6 - 2359; |
| 7 - 1766; | 8 - 1635; | 9 - 1385; | 10 - 1355; | 11 - 1092; | 12 - 924; |
| 13 - 830; | 14 - 614; | 15 - 461. | | | |

Benzile de la 1640 cm^{-1} sunt atribuite modurilor de vibrație caracteristice deformăției de valență ale apei moleculare (δ_{H_2O}) care interacționează prin intermediul legăturilor de hidrogen cu grupările silanol [307,315,327,328]. Banda mai este atribuită totodată și grupărilor OH ale solventului [327]. Tot în această regiune, la 1631 cm^{-1} , conform datelor de literatură apare o

bandă de absorbție intensă, caracteristică deformației de valență a apei moleculare (δ_{H_2O}) ce interacționează prin legături de hidrogen cu azotatul de zinc [325].

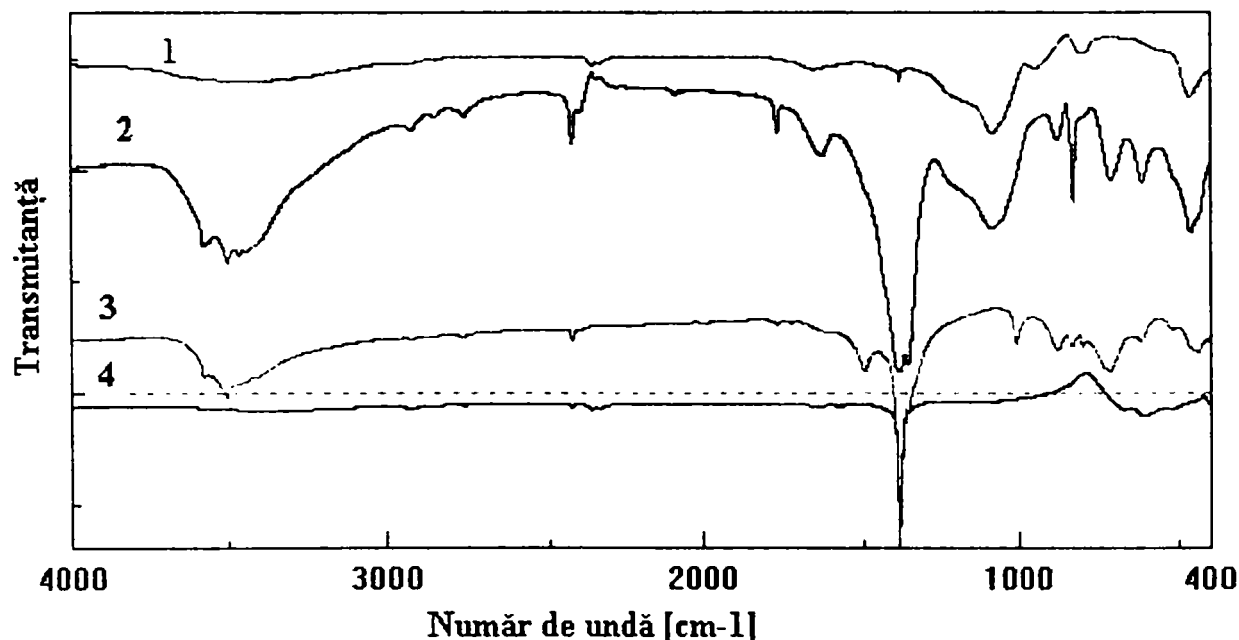


Fig. 3.59. Spectrele FT-IR ale probelor 1-4 tratate termic la 150°C

Benzile din regiunea $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ sunt caracteristice absorbției azotatului de zinc și celui de mangan. Astfel, anionul NO_3^- necomplexat dă naștere la mai multe moduri vibraționale la 1050 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} și 730 cm^{-1} .

În conformitate cu datele de literatură cea mai intensă bandă de absorbție a azotatului de zinc este poziționată la aproximativ 1370 cm^{-1} . Această bandă largă se scindează puternic, odată cu creșterea temperaturii și cu scăderea conținutului de apă de cristalizare a azotatului [325]. De asemenea, tot în această regiune mai există benzile de absorbție datorate vibrațiilor caracteristice legăturilor C-H [327], cât și cea caracteristică KNO_3 , la 1384 cm^{-1} , formată prin reacția dintre ionul NO_3^- și bromura de potasiu utilizată pentru prepararea probelor [324,329].

Benzile de absorbție de la 1060 cm^{-1} , însoțită de umăr poziționat la 1200 cm^{-1} , cea de la 800 cm^{-1} și 460 cm^{-1} sunt toate caracteristice legăturii siliciu – oxigen. Benzile de la 1200 și 1060 cm^{-1} sunt atribuite modurilor optice longitudinale (LO) și respectiv modurilor optice transversale (TO) ale vibrațiilor de alungire antisimetrică ($\nu_{as\ Si-O-Si}$), în timp ce benzile de la 800 și 460 cm^{-1}

sunt ambele asociate vibrațiilor rețelei Si-O-Si de alungire simetrică ($\nu_{Si-O-Si}$) și respectiv de deformare a legăturii ($\delta_{Si-O-Si}$) [322, 324, 330-333].

Banda de la 960 cm^{-1} a fost atribuită grupării SiO(OH), adică vibrațiilor legăturilor SiO și celor asociate cu oxigenul nepunat, care se leagă de un proton [324, 327, 330]. Această bandă mai este atribuită și vibrațiilor legăturii caracteristice Si-OC₂H₅ [330]. Extinderea reacției de policondensare poate fi urmărită prin descreșterea intensității benzii din această regiune ca și consecință a tratamentului termic și o creștere a celei care apare la 800 cm^{-1} [324, 330-332].

În regiunea de la 800 cm^{-1} se suprapun și benzile caracteristice azotatului de zinc de 880 cm^{-1} , 830 cm^{-1} și 710 cm^{-1} [325]. Tot caracteristică azotatului de zinc este și banda slabă și largă de la 610 cm^{-1} , datorată apei de librajie [325]. De asemenea, banda de la 615 cm^{-1} este caracteristică MnO₂. Acesta mai prezintă pe lângă banda de la 615 cm^{-1} (foarte largă și intensă) o bandă de intensitate medie poziționată la 400 cm^{-1} și una de intensitate redusă la 335 cm^{-1} [334-336].

Pe lângă acestea mai apare banda de absorbție largă caracteristică legăturii Zn-O cu mai multe maxime situate la 537 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 488 cm^{-1} , 435 cm^{-1} [337]

Din studiul benzilor de absorbție ale xerogelului corespunzător probei S14, tratat termic la 150°C , în corelație cu spectrele FT-IR ale precursorilor, cât și cu datele de literatură prezentate, se poate face următoarea atribuire a benzilor. Banda largă din domeniul $3750-3000\text{ cm}^{-1}$, este datorată suprapunerii mai multor benzi de absorbție în IR, după cum s-a arătat mai sus, maximele poziționate la aproximativ 3500 cm^{-1} și 3400 cm^{-1} fiind datorate modurilor de vibrație caracteristice grupărilor silanol legate, a grupărilor hidroxilice constituționale și respectiv apei moleculare legată prin legături de hidrogen.

În continuare se poate observa banda de la aproximativ 2890 cm^{-1} , bandă care poate fi atribuită vibrației de valență a legăturii C-H, apărută ca rezultat al reacției de reestificare. Banda de intensitate medie de la 1635 cm^{-1} este caracteristică apei moleculare ce interacționează prin legături de hidrogen cu grupările silanol și cu azotatul de zinc.

Cea mai intensă bandă de absorbție din spectru este banda de la 1385 și respectiv 1355 cm^{-1} , caracteristică anionului NO₃⁻. Se remarcă apoi benzile caracteristice legăturilor Si-O-Si de la 1092 cm^{-1} , însoțită de umăr poziționat la circa 1200 cm^{-1} , și cea de la 460 cm^{-1} . Banda de la aproximativ 800 cm^{-1} , caracteristică tot legăturii Si-O-Si se suprapune peste cea de la 830 cm^{-1} , caracteristică anionului NO₃⁻. În spectrul FT-IR al xerogelului de silice din figura 3.59. (proba 1) această bandă apare distinctă și este poziționată la 795 cm^{-1} .

Banda de intensitate redusă de la 614 cm^{-1} poate fi datorată apei de librajie din azotatul de zinc cât și MnO_2 , existent în probă prin descompunerea parțială a azotatului de mangan. Astfel, se cunoaște că azotatul manganos, încălzit peste 180°C se descompune formând bioxid de mangan:



Chiar și obținerea artificială a bioxidului de mangan se realizează prin descompunerea termică a azotatului manganos sau prin oxidarea acestei sări dizolvată în acid azotic concentrat, cu clorat de potasiu, la cald. Se obține în acest fel MnO_2 , sub forma unei pulberi cristaline de culoare neagră [338]. Acest lucru s-a putut observa și datorită culorii negre intense a xerogelurilor corespunzătoare probelor activate cu mangan tratate termic la temperaturi de $150\text{--}300^\circ\text{C}$, în comparație cu culoarea xerogelului probei de compoziție corespunzătoare matricii gazdă, fără activator (proba 2), tratată termic la aceleași temperaturi.

Banda de la aproximativ 924 cm^{-1} atribuită grupării $SiO(OH)$ este de intensitate relativ scăzută, indicând o cantitate redusă de specii necondensate.

În comparație cu spectrul probei S14, tratată termic la 150°C , cel al probei tratată la 300°C , ilustrat în figura 3.60., prezintă aceleași benzi de absorbție ca și proba tratată la 150°C . Cu deosebirea că intensitatea benzilor caracteristice ionului NO_3^- , de la 1384 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} sunt mult mai reduse în intensitate și mai înguste. De asemenea, banda de la aproximativ 830 cm^{-1} se suprapune peste cea de la 932 cm^{-1} .

Se constată de asemenea reducerea intensității benzii de la 3400 cm^{-1} , caracteristică grupărilor silanol. Benzile de la 3500 cm^{-1} și 1600 cm^{-1} dovedesc prezența apei moleculare în probă, datorită probabil proceselor de rehidratare ulterioare.

Apariția benzii centrate la circa 495 cm^{-1} , cu mai multe maxime ce se suprapun peste banda caracteristică legăturilor siloxanice de la 440 cm^{-1} dovedește prezența oxidului de zinc în probă.

Se constată că banda de absorbție de la 932 cm^{-1} devine mai intensă decât banda de la 1052 cm^{-1} . După cum se va vedea în continuare, din spectrul xerogelului de silice tratat termic la 500°C , ea reflectă apariția altor moduri de vibrație pe lângă cele datorate grupării $SiO(OH)$. Atribuirea acestei benzi este destul de controversată în literatură. Astfel, ea a fost atribuită modurilor de vibrație corespunzătoare alungirii legăturii $Si-O-X$, unde X este un alt cation în afară de siliciu. În cazul concret al compozițiilor cu conținut de oxid de zinc, banda a fost atribuită legăturii $Si-O-Zn$, în care zincul este coordonat tetraedric [339]. În continuare se arată că

existența dubletului din regiunea $1200-900\text{ cm}^{-1}$, prin dispariția degenerării, cu formarea unei structuri asimetrice, indică o creștere a numărului legăturilor Si-O-X. Totodată, se mai remarcă deosebirile din regiunea $600-400\text{ cm}^{-1}$, datorate creșterii conținutului de oxid de zinc din probă, prin apariția vibrațiilor caracteristice legăturii Zn-O de la 500 cm^{-1} , care apar la început ca un umăr, la maximum datorat vibrațiilor de deformare caracteristice legăturilor siloxanice și care cresc apoi ca intensitate, până când apare un dublet vizibil. Astfel, se arată în continuare, că regiunea de la 600 la 400 cm^{-1} , prezintă o deplasare marcantă a maximelor benzilor de la 490 cm^{-1} la 525 cm^{-1} , pe măsură ce crește conținutul de ZnO [339].

Alți autori, atribuie atât banda de absorbție de la $900-950\text{ cm}^{-1}$ și 550 cm^{-1} prezenței legăturilor Zn-O-Si [248,340]. Conform altor date [306], după calcinarea la 500°C a filmelor obținute prin procesare sol-gel, apar două benzi cu maxime la circa 915 cm^{-1} și 570 cm^{-1} , care sunt atribuite modurilor de vibrație antisimetrică ale legăturilor caracteristice grupării $[SiO_4]$ și respectiv $[ZnO_4]$.

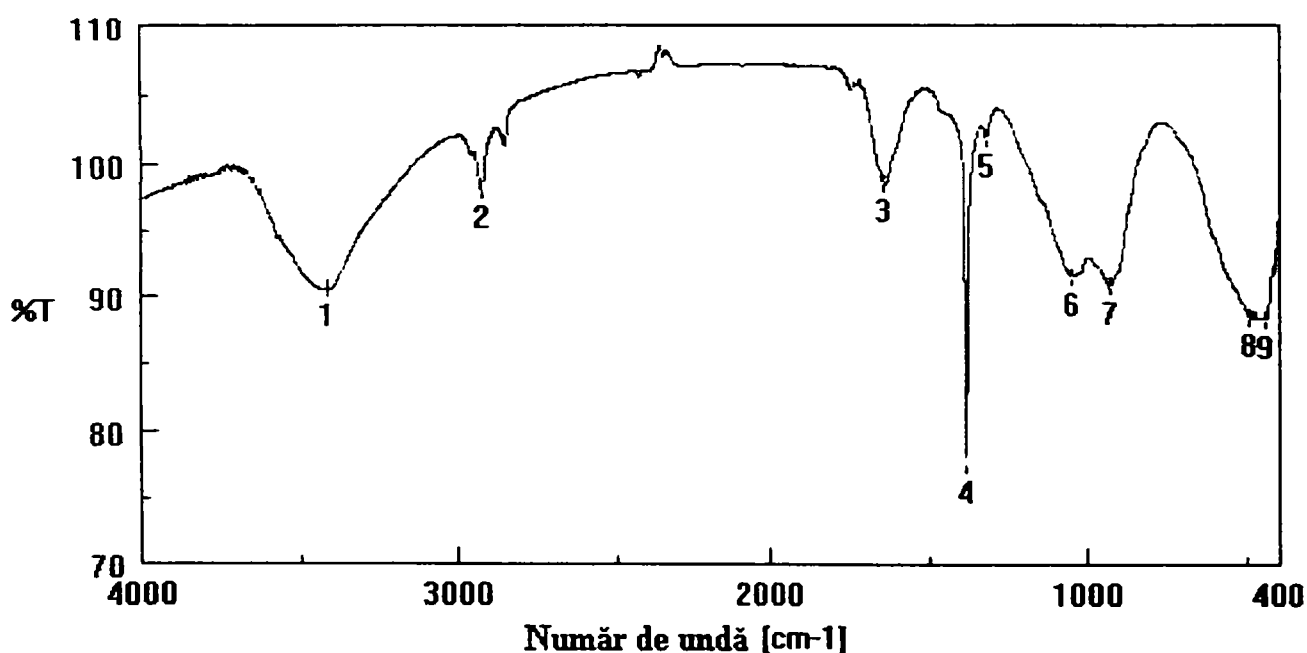


Fig. 3.60. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 300°C
Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.60. sunt:

1 - 3408; 2 - 2929; 3 - 1639; 4 - 1384; 5 - 1322; 6 - 1052;
7 - 932; 8 - 495; 9 - 440.

În orice caz, așa cum arată și alte studii evoluția structurii silicatică poate fi înțeleasă prin urmărirea evoluției modurilor de vibrație caracteristice alungirii legăturii Si – O – Si [306].

Probele tratate la 150°C prezintă un singur maxim centrat la circa 1090 cm^{-1} , de o formă care este complet tipică silicaților amorfi. Prin creșterea temperaturii de tratament termic, crește în intensitate banda de la circa 930 cm^{-1} , care reflectă tendința spre depolimerizare a rețelei silicatică [341].

În figura 3.61. este prezentat spectrul FT-IR al xerogelului probei S14, calcinat la 500°C, iar în figura 3.62 cel al precursorilor și al xerogelului corespunzător matricei gazdă, fără activator.

Din analiza spectrului prezentat în figura 3.61. se constată reducerea foarte puternică a intensității benzii poziționate la 1384 cm^{-1} , caracteristice anionului NO_3^- . Benzile de la 3425 cm^{-1} și de la 1628 cm^{-1} , caracteristice apei moleculare sunt ușor mai reduse ca intensitate.

Cel mai important aspect îl reprezintă creșterea puternică în intensitate a benzii de la 934 cm^{-1} , aceasta devenind mai intensă decât cea de la 1022 cm^{-1} , aceasta din urmă apărând ca un umăr la banda de la 934 cm^{-1} .

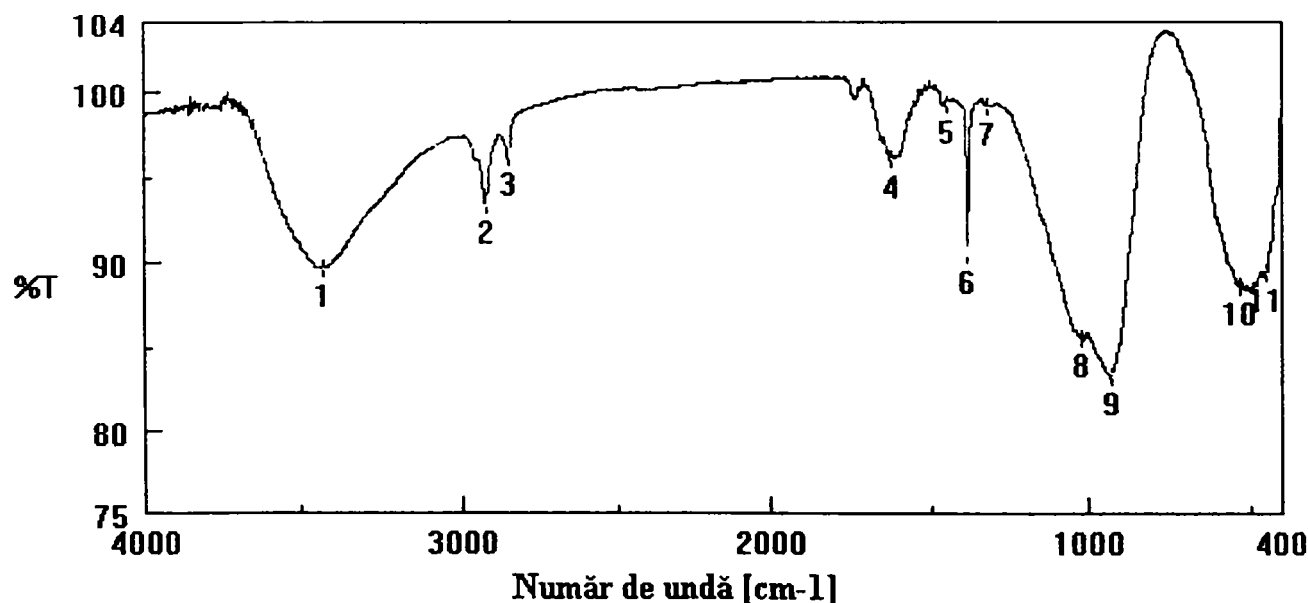


Fig. 3.61. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 500°C

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.61. sunt:

1-3425;	2-2925;	3-2854;	4-1628;	5-1451;	6-1384;
7-1322;	8-1022;	9-934;	10-532;	11-447.	

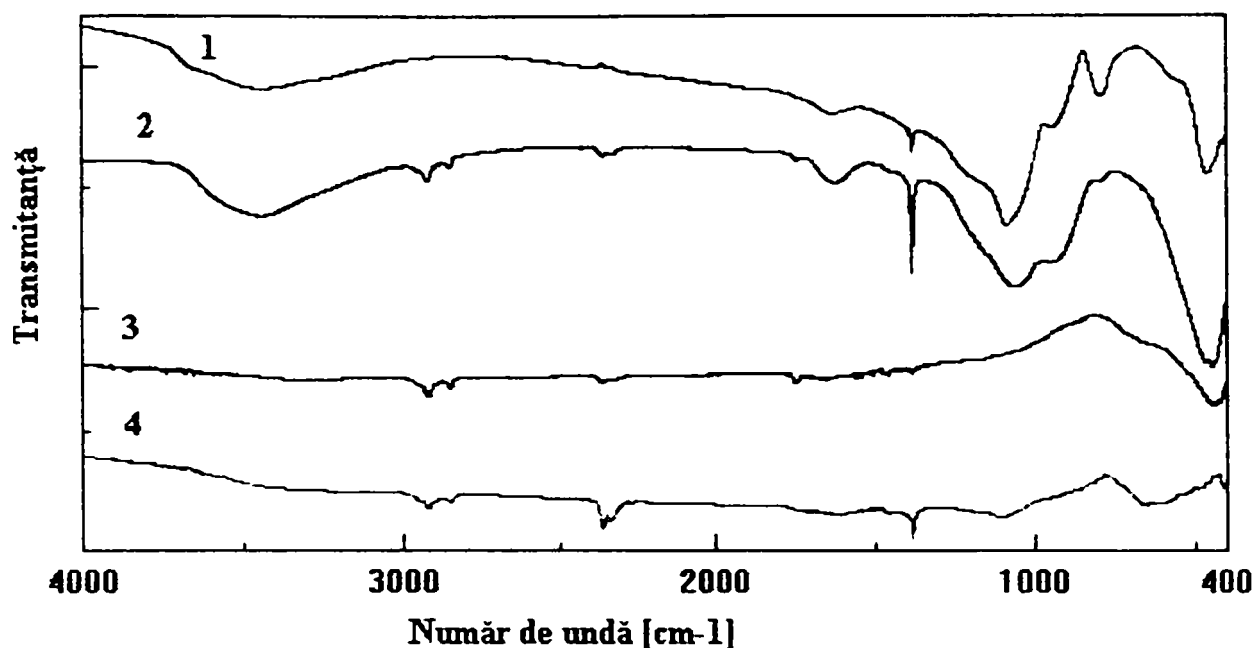


Fig. 3.62. Spectrul FT-IR al probelor 1-4 tratate termic la 500°C

Deplasarea maximului de absorbție în IR la aproximativ 930 cm^{-1} , este o caracteristică a anionilor silicatici mono sau dimeri [341]. În regiunea de la circa 600 cm^{-1} la 400 cm^{-1} se constată intensificarea benzii de la 532 cm^{-1} , caracteristică grupărilor $[ZnO_4]$ care devine mai intensă decât cea caracteristică modurilor de vibrație de deformare ale legăturilor siloxanice.

Așa după cum s-a arătat mai sus se poate constata din studiul figurii 3.62. că spectrul FT-IR al gelului de silice calcinat la 500°C (proba 1), are cea mai intensă bandă de absorbție la circa 1090 cm^{-1} , iar banda poziționată la aproximativ 947 cm^{-1} este mult mai redusă ca intensitate. De asemenea, din figura 3.62. (proba 2) se constată că spectrul FT-IR al probei 3 prezintă benzile caracteristice ale oxidului de zinc, poziționate la frecvențele menționate mai sus [337].

În spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14, calcinat la 700°C, prezentat în figura 3.63., se constată reducerea intensității benzii din regiunea 2900 cm^{-1} , ceea ce denotă eliminarea, în cea mai mare parte, a componentei organice. Se constată de asemenea, îngustarea cât și o intensificare a benzilor din regiunile $1200-800\text{ cm}^{-1}$ și $600-400\text{ cm}^{-1}$.

În figurile 3.64. și 3.65 sunt prezentate spectrele FT-IR ale xerogelului corespunzător probei S14, calcinat la 900°C și respectiv la 1250°C.

Prin compararea benzilor de absorbție, din regiunea $400-1100\text{ cm}^{-1}$, ale spectrului FT-IR prezentat în figura 3.64, se constată că acestea sunt în concordanță cu datele din literatură referitoare la spectrul IR al willemitei [103,261,342,343].

Astfel, conform referințelor bibliografice [261,343] spectrul de absorbție în IR al willemitului prezintă următoarele caracteristici: la 460 cm^{-1} o bandă mai largă, de intensitate medie; 575 cm^{-1} , bandă intensă de lățime medie; 613 cm^{-1} , bandă intensă de lățime medie; 852 cm^{-1} , și 868 cm^{-1} , bandă largă intensă; 902 cm^{-1} , bandă de lățime medie foarte intensă; 931 cm^{-1} , bandă largă intensă; 983 cm^{-1} , bandă largă intensă și 1080 cm^{-1} , un umăr.

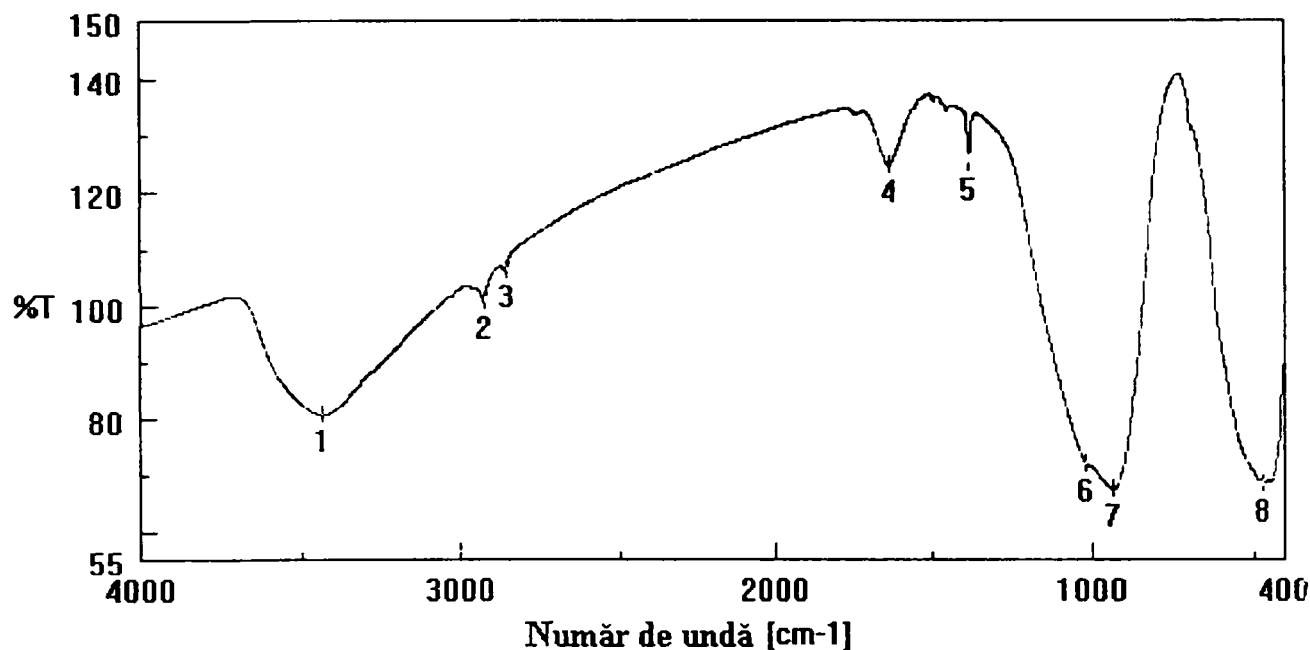


Fig. 3.63. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 700°C

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.58. sunt:

1-3426; 2-2925; 3-2854; 4-1631; 5-1384; 6-1022;
7-934; 8-446.

În spectrul probei din figura 3.64. se mai constată că față de benzile caracteristice willemitului, mai apare banda de la circa 1020 cm^{-1} , dar de intensitate mult mai redusă, în comparație cu spectrul probei calcinate la 700°C . De asemenea, se mai remarcă o structurare a benzii în domeniul $1100-1500\text{ cm}^{-1}$, cât și prezența apei adsorbite de probă și de bromura de potasiu.

Se constată totodată dispariția benzii de la circa 2900 cm^{-1} , caracteristică legăturilor C-H.

Spectrul FT-IR al probei calcinate la 1250°C , din figura 3.65. confirmă prezența willemitului bine cristalizat, practic pur, în sensul că nu apar benzi care să ateste prezența altor faze amorfe.

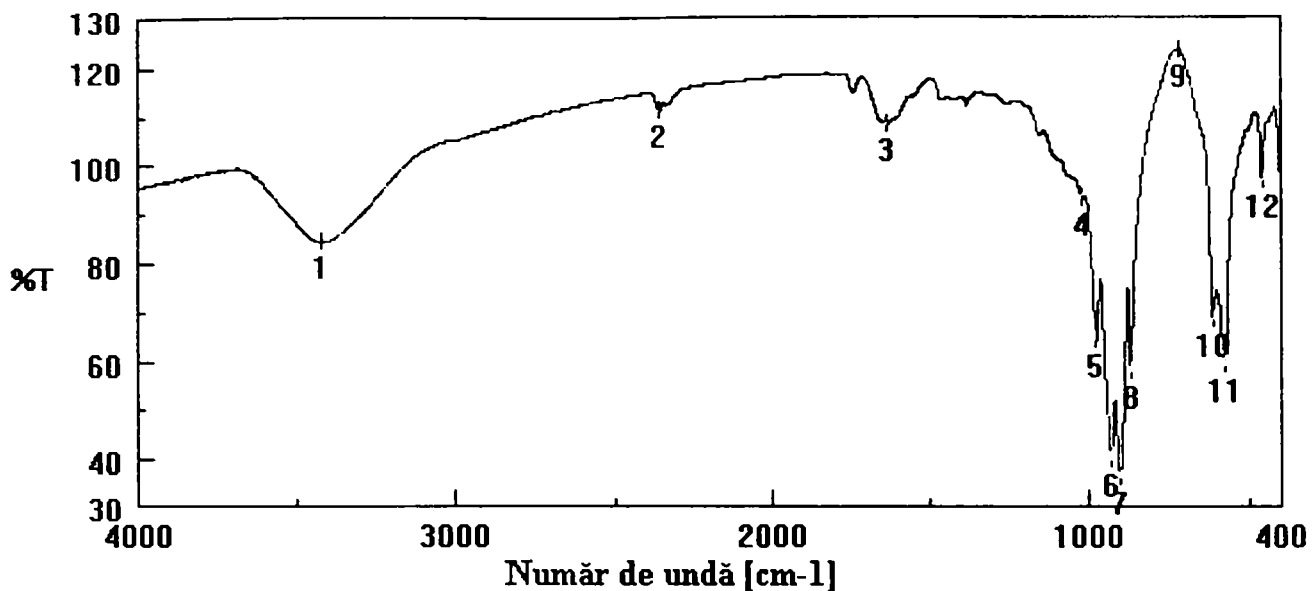


Fig. 3.64. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 900°C

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.64. sunt:

- | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1-3417; | 2-2360; | 3-1631; | 4-1020; | 5-978; | 6-931; |
| 7-903; | 8-870; | 9-720; | 10-615; | 11-576; | 12-460; |

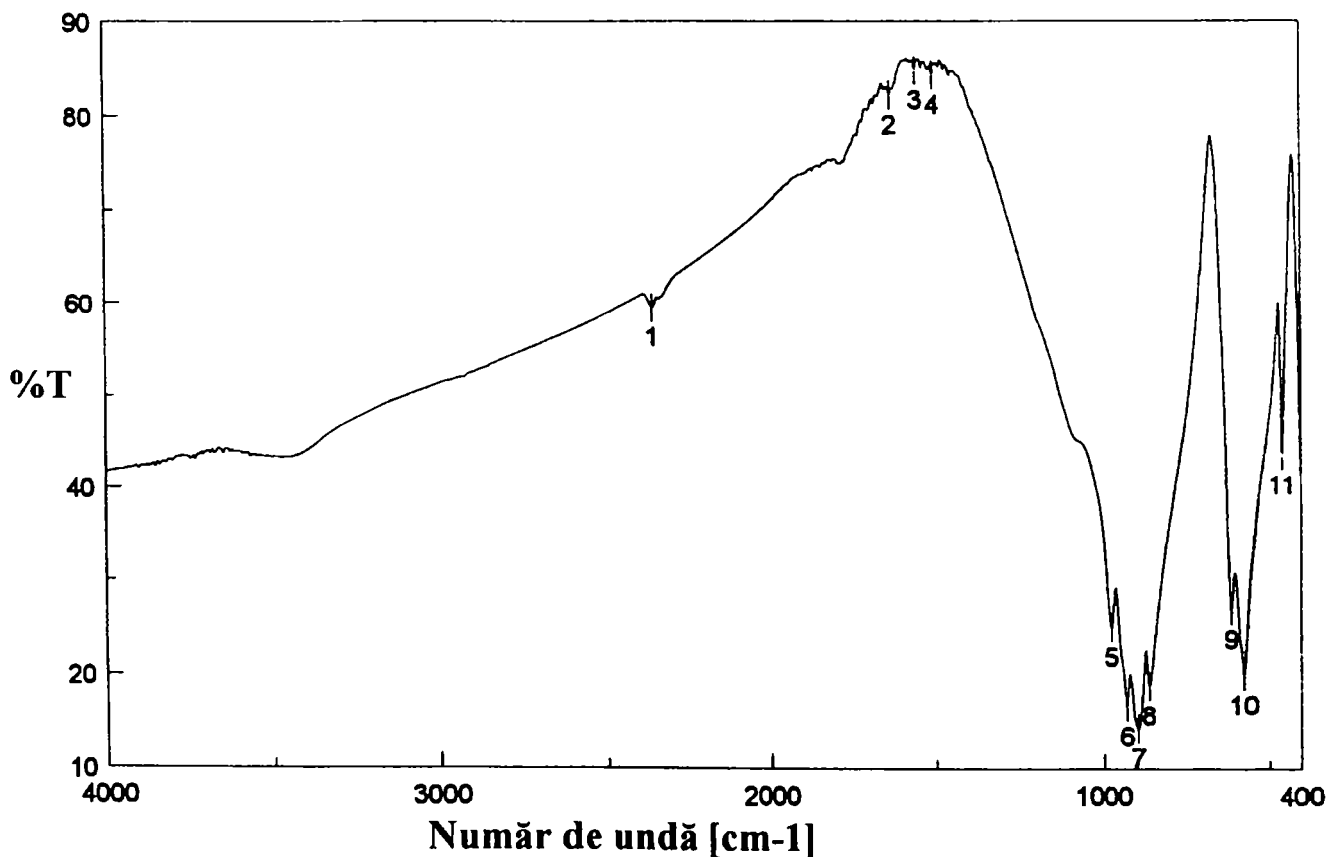


Fig. 3.65. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 1250°C

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.65. sunt:

1-2360; 2-1685; 3-1635; 4-1507; 5-977; 6-931;
7-898; 8-866; 9-612; 10-573; 11-458.

În figurile 3.66, 3.67 și 3.68 sunt ilustrate spectrele FT-IR ale xerogelului corespunzător probei S17, tratat termic la $500^\circ C$, la $900^\circ C$ și respectiv la $1250^\circ C$.

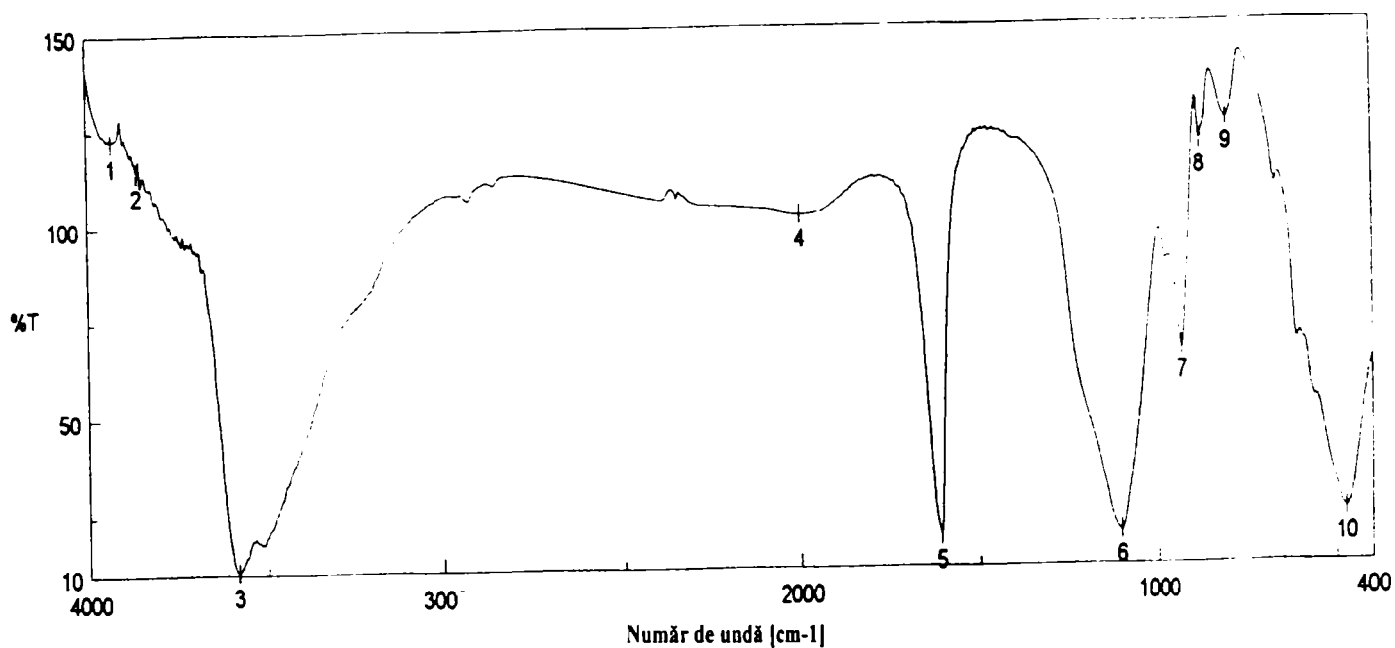


Fig. 3.66. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S17 tratat termic la $500^\circ C$

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.66. sunt:

1-3929; 2-3860; 3-3583; 4-1999; 5-1607; 6-1102;
7-929; 8-874; 9-802; 10-471;

Spre deosebire de probele obținute din precursori azotați de zinc și mangan, în cazul probelor la a căror sinteză s-a utilizat clorură de zinc și clorură de mangan, pentru temperaturi de calcinare sub $500^\circ C$, nu s-au putut efectua determinări de spectroscopie FT-IR datorită higroscopicității foarte ridicate a probelor.

În comparație cu spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la $500^\circ C$, spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S17 tratat termic la aceeași temperatură, prezintă o intensitate mult mai ridicată a benzilor de la 1607 cm^{-1} , de la circa 3420 cm^{-1} , cât și de la 3583 cm^{-1} , datorate apei adsorbite și respectiv legăturilor silanol.

Se constată de asemenea, existența benzii largi și foarte intense cu maximul poziționat la 1102 cm^{-1} , cu o inflexiune la circa 1200 cm^{-1} , care sunt asociate legăturilor siloxanice ($TO\ v_{as\ Si-O-Si}$ și respectiv $LO\ v_{as\ Si-O-Si}$). Față de proba S14 se constată că maximul de absorbție este deplasat spre numere de undă mai mari și că banda nu mai apare ca o dedublare a maximului de la 934 cm^{-1} , ci ca o bandă distinctă, separată. Această deplasare spre numere de undă mai mari a maximului de absorbție reflectă existența în probă a unei specii cu tendință de policondensare mai ridicată [341], așa cum este silicea. De asemenea, așa cum s-a prezentat anterior spectrul FT-IR al gelului de silice calcinat la 500°C , are maximul de absorbție în IR poziționat 1090 cm^{-1} .

Maximul de absorbție poziționat la circa 930 cm^{-1} este mult mai redus ca intensitate în comparație cu proba S14.

Spre deosebire de proba S14, la Proba S17 se evidențiază maximul de absorbție de la 802 cm^{-1} , asociat modurilor de vibrație de alungire simetrică a legăturii Si-O-Si.

În regiunea de la aproximativ $400-600\text{ cm}^{-1}$ se constată că cea mai intensă bandă este cea datorată vibrațiilor de deformație ale legăturii Si-O-Si, peste care se suprapun și benzile caracteristice legăturilor Zn-O (care sunt de intensitate mult mai redusă în comparație cu cele din spectrul probei S14) cât și banda de absorbție caracteristică $ZnCl_2$ de la 516 cm^{-1} [344].

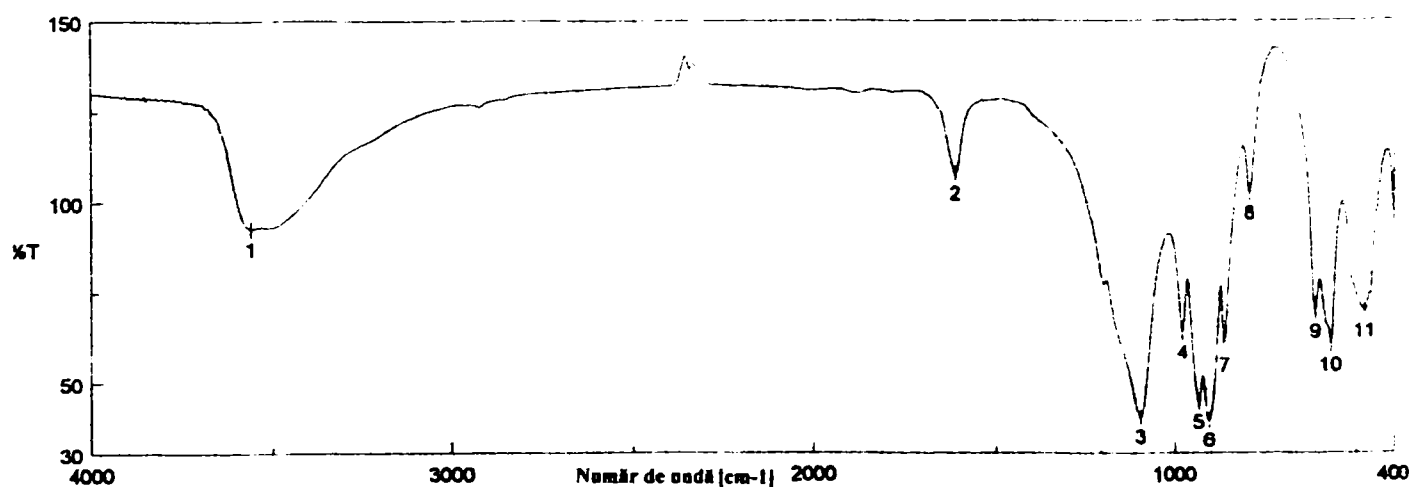


Fig.3.67. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S17 tratat termic la 900°C

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.67. sunt:

- | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| 1-3564; | 2-1617; | 3-1094; | 4-978; | 5-933; | 6-906; |
| 7-868; | 8-795; | 9-616; | 10-576; | 11-478. | |

Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S17 calcinat la $900^\circ C$, evidențiază apariția benzilor de absorbție caracteristice willemitei. În comparație cu spectrul FT-IR al probei S14 calcinată la aceeași temperatură prezentată în figura 3.64., în spectrul IR al probei S17 se constată că banda de la 478 cm^{-1} este mai largă și mai intensă. În plus, se constată prezența benzilor de la 795 cm^{-1} și cea de la 1094 cm^{-1} , care mai prezintă un umăr la circa 1200 cm^{-1} , care toate sunt caracteristice legăturilor siloxanice, ceea ce demonstrează existența silicei libere în probă, alături de willemite.

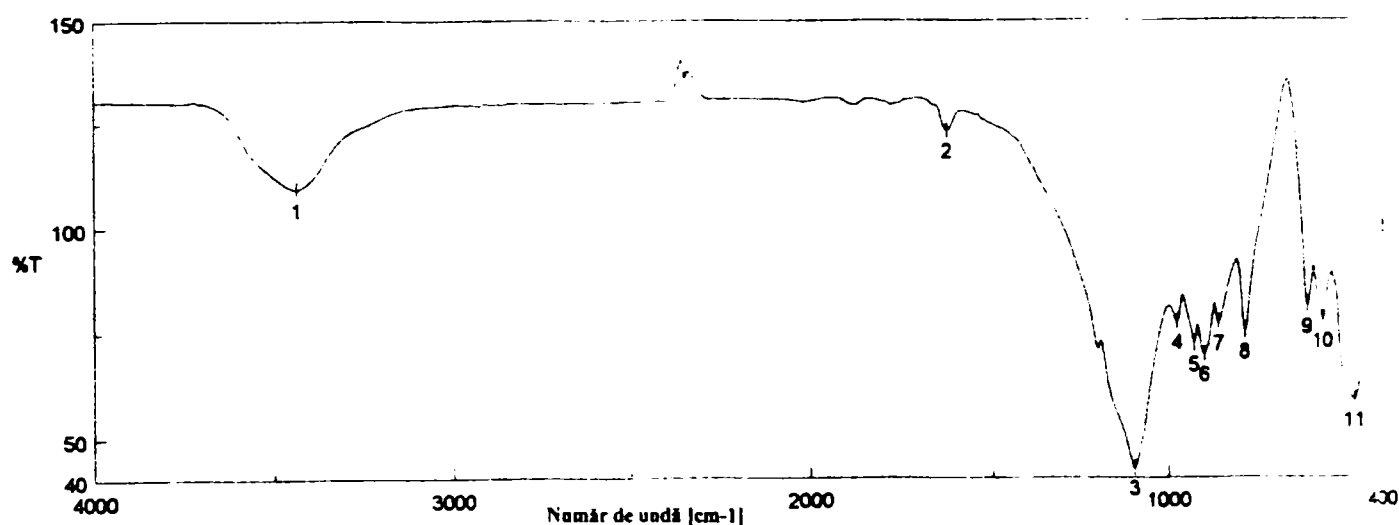


Fig. 3.68. Spectrul FT-IR al xerogelului corespunzător probei S17 tratat termic la $1250^\circ C$

Pozițiile maximelor marcate (în cm^{-1}) din figura 3.68. sunt:

1-3436; 2-1627; 3-1095; 4-978; 5-931; 6-903;
7-864; 8-794; 9-618; 10-573; 11-482.

În comparație cu spectrul FT-IR al probei S17, calcinată la $900^\circ C$, în spectrul FT-IR al aceleiași probe calcinate la $1250^\circ C$, prezentat în figura 3.68., se constată o intensificare și o ușoară lărgire a benzilor de absorbție caracteristice legăturilor Si-O-Si, poziționate la 482 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} și 1200 cm^{-1} . Astfel, dacă la proba calcinată la $900^\circ C$, intensitatea benzilor de absorbție caracteristice willemitei și silicei libere era aproape aceeași, în cazul probei calcinate la $1250^\circ C$, intensitatea benzii caracteristice silicei libere poziționată la 1095 cm^{-1} este cu circa 35% mai mare decât cea a benzii caracteristice willemitei poziționată la 903 cm^{-1} , ceea ce denotă existența unei cantități mai mari de silice liberă în proba tratată termic la $1250^\circ C$.

În figurile 3.69., 3.70., 3.71., 3.72. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale xerogelului corespunzător probei S14 calcinat la $150^\circ C$, $500^\circ C$, $900^\circ C$ și respectiv $1250^\circ C$.

Spectrele au fost executate cu un difractometru RX DRON 3, utilizând radiația $CuK\alpha$. Spectrul de difracție RX al probei S14, calcinată la $150^\circ C$, prezentat în figura 3.69., pune în evidență existența a două faze cristaline și anume a două forme de azotați bazici de zinc $Zn(NO_3)(OH)\cdot H_2O$, (JCPDS 47-0965) simbolizat 1 și $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8\cdot 2H_2O$, (JCPDS 24-1460) simbolizat 2.

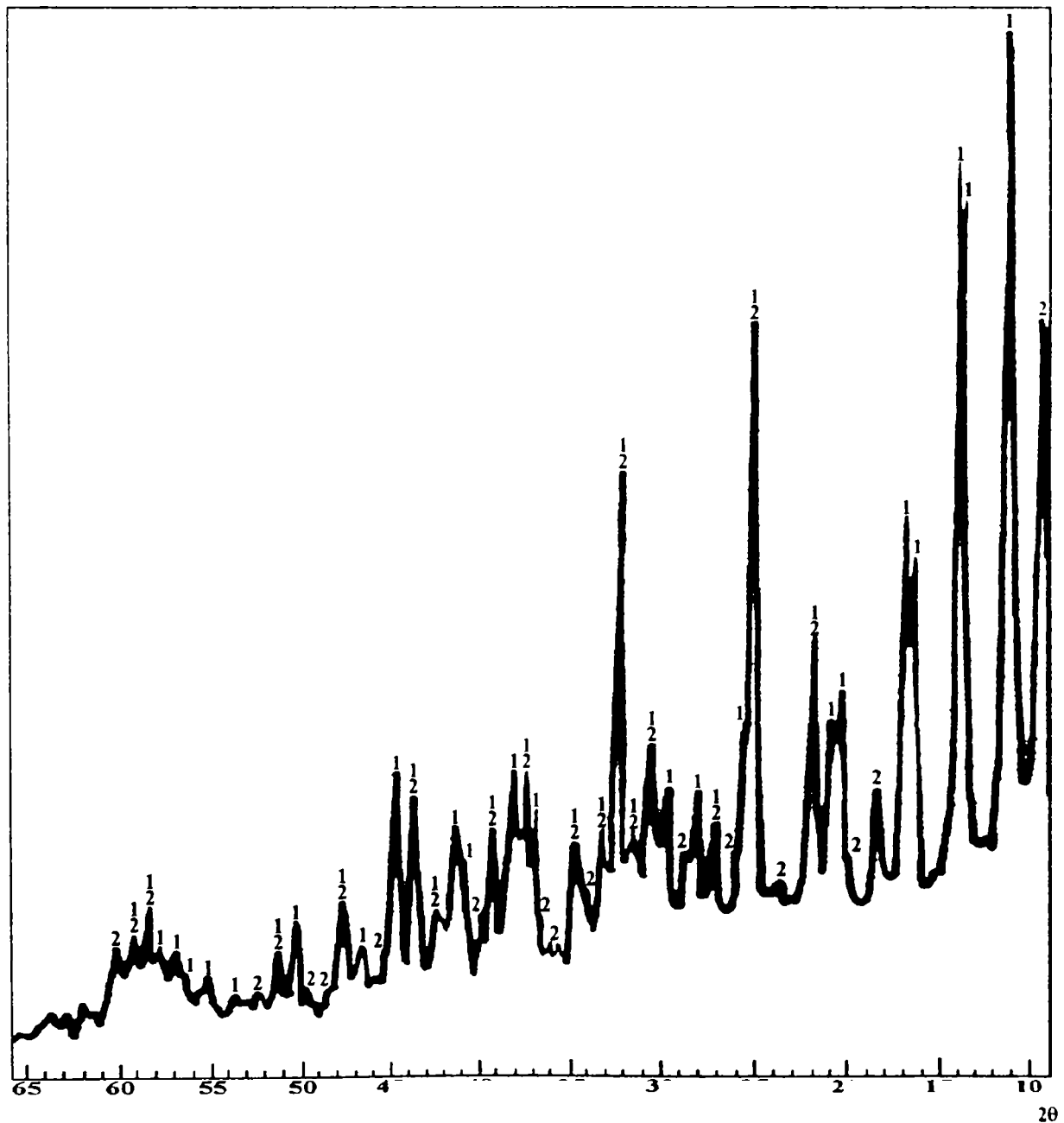


Fig. 3.69. Spectrul RX al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la $150^\circ C$

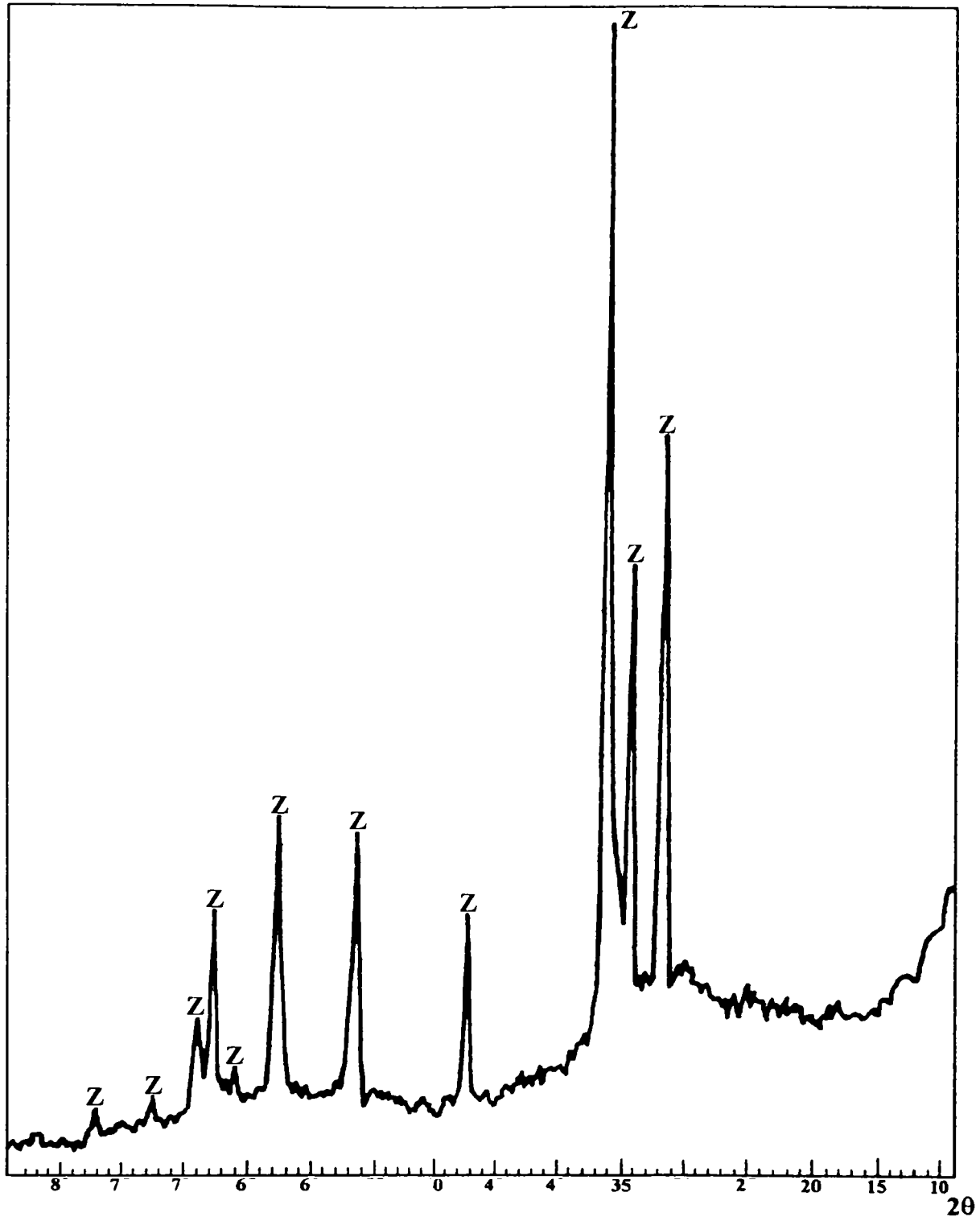


Fig. 3.70. Spectrul de difracție RX al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 500°C

Această evoluție cu temperatura este în acord cu datele de literatură, care menționează că azotatul de zinc, prin încălzire la 130°C, formează azotat bazic de zinc, iar la încălzire peste 200°C se descompune în ZnO și NO_2 [320]. Totodată, aceasta justifică și banda de absorbție intensă, poziționată la circa 3500 cm^{-1} , caracteristică grupării hidroxil constituționale, din spectrele FT-IR ale probei S14, cât și ale azotatului de zinc, ambele calcinate la 150°C.

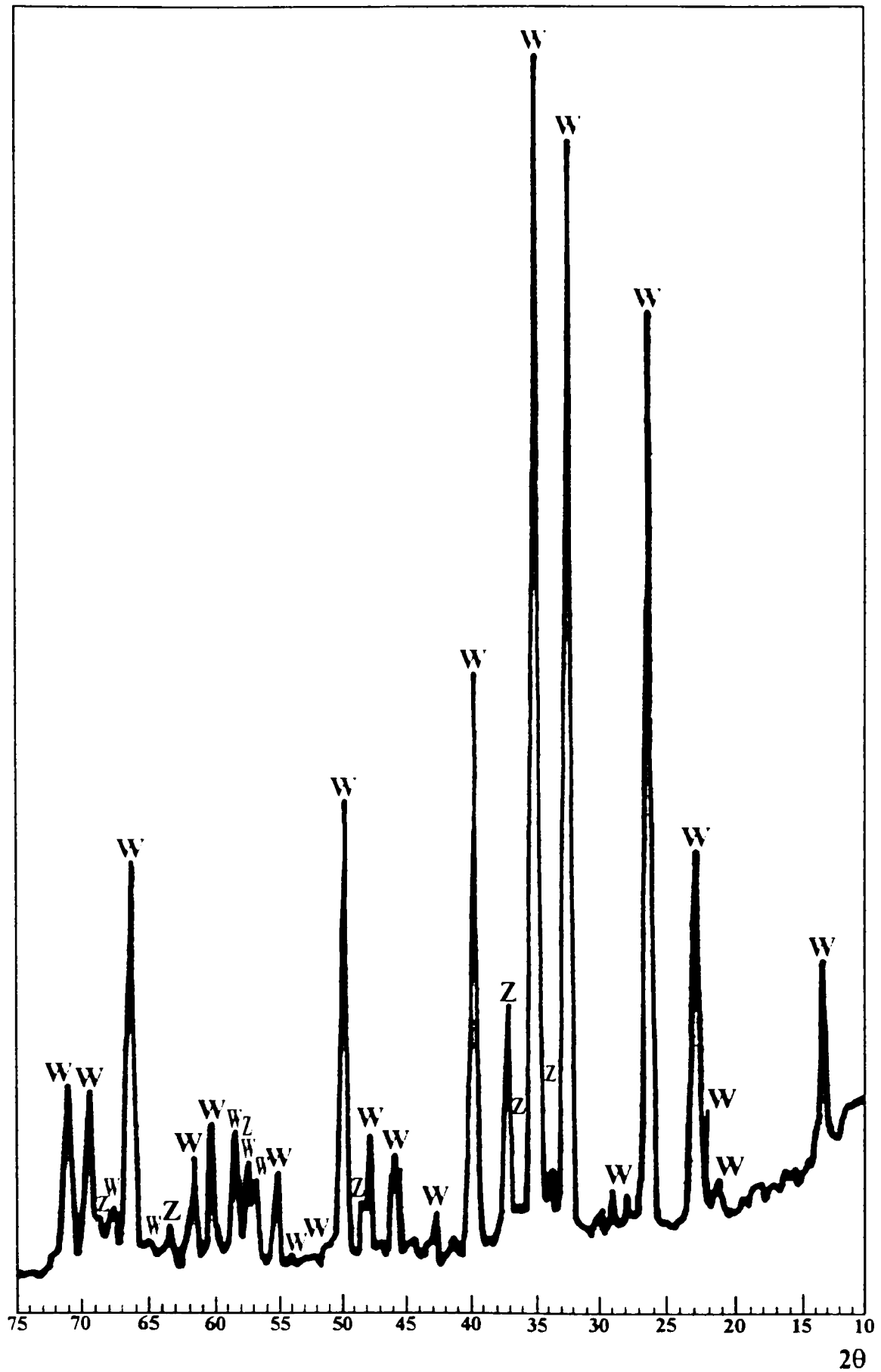


Fig. 3.71. Spectrul de difracție RX al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 900°C

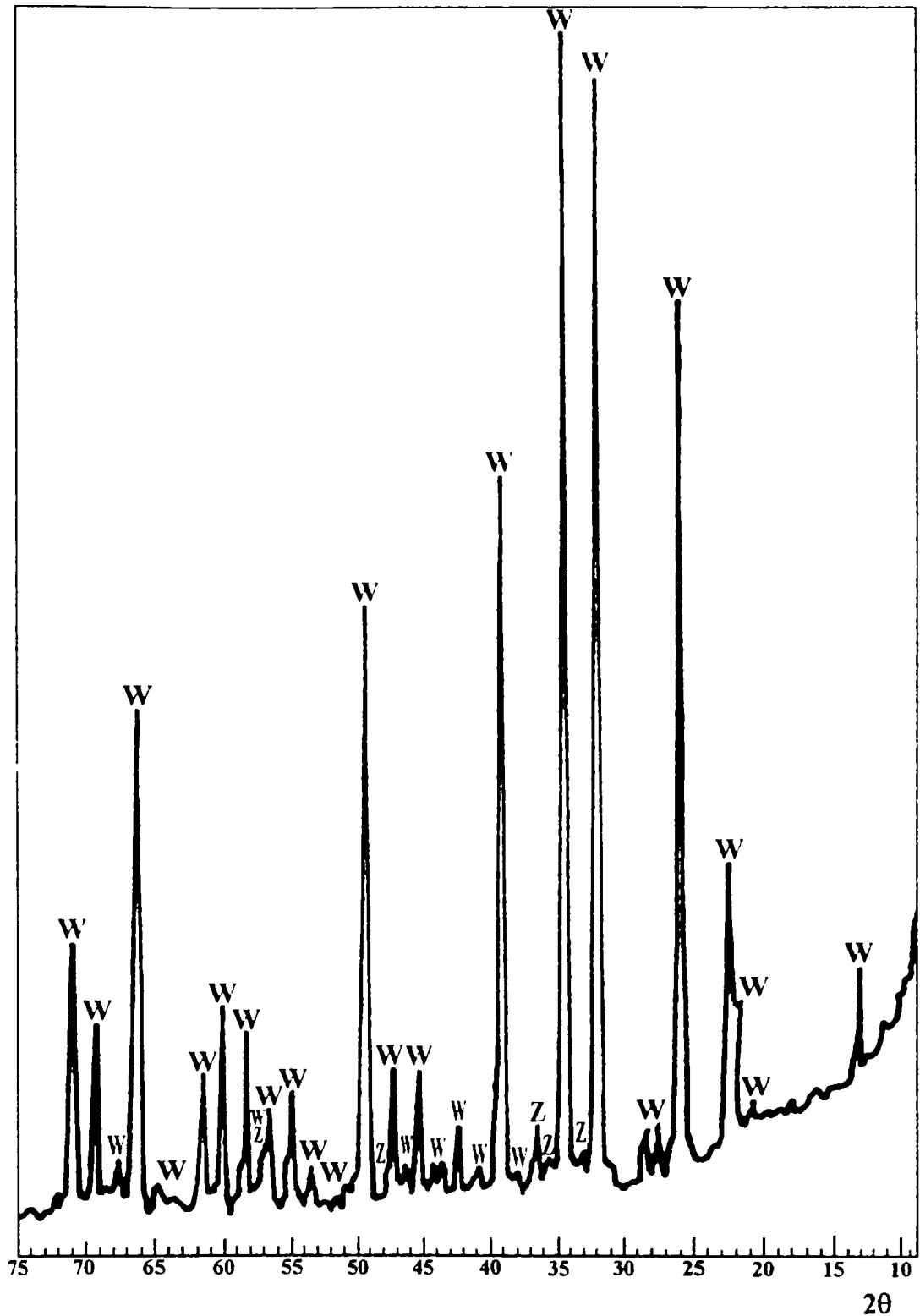


Fig. 3.72. Spectrul de difracție RX al xerogelului corespunzător probei S14 tratat termic la 1250°C

Proba S14, tratată termic la 500°C, în conformitate cu spectrul RX prezentat în figura 3.70. conține oxid de zinc (marcat Z) ca singură fază cristalină. În spectrul RX nu s-a evidențiat prezența altor faze cristaline, ca rezultat al formării unor compuși intermediari. După cum se cunoaște, silica se găsește sub formă amorfă.

Spre deosebire de alte date prezentate în literatură [250], care arată că la probele tratate termic sub 750°C , obținute din aceeași precursori, nu au fost observate linii de difracție RX, în spectrele de difracție RX ale probei S14, calcinată la 150°C și respectiv 500°C , au fost puse în evidență fazele cristaline rezultate în urma descompunerii azotatului de zinc. Aceasta este în acord cu alte referințe din literatură care arată că sinteza prin procedeul sol-gel a silicaților, în care se utilizează ca precursori tetraoxidul de siliciu (TEOS), și alcoxi metalici sau săruri, duce adesea la formarea oxizilor metalici cristalini în stadiul intermediar al sintezei [248,341].

De asemenea, se precizează că prepararea ortosilicaților derivați din sol-gel este și mai complicată datorită substanțialei diferențe dintre structurile intermediare și finale ale anionilor silicatici. Astfel, în mod obișnuit în etapa de gelifiere are loc policondensarea acestora, în timp ce produsul final trebuie să aibă structura anionului silicatic monomer [341].

Fazele cristaline identificate din spectrul RX al probei S14, tratate termic la 900°C , prezentat în figura 3.71., sunt willemitul (W) bine cristalizat, prezentând maxime de difracție bine dezvoltate și înguste și oxidul de zinc (Z). Se observă că maximum de difracție caracteristic oxidului de zinc de la $\theta = 18.13$ ($d = 2.4759$, $I/I_0 = 100$) este redus ca intensitate în comparație cu cele caracteristice willemitului. Astfel, valoarea raportului R (ca măsură a gradului de transformare), așa cum a fost definit în capitolul 3.2.1.2., este de 2.44., în comparație cu 0.05 determinată în cazul probei A2, calcinată de asemenea la 900°C , cu palier de 2 ore, obținută prin sinteză în stare solidă din ZnO și silice amorfă Fluka.

Spectrul de difracție RX al probei S14, calcinată la 1250°C , prezentat în figura 3.72, pune în evidență existența willemitului, foarte bine cristalizat, alături de oxidul de zinc, acesta din urmă în cantități foarte reduse.

Valoarea raportului R determinată pentru această probă este 13, în comparație cu proba A9 (capitolul 3.2.1.2.), obținută prin sinteză în stare solidă din precursorii menționați mai sus, calcinată tot la 1250°C , cu palier de 2 ore, pentru care valoarea calculată a fost de 0.59, fiind de aproximativ 22 de ori mai scăzută decât cea a probei S14 obținută prin procedeul sol-gel. Totuși, în raport cu probele obținute prin sinteză în stare solidă, având ca sursă de silice silicea amorfă Romsil ultrafin, calcinate la 1150°C cu palier de 3 ore, în cazul probei obținute prin sinteză sol-gel valoarea raportului R este mult mai mică (de circa 9 ori).

În figura 3.73 este prezentat spectrul de difracție RX al probei S17, calcinată la 1250°C .

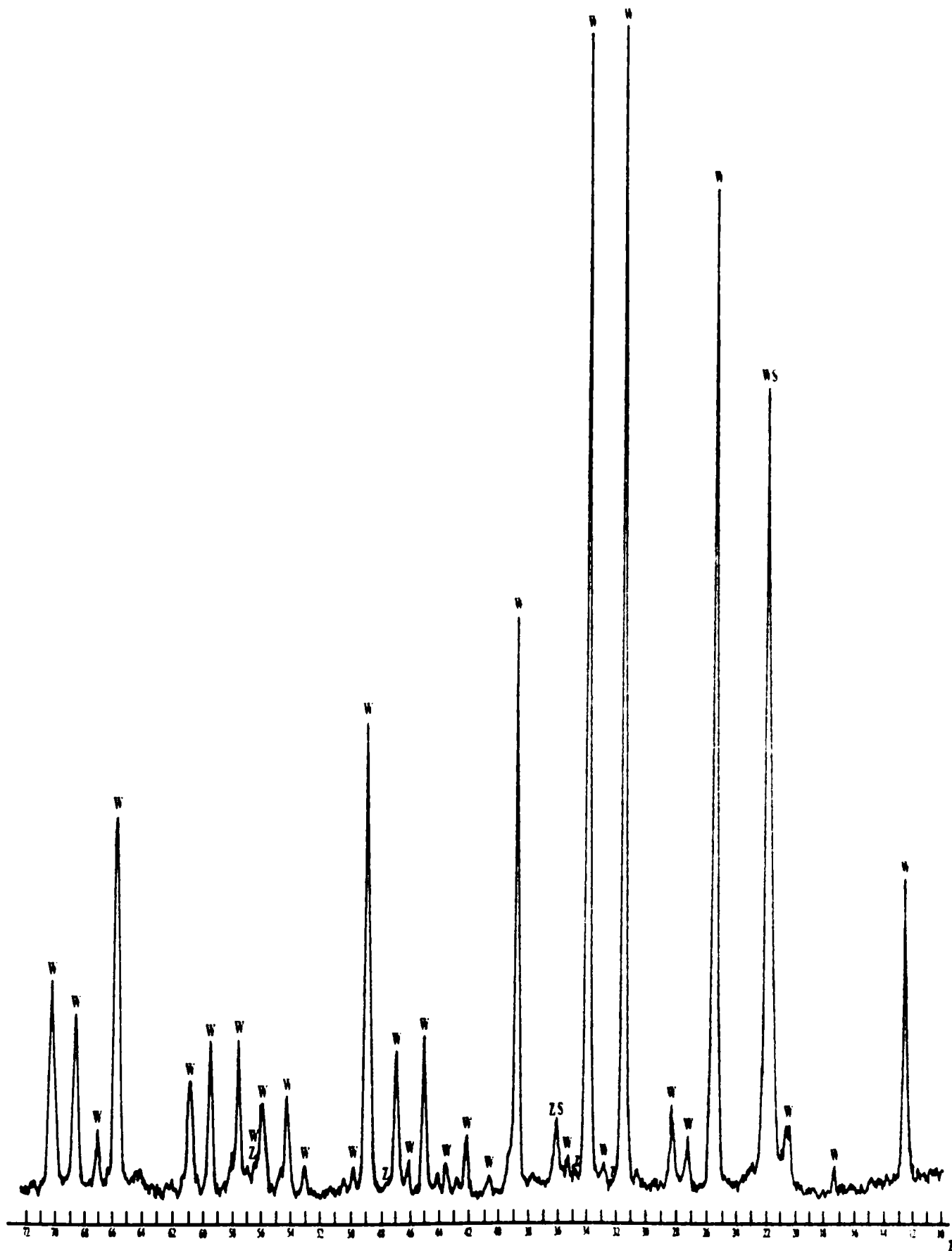


Fig. 3.73. Spectrul de difracție RX al xerogelului corespunzător probei S17 tratat termic la 1250°C

Fazele cristaline puse în evidență de spectrul RX al probei S17 tratată termic la 1250°C , prezentat în figura 3.73. sunt: willemitul (W), bine cristalizat, oxidul de zinc (în cantități reduse) și cristobalitul. Așa cum s-a arătat și în capitolul 3.2.1.2., identificarea cristobalitului s-a făcut pe baza intensității maximului de difracție corespunzător willemitolui de la $d = 4.10 \text{ \AA}$ ($\theta = 10.823$, $I/I_0 = 18$), care de această dată, datorită intensității mult mai mari nu mai apare ca scindare la maximul de difracție de la $d = 4.026 \text{ \AA}$ ($\theta = 11.03$, $I/I_0 = 35$), caracteristic tot willemitolui. Intensitatea relativă a maximului poziționat la $d = 4.026 \text{ \AA}$ este de 67%, în comparație cu 35%, prevăzută de fișa JCPDS. Aceasta duce la presupunerea conform căreia sporirea intensității maximului de la $d = 4.10 \text{ \AA}$ caracteristic willemitolui se datorează prezenței cristobalitului a cărui maxim de difracție este poziționat la $d = 4.0397 \text{ \AA}$ ($\theta = 10.99$, $I/I_0 = 100$). Această observație este în acord și cu spectrul FT-IR al probei S17, calcinată la 1250°C , prezentat în figura 3.68., unde benzile de absorbție caracteristice silicei libere sunt foarte intense.

Culoarea de emisie luminescentă a probelor, determinată prin observare vizuală a fost verde. La fel ca și în cazul probelor S1-S12 și în cazul probelor S13-S26 s-a constatat că acestea prezintă emisie luminescentă (de intensitate slabă) după calcinarea la temperatura de 1100°C . Intensitatea maximă de emisie se dezvoltă însă abia după calcinare la temperatura de 1250°C .

În tabelul 3.25. sunt prezentate valorile intensităților relative de emisie luminescentă ale probelor sintetizate, împreună cu cea a probei martor M, obținută prin sinteză în fază solidă, din precursori ZnO (ICECHIM Târnăveni) și silice amorfă Romsil ultrafin, calcinată în aceleași condiții ca și probele derivate din sol-gel. De asemenea, sunt prezentate și valorile intensităților relative de emisie luminescentă ale unora dintre probe selectate, calcinate în creuzete acoperite.

Din studiul valorilor prezentate în tabelul 3.25. se constată că emisia luminescentă maximă o prezintă proba S14, obținută din precursori azotați de zinc și mangan, cu catalizator acid azotic la un raport $\text{HNO}_3:\text{TEOS}$ de 0.02:1 și un raport $\text{EtOH}:\text{TEOS}$ de 25:1. Se constată, la fel ca și în cazul probelor fără catalizator (tabelul 3.23), că intensitatea relativă de luminescență scade odată cu scăderea raportului $\text{EtOH}:\text{TEOS}$. Situația este diferită pentru probele calcinate în creuzete acoperite, unde intensitatea maximă o prezintă proba S12 cu raportul molar $\text{EtOH}:\text{TEOS}$ de 8:1.

În cazul probelor obținute din precursori clorură de zinc și clorură de mangan, sau azotat de mangan, cu sau fără catalizator HCl, intensitatea relativă de luminescență este foarte scăzută. Aceasta se datorează volatilizării foarte puternice a clorurii de zinc din timpul tratamentului termic și obținerii unui amestec de faze cristaline format din willemit și cristobalit. Cristobalitul

rezultat are un efect de diluție ceea ce duce la scăderea intensităților de luminescență. Același lucru este valabil și în cazul probelor obținute din aceiași precursori, calcinate în creuzete acoperite.

Tabelul 3.25. Intensitățile relative de emisie luminescentă ale probelor S12-S26
 tratate termic la 1250°C

Ind. probă	Intensitate relativă de luminescență [%]	
	Creuzet deschis	Creuzet acoperit
S12	82	80
S13	90	76
S14	100	44
S15	5	0
S16	3	0
S17	6	0
S18	17	63
S19	2	0
S20	2	0
S21	65	60
S22	49	57
S23	47	52
S24	78	-
S25	42	-
S26	79	-
M	37	-

Proba derivată din sol-gel obținută din precursori azotați de zinc și mangan fără catalizator HNO_3 (S18) prezintă o intensitate de emisie mult diminuată în comparație cu proba sintetizată la aceleași rapoarte molare în prezență de catalizator (S13), ambele calcinate în creuzete deschise. Prin calcinare în creuzet acoperit, intensitatea de emisie luminescentă a probei S18 devine de aproape 4 ori mai ridicată.

La probele calcinate în creuzete deschise, la a căror sinteză s-au utilizat alți precursori pentru mangan, intensitatea de luminescență este diferită față de proba S18, aceasta crescând în

ordinea S23 (cu sulfat de mangan), S22 (cu acetat de mangan), fiind maximă la proba S21 (cu clorură de mangan).

Spre deosebire de proba S18, intensitățile de emisie ale aceluiași probe calcinate în creuzete acoperite nu sunt diferite semnificativ față de cele ale probelor calcinate în creuzete deschise.

Diferența între intensitățile de emisie obținute prin utilizarea precursorilor azotat, clorură, sulfat și acetat de mangan s-ar putea datora probabil, caracterului oxido-reducător al anionului precursorului utilizat. Astfel, se cunoaște că Cl^- este un reducător puternic, CH_3COO^- este inert. SO_4^{2-} este oxidant slab, iar NO_3^- este oxidant puternic. O altă explicație, derivată prin analogie cu oxizi ai fierului, ar putea consta în structura diferită a oxizi (hidroxizilor) de mangan care se formează și care depind de natura anionului prezent și de pH. Astfel, hidroliza sărurilor de fier este urmată de formarea ionilor Fe(III) monomeri sau dimeri, iar apoi de condensarea speciilor polimerice. Polimerii formați prin utilizarea azotatului se presupune că nu includ ionii azotat în lanțul polimeric, care sunt particule mai mici comparativ cu anionii clorură [330]. S-a raportat de unii autori că în timp ce anionul NO_3^- nu este coordonat la ionul Fe(III), anionul Cl^- este reținut în speciile acvacomplecșilor Fe^{3+} [345].

Totuși, așa cum a rezultat din determinările intensităților de emisie se poate observa că un rol important îl are atmosfera de ardere.

Prin modificarea raportului $HNO_3:TEOS$ la 0.01:1 și 0.03:1 intensitățile de emisie scad la 78 și respectiv 42% (probele S24 și S25 comparativ cu S13).

Spre deosebire de cele prezentate în literatură [250], la un grad de dopare mai redus, 0.042 moli mangan, în condițiile de sinteză prezentate, intensitatea de emisie luminescentă a fost mai scăzută față de proba cu un conținut de mangan de 0.085 moli (proba S26 în comparație cu proba S14).

Se constată că intensitatea de emisie a probei S14, obținută prin procesare sol-gel este mult mai ridicată în comparație cu cea a probei M, obținută prin sinteză în fază solidă, cu toate că așa cum s-a arătat valoarea raportului R (ca măsură a gradului de transformare a reactanților) este net superioară în cazul probei M. Explicația constă în faptul că în cazul probei obținută prin procesare sol-gel are loc o distribuție mult mai omogenă a centrului activator Mn^{2+} în rețeaua cristalină a gazdei [250].

În figura 3.74 sunt redată spectrele de emisie luminescentă ale unora dintre probele selectate (b) cât și spectrul radiației incidente (a).

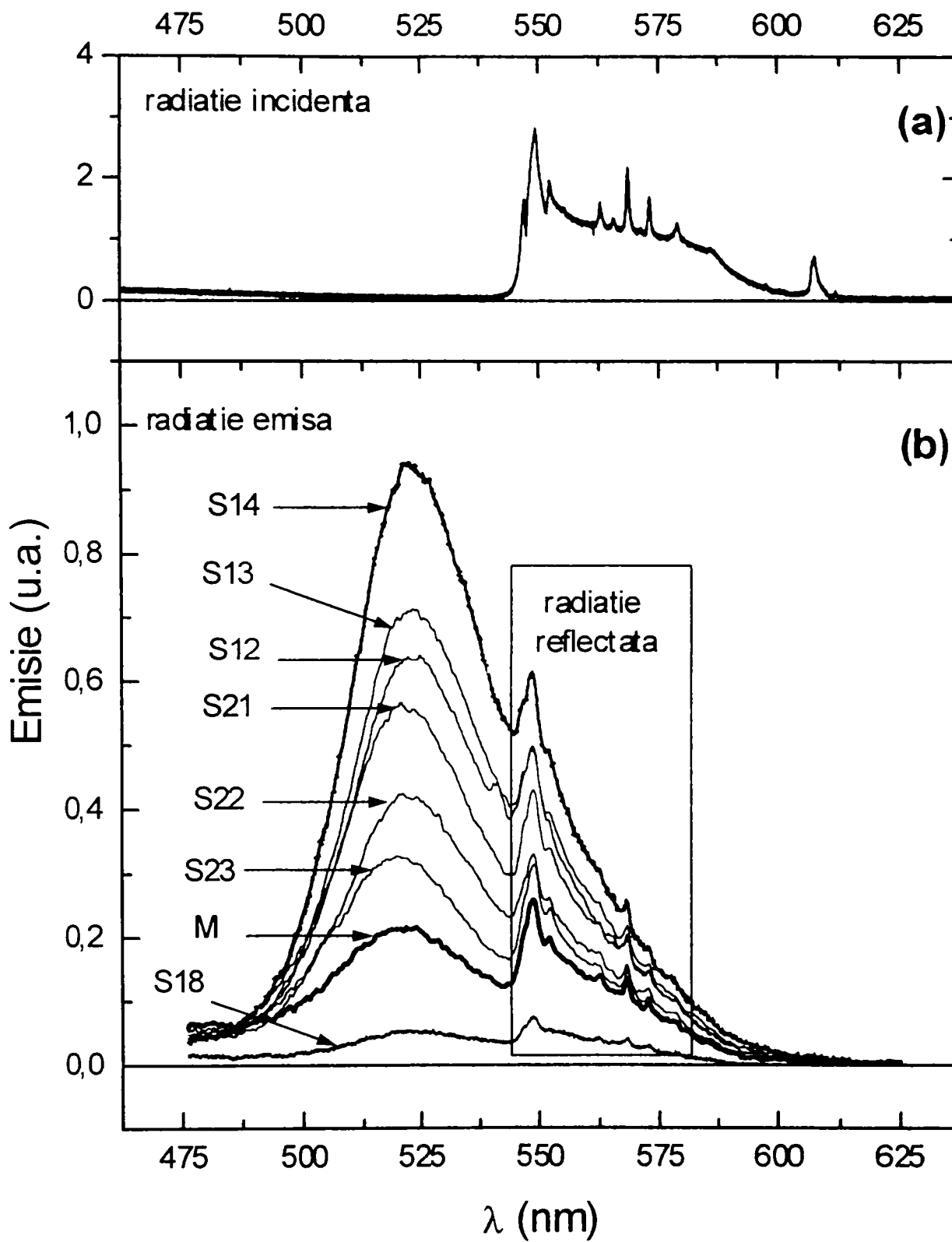


Fig. 3.74. Spectrele de emisie luminescentă ale probelor S12, S13, S14, S18, S21, S22, S23, M
(b) și spectrul radiației incidente (a)

La fel ca și în cazul celorlalte probe pe bază de willemite activat cu mangan investigate, spectrele de emisie prezintă o bandă poziționată între 480-560 nm, în domeniul verde al spectrului vizibil, cu maxim la 520 nm, atribuită tranzițiilor electronice ce au loc în centrul activator Mn^{2+} în coordinare tetraedrică.

Se constată că intensitățile de emisie derivate din spectrele de emisie sunt în acord cu cele obținute prin măsurătorile relative cu spectrofotometrul Specol 10 modificat.

Totodată, pentru informații suplimentare, s-au determinat pentru domeniul spectral 350-600 nm spectrele de reflexie difuză ale unora dintre probele selectate, calcinate la 1250°C în creuzete deschise, care sunt prezentate în figura 3.75.

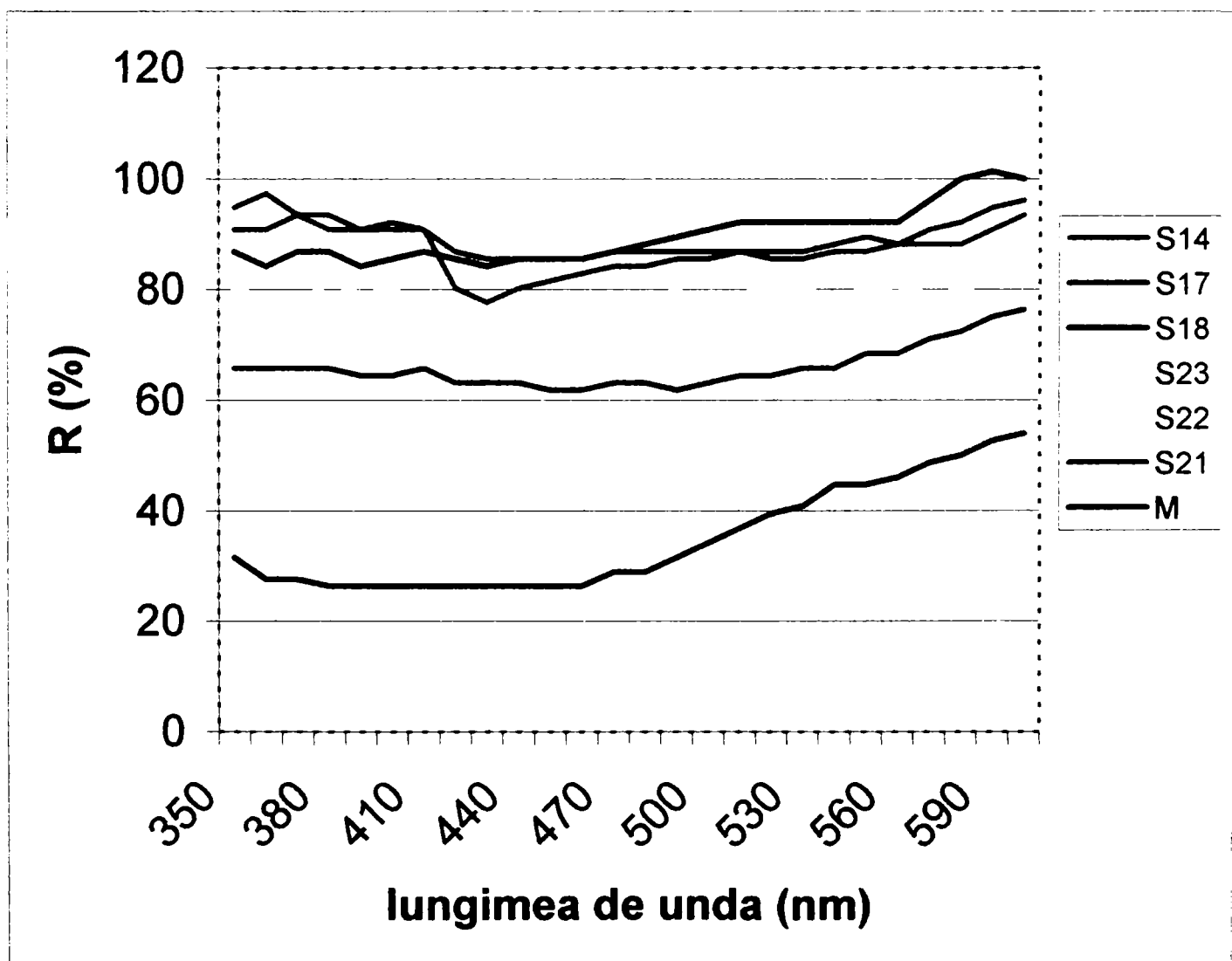


Fig. 3.75. Spectrele de reflexie difuză ale probelor S14, S17, S18, S21, S22, S23 și M.

Se constată că probele S14, S21, S22, S23 și M prezintă valori ale reflectanțelor destul de ridicate pe întreg domeniul spectral.

Se observă, în special la proba S14, două domenii de absorbție evidente, în regiunile 360-400 nm și 400-440 nm, care sunt caracteristice absorbțiilor datorate tranzițiilor electronice din centrul activator Mn^{2+} , așa după cum s-a prezentat în secțiunea 3.3.1.5.. Aceste domenii pot fi observate, cu toate că nu sunt așa de pronunțate și la celelalte probe mai sus menționate.

Spre deosebire de acestea, proba S18 prezintă valori foarte scăzute ale reflectanțelor, mai ales în domeniul spectral 350-550 nm, ceea ce denotă că în probă centrul activator se găsește în mai multe stări de oxidare.

Proba S17 prezintă valori ale reflectanțelor mai ridicate decât cele ale probei S18, dar mai scăzute decât ale celorlalte probe. Chiar și culoarea în întreaga masă a probei a fost de nuanță bej-roz foarte deschisă. Aceasta este o dovadă suplimentară a faptului că în acest caz intensitatea de emisie foarte redusă se datorează în primul rând compoziției rețelei cristaline gazdă și mai puțin existenței centrului activator în alte stări de oxidare.

În figura 3.76., a, b, c și d sunt prezentate microfotografiile electronice prin baleiaj ale probei S12, calcinată la $1250^{\circ}C$, obținute la un grad de mărire de 8000, 5000, 2000 și 500 de ori, iar în figurile 3.77., a, b, c și d cele ale probei S14, calcinată la $1250^{\circ}C$, la un grad de mărire de 10000, 5000, 2000 și 1000 de ori.

Din studiul microfotografiilor electronice se constată că probele sunt constituite din aglomerate de particule de formă neregulată, cu dimensiunea maximă de circa 100-150 μm .

Aglomeratele sunt constituite la rândul lor din particule neuniforme ca mărime și formă. Pot fi observate particule sferice, alungite și chiar aciculare.

În cazul probei S14 se observă că dimensiunea particulelor individuale este cuprinsă între circa 1 μm până la 5 μm

Proba S12 este constituită din particule cu dimensiunea maximă cu ceva mai mare, cam 6-7 μm , între care predomină particule de morfologie alungită.

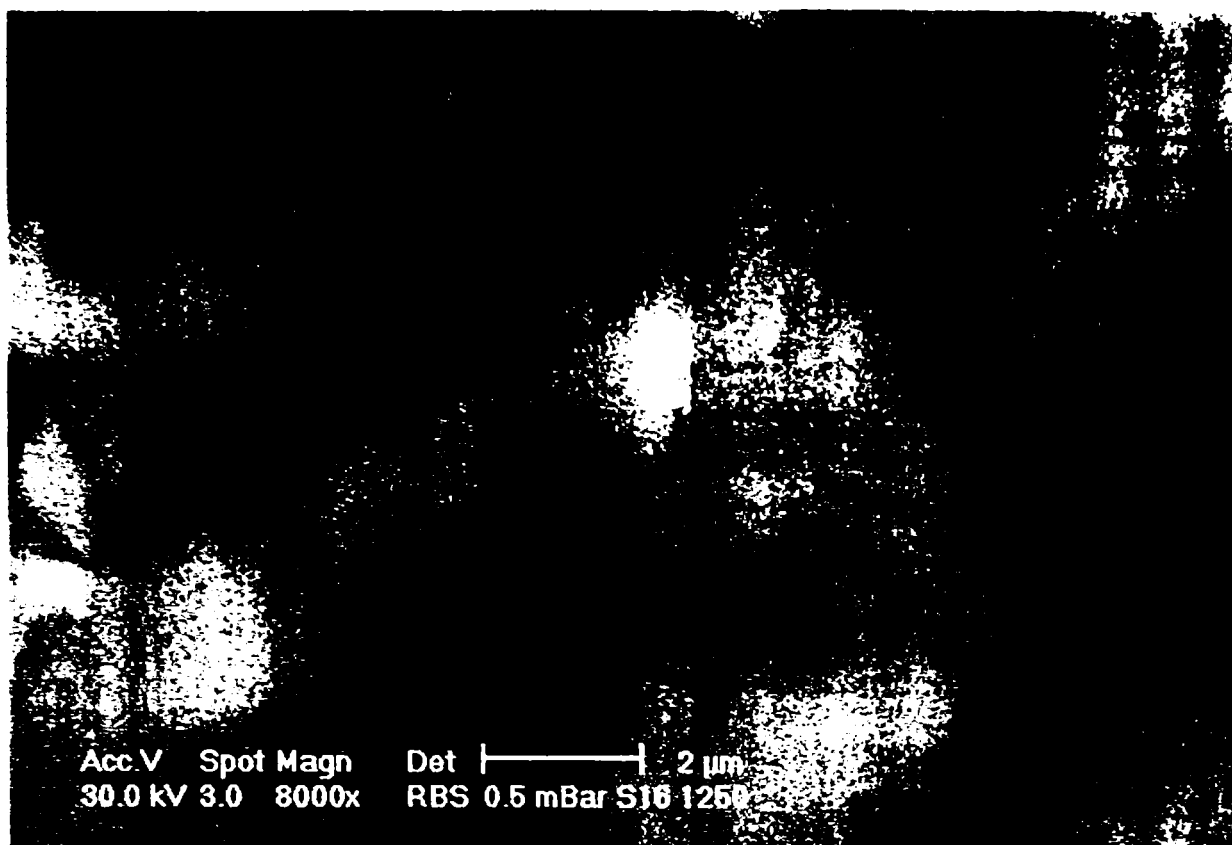


Fig. 3.76. a. Microfotografia electronică a probei S12 –8000 x

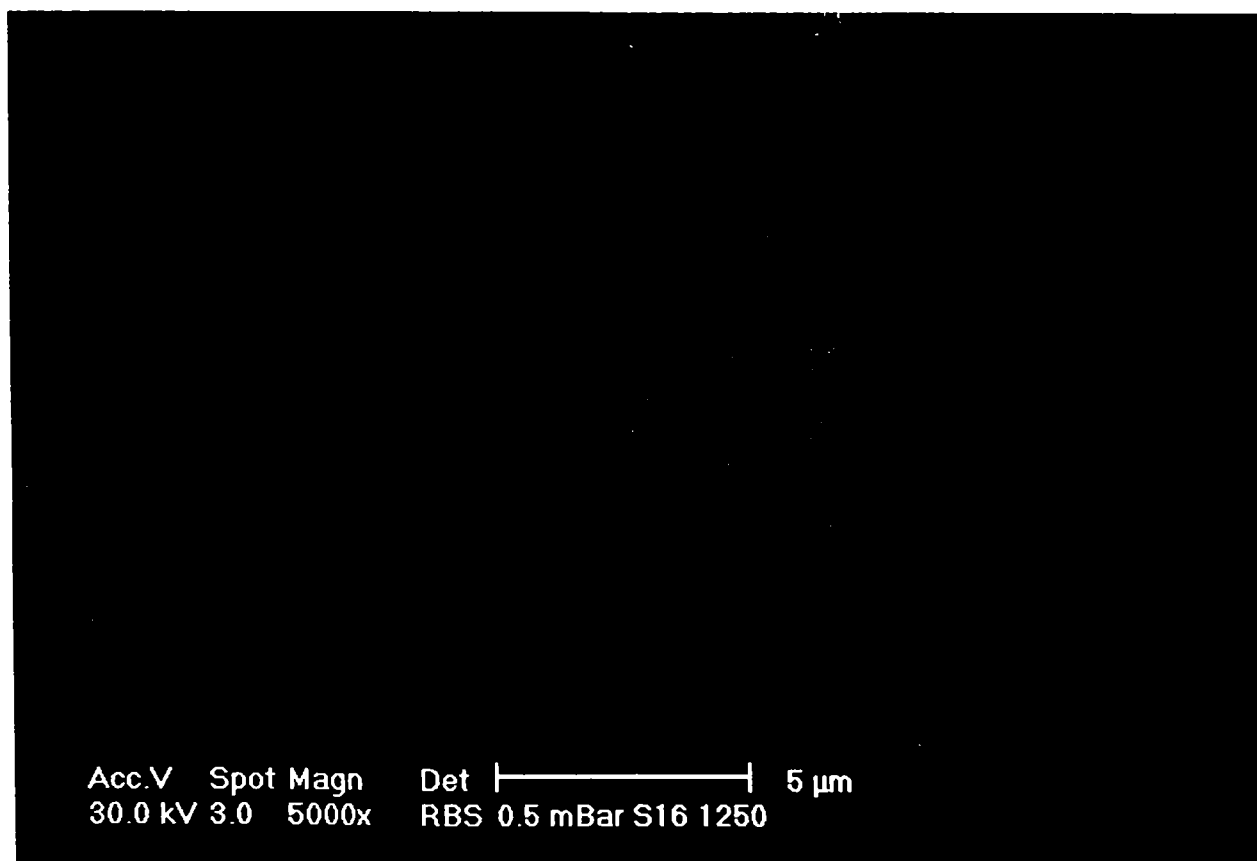


Fig. 3.76. b. Microfotografia electronică a probei S12 –5000x

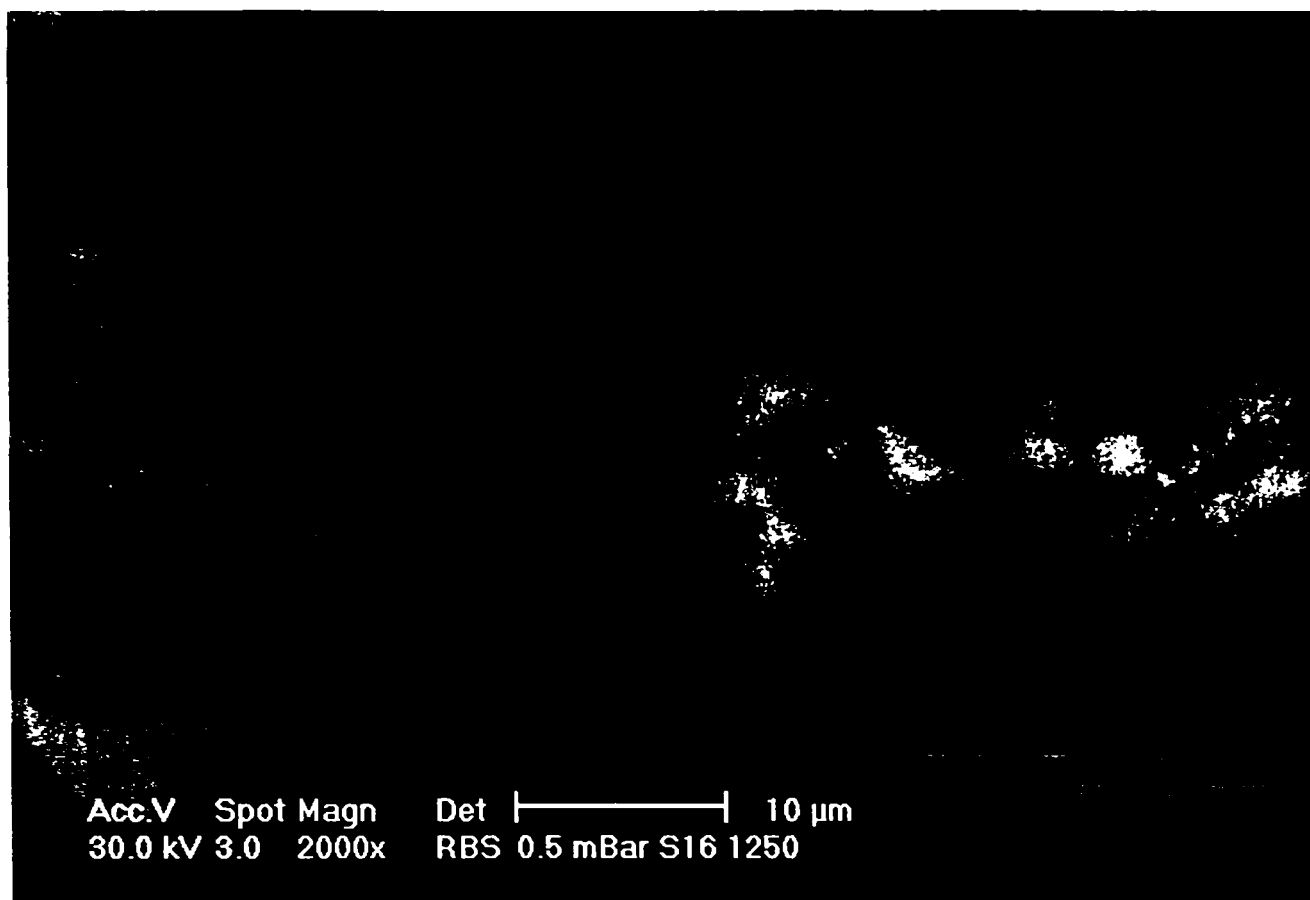


Fig. 3.76. c. Microfotografia electronică a probei S12 – 2000x

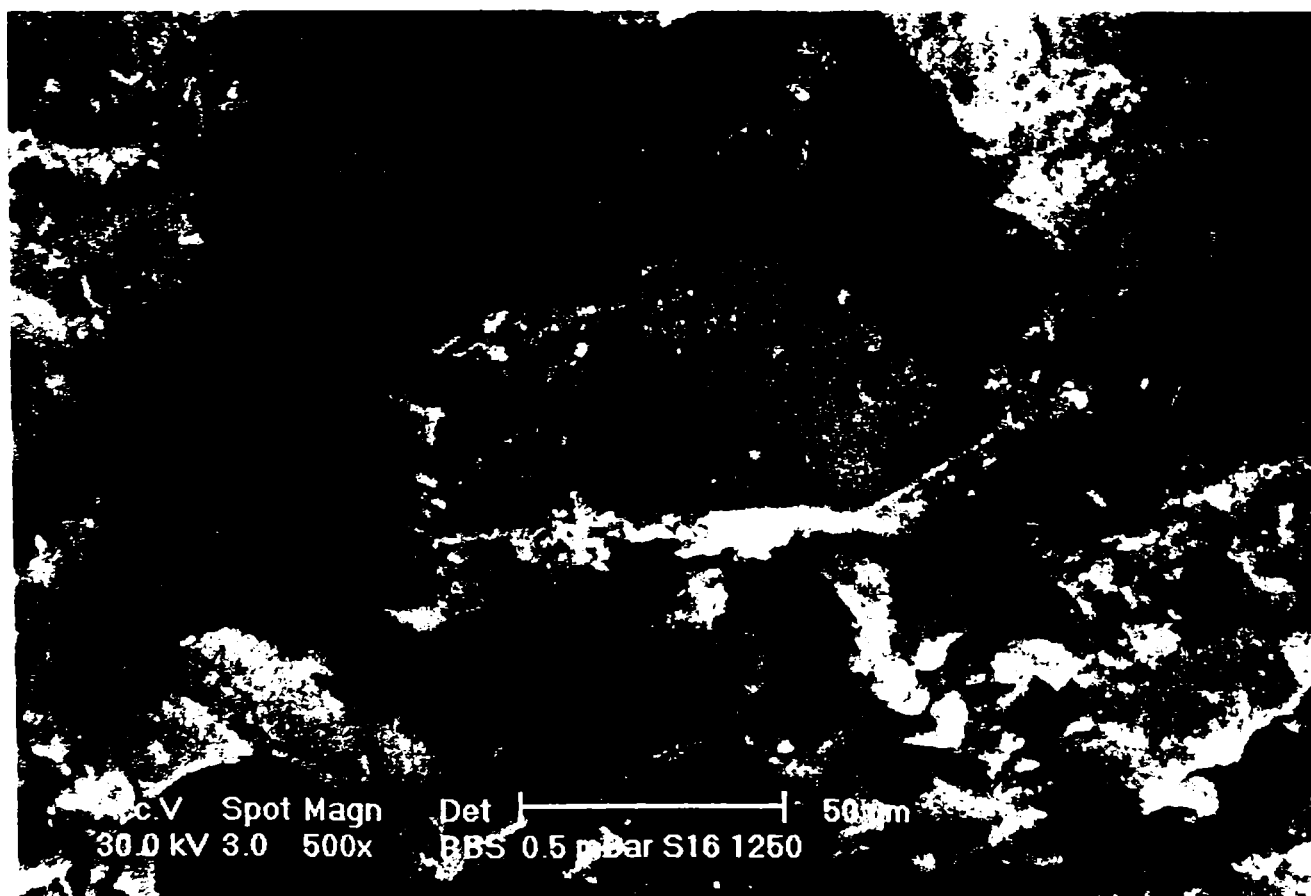


Fig. 3.76. d. Microfotografia electronică a probei S12 – 500x

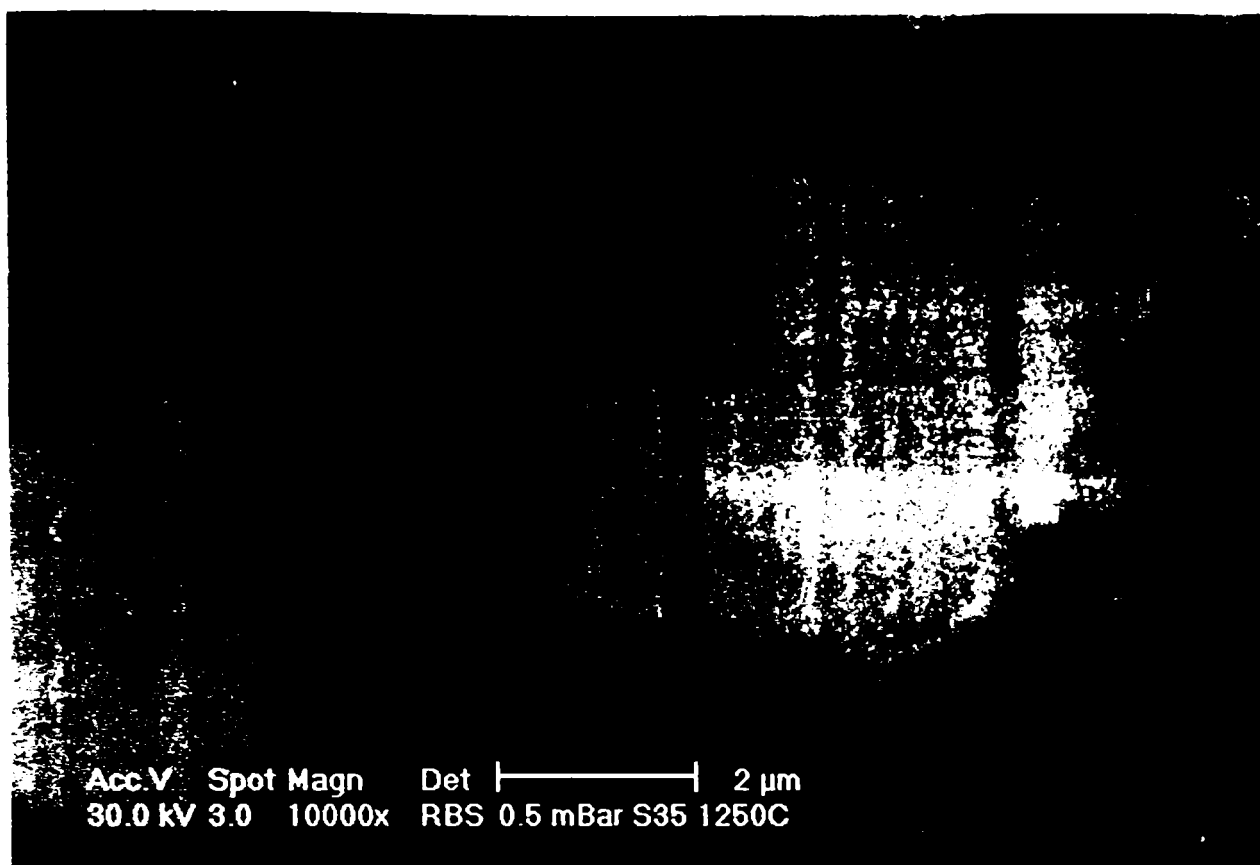


Fig. 3.77. a. Microfotografia electronică a probei S14 - 10000x



Fig. 3.77. b. Microfotografia electronică a probei S14 - 5000x

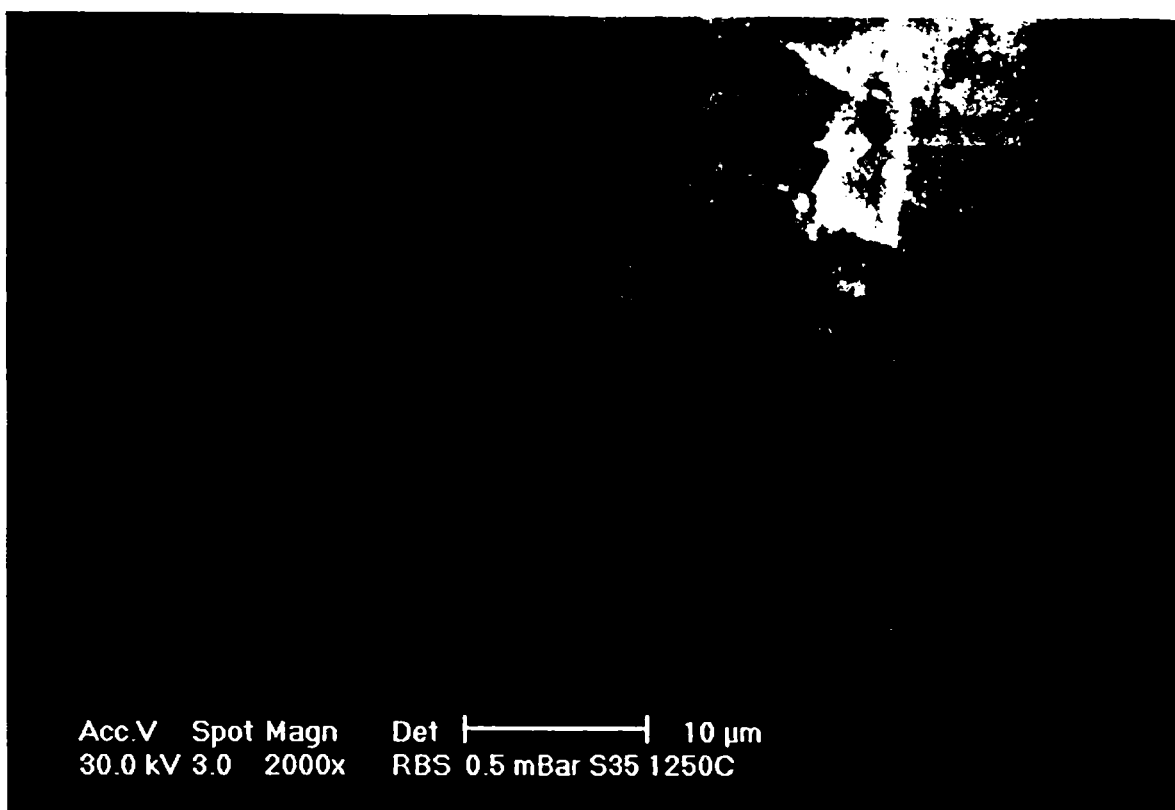


Fig. 3.77. c. Microfotografia electronică a probei S14 – 2000x

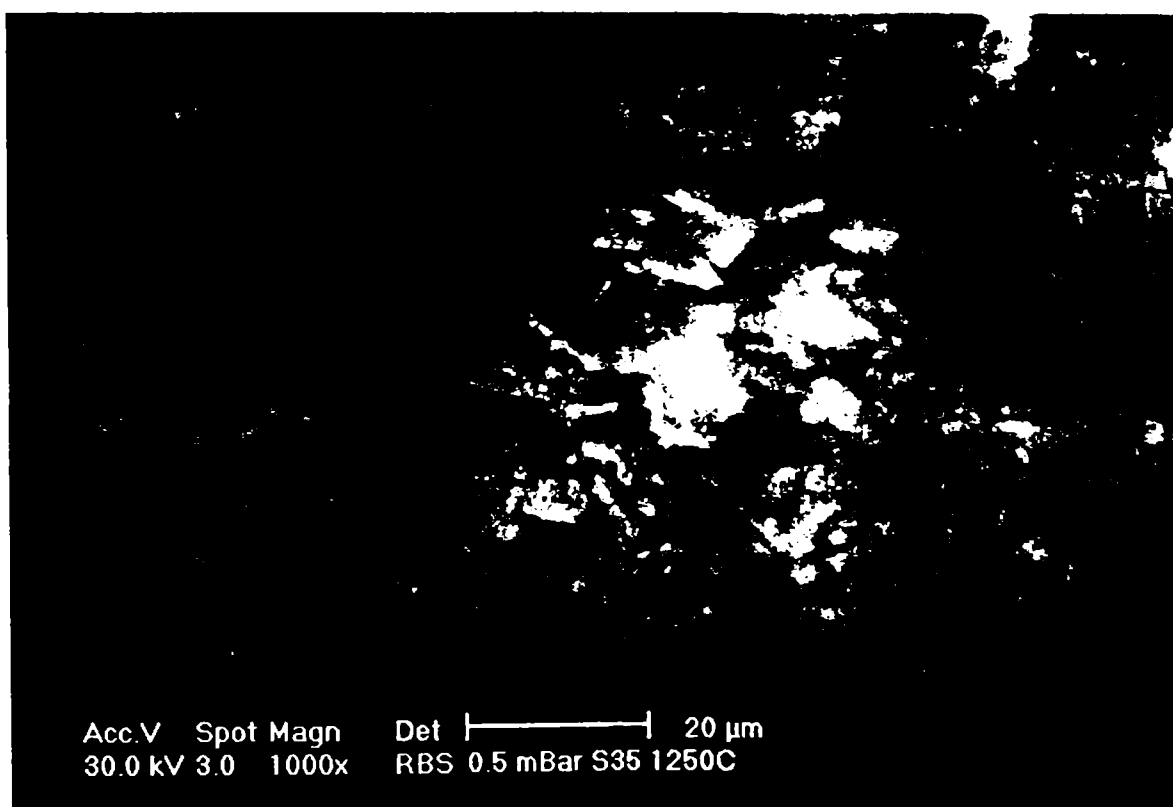


Fig. 3.77. d. Microfotografia electronică a probei S14 – 1000x

În concluzie, s-au stabilit condițiile experimentale optime pentru obținerea de pulberi oxidice, cu proprietăți luminescente, pe bază de willemite, activat cu mangan, prin procedeul sol-gel, metoda alcoxică.

Într-o primă etapă s-au utilizat drept precursori tetraoxid de siliciu, azotați de zinc și mangan, alcool etilic drept solvent și acid azotic ca și catalizator.

S-a stabilit influența raportului EtOH/TEOS asupra timpului de gelificare și asupra proprietăților de emisie luminescentă. Timpul de gelificare se reduce de la 33 ore la 6 ore, odată cu scăderea raportului EtOH/TEOS de la 25:1 la 9:1.

Deși, cantitatea de alcool utilizată în sinteza unor probe a fost mai mică decât cea minimă prevăzută pentru a se obține o soluție miscibilă, datorită faptului că alcoolul este un produs secundar al reacției de hidroliză, probele respective nu au prezentat fenomene de imiscibilitate în condițiile de sinteză prezentate.

Omogenizarea asistată de câmp ultrasonor a avut ca efect obținerea unei soluții miscibile, care la omogenizare obișnuită, cu agitatorul magnetic a fost imiscibilă. Același efect l-a avut și utilizarea catalizatorului (HNO_3).

Timpul de gelificare a fost mai scurt la probele a căror sinteză s-a realizat la temperaturi mai ridicate, cât și la probele omogenizate în câmp ultrasonor.

Prezența catalizatorului HNO_3 , în raport molar HNO_3 :TEOS de 0.02:1 a avut ca efect o scădere semnificativă a pH-ului soluției finale de la 4.5 la circa 1.5, ceea ce a determinat o creștere însemnată a timpului de gelificare, pentru probele sintetizate la temperatura mediului ambiant, în comparație cu probele necatalizate.

Culoarea de emisie luminescentă a probelor a fost verde. Ea a fost maximă pentru probele tratate termic la $1250^\circ C$, cu palier de o oră și a fost diferită în funcție de condițiile de sinteză a gelurilor.

La probele fără catalizator intensitatea relativă de emisie a fost mai ridicată la probele cu un raportul EtOH:TEOS mai mare.

Creșterea raportului H_2O :TEOS a avut un efect de scădere a intensităților de emisie ale probelor.

Luminoforii obținuți prin sonosinteză au prezentat cele mai mici intensități de emisie.

Intensitățile de emisie luminescentă cele mai mari le-au prezentat probele la a căror sinteză s-a utilizat HNO_3 .

Cercetările din etapa următoare au avut ca scop studiul influenței naturii diferiților precursori utilizați ca sursă de zinc și mangan și al prezenței catalizatorilor asupra emisiei luminescente a pulberilor de luminofori obținute prin calcinarea xerogelurilor precursore. Ca reactanți, pe lângă cei menționați s-au mai utilizat cloruri de zinc și mangan, sulfat de mangan, acetat de mangan și acid clorhidric.

Timpii de gelifiere ai probelor sintetizate din precursori cloruri de zinc și mangan, în prezență de catalizator HCl, sunt mult mai reduși în comparație cu cei ai probelor obținute din precursori azotați de zinc și mangan, în prezență de catalizator HNO_3 .

La sintezele catalizate acid valoarea pH-ului este mai mare la probele din precursori clorură de zinc și mangan și acid clorhidric, în comparație cu probele la care s-au utilizat reactivi azotați de zinc și mangan și acid azotic.

În absența catalizatorilor, se constată că atât probele sintetizate cu azotați cât și cele sintetizate cu cloruri prezintă valori ale timpilor de gelifiere, cât și ale pH-ului apropiate.

Proba obținută din azotat de zinc și acetat de mangan, prezintă cel mai scurt timp de gelifiere.

S-au realizat investigații prin tehnici de analiză termică complexă, spectroscopie FT-IR și difracție RX privind evoluția structurii xerogelurilor cu temperatura de tratament termic.

Proba obținută din precursori azotat de zinc și azotat de mangan, catalizată acid, la un raport EtOH/TEOS de 25:1, calcinată la $150^\circ C$ conține două faze cristaline și anume a două forme de azotați bazici de zinc $Zn(NO_3)(OH) \cdot H_2O$, și $Zn_5(NO_3)_2 \cdot (OH)_8 \cdot 2H_2O$. Rezultatele sunt în acord cu spectrul FT-IR care prezintă benzi intense de absorbție caracteristice azotatului de zinc, cât și benzile caracteristice grupării hidroxil de constituție. Totodată, spectrul FT-IR a pus în evidență formarea legăturilor siloxanice.

Proba tratată termic la $500^\circ C$ conține doar oxid de zinc ca singură fază cristalină. Spectrul FT-IR conține și benzile caracteristice silicei, dar care după cum se cunoaște se găsește sub formă amorfă

Evoluția structurii silicatică a fost urmărită din spectrul FT-IR prin evoluția maximului din regiunea $1200-900\text{ cm}^{-1}$. Proba tratată la $150^\circ C$ prezintă un singur maxim centrat la circa 1090 cm^{-1} , de o formă care este complet tipică silicaților amorfi. Prin creșterea temperaturii de tratament termic, crește în intensitate banda de la circa 930 cm^{-1} , care reflectă tendința spre depolimerizare a rețelei silicatică. La proba tratată termic la $700^\circ C$ banda de la 1022 cm^{-1} , apare doar ca un umăr la banda de la 934 cm^{-1} .

Fazele cristaline identificate din spectrul RX al probei tratate termic la $900^\circ C$, sunt willemitul bine cristalizat și oxidul de zinc. Valoarea raportului R (ca măsură a gradului de transformare) este 2.44., în comparație cu 0.05 corespunzătoare probei calcinată la $900^\circ C$, cu palier de 2 ore, obținută prin sinteză în stare solidă din ZnO și silice amorfă Fluka.

Proba calcinată la $1250^\circ C$ conține willemit, foarte bine cristalizat, alături de oxid de zinc. acesta din urmă în cantități foarte reduse. Rezultatul analizei de difracție RX este în acord cu spectrul FT-IR care evidențiază benzile de absorbție caracteristice willemitului. Nu s-a semnalat existența altor benzi care să fie caracteristice unor compuși aflați în stare amorfă.

Valoarea raportului R calculată pentru această probă este de aproximativ 22 de ori mai mare decât cea a probei realizată prin sinteză în stare solidă din precursori ZnO și silice amorfă Fluka, calcinată la aceeași temperatură, cu palier de 2 ore și de circa 9 ori mai scăzută decât cea corespunzătoare probei obținută prin sinteză în stare solidă din precursori ZnO și silice amorfă Romsil ultrafin, calcinată la $1150^\circ C$ cu palier de 3 ore.

Fazele cristaline puse în evidență de spectrul RX al probei la a cărei sinteză s-au utilizat clorură de zinc, clorură de mangan cu catalizator HCl, la un raport EtOH:TEOS de 25:1. tratată termic la $1250^\circ C$, sunt willemitul, care este bine cristalizat, oxidul de zinc (în cantități reduse) și cristobalitul. Spre deosebire de proba obținută din precursori pe bază de azotați. datorită volatilizării clorurii de zinc, în probă apare și silicea liberă (sub formă de cristobalit). Observația este în acord și cu spectrul FT-IR al probei, calcinată la $1250^\circ C$, unde benzile de absorbție caracteristice silicei libere sunt foarte intense.

Culoarea de emisie luminescentă a probelor este verde. Probele prezintă emisie luminescentă (de intensitate slabă) după calcinarea la temperatura de $1100^\circ C$. Intensitatea maximă de emisie se dezvoltă însă abia după calcinare la temperatura de $1250^\circ C$.

Emisia luminescentă maximă o prezintă proba obținută din precursori azotați de zinc și mangan, cu catalizator acid azotic la un raport HNO_3 :TEOS de 0.02:1 și un raport EtOH:TEOS de 25:1. Se constată, la fel ca și în cazul probelor fără catalizator că intensitatea relativă de luminescență scade odată cu scăderea raportului EtOH:TEOS.

Intensitatea de emisie luminescentă a probelor obținute din precursori clorură de zinc și clorură de mangan, sau azotat de mangan, cu sau fără catalizator HCl, este foarte scăzută. Aceasta se datorează efectului de diluție creat prin existența unei cantități însemnate de cristobalit în rețeaua gazdă, ca rezultat al volatilizării foarte puternice a clorurii de zinc din

timpul tratamentului termic. Același lucru este valabil și în cazul probelor obținute din aceeași precursori calcinate în creuzete acoperite.

Proba derivată din sol-gel obținută din precursori azotați de zinc și mangan fără catalizator HNO_3 prezintă o intensitate de emisie mult diminuată în comparație cu proba sintetizată la aceleași rapoarte molare în prezență de catalizator.

La probele la a căror sinteză (fără catalizator) s-au utilizat alți precursori pentru mangan, intensitatea de luminescență este diferită față de proba la care s-a utilizat azotat de mangan, aceasta crescând în ordinea sulfat de mangan, acetat de mangan, fiind maximă la proba cu clorură de mangan.

Pentru evaluarea efectului atmosferei de ardere s-au efectuat determinări ale intensităților de emisie luminescentă și asupra unor probe calcinate în creuzete acoperite. Intensitatea de emisie luminescentă a probei obținută din azotat de zinc și azotat de mangan, fără catalizator acid devine de aproape 4 ori mai ridicată în comparație cu cea a probei calcinată în creuzet deschis. Situația este diferită pentru probele cu catalizator acid unde intensitatea maximă o prezintă proba cu raportul molar EtOH:TEOS de 8:1.

Spre deosebire de proba sintetizată din precursori pe bază de azotați, intensitățile de emisie ale probelor la a căror sinteză s-au utilizat clorură de mangan, acetat de mangan și sulfat de mangan, calcinate în creuzete acoperite, nu sunt diferite semnificativ față de cele ale probelor calcinate în creuzete deschise.

Intensitățile de emisie luminescentă sunt mai scăzute la probele cu raport HNO_3 :TEOS la 0.01:1 și 0.03:1 comparativ cu proba cu raport molar 0.02:1.

Intensitatea de emisie a probei obținută prin procesare sol-gel din precursori azotat de zinc și azotat de mangan la un raport EtOH:TEOS de 25:1 și HNO_3 :TEOS de 0.02:1 este mult mai ridicată în comparație cu cea a probei martor obținută prin sinteză în fază solidă din precursori ZnO, silice amorfă Romsil ultrafin și carbonat de mangan, cu toate că, așa cum s-a arătat, valoarea raportului R (ca măsură a gradului de transformare a reactanților) este net superioară în cazul probei martor. Acest fapt se datorează distribuției mult mai omogene a centrului activator Mn^{2+} în rețeaua cristalină a gazdei în cazul probei obținută prin procesare sol-gel.

La fel ca și în cazul celorlalte probe pe bază de willemit, activat cu mangan investigate, spectrele de emisie prezintă o bandă poziționată între 480-560 nm, în domeniul verde al spectrului vizibil, cu maxim la 520 nm, atribuită tranzițiilor electronice ce au loc în centrul

activator Mn^{2+} în coordinare tetraedrică. Intensitățile de emisie derivate din spectrele de emisie sunt în acord cu cele obținute prin măsurătorile relative de luminescență.

Spectrele de reflexie difuză ale probelor derivate din sol-gel: din precursori azotat de zinc și mangan, cu catalizator HNO_3 (cu intensitatea de emisie maximă), cele din precursori azotat de zinc și clorură de mangan, acetat de mangan și sulfat de mangan, cât și cel al probei martor, prezintă valori ale reflectanțelor destul de ridicate pe întreg domeniul spectral.

În spectrele probelor menționate (în special la proba cu emisie luminescentă maximă) apar două domenii de absorbție evidente, în regiunile 360-400 nm și 400-440 nm, caracteristice absorbțiilor datorate tranzițiilor electronice din centrul activator Mn^{2+} .

Proba la a cărei sinteză s-au utilizat azotat de zinc și azotat de mangan, fără catalizator, prezintă valori foarte scăzute ale reflectanțelor, mai ales în domeniul spectral 350-550 nm, ceea ce denotă că în probă centrul activator se găsește în mai multe stări de oxidare.

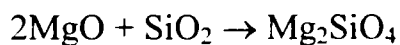
Proba obținută din precursori clorură de zinc și clorură de mangan, prezintă valori ale reflectanțelor mai scăzute decât cele ale probei cu emisie luminescentă maximă, dar mai ridicate decât ale probei sintetizată din azotat de zinc și azotat de mangan, fără catalizator. Aceasta este o dovadă suplimentară a faptului că în acest caz intensitatea de emisie foarte redusă se datorează în primul rând compoziției rețelei cristaline gazdă și mai puțin existenței centrului activator în alte stări de oxidare.

Microfotografiile electronice ale probelor sintetizate din precursori azotat de zinc și azotat de mangan, cu catalizator HNO_3 , la un raport $\text{EtOH}:\text{TEOS}$ de 25:1 și 8:1, calcinate la 1250°C , ilustrează faptul că probele sunt constituite din aglomerate de particule de formă neregulată, cu dimensiunea maximă de circa 100-150 μm . Aglomeratele sunt constituite la rândul lor din particule neuniforme ca mărime și formă. Pot fi observate particule cu dimensiuni cuprinse între circa 1 μm până la 7 μm , de morfologie sferică, alungită și chiar aciculară.

4. STUDIU EXPERIMENTAL PRIVIND PROPRIETĂȚILE DE LUMINESCENȚĂ ALE UNOR COMPOZIȚII DIN SISTEMUL $ZnO - MgO - SiO_2$

4.1. Sinteza prin reacții în fază solidă și proprietățile luminoforilor activați cu Mn^{2+} din sistemul $MgO - SiO_2$

Prima cercetare a reacțiilor între silicea cristalină și oxidul de magneziu a fost efectuată de Hedvall [265]. Prin aceasta s-a stabilit că produsul reacției este forsteritul, ortosilicatul de magneziu:



În continuare interacțiunile care au loc în sistemul $MgO - SiO_2$ au fost studiate de mulți alți cercetători.

După datele lui Lucenko [265] interacțiunea MgO cu silicea, cu formarea unor cantități mici de forsterit are loc în urma unui tratament termic la temperatura de $900^\circ C$ cu palier de o oră.

Jander și Wuhrer au studiat interacțiunea dintre MgO și SiO_2 la rapoarte molare de 2:1 și 1:3 în urma calcinării la 1100 și $1170^\circ C$. Prin determinarea compoziției produșilor de reacție pe calea dizolvării selective cu ajutorul soluțiilor apoase a sărurilor de amoniu și a acidului clorhidric diluat, cât și roentgenografic autorii au arătat că produsul primar al reacției în amestecurile studiate, independent de compoziția lor este Mg_2SiO_4 . Acest fapt poate fi explicat datorită structurii cristaline mai simple a rețelei forsteritului care constă din tetraedri izolați de SiO_4 . Pentru formarea metasilicatului de magneziu este necesară asocierea acestor tetraedri în cicluri. Viteza de creștere a cristalelor de ortosilicat de magneziu este din această cauză sensibil mai mare decât a metasilicatului.

Studiul cineticii reacției: $MgSiO_3 + MgO \rightarrow Mg_2SiO_4$ și a reacției:

$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2MgSiO_3$ a arătat că viteza primei reacții este de câteva ori mai mare decât viteza celei de a doua, ceea ce vine în sprijinul constatării conform căreia faza primară care se pune în evidență în sistemul $MgO - SiO_2$ este forsteritul.

Este interesant faptul că la temperaturi de 1100 – 1170°C viteza de formare a forsteritului prin reacția: $MgSiO_3 + MgO \rightarrow Mg_2SiO_4$ este sensibil mai mare decât prin reacția: $2MgO + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$, în timp ce la temperaturi peste 1200°C viteza formării forsteritului prin ambele reacții este egală.

Berejnoi [265] a stabilit că viteza reacției de obținere a forsteritului la aceste temperaturi depinde într-o mică măsură de natura componentei mineralo silicatică inițiale.

S-a stabilit că această viteză depinde în mai mică măsură de forma sub care se introduce silicea în reacție. Astfel, la temperatura de 1350°C randamentul în forsterit (în raport cu cel teoretic) este 58,6% în cazul utilizării oxidului de magneziu și a cuarțului și de 64,3% atunci când se pornește de la oxid de magneziu și sticlă de silice.

Așa după cum a arătat Berejnoi la temperatura de 1400°C, reacția de formare a forsteritului este completă după 2 ore. Creșterea cristalelor acestuia are însă loc lent, ceea ce are ca efect sinterizarea dificilă a materialelor pe bază de forsterit. Adăsurile de Li_2O , Na_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , WO_3 și B_2O_3 intensifică procesul de sinterizare al acestor materiale.

Lucenko [265] a studiat formarea silicaților de magneziu în amestecuri pastilate din oxid de magneziu fin dispers și cristal de stâncă (sub formă de granule cu dimensiuni sub 0,06 mm) la rapoarte molare $MgO:SiO_2$ egale cu 2, 10 și 0,1. Primul amestec corespunde refractarelor forsteritice, cel de al doilea refractarelor magnezitice cu legătură forsteritică, iar cel de al treilea este aproape de compoziția refractarelor silica cu legătură magneziană.

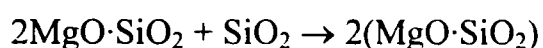
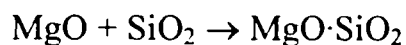
Temperaturile de ardere au fost de: 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 și 1500°C. Durata procesului la temperatura de 900°C a fost de o oră; de la 1000 la 1400°C durata a variat de la 30 minute până la 8 ore, iar la 1500°C de la 5 minute până la 4 ore.

Ca rezultat al analizei chimice a fazelor cât și a cercetării petrografice a produșilor de reacție rezultați în urma arderii s-a confirmat succesiunea stabilită anterior a reacțiilor în sistemul $MgO - SiO_2$. Formarea forsteritului este observată, după cum s-a prezentat, încă de la 900°C. Metasilicatul de magneziu apare în primul amestec la temperatura de 1300°C, iar în al treilea amestec la 1200°C.

Compoziția produșilor de reacție a amestecurilor forsteritice depinde într-o măsură însemnată de gradul de uniformitate al amestecării componentelor inițiali. Excesul de silice din anumite zone ale amestecului duce, printr-o reacție secundară, la formarea clinoenstatitului.

La temperaturi de 1300 – 1500°C desfășurarea intensă a reacțiilor favorizează dezvoltarea procesului de transformare a cuarțului și recristalizare a mineralelor.

În concluzie, în cadrul sistemului $MgO - SiO_2$, formarea metasilicatului de magneziu are loc la temperaturi de peste $1000^\circ C$ și este precedată de apariția ortosilicatului de magneziu. Aceasta se datorește reactivității mai mari a oxidului de magneziu decât a silicei, ceea ce face ca atâta timp cât în amestec există MgO nereacționat, acesta să interacioneze mai rapid cu metasilicatul inițial format decât cu SiO_2 , rezultând ortosilicat. Reacțiile posibile în cazul calcinării unui amestec $MgO:SiO_2$ la raport molar 1:1 sunt [346]:



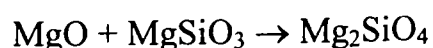
Întrucât reacția $MgO \cdot SiO_2 + MgO \rightarrow 2MgO \cdot SiO_2$ decurge cu viteza cea mai mare, primul compus care se pune în evidență în urma activării termice a unui amestec cu raport molar $MgO:SiO_2 = 1:1$, la temperatura de $1170^\circ C$ este ortosilicatul de magneziu. Abia după consumarea oxidului de magneziu se formează metasilicatul de magneziu, conform cu ultima reacție. Prin urmare, este corect să se afirme că ortosilicatul de magneziu este primul compus pus în evidență și nu primul compus format, deoarece în realitate, inițial se formează metasilicatul de magneziu, numai că viteza reacției de consumare a acestuia este mai mare decât viteza reacției sale de formare, ceea ce echivalează cu absența sa din sistem, atâta timp cât încă mai există MgO nereacționat.

De altfel, chiar și datele termodinamice arată că în cazul în care se pornește de la amestecul oxidic cu raport molar $MgO:SiO_2 = 1:1$, la temperaturi mai mici de $1200K$, metasilicatul de magneziu este mai stabil decât ortosilicatul [346,347].

De asemenea și alte date de literatură arată că în timpul reacțiilor care se desfășoară în stare solidă în sistemul $MgO - SiO_2$ inițial se formează forsteritul care reacționează cu silicea pentru a forma $MgSiO_3$. Totuși, în conformitate cu investigațiile efectuate nu poate fi exclusă nici formarea primară simultană a $MgSiO_3$ [348]

Mecanismul schimbului de masă în fazele cristaline la interacțiunea chimică a MgO cu SiO_2 , în conformitate cu studiile lui Wagner [265], se presupune că este difuzia în contracurent a ionilor.

Schema intuitivă pentru formarea forsteritului din oxid de magneziu și metasilicat de magneziu conform reacției:



prin difuzie în contracurent a ionilor este următoarea:

dispunerea sistemului reactant: MgO | Mg_2SiO_4 | $MgSiO_3$

difuzia ionică: $2Mg^{2+} \leftrightarrow Si^{4+}$

reacții la limita de separație $4MgO$ $4 MgSiO_3$

ale fazelor: $-2Mg^{2+}$ $-Si^{4+}$

$+Si^{4+}$ $+2Mg^{2+}$

Produse ale reacției la limitele Mg_2SiO_4 $3(Mg_2SiO_4)$

de separație:

De asemenea, a fost investigat mecanismul de formare al forsteritului din MgO și SiO_2 și s-a ajuns la concluzia că este asemănător cu cel al willemitei, adică Mg_2SiO_4 se formează prin difuzia echidirecțională a ionilor de Mg^{2+} și O^{2-} prin stratul de produs format [267].

Sistemul $MgO - SiO_2$ a fost studiat în special datorită importanței deosebite pe care o are pentru industria materialelor refractare. Cu toate acestea, în literatură există puține date cu privire la proprietățile luminescente ale acestui sistem [29,226,349]. Principalele referiri sunt date cu privire la proprietățile de emisie luminescentă ale silicaților de magneziu, activați cu mangan, la excitare catodică. Spectrele de emisie catodoluminescentă, atât ale ortosilicatului cât și ale metasilicatului, prezintă două benzi situate în domeniul roșu și infraroșu al spectrului vizibil, cu maxime situate la 640 nm și 740 nm, în cazul luminoforilor pe bază de ortosilicat și 660 și 740 nm în cazul celor pe bază de metasilicat [226,349]. Totodată, există referințe cu privire la utilizarea luminoforului $MgSiO_3:Mn$ ca și luminofor catodoluminescent cu emisie roșu-oranj în aplicații militare [99].

Mai recent, au apărut date cu privire la posibilitatea utilizării filmelor subțiri de luminofor $Mg_2SiO_4:Mn$ în dispozitive emisivă (luminescente) de afișaj, plate [350].

Luând în considerare cele prezentate, cât și posibilitatea de a găsi unele compoziții luminescente cu emisie roșu-oranj, mai ieftine, ca o alternativă la luminoforii activați cu Eu^{3+} , în partea experimentală a acestei secțiuni s-au efectuat determinări în vederea studierii dependenței între proprietățile de emisie fotoluminescentă ale unor luminofori din sistemul $MgO - SiO_2$, activați cu mangan, obținuți prin sinteză în fază solidă și compoziția fazală a rețelei cristaline gazdă, conținutul de activator și temperatura maximă de tratament termic.

Probele au fost obținute prin calcinarea la temperaturile de 1350°C și 1400°C, cu palier de o oră a amestecului materiilor prime. Au fost utilizate diferite rapoarte $MgO:SiO_2$ (2:1; 2:1.1; 1.5:1; 1:1 și 1:1.1) și diferite conținuturi de activator (0.02; 0.03 și 0.045) [351,352].

4.1.1. Influența compoziției fazale a matricei

Materiile prime care s-au utilizat au fost: oxid de magneziu p.a. – Serva, anhidridă silicică p.a. – Fluka și carbonat de mangan p.a. – Fluka [351,352].

Probele au fost sintetizate prin calcinarea pulberilor amestecului reactant la temperaturi de 1350°C și 1400 °C, cu palier de o oră la temperatura maximă. Tratamentul termic s-a realizat într-un cuptor de laborator cu rezistențe de tip superkanthal.

Activatorul a fost introdus direct în amestecul reactant al materialelor precursore. Amestecul de materii prime a fost omogenizat umed, într-o moară planetară cu bile la un raport material : bile de 1 : 2 și un conținut de apă optim pentru atingerea consistenței necesare pentru fiecare compoziție.

În tabelul 4.1. sunt prezentate condițiile de sinteză ale probelor [351].

Investigațiile efectuate asupra probelor obținute au fost concretizate în determinări ale compoziției fazale și ale spectrelor de emisie luminescentă.

Spectrele de emisie au fost executate cu echipamentul standard de spectroscopie de emisie. Datorită faptului că sursa de excitație a prezentat o bandă de emisie în domeniul 740 nm, emisia din domeniul suprapus al sursei și probei nu a fost luată în considerare. Totuși, pentru unele probe selectate spectrul de emisie din domeniul situat la circa 740 nm a fost determinat cu spectrofotometrul Perkin-Elmer model 204.

Structura cristalină a probelor a fost investigată cu un difractometru de raze X Dron 2, folosind radiația $CuK\alpha$.

Spectrele de emisie luminescentă ale probelor sintetizate, pentru fiecare raport molar $MgO:SiO_2$, împreună cu cel al probei martor (4.1.c) sunt prezentate în figurile 4.1-4.5.

În figura 4.6 sunt prezentate spectrele de emisie ale probelor cu intensitate maximă pentru fiecare raport molar $MgO:SiO_2$.

Din studiul spectrelor de emisie se constată că toate probele emit în aceeași regiune a spectrului vizibil, în domeniul roșu-oranj între 600-680 nm, cu maxime poziționate între 630 și 648.5 nm.

Poziția exactă și intensitatea maximelor de emisie fotoluminescentă par a fi condiționate de temperatura de tratament termic, de compoziția fazală cristalină a matricei gazdă, cât și de conținutul de activator.

Tabelul 4.1. Parametrii de sinteză ai probelor

Ind. probă	Compoziție, moli			Temperatura de calcinare, °C
	Matrice gazdă		Activator	
	MgO	SiO ₂	MnCO ₃	
1.1.a	2	1	0.02	1350
1.1.b	2	1	0.03	1350
1.1.c	2	1	0.045	1350
1.2.a	2	1	0.02	1400
1.2.b	2	1	0.03	1400
1.2.c	2	1	0.045	1400
2.1.a	2	1.1	0.02	1350
2.1.b	2	1.1	0.03	1350
2.1.c	2	1.1	0.045	1350
2.2.a	2	1.1	0.02	1400
2.2.b	2	1.1	0.03	1400
2.2.c	2	1.1	0.045	1400
3.1.a	1.5	1	0.02	1350
3.1.b	1.5	1	0.03	1350
3.1.c	1.5	1	0.045	1350
3.2.a	1.5	1	0.02	1400
3.2.b	1.5	1	0.03	1400
3.2.c	1.5	1	0.045	1400
4.1.a	1	1	0.02	1350
4.1.b	1	1	0.03	1350
4.1.c	1	1	0.045	1350
4.2.a	1	1	0.02	1400
4.2.b	1	1	0.03	1400
4.2.c	1	1	0.045	1400
5.1.a	1	1.1	0.02	1350
5.1.b	1	1.1	0.03	1350
5.1.c	1	1.1	0.045	1350
5.2.a	1	1.1	0.02	1400
5.2.b	1	1.1	0.03	1400
5.2.c	1	1.1	0.045	1400

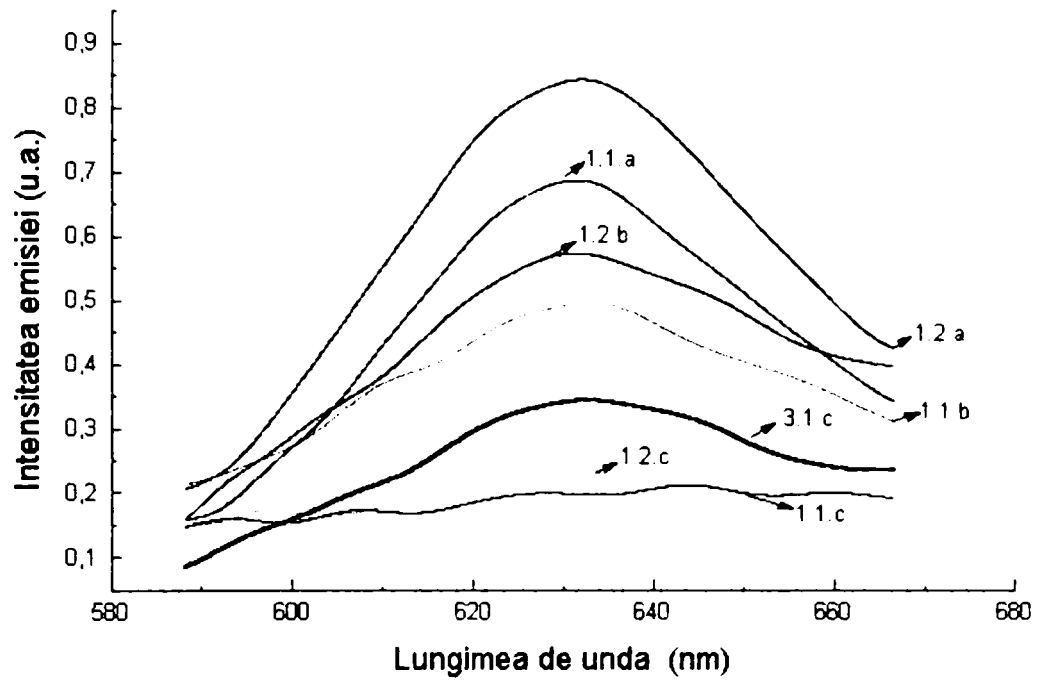


Fig. 4.1. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 1.1a, 1.2a, 1.1.b, 1.2.b, 1.1.c, 1.2.c și 3.1c

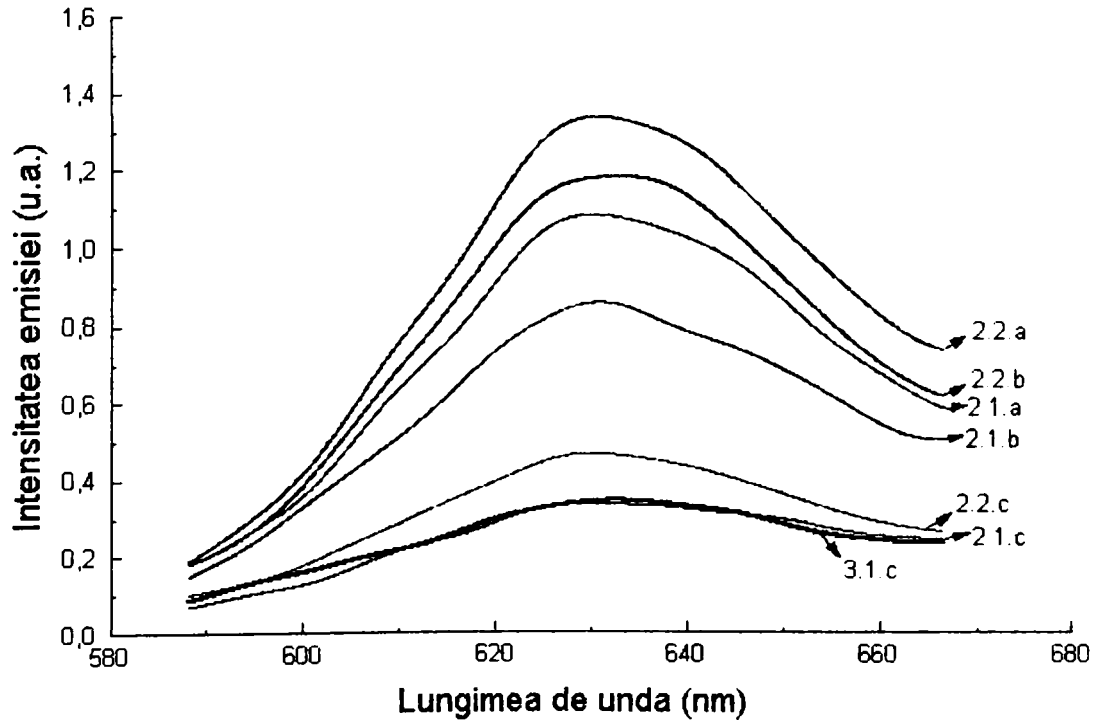


Fig. 4.2. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 2.1a, 2.2a, 2.1.b, 2.2.b, 2.1c, 2.2c și 3.1c

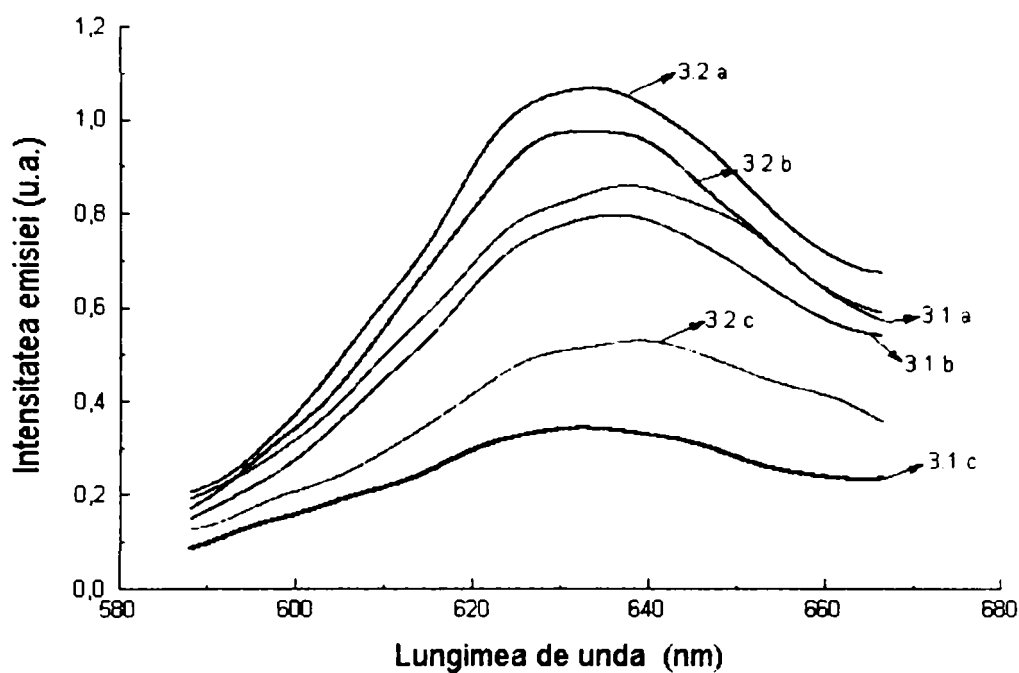


Fig. 4.3. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 3.1a, 3.2a, 3.1.b, 3.2.b, 3.1c și 3.2c

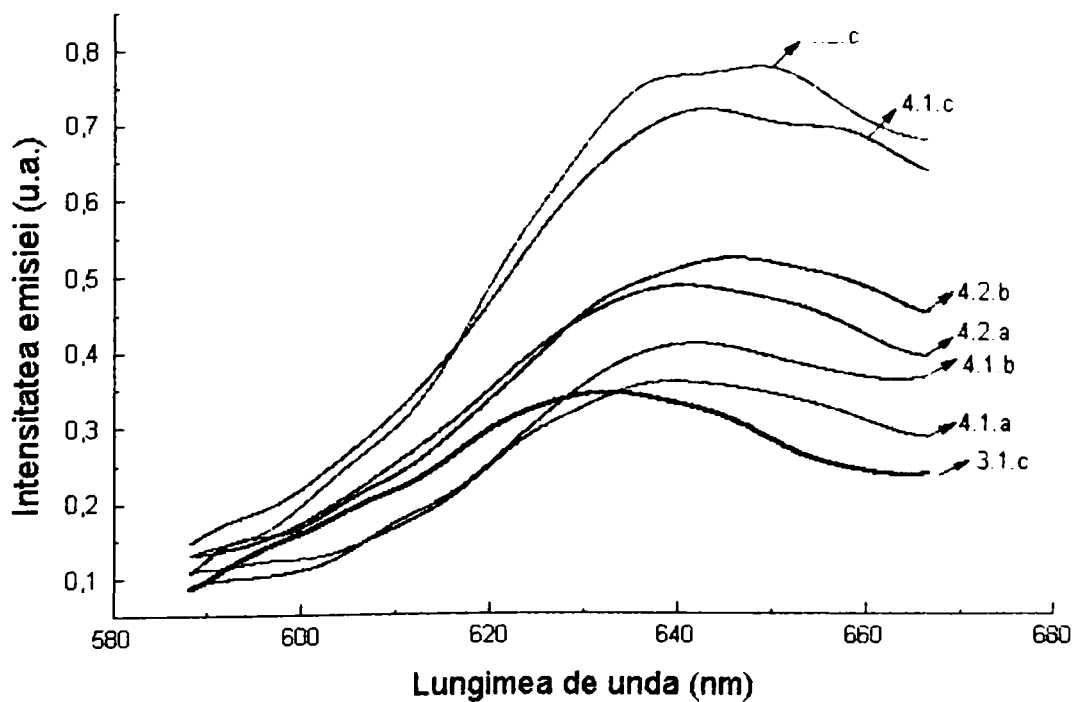


Fig. 4.4. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 4.1a, 4.2a, 4.1.b, 4.2.b, 4.1c, 4.2c și 3.1.c

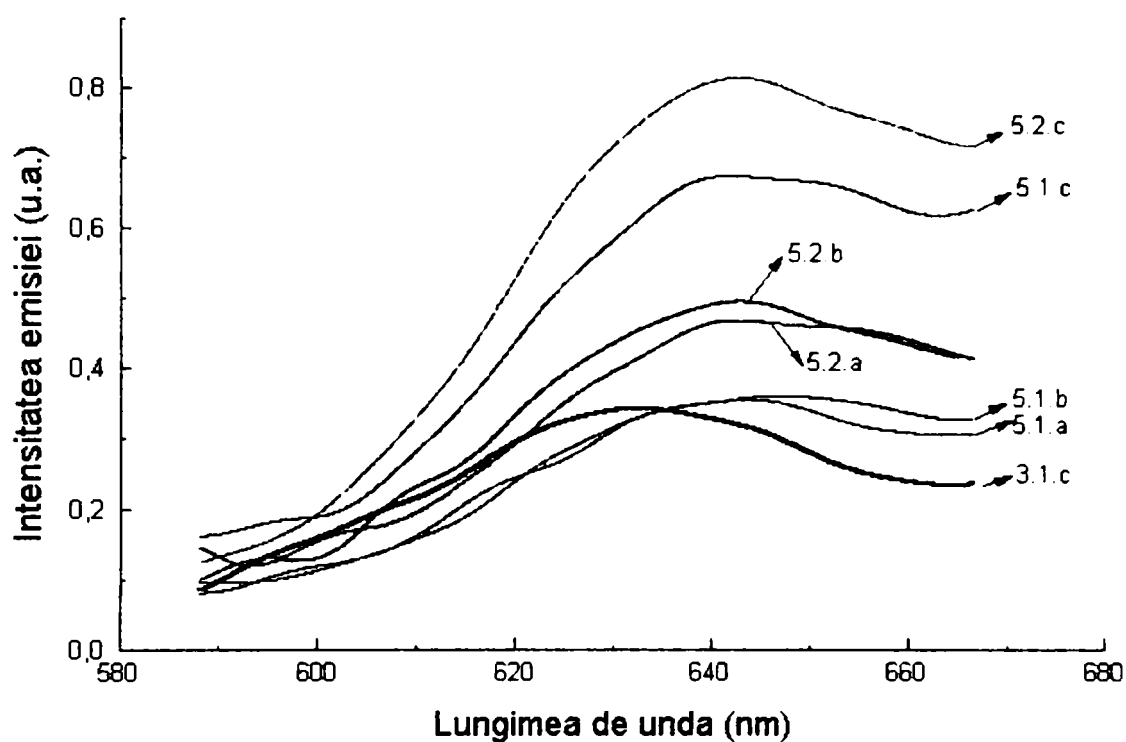


Fig. 4.5. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 5.1.a, 5.2.a, 5.1.b, 5.2.b, 5.1.c, 5.2.c și 3.1.c

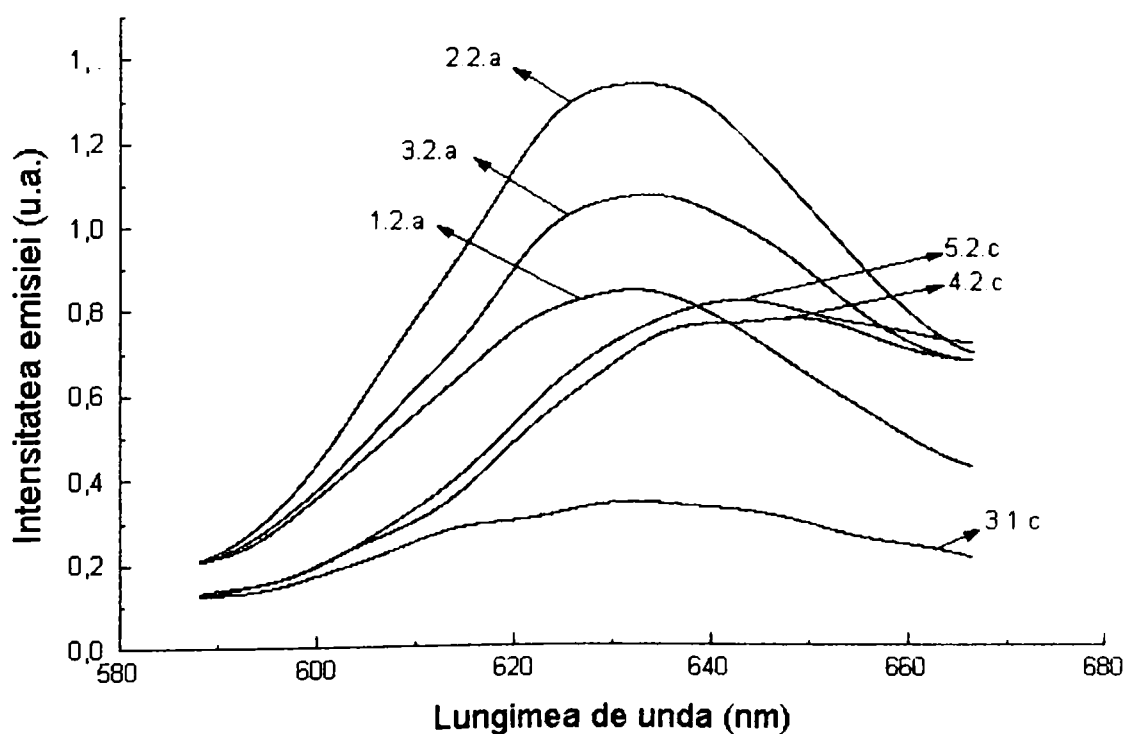


Fig. 4.6. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 1.2.a, 2.2.a, 3.2.a, 4.2.c, 5.2.c și 3.1.c

Proprietățile de luminescență ca și lungimea de undă a maximului de emisie sunt datorate, așa după cum s-a mai prezentat, tranzițiilor electronice ale ionului Mn^{2+} aflat în coordinare octaedrică, de la cea mai joasă stare excitată ${}^4\text{T}_{1g}$ la starea fundamentală ${}^6\text{A}_{1g}$ [73].

În funcție de compoziția rețelei gazdă, proba cu raport molar 2:1.1 și un conținut de activator de 0.02 moli mangan, prezintă cea mai intensă emisie luminescentă. În valoare absolută însă, intensitatea de emisie a probei este mult mai redusă comparativ cu luminoforii pe bază de willemit. Trebuie menționat că, în nici un caz, în condițiile de sinteză prezentate, luminoforii obținuți nu pot să atingă performanțele luminoforilor cu activator Eu^{3+} .

Temperatura optimă de tratament termic a fost pentru toate probele 1400°C , intensitatea de luminescență determinată fiind mai ridicată decât cea a probelor de luminofori sintetizate la 1350°C .

Din studiul spectrelor de emisie luminescentă prezentate în figura 4.6. se observă că poziția maximului de emisie este diferită pentru fiecare compoziție a matricei gazdă, ea se deplasează de la aproximativ 630 nm pentru compoziția cu raport molar 2:1 la 648.5 nm pentru compoziția cu raport molar 1:1.1 [352].

În figurile 4.7. și 4.8. sunt prezentate spectrele de emisie luminescentă ale probelor 2.2.a și 3.2.a determinate pentru domeniul spectral cuprins între 700-780 nm. După cum se poate observa din studiul spectrelor de luminescență prezentate în figurile 4.7. și 4.8. probele de luminofori prezintă o bandă de emisie între 700-780 nm, cu maximul situat la aproximativ 735 nm. Se constată că și în acest domeniul spectral intensitatea maximă o prezintă proba cu raport molar $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ de 2:1.1.

Spectrele de difracție RX ale probelor 1.2 a, 2.2a, 3.2.a, 4.2.c, 5.2.c, care prezintă cea mai ridicată valoare a intensității de emisie luminescentă pentru fiecare valoare a raportului molar $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ sunt prezentate în figurile 4.9., 4.10., 4.11., 4.12. și respectiv 4.13. Principalele faze cristaline puse în evidență de spectrele RX sunt: forsteritul, clinoenstatitul, protoenstatitul, oxidul de magneziu și cristobalitul [351]. Simbolurile maximelor de difracție din figurile 4.9-4.13 reprezintă următoarele faze cristaline:

- M_2S : forsterit, fișa JCPDS 34-0189;
- MS(c) : clinoenstatit, fișa JCPDS 35-0610;
- MS(p) : protoenstatit, fișa JCPDS 11-0273;
- M : periclaz sintetic, fișa JCPDS 45-0946;
- S : cristobalit, fișa JCPDS 39-1425.

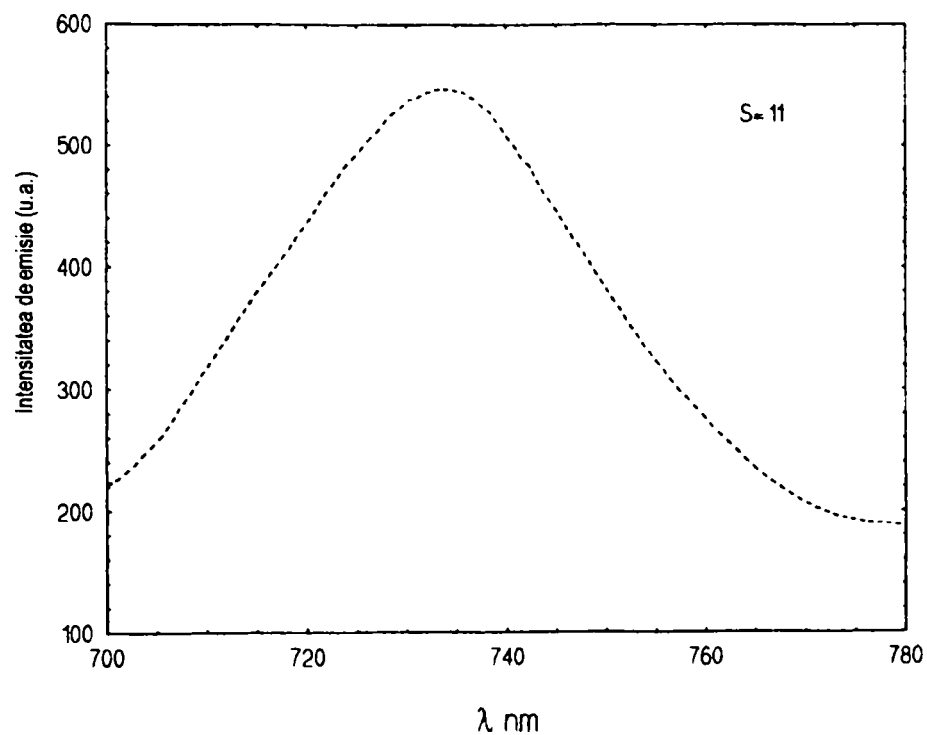


Fig. 4.7. Spectrul de emisie fotoluminescentă al probei 2.2.a în domeniul spectral 700-780nm

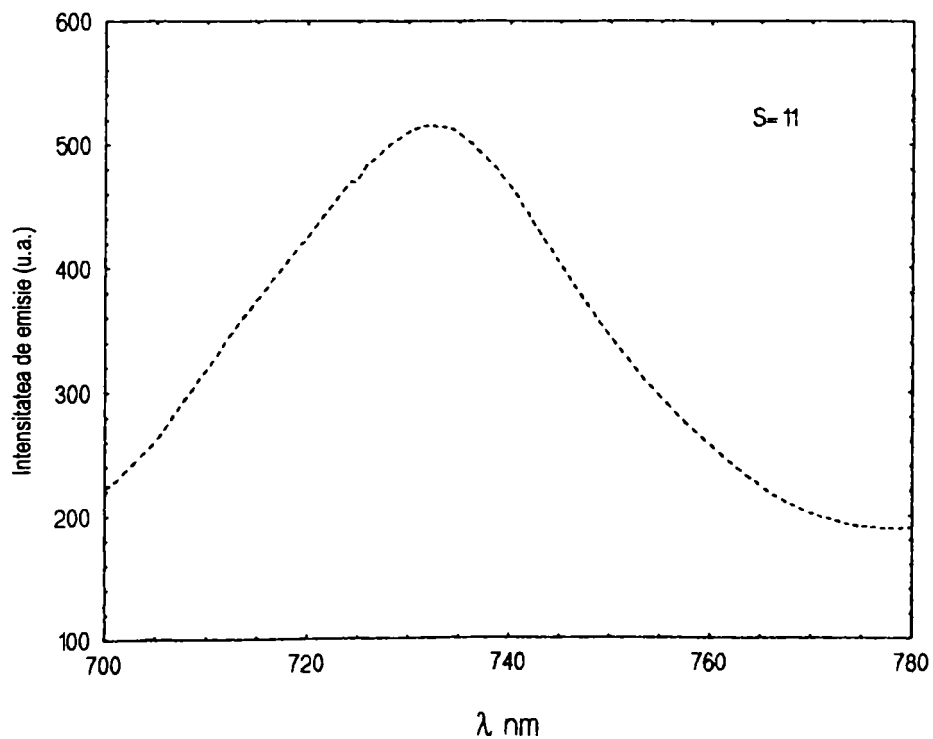


Fig. 4.8. Spectrul de emisie fotoluminescentă al probei 3.2.a în domeniul spectral 700-780nm

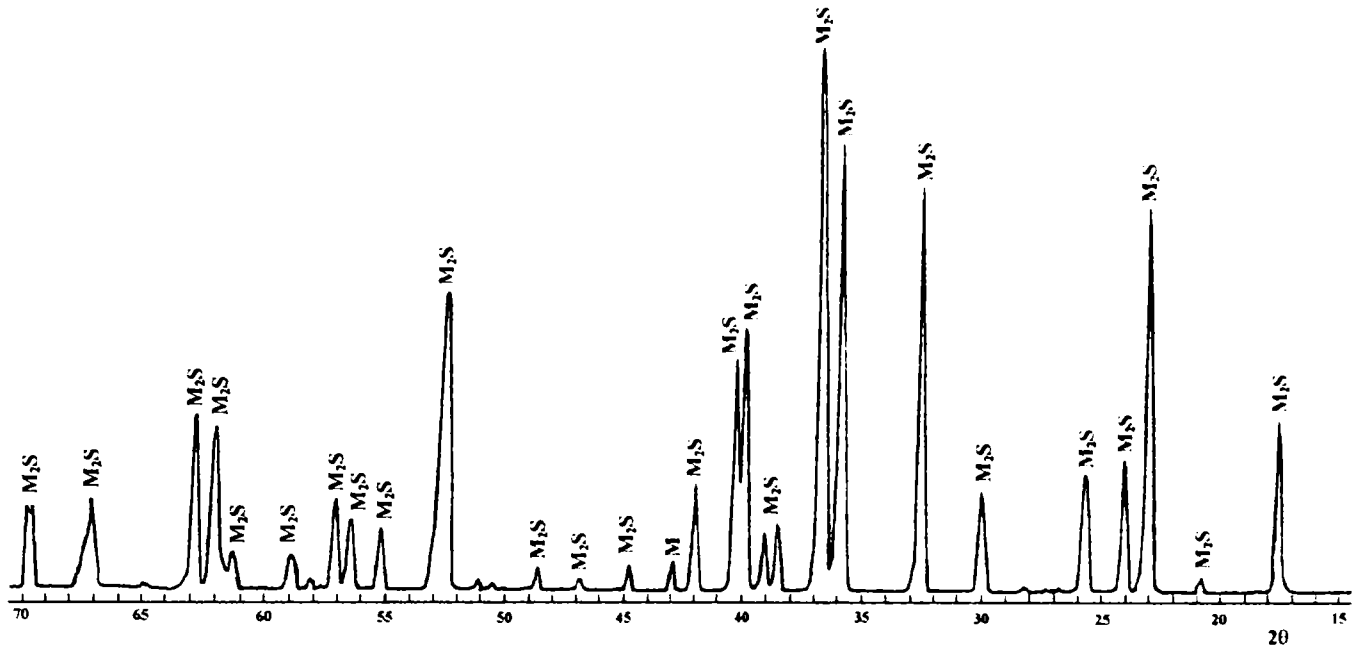


Fig.4.9. Spectrul de difracție RX al probei 1.2.a

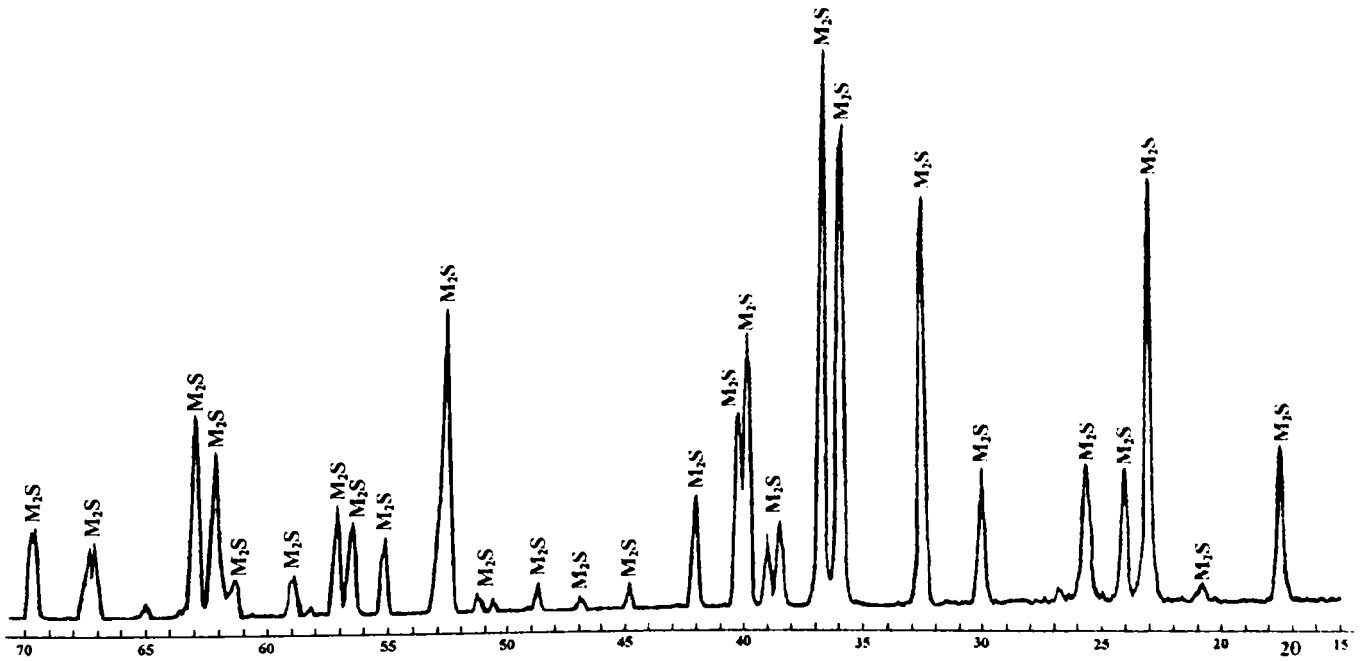


Fig.4.10. Spectrul de difracție RX al probei 2.2.a

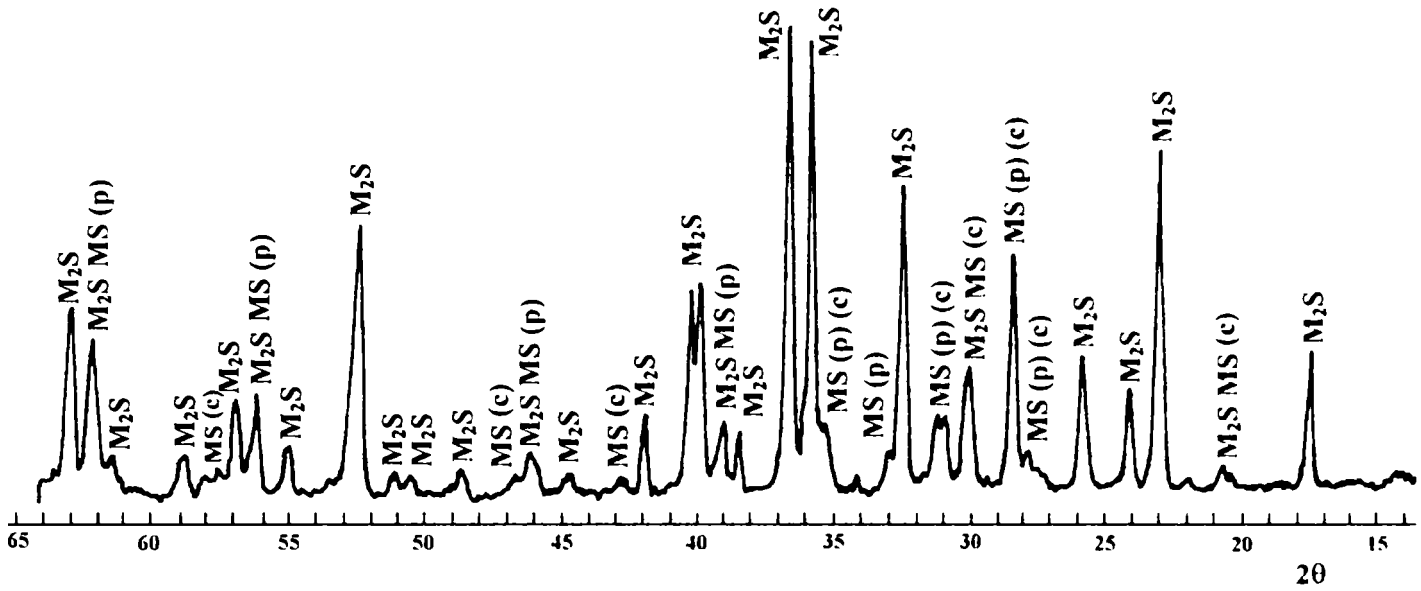


Fig. 4.11. Spectrul de difracție RX al probei 3.2.a

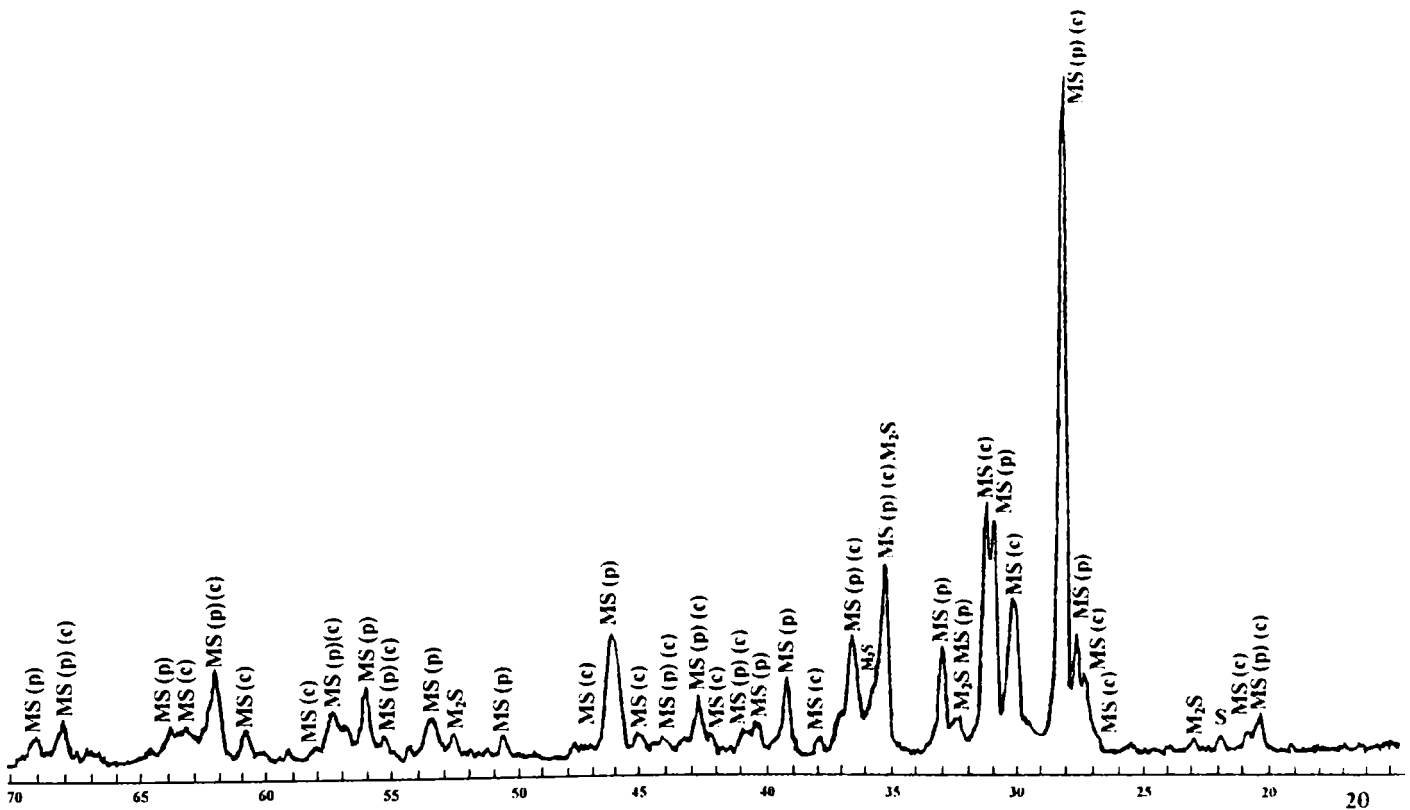


Fig. 4.12. Spectrul de difracție RX al probei 4.2.c

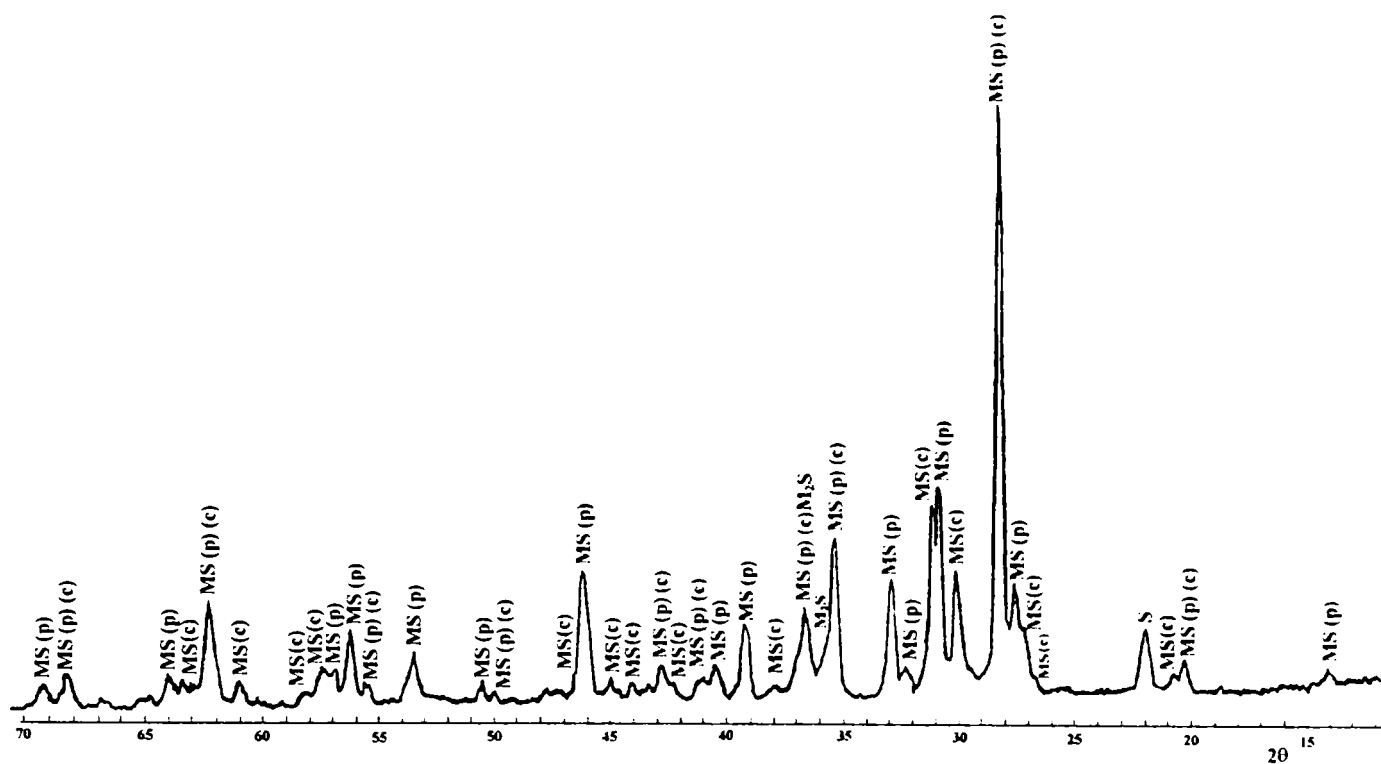


Fig. 4.13. Spectrul de difracție RX al probei 5.2.c

Spectrul de difracție RX al probei 1.2.a, cu compoziția molară, $2MgO \cdot SiO_2 \cdot 0.02MnO$, prezentat în figura 4.9. pune în evidență prezența forsteritului, ca fază cristalină preponderentă. Alături de semnale slabe la $\theta=21.45^\circ$ ($d=2.1056\text{\AA}$, $I/I_0 = 100$) corespunzătoare oxidului de magneziu nereacționat. Diminuarea intensității de emisie luminescentă a acestei probe, în comparație cu proba 2.2.a, poate fi pusă pe seama prezenței oxidului de magneziu.

În cazul probei 2.2.a, de compoziție $2MgO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.02MnO$, spectrul de difracție RX, prezentat în figura 4.10. relevă existența forsteritului ca singură fază cristalină prezentă.

Compoziția fazală a probei 3.2., cu compoziția $1.5MgO \cdot SiO_2 \cdot 0.02MnO$, constă într-un amestec de faze cristaline, formate din forsterit și metasilicați de magneziu sub formă de protoenstatit și clinoenstatit figura 4.11.

Probele 4.2.c și 5.2.c, cu un raport MgO/SiO_2 1:1 și respectiv 1:1.1 sunt formate din metasilicați de magneziu sub formă de protoenstatit, ca fază preponderentă, alături de clinoenstatit și din cantități mici de forsterit și cristobalit, puse în evidență de spectrele de difracție RX din figurile 4.12. și respectiv 4.13.

Comparativ cu proba 4.2.c, în cazul probei 5.2.c semnalele corespunzătoare forsteritului sunt foarte slabe, iar unele dintre reflexe situate la $\theta=11.45^\circ$ ($d=3.8811 \text{ \AA}$, $I/I_0=76$) și $\theta=26.14^\circ$, ($d=1.7482 \text{ \AA}$, $I/I_0=73$) nu mai apar, aceasta fiind probabil explicația faptului că intensitatea de emisie luminescentă a probei 5.2.c este ușor mai ridicată decât cea a probei 4.2.c. Totodată, în spectrul de difracție RX al probei 5.2.c, se remarcă o creștere a semnalului de la $\theta=10.99^\circ$, ($d=4.0397 \text{ \AA}$, $I/I_0=73$) corespunzător cristobalitului [351].

Prezența forsteritului (semnale slabe) în probele cu rapoarte molare, $MgO:SiO_2$ de 1:1 și chiar și la 1:1.1, calcinate la $1400^\circ C$, poate fi explicată așa cum s-a prezentat la începutul capitolului 4.1. prin faptul că în cazul sistemelor oxid bazic - SiO_2 , datorită reactivității mai mari a oxidului bazic, indiferent de raportul reactanților, produsul primar pus în evidență este silicatul mai bazic.

4.1.2. Influența concentrației activatorului

Concentrația optimă de activator este diferită în funcție de compoziția fazală a rețelei gazdă.

În scopul evaluării efectului concentrației de activator asupra intensității emisiei luminescente s-a calculat raportul I/I_m , unde I a fost intensitatea de emisie maximă a fiecărei probe, determinată din măsurătorile de spectroscopie de emisie, iar I_m intensitatea maximă de emisie a probei de referință aleasă (3.1.c).

Intensitățile relative calculate, I/I_m , au fost reprezentate în funcție de raportul molar al reactanților corespunzători rețelei gazdă și de temperatura de tratament termic, pentru fiecare conținut de activator. În acest mod au fost obținute histogramele prezentate în figurile 4.14., 4.15. și 4.16. [352].

Pentru un conținut de activator de 0.02 moli mangan intensitatea de emisie maximă o prezintă proba 2.2.a, a cărei rețea gazdă, așa după cum s-a arătat conține în exclusivitate forsterit. De asemenea și pentru temperatura de tratament termic de $1350^\circ C$, intensitatea relativă de emisie maximă o prezintă tot proba cu raportul molar $MgO:SiO_2$ de 2:1.1. La acest conținut de activator proba cu raportul molar $MgO:SiO_2$ de 1:1, calcinată la $1350^\circ C$ are cea mai scăzută intensitate de emisie.

Intensitatea de emisie a probelor cu un conținut de activator de 0.03 moli, tratate termic la $1400^\circ C$ descrește în ordinea: 2.2.b, 3.2.b, 1.2.b, 4.2.b, 5.2.b. Este însă de remarcat că intensitățile relative ale probelor 1.2.b, 4.2.b și 5.2.b sunt foarte apropiate. Și de această dată probele tratate termic la $1350^\circ C$ prezintă intensități mai reduse.

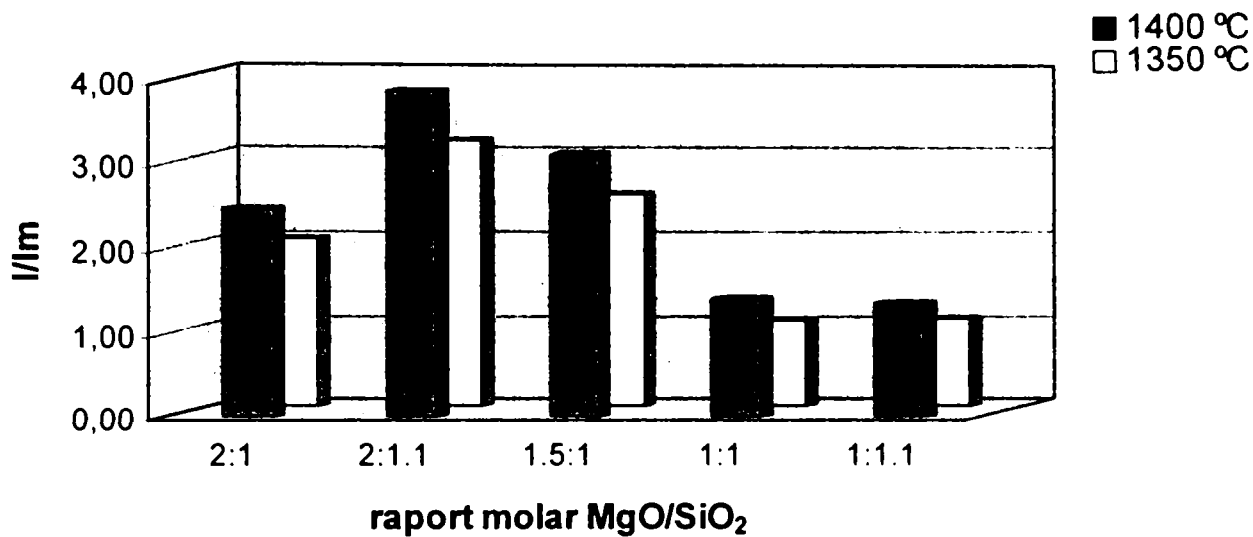


Fig.4.14. Intensitatea relativă de emisie I/Im , în funcție de raportul molar $MgO:SiO_2$ la un conținut de activator de 0.02 moli MnO

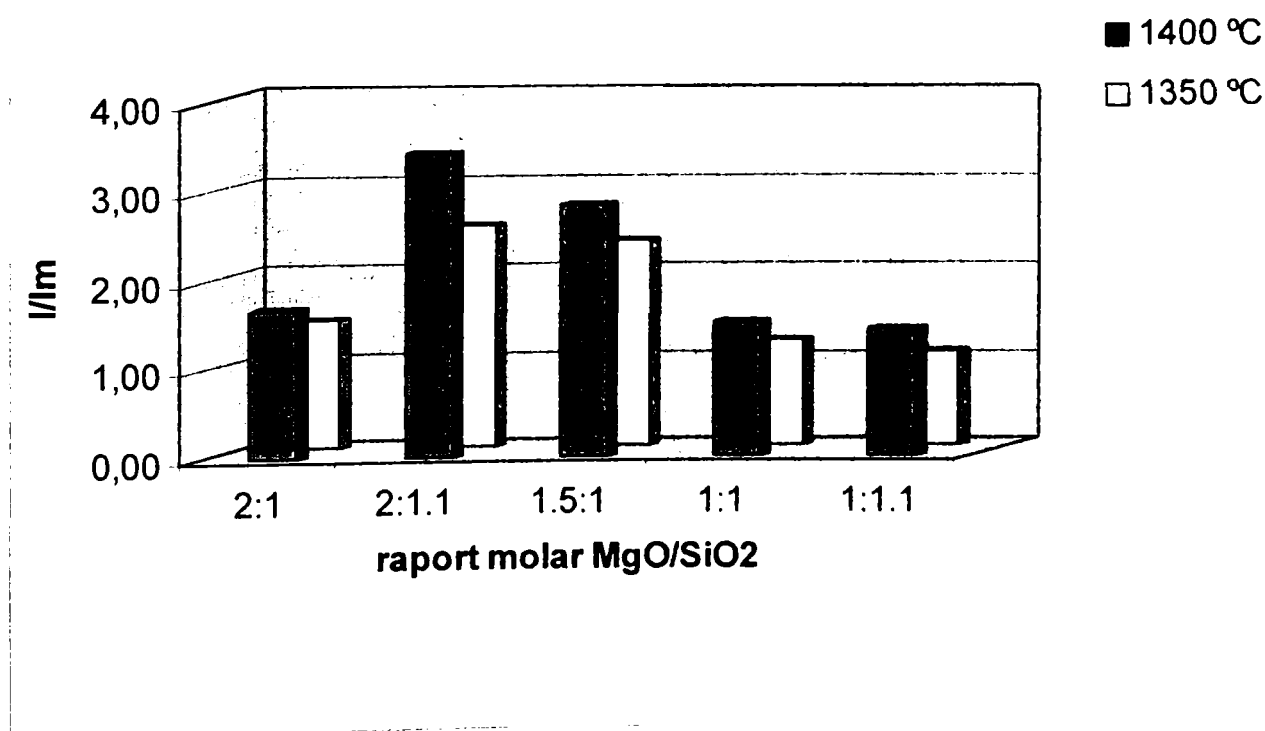


Fig.4.15. Intensitatea relativă de emisie I/Im , în funcție de raportul molar $MgO:SiO_2$ la un conținut de activator de 0.03 moli MnO

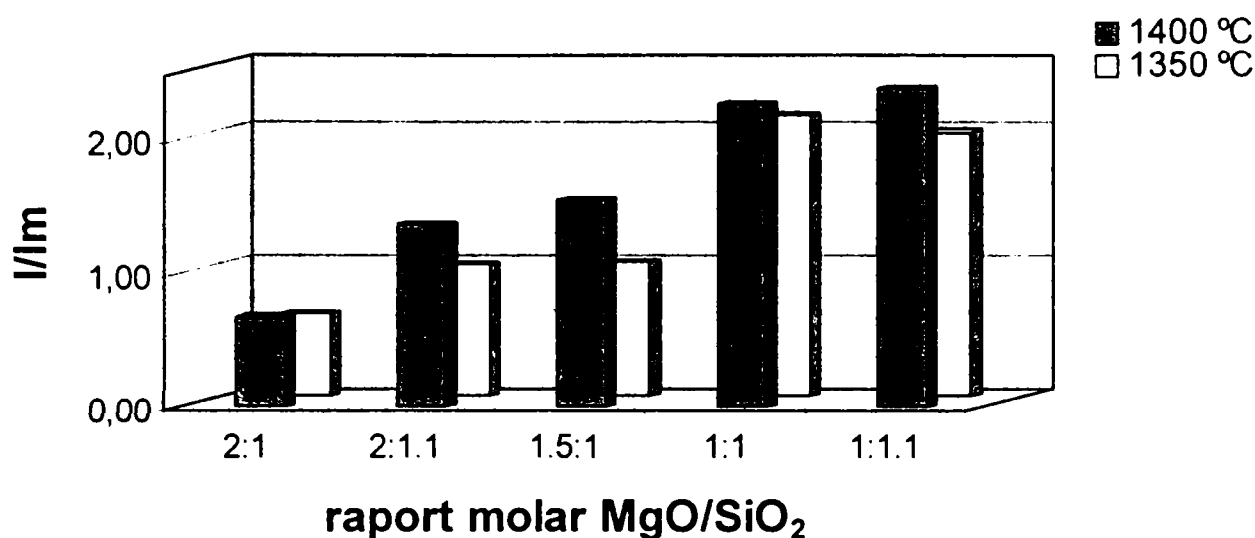


Fig.4.16. Intensitatea relativă de emisie I/Im , în funcție de raportul molar $MgO:SiO_2$ la un conținut de activator de 0.045 moli MnO

Probele cu rapoartele molare $MgO:SiO_2$ 1:1 și 1:1.1 cu un conținut de activator de 0.045 moli mangan prezintă cele mai ridicate intensități de emisie, atât cele calcinate la 1350°C, cât și cele calcinate la 1400°C, față de toate celelalte probe cu același conținut de activator [352].

La o evaluarea a rezultatelor în funcție de compoziția fazală cristalină a probelor de luminofori se constată că pentru probele cu rețea gazdă, în care forsteritul este fază majoritară, conținutul optim de activator este de 0.02 moli Mn^{2+} .

Când rețeaua gazdă este formată dintr-un amestec de forsterit și metasilicați de magneziu, (raport molar $MgO:SiO_2 = 1.5:1$) concentrația optimă a activatorului se situează, în jur de 0.02-0.03 moli Mn^{2+} .

La probele conținând metasilicați de magneziu, în care protoenstatitul reprezintă fază preponderentă, conținutul optim de activator se situează la 0.045 moli Mn^{2+} [351].

Necesarul mai mare de activator pentru obținerea unei intensități de emisie mai ridicate, în acest ultim caz, poate fi explicat prin faptul că substituția magneziului cu mangan în cantități mai mari (peste 2-3% molare), în rețeaua metasilicatului de magneziu, poate stabiliza protoenstatitul, inhibând inversia acestuia, în clinoenstatit și enstatit.

Așa după cum s-a arătat în capitolul 1.2.1., în rețeaua cristalină a protoenstatitului jumătate din ionii de magneziu sunt coordinați tot octaedric, dar asimetric. Stabilizarea protoenstatitului poate fi explicată în acest caz prin substituția preferențială a ionilor Mg^{2+} ($r=0.78 \text{ \AA}$) cu ionii Mn^{2+} de dimensiune mai mare ($r=0.91 \text{ \AA}$) la pozițiile ionilor de Mg^{2+} care sunt asimetric coordinați. Emisia mai intensă a Mn^{2+} în protoenstatit poate fi deci rezultatul perturbației discrete a norilor electronici ai ionilor Mn^{2+} , asociați cu distanțe $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ efectiv mai lungi [27,29].

Este posibil, totodată, ca faza protoenstatitică să constituie o bază care potențează proprietățile de emisie.

În concluzie, s-au obținut pulberi luminescente cu emisie în domeniul roșu - oranj al spectrului vizibil prin sinteza în stare solidă la temperaturi de 1350°C și 1400°C a amestecului reactanților MgO , SiO_2 și MnCO_3 .

Spectrele de emisie luminescentă au prezentat două benzi de emisie între 600-680 nm cu maximul poziționat între 630 și 648.5 nm și între 700-780 nm cu maximul situat la 735 nm, datorate tranzițiilor electronice ale centrului activator Mn^{2+} , aflat în coordinare octaedrică.

Intensitatea de emisie a probelor, cât și poziția maximului corespunzător domeniului 600-680 nm a fost dependentă de compoziția fazală a rețelei gazdă de conținutul de activator și de temperatura maximă de tratament termic, intensitatea maximă obținându-se pentru proba pe bază de forsterit cu un ușor exces de silice față stoechiometria ortosilicatului de magneziu, cu un conținut de 0.02 moli MnO , calcinată la 1400°C , în care forsteritul este faza cristalină unică.

În toate cazurile tratamentul termic la 1400°C a avut un efect favorabil asupra intensităților de emisie ale probelor, în comparație cu probele calcinate la 1350°C .

În cazul probelor cu rețea gazdă pe bază de forsterit, maximele intensităților de emisie se situează aproximativ la 630 nm. Acestea se deplasează spre 648.5 nm la cele cu rețea gazdă pe bază de metasilicați de magneziu, în special sub formă de protoenstatit.

Conținutul optim de activator, în vederea realizării unei intensități maxime de emisie a fost diferit în funcție de compoziția rețelei cristaline gazdă. La probele pe bază de forsterit optimul a fost obținut la un conținut de activator de 0.02 moli Mn^{2+} , în timp ce la probele unde a fost majoritar metasilicatul de magneziu (în care protoenstatitul a fost faza preponderentă) concentrația optimă de activator a fost de 0.045 moli Mn^{2+} . Concentrația optimă a activatorului la probele cu rețea gazdă formată dintr-un amestec de forsterit și metasilicați de magneziu pare să se situeze între 0.02 și 0.03 moli Mn^{2+} .

4.1.3. Proprietățile de luminescență ale luminoforilor obținuți prin procesare în câmp ultrasonor

Luând în considerare efectele benefice ale tratamentului în câmp ultrasonor, în etapa de procesare a amestecului reactant, asupra intensității de emisie luminescentă a compușilor pe bază de willemit, activat cu mangan, s-au efectuat evaluări ale proprietăților de emisie și asupra luminoforilor din sistemul $MgO - SiO_2$, activați cu mangan, procesați în câmp ultrasonor.

În acest scop s-a studiat influența umidității suspensiilor apoase ale amestecurilor reactanților pulverulenți supuse omogenizării în câmp ultrasonor, sursei de ultrasunete utilizată și duratei de procesare în câmp ultrasonor asupra proprietăților de emisie luminescentă a compușilor obținuți în urma tratamentului termic. Analiza comparativă s-a realizat în raport cu probele obținute prin metoda ceramică tradițională omogenizate doar în moară cu bile [353].

Echipele care s-au utilizat în acest scop au fost baie de ultrasunete și concentrator. Concentratorul utilizat este cel descris în secțiunea 3.3.1.7., figura 3.39. Ca baie de ultrasunete s-a utilizat o cuvă tip „Cole Parmer-18001”, cu o frecvență a ultrasunetelor de 56 kHz.

Au fost sintetizați luminofori de compoziție $1,5MgO \cdot SiO_2 \cdot 0,02MnO$, prin calcinarea la temperatura de $1350^\circ C$, cu palier de o oră, a amestecurilor reactante precursore, după omogenizarea cu ajutorul energiei ultrasonore a suspensiilor apoase ale reactanților

Activarea s-a realizat, la fel ca și în cazul probelor sintetizate în absența câmpului ultrasonor, prin introducerea directă a activatorului în amestecul reactant inițial.

Materiile prime utilizate pentru sinteză au fost: carbonat bazic de magneziu p.a., „Reactivul” București, silice Romsil ultrafin, produsă de „OLTCHIM” Râmnicu-Vâlcea și carbonat de mangan p.a., Fluka.

Prepararea probelor s-a realizat în conformitate cu schema prezentată în figura 3.40. din secțiunea 3.3.1.7.

Raportul material:bile, pentru probele care au fost omogenizate în moara planetară cu bile a fost de 1:2.

Calcinarea probelor s-a realizat în cuptor electric de laborator cu rezistențe de superkanthal.

În tabelul 4.2. sunt prezentate condițiile, parametrii de procesare și umiditatea suspensiilor de pulberi ale amestecurilor de reactanți.

Pentru probele de luminofori obținute s-au determinat spectrele de emisie luminescentă în domeniul spectral 570 - 700 nm. Spectrele de emisie realizate sunt prezentate în figurile 4.17. și 4.18.

Tabelul 4.2. Condițiile și parametrii de procesare ai amestecurilor reactante

Ind. probă	Umidit. susp. [%]	Durata procesării [min]	Condiții de procesare
R17	81.14	30	omogenizare în moară planetară consum specific de energie:0.925 kWh/kg
UM17	81.14	6	omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor: 41.68 kHz consum specific de energie:0.247 kWh/kg
UM18	84.02	6	omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor: 40 kHz consum specific de energie:0.247 kWh/kg
UM19	85.15	12	omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor :40 kHz consum specific de energie:0.533 kWh/kg
UM20	85.15	6	omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor: 40 kHz consum specific de energie:0.247 kWh/kg
R21	85.15	30	omogenizare în moară planetară consum specific de energie:0.925 kWh/kg
UM22	85.15	30+6	omogenizare în moară planetară urmată de omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor: 41.75 kHz consum specific de energie:1.187 kWh/kg
UM23	85.15	30+6	omogenizare în moară planetară urmată de omogenizare în cuvă Cole Parmer frecvența ultrasunetelor: 56 kHz consum specific de energie:1.038 kWh/kg
R24	87.76	30	omogenizare în moară planetară consum specific de energie:0.925 kWh/kg
UM25	87	6	omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor:41.72 kHz consum specific de energie:0.247 kWh/kg
UM26	87.76	6	omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor: 41.72 kHz consum specific de energie:0.247 kWh/kg
UM27	88.44	6	omogenizare cu concentratorul frecvența ultrasunetelor: 41.7 kHz consum specific de energie:0.247 kWh/kg

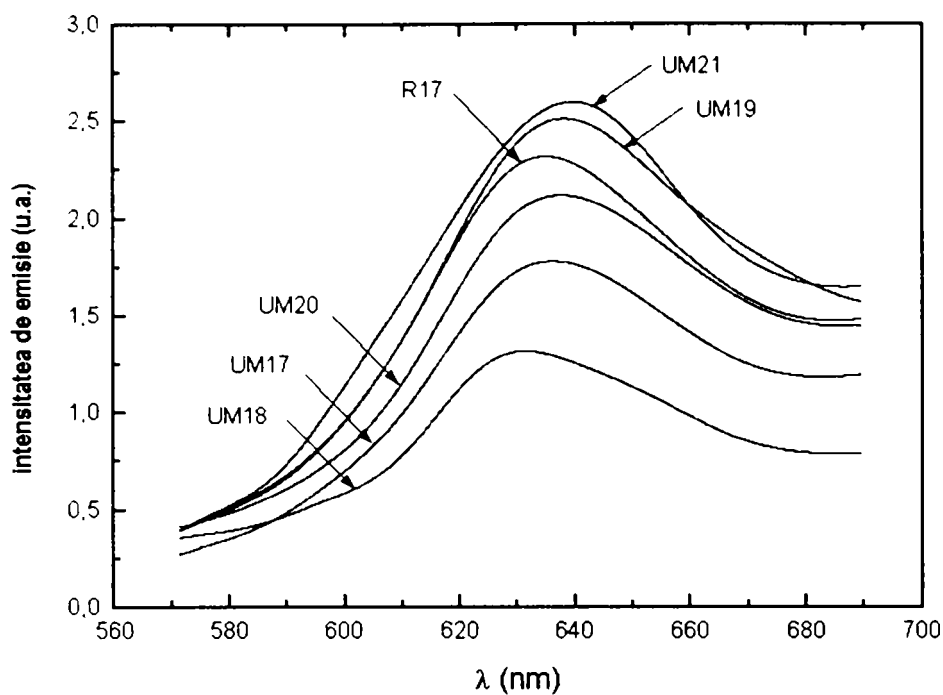


Fig. 4.17. Spectrele de emisie luminescentă ale probelor R17, UM17, UM18, UM19, UM20 și R21

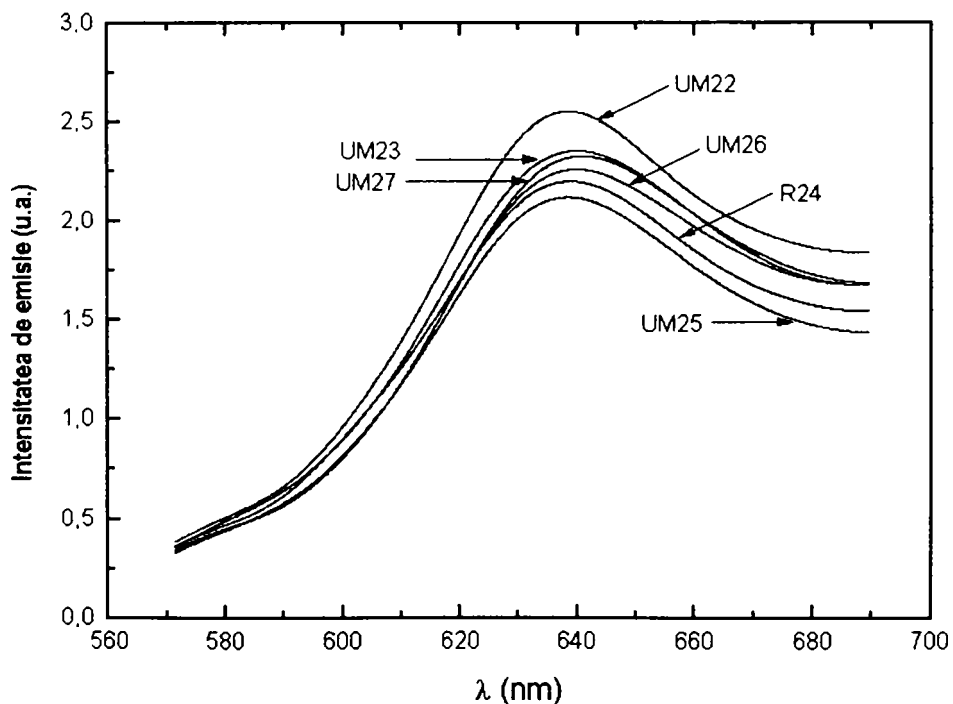


Fig. 4.18. Spectrele de emisie luminescentă ale probelor UM22, UM23, R24, UM25, UM26 și UM27

Din studiul spectrelor de emisie se constată, că probele studiate prezintă, la fel ca și spectrele probelor prezentate în figura 4.3, o bandă de emisie luminescentă în domeniul 600 - 680 nm, cu maximul situat la 639 nm, corespunzând domeniului roșu - oranj al spectrului vizibil.

Atât lungimea de undă a maximului, cât și caracteristica de emisie a probelor sunt identice, dar intensitatea emisie se modifică de la o probă la alta.

Comparativ, luând în considerare doar rezultatele privitoare la probele procesate în câmp ultrasonor, se constată că proba UM22, omogenizată inițial în moară și tratată ulterior în câmp ultrasonor, prezintă proprietăți luminescente superioare, în raport cu unele probe omogenizate doar în moară sau cu cele omogenizate doar prin tratament ultrasonor (R24, UM25, UM26, UM27) și proprietăți comparabile cu proba martor R21.

În comparație cu sursa de ultrasunete se constată că rezultate mai bune se obțin prin utilizarea concentratorului, chiar și la o frecvență mai redusă a ultrasunetelor, în comparație cu cea a cuvei (proba UM22 în comparație cu UM23)

În cazul probelor omogenizate doar prin tratament ultrasonor (UM27, UM26 și UM25) creșterea conținutului de apă are efecte favorabile asupra proprietăților de luminescență

La probele omogenizate doar prin tratament ultrasonor, până la o anumită umiditate a suspensiei, emisia luminescentă, la același conținut de apă al suspensiei, este mai redusă decât cea a martorilor (UM17 în comparație cu R17 și UM19, UM20 în comparație cu R21).

La o umiditate a suspensiei de 87,76% emisia luminescentă a probelor tratate în câmp ultrasonor este mai puternică decât cea a probei martor (UM26 în comparație cu R24).

Creșterea duratei de tratament cu ultrasunete are ca rezultat o emisie luminescentă mai intensă (proba UM19 în comparație cu UM20).

Cu toate că cele mai bune rezultate s-au obținut pentru probele UM22, a cărei suspensie a fost procesată inițial în moară și apoi în câmp ultrasonor, cu concentratorul, cât și pentru proba martor R21, a cărei suspensie a fost procesată doar în moară, se constată că intensități de emisie comparabile s-au obținut și în cazul probelor procesate doar în câmp ultrasonor (UM19 și UM27). În acest ultim caz consumul specific de energie este mult mai redus: 0.247 kWh/kg pentru proba UM27, 0.533 kWh/kg pentru proba UM19, în comparație cu 0.925 kWh/kg pentru proba martor R21 sau 1.187 kWh/kg pentru proba UM22.

În concluzie, în seria experimentărilor realizate, proprietățile de luminescență ale probelor procesate în câmp ultrasonor au fost influențate de umiditatea suspensiei, care a avut efecte favorabile pe domeniul studiat, de sursa de ultrasunete utilizată, cele mai bune rezultate

obținându-se prin tratamentul cu concentratorul, cât și de durata de tratament, prelungirea timpului având efecte benefice asupra intensității de emisie.

Este de remarcat faptul că intensitatea emisie luminescente a fost superioară în cazul probelor de luminofori a căror suspensie a fost procesată inițial în moară cu bile, iar apoi supusă tratamentului ultrasonor.

Se poate afirma că intensitatea emisie luminoforilor sintetizați în condiții diferite, utilizând tratamente în câmp ultrasonor, în unele cazuri, este comparabilă cu cea a probelor martor (dar la un consum specific de energie mai redus), sau chiar mai ridicată.

Rezultatele preliminare obținute sunt susceptibile de îmbunătățiri prin studiul fenomenelor de propagare a undelor în mediul de lucru, evitarea condițiilor în care apar unde staționare, în strânsă dependență cu concentrațiile suspensiilor de pulberi și cantitatea totală de suspensie, optimizarea transferului de energie asupra sistemului procesat etc.

Atât probele procesate în câmp ultrasonor, cât și probele martor au prezentat emisie luminescentă în domeniul 600-680 nm, cu maximum situat la 639 nm, corespunzând domeniului roșu-oranj al spectrului vizibil [353].

4.2. Sinteza prin reacții în stare solidă și proprietățile luminoforilor din sistemul $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2: \text{Mn}^{2+}$

După cum s-a prezentat în secțiunea 1.2.5., în sistemul $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ nu s-a semnalat existența nici unui compus ternar. În sistem are loc o substituție mutuală extinsă între ionii Mg^{2+} și Zn^{2+} , astfel că importante domenii ale diagramei de echilibru fazal aparțin soluțiilor solide ale sistemului pseudobinar $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ [62]. S-a stabilit că limita de solubilitate a Zn_2SiO_4 în Mg_2SiO_4 crește de la 23% la 33.5% cu creșterea temperaturii de la 850°C la 1460°C, în timp ce limita de solubilitate a Mg_2SiO_4 în Zn_2SiO_4 crește de la 14% la 33%, pentru aceleași temperaturi [61,62].

Referințele din literatură cu privire la proprietățile de luminescență ale unor compoziții din sistemul $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, activate cu mangan, sunt foarte puține și în același timp contradictorii [226,231].

Unii autori [226] emit ideea că, atunci când cantități mici de $Mg_2SiO_4:Mn$ sunt cristalizate împreună cu $Zn_2SiO_4:Mn$, apare imediat emisia persistentă de lungă durată roșie și infraroșie a $Mg_2SiO_4:Mn$, ceea ce sugerează că s-a format o fază separată [226].

Alți autori, studiind efectul co-activării cu magneziu a willemitului activat cu mangan, în scopul îmbunătățirii performanțelor de fotoluminescență și reducerii duratei timpului de stingere, ajung la concluzia că luminoforii de compoziție $Zn_{1.92-y}SiO_4:(0.08Mn,yMg)$, unde $y = 0.005, 0.01$ și 0.02 moli, prezintă intensități de emisie superioare probei martor, unde $y = 0$, fără însă a stabili o relație evidentă între intensitatea de emisie și conținutul de Mg. În continuare se presupune că dacă Mg a fost co-dopat în rețeaua willemitului, atunci ar putea să apară unii compuși pe bază de silicați de magneziu (ca forsterit și enstatit), deci matricea gazdă ar putea fi o soluție solidă constând din Zn_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 și $MgSiO_3$, chiar dacă măsurătorile de difracție RX, nu dovedesc existența unei astfel de soluții solide în domeniul de dopare cu magneziu, investigat în lucrare.

La sporirea cantității de magneziu din compoziție, până la cantitate egală cu cantitatea de zinc ($Zn_{0.96}Mg_{0.96}SiO_4:0.08Mn$), prin analiză difractometrică RX s-a pus în evidență apariția liniilor de difracție caracteristice forsteritului, dar de intensitate mai redusă decât cele ale willemitului. Metasilicatul de magneziu nu a fost detectat însă, la nici una din concentrațiile investigate. Luând în considerare faptul că, pe de-o parte, în acești doi ultimi compuși magneziu este coordonat octaedric, iar pe de altă parte că Zn_2SiO_4 (cu structură de willemit) furnizează numai poziții tetraedrice pentru cationii substituționali, în condițiile în care în probă s-ar găsi silicați de magneziu, atunci ar fi posibil ca ionii de mangan să ocupe pozițiile octaedrice ale magneziului ceea ce ar duce la apariția unei emisii luminescente roșii, ceea ce ar determina o degradare a emisiei verzi a willemitului (unde manganul este coordonat tetraedric).

Autorii ajung la concluzia că ar trebui revocată teoria conform căreia unii compuși în care ionii de mangan sunt înconjurați octaedric emit lumină în domeniul roșu al spectrului, concluzie bazată pe faptul că, în realitate, co-activarea duce la o sporire considerabilă a intensității de emisie, (fenomen în acord cu lipsa semnalelor caracteristice enstatitului din spectrele de difracție RX, dar în dezacord cu existența forsteritului la grade mai mari de substituție).

În consecință, se precizează că interpretarea privind emisia în domeniul roșu datorată manganului (II) în coordonare octaedrică, legată de silicații de magneziu, este neadecvată pentru a explica de fenomenele reale fotoluminescente care survin în luminoforii $Zn_2SiO_4:Mn$, co-dopați cu magneziu.

Sporirea intensității emisiei în cazul compozițiilor co-dopate este explicată prin calculul prin metoda fragmentului inserat prin crearea unor nivele energetice suplimentare la introducerea Mg în rețeaua willemitei, adică, nivelele energetice neocupate ale acestuia, care constau din componente 3s și 3p, care sunt localizate în apropierea celui mai jos orbital molecular neocupat al stării cu spin jos a ionului de mangan.

Diferența de energie dintre starea cu spin înalt și starea cu spin jos a ionului de magneziu este de circa 0.2 eV. Electronii 3s și 3p ai stării de spin înalt ai ionului de magneziu se pot localiza pe nivelul de spin înalt al manganului. Această tranziție este permisă de regulile de selecție de spin, astfel că poate să faciliteze emisia verde de interes sau să o intensifice. Se arată totuși, că probabilitatea acestei tranziții este scăzută datorită faptului că sunt implicate două etape diferite de transfer de sarcină (Mn la Mg și invers). Având însă în vedere că probabilitatea tranziției de inversare de spin a manganului este de asemenea foarte scăzută, chiar și un efect ușor creat de magneziu trebuie luat în considerare [231].

Cu privire la cele prezentate, trebuie însă remarcat că pentru compoziția în care cantitatea de magneziu din probă a fost mult mai mare decât cea introdusă pentru co-activare (raport molar Zn/Mg = 1/1) nu s-a determinat spectrul de emisie luminescentă, pentru a se vedea dacă apare emisie în domeniul roșu al spectrului, caracteristică centrului activator Mn^{2+} , în coordonare octaedrică sau dacă intensitatea emisiei din domeniul verde caracteristică willemitei este mai scăzută față de martor. De asemenea, pentru compozițiile co-activate cu magneziu (cu un grad redus de substituție al ionilor Zn^{2+}), deși se presupune că se formează soluții solide, nu se ia în considerare faptul că ionii Mg^{2+} substituie ionii Zn^{2+} în rețeaua cristalină a willemitei (adică într-o poziție tetraedrică). Totuși, atunci când se calculează nivele energetice implicate prin substituția Zn^{2+} cu Mg^{2+} și Mn^{2+} , se admite că cationii substituționali sunt coordinați tetraedric.

Experimentele efectuate în această secțiune au avut în vedere găsirea unor compoziții cu emisie luminescentă de lumina zilei. S-a considerat că prin găsirea unei compoziții adecvate, formată din soluții solide willemite cu emisie în domeniul verde al spectrului și din soluții solide forsteritice, cu emisie în domeniul roșu-oranj al spectrului este posibil să se obțină un luminofor cu caracteristici de emisie apropiate de lumina zilei.

Totodată, s-a avut în vedere urmărirea efectului asupra proprietăților de emisie luminescentă al compoziției fazale a matricei cristaline gazdă, ca rezultat al substituției mutuale a ionilor Mg^{2+} și a ionilor Zn^{2+} în compozițiile willemitei și respectiv forsteritului, activate cu mangan [354].

Sinteza luminoforilor s-a realizat prin calcinarea amestecului materiilor prime la temperaturi de 1350°C și 1400°C, cu palier de o oră.

Materiile prime utilizate au fost: oxidul de zinc p.a.-ICECHIM București, Filiala Târnăveni, carbonat bazic de magneziu p.a. - „Reactivul” București, silice amorfă – Romsil ultrafin – OLTCHIM Rm. Vâlcea și carbonat de mangan p.a. - Fluka.

Cantitățile corespunzătoare de materii prime au fost omogenizate (la fel ca și alte compoziții sintetizate în prezenta lucrare) umed în moară planetară cu bile, timp de 30 minute, la un raport material:bile de 1:2 și cu o cantitate de apă potrivită pentru atingerea consistenței necesare pentru fiecare compoziție.

Activarea s-a realizat prin adaosul direct al activatorului în amestecul de materii prime pentru formarea bazei. Conținutul de activator pentru toate probele sintetizate a fost de 1% greutate Mn. S-a ales acest nivel de activare ținându-se cont de faptul că concentrația optimă de activator a fost diferită pentru cele două rețele gazdă ale compozițiilor extreme alese, willemite și respectiv forsterite. Astfel, după cum s-a arătat pentru willemite s-a determinat ca optim un grad de dopare de 0.085 moli Mn^{2+} pentru un mol willemite, iar pentru forsterite optimul a fost atins la un grad de dopare de 0.02 moli Mn^{2+} . Având în vedere și faptul că emisia luminescentă a compozițiilor pe bază de forsterite, chiar și la gradul de dopare optim a fost de intensitate mult mai slabă decât cea a luminoforilor pe bază de willemite s-a considerat că această concentrație a activatorului este mai potrivită pentru scopul urmărit în lucrare.

În tabelul 4.3. este prezentată compoziția bazei și temperatura maximă de calcinare. Ca temperatură maximă de calcinare s-a ales temperatura care poate asigura un grad avansat de formare a fazelor cristaline fără a duce la formarea unei cantități prea ridicate de fază lichidă.

Compoziția bazei cu exces de SiO_2 față de compoziția stoichiometrică s-a ales astfel în baza cercetărilor anterioare pentru a se asigura o intensitate de emisie maximă, în special pentru probele cu rețea gazdă pe bază de forsterite.

Tot în tabelul 4.3 este prezentată și compoziția fazală a probelor rezultată din datele de literatură, luând în considerare doar sistemul $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ [62].

Asupra probelor sintetizate s-au realizat investigații privind proprietățile de emisie luminescentă. Pentru unele dintre probele investigate s-au realizat și determinări de compoziție fazală prin difracție RX.

Pentru probele 1 și 3 s-au determinat spectrele de difracție RX, cu ajutorul unui difractometru RX tip DRON 2, folosind radiația $\text{CoK}\alpha$. Spectrele de difracție RX ale probelor 8,

10 și 11 s-au realizat cu un difractometru Philips PW 3020, folosind radiația $\text{CuK}\alpha$. Valorile tabelate ale caracteristicilor difractometrice ale probelor 8, 10 și 11 au fost obținute cu ajutorul unui program de calcul X'Pert Graphics & Identify.

Tabelul 4.3. Parametrii de sinteză și compoziția fazală [62] a probelor sintetizate

Ind. probă	Compoziția matricei gazdă [moli]			Temperatura de calcinare [°C]	Compoziție fazală [62]
	ZnO	MgO	SiO ₂		
1	2	-	1.1	1350	Willemit
2	1.8	0.2	1.1	1350	Willemit ss.
3	1.5	0.5	1.1	1350	Willemit ss.
4	1.2	0.8	1.1	1350	Willemit ss. + Forsterit ss
5	1.0	1.0	1.1	1350	Willemit ss. + Forsterit ss
6	0.8	1.2	1.1	1350	Willemit ss. + Forsterit ss
7	0.6	1.4	1.1	1350	Willemit ss. + Forsterit ss
8	0.55	1.45	1.1	1350	Willemit ss. + Forsterit ss
9	0.5	1.5	1.1	1350	Willemit ss. + Forsterit ss
10	0.4	1.6	1.1	1350	Forsterit ss
11	0.3	1.7	1.1	1400	Forsterit ss
12	0.2	1.8	1.1	1400	Forsterit ss
13	-	2	1.1	1400	Forsterit

Spectrele de emisie luminescentă ale probelor 1-6 și 7-13, determinate cu ajutorul echipamentului de spectroscopie de emisie, sunt prezentate în figurile 4.19 și respectiv 4.20.

Probele 1-6 prezintă o bandă de emisie între 480 și circa 560 nm, cu maximum situat la aproximativ 520 nm, atribuită așa după cum s-a prezentat în cazul luminoforilor pe bază de willemit, tranziției electronilor $3d^5$ ai centrului activator, adică tranziției de la cea mai joasă stare excitată 4T_1 , la starea fundamentală 6A_1 , a ionului Mn^{2+} aflat în coordinare teraedrică.

Trebuie menționat că s-a constatat din spectrele de luminescență determinate pentru domeniul cuprins între 600-660 nm că probele 1-6 nu prezintă emisie luminescentă (sau nu este

suficient de intensă pentru a fi detectată prin precizia oferită de metodă) în domeniul roșu al spectrului.

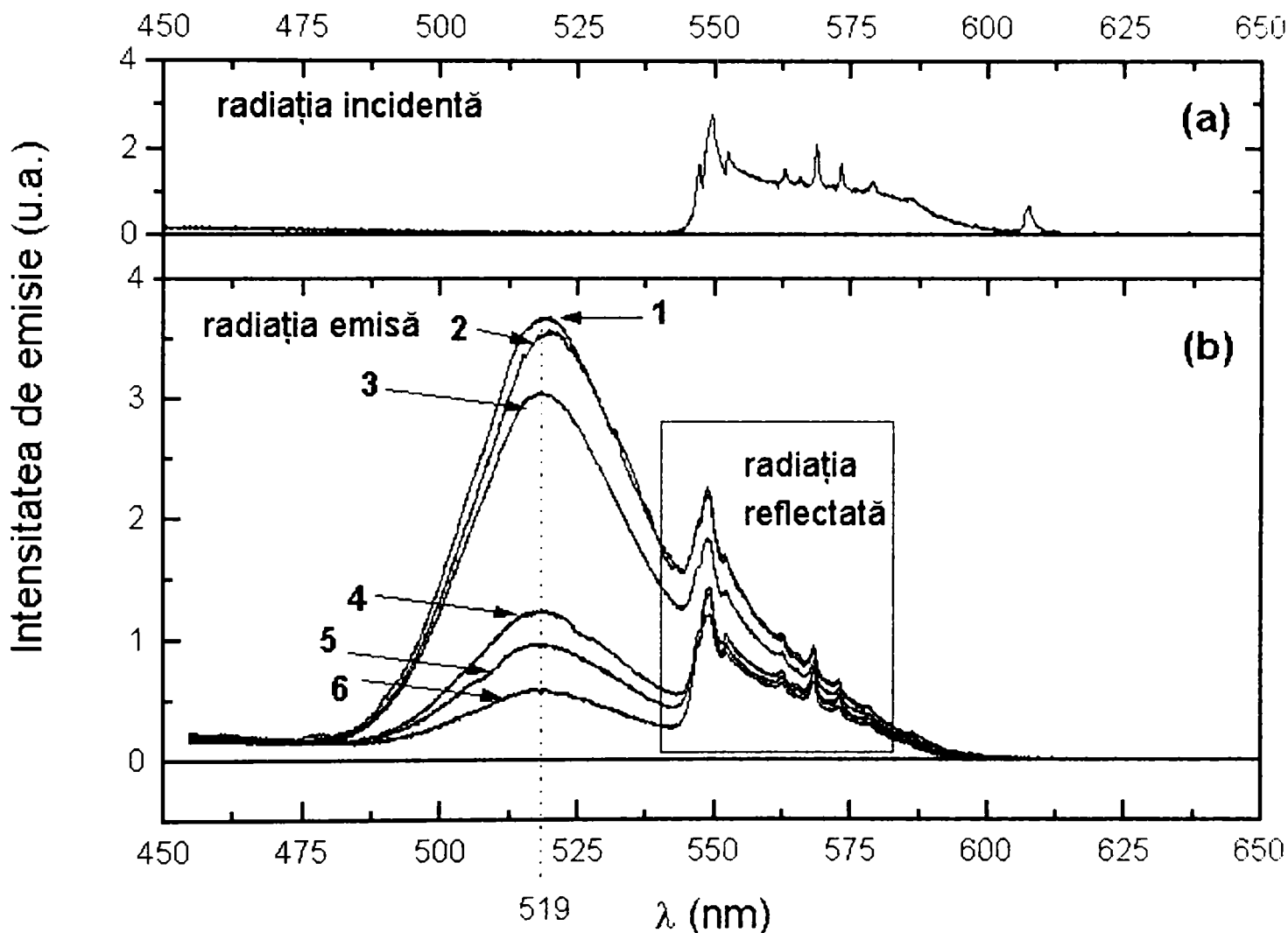


Fig. 4.19. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 1-6 (b) și al radiației incidente (a)

Din studiul spectrelor de emisie prezentate în figura 4.19. se constată că intensitatea emisie luminescente este maximă pentru proba 1, adică proba pe bază de willemite fără substituent. Pe măsura substituției ZnO cu MgO intensitatea de emisie scade.

De remarcat este faptul că emisia luminescentă scade accentuat în intensitate în cazul probelor 4-6, adică în domeniul compozițiilor în care conținutul de MgO din probă depășește

limitele substituției izomorfe în rețeaua willemitei. Totodată, în cazul acestor probe se remarcă o aplatizare a maximului benzii de emisie. Referitor la proba cu raport molar ZnO/MgO de 1/1 se constată că față de proba 1 martor aceasta prezintă o intensitate de emisie de circa 4 ori mai redusă, ceea ce probabil s-ar fi constatat și în spectrul de emisie al probei cu același raport molar menționată în datele de literatură [321]

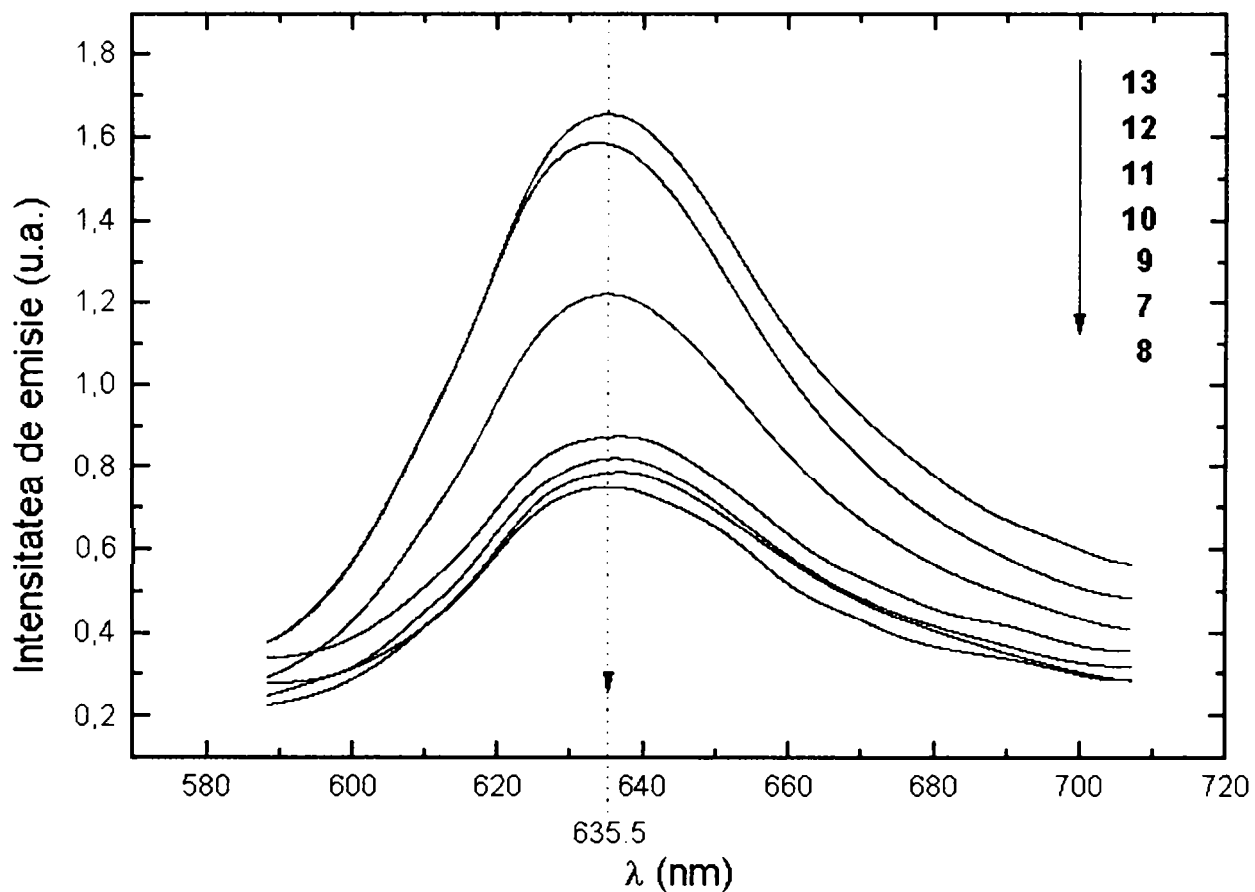


Fig. 4.20. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor 7-13.

Spectrele de emisie luminescentă ale probelor 7-13 prezentate în figura 4.20 prezintă o bandă de emisie poziționată în domeniul roșu-oranj al spectrului vizibil, între aproximativ 600-680 nm, cu maximul situat la 635.5 nm.

Emisia este caracteristică, așa cum s-a arătat în cazul compozițiilor pe bază de silicați de magneziu, tranziției ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ a centrului activator Mn^{2+} aflat în coordinare octaedrică.

În comparație cu spectrele probelor 1-6, intensitatea de emisie (în valoare absolută) a acestor probe este mult mai redusă.

Și în acest caz din determinările intensităților de emisie din domeniul 480 și 560 nm se constată că probele 7-13 nu prezintă emisie luminescentă (sau intensitatea este foarte redusă) în regiunea verde a spectrului vizibil.

După cum se poate observa din studiul figurii 4.20. se constată că prin creșterea gradului de substituție a MgO cu ZnO intensitățile de emisie luminescentă scad. Scăderea intensităților de emisie este maximă în cazul probelor 7-9, unde cantitatea de ZnO din probă este mai mare decât limita de substituție izomorfă a soluțiilor solide forsteritice [62].

Se observă și în acest caz o aplatizare a curbei spectrale de emisie în domeniul maximului și chiar o lărgire a benzii, în special în cazul probei 8.

La examinarea vizuală, proba 8 a prezentat o culoare a emisie luminescente galben-oranj de nuanță foarte deschisă.

Atât în cazul luminoforilor cu emisie verde cât și a celor cu emisie roșu-oranj, intensitatea emisie luminescente a fost maximă în cazul compozițiilor fără substituent.

Diminuarea accentuată a intensităților de luminescență în cazul compozițiilor în care conținutul de substituent depășește limita substituției izomorfe în rețeaua cristalină a bazei se datorează modificării tipului structural, rezultând un amestec de soluții solide willemite și forsteritice. Cele două faze prezintă emisie luminescentă în domenii diferite ale spectrului, fiecare dintre ele având efect de diluție și chiar de degradare asupra emisiei celeilalte.

Acest fenomen a dus la concluzia că nu pot fi obținute compoziții de luminofori, activați cu Mn^{2+} , în sistemul ZnO-MgO-SiO_2 , eficienți cu emisie caracteristică luminii zilei.

De asemenea, în contradicție cu unele date de literatură [231], prin substituția MgO în rețeaua cristalină a willemitei la un raport ZnO/MgO de 1.8/0.2, se constată că intensitatea de emisie caracteristică willemitei (în domeniul verde al spectrului) scade față de proba fără oxid de magneziu, scădere care este mult mai pronunțată odată cu scăderea raportului ZnO/MgO.

Totodată, în domeniul de compoziții pe bază de forsterit sau soluții solide forsteritice sau în cele în care se depășește limita de izomorfism a forsteritului până la un raport molar ZnO/MgO de 0.6/1.4 probele prezintă emisie luminescentă de culoare roșu-oranj, caracteristică centrului activator Mn^{2+} în coordinare octaedrică. Și în acest caz intensitatea emisie scade odată cu scăderea raportului MgO/ZnO.

În figurile 4.21. și 4.22. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor 1 și 3 în domeniul unghiular $\theta = 4-25^\circ$, pentru radiația $CoK\alpha$.

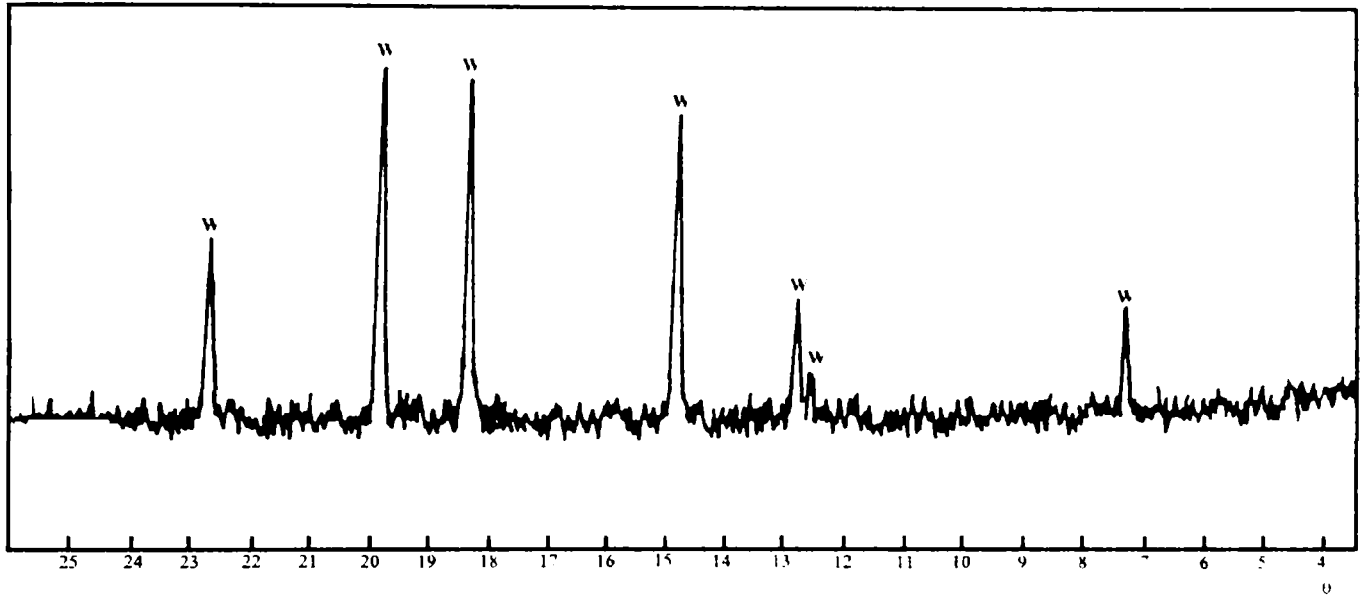


Fig. 4.21. Spectrul de difracție RX al probei 1

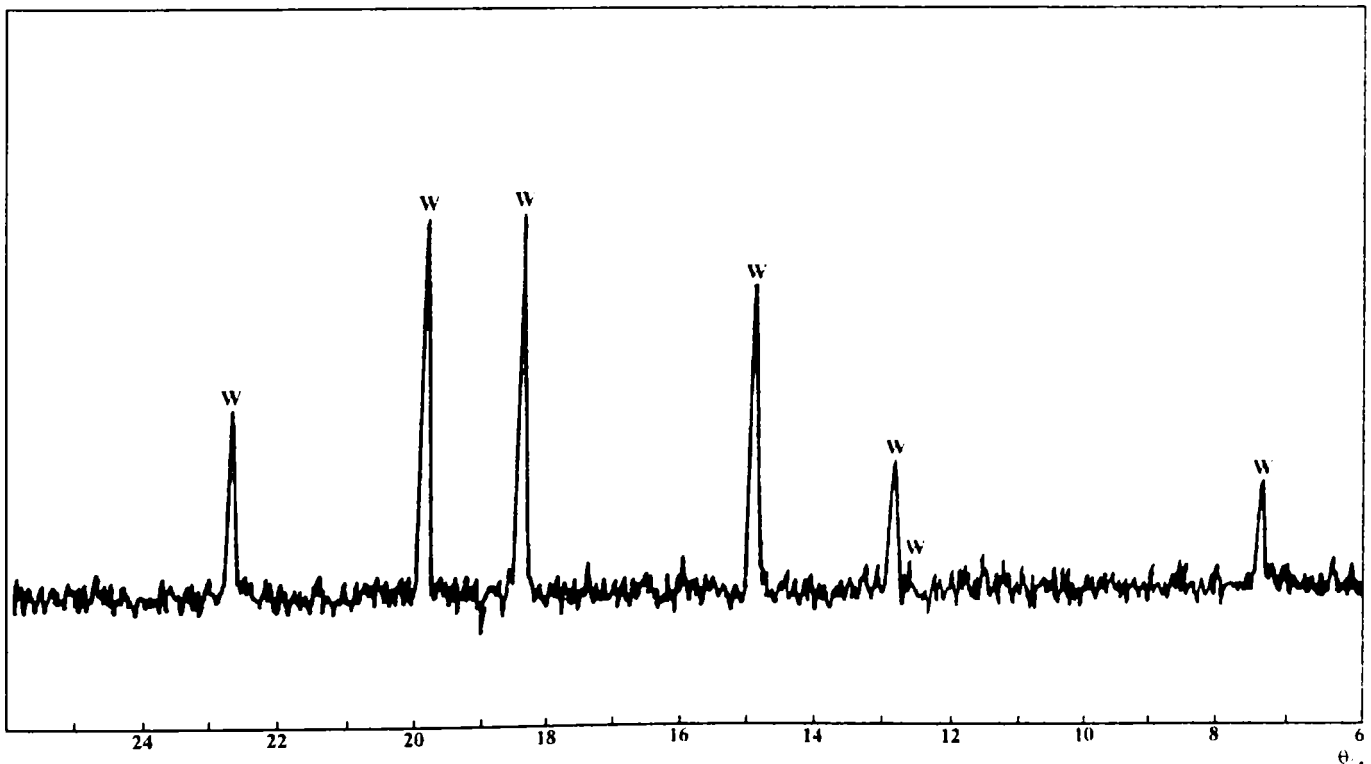


Fig. 4.22. Spectrul de difracție RX al probei 3

După cum se poate observa din cele două spectre de difracție RX singura fază cristalină pusă în evidență este willemitul. Spre deosebire de spectrele RX în care s-a utilizat radiația $\text{CuK}\alpha$, în care chiar și maximele de difracție de intensitate mai redusă au fost puse în evidență, în cazul spectrelor prezentate în figurile 4.21. și 4.22. maximele de difracție de intensitate mai redusă, caracteristice willemitului nu au apărut în spectre. În spectrul probei 3 nu s-au pus în evidență maxime de difracție caracteristice forsteritului. Lipsa maximelor de difracție ale forsteritului ar putea fi puse pe seama sensibilității mai reduse a analizei de difracție RX, în cazul utilizării radiației $\text{CoK}\alpha$. Rezultatul analizei fazale este însă în acord cu datele de literatură, care arată că pentru acest grad de substituție compoziția rezultată se găsește în limitele soluțiilor solide willemitice [62].

În figurile 4.23, 4.24 și 4.25. sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor 11, 10 și respectiv 8, iar în tabelele 4.4., 4.5. și 4.6. sunt prezentate valorile unghiurilor aferente maximelor de difracție, echidistanțele corespunzătoare planelor reticulare și intensitățile relative caracteristice probelor mai sus menționate.

Simbolurile maximelor de difracție sunt cele menționate în capitolul 4.1.1.. Pe lângă acestea mai apare și MS (e) care este caracteristic enstatitului, conform JCPDS 19-0768.

Din studiul spectrului de difracție prezentat în figura 4.23. se constată că fazele cristaline prezente în probă sunt forsteritul (sub formă de soluție solidă), alături de metasilicați de magneziu, în special clinoenstatit. Pe lângă clinoenstatit este posibil să se mai găsească și protoenstatit și enstatit.

Având în vedere că intensitatea maximelor de difracție caracteristice metasilicaților de magneziu este foarte redusă, cât și datorită faptului că identificarea formelor polimorfe ale metasilicaților de magneziu dintr-un amestec al acestora este dificilă deoarece atât clinoenstatitul cât și enstatitul au cele mai intense maxime de difracție poziționate la $d=2.874\text{\AA}$ ($2\theta =31.093$, $I/I_0=100$) și respectiv la $d=2.87\text{\AA}$ ($2\theta =31.137$, $I/I_0=100$) cât și datorită faptului că ambele forme au maxime intense poziționate la $d=3.170\text{\AA}$ ($2\theta =28.124$, $I/I_0=45$) și respectiv $d=3.17\text{\AA}$ ($2\theta =28.126$, $I/I_0=75$) și care corespunde cu cel mai intens maxim de difracție al protoenstatitului de la $d=3.17\text{\AA}$ ($2\theta =28.126$, $I/I_0=100$).

De asemenea și alte maxime, de intensitate mai redusă caracteristice formelor polimorfe ale metasilicaților de magneziu se suprapun, opinie care este în acord și cu observațiile altor autori [355].

Din studiul spectrului RX din figura 4.23. cât și al valorilor prezentate în tabelul 4.4. se constată că nu apar maxime de difracție caracteristice willemitei. În conformitate cu cele prezentate, se constată, în acord datele de literatură [62] că proba 11 este o soluție solidă pe bază de forsterit, în care ionii Zn^{2+} substituie ionii de Mg^{2+} în rețeaua forsteritului.

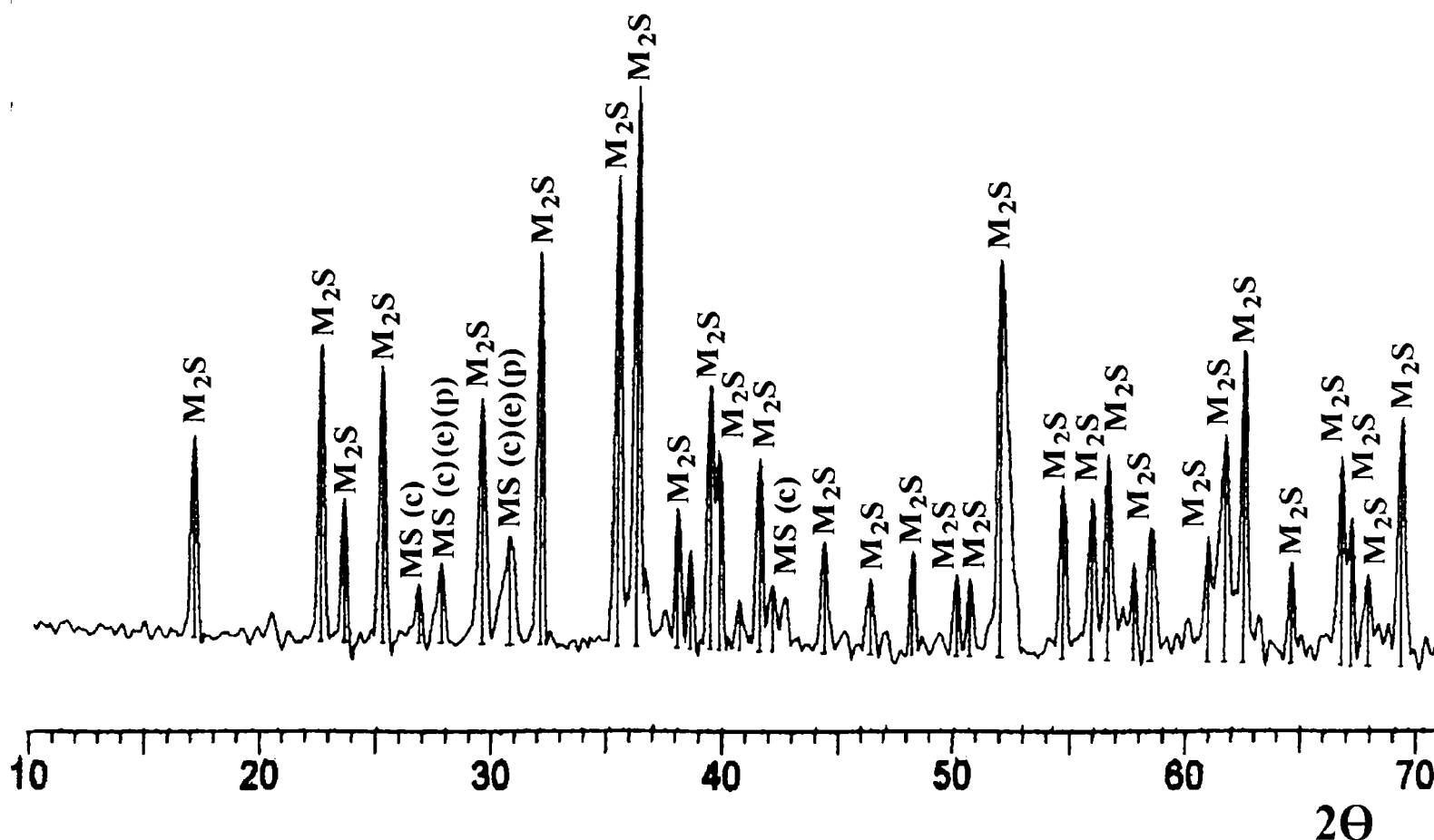


Fig. 4.23. Spectrul de difracție RX al probei 11

Prin analiza valorilor prezentate în tabelul 4.4., în comparație cu fișa JCPDS 34-0189, se constată că apar ușoare deplasări ale distanțelor interplanare caracteristice forsteritului spre valori mai mari în comparație cu cele prevăzute de fișa JCPDS, deplasări care pot fi cauzate de substituția willemitei în rețeaua cristalină a forsteritului, raza ionică a Mg^{2+} fiind mai mică (0.65\AA) față de cea a Zn^{2+} (0.74\AA). De asemenea se observă și modificări ale intensităților relative caracteristice anumitor maxime de difracție.

Tabelul 4.4. Caracteristicile difractometrice ale probei 11

Distanța spațială d, [Å]	Intensit. relativă [%]	Unghiul 2θ [°]	Înălțime pic [semnale]
5,13355	18,80	17,25943	73,26
3,90089	33,80	22,77724	131,71
3,74011	11,07	23,77034	43,14
3,50342	29,30	25,40219	114,18
3,30325	3,36	26,96973	13,10
3,19184	5,05	27,92986	19,69
3,00650	25,06	29,68998	97,65
2,89244	7,44	30,88936	28,99
2,77667	54,03	32,21154	210,52
2,51908	74,09	35,60997	288,70
2,46551	100,00	36,41047	389,67
2,35535	10,26	38,17771	39,98
2,32301	6,17	38,73018	24,03
2,27547	27,33	39,57281	106,48
2,25501	17,13	39,94701	66,75
2,20771	2,50	40,84056	9,75
2,16470	16,47	41,68943	64,17
2,13734	3,58	42,24844	13,94
2,03469	7,18	44,49068	27,96
1,95131	4,10	46,50076	15,98
1,88157	6,43	48,33195	25,07
1,81416	4,52	50,24972	17,63
1,79548	4,28	50,80961	16,66
1,75301	52,57	52,13174	204,86
1,67397	13,29	54,79385	51,80
1,63981	11,79	56,03450	45,93
1,62138	17,48	56,72885	68,13
1,59260	5,69	57,84950	22,17
1,57450	8,81	58,57877	34,33
1,51656	8,00	61,04971	31,18
1,49988	19,77	61,80272	77,02
1,48240	33,87	62,61297	131,99
1,43984	5,76	64,68459	22,43
1,39865	16,81	66,83419	65,49
1,39094	9,81	67,2538	38,21
1,37739	4,88	68,00558	19,00
1,35283	22,26	69,41484	86,73
1,31791	15,33	71,53101	59,73

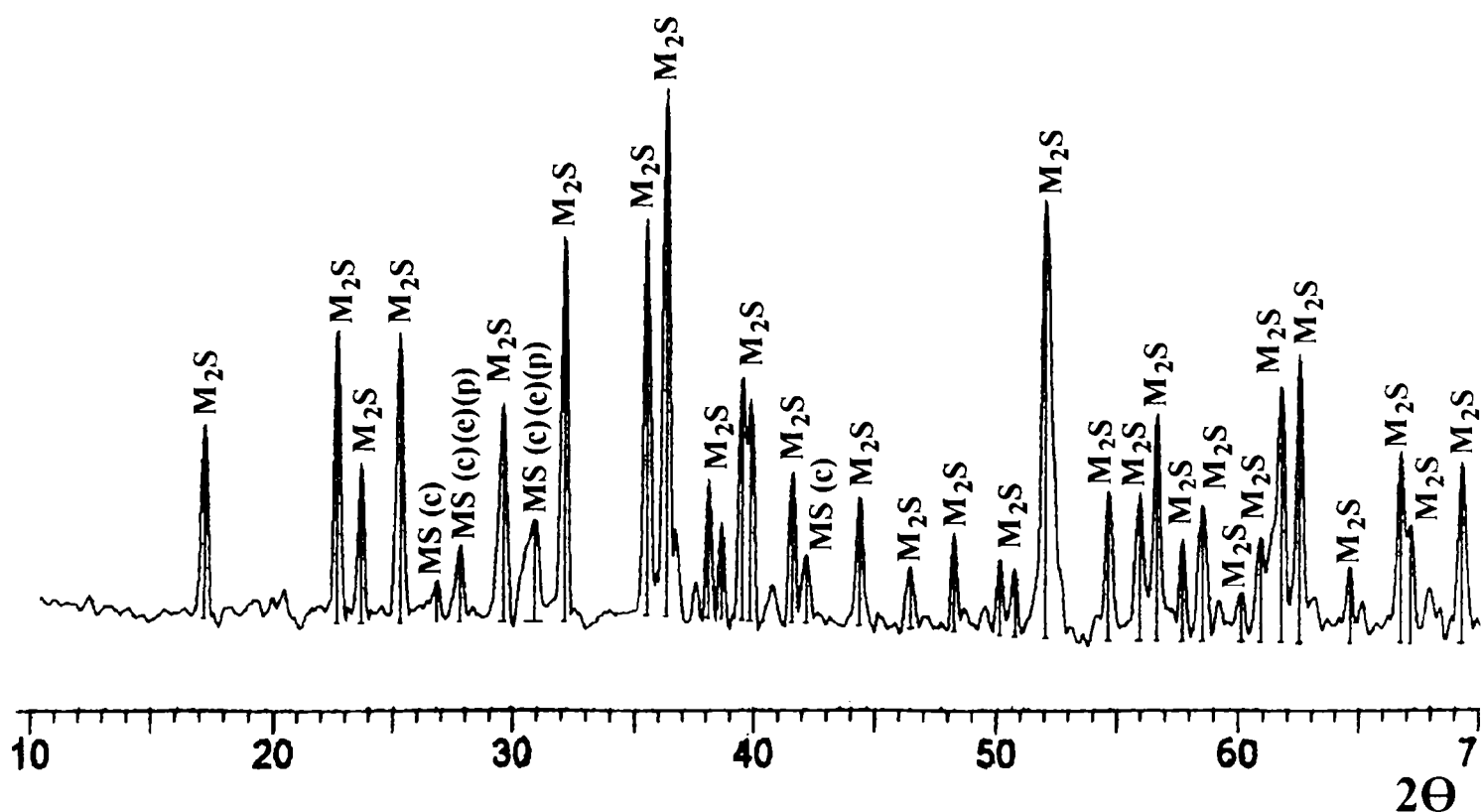


Fig. 4.24. Spectrul de difracție RX al probei 10

Spectrul de difracție RX al probei 10 este foarte asemănător cu cel al probei 11. Fazele cristaline prezente în proba 11 sunt o soluție solidă forsteritică și metasilicați de magneziu, în special clinoenstatit. În spectrul de difracție RX nu apar reflexele planelor reticulare caracteristice willemitei. În conformitate cu diagrama de echilibru fazal a sistemului $Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4$, compoziția corespunzătoare probei 10, tratată termic la $1350^\circ C$, este situată chiar la limita de izomorfie a soluțiilor solide forsteritice [62].

Așa după cum s-a arătat în spectrul de difracție RX al probei nu apar maxime de difracție caracteristice willemitei, deci proba este în limitele de izomorfie ale soluțiilor solide forsteritice, fapt confirmat și de valorile caracteristicilor difractometrice ale probei prezentate în tabelul 4.5.

În comparație cu valorile distanțelor interplanare ale probei 11 se constată că la proba 10 acestea sunt deplasate spre distanțe interplanare mai mari, deplasare determinată de un conținut sporit de ioni Zn^{2+} care substituie ioni Mg^{2+} în rețeaua cristalină a forsteritului. Și în cazul probei 10 apar modificări ale intensităților relative ale maximelor de difracție, atât față de cele prevăzute în fișa JCPDS, cât și față de cele ale probei 11.

Tabelul. 4.5. Caracteristicile difractometrice ale probei 10

Distanța spațială [Å]	Intensit. relativă [%]	Unghiul, 2θ [°]	Inălțime pic [semnale]
5,13519	19,18	17,25390	74,31
3,90075	35,60	22,77808	137,90
3,74016	14,03	23,77003	54,37
3,50317	33,72	25,40406	130,64
3,30799	2,33	26,93038	9,02
3,19535	5,01	27,89858	19,41
3,00776	22,32	29,67722	86,46
2,88465	7,32	30,97493	28,34
2,77692	55,02	32,20859	213,13
2,52070	59,45	35,58635	230,30
2,46556	100,00	36,40969	387,39
2,35579	11,89	38,17029	46,05
2,32302	7,12	38,73006	27,60
2,27509	26,67	39,57977	103,30
2,25595	23,14	39,92979	89,63
2,16613	12,61	41,66072	48,84
2,13729	4,47	42,24948	17,31
2,03689	9,88	44,44009	38,28
1,95005	3,58	46,53273	13,88
1,88160	6,75	48,33109	26,16
1,81529	4,46	50,21638	17,28
1,79425	3,70	50,84697	14,32
1,75308	66,83	52,12939	258,89
1,67557	11,26	54,73710	43,61
1,64047	11,12	56,01005	43,08
1,62134	21,88	56,73041	84,75
1,59460	6,43	57,77016	24,91
1,57433	9,66	58,58587	37,43
1,53595	2,32	60,19875	8,98
1,51816	6,63	60,97838	25,68
1,49970	26,20	61,81080	101,48
1,48332	32,14	62,56999	124,52
1,43996	4,17	64,67848	16,16
1,39910	16,51	66,80978	63,96
1,39175	7,85	67,20976	30,40
1,35361	14,83	69,36881	57,46
1,31847	11,64	71,4961	45,10
1,29802	3,17	72,80087	12,29

Din studiul valorilor prezentate în tabelul 4.5., 4.4. și fișa JCPDS caracteristică forsteritului, cea mai pronunțată modificare a intensității relative o prezintă maximum de difracție poziționat la $2\theta = 35.747^\circ$, unde $I/I_0 = 83\%$ (conform JCPDS 34-0189) în cazul probei 11 acesta este situat la $2\theta = 35.6098^\circ$, iar $I/I_0 = 74.09\%$, iar pentru proba 10 valorile coresunzătoare sunt, $2\theta = 35.5864^\circ$ și $I/I_0 = 59.45\%$.

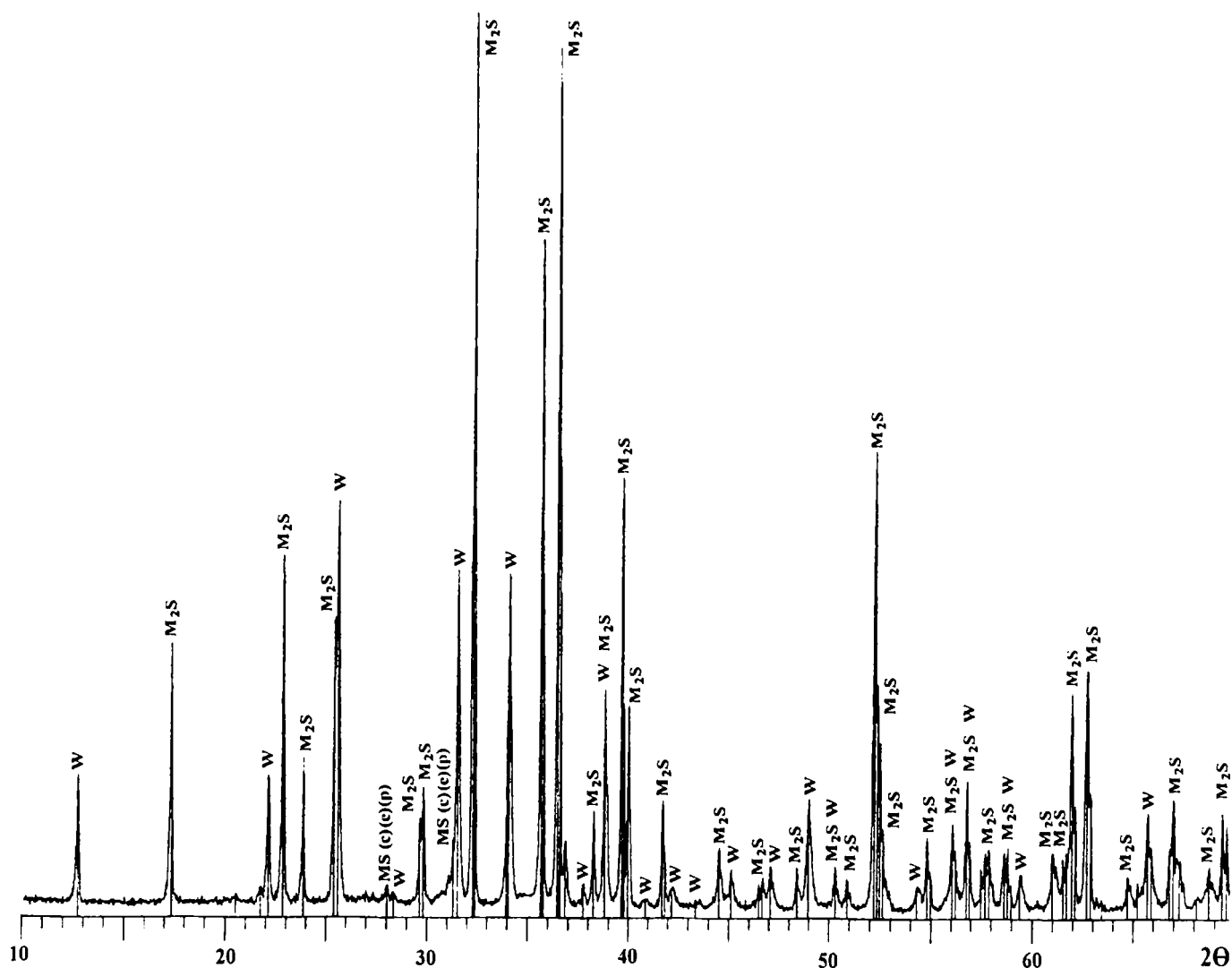


Fig. 4.25. Spectrul de difracție RX al probei 8

Fazele cristaline puse în evidență de spectrul de difracție RX al probei 8 sunt: o soluție solidă forsteritică, care există în cantitatea cea mai mare, o soluție solidă willemitică și cantități foarte mici de metasilicați de magneziu.

Așa după cum se poate vedea și din tabelul 4.6., în cazul compoziției caracteristice probei 8, s-a depășit limita de substituție izomorfă a ionilor de Zn^{2+} în rețeaua forsteritului, în spectrul de difracție RX punându-se în evidență reflexele planelor reticulare caracteristice willemitului.

Tabelul 4.6. Caracteristicile difractometrice ale probei 8

Distanța spațială [Å]	Intensit. relativă [%]	Unghiul 2θ [°]	Înălțime pic [semnale]
6,95373	14,21	12,72000	520,00
5,10709	29,04	17,35000	1063,00
4,32890	0,68	20,50000	25,00
4,08843	1,34	21,72000	49,00
4,01808	14,21	22,10500	520,00
3,88957	38,83	22,84500	1421,00
3,72626	15,74	23,86000	576,00
3,50372	31,58	25,40000	1156,00
3,48014	42,84	25,57500	1568,00
3,30022	0,71	26,99500	26,00
3,18289	2,02	28,01000	74,00
3,14984	1,34	28,31000	49,00
3,01295	9,04	29,62500	331,00
2,99565	12,87	29,80000	471,00
2,85765	7,27	31,27500	266,00
2,83907	37,21	31,48500	1362,00
2,77219	100,00	32,26500	3660,00
2,63046	37,21	34,05500	1362,00
2,51669	74,73	35,64500	2735,00
2,46260	96,39	36,45500	3528,00
2,38196	2,32	37,73500	85,00
2,35195	10,71	38,23500	392,00
2,31986	24,10	38,78500	882,00
2,27232	48,20	39,63000	1764,00
2,25404	22,19	39,96500	812,00
2,20671	0,77	40,86000	28,00
2,16393	11,94	41,70500	437,00
2,14065	2,10	42,18000	77,00
2,08053	0,38	43,46000	14,00
2,03516	6,64	44,48000	243,00
2,00945	3,80	45,08000	139,00
1,95273	2,79	46,46500	102,00
1,94581	2,90	46,64000	106,00
1,93058	4,54	47,03000	166,00
1,88018	4,70	48,37000	172,00
1,85961	12,27	48,94000	449,00
1,81281	4,26	50,29000	156,00
1,79349	2,68	50,87000	98,00

În conformitate cu datele prezentate în tabelul 4.6. se constată că structura cristalină a compușilor puși în evidență suferă ușoare modificări datorită substituției mutuale a Mg^{2+} și Zn^{2+} în rețelele cristaline ale willemitei și forsteritei, care se regăsesc prin variații mici ale echidistanțelor planelor reticulare și prin modificarea intensităților relative ale maximelor de difracție.

Maximul cel mai intens din spectrul de difracție RX al probei corespunde reflexelor planelor reticulare ale forsteritei situat la $d=2.772\text{Å}$ ($2\theta=32.265^\circ$) $I/I_0 = 100$, în comparație cu fișa JCPDS 34-0189, în care poziția maximului este la $d=2.7653\text{Å}$ ($2\theta=32.347^\circ$), iar $I/I_0 = 66\%$. Cel mai intens maxim al forsteritei conform fișei JCPDS este situat la $d=2.4566\text{Å}$ ($2\theta=36.546^\circ$), $I/I_0=100\%$. În cazul probei 8 acest maxim este situat la $d=2.4626\text{Å}$ ($2\theta=36.445^\circ$), $I/I_0=96.39\%$. Se constată și alte modificări ale intensităților relative ale maximelor caracteristice forsteritei. De asemenea, datorită substituției ionilor de Zn^{2+} în rețeaua forsteritei se observă că maximele de difracție ale acestuia sunt ușor deplasate spre valori mai mari ale echidistanțelor planelor reticulare.

Și în cazul maximelor de difracție caracteristice willemitei se constată că atât poziția acestora cât și intensitățile relative au suferit modificări prin substituția ionilor de Mg^{2+} în rețeaua willemitei.

Maximul de difracție cel mai intens al willemitei, conform fișei JCPDS 08-0492, este poziționat la $d=2.634\text{Å}$ ($2\theta=34.008^\circ$), $I/I_0=100\%$, în timp ce în spectrul de difracție RX al probei acesta este situat la $d=2.6305\text{Å}$ ($2\theta=34.055^\circ$), $I/I_0=37.21\%$. Cel mai intens maxim al willemitei din proba 8 este situat la $d=3.48014\text{Å}$ ($2\theta=25.575^\circ$), $I/I_0=42.84\%$, în comparație cu fișa JCPDS unde valorile corespunzătoare sunt: $d=3.486\text{Å}$ ($2\theta=25.531^\circ$), $I/I_0=80\%$.

Se constată, atât pentru valorile prezentate, cât și pentru celelalte maxime de difracție caracteristice willemitei din spectrul RX al probei 8 că în comparație cu fișa JCPDS acestea sunt poziționate la valori ale echidistanțelor planelor reticulare mai mici, fapt determinat de substituția ionilor de Mg^{2+} în rețeaua cristalină a willemitei.

În acord cu rezultatele experimentale și cu datele de literatură [62] se poate spune că probele sintetizate cu un raport molar ZnO/MgO de la 1.8/0.2 până la 1.5/0.5, calcinate la temperatura de 1350°C sunt formate dintr-o fază cristalină pe bază de soluții solide willemitice. La rapoarte ZnO/MgO cuprinse între 1.2/0.8 până la 0.5/1.5 probele, calcinate la 1350°C , sunt formate dintr-un amestec de faze cristaline constând din soluții solide willemitice, soluții solide

forsteritice și cantități mici de metasilicat de magneziu, în special sub formă de clinoenstatit. De la un raport ZnO/MgO de 0.4/1.6 (temperatura maximă de calcinare de 1350°C) până la un raport de 0.2/1.8 (temperatura maximă de calcinare 1400°C) probele sunt formate dintr-o soluție solidă forsteritică și cantități mici de metasilicat de magneziu.

Reducerea intensităților emisiei luminescente în probele cu matricea gazdă pe bază de soluții solide willemite sau forsteritice comparativ cu probele pe bază de willemite sau forsteritice poate fi explicată prin modificările produse de substituția MgO sau respectiv a ZnO în rețeaua cristalină a willemitei sau forsteritului, reducere cu atât mai pronunțată cu cât modificările sunt mai însemnate.

În concluzie, au fost obținute prin sinteză în stare solidă, unele compoziții din sistemul $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, activate cu mangan, care prezintă prin fotoexcitare emisie luminescentă în domeniul verde și roșu-oranj al spectrului vizibil.

Proprietățile de emisie luminescentă ale probelor obținute au fost influențate de compoziția fazală a rețelei cristaline gazdă.

Compozițiile de luminofori pe bază de willemite și soluție solidă willemitică au prezentat emisie luminescentă intensă în domeniul 480 și circa 560 nm, cu maximum situat la aproximativ 520 nm, iar cele pe bază de forsterit sau soluție solidă forsteritică, o emisie de intensitate mai slabă în domeniul 600-680 nm, cu maximum la 635.5 nm, datorată tranzițiilor electronice ale electronilor $3d^{5+}$, ai centrului activator Mn^{2+} aflat în coordinare tetraedrică și respectiv octaedrică. Atât în cazul luminoforilor pe bază de willemite cât și în cazul celor pe bază de forsterit emisia luminescentă a fost maximă pentru compozițiile extreme din seria determinărilor, adică pentru cele fără substituent. Pe măsura creșterii gradului de substituție intensitatea emisiei luminescente scade.

În domeniul compozițional aparținând soluțiilor solide willemite și forsteritice la rapoarte molare ZnO/MgO cuprinse între 1.2/0.8 și 0.8/1.2 probele au prezentat emisie luminescentă în regiunea verde a spectrului vizibil, în timp ce la rapoarte cuprinse între 0.6/1.4 și 0.5/1.5 emisia luminescentă a probelor s-a situat în domeniul roșu-oranj.

Intensitatea de emisie luminescentă a probelor formate dintr-un amestec de soluții solide willemite și forsteritice a prezentat o diminuare accentuată a intensităților de emisie luminescentă față de cea a probelor a căror compoziție fazală a fost formată fie din willemite sau soluții solide willemite, fie din forsterit sau soluții solide forsterice (cu un mic conținut de metasilicați de magneziu), fapt datorat modificării tipului structural, prin apariția suplimentară a

unei noi structuri cristaline, cu efect de diluție și chiar degradare asupra emisiei luminescente a celeilalte.

Compușii cristalini puși în evidență până la un raport molar ZnO/MgO de 1.5/0.5, identificați în urma analizei probelor selectate în corelație cu datele de literatură au fost willemitul sau soluții solide willemitice. La rapoarte molare ZnO/MgO de 1.2/0.8 până la 0.5/1.5 probele conțin un amestec de soluții solide willemitice, de soluții solide forsteritice și metasilicați de magneziu, aceștia din urmă în cantități foarte reduse. La rapoarte molare ZnO/MgO mai mari decât 0.5/1.5 compoziția fazală a probelor este formată din soluții solide forsteritice sau forsterit alături de cantități foarte reduse de metasilicați de magneziu.

S-a constatat că prin substituția mutuală a Mg^{2+} și Zn^{2+} în compozițiile care conțin willemit sau forsterit, rețeaua cristalină a acestora suferă ușoare modificări care se regăsesc prin variații mici ale echidistanțelor planelor reticulare și prin modificarea intensităților relative ale maximelor de difracție. Aceasta este și explicația reducerii intensităților de emisie luminescentă corespunzătoare compozițiilor din domeniul soluțiilor solide willemitice sau forsteritice.

În final se poate afirma că substituția ZnO sau MgO în rețeaua gazdă a luminoforilor sintetizați a cauzat schimbări marcante în spectrul de emisie luminescentă, ducând la reducerea intensităților de emisie luminescentă, iar în condiții extreme la deplasarea maximumului emisiei luminescente din domeniul verde al spectrului vizibil de la 520 nm, în domeniul roșu -oranj la 635 nm [354].

4.3. Luminofori din sistemul $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, cu activator Mn^{2+} și sensibilizator Ce^{3+} obținuți prin procedeul sol-gel

În literatură sunt prezentate date cu privire la sinteza metasilicaților de magneziu prin procedeul sol-gel, metoda alcoxică din tetraoxid de siliciu și dimetoxid de magneziu prin hidroliză cu H_2O_2 și H_2O . Xerogelurile au fost preparate din soluții prin evaporare simplă, prin uscare prin pulverizare sau prin înghețare și sublimare. Gelurile au fost precalcinate la temperatura de 1100°C, după care au fost calcinate la temperatura de 1250°C.

În urma tratamentului termic din gelurile uscate prin înghețare s-a obținut aproape în întregime protoenstatit. Ceilalți precursori, uscați prin evaporare sau pulverizare, au format amestecuri de protoenstatit și clinoenstatit [355].

Prin metoda sol-gel a fost sintetizat forsterit din amestecul stoechiometric al precursorilor tetraoxid de siliciu și azotat de magneziu [356] sau numai din alcoxizi [357].

Forsteritul sintetizat din precursorii menționați a cristalizat la temperaturi de peste 800°C. Temperatura de cristalizare a forsteritului a fost redusă la 770°C, prin prehidroliza TEOS-ului. În acest din urmă caz însă în probă s-a regăsit oxid de magneziu liber, care nu a fost legat în întregime [358].

S-a sintetizat forsterit, care a avut temperatura de cristalizare de 700°C, care nu a conținut oxid de magneziu liber, prin utilizarea unui raport molar inițial al precursorilor MgO/SiO_2 de 1/1 [359].

De asemenea, forsteritul a fost sintetizat printr-o rută umedă, cu utilizarea tetraclorurii de siliciu, ca precursor pentru silice și acetat de magneziu sau azotat de magneziu ca sursă de magneziu. Gelurile precusoare sintetizate din azotat de magneziu, calcinate la 1200°C au avut ca fază dominantă forsteritul, pe când cele sintetizate din acetat de magneziu au avut ca fază dominantă oxidul de magneziu [360].

Compoziții luminescente din sistemul $MgO - SiO_2$, activate cu Ce^{3+} și Mn^{2+} au fost obținute, de asemenea, prin sinteză în stare solidă.

Baza luminoforilor a fost sintetizată în prealabil, în prezența a 3% MgF_2 în calitate de fondant mineralizator, prin calcinare la temperatura de 1200°C, timp de 20 de ore.

Activatorii, sub formă de CeO_2 și $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, au fost introduși în proporție de 5% greutate și respectiv 1% greutate.

După introducerea activatorilor în baza formată anterior, sinteza luminoforilor s-a realizat în atmosferă reducătoare (în curent de H_2) pentru a trece activatorii în starea de oxidare inferioară.

Probele cu matricea gazdă cu exces de silice față de compoziția metasilicatului de magneziu au prezentat la fotoexcitare o emisie luminescentă intensă cu maxime la 390 nm și 670 nm.

Emisia luminescentă a probelor cu matrice gazdă pe bază de forsterit a fost de intensitate redusă, spectrul de emisie prezentând un singur maxim în domeniul roșu, determinat doar de activarea cu mangan.

Analiza fazală a probei cu emisie maximă a pus în evidență un amestec de enstatit și cristobalit [349].

Partea experimentală a acestei secțiuni a avut ca obiective optimizarea proprietăților de emisie luminescentă, prin sensibilizare cu Ce^{3+} , a unor compuși oxidici din sistemul $\text{MgO-SiO}_2:\text{Mn}^{2+}$, sintetizați prin metoda sol-gel și studiul influenței compoziției fazale a rețelei gazdă asupra proprietăților luminoforilor obținuți.

Sinteza probelor s-a realizat prin calcinarea la 1350°C , cu palier de o oră, a xerogelurilor sintetizate prin procedeul sol-gel, conform schemei de preparare prezentată în secțiunea 3.42. figura 3.55..

Pentru sinteză s-au utilizat următorii reactanți: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ p.a. – Merck, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a. – „Reactivul” București, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. – soluție 50% - „Reactivul” București $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ absolut p.a. – „Reactivul” București și $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - British Drug Houses Ltd.

În toate cazurile raportul molar $\text{EtOH}:\text{TEOS}$, utilizat în sinteză a fost de 22:1, iar raportul molar $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ a fost cel impus de apa de cristalizare a precursorilor utilizați.

Compoziția matricei gazdă, conținutul de activator ale probelor sintetizate și timpii de gelificare sunt prezentate în tabelul 4.7. După cum se poate observa din tabelul 4.7. o parte din compozițiile obținute prin sinteză în fază solidă au fost reproduse prin sinteză sol-gel. Totodată, cantitatea optimă de activator și sensibilizator pentru probele Sr8-Sr12 a fost stabilită prin încercări preliminare.

Sinteza sol-gel s-a realizat la temperatura mediului ambiant.

Gelurile obținute au fost uscate în etuvă succesiv la temperaturi de 40°C , 65°C și 105°C , timp de 10 ore la fiecare temperatură, după care au fost supuse calcinării successive la aceleași temperaturi ca și xerogelurile precursorare pentru sinteza willemitei activat cu mangan, cu palier de o oră. În plus, în cazul de față probele au mai fost calcinate și la temperatura de 1350°C . Calcinarea până la temperatura de 1250°C s-a realizat în cuptor electric de laborator cu mufă, iar la temperatura de 1350°C , în cuptor electric de laborator cu rezistențe de superkanthal.

S-a optat pentru calcinare la temperatura de 1350°C deoarece intensitatea emisiei luminescente a probelor calcinate la temperatura de 1250°C a fost foarte redusă.

Împreună cu probele derivate din geluri au fost calcinate și probe martor obținute prin sinteză în stare solidă, a căror metodologie de preparare este aceeași cu cea descrisă în capitolul 4.1. Materiile prime utilizate au fost aceleași ca și cele utilizate în cazul sintezei prin metoda ceramică.

La proba M2 pentru co-activare s-a utilizat aceeași sursă de Ce^{3+} ca și pentru sinteza sol-gel, adică azotatul de ceriu.

Din studiul datelor prezentate în tabelul 4.7. se constată că timpii de gelificare nu au prezentat variații marcate între probele cu aceeași compoziție a rețelei gazdă și cu același tip de activator. Timpii de gelificare cresc în general odată cu scăderea concentrației sistemului, chiar dacă raportul $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ în cazul sistemelor mai concentrate este mai mare. La probele în care s-a introdus și azotatul de ceriu se pare că timpul de gelificare nu se modifică prea mult, cu excepția probei Sr10, care față de proba Sr4, de aceeași compoziție, dar fără sensibilizator, prezintă un timp de gelificare mult mai scurt.

Tabelul 4.7. Compoziția și timpii de gelificare corespunzătoare gelurilor precursoare

ativ probă	Compoziție rețea gazdă, moli		Activator, moli		Timp gelificare [ore]
	MgO	SiO_2	Mn	Ce	
Sr1	2	1	0.020	-	53
Sr2	2	1	0.045	-	51
Sr3	2	1.1	0.020	-	50
Sr4	1.5	1	0.020	-	82
Sr5	1.5	1	0.045	-	80
Sr6	1	1	0.045	-	121
Sr7	1	1.1	0.045	-	108
M1*	1	1.5	0.020	-	-
Sr8	2	1	0.020	0.032	60
Sr9	2	1.1	0.020	0.032	57
Sr10	1.5	1	0.020	0.032	68
Sr11	1	1	0.020	0.032	117
Sr12	1	1.1	0.020	0.032	107
M2*	1	1.1	0.020	0.032	-

*probe martor sintetizate prin metoda ceramică din: oxid de magneziu –Serva; anhidridă silicică – Fluka, carbonat de mangan (II).

Asupra probelor sintetizate s-au efectuat determinări de spectroscopie de emisie luminescentă și spectroscopie de difracție RX.

Spectrele de difracție RX pentru probele Sr1, Sr4, Sr6 au fost executate cu un difractometru DRON II, iar pentru proba Sr7 cu un difractometru Philips PW 3020, utilizând radiația $CuK\alpha$.

În figurile 4.26, 4.27, 4.28 și 4.29 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale Sr1, Sr4, Sr6 și Sr7, iar în tabelul 4.9. sunt prezentate caracteristicile difractometrice ale probei Sr7. Simbolurile maximelor de difracție sunt cele prezentate în capitolul 4.1.

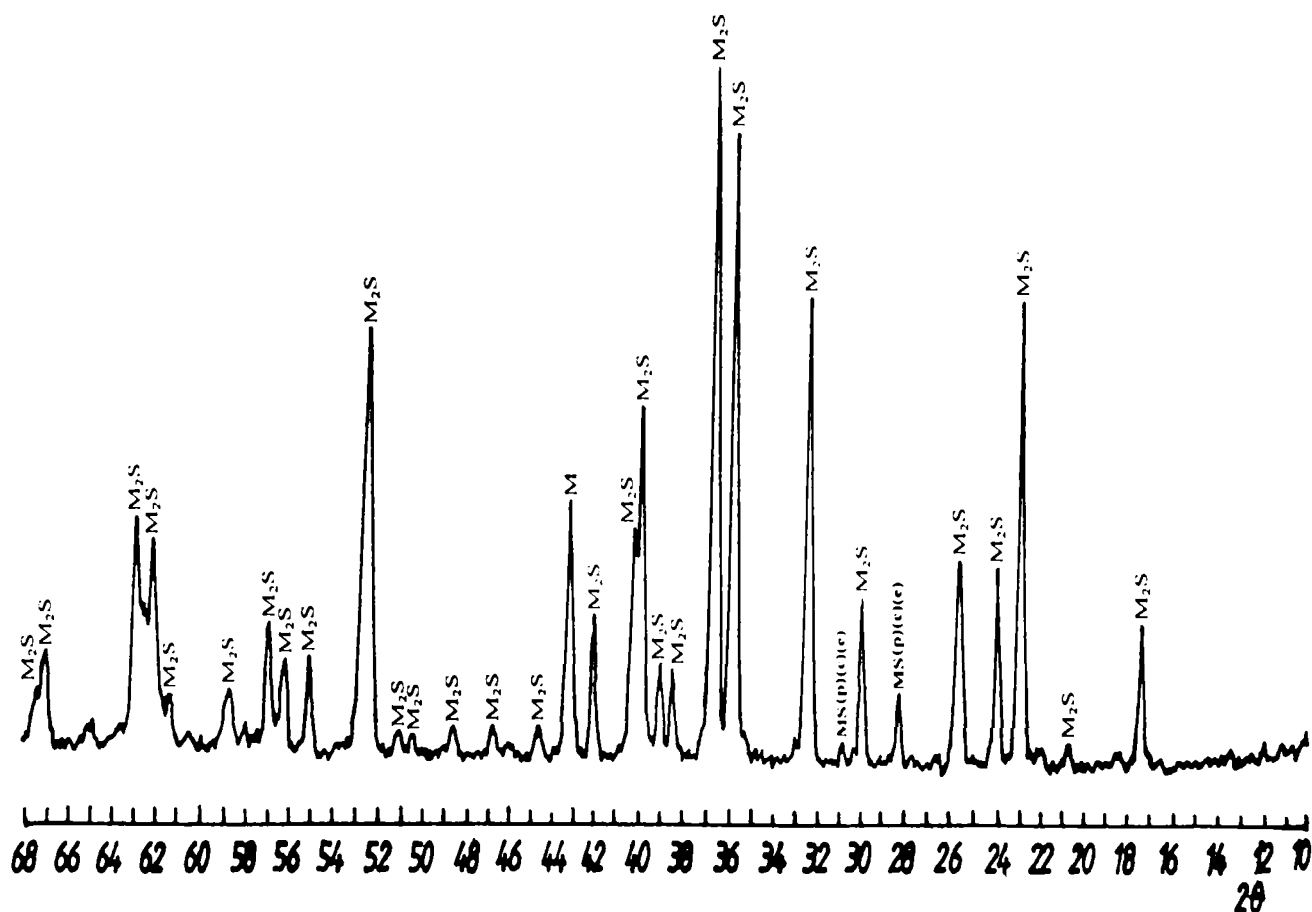


Fig. 4.26. Spectrul de difracție RX al probei Sr1

Din analiza spectrului de difracție prezentat în figura 4.26. se constată că proba Sr1 conține forsterit ca fază cristalină majoritară, oxid de magneziu, care este prezent în probă în cantitate mai mare față de proba 1.2.a, cu aceeași compoziție, sintetizată prin metoda ceramică, al cărui spectru de difracție RX este prezentat în figura 4.9. În plus, față de proba 1.2.a, în spectrul de difracție RX al probei Sr1 apar maximele de difracție RX caracteristice metasilicaților de magneziu.

Apariția maximelor de difracție caracteristice metasilicaților de magneziu, cât și intensitatea mai mare a maximului caracteristic oxidului de magneziu se datorează, așa după cum s-a arătat anterior, formării în două etape a ortosilicaților prin procedeul sol-gel, din precursori tetraoxid de siliciu și alcoxizi sau săruri ale metalelor respective.

În prima etapă a sintezei în timpul procesului de gelifiere se formează specii policondensate, în timp ce produsul final cristalin trebuie să aibă structura anionului silicatic monomer. Astfel, apariția metasilicaților de magneziu a căror structură este formată din lanțuri de tetraedre $[SiO_4]$ legate prin punți comune de oxigen este favorizată de legăturile siloxanice existente din etapa de gelifiere, rezultate prin condensarea grupărilor silanice.

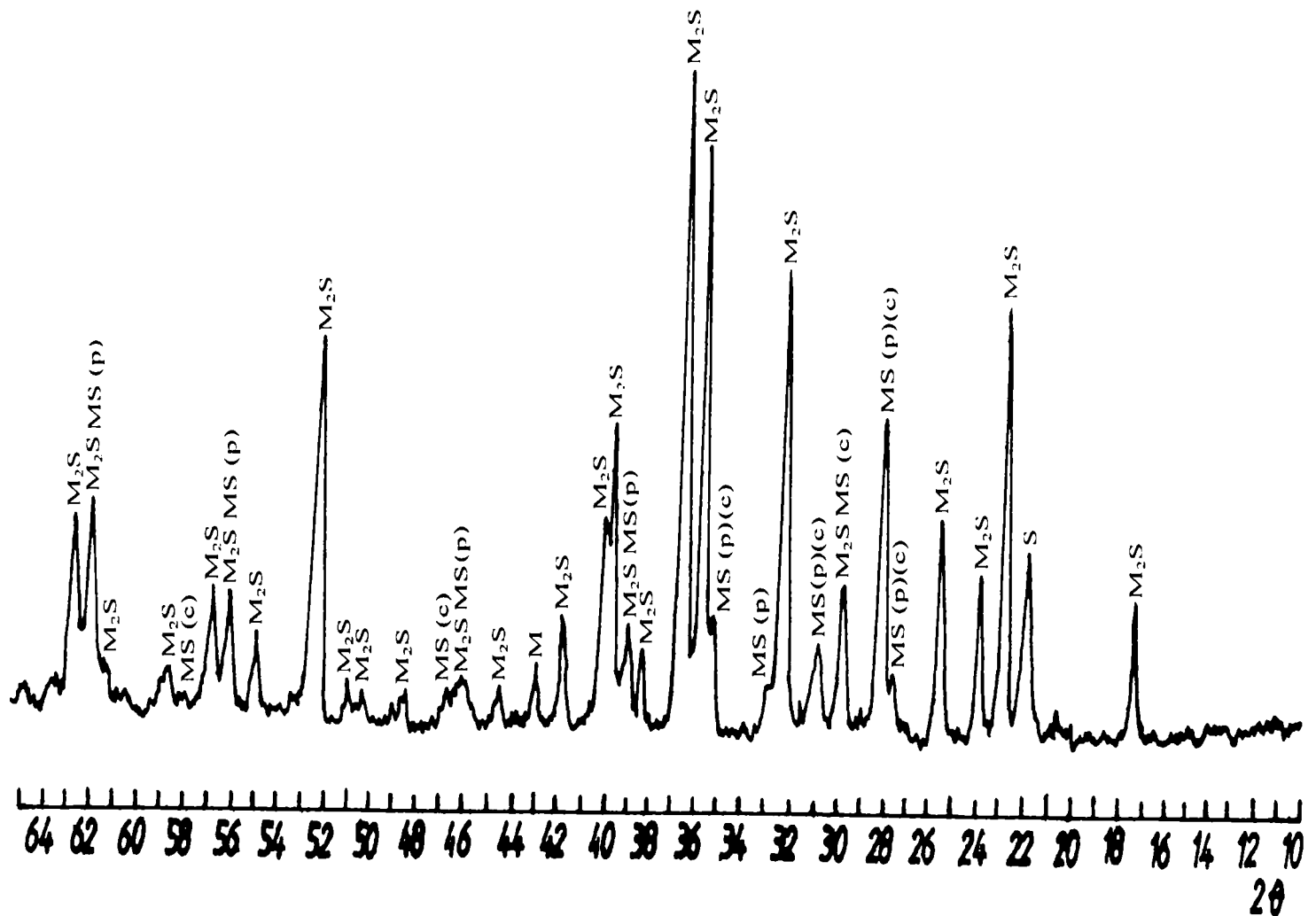


Fig. 4.27. Spectrul de difracție RX al probei Sr4.

Deci, în condițiile prezentate, în prima etapă a sintezei apar ca și produși intermediari oxizi metalici liberi și polisilicați [341]. Interacțiunea acestora în etapa a doua a sintezei poate fi complicată de diferiți factori ca de exemplu activitatea chimică scăzută a oxizilor cristalini rezultați, oxidarea sau reducerea acestora la temperaturi ridicate precum și de o creștere importantă a temperaturii de formare a silicaților [341].

Fazele cristaline evidențiate de spectrul de difracție RX al probei Sr4, prezentat în figura 4.27., sunt forsteritul, protoenstatitul, cantități mici de clinoenstatit, cristobalitul și oxidul de magneziu.

În comparație cu proba 3.2.a, cu aceeași compoziție, al cărui spectru de difracție RX a fost prezentat în figura 4.11., proba Sr4 conține în plus atât oxid de magneziu liber, nelegat, cât și silice liberă, sub formă de cristobalit.

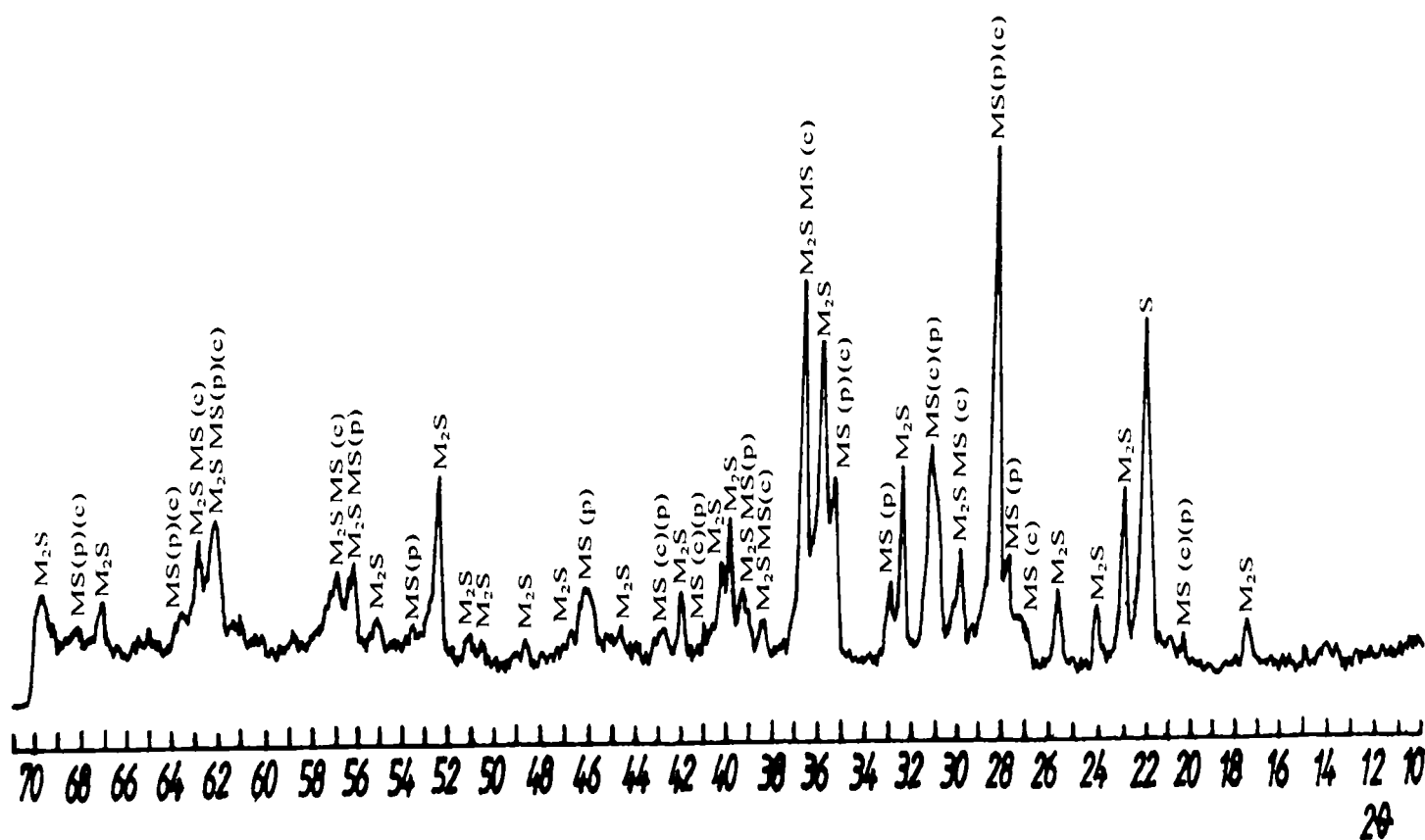


Fig. 4.28. Spectrul de difracție RX al probei Sr6.

Spectrul de difracție RX prezentat în figura 4.28. relevă următoarea compoziție fazală cristalină a probei Sr6: protoenstatit, care este majoritar, clinoenstatit, cristobalit și forsterit.

În comparație cu proba 4.2.c de aceeași compoziție, al cărui spectru de difracție RX a fost prezentat în figura 4.12., în spectrul de difracție RX al probei Sr6 se constată că maximele de difracție caracteristice cristobalitului și forsteritului sunt mult mai intense. Astfel, se observă din spectrul probei Sr6 că maximum de difracție de la $\theta = 35.747^\circ$ ($d = 2.5097$, $I/I_0 = 83\%$) este mai intens decât maximele de difracție caracteristice protoenstatitului și clinoenstatitului poziționate la $\theta = 35.150^\circ$ ($d = 2.551$, $I/I_0 = 30\%$) și respectiv la $\theta = 35.322^\circ$ ($d = 2.5389$, $I/I_0 = 23\%$). De asemenea se observă că și alte maxime de difracție caracteristice ortosilicatului de magneziu sunt mai intense în cazul probei Sr6, spre exemplu maximum situat la $\theta = 52.283^\circ$ ($d = 1.7482$, $I/I_0 = 73\%$).

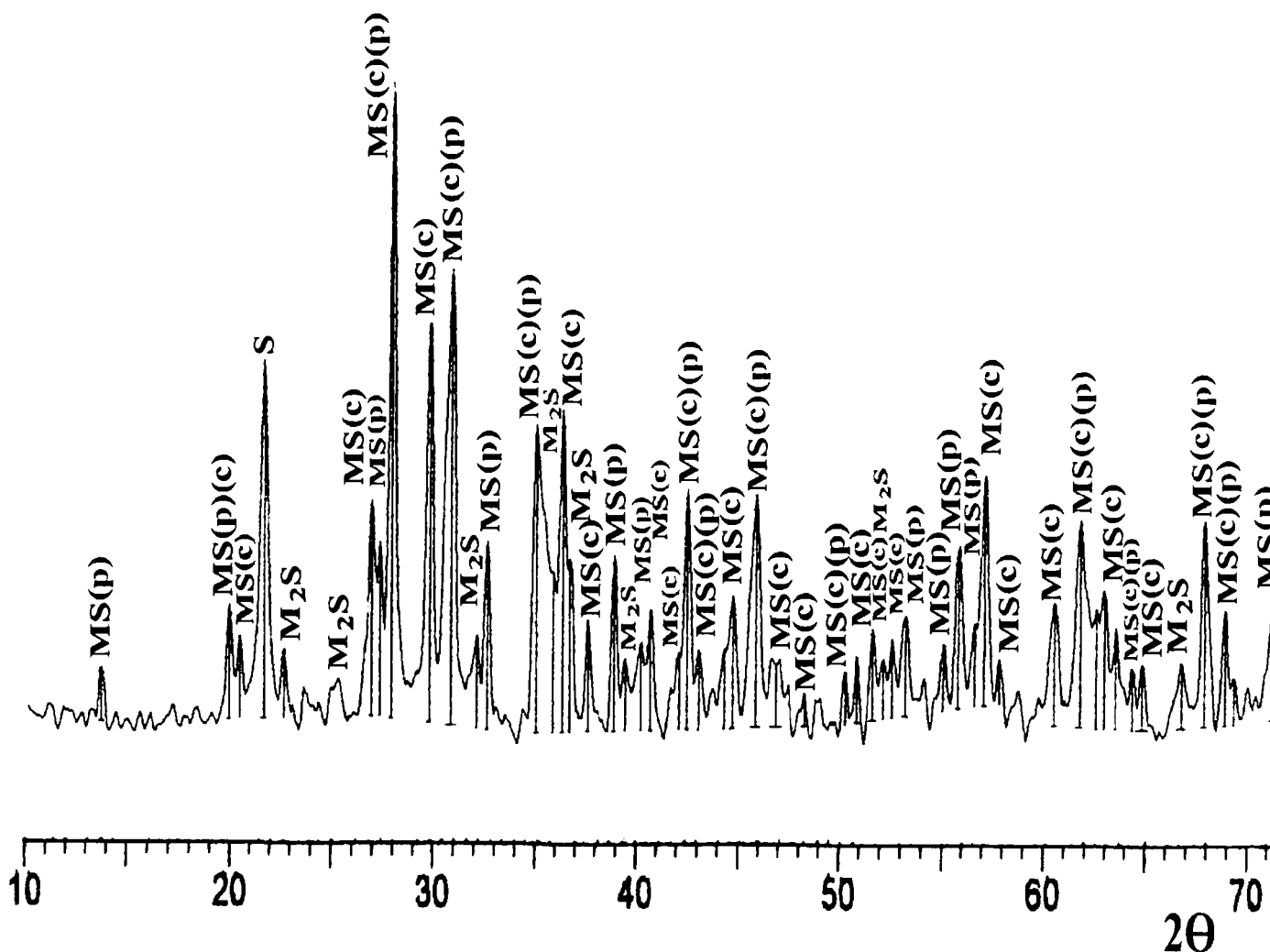


Fig.4.29. Spectrul de difracție RX al probei Sr7

Tabelul 4.8. Caracteristicile difractometrice ale probei Sr7

Distanța spațială [Å]	Intensit. relativă [%]	Unghiul 2θ [°]	Înălțime pic [semnale]
1	2	3	4
6,35632	2,77	13,92081	7,85
4,41432	7,15	20,09863	20,23
4,30611	4,83	20,60913	13,68
4,07332	37,33	21,80095	105,66
3,89916	3,84	22,78746	10,88
3,29363	17,77	27,04999	50,29
3,24656	13,13	27,44978	37,16
3,17142	100,00	28,11335	283,04
2,98635	45,30	29,89495	128,21
2,88516	56,00	30,96929	158,49
2,77585	5,23	32,22127	14,81
2,73380	13,80	32,73078	39,07
2,54985	27,99	35,16619	79,21
2,49515	10,74	35,96317	30,39
2,46359	30,12	36,4399	85,26
2,43968	12,14	36,80970	34,37
2,38339	6,58	37,71152	18,63
2,30796	12,05	38,99298	34,10
2,27784	3,86	39,52992	10,93
2,23582	4,88	40,30477	13,81
2,21102	7,27	40,77683	20,59
2,14111	4,15	42,17057	11,75
2,12194	19,95	42,56998	56,47
2,09495	4,30	43,14574	12,17
2,03819	4,37	44,41014	12,37
2,02092	8,55	44,81026	24,20
1,97421	19,02	45,93037	53,84
1,93333	3,19	46,95897	9,03
1,88024	1,48	48,36825	4,19
1,81020	2,64	50,36746	7,48
1,79139	3,58	50,93390	10,13
1,76613	5,29	51,71575	14,97
1,74959	3,18	52,24147	9,00
1,73695	4,55	52,65057	12,88
1,71756	6,28	53,29152	17,77

1	2	3	4
1,66403	3,85	55,14888	10,89
1,64325	12,28	55,90689	34,75
1,62135	5,27	56,72969	14,93
1,60932	20,52	57,19281	58,08
1,59047	2,55	57,93439	7,22
1,52657	7,68	60,60743	21,74
1,49882	16,23	61,85105	45,95
1,48161	7,41	62,65012	20,97
1,47321	9,04	63,04829	25,59
1,46127	5,84	63,62372	16,54
1,44470	3,12	64,44084	8,82
1,43498	3,29	64,93035	9,32
1,39848	3,34	66,84375	9,46
1,37847	15,98	67,94499	45,23
1,36047	7,21	68,96932	20,40
1,35287	2,25	69,41243	6,38

Din studiul spectrului de difracție RX prezentat în figura 4.29, din studiul valorilor unghiurilor la care sunt poziționate maximele de difracție, cât și al intensităților relative corespunzătoare acestora se constată că proba Sr7 conține un amestec de faze cristaline format din metasilicați de magneziu sub formă de clinoenstatit și protoenstatit, forsterit și cristobalit.

În comparație cu proba Sr6, în spectrul de difracție RX al probei Sr7 maximele de difracție caracteristice clinoenstatitului sunt mult mai intense. Același lucru se poate constata și comparativ cu proba 5.2.c, de compoziție similară, al cărui spectru de difracție RX este prezentat în figura 4.13. Totodată, comparativ cu proba 5.2.c, maximele de difracție caracteristice cristobalitului și forsteritului sunt mai intense în cazul probei Sr7.

Trebuie însă remarcat că în cazul probelor obținute prin sinteză prin metoda ceramică, calcinarea probelor s-a realizat la 1400°C, pe când cea a probelor obținute prin procedeul sol-gel s-a realizat la 1350°C. Totuși, se poate constata așa cum s-a arătat mai sus că în cazul sintezei prin metoda sol-gel, datorită particularității sintezei, în anumite etape apar oxizi cristalini liberi, cu reactivitate scăzută, care se regăsesc în produsul final, chiar și după calcinare la temperaturi ridicate.

În figura 4.30. sunt prezentate spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor Sr1-Sr7 și M1, activate doar cu mangan, iar în figura 4.31, cele ale probelor Sr8-Sr12, M2, activate cu mangan și sensibilizate cu ceriu, împreună cu cel al probei M1, pentru comparație.

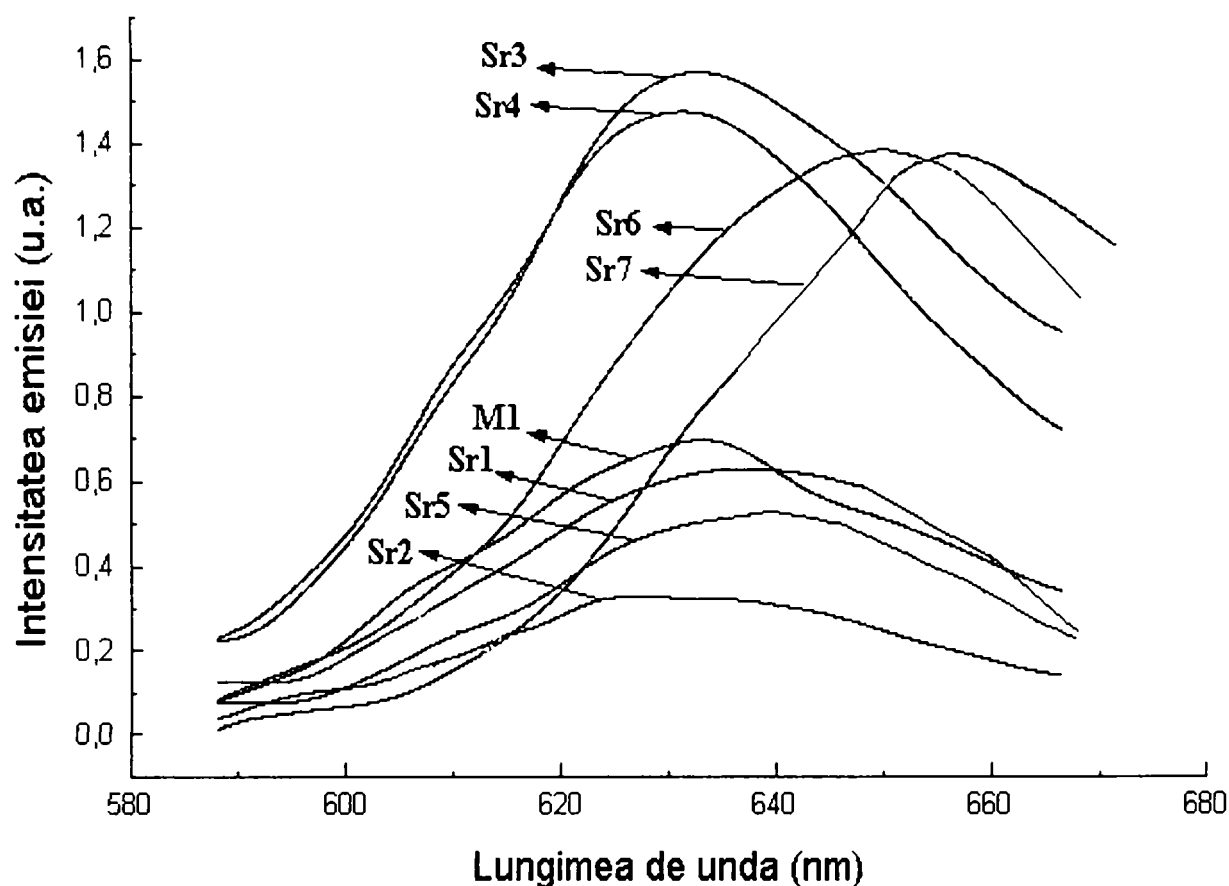


Fig. 4.30. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor Sr1-Sr7 și M1

Din analiza spectrelor de emisie prezentate în figura 4.30. se constată că toate probele sintetizate prezintă emisie luminescentă în domeniul roșu-oranj al spectrului vizibil, caracteristic tranzițiilor electronilor $3d^5$ ai centrului activator Mn^{2+} , în coordinare octaedrică. Benzile de emisie sunt situate între aproximativ 600 nm și 680 nm, cu maxime, care se deplasează, la fel ca și în cazul compozițiilor obținute prin sinteză în fază solidă, de la aproximativ 630 nm la 650 nm și spre deosebire de probele obținute prin sinteză în stare solidă, chiar și la lungimi de undă mai mari, în cazul probei Sr7.

Este însă foarte important de constatat că intensitatea de emisie este mult mai redusă în cazul compozițiilor derivate din sol-gel. Raportul dintre intensitatea de emisie maximă a probei martor (aceeași probă martor ca și în sinteza prin metoda ceramică) și intensitatea de emisie maximă a probei cu emisia cea mai intensă din serie este de aproximativ 2.3, în timp ce la probele sintetizate prin metoda ceramică, raportul este de circa 3.9.

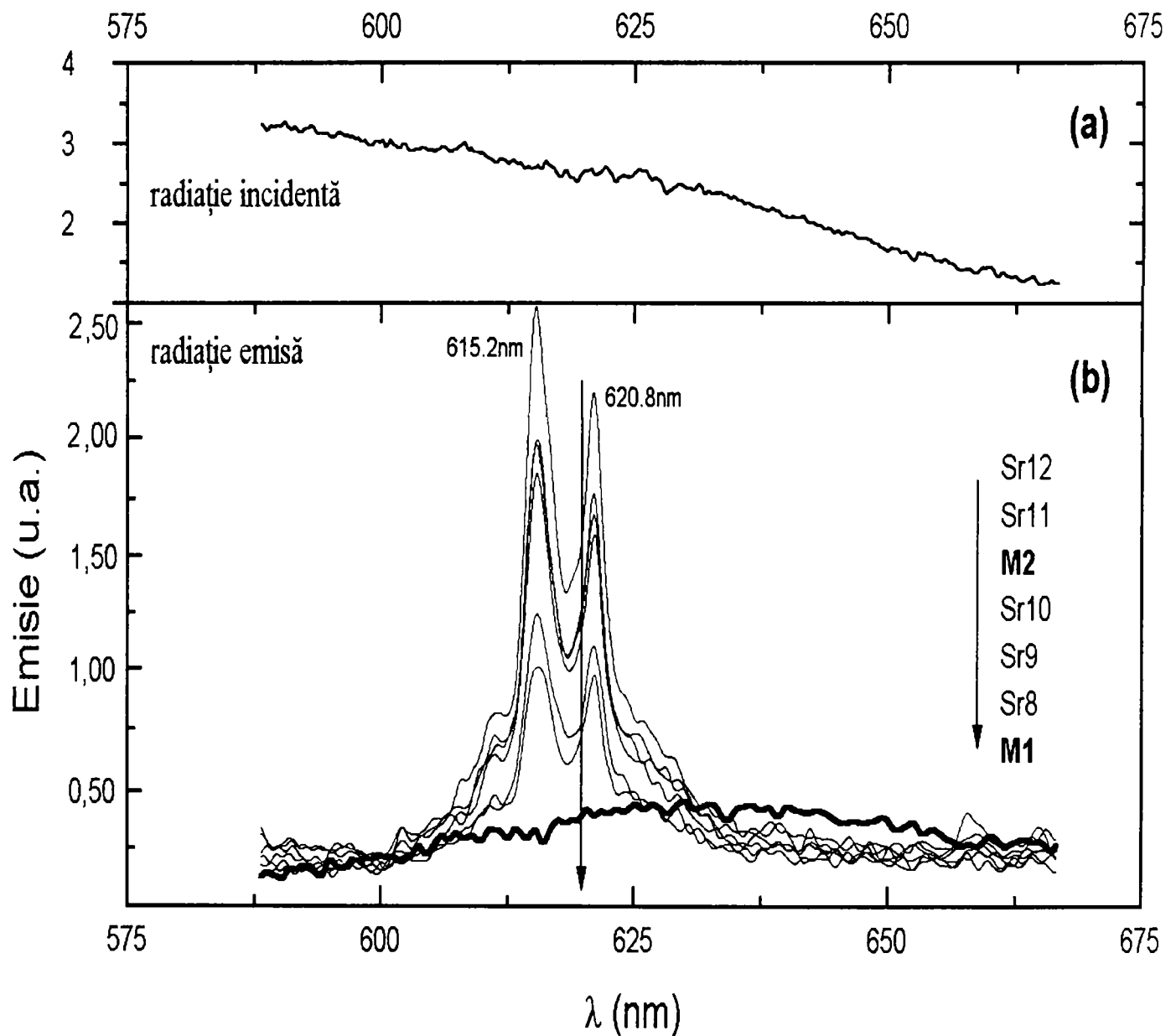


Fig. 4.31. b. Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor Sr8-Sr12, M1 și M2

a. Spectrul radiației incidente.

Și în acest caz, la fel ca și în cazul probelor sintetizate prin metoda ceramică, proba cu emisia cea mai intensă este proba cu raportul molar MgO/SiO_2 de 2:1.1 și un conținut de activator de 0.02 moli Mn.

Cea mai scăzută emisie luminescentă o prezintă proba cu raport molar MgO/SiO_2 de 2/1, cu un conținut de activator de 0.045 moli Mn^{2+} . Chiar și proba cu aceeași compoziție a rețelei gazdă, cu un conținut de activator de 0.020 moli Mn^{2+} , prezintă o intensitate de emisie redusă. Intensitatea de emisie redusă a acestor probe este posibil să fie determinată de existența oxidului de magneziu liber în compoziția rețelei gazdă, după cum s-a putut constata din spectrul de difracție RX al probei.

Spectrele de emisie fotoluminescentă ale probelor activate cu mangan și ceriu, ilustrate în figura 4.31., prezintă o bandă de emisie intensă (mai îngustă decât cea a probelor activate doar cu Mn^{2+}) situată în domeniul 600 – 635 nm, rezultată prin suprapunerea a două benzi cu maxime la aproximativ 615 nm și 621 nm.

În comparație cu probele activate doar cu Mn^{2+} , probele sensibilizate cu Ce^{3+} prezintă intensități ale emisie luminescente net superioare.

Emisia cea mai intensă o prezintă proba Sr12. Se constată că și proba martor M2, sintetizată prin metoda ceramică prezintă emisie luminescentă intensă. Spre deosebire de datele prezentate în literatură [349] chiar și proba cu rețea gazdă pe bază de forsterit a prezentat emisie luminescentă, mult mai intensă decât cea corespunzătoare numai activării cu mangan.

Ionul Ce^{3+} este un ion, care în stare excitată are configurația $5d^1$. Starea fundamentală a ionului are configurația $4f^1$, stare care prezintă două nivele $^2F_{5/2}$ și $^2F_{7/2}$, separate între ele cu circa 2000 cm^{-1} , datorită cuplării spin-orbită. Configurația $5d^1$ a stării excitate este scindată datorită câmpului cristalin în 2 până la 5 componente, în care scindarea totală este de circa 15000 cm^{-1} . Emisia se produce prin tranziția electronică de la componenta configurației $5d^1$ scindată în câmpul cristalin, de cea mai joasă energie la cele două nivele ale stării fundamentale. Aceasta duce la un caracter tipic al emisie, caracteristic ionului Ce^{3+} , de bandă dublă. Deoarece tranziția de luminescență este una permisă, timpul de stingere al luminescenței este scurt [73].

Activarea cu Ce^{3+} , prin excitare, duce în general la o emisie în regiunea ultraviolet sau albastru a spectrului vizibil, dar în luminoforii cu matricea gazdă pe bază $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ emisia luminescentă, ca efect al tăriei câmpului cristalin, este situată în domeniul verde și roșu al spectrului.

Se cunoaște că emisia luminescentă mult mai intensă în cazul probelor activate cu Mn^{2+} și sensibilizate cu Ce^{3+} este datorată, de cele mai multe ori, transferului de energie de excitare, prin intermediul unor procese de schimb energetic de la ionul Ce^{3+} la pozițiile ionului Mn^{2+} . [73,97,99,112].

Este posibil, în cazul în care emisia Ce^{3+} în luminoforii pe bază de silicați de magneziu se situează în domeniul ultraviolet sau albastru al spectrului vizibil, să aibă loc un proces de transfer de energie al radiației emise (în urma excitării) de la pozițiile Ce^{3+} la pozițiile Mn^{2+} printr-un proces de rezonanță [97].

Luând însă în considerare faptul că emisia luminescentă în acest caz prezintă două benzi care se suprapun și ținând cont de faptul că maximele de emisie sunt deplasate spre lungimi de undă mai mici (în comparație cu probele activate doar cu mangan), dar poziția lor este aceeași, atât în cazul compozițiilor pe bază de metasilicați, cât și în cel al compozițiilor pe bază de ortosilicați sau intermediare, este probabil ca emisia luminescentă să fie datorată în special activării cu ioni Ce^{3+} .

Nu trebuie însă exclusă nici posibilitatea ca o parte din ionii Ce^{3+} , în timpul sintezei să treacă printr-un proces de oxidare în ioni Ce^{4+} , având în vedere că probele au fost calcinate în atmosfera de ardere normală a cuptorului, fără asigurarea unei atmosfere reducătoare pentru menținerea activatorilor în starea inferioară de oxidare. În acest caz existența ionilor Ce^{4+} în probele de luminofori duce la apariția unei benzi de emisie datorată unei absorbții de transfer de sarcină, emisie intensă, care în cazul luminoforilor Y_2O_3 activați cu ioni Tb^{4+} (cu comportare asemănătoare) este situată în regiunea oranj [73].

În orice caz, pentru a găsi o explicație corespunzătoare privind proprietățile de emisie luminescentă ale compozițiilor cu rețea gazdă pe bază de silicați de magneziu, activați cu mangan și ceriu, sunt necesare investigații suplimentare, atât în ceea ce privește spectrele de luminescență, fiind necesară determinarea acestora cu ajutorul spectrofluorimetrului și în regiunea lungimilor de undă mai mici (380-400nm) domeniu în care, datorită caracterului particular de emisie al sursei de excitare, nu pot fi determinate cu montajul de spectroscopie de emisie adaptat. Totodată, pentru determinarea speciilor absorbante, este necesară și determinarea spectrelor de excitație cu monitorizarea lungimii de undă a fiecărui maxim de emisie. De asemenea, investigarea unor compoziții activate doar cu ceriu, cât și calcinarea probelor în atmosferă controlată, atât reducătoare cât și oxidantă pentru a stabili influența stării de oxidare a activatorilor, ar furniza informații importante.

În concluzie, în condițiile prezentate s-au sintetizat prin procedeul sol-gel, metoda alcoxică, pulberi luminescente cu emisie în domeniul oranj – roșu al spectrului vizibil.

Prin activare doar cu Mn^{2+} , probele sintetizate prezintă o bandă de emisie, de intensitate redusă, în comparație cu probele obținute prin metoda ceramică, caracteristică emisiei datorate tranzițiilor electronilor $3d^5$ ai centrului activator Mn^{2+} , aflat în coordinare octaedrică. Poziția maximelor de emisie este dependentă de compoziția fazală a rețelei gazdă. În cazul probelor cu matrice gazdă pe bază de forsterit maximul este situat la circa 630nm, deplasându-se la lungimi de undă mai mari până la circa 650 nm, pentru probele care conțin ca faze dominante metasilicați de magneziu.

Intensitatea de emisie maximă a fost obținută în cazul probei cu un raport molar MgO/SiO_2 de 2/1.1 și un conținut de activator de 0.020 moli mangan.

Reducerea puternică a intensităților de emisie în cazul probelor cu un raport molar MgO/SiO_2 de 2/1, chiar și la un conținut de activator de 0,020 moli mangan, este determinată de un conținut sporit de oxid de magneziu existent în probă, comparativ cu proba cu același raport molar MgO/SiO_2 , obținută prin sinteză ceramică. Prezența oxidului de magneziu nelegat în cantitate mai mare în probele derivate din sol-gel, în comparație cu cele obținute prin sinteza ceramică se datorează caracterului particular al sintezei ortosilicaților prin metoda sol-gel, în condițiile prezentate, în care prin calcinarea xerogelurilor apar oxizi liberi intermediari, care au o reactivitate redusă.

În cazul utilizării ceriului ca și co-activator se constată că intensitatea emisiei luminescente este net superioară, în comparație cu cea a probelor obținute doar prin activare cu mangan. În același timp, se constată deosebiri esențiale ale spectrelor de emisie ale probelor co-activate cu ceriu, în comparație cu cele activate doar cu mangan.

Astfel, spectrele probelor co-activate cu ceriu conțin o bandă de emisie intensă (mai îngustă decât cea a probelor activate doar cu Mn^{2+}), situată în domeniul 600 – 635 nm, rezultată prin suprapunerea a două benzi cu maxime la aproximativ 615 nm și 621 nm. Poziția maximelor este aceeași, atât în cazul compozițiilor pe bază de metasilicați, cât și în cel al compozițiilor pe bază de ortosilicat sau intermediare.

Emisia cu intensitate maximă în acest din urmă caz o prezintă proba sintetizată cu exces de silice față de stoechiometria metasilicatului de magneziu.

5. CONCLUZII

Prezenta lucrare cuprinde contribuții originale rezultate în urma cercetărilor și experimentărilor proprii, structurate pe două direcții principale:

- fundamentarea unor aspecte teoretice privind interacțiunile dintre componentii sistemelor de tip $Me_xO_y - SiO_2$, unde $Me = Mg, Zn, Mn$ și Cd , pentru formarea unei baze de date complexe, importantă pentru explicarea și înțelegerea proceselor ce se pot desfășura în condiții termodinamice favorabile în sintezele anumitor compoziții cu proprietăți luminescente din aceste sisteme; definirea și importanța luminoforilor cristalini anorganici, definirea și clasificarea fenomenelor de luminescență, caracterizarea luminoforilor din punctul de vedere al proprietăților, discutarea modelelor teoretice ale procesului de luminescență și mecanismelor de transfer de energie care au loc în luminofori; descrierea proprietăților, a mecanismelor de producere a luminescenței în corelație cu tehnologia de obținere specifică a unor luminofori pe bază de compuși oxidici, cu importanță practică industrială;
- cercetări experimentale sistematice, ale căror rezultate au clarificat unele aspecte privind formarea willemitei prin reacții în stare solidă, în sistemul $ZnO-SiO_2$, a silicaților de cadmiu în sistemul $CdO-SiO_2$, precum și unele aspecte particulare ale interacțiunilor din sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$; sinteza prin reacții în stare solidă și caracterizarea prin metode adecvate a unor compoziții luminescente, activate cu mangan din sistemele $ZnO - CdO - SiO_2$ și $MgO - ZnO - SiO_2$; investigarea proprietăților luminoforilor din sistemul $ZnO-SiO_2$, activați cu mangan și a celor din sistemul $MgO - SiO_2$, activați cu mangan și co-activați cu ceriu obținuți prin procedeul sol-gel; o selecție a concluziilor va fi prezentată în continuare.

◆ În scopul studierii interacțiunilor care conduc la formarea willemitei prin reacții în stare solidă, cât și pentru stabilirea unor parametri de sinteză optimi în vederea obținerii luminoforilor pe bază de willemite, s-au sintetizat probe cu compoziția molară $2ZnO \cdot SiO_2$, caracteristică willemitei, probe cu un ușor exces de silice față de cea a willemitei (10% molare) și probe cu un raport molar ZnO/SiO_2 de 1/1, caracteristic metasilicatului de zinc, prin reacția în stare solidă dintre ZnO și SiO_2 , urmărind influența unor parametri experimentali asupra compoziției fazale, a randamentului de transformare și a cristalinității produsilor finali.

Amestecul reactant a fost omogenizat manual sau mecanic, în mori cu bile, în stare umedă, după care a fost calcinat, în vrac sau compactizat prin presare, la temperaturi de tratament termic diferite, cu timpi diferiți de menținere la temperatura maximă. Compoziția fazală a probelor sintetizate în condiții diferite a fost determinată prin analiză de difracție RX. Pentru o evaluare calitativă a gradului de transformare a reactanților s-a calculat raportul (R) dintre valoarea intensităților a două maxime de difracție din spectrul probelor, unul corespunzător willemitei, iar celălalt oxidului de zinc.

Rezultatele acestor investigații au evidențiat următoarele aspecte. În sistemul ZnO - SiO₂, fazele cristaline care au fost puse în evidență în urma calcinării la diferite temperaturi a amestecurilor reactante au fost: willemite și oxidul de zinc, iar la probele cu raport molar ZnO/SiO₂ de 1/1 și cristobalitul.

Maximele de difracție caracteristice willemitei apar chiar și prin calcinarea amestecului reactant la temperatura de 850°C. Gradul de transformare (exprimat prin raportul R) este influențat favorabil de creșterea temperaturii și palierului de calcinare, de compactizarea mecanică și de omogenizarea avansată a amestecului reactant. Un mic exces de silice față de cantitatea stoechiometrică corespunzătoare willemitei are de asemenea, efecte pozitive.

Prin calcinarea la temperaturi de 1350°C, cu palier de o oră, omogenizarea avansată, timp de 0.5 ore, în mori planetare cu bile, la un raport material: bile: apă de 1:2:1.5, a amestecului reactanților cu un exces de 10% molar silice față de compoziția stoechiometrică a willemitei și compactizarea mecanică a amestecului reactant, conversia ZnO este aproape integrală, compoziția fazală a probei determinată din spectrul de difracție RX, fiind formată aproape în exclusivitate din willemite.

◆ În sistemul CdO – SiO₂ s-a studiat sinteza, prin metoda ceramică, a unor amestecuri de compoziție corespunzând unor rapoarte molare CdO/SiO₂ de 2/1 și respectiv 1/1, urmărindu-se ordinea de cristalizare a fazelor definite, precum și evoluția în ansamblu a sistemului sub influența unor factori experimentali variabili. Compoziția fazală a probelor cu raport molar CdO:SiO₂ de 2:1, calcinate la temperatura de 1100°C, cu palier de 2 ore, omogenizate manual și calcinate în vrac a fost formată din silicat tricadmici (majoritar), ortosilicat de cadmiu, alături de cantități foarte mici de metasilicat de cadmiu, oxid de cadmiu și cristobalite. Omogenizarea avansată a amestecului reactant și compactizarea acestuia, a favorizat formarea, prin calcinarea la aceeași temperatură, a ortosilicatului de cadmiu, în aceste condiții, acesta devenind fază

majoritară, dar nu unică, pe lângă acesta regăsindu-se în cantități reduse silicat tricadmici alături de cantități mult mai mici de metasilicat de cadmiu, oxid de cadmiu și cristobalit.

La probele cu raportul molar $CdO:SiO_2$ de 1:1, calcinate la $1100^\circ C$, fazele cristaline puse în evidență au fost: ortosilicatul de cadmiu, care este preponderent, metasilicatul de cadmiu și cantități foarte reduse de silicat tricadmic, cristobalit și oxid de cadmiu.

Metasilicatul de cadmiu devine fază preponderentă în probele calcinate la $1200^\circ C$, omogenizate manual și calcinate în vrac, sau în cele al căror amestec reactant omogenizat mecanic și compactizat a fost calcinat la temperatura de $1100^\circ C$. Și în acest din urmă caz, metasilicatul de cadmiu nu este fază unică, apărând în cantități mici și ortosilicat de cadmiu și în proporții și mai reduse silicat tricadmic, oxid de cadmiu și cristobalit.

Gradul de transformare a reactanților, exprimat calitativ prin raportul între suma intensităților anumitor maxime de difracție, alese, caracteristice silicaților de cadmiu și cea a unui maxim de difracție caracteristic oxidului de cadmiu, crește odată cu creșterea temperaturii de calcinare. În cazul probelor calcinate la aceeași temperatură, valoarea raportului respectiv este mai mare la probele compactizate mecanic, ajungând să se dubleze sau chiar să se tripleze în cazul probelor compactizate și omogenizate mecanic.

Rezultatele obținute au pus în evidență necesitatea unei omogenizări cât mai intime a reactanților și a unei suprafețe de contact cât mai mari pentru realizarea unui grad de transformare avansat al reactanților aflați în stare solidă.

♦ Pentru a studia formarea compușilor și a soluțiilor solide în sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$, au fost sintetizate, prin calcinare la temperaturi cuprinse între $900^\circ C$ și $1200^\circ C$, cu palier de 2 ore și supuse investigațiilor prin analiză de difracție RX două serii de probe și anume: o serie de compoziție molară $(2-x)ZnO \cdot xCdO \cdot SiO_2$, unde $2 \leq x \leq 0$ și una de compoziție $(1-y)ZnO \cdot yCdO \cdot SiO_2$, unde $1 \leq y \leq 0$.

Din rezultatele analizei de difracție RX efectuate s-a constatat că în condițiile de sinteză abordate în studiu, în sistemul $ZnO-CdO-SiO_2$, atât în seria de amestecuri de compoziție ortosilicatică cât și în seria de amestecuri de compoziție metasilicatică, nu s-a evidențiat formarea soluțiilor solide, nici măcar la grade de substituție reduse, fapt datorat atât incompatibilității dimensionale între ionii Zn^{2+} și Cd^{2+} , cât și temperaturii de calcinare mai reduse a compozițiilor limită ale seriilor respective.

În seria de amestecuri de compoziție ortosilicatică la grade de substituție reduse $x \leq 0.3$ fazele cristaline care apar sunt: willemitul (fază majoritară), oxidul de zinc nereacționat și

metasilicatul de cadmiu. La probele cu $x = 0.2-0.3$ moli s-a evidențiat efectul fondant mineralizator al oxidului de cadmiu asupra formării willemitei. La un conținut mai mare de CdO introdus în compoziție apar reflexele caracteristice ortosilicatului de cadmiu și cele caracteristice silicatului tricadmic. La grade de substituție de peste 0.8 moli CdO, silicatul tricadmic devine faza majoritară. Proba cu $x=1.7$, calcinată la $1000^\circ C$, are ca fază cristalină preponderentă silicatul tricadmic. Atunci când este calcinată la $1050^\circ C$, ortosilicatul de cadmiu devine fază majoritară. Aceeași situație apare și la proba cu $x=1.9$, calcinată la $1050^\circ C$ și respectiv $1100^\circ C$, temperatură de calcinare la care conținutul de silicat tricadmic este mai redus decât la proba cu $x=2$. Totodată, prin comparație cu proba martor din spectrul de difracție RX al probei cu $x=1.9$, alături de ortosilicatul de cadmiu, metasilicatul de cadmiu, silicatul tricadmic (ultimele în cantități foarte reduse) se poate presupune și prezența willemitei.

Amestecurile de compoziție metasilicatică conțin la grade de substituție reduse, pentru $y \leq 0.5$, willemite ca fază cristalină majoritară, cristobalit, oxid de zinc nereacționat și metasilicat de cadmiu. Ca și în cazul amestecurilor de compoziție ortosilicatică, chiar și la grade de substituție foarte reduse, $y = 0.05$ moli, apar semnale caracteristice metasilicatului de cadmiu.

Pentru probele cu $0.55 \leq y \leq 0.70$ moli fazele cristaline care apar sunt aceleași ca și în cazul probelor cu grade reduse de substituție, cu deosebirea că metasilicatul de cadmiu devine faza majoritară.

La grade de substituție de 0.75 moli în probă apare prezent și ortosilicatul de cadmiu. Cantitatea de ortosilicat de cadmiu crește pe măsura creșterii gradului de substituție a oxidului de zinc cu oxid de cadmiu, dar rămâne foarte redusă, chiar și în proba cu $y = 0.95$, în comparație cu proba martor, fără oxid de zinc în compoziție. Fazele cristaline care apar în probele cu conținut ridicat de oxid de cadmiu ($y \geq 0.75$) sunt: metasilicatul de cadmiu, care este majoritar, ortosilicatul de cadmiu, willemite și oxidul de zinc.

◆ Cercetările din etapele următoare au avut ca scop optimizarea proprietăților de emisie a luminiferilor pe bază de willemite, activat cu mangan obținuți prin sinteză în stare solidă. În acest scop s-a studiat influența asupra proprietăților luminiferilor sintetizați a utilizării unor surse diferite de silice, a modului de realizare a activării, a parametrilor de sinteză, a utilizării energiei ultrasonore în etapa de procesare a amestecurilor reactante cât și a introducerii unor mici cantități de oxid de cadmiu în compoziția rețelei gazdă.

◆ În scopul evaluării caracteristicilor de luminescență au fost adaptate două montaje. Cu ajutorul primului montaj luminiferii sintetizați au putut fi testați prin măsurători ale intensităților

relative de emisie luminescentă, în raport cu o probă etalon. Cel de al doilea montaj realizat a permis obținerea unui spectru de emisie cu determinarea lungimii de undă corespunzătoare intensității maxime de emisie, pentru excitație UV în domeniul 300 - 400 nm.

◆ S-au obținut prin metoda ceramică luminofori cu rețea gazdă pe bază de willemite, activat cu Mn^{2+} , fie prin activarea rețelei gazdă sintetizate în prealabil, fie prin sinteza directă.

S-a studiat influența unor surse de silice diferite atât asupra condițiilor de sinteză ale rețelei gazdă cât și asupra proprietăților de emisie luminescentă ale probelor obținute. Ca surse de silice s-au utilizat mai multe varietăți de silice amorfă: Romsil ultrafin, Romsil comun, Aeroromsil (varietăți diferite de bioxid de siliciu de precipitare, produse de Oltchim S.A. – Rm. Vâlcea) și anhidridă silicică p.a.- Fluka.

În toate sintezele abordate compoziția molară a rețelei gazdă a fost aceeași, adică $2\text{ZnO} \cdot 1.1\text{SiO}_2$, compoziție determinată ca optimă în cercetările anterioare.

Pulberile amestecului reactant pentru sinteza rețelei gazdă au fost omogenizate umed, în moară planetară cu bile, după care amestecul a fost calcinat în stare compactizată la temperaturi și durate diferite, în funcție de natura sursei de silice.

Cea mai redusă cantitate de oxid de zinc nereacționat, determinată prin analiza de difracție RX o prezintă proba sintetizată cu silicea amorfă Romsil ultrafin. Probele obținute din silicea Romsil ultrafin și Romsil comun, calcinate timp de 3 ore la temperatura de 1150°C , au prezentat un conținut de oxid de zinc remanent mult mai scăzut, în comparație cu proba obținută din silicea amorfă Fluka, calcinată la temperatura de 1350°C , timp de o oră, ceea ce a evidențiat reactivitatea mai ridicată a celor două surse de silice.

Pentru activare, bazele sintetizate au fost măcinate umed în moară planetară cu bile. La faza de măcinare s-a adăugat și activatorul sub formă de MnCO_3 în cantități diferite, cuprinse între 0.004 și 0.34 moli MnO pentru un mol de willemite cu exces de silice. Probele au fost calcinate sub formă de pastile la temperaturi de 1150°C și 1250°C cu palier de o oră. Arderea amestecului reactant s-a realizat, la fel ca în toate sintezele abordate în prezenta lucrare, în atmosfera normală a cuptorului, fără asigurarea unor condiții de ardere reducătoare.

Probele sintetizate prezintă emisie luminescentă de culoare verde. Intensitatea de emisie a fost influențată favorabil de creșterea temperaturii de tratament termic pe domeniul studiat. La același conținut de activator și aceeași temperatură de calcinare emisia luminescentă optimă o prezintă proba sintetizată cu silicea amorfă Romsil comun. În cazul luminoforilor cu baza obținută din Romsil comun până la un conținut de 0.016 moli MnO , intensitatea luminescenței

crește liniar cu creșterea concentrației de activator, de la 0.016 până la 0.020 moli MnO , intensitatea de luminescență crește brusc cu aproape 70%.

În valoare absolută, intensitatea maximă de emisie o prezintă proba având baza sintetizată cu silice Romsil ultrafin cu un conținut de activator de 0.042 moli, calcinată la $1250^{\circ}C$.

◆ S-a studiat influența naturii sursei de silice și a parametrilor de tratament termic asupra intensităților de emisie ale luminoforilor de compoziție $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.020MnO$, cu același grad de dopare, obținuți prin sinteză directă. Amestecul precursor al reactanților care a conținut atât precursorii pentru formarea bazei, cât și activatorul a fost omogenizat umed în moară planetară cu bile, după care a fost compactizat și calcinat la diferite temperaturi, cuprinse între $1150^{\circ}C$ și $1350^{\circ}C$. S-a constatat că emisia luminescentă devine evidentă doar în urma calcinării reactanților la cel puțin $1200^{\circ}C$, în cazul silicei Fluka și $1150^{\circ}C$ în cazul celorlalte sortimente de silice, dar cu intensități diferite, cea mai mare intensitate obținându-se pentru probele sintetizate cu Romsil ultrafin.

Creșterea temperaturii de tratament termic a avut ca efect o intensificare a emisie luminescente. Pentru probele având ca sursă de silice SiO_2 Fluka, creșterea este aproape liniară și este remarcabilă între temperaturile $1250-1350^{\circ}C$. Spre deosebire de aceasta, în cazul luminoforilor sintetizați cu silice Romsil ultrafin creșterea intensității emisie luminescente nu este atât de semnificativă, mai ales în intervalul de temperatură $1250-1350^{\circ}C$. Mărirea duratei palierului de ardere a avut, de asemenea o influență benefică asupra emisie luminescente, influență care însă nu este însă atât de pronunțată încât să fie justificată din punct de vedere economic.

Cea mai ridicată valoare a intensității de emisie luminescentă o prezintă proba obținută cu silicea amorfă Romsil ultrafin, calcinată la temperatura de $1350^{\circ}C$, cu palier de o oră la temperatura maximă.

Prin metoda sintezei directe s-au obținut luminofori cu emisie luminescentă verde cu performanțe superioare celor obținute prin activarea bazei sintetizate în prealabil, efect datorat diferenței de reactivitate a precursorilor utilizați în sinteza luminoforilor, în strânsă corelație cu istoria lor termică.

Comparativ, se poate afirma că luminoforii sintetizați cu Romsil ultrafin ca sursă de SiO_2 prezintă intensități de emisie mai ridicate în comparație cu cei obținuți cu celelalte surse utilizate.

Indiferent de sursa de silice se poate remarca influența favorabilă asupra intensității emisie a temperaturii de tratament termic, cât și a duratei palierelor de ardere.

Din punct de vedere economic și practic, metoda sintezei directe este avantajoasă datorită faptului că elimină o etapă de calcinare suplimentară și implicit operațiile pregătitoare ale acesteia.

◆ S-a urmărit influența parametrilor de sinteză asupra proprietăților lunofoforilor $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot xMnO$, unde $0.020 \geq x \geq 0.173$ moli, obținuți prin sinteza directă, utilizând ca precursor pentru SiO_2 silicea amorfă Romsil ultrafin.

Prin analiza derivatografică s-a stabilit că începutul efectului exoterm atribuit formării rețelei cristaline a willemitei are loc la temperatura de $910^\circ C$, efect care nu s-a evidențiat în cazul probei corespunzătoare compoziției rețelei gazdă, obținută din silice Fluka. Acest rezultat a evidențiat, în plus reactivitatea sporită a silicei amorfă Romsil ultrafin în comparație cu silicea Fluka. Nu s-a exclus nici influența fondant mineralizatoare pe care o poate avea carbonatul de mangan introdus în compoziție.

Temperatura optimă de tratament termic, în vederea dezvoltării unor intensități de emisie maxime, este diferită în funcție de gradul de dopare adoptat. În acest sens, intensitatea emisie pentru compozițiile cu $x = 0.042$, 0.063 și 0.085 crește odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, fiind maximă la $1350^\circ C$. Pentru probele cu $x = 0.128$ intensitatea maximă se obține la temperaturi de tratament termic de $1300^\circ C$, iar la cele cu $x = 0.173$ intensitatea maximă se obține prin calcinare la temperatura de $1250^\circ C$.

Din analiza curbei de variație a intensității luminescenței în funcție de conținutul de activator, determinată pentru probele calcinate la $1350^\circ C$, s-a evidențiat faptul că intensitatea de emisie maximă se dezvoltă pentru un conținut de activator $x = 0.085$ moli MnO , după care peste acest nivel de dopare, intensitatea emisie luminescente scade, datorită fenomenului de stingere prin concentrație, ca urmare a proceselor de transfer de energie care apar între centrii activatori.

Intensitatea maximă de emisie a prezentat-o proba cu compoziția $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$, calcinată la temperatura de $1350^\circ C$, probă la care prin analiza fazală de difracție RX s-a evidențiat că willemitei este singura fază cristalină.

Diametrul median și cel modal al particulelor pulberii corespunzătoare aceleiași probe este de $9.32 \mu m$ și respectiv, $13.26 \mu m$, care a fost obținută dintr-un amestec reactant cu particule cu diametrul median de $0.68 \mu m$ și cel modal de $0.67 \mu m$.

◆ Spectrele de emisie luminescentă ale probelor cu un conținut de activator de 0.042 , 0.085 și 0.128 moli mangan, realizate prin excitare cu radiația cu lungimea de undă de 365 nm , prezintă o bandă de emisie în domeniul $480 - 560 \text{ nm}$, cu maximul poziționat la $520-523 \text{ nm}$,

emisie care este datorată tranziției de la cea mai joasă stare excitată la starea fundamentală ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$, a centrului activator Mn^{2+} coordonat tetraedric. Intensitatea și poziția maximelor sunt influențate de conținutul de activator. Intensitatea maximă (așa cum s-a determinat și din măsurătorile relative) o prezintă proba cu un conținut de activator de 0.085 moli Mn^{2+} . Poziția maximului se deplasează spre lungimi de undă mai mari odată cu creșterea conținutului de activator și anume de la 520.5 nm pentru $x = 0.042$ moli, la 522 nm pentru $x = 0.085$ moli și 523 nm pentru $x = 0.128$ moli, fenomen datorat distorsionării pozițiilor tetraedrice, ca urmare a substituției ionilor Zn^{2+} cu Mn^{2+} , având ca rezultat o radiație de emisie mai gălbuie.

Spectrele de excitație corespunzătoare aceluiași probe, determinate prin monitorizarea lungimii de undă a maximului emisiei, în domeniul lungimilor de undă de excitație de la 320 la 410 nm, sunt formate din benzi care se suprapun și care se concentrează într-un domeniu dispus între 340 - 400 nm, cu maxime la aproximativ 360 și 380 nm. Acest domeniu corespunde excitării directe a ionilor Mn^{2+} . Benzile de absorbție sunt datorate tranzițiilor electronice $3d^5 - 3d^5$, ale centrului activator Mn^{2+} , de la starea fundamentală ${}^6\text{A}_1$ la stările excitate, scindate în câmpul cristalin ale nivelului ${}^4\text{D}$. Și în acest caz, proba cu $x = 0.085$ moli Mn^{2+} a avut intensități de emisie maxime pe domeniul de lungimi de undă de excitație investigat.

◆ Datele obținute au permis elaborarea unui procedeu de obținere a luminoforilor pe bază de willemit, care a fost verificat în condiții de fabricare pe o instalație pilot la ICECHIM Târnăveni. Produsul obținut în faza pilot a fost testat de un potențial utilizator S.C. „Romlux” S.A. Târgoviște, care a apreciat că acesta prezintă caracteristici de calitate similare produsului utilizat curent la fabricația tuburilor fluorescente, provenit din import.

◆ S-au sintetizat luminofori pe bază de willemit, activat cu mangan, utilizând ca sursă de SiO_2 silicea Romsil ultrafin, prin metoda ceramică tradițională, asistată de un câmp ultrasonor în etapa de procesare a suspensiilor pulberii amestecului reactant. Aceasta s-a realizat utilizând echipamente electroacustice adaptate tehnologic pentru procesarea pulberilor: baie și concentrator de ultrasunete. În paralel au fost sintetizate și probe martor, prin procedeul clasic, utilizând mori planetare cu bile. Caracteristicile de emisie ale probelor și poziția maximelor observate din spectrele de luminescență au fost aceleași, atât pentru probele martor cât și pentru cele procesate cu utilizarea energiei ultrasonore, doar intensitatea s-a modificat de la o probă la alta, în funcție de condițiile preparative.

În anumite condiții experimentale, prin tratamente în câmp ultrasonor a amestecurilor reactante, s-au obținut intensități de emisie luminescentă sporite. Acestea au fost influențate de

mai mulți factori printre care cei mai importanți au fost: umiditatea suspensiei, tipul echipamentului utilizat și frecvența ultrasunetelor. Amestecul reactant cu umiditatea suspensiei de 81%, tratat cu concentratorul, timp de 12 minute, la o frecvență a ultrasunetelor de 40 kHz, calcinat la 1350°C, timp de o oră a avut intensități de emisie superioare probei martor la un consum specific de energie mai redus.

Comparativ cu proba martor, amestecul reactant al probei mai sus menționate a prezentat o mai bună omogenitate a distribuției granulometrice, un procent mai ridicat de particule mai fine cu o suprafață de reacție mai mare. În ambele cazuri, atât pentru proba procesată în prezența câmpului ultrasonor cât și pentru proba martor, spectrele de difracție RX au pus în evidență existența willemitului, bine cristalizat, ca unică fază cristalină. Prezența câmpului ultrasonor pare să ducă la orientarea preferențială a anumitor plane ale rețelei cristaline.

◆ S-a studiat evoluția proprietăților de emisie ale unor compoziții luminescente din sistemul $ZnO - CdO - SiO_2$, activate cu Mn^{2+} , în corelație cu raportul molar CdO/ZnO al rețelei gazdă și cu conținutul de activator, obținute prin sinteză prin metoda ceramică.

Compoziția probelor sintetizate în determinările experimentale a corespuns formulei generale $(2-x)ZnO \cdot xCdO \cdot 1,1SiO_2 : yMnO$, unde $0 \leq x \leq 0.15$. La fiecare compoziție a rețelei gazdă au fost utilizate trei concentrații molare de activator: $y = 0.021; 0.042; 0.085$. Sinteza s-a efectuat la temperatura de 1350°C pentru probele cu un conținut de oxid de cadmiu mai mic decât 0.15 moli și la temperatura 1250°C la probele cu $x = 0.15$ moli. Timpul de menținere la temperatura maximă a fost în ambele cazuri de o oră.

Spectrele de emisie ale tuturor probelor sintetizate, atât cele martor cât și cele cu conținut de oxid de cadmiu, au prezentat o bandă de emisie situată între 480 și 560 nm, cu maximum la aproximativ 520 nm. Intensitățile de emisie au fost însă diferite, fiind influențate atât de compoziția rețelei gazdă, cât și de conținutul de activator. În cazul probelor fără oxid de cadmiu în compoziție, pe domeniul studiat, intensitățile de emisie au crescut odată cu concentrația de activator. La un conținut relativ scăzut de oxid de cadmiu ($x=0.025$ moli) prezența oxidului de cadmiu în compoziție a avut influențe favorabile asupra intensităților de emisie, indiferent de conținutul de activator, cauzate probabil de efectul sensibilizator al cadmiului introdus în compoziție, cât și de efectul fondant mineralizator al acestuia. Proba cu compoziția molară $1.975ZnO \cdot 0.025CdO \cdot 1.1SiO_2 : 0.085MnO$ a prezentat cea mai intensă emisie luminescentă. La conținuturi mai mari de CdO peste 0.05 moli, intensitățile de emisie au fost mai scăzute, comparativ cu probele fără CdO.

Spectrele de excitație corespunzătoare probei cu emisie maximă și probei cu același conținut de activator, dar fără CdO, sunt asemănătoare ca poziție a benzilor și a maximelor, dar diferă prin faptul că intensitatea emisie este mult mai ridicată în cazul probei cu conținut de oxid de cadmiu. Acestea prezintă două benzi suprapuse, în domeniul 310-400 nm cu intensitățile maxime situate respectiv la 360 și 380 nm, caracteristice excitării directe a ionilor Mn^{2+} .

În spectrul de difracție RX al probei cu intensitatea de emisie maximă singura fază cristalină care a fost pusă în evidență a fost willemitul, a cărui maxime de difracție au prezentat o ușoară deplasare spre valori ale distanțelor interplanare mai mari în comparație cu cele ale willemitului pur, care poate fi atribuită modificărilor produse în rețeaua cristalină a willemitului de substituția cationilor Cd^{2+} .

◆ S-au studiat condițiile optime vizând sinteza luminoforilor pe bază de willemit activat cu mangan, prin procedeul sol-gel, în scopul obținerii unor luminofori cu intensități de emisie maxime. În acest sens s-a realizat un studiu sistematic privind influența diferiților parametri experimentali: raportul solvent/alcoxid, raportul apă/alcoxid, prezența catalizatorilor, pH-ul, natura precursorilor utilizați ca sursă de Zn^{2+} și Mn^{2+} , tratamentul termic al xerogelurilor, asupra sintezei și proprietăților luminoforilor pe bază de willemit, cu compoziția molară $2ZnO \cdot 1.1SiO_2 \cdot 0.085MnO$ (determinată ca optimă în sinteza prin metoda ceramică) obținuți prin procedeul sol-gel, metoda alcoxică.

◆ Într-o primă etapă s-a urmărit influența rapoartelor solvent/alcoxid și apă/alcoxid, a temperaturii de sinteză precum și a prezenței catalizatorilor, asupra evoluției solului la gel cât și asupra intensității emisie luminoforilor pe bază de willemit activat cu mangan, prin utilizarea unei singure surse precursorare pentru fiecare component introdus în compoziție. S-au utilizat drept precursori tetraoxid de siliciu, azotat de zinc, azotat de mangan, alcool etilic absolut ca solvent și acid azotic ca și catalizator.

Prin scăderea raportului EtOH:TEOS de la 25:1 la 9:1, timpul de gelifiere s-a redus de la 33 ore la 6 ore.

Omogenizarea asistată de un câmp ultrasonor a avut ca efect obținerea unei soluții miscibile, care la omogenizare obișnuită, cu agitatorul magnetic a fost imiscibilă. Același efect l-a avut și utilizarea catalizatorului (HNO_3). Timpul de gelifiere a fost mai scurt la probele a căror sinteză s-a realizat la temperaturi mai ridicate, cât și la probele omogenizate în câmp ultrasonor.

Prezența catalizatorului HNO_3 , în raport molar $\text{HNO}_3:\text{TEOS}$ de 0.02:1 a avut ca efect o scădere semnificativă a pH-ului soluției finale de la 4.5 la circa 1.5, ceea ce a determinat o creștere însemnată a timpului de gelificare, pentru probele sintetizate la temperatura mediului ambiant, în comparație cu probele necatalizate.

Culoarea de emisie luminescentă a probelor a fost verde. Intensitatea emisie a fost maximă pentru probele tratate termic la 1250°C , cu palier de o oră și a fost diferită în funcție de condițiile de sinteză a gelurilor. La probele fără catalizator intensitatea relativă de emisie a fost mai ridicată la probele cu un raportul $\text{EtOH}:\text{TEOS}$ mai mare. Creșterea raportului $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ a avut un efect de scădere a intensităților de emisie ale probelor. Intensități de emisie luminescentă maxime au prezentat probele la a căror sinteză s-a utilizat HNO_3 .

♦ Cercetările din etapa următoare au avut ca scop studiul influenței naturii diferiților precursori utilizați ca sursă de zinc și mangan și al prezenței catalizatorilor asupra emisie luminescente a pulberilor de luminofori obținute prin calcinarea xerogelurilor precursore. Ca reactanți, pe lângă cei menționați, s-au mai utilizat clorură de zinc, clorură de mangan, sulfat de mangan, acetat de mangan și acid clorhidric.

În comparație cu probele obținute din precursori azotați de zinc și mangan, în prezență de catalizator HNO_3 , timpii de gelificare ai probelor sintetizate din precursori cloruri de zinc și mangan, în prezență de catalizator HCl , sunt mult mai reduși, în schimb valoarea pH-ului este mai mare. În absența catalizatorilor, se constată că atât probele sintetizate cu azotați cât și cele sintetizate cu cloruri prezintă valori ale timpilor de gelificare, și ale pH-ului apropiate.

Proba la a cărei sinteză s-a utilizat azotat de zinc și acetat de mangan, prezintă cel mai scurt timp de gelificare.

Compoziția fazală cristalină a probei obținută din precursori azotat de zinc și azotat de mangan, catalizată acid la raport molar $\text{HNO}_3:\text{TEOS}$ de 0.02:1, cu un raport $\text{EtOH}:\text{TEOS}$ de 25:1, calcinată la 150°C conține două forme de azotați bazici de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. și $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rezultatele sunt în acord cu spectrul FT-IR care prezintă benzi intense de absorbție caracteristice azotatului de zinc, cât și benzile caracteristice grupării hidroxil de constituție. Totodată, spectrul FT-IR a pus în evidență formarea legăturilor siloxanice.

Analiza de difracție RX a aceleiași probe tratată termic la 500°C a evidențiat doar prezența oxidului de zinc ca singură fază cristalină. Spectrul FT-IR conține și benzile caracteristice silicei, dar care după cum se cunoaște se găsește sub formă amorfă.

Evoluția structurii silicatică a fost urmărită din spectrele FT-IR prin evoluția maximului din regiunea $1200-900\text{ cm}^{-1}$. Proba tratată termic la 150°C prezintă un singur maxim centrat la circa 1090 cm^{-1} , de o formă care este complet tipică silicaților amorfi. Prin creșterea temperaturii de tratament termic, crește în intensitate banda de la circa 930 cm^{-1} , care reflectă tendința spre depolimerizare a rețelei silicatică. La proba tratată termic la 700°C banda de la 1022 cm^{-1} , apare doar ca un umăr la banda de la 934 cm^{-1} .

În urma tratamentului termic la 900°C , fazele cristaline evidențiate au fost willemitul și oxidul de zinc. Valoarea raportului R (ca măsură a gradului de transformare) a fost mult mai mare în comparație cu cea corespunzătoare probei calcinate la 900°C timp de 2 ore, obținută prin sinteză în stare solidă din ZnO și silice amorfă Fluka, ceea ce dovedește că sinteza willemitului prin procedeul sol-gel se realizează la temperaturi mai scăzute. Acest fapt este confirmat și de analiza termică, prin apariția efectului exoterm caracteristic formării rețelei cristaline la temperatura de 780°C . efect care după cum s-a arătat, nu a fost evidențiat în cazul probei obținută prin metoda ceramică din silice Fluka și care s-a evidențiat la o temperatură mai ridicată cu circa 130°C în cazul probei sintetizată cu silice Romsil ultrafin.

Prin analiza de difracție RX a probei calcinate la 1250°C , s-a pus în evidență existența willemitului foarte bine cristalizat, alături de oxidul de zinc, acesta din urmă în cantități foarte reduse, rezultat care este în acord cu spectrul FT-IR care evidențiază doar benzile de absorbție caracteristice willemitului. Valoarea raportului R este mult mai mare decât cea corespunzătoare probei obținută prin sinteza ceramică având ca precursor pentru SiO_2 silicea Fluka, calcinate la aceeași temperatură timp de 2 ore și mult mai redusă decât în cazul probei obținută din Romsil ultrafin, calcinate la 1150° , timp de 3 ore. Prezența oxidului de zinc liber, nereacționat se datorează faptului că în prima etapă a sintezei, în condițiile prezentate, în urma tratamentului termic, se formează oxizi metalici liberi, cu o reactivitate mai scăzută.

În proba obținută din precursori clorură de zinc, clorură de mangan și catalizator HCl. la un raport EtOH:TEOS de 25:1, tratată termic la 1250°C , s-au evidențiat următoarele faze cristaline: willemitul, care este bine cristalizat, oxidul de zinc (în cantități reduse) și cristobalitul. Spre deosebire de proba sintetizată din precursori pe bază de azotați, datorită volatilizării clorurii de zinc, în probă apare și silicea liberă (sub formă de cristobalit). Observația este în acord și cu spectrul FT-IR al probei, calcinate la 1250°C , unde benzile de absorbție caracteristice silicei libere sunt foarte intense. Volatilizarea clorurii de zinc în timpul tratamentului termic a fost confirmată și de pierderile de greutate evidențiate prin analiza termică.

Intensitatea maximă de emisie luminescentă o prezintă proba obținută din precursori azotați de zinc și mangan, cu catalizator acid azotic la un raport $HNO_3:TEOS$ de 0.02:1 și un raport $EtOH:TEOS$ de 25:1. tratată termic la temperatura de $1250^\circ C$, cu palier de o oră. Se constată, la fel ca și în cazul probelor fără catalizator, că intensitatea relativă de luminescență scade odată cu scăderea raportului $EtOH:TEOS$.

Intensitatea de emisie luminescentă a probelor obținute din precursori clorură de zinc și clorură de mangan, sau azotat de mangan, cu sau fără catalizator HCl , este foarte scăzută, efectul fiind pus pe seama existenței unei cantități însemnate de cristobalit în rețeaua gazdă.

Proba derivată din sol-gel obținută din precursori azotați de zinc și mangan fără catalizator HNO_3 prezintă o intensitate de emisie mult diminuată în comparație cu proba sintetizată la aceleași rapoarte molare în prezență de catalizator.

La probele la a căror sinteză (fără catalizator) s-au utilizat alți precursori pentru mangan, intensitatea de luminescență este diferită față de proba la care s-a utilizat azotat de mangan, aceasta crescând în ordinea sulfat de mangan, acetat de mangan, fiind maximă la proba cu clorură de mangan.

Intensitatea de emisie luminescentă a probei sintetizată din azotat de zinc și azotat de mangan, fără catalizator, calcinată în creuzet acoperit devine de aproape 4 ori mai ridicată în comparație cu cea a probei calcinate în creuzet deschis. Situația este diferită pentru probele cu catalizator acid unde intensitatea maximă o prezintă proba cu raportul molar $EtOH:TEOS$ de 8:1.

Intensitățile de emisie ale probelor la a căror sinteză s-au utilizat clorură de mangan, acetat de mangan și sulfat de mangan, calcinate în creuzete acoperite, nu sunt diferite semnificativ față de cele ale probelor calcinate în creuzete deschise.

Probele cu raport $HNO_3:TEOS$ de 0.01:1 și 0.03:1 prezintă intensități de emisie mai scăzute comparativ cu proba cu raport molar 0.02:1.

Intensitatea de emisie a probei obținută prin procesare sol-gel din precursori azotat de zinc și azotat de mangan la un raport $EtOH:TEOS$ de 25:1 și $HNO_3:TEOS$ de 0.02:1 este mult mai ridicată în comparație cu cea a probei martor obținută prin sinteză în stare solidă din precursori ZnO , silice amorfă Romsil ultrafin și carbonat de mangan, cu toate că, așa cum s-a arătat, valoarea raportului R (ca măsură a gradului de transformare a reactanților) este net superioară în cazul probei martor, efect ce poate fi atribuit distribuției mult mai omogene a centrului activator Mn^{2+} în rețeaua cristalină a gazdei în cazul probei obținută prin procesare sol-gel.

Spectrele de emisie prezintă o bandă poziționată între 480-560 nm, în domeniul verde al spectrului vizibil, cu maxim la 520 nm, atribuită tranzițiilor electronice ce au loc în centrul activator Mn^{2+} în coordinare tetraedrică. Intensitățile de emisie derivate din spectrele de emisie sunt în acord cu cele obținute prin măsurătorile relative de luminescență.

În spectrele de reflexie difuză ale probei cu intensitate de emisie maximă ale celor din precursori azotat de zinc și clorură de mangan, acetat de mangan și sulfat de mangan, cât și cel al probei martor, se evidențiază două domenii de absorbție, în regiunile 360-400 nm și 400-440 nm, caracteristice absorbțiilor datorate tranzițiilor electronice din centrul activator Mn^{2+} . Proba la a cărei sinteză s-au utilizat azotat de zinc și azotat de mangan, fără catalizator, prezintă valori foarte scăzute ale reflectanțelor, mai ales în domeniul spectral 350-550 nm, ceea ce denotă că în probă centrul activator se găsește în mai multe stări de oxidare. Proba obținută din precursori clorură de zinc și clorură de mangan, prezintă valori ale reflectanțelor intermediare. Cu toate acestea proba prezintă cea mai redusă intensitate de emisie luminescentă din serie, ceea ce denotă în plus faptul că în acest caz valoarea scăzută a intensității emisiei se datorează în primul rând compoziției rețelei cristaline gazdă și mai puțin existenței centrului activator în alte stări de oxidare.

Probele sintetizate din precursori azotat de zinc și azotat de mangan, cu catalizator HNO_3 , la un raport EtOH:TEOS de 25:1 și 8:1, calcinate la 1250°C , sunt constituite din aglomerate de particule de formă neregulată, cu dimensiunea maximă de circa 100-150 μm . Aglomeratele sunt constituite la rândul lor din particule neuniforme ca mărime și formă. Particulele au dimensiuni cuprinse între circa 1 μm până la 7 μm , de morfologie sferică, alungită și chiar aciculară.

◆ S-a studiat posibilitatea obținerii unor luminofori cu emisie în domeniul roșu-oranj al spectrului vizibil mai ieftini, ca o alternativă la luminoforii cu activator Eu^{3+} utilizați în prezent. În acest scop s-au sintetizat prin metoda ceramică luminofori din sistemul $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, activați cu mangan, urmărindu-se influența compoziției fazale a rețelei cristaline gazdă, a conținutului de activator și a temperaturii maxime de tratament termic asupra proprietăților de emisie fotoluminescentă a luminoforilor obținuți.

Sinteza s-a realizat prin calcinarea la temperaturi de 1350°C și respectiv 1400°C a amestecului materiilor prime format din oxid de magneziu, anhidridă silicică și carbonat de mangan. Compozițiile sintetizate au corespuns formulei generale $x\text{MgO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{MnO}$, cu rapoarte molare MgO/SiO_2 (x/y) de 2:1; 2:1.1; 1.5:1; 1:1 și 1:1.1 și conținuturi de activator (z) de 0.02, 0.03 și 0.045 moli Mn^{2+} , pentru fiecare raport molar MgO/SiO_2 corespunzător matricei

gazdă. Omogenizarea materiilor prime s-a realizat pe cale umedă, timp de 30 minute, în moară planetară cu bile, la un raport material: bile de 1:2 și o cantitate de apă optimă pentru asigurarea consistenței necesare pentru fiecare compoziție.

Prin tratamentul termic la temperaturi de 1350°C și 1400°C s-au obținut compoziții luminescente cu emisie în domeniul roșu-oranj al spectrului vizibil.

Spectrele de emisie luminescentă au prezentat două benzi de emisie între 600-680 nm cu maximul poziționat între 630 și 648.5 nm și între 700-780 nm cu maximul situat la 735 nm. datorate tranzițiilor electronice ale centrului activator Mn^{2+} de la cea mai joasă stare excitată la starea fundamentală, ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$ aflat în coordinare octaedrică. Datorită faptului că sursa de excitație a montajului de spectroscopie de emisie realizat, prezintă o bandă de emisie în domeniul celui de al doilea maxim, spectrul de emisie din domeniul respectiv a fost determinat cu ajutorul spectrofluorimetrului doar pentru două probe (cea cu emisie maximă și cea obținută în aceleași condiții, dar cu raport molar MgO/SiO_2 de 1.5/1).

Intensitatea de emisie a probelor, cât și poziția maximului corespunzător domeniului 600-680 nm a fost dependentă de compoziția fazală a rețelei gazdă de conținutul de activator și de temperatura maximă de tratament termic, intensitatea maximă obținându-se pentru proba pe bază de forsterit cu un ușor exces de silice față stoechiometria ortosilicatului de magneziu (10 % molare), cu un conținut de 0.02 moli Mn^{2+} , calcinată la 1400°C, în care forsteritul este faza cristalină unică. În comparație cu luminoforii pe bază de willemite, în valoare absolută, intensitatea emisiei fotoluminescente a probei cu intensitate maximă este mult mai scăzută și în nici un caz nu poate atinge performanțele luminoforilor cu activator Eu^{3+} .

În toate cazurile, tratamentul termic la 1400°C a avut un efect favorabil asupra intensităților de emisie ale probelor, în comparație cu probele calcinate la 1350°C.

La probele cu rețea gazdă pe bază de forsterit, maximele intensităților de emisie se situează aproximativ la 630 nm. În cazul celor cu raport molar MgO/SiO_2 de 1/1 și 1/1.1, la care rețeaua gazdă este formată dintr-un amestec de protoenstatit și clinoenstatit și cantități foarte mici de forsterit, în care protoenstatitul este majoritar, poziția maximului se deplasează spre 648.5 nm.

Conținutul optim de activator, în vederea realizării unei intensități maxime de emisie a fost diferit în funcție de compoziția rețelei cristaline gazdă. La probele pe bază de forsterit optimul a fost obținut la un conținut de activator de 0.02 moli Mn^{2+} , în timp ce la probele unde

au fost majoritari metasilicații de magneziu (în care protoenstatitul a fost faza preponderentă) concentrația optimă de activator a fost de 0.045 moli Mn^{2+} .

Intensitatea de emisie mai scăzută a probei cu raportul molar MgO/SiO_2 de 2/1, comparativ cu cea cu raportul de 2/1.1, se datorează prezenței în rețeaua gazdă a unei mici cantități de oxid de magneziu liber nereacționat, alături de forsterit.

♦ S-a studiat influența umidității suspensiilor apoase ale amestecurilor reactanților pulverulenți supuse omogenizării în câmp ultrasonor, a sursei de ultrasunete utilizată și a duratei de procesare în câmp ultrasonor, asupra proprietăților de emisie a luminoforilor cu compoziția $1.5\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0.02\text{MnO}$, obținuți în urma tratamentului termic, la temperatura de 1350°C , timp de o oră. Analiza comparativă s-a realizat în raport cu probele obținute prin metoda ceramică omogenizate doar în moară cu bile. Spectrele de emisie luminescentă au prezentat o bandă de emisie în domeniul 600 – 680 nm, cu maximumul situat la 639 nm. Atât lungimea de undă a maximumului, cât și caracteristica de emisie ale probelor au fost aceleași, doar intensitatea emisiei a fost diferită de la o probă la alta. Intensitățile de luminescență ale probelor procesate în câmp ultrasonor au fost influențate de umiditatea suspensiei, care a avut efecte favorabile pe domeniul studiat, de sursa de ultrasunete utilizată, cele mai bune rezultate obținându-se prin tratamentul cu concentratorul de ultrasunete, cât și de durata de tratament, prelungirea timpului având efecte benefice asupra intensității de emisie. Emisia luminescentă maximă s-a obținut în cazul probelor de luminofori a căror suspensie a fost procesată inițial în moară cu bile, iar apoi supusă tratamentului ultrasonor. În unele cazuri, intensitatea de emisie a luminoforilor sintetizați în condiții diferite, utilizând tratamente în câmp ultrasonor, a fost comparabilă, sau chiar mai ridicată, cu cea a probelor martor, dar la un consum specific de energie mai redus.

♦ S-au efectuat experimentări în vederea găsirii unor compoziții activate cu Mn^{2+} din sistemul $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, cu emisie luminescentă albă de lumina zilei. De asemenea s-a urmărit influența compoziției fazale a matricei cristaline gazdă, ca rezultat al substituției mutuale a ionilor Mg^{2+} și a ionilor Zn^{2+} în compozițiile willemitei și respectiv forsteritului, activate cu mangan asupra proprietăților de emisie luminescentă. Sinteza luminoforilor s-a realizat prin calcinarea amestecului materiilor prime oxid de zinc, carbonat bazic de magneziu, silice amorfă – Romsil ultrafîn și carbonat de mangan la temperaturi de 1350°C și 1400°C , cu palier de o oră. Cantitățile corespunzătoare de materii prime au fost omogenizate umed în moară planetară cu bile. Conținutul de activator pentru toate probele sintetizate a fost de 1% gr. mangan.

Compozițiile de luminofori pe bază de willemit și soluție solidă willemitică au prezentat emisie luminescentă intensă în domeniul 480 și circa 560 nm, cu maximul situat la aproximativ 520 nm, iar cele pe bază de forsterit sau soluție solidă forsteritică, o emisie de intensitate mai slabă în domeniul 600-680 nm, cu maxim la 635.5 nm, emisii datorate tranzițiilor electronice ale electronilor $3d^5$, ai centrului activator Mn^{2+} aflat în coordinare tetraedrică și respectiv octaedrică. Atât în cazul luminoforilor cu rețea gazdă pe bază de willemit, cât și în cazul celor pe bază de forsterit, emisia luminescentă a fost maximă pentru compozițiile extreme din seria determinărilor, adică pentru cele fără substituent. Pe măsura creșterii gradului de substituție intensitatea emisie luminescente scade.

În domeniul compozițional aparținând soluțiilor solide willemitice și forsteritice, la rapoarte molare ZnO/MgO cuprinse între 1.2/0.8 și 0.8/1.2, probele au prezentat emisie luminescentă în regiunea verde a spectrului vizibil, în timp ce la rapoarte cuprinse între 0.6/1.4 și 0.5/1.5 emisia luminescentă a probelor s-a situat în domeniul roșu-oranj.

Intensitatea de emisie luminescentă a probelor formate dintr-un amestec de soluții solide willemitice și forsteritice a prezentat o diminuare accentuată a intensităților de emisie luminescentă față de cea a probelor a căror compoziție fazală a fost formată fie din willemit sau soluții solide willemitice, fie din forsterit sau soluții solide forsterice (cu un mic conținut de metasilicați de magneziu), fapt datorat modificării tipului structural, prin apariția suplimentară a unei noi structuri cristaline, cu efect de diluție și chiar degradare asupra emisie luminescente a celeilalte. Totodată, datorită acestui efect cât și datorită intensității de emisie mai intense a probelor cu emisie verde nu s-au obținut compoziții de luminofori cu emisie albă de lumina zilei.

Compușii cristalini care apar până la un raport molar ZnO/MgO de 1.5/0.5, sunt willemitul sau soluții solide willemitice. La rapoarte molare ZnO/MgO de 1.2/0.8 până la 0.5/1.5 probele conțin un amestec de soluții solide willemitice, de soluții solide forsteritice și metasilicați de magneziu, aceștia din urmă în cantități foarte reduse. La rapoarte molare ZnO/MgO mai mari decât 0.5/1.5 compoziția fazală a probelor este formată din soluții solide forsteritice sau forsterit alături de cantități foarte reduse de metasilicați de magneziu.

S-a constatat că prin substituția mutuală a Mg^{2+} și Zn^{2+} în compozițiile care conțin willemit sau forsterit, rețeaua cristalină a acestora suferă ușoare modificări care se regăsesc prin variații mici ale echidistanțelor planelor reticulare și prin modificarea intensităților relative ale maximelor de difracție. Aceasta este și explicația reducerii intensităților de emisie luminescentă corespunzătoare compozițiilor din domeniul soluțiilor solide willemitice sau forsteritice.

În final se poate afirma că substituția ZnO sau MgO în rețeaua gazdă a luminoforilor sintetizați a cauzat schimbări marcante în spectrul de emisie luminescentă, ducând la reducerea intensităților de emisie luminescentă, iar în condiții extreme, la probele limită ale seriei la deplasarea maximului emisie luminescente din domeniul verde al spectrului vizibil de la 520 nm, în domeniul roșu -oranj la 635.5 nm.

◆ Au fost întreprinse studii pentru optimizarea proprietăților de emisie luminescentă, prin sensibilizare cu Ce^{3+} , a unor compuși oxidici din sistemul $MgO-SiO_2:Mn^{2+}$, sintetizați prin metoda sol-gel. Totodată, s-a analizat influența compoziției fazale a rețelei gazdă asupra proprietăților luminoforilor obținuți. Sinteza probelor s-a realizat prin calcinarea la 1350°C, cu palier de o oră, a xerogelurilor sintetizate prin procedeul sol-gel, obținute din tetraoxid de siliciu, azotat de magneziu, azotat de mangan, azotat de ceriu și alcool etilic absolut. Raportul molar EtOH:TEOS, utilizat în sinteză a fost de 22:1, iar raportul molar $H_2O:TEOS$ a fost cel impus de apa de cristalizare a precursorilor utilizați.

Compozițiile activate doar cu Mn^{2+} , prezintă o bandă de emisie, de intensitate redusă, în comparație cu probele obținute prin metoda ceramică, caracteristică emisie datorate tranzițiilor electronilor $3d^5$ ai centrului activator Mn^{2+} , aflat în coordonare octaedrică. Poziția maximelor de emisie este dependentă de compoziția fazală a rețelei gazdă. În cazul probelor cu matrice gazdă pe bază de forsterit maximul este situat la circa 630nm, deplasându-se la lungimi de undă mai mari până la circa 650 nm, pentru probele care conțin ca fază dominantă metasilicați de magneziu. Intensitatea de emisie maximă a fost obținută în cazul probei cu un raport molar MgO/SiO_2 de 2/1.1 și un conținut de activator de 0.020 moli mangan.

Reducerea puternică a intensităților de emisie în cazul probelor cu un raport molar MgO/SiO_2 de 2/1, chiar și la un conținut de activator de 0,020 moli mangan, este determinată de un conținut sporit de oxid de magneziu existent în probă, comparativ cu proba cu același raport molar MgO/SiO_2 , obținută prin sinteză ceramică. Totodată, prin comparație cu proba obținută prin metoda ceramică, în spectrul RX al probei derivate din sol-gel mai apar și maximele de difracție caracteristice metasilicaților de magneziu. Prezența oxidului de magneziu nelegat în cantitate mai mare în probele derivate din sol-gel, în comparație cu cele obținute prin sinteza ceramică se datorează caracterului particular al sintezei ortosilicaților prin metoda sol-gel. În condițiile prezentate, în care prin calcinarea xerogelurilor apar oxizi liberi intermediari, care au o reactivitate redusă. Apariția metasilicaților de magneziu a căror structură este formată din lanțuri

de tetraedre $[SiO_4]$ legate prin punți comune de oxigen este favorizată de legăturile siloxanice existente din etapa de gelifiere, rezultate prin condensarea grupărilor silanice.

În cazul probelor activate cu mangan și co-activate cu ceriu (sintetizate la același grad de dopare indiferent de compoziția rețelei gazdă) intensitatea emisiei luminescente este net superioară, în comparație cu cea a probelor obținute doar prin activare cu mangan. În același timp, apar deosebiri esențiale între spectrele de emisie ale probelor co-activate cu ceriu, în comparație cu cele activate doar cu mangan. Astfel, spectrele probelor co-activate cu ceriu conțin o bandă de emisie intensă (mai îngustă decât cea a probelor activate doar cu Mn^{2+}), situată în domeniul 600 – 635 nm, rezultată prin suprapunerea a două benzi cu maxime la aproximativ 615 nm și 621 nm. Poziția maximelor este aceeași, atât în cazul compozițiilor pe bază de metasilicați, cât și în cel al compozițiilor pe bază de ortosilicat sau intermediare.

Emisia cu intensitate maximă în acest din urmă caz o prezintă proba sintetizată cu exces de silice față de stoechiometria metasilicatului de magneziu. De asemenea și proba martor cu aceeași compoziție molară ca și proba cu intensitate maximă, sintetizată prin metoda ceramică, prezintă emisie luminescentă intensă.

BIBLIOGRAFIE

1. Becherescu D., Cristea V., Menessy, I.; Winter, F., *Chimia stării solide*, vol II, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987.
2. Becherescu, D.; Chiriac, V.; Menessy, I.; Winter, F., *al II-lea Colocviu Național Fundamente în Știința Silicaților*, București, 1986, 131.
3. Teoreanu, I., *Introducere în chimia fizică a stării solide – compuși oxidici*, vol I, Editura Didactică și Pedagogică, R.A., București, 1995.
4. Lazău, I., *Chimia fizică a stării solide - silicați*, vol Ia, Litografia Universității Tehnice Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1993.
5. Becherescu, D.; Cristea, V.; Menessy, I.; Winter, F., *Chimia stării solide*, vol I, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987, 113.
6. Solacolu, Ș.; Paul, F., *Chimia fizică a solidelor silicaticice*, Editura Dacia, Cluj - Napoca, 1984, 84.
7. Winter, F., *Chimia fizică a silicaților tehnici*, vol II, Litografia Institutului Politehnic "Traian Vuia", Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1971.
8. Baltă, P.; Biale, M., *al II-lea Colocviu Național Fundamente în Știința Silicaților*, București, 1986, 96.
9. Baltă, P., *al III-lea Colocviu Național Fundamente în Știința Silicaților*, București, 1990, 24.
10. Baltă, P.; Dumitrescu, O., *Mater. Constr.*, 1991, 21, 130.
11. Baltă, P.; Spurcaci, C., *Mater. Constr.*, 1995, 25, 27.
12. Macarovici, C. Gh.; Macarovici, D., *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Editura Academiei RSR, București, 1975.
13. Negoiu, D.; Negoiu, M., *Structura combinațiilor anorganice*, Editura Tehnică, București, 1987, 366.
14. Teoreanu, I.; Nicolescu, L.; Ciocea, N.; Moldovan, V., *Introducere în știința materialelor anorganice*, vol I, Editura Tehnică, București, 1987.
15. Lazău, I.; Jurca, R.M. *Chimia fizică a stării solide – silicați – Diagrame de faze*, vol II, Litografia Universității Tehnice Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1992.
16. Lazău, I.; Păcurariu, C., *Chimia fizică a stării solide - probleme*, Editura „Politehnica” Timișoara, 1998.

17. Lazău, I.; Jurca, R.M., *Chimia fizică a stării solide – silicați – Diagrame de faze*, vol III, Litografia Universității Tehnice Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1992.
18. Toropov, N.A.; Barzakovskij, V.P.; Lapin, V.V.; Kurceva, N.N.; Bojkova, A.I., *Diagrammy sostoânia silikatnyh sistem*, vyp. I, Izdatel'stvo "Nauka", Leningrad, 1969.
19. Bowen, N.L.; Anderson, O.A., *Amer. J. Sci.*, 1914, (4), 37, 222, 487., citat cf.17
20. Greig, J.W., *Am. J. Sci.*, 1927, (5), 13, 73, 1., citat cf. 17
21. Nikittin, V.D., *Izv. Sect. fiz-him. analiza IONH AN SSSR*, 1948, 16, (3), 29., citat cf. 17.
22. Solacolu, Ș., *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Editura Tehnică, București, 1968.
23. Abramovici, R., *Materii prime ceramice*, Litografia Institutului Politehnic "Traian Vuia", Facultatea de Chimie Industrială, Timișoara, 1974, 393.
24. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, tome IV, Masson et C^{ie}, Paris, 1958.
25. Foster, W.R., *J. Am. Cer. Soc.*, 1951, 34, 255.
26. Atlas, R., *J. Geol.*, 1952, 60, (2), 125, cf. *Ceram. Abstr.*, 1953, January, 17f.
27. Sarver, J.F.; Hummel, F.A., *J. Am. Cer. Soc.*, 1962, 45, (4), 152.
28. Smith, J.V., *Acta Cryst.*, 1959, 12, (7), 515.
29. Sarver, J.F.; Hummel, F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110, 726.
30. Ringwood, A.E., *Am. J. Sci.*, 1956, 254, 707.
31. Bunting, E.N., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 1930, 4, (1), 131, citat după 1.
32. Williamson, J.; Glasser, F.P., *Phys. Chem. Glasses*, 1964, 5, (2), 52.
33. Chang, C.C.; Shen, P., *Mat. Sci. & Engineer.*, 2000, A288, 42-46.
34. Ciontea Mirea, L.; Winter, F., *Mater. Constr.*, 1986, 16, 176.
35. Harrison, D.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, 210.
36. Maslennikova, G.N.; Fomina, H.P.; Glebyceva, A.I., *Steklo i Keram.*, 1975, 10, 26.
37. Maslennikova, G.N.; Glebyceva, A.I.; Fomina, H.P.; Vizir, L.A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, 1978, 14, 1885.
38. Tăvală, T.P.; Savii, C.; Eremie, L.; Popăilă, C.; Polverejan, C., *Mater. Constr.*, 1992, 22, 205.
39. Chin'Hang; Simonov, M.A.; Belov, N.V., *Sov. Phys. Cryst.*, 1970, 15, 387.
40. Stevels, A.L.N.; Vink, A.T., *J. Lumin.*, 1974, 8, 443.
41. Winter, F., *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Litografia Institutului Politehnic "Traian Vuia", vol.III, Facultatea de Chimie Industrială, Timișoara, 1972.
42. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, tome V, Masson et C^{ie}, Paris, 1962.

43. Gmelin, L., *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nummer 32, Zinc*, 8 Auflage, Verlag Chemie, GmbH, Leipzig - Berlin, 1927.
44. Eitel, W., *Silicate Science-Dry Silicate Systems*, vol II, Academic Press, New York, London, 1965, 432.
45. Glasser, F.P., *Am. J. Sci.*, 1958, 256, 398, citat cf. 44
46. Muan, A., *Am. J. Sci.*, 1959, 257, 297, citat cf. 44
47. Gmelin, L., *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Manganese (System no. 56), Compounds of Manganese with Silicon*, vol. C8, Springer - Verlag, Berlin - Heidelberg, 1982, 145.
48. Iverson, H.G.; Singleton, E.L., *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.*, 1967, No. 6905, 1-16, citat cf. 47.
49. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, tome XVI, Masson et C^{ie} Ed., Paris, 1960.
50. Singleton, E.L., Carpenter, L., Lundquist, R.V., *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.*, 1962, 5938, 1-31, citat cf. 47.
51. Bleifuss, R.L.; Tufford, G.L., *Trans. AIME*, 1968, 241, 204.
52. Morris, A.E.; Muan, A., *J. Metals*, 1966, 18, 957, citat cf. 47.
53. Matveev, G.M.; Agarkov, A.S.; Zhuravlev, A.K., *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 1972, 8, 399.
54. Glasser Dent, L.S.; Glasser, F.P., *Inorg. Chem.*, 1964, 3, (9), 1228-1230, cf. Chem. Abstr. 61, 1964, 15444f.
55. Glasser Dent, L.S.; Glasser, F.P., *Acta Cryst.*, 1965, 18, 455.
56. Čijikov, D.M., *Kadmij*, Izdatel'stvo "Nauka", Moskva, 1967, 25.
57. Hayashi, H.; Nakayama, N.; Yoshida, M., *Rep. Govt. Industr. Res. Inst. Nagoia*, 1964, 13, (7), 285, citat cf. 18.
58. Gmelin, L., *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nummer 33, Cadmium*, Achte Auflage, Verlag Chemie, GmbH, Leipzig - Berlin, 1925, 154.
59. Fișa JCPDS 26-272.
60. Toropov, N.A.; Barzakovskij, V.P.; Lapin, V.V.; Kurceva, N.N.; Bojkova, A.I., *Diagrammy sostoânii silikatnyh sistem*, vyp. III, Izdatel'stvo "Nauka", Leningrad, 1972.
61. Sarver, J.F.; Hummel, F.A., *J. Am. Cer. Soc.*, 1962, 45, 301.
62. Segnit, E.R.; Holland, A.E., *J. Am. Cer. Soc.*, 1965, 48, 409.
63. Bunting, E.N., *J. Am. Cer. Soc.*, 1930, 13, 5.
64. Sarver, J.F.; Katnack, F.L.; Hummel, F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 960.

65. Glasser, F.P.; Osborn, E.F., *J. Am. Cer. Soc.*, 1960, 43, 132.
66. Levin, E.M.; Robbin, C.R.; Mc. Murdie, H.F., *Phase Diagrams for Ceramist*, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964.
67. Jay, A.H.; Andrew, K.W., *J. Iron & Steel Inst.* 1946, 152, (2), 15, cf. *Ceramic Abstr.*, 1947, mai, 109c.
68. Lebedew, P., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1911, 70, (4), 301.
69. Kallenberg, S., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1914, 88, (3), 355.
70. Glasser, F.P., *Silikattechnik*, 1960, 11, 362.
71. Betehtin, A.G., *Lehrbuch der speziellen Mineralogie*, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.
72. Franz, K.A.; Kehr, W.G.; Siggel, A.; Wiczoreck, J.; Adam, W., în *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A15, VCH, Weinheim, 1990, 519.
73. Blasse, G.; Grabmaier, B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
74. Macarovici, D.; Popovici, E.J.; Hegedüs, Z; Aneculăese, M., *Substanțe luminescente*, Editura Tehnică, București, 1985.
75. Levšin, V.P., *Holodnoe svečenie*, Izdatel'stvo "Pravda", Moskva, 1949.
76. Orestov, H.L., *Holodnyj svet*, Gosudarstvennoe Izdatel'stvo Tehniko-Teoretičeskoj Literatury, Moskva, 1957, 18.
77. Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 3084-3103.
78. Stepanov, B. I.; Gribkovskij, V.P., *Vvedenie v teoriu luminescencii*, Izdatel'stvo Akademii Nauk BSSR, Minsk, 1963, 282.
79. Gurvič, A.M., *Vvedenie v fizičeskuu himiu kristallofosforov*, Izdatel'stvo "Vyššaâ škola", Moskva, 1982.
80. *** *Industrial Inorganic Pigments*, Buxbaum, G. Ed., VCH, Weinheim, 1993.
81. Welker, T., *J. Lumin.*, 1991, 48/49, 49.
82. Blasse, G., *J. Alloy. Compd.*, 1993, 192, 17.
83. Van den Hoek, W.J.; Jack, A.G., în *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol. A15, VCH, Weinheim, 1990, 115.
84. Piper, W.W.; DeLuca, J.A.; Ham, F.S., *J. Lumin.*, 1974, 8, 344.
85. Sommerdijk, J.L.; Bril, A.; De Jager, A.W., *J. Lumin.*, 1974, 8, 341.
86. Srivastava, A.M.; Beers, W.W., *J. Lumin.*, 1997, 71, 285.
87. Srivastava, A.M.; Doughty, D.A.; Beers, W.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, L190.
88. Srivastava, A.M.; Doughty, D.A.; Beers, W.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 4113.

89. Kirk, O., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4-th Ed., vol.15, John Wiley & Sons, New York, 1995, 562.
90. Nakamura, S., *M.R.S. Bull.*, 1997, 22 (2), 29.
91. Olinescu, R.; Greabu, M., *Chemiluminescența și bioluminescența*, Editura Tehnică, București, 1987, 13.
92. Garlick, G.F.J., *Encyclopedia of Physics*, Flügge, S. (ed.), vol. 26, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1958, 1.
93. Kittel, C., *Introducere în fizica corpului solid*, Editura Tehnică, București, 1971, 670.
94. Belenk'ij, E.F.; Riskin, I.V., *Himiâ i tehnologiâ pigmentov*, Gosudarstvennoe Naučno-Tehničeskoe Izdatel'stvo Himičeskoj Literatury, Leningrad, 1960, 730.
95. Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. I, Editura Tehnică, București, 1972, 988.
96. Stepanov, B.İ., *Vestnik Akad. Nauk SSSR*, 1968, 4, 26.
97. Curie, D., *Luminescence in Crystals*, Methuen & Co Ltd., London, 1963.
98. Weyl, W.A., *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology "THORNTON", Sheffield, 1986, 439.
99. Ropp, R.C., *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1991.
100. Selinger, S., *A kristályfosforok lumineszcenciája*, Dacia Könyvkiadó, Cluj, 1974.
101. Goldstein, A.; Chiriac, V., *Spectroscopia electronică a ionilor tranziționali în matrice vitroasă*, Seria Monografii de Chimie, 2-6, 1988, 16, Tipografia Universității din Timișoara.
102. STAS 2849/1-86. *Iluminat. Radiație optică. Emisie. Propagare și mărimi caracteristice generale.*
103. Becherescu, D.; Cristea, V.; Marx, F.; Menessy, I.; Winter, F., *Metode fizice în chimia silicaților*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
104. Schanda, J., *J. Lumin.*, 1974, 8, 507.
105. STAS 2849/3-86. *Iluminat. Receptoare de radiație optică.*
106. Luca, E., *Elemente de fizică modernă*, vol. II, Editura Junimea, Iași, 1976,
107. Murgulescu, I.G.; Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol.II,1, Editura Academiei RSR, București, 1979, 709.
108. Fok, M.V., *Vvedenie v kinetiku lûminescencii kristallofosforov*, Izdatel'stvo "Nauka", Moskva, 1964, 30.
109. Schmidt, W., *Optische Spectroskopie*, VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 1994, 189.
110. Atkins, P.W., *Tratat de chimie fizică*, Editura Tehnică, București, 1996, 539.

111. Chiriac, V.; Chiriac, V.A.; Menessy, I.; Simon, Șt.; Chiriac, A., *Dependența de temperatură a luminescenței*, Seria Monografii de Chimie, 4, 1994, 1, Tipografia Universității de Vest din Timișoara.
112. Blasse, G.; Brill, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 1067.
113. Dexter, D.L.; Klick, C.C.; Russell, G.A., *Phys. Rev.*, 1955, 100, 603.
114. Murgulescu, I.G.; Sahini, V.Em., *Introducere în chimia fizică*, vol.I,2, Editura Academiei RSR, București, 1978, 553.
115. West, R.A., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1990, 583.
116. Davies, J.J.; Garlick, G.F.J.; Richards, C.L.; Sowersby, G., *J. Lumin.*, 1974, 9, 267.
117. Garlick, G.F.J.; Richards, C.L., *J. Lumin.*, 1974, 9, 424.
118. Low, N.M.P.; Major, A.L., *J. Lumin.*, 1971, 4, 357.
119. Hewes, R.A.; Sarver, J.F., *Phys. Rev.*, 1969, 182, 427.
120. Garlick, G.F.J.; Richards, C.L., *J. Lumin.*, 1974, 9, 432.
121. Caro, P.; Porcher, P., *J. Lumin.*, 1979, 18/19, 257.
122. Fonger, W.H.; Struck, C.W., *J. Lumin.*, 1978, 17, 241.
123. Dexter, D.L., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 836.
124. Van Uitert, I.G.; Dearborn, E.F.; Rubin, J.J., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 1595.
125. Karpick, J.T.; Di Bartolo, B., *J. Lumin.*, 1971, 4, 309.
126. Pacheco, D.; Di Bartolo, B., *J. Lumin.*, 1976, 14, 19.
127. Blasse, G.; Brill, A., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 1920.
128. Blasse, G.; Brill, A., *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 3252.
129. Sommerdijk, J.L.; Van der Does de Bye, J.A.W.; Verberne, P.H.J.M., *J. Lumin.*, 1976, 14, 91.
130. Blasse, G.; Brill, A., *J. Lumin.*, 1970, 3, 18.
131. Sommerdijk, J.L.; Verstegen, J.M.P.J., *J. Lumin.*, 1974, 9, 415.
132. Verstegen, J.M.P.J.; Sommerdijk, J.L.; Verriet, J.G., *J. Lumin.*, 1973, 6, 425.
133. Stevels, A.L.N.; Verstegen, J.M.P.J., *J. Lumin.*, 1976, 14, 207.
134. Blasse, G.; Brill, A.; Bertens, J.A.A., *J. Electrochem. Soc.* 1968, 115, 395.
135. Blasse, G., *J. Chem Phys*, 1966, 45, 2356.
136. Van Uitert, I.G.; Linares, R.C.; Soden, R.R.; Ballman, A.A., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 702.
137. Szymanski, M., *J. Lumin.*, 1984, 29, 4, 433.

138. Blasse, G., *J. Lumin.*, 1976, 14, 231.
139. Hordijk, W.; Blasse, G., *J. Lumin.*, 1973, 6, 137.
140. Blasse, G.; Brill, A., *J. Lumin.*, 1970, 3, 109.
141. Blasse, G.; Brill, A., *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 2350.
142. Taylor, M.J. in *Modern Oxide Materials*, Cockayne, B. and Jones, D.W., Ed., Academic Press, London, New York, 1972, 120.
143. Pfahni, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1962, 109, 502.
144. Orșanskaâ, N.S.; Markovskij, L.Â., *Himiâ i Tehnologiâ Lúminoforov*, sub redacția Markovskij, L.Â., Izdatel'stvo "Himiâ", Moskva, 1964, p.75.
145. Lehmann, W., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 538.
146. Mo, C.M.; Li, H.; Liu, Y.S.; Zhang, Z.; Zhang, L.D., *J. Appl. Phys.*, 1998, 83, 4389.
147. Srivastava, A.M.; Sommerer, T.J., *Electrochem. Soc. Interface*, 1998, Summer, 28-31.
148. Chang, N.C., *J. Appl. Phys.*, 1963, 34, 3500.
149. Chang, N.C.; Gruber, J.B., *J. Chem Phys.*, 1964, 41, 3227.
150. Toma, S.Z.; Palumbo, D.T., *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 274.
151. Forest, H.; Ban, G., *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 474.
152. Sheng, K.C.; Korenovski, G.M., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 50.
153. Forest, H.; Ban, G., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 1999.
154. Buijs, M.; Meijerink, A.; Blasse, G., *J. Lumin.*, 1987, 37, 9.
155. Maestro, P.; Huguenin, D.; Seigneurin, A.; Deneuve, F.; Le Lann, P.; Berar, J.F., *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 1479.
156. Tissue, B.M., *Chem Mater.*, 1998, 10, 2837.
157. Konrad, A., *J. Appl. Phys.*, 1999, 86, 3129.
158. Fraknóy-Körös, V.; Gelencsér, P.; Lévy, B.; Vértes, A., *J. Lumin.*, 1975, 9, 467.
159. Jenkins, H.G.; Mc Keag, A.H.; Ranby, P.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1949, 96, 1.
160. Soules, T.F.; Bateman, R.L.; Hewes, R.A.; Kreidler, E.R., *Phys. Rev.*, 1967, B7, 1657.
161. Switch, P.R.; La Cout, J.L.; Hewat, A.; Young, R.A., *Acta Cryst.*, 1985, B41, 173.
162. Ryan, F.M.; Vodoklys, F.M., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 1814.
163. Soules, T.F.; Davis, T.S.; Kreidler, E.R., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 1056.
164. Davis, T.S.; Kreidler, E.R.; Parodi, J.A.; Soules, T.F., *J. Lumin.*, 1971, 4, 48.
165. De Boer, B.G.; Sakthivel, A.; Cagel, J.R.; Young, R.A., *Acta Cryst.*, 1991, B47, 683.
166. Mishra, K.C.; Patton, R.J.; Dale, E.A.; Das, T.P., *Phys. Rev.*, 1987, B 35, 1512.
167. Oomen, E.W.J.L.; Smit, W.M.A.; Blasse, G., *Mat. Chem. Phys.*, 1988, 19, 357.

168. Ryan, F.M.; Vodoklys, F.M., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 1819.
169. Walitsky, P.J.; Vodoklys, P.J., *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117, 1071.
170. Wachtel, A.; Ryan, F.M., *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, 693.
171. Apple, E.F., *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110, 374.
172. Ropp, R.C.; Mooney, R.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, 15.
173. Bril, A.; Wanmaker, W.L.; ter Vrugt, J.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 776.
174. Ropp, R.C., *J. Lumin.*, 1970, 3, 152.
175. Ropp, R.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 531.
176. Ropp, R.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 841.
177. Rao, R.P.; Devine, D.J., *J. Lumin.*, 2000, 87-89, 1260.
178. Awazu, K.; Muto, K., *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 282.
179. Brown, J.J.; Hummel, F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 1964, 111, 1052.
180. Brown, J.J.; Hummel, F.A., *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110, 1218.
181. Wollentin, R.W.; Lui Wei, C.K.; Nagy, R., *J. Electrochem. Soc.*, 1952, 99, 131.
182. Ropp, R.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1962, 109, 569.
183. Lagos, C.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117, 1189.
184. Lagos, C.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 1271.
185. Looney, J.R.; Brown Jr, J.J., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 470.
186. Palilla, F.C.; O' Reilly, B.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 1076.
187. Ryan, F.M., *J. Lumin.*, 1981, 24/25, 827.
188. Henderson, S.T.; Ranby, P.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1951, 98, 479.
189. Harrison, D.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, 217.
190. Dorenbos, P., *J. Lumin.*, 2000, 91, 91.
191. Blasse, G.; Bril, A., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 5139.
192. Tien, T.Y.; Gibbons, E.F.; DeLosh, R.G.; Zacmanidis, P.J.; Smith, D.E.; Stadler, H.L., *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, 278.
193. Yan, M.F.; Huo, T.C.D.; Ling, H.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134, 493.
194. Gibbons, E.F.; Tien, T.Y.; DeLosh, R.G.; Zacmanidis, P.J.; Stadler, H.L., *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, 835.
195. Ruan, S.K.; Zhou, J.G.; Zhong, A.M.; Duan, J.F.; Yang, X.B.; Su, M.Z., *J. Alloy. Compd.*, 1988, 277, 72.
196. Vaqueiro, P.; Lopez-Quintela, M.A., *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 161.
197. Happek, U.; Choi, J.; Srivastava, A.M., *J. Lumin.*, 2001, 94-95, 7.

198. Blasse, G.; Bril, A., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 5442.
199. Ohno, K.; Abe, T., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134, 2072.
200. Verstegen, J.M.P.J.; Stevels A.L.N., *J. Lumin.*, 1974, 9, 406.
201. Stevels, A.L.N.; Schrama-de Pauw, A.D.M., *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 691.
202. Stevels, A.L.N.; Schrama-de Pauw, A.D.M., *J. Lumin.*, 1976, 14, 147.
203. Jansen, S.R.; Migchels, J.M.; Hintzen, H.T.; Metselaar, R., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146, 800.
204. Blasse, G.; Wanmaker, W.L.; ter Vrugt, J.W., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 673.
205. Stevels, A.L.N.; Schrama-de Pauw, A.D.M., *J. Lumin.*, 1976, 14, 153.
206. Stevels, A.L.N., *J. Lumin.*, 1978, 17, 121.
207. Verstegen, J.M.P.J.; Radielović D.; Vrenken, L.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121, 1627.
208. Ravichandran, D.; Roy, R.; White, W.B.; Erdey, S., *J. Mater. Res.*, 1997, 12, 819.
209. Verstegen, J.M.P.J., *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121, 1623.
210. Popovici, E.J.; Aneculăese, M.; Nemeș, M.; Forgaciu, F., Macarovici, D., *Zilele Academice Timișene, Ediția IV^a, Secția Științe Chimice*, Editura Mirton, Timișoara, 1995, 94.
211. Borchardt, H.J., *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 504.
212. Kano, T.; Seki, S.; Chiou, S.Z., *J. Lumin.*, 1984, 29, 163.
213. Borchardt, H.J., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 3743.
214. Ropp, R.C., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 940.
215. Erdey, S.; Rodriguez, N.M.; Ainger, F.W.; White, W.B.; Ravichandran, D.; Cross, L.E., *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 99.
216. Burrus, H.L.; Paulusz, A.G., *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 976.
217. Faria, S.; Mehalchick, E.J., *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121, 305.
218. Tran, T.K.; Park, W.; Tomm, J.W.; Wagner, B.K.; Jacobsen, S.M.; Summers, C.J.; Yocom, P.N.; McClelland, S.K., *J. Appl. Phys.*, 1995, 78, 5691.
219. Yu, C.F.; Lin, P., *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 7191.
220. Poort, S.H.M.; Cetin, D.; Meijerink, A.; Blasse, G., *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 2179.
221. Hsu, K.H.; Chen, K.S., *Ceram. Int.*, 1999, 25, 339.
222. Hsu, K.H.; Yang, M.R.; Chen, K.S., *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, 1998, 9, 283.
223. Kho, J.G.; Park, H.D.; Kim, D.P., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, 20, 1035.
224. Jung, H.K.; Park, D.S.; Park, Y.C., *Mater. Res. Bull.*, 1999, 34, 43.

225. Minami, T.; Yamada, H.; Kubota, Y; Miyata, T, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 – Lett.*, 1997, 36, L1191.
226. Leverenz, H.W., *An Introduction to Luminescence of Solids*, Dover Publications, Inc., New York, 1968.
227. Chang, I.F.; Sai-Halasz, G.A., *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, 2458.
228. Chang, I.F.; Brownlow, J. W.; Sun, T.I.; Wilson, J.S., *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136, 3532.
229. Li, Q.H.; Komarneni, S.; Roy, R., *J. Mater. Sci.*, 1995, 30, 2358.
230. Chang, I.F., Shafer, M.W., *Appl. Phys. Lett*, 1979, 35, 229.
231. Sohn, K.S.; Cho, B.; Chang, H.; Park, H.D., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146, 2353.
232. Morell, A.; El Khiati, N., *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140, 2019.
233. Ouyang, X.; Kitai, A.H.; Xiao, T., *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 3229.
234. Miyata, T.; Minami, T.; Saikai, K.; Takata, S., *J. Lumin.*, 1994, 60-61, 926.
235. Kandarakis, I.; Cavouras, D.; Prassopoulos, P.; Kenellopoulos, E.; Nomicos, C.D.; Panayiotakis, G.S., *Appl. Phys. A - Mater. Sci. Process.*, 1998, 67, 521.
236. Barthou, C.; Benoit, J.; Benalloul, P.; Morell, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141, 524.
237. Perkins, H.K.; Sienko, M.J., *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 2398.
238. Palumbo, D.T.; Brown Jr, J.J., *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 117, 1184.
239. Sohn, K.S.; Cho, B.; Park, H.D., *J. Am. Cer. Soc.*, 1999, 82, 2779.
240. Robbins, D.J.; Caswell, N.S.; Avouris, Ph; Giess, E.A.; Chang; I.F.; Dove, D.B., *J. Electrochem. Soc.*; 1985, 132, 2784.
241. Yaguchi, M.; Mikami, T.; Hase, T., *US Pat. 4551397*, Nov. 5, 1985.
242. Takahara, T.; Ishii, T.; Oikawa, M., *US Pat. 4806822*, Feb. 21, 1989.
243. van der Kolk, E.; Dorenbos, P.; van Eijk, C.W.E., Bechtel, H.; Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C.R.; Wiechert, D.U., *J. Lumin.*, 2000, 87-89, 1246-1249.
244. Takahashi, T., *JP Pat. 63196683 A2*, Aug. 15, 1988.
245. Takahashi, T., *JP Pat. 1272689 A2*, Oct. 31, 1989.
246. Lazău, I.; Jurca, M.; Menessy, I., *Lucrările Conferinței Naționale de Chimie și Inginerie Chimică*, 1993, București, vol.3, 819.
247. Merkulov, A.G., *Zh. Neorg. Khim.*, 1960, 5, 297.
248. Su, K.; Don Tilley, T.; Sailor, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3459.
249. Khristov, Tc. I.; Popovich, N.V.; Galaktionov, S.S; Soschin, N.P., *Inorg. Mater. (Transl. of Neorg. Mater.)*, 1996, 32, 80, cf. Chem. Abstr. vol.124, 1996, 159157v.

250. Morimo, R.; Matae, K., *Mater. Res. Bull.*, 1989, 24, 175.
251. Morimo, R.; Mochinaga, R.; Kakamura, K., *Mater. Res. Bull.*, 1994, 25, 751.
252. Di Giacomo, G.M., *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 313.
253. Morimo, R.; Hamada, T., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1994, 11, 1002, cf. Chem. Abstr. vol. 122, 1995, 41443 c.
254. Kasenga, A.F.; Gray, L.F.; Henson, T.L.; MacInnis, M.B., *US Pat. 4892757*, Jan. 9, 1990.
255. Forster, C.M.; Kasenga, A.F., Chau, C.N., *US Pat. 5611961*, March 18, 1997.
256. Taubner, F.R.; Sigai, A.G.; Chenot, C.F.; Minnier, H.B., *U.S. Pat. 196234*, March 23, 1993.
257. Peters, T.E.; Hunt, R.B.; Sigai, A.G., *U.S. Pat. 5039449*, Aug. 13, 1991.
258. Gomez de Mesquita, A.H.; Bril, A., *Mater. Res. Bull.*, 1969, 4, 643.
259. Shmulovich, J.; Berkstresser, G.W.; Brandle, C.D.; Valentino, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 3141.
260. Gilliland, J.W., *J. Lumin.*, 4, 1971, 345.
261. Winter, F.; Menessy, I.; Lazău, I.; Marx, F., *Metode de investigație și de analiză în chimia solidului*, Litografia Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, Facultatea de Tehnologie Chimică, Timișoara, 1983.
262. Enache, C.; Socoliuc, V.; Savii, C.; Popovici, M.; Dascălu, D.; Turcu, M., *Proceedings of The IVth International Symposium "Regional Multidisciplinary Research"*, Romania-Yugoslavia-Hungary, 2000, S.C. Infotim S.A. – Editura Sudură, Timișoara 2001, I S B N: 99425-8-X, 623.
263. Dodoc, P., *Teoria și construcția aparatelor optice*, Editura Tehnică, București, 1989, 75.
264. *** *Technical Bulletin, Fluorescence Microscope*, Nikon Corporation, 1998, 11.
265. Budnikov, P.P.; Ginstling, A.M., *Reakcii v smesâh tverdyh vesestv*, Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu, Moskva, 1965.
266. Jander, W.; Riehl, H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1941, 246, 81.
267. Borchardt, G.; Schmalzried, H., *Ber. DKG.*, 1972, 49, 395.
268. Wilke, K., *Z. Phys. Chem.*, 1963, 224, 51.
269. Gashurov, G.; Levine, A.K., *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114, 378.
270. Enache, C.; Menessy, I.; Savii, C.; Jurca, R.M.; Șimon, Ș., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ.*, 1999, 44 (1), 67.
271. Korablev, N.M.; Gavrilov, V.V.; Porošin, V.N.; Vinnikova, V.I.; Aslanukova, M.M.; Semin, E.G., *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 1978, 14, 1483.

272. Takagi, K., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1962, 65, 847, cf. Chem. Abstr. 58, 1963, 1012h.
273. Enache, C.; Menessy, I.; Savii, C.; Gogu, O.; Popovici, M., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ.*, 1999, 44 (1), 24.
274. Levšin V.L., *Fotoluminescenciâ židkih i tverdyh vešestv*, Gosudarstvennoe Izdatel'stvo Tehniko-Teoretičeskoj Literatury, Moskva, Leningrad, 1951.
275. Menessy, I.; Chiriac, V.; Enache, C.; Savii, C.; Simon, Ș., *Zilele Academice Timișene. Ediția a IV-a, Secția Științe Chimice*, Editura Mirton, Timișoara, 1995, 301.
276. Klick, C.C., *Phys. Rev.*, 1952, 85, 154.
277. Klick, C.C.; Schulman, J.H., *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, 42, 910.
278. Ahmadi, T.S.; Haase, M.; Weller, H., *Mater. Res. Bull.*, 2000, 35, 1869.
279. Vlam, C.C., *J. Opt. Soc. Am.*, 1951, 41, 558.
280. Klick, C.C.; Schulman, J.H., *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, 40, 509.
281. E. Sun, X.W.; Kwok, H.S., *Appl. Phys. A, Mater. Sci. & Proc.*, 1999, A69, S39.
282. Menessy, I.; Chiriac, V.; Enache, C.; Savii, C.; Simon, Ș., *Zilele Academice Timișene. Ediția a IV-a, Secția Științe Chimice*, Editura Mirton, Timișoara, 1995, 317.
283. Brownlow, J.M.; Chang, I.F., *U.S. Pat. 4.440.831*, Apr.3, 1984.
284. Todor, D.N., *Analiza termică a mineralelor*, Editura Tehnică, București, 1972.
285. Kubas, Z.; Orewczyk, J., *Thermal analysis, Proc. 4th ICTA, Budapest*, 1974, vol.1. Buzás. I. Ed., Akadémiai KIADÓ, Budapest, 1975, 517.
286. Korablev, N.M.; Semin, E.G.; Sidorov, P.M.; Aslanukova, M.M.; Fedorov, S.V., *Zh Prikl. Khim.* 1979, 52, 1957.
287. Savii, C.; Eremie, L.; Enache, C.; Benea, L.; Popovici, M.; Al II-lea Simpozion Internațional Cercetarea Interdisciplinară Zonală Iugoslavia - România - Ungaria "Știință - Tehnologie - Societate" - Timișoara, Editura Mirton, Timișoara, 1998, 503.
288. Mason T.J., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A - Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 1999, 357 (1751), 355.
289. Mason, T.J.; Lorimer, J.P., *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1988.
290. Suslick, K.S.; Price, G.J., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, 29, 295.
291. Suslick K.S., *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, ed. R.W.Cahn. Oxford, Pergamon, 3rd Suppl., 1993, 2093.
292. Suslick, K.S., *M.R.S. Bull.*, 1995, 20 (4), 29.
293. Vînătoru, M.; Mason, T.J., *Rev. Chim.*, 1997, 48 (5), 383.

294. Enache, C.; Savii, C.; Popovici, M.; Șora, I.; Nicoară, D.; Todincă, A., *Ann. West Univ. Timișoara, Ser. Chem.*, 2000, 9 (2), 151.
295. Nicoară, D., *Teză de doctorat*, Universitatea "Politehnica" Timișoara, 2000.
296. Enache, C.; Savii, C.; Popovici, M.; Socoliuc, V.; Turcu, M.; Dascălu, D., *Ann. West Univ. Timișoara, Ser. Chem.*, 2000, 9 (2), 161.
297. Enache, C.; Turcin, R.; Savii, C.; Popovici, M.; Jurca, R.M.; Socoliuc, V., *International Conference on Advanced Materials and Structures, AMS 2002, Timișoara, România, 2002, Abstract Book*, p.74, acceptată publicare *J. Optoelect. Adv. Mater.*
298. Klein, L.C., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1993, 23, 437.
299. Schmidt, H., *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, 51.
300. Narula, C. K., *Ceramic Precursor Technology and Its Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1994.
301. Segal, D., *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, 1991.
302. Hench, L.L.; Vasconcelos, W., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1990, 20, 269.
303. Guglielmi, M.; Carturan, G., *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, 16.
304. Guglielmi, M.; Scarinici, G.; Maliavski, N.; Bertoluzza, A.; Fagnano, C.; Morelli, M.A., *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, 292.
305. ****Materials Science and Technology*, Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J., Ed., vol.17A, Part I, Brook, R.J., Volume Editor, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1993.
306. Lin, J.; Sängler, D.U.; Mennig, M.; Bärrner, K., *Thin Solid Films*, 2000, 360, 39.
307. Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., New York, 1990.
308. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A., *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, 63, 1.
309. Avnir, D.; Kaufman, V.R., *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, 92, 180.
310. ****Materials Science and Technology*, Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J., Ed., vol.9, Zarzycki, J. Volume Editor, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991, 103.
311. Zarzycki, J., *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, 1991, 455.
312. Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F., *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, 65.
313. Segal, D., *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 1297.
314. Zhang, H.X.; Buddhudu, S.; Kam, C.H.; Zhou, Y.; Lam, Y.L.; Wong, K.S.; Ooi, S.L.; Ng, S.L.; Que, W.X., *Mater. Chem. Phys.*, 2001, 68, 31.

315. Zhang, Q.Y.; Pita, K.; Ye, W.; Que, W.X., *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 351, 163.
316. Zhang, H.X.; Kam, C.H.; Zhou, Y.; Han, X.Q.; Buddhudu, S.; Lam, Y.L.; Chan, C.Y., *Thin Solid Films*, 2000, 370, 50.
317. Terry, K.W.; Tilley, T.D., *Chem. Mater.*, 1991, 3, 1001.
318. Păcurariu, C.; Lazău, I.; Ștefănescu, M., *Mater. Constr.*, 1998, 28, 9.
319. Păcurariu, C., *Teză de doctorat*, Universitatea "Politehnica" Timișoara, 1997, 123.
320. Spacu, P.; Gheorghiu, C.; Stan, M.; Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol II, Editura Tehnică, București, 1978, 480.
321. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol I, Editura Tehnică, București, 1972.
322. Zaharescu, M.; Pîrlog, C.; Crișan, M.; Sahini, M., *Rev. Roum. Chim.*, 1989, 34, 703.
323. *** *Handbook of Chemistry and Physics*, Hodgman, C.D. Ed., The Chemical Rubber Co. Publishing, Cleveland, Ohio.
324. Bruni, S.; Cariati, F.; Casu, M.; Lai, A.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Solinas, S., *Nanostructured Materials*, 1999, 11, 573.
325. Hester, R.E.; Scaife, C.W.J., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 5253.
326. Makita, K.; Akamatsu, Y.; Takamatsu, A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1999, 14, 175.
327. Lopez, T.; Navarrete, J.; Gomez, R.; Adem, E.; Boldú, J.L.; Muñoz, E.; Novaro, O., *Mater. Lett.*, 1999, 38, 1.
328. Pirard, J.P.; Petit, P.; Mohsine, A.; Michaux, B.; Noville, F.; Lecloux, A.J., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, 2, 875.
329. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd. Ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
330. Savii, C.; Popovici, M.; Enache, C.; Subrt, J.; Niznansky, D.; Bakardzieva, S.; Caizer, C.; Hrianca, I., *Solid State Ionics*, 2002, 151, 219.
331. Stan, M.; Vasilescu, A.; Moscu, S.; Zaharescu, M., *Rev. Roum. Chim.*, 1998, 43, 425.
332. Llusar, M.; Monrós, G.; Tena, M. Á.; Vicent, J.B.; Badenes, J.A., *Br. Ceram. Trans.*, 1999, 98, 113.
333. May, M.; Asomoza, M.; Lopez, T.; Gomez, R., *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2395.
334. McDevitt, N.T.; Baun, W.L., *Spectrochimica Acta*, 1964, 20, 799.
335. Bentley, F.F.; Smithson, L.D.; Rozek, A.L., *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies $\sim 700-300 \text{ cm}^{-1}$* , Interscience Publishers John Wiley & Sons, New York, London, 1968.

336. Ferraro, J.R., *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971.
337. Kakazey, M.M.; Melinkova, V.A.; Sreckovic, T.; Tomila, T.V., *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 1691.
338. Nenițescu, C.D. *Chimie Generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
339. Hurt, J.C.; Phillips, C.J., *J. Am. Cer. Soc.*, 1970, 53, 269.
340. Lin, C.C.; Shen, P., *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, 281, 171.
341. Maliavski, N.I.; Dushkin, O.V.; Sacrinci, G., *Ceramics-Silikaty*, 2001, 45, 48.
342. Yurieva, T.M.; Kustova, G.N.; Minyukova, T.P.; Poels, E.K.; Blik, A.; Demeshkina, M.P.; Plyasova, L.M.; Krieger, T.A.; Zaikovskii, V.I., *Mat. Res. Innovat.*, 2001, 5, 3.
343. *** Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Kommission for Spektroskopie, *Mineralspectrum*, Horst Moenke Akademie - Verlag - Berlin, 1962.
344. Weidleim, J.; Muller, U.; Dehnicke, K., *Schwingungsfrequenze II*, Georg Thieme, Verlag, Stuttgart, 1986.
345. Flynn, Jr., C.M. *Chem. Rev.*, 1984, 84, 31.
346. Lazău, I.; Jurca, M.; Simon, Șt., *Mater. Constr.*, 1992, 22, (4), 286-289.
347. Babușkin, V.I.; Matveev, G.M.; Mcedlov-Petrosian, O.P., *Termodinamika silikatov*, Stroizdat, Moskva, 1986.
348. Von Koltermann, M., *Ber. DKG.*, 1965, 42, 6.
349. Kolpakova, A.A.; Markovskij, L.Â.; *Himiă i tehnologiă lûminoforov* pod red. Markoskogo, L.Â., Izdatel'stvo „Himiă”, Moskva, 1964, 102.
350. Bondar, V.D., *Creation and Investigation of Properties of Thin Film Phosphors for Flat Displays*, URL: www.stcu.kiev.ua/proposal/standart/0613/.
351. Enache, C.; Turcin, R.; Savii, C.; Socoliuc, V.; Popovici, M.; Dascălu, D.; Ionescu, C., *Ann. West Univ. Timișoara, Ser. Chem.*, 2002, 11 (1), 71.
352. Enache, C.; Turcin, R.; Savii, C.; Socoliuc, V.; Dascălu, D., *Ann. West Univ. Timișoara, Ser. Fiz. Sci.*, 2002, 43, 150.
353. Enache, C.; Savii, C.; Popovici, M.; Socoliuc, V.; Șora, I.; Nicoară, D., *Ann. West Univ. Timișoara, Ser. Chem.*, 1999, 8 (2), 143.
354. Enache, C.; Savii, C.; Socoliuc, V.; Jurca, R.M.; Popovici, M., *The 3-rd Conference on Condensed Matter Physics, 1999, Timișoara*, Abstracts Book, p.63., trimis spre publicare *J. Optoelect. Adv. Mater.*

355. Jones, S.A.; Burlitch, J.M.; Duchamp, J.C.; Duncan, T.M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1999, 15, 201.
356. Srnak, Z.; Sysala, O.; Hajek, B., *Silikaty*, 1985, 29, 79.
357. Kazakos, A.; Komarneni, S.; Roy, R., *Mater. Lett.*, 1990, 9, 405.
358. Mitchell M.B.D.; Jackson, D.; James P.F., *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 1998, 13, 359.
359. Ban, T.; Ohya, Y.; Takahashi, Y., *J. Amer. Cer. Soc.*, 1999, 82, 22.
360. Mitchell M.B.D.; Jackson, D.; James P.F., *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 1999, 15, 211.