

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA ALUMINATULUI DE ZINC NEDOPAT ȘI DOPAT CU IONI AI METALELOR DE TRANZIȚIE ȘI AI PĂMÂNTURILOR RARE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Fiz. Iasmina Miron

Conducător științific:

Referenți științifici:

CS I dr. fiz. Ioan Grozescu

Prof.dr.ing. Ioan Lazău

Prof.dr. emerit Nicolae Avram

CP dr. hab. Emil Rusu

Ziua susținerii tezei: 26.09.2012

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2012

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat de față a fost elaborată pentru obținerea titlului de doctor în științe și este rezultatul unei munci în echipă pe care am desfășurat-o în cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara și în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara.

Pe întreg parcursul stagiului de doctorat am avut deosebita plăcere de a fi îndrumată de **CS I dr. Fiz. Ioan Grozescu**, căruia, doresc să îi mulțumesc pentru sprijinul necondiționat de care m-am bucurat în tot acest timp.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei **Prof. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin**, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara și domnia **Prof. dr. ing. Ioan Lazău** de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, **CP dr. hab. Emil Rusu** de la Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii Industriale Chișinău și **Prof. dr. emerit Nicolae Avram** de la Universitatea de Vest din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru timpul acordat lucrării.

Mulțumiri speciale doresc să acord doamnei **CS III dr. Corina Enache**, care m-a sprijinit și m-a îndrumat cu profesionalism, răbdare și înțelegere în toată această perioadă și care m-a învățat că cercetarea științifică presupune munca în echipă.

Mulțumesc colegilor mei de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara pentru ajutorul și sprijinul acordat de-a lungul timpului, în special doamnei **CS III dr. Mihaela-Ionela Bîrdeanu**.

Mulțumesc domnului **Șef lucrări dr. ing. Radu Lazău** de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara pentru sprijinul acordat în determinarea coordonatelor tricromatice ale materialelor, precum și în testarea experimentală a acestor materiale.

Mulțumesc în mod special bunicului meu, care a fost tot timpul alături de mine și care, în momentul de față, ar fii mândru de ceea ce am devenit, surorii mele care a avut întotdeauna încredere în mine și soțului meu care m-a sprijinit necondiționat și mi-a fost alături în permanență, și când eram bucuroasă datorită rezultatelor obținute, dar și în momentele grele în care simțeam că povara este prea mare și nu mai aveam încredere în forțele proprii.

Dedic această teză cu multă dragoste soțului meu, **Dan Miron** și bunicului meu, **Milorad Milovan**.

Miron, Iasmina

Sinteza și caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 2, Editura Politehnica, 2012, 108 pagini, 100 figuri, 12 tabele.

ISSN: 2285-1720

ISSN-L: 2285-1720

ISBN: 978-606-554-529-8

Cuvinte cheie: $ZnAl_2O_4$, Pigmenți ceramici, Luminescență, Hidrotermal, Coprecipitare.

Rezumat,

Necesitatea dezvoltării unor materiale cu proprietăți optice avansate pentru aplicații industriale, a determinat un interes crescând al oamenilor de știință pentru obținerea materialelor cu structură spinelică. Aluminatul de zinc este un astfel de material ce poate fi un candidat bun pentru diverse aplicații. Aluminatul de zinc cu structură spinelică normală prezintă un interes mare datorită proprietăților sale speciale. Acest material are o bandă interzisă de 3,8 eV și de aceea poate fi utilizat ca material optic, dielectric sau ca și material conductor transparent. De asemenea, acest tip de material prezintă stabilitate termică înaltă, rezistență mecanică mare, necesită o temperatură joasă de sinterizare, prezintă o aciditate scăzută a suprafeței și difuzie mare. Pentru a putea fi utilizat în aplicații precum pigmenți ceramici sau materiale luminescente pentru realizarea dispozitivelor fotoelectronice, acesta poate fi dopat, prin substituție sau interstițial, cu diverși ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare.

Scopul tezei constă în obținerea unor materiale pe bază de aluminat de zinc nedopate și dopate, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare pentru aplicații practice în industria pigmentilor ceramici și în realizarea dispozitivelor fotoelectronice. Materialele spinelice de aluminat de zinc nedopat și dopat s-au sintetizat prin două metode: metoda hidrotermală și metoda coprecipitării. Caracterizarea materialelor obținute s-a realizat prin metode fizico-chimice specifice pentru a pune în evidență structura cristalină, forma de cristalizare preferențială, compoziția elementală, precum și proprietățile lor optice. Proprietățile optice ale materialelor obținute au fost corelate cu cu posibilele aplicații practice.

CUPRINS

Listă de abrevieri	i
Listă de figuri	ii
Listă de tabele	vi
Introducere	7
Capitolul 1. Materiale cu structură spinelică de tipul AB_2O_4	9
Capitolul 2. Metode de sinteză și caracterizare a aluminatului de zinc ($ZnAl_2O_4$)	12
2.1. Metode de sinteză a aluminatului de zinc	12
2.1.1. Metoda hidrotermală	13
2.1.2. Metoda coprecipitării	14
2.2. Metode de caracterizare a aluminatului de zinc	15
2.2.1. Difrakția de raze X (XRD)	15
2.2.2. Microscopie electronică de transmisie (TEM)	17
2.2.3. Microscopie de forță atomică (AFM)	18
2.2.4. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	19
2.2.5. Spectroscopia UV-VIS-NIR	20
2.2.6. Fotoluminescența (PL)	21
Capitolul 3. Sinteza hidrotermală și caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat	25
3.1. Sinteza aluminatului de zinc prin metoda hidrotermală	25
3.2. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} , Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} , Tb^{3+})	28
3.2.1. Caracterizarea materialelor prin difracție de raze X	28
3.2.2. Caracterizarea materialelor prin microscopie electronică de transmisie (TEM)	38
3.2.3. Caracterizarea suprafeței materialelor prin microscopie de forță atomică (AFM)	42
3.2.4. Caracterizarea materialelor prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	47
3.2.5. Caracterizarea materialelor prin spectroscopie UV-VIS-NIR	51
3.2.6. Fotoluminescența (PL) materialelor	57
3.3. Concluzii	59
Capitolul 4. Sinteza prin metoda coprecipitării și caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat	61
4.1. Sinteza aluminatului de zinc prin metoda coprecipitării	61
4.2. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat obținut prin metoda coprecipitării	62
4.2.1. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat prin difracție de raze X	62
4.2.2. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat prin microscopie electronică de transmisie (TEM)	68
4.2.3. Caracterizarea suprafeței materialelor prin	

microscopie de forță atomică (AFM)	73
4.2.4. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	78
4.2.5. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat prin spectroscopie UV-VIS-NIR	81
4.2.6. Fotoluminescența materialelor	86
4.3. Concluzii	89
Capitolul 5. Testarea aluminatului de zinc dopat cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare	91
5.1. Testarea aluminatului de zinc dopat cu ioni ai metalelor de tranziție	92
5.2. Testarea aluminatului de zinc dopat cu ioni ai pământurilor rare	95
5.3. Concluzii	97
Capitolul 6. Concluzii finale	98
Bibliografie	103

Listă de abrevieri

FED - dispozitive catodoluminescente cu emisie în câmp electric
LCD - dispozitive cu cristale lichide
VFD - dispozitive fluorescente în vid
XRD - difracție de raze X
TEM - microscopie electronică de transmisie
EDX - spectroscopie cu energie dispersivă de raze X
AFM - microscopie de forță atomică
FT-IR - spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier
UV - ultraviolet
VIS - vizibil
UV-VIS-NIR - spectroscopie în ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat
PL - fotoluminescență
HRTEM - microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție
SAED - difracție de electroni
 λ - lungime de undă
 θ - unghiul de difracție Bragg
(hkl) - indici Miller
 d_{hkl} - echidistanțele planelor reticulare
I - intensitatea luminii
 I_0 - intensitatea luminii incidente
T - transmitanța
A - absorbanța
R - reflectanța
d - dimensiunea medie a cristalitelor
 λ_{ex} - lungime de undă de excitație
 λ_{em} - lungime de undă de emisie
 L^* , a^* și b^* - coordonate tricromatice

Listă de figuri

- Figura 1.1.** Structura cristalină a aluminatului de zinc: (a) poziționarea ionilor de Zn^{2+} în rețeaua cristalină și (b) poziționarea ionilor de Al^{3+} în rețeaua cristalină
- Figura 2.1.** Autoclava utilizată în sinteza hidrotermală
- Figura 2.2.** Difractometrul de raze X
- Figura 2.3.** Microscopul electronic de transmisie (TEM)
- Figura 2.4.** Microscopul de forță atomică (AFM)
- Figura 2.5.** Spectrometrul FT-IR
- Figura 2.6.** Spectrofotometrul UV-VIS-NIR
- Figura 2.7.** Mecanismul fenomenului de fluorescență
- Figura 2.8.** Mecanismul fenomenului de fosforescență
- Figura 2.9.** Spectrometrul de luminescență
- Figura 2.10.** Accesoriu pentru probele sub formă de pulberi: (a) accesoriul pentru pulberi și (b) suportul pentru acest accesoriu
- Figura 2.11.** Forma spectrului înregistrat cu programul FL WinLab
- Figura 3.1.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4$ obținut la temperatura de $180^\circ C$ și timpii de autoclavare: a) 4h, b) 8h, c) 12h, d) 24h
- Figura 3.2.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4$ obținut la temperatura de $220^\circ C$ și timpii de autoclavare: a) 4h, b) 8h, c) 12h, d) 24h
- Figura 3.3.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4$ obținut la $220^\circ C$ timp de 8 ore
- Figura 3.4.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4$ supus tratamentului termic la: (a) $600^\circ C$ timp de 5h; (b) $800^\circ C$ timp de 5h; (c) $1000^\circ C$ timp de 5h
- Figura 3.5.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4$: (a) obținut la $220^\circ C$; (b) supus tratamentului termic la $1000^\circ C$ timp de 3h
- Figura 3.6.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1
- Figura 3.7.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1
- Figura 3.8.** (a) Spectrele de difracție de raze X utilizate pentru identificarea fazelor cristaline prezente în materialele de $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ și (b) Mărirea planului reticular (440)
- Figura 3.9.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1
- Figura 3.10.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1
- Figura 3.11.** (a) Spectrele de difracție de raze X utilizate pentru identificarea fazelor cristaline prezente în materialele de $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ și (b) Mărirea planului reticular (440)
- Figura 3.12.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1
- Figura 3.13.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1
- Figura 3.14.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1
- Figura 3.15.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1
- Figura 3.16.** Imagini TEM ale: (a) $ZnAl_2O_4$; (b) $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (0,1); (c) $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (0,1); (d) $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ (0,1); (e) $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ (0,05)
- Figura 3.17.** Imagini HRTEM ale: (a) $ZnAl_2O_4$; (b) $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (0,1); (c) $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (0,1); (d) $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ (0,1); (e) $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ (0,05)

- Figura 3.18.** Imagini SAED ale: (a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (0,1); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (0,05)
- Figura 3.19.** Spectrele EDX ale: (a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (0,1); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (0,05)
- Figura 3.20.** Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul ZnAl_2O_4 tratat termic la 1000°C
- Figura 3.21.** Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1
- Figura 3.22.** Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1
- Figura 3.23.** Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1
- Figura 3.24.** Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1
- Figura 3.25.** Spectrul FT-IR al ZnAl_2O_4 tratat termic la 1000°C
- Figura 3.26.** Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1
- Figura 3.27.** Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1
- Figura 3.28.** Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1
- Figura 3.29.** Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1
- Figura 3.30.** Spectrul de reflexie difuză al ZnAl_2O_4 tratat termic la 1000°C
- Figura 3.31.** Spectrul de absorbție al ZnAl_2O_4 tratat termic la 1000°C
- Figura 3.32.** Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1
- Figura 3.33.** Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1
- Figura 3.34.** Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1
- Figura 3.35.** Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1
- Figura 3.36.** Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1
- Figura 3.37.** Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1
- Figura 3.38.** Mărirea intervalului 330 – 480 nm din figura 3.37.
- Figura 3.39.** Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1
- Figura 3.40.** Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1
- Figura 3.41.** Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1
- Figura 3.42.** Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1 înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm}$
- Figura 3.43.** Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1 înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$
- Figura 3.44.** Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1
- Figura 3.45.** Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1 înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 234 \text{ nm}$
- Figura 4.1.** Spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.2. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.3. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.4. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.5. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.6. Imagini TEM ale: (a) ZnAl_2O_4 , (b) $\text{Co}^{2+}(0,1)$, (c) $\text{Ni}^{2+}(0,1)$, (d) $\text{Eu}^{3+}(0,1)$, (e) $\text{Tb}^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.7. Imagini HRTEM ale: (a) ZnAl_2O_4 , (b) $\text{Co}^{2+}(0,1)$, (c) $\text{Ni}^{2+}(0,1)$, (d) $\text{Eu}^{3+}(0,1)$, (e) $\text{Tb}^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.8. Imagini SAED ale: (a) ZnAl_2O_4 , (b) $\text{Co}^{2+}(0,1)$, (c) $\text{Ni}^{2+}(0,1)$, (d) $\text{Eu}^{3+}(0,1)$, (e) $\text{Tb}^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.9. Spectrele EDX ale: (a) ZnAl_2O_4 , (b) $\text{Co}^{2+}(0,1)$, (c) $\text{Ni}^{2+}(0,1)$, (d) $\text{Eu}^{3+}(0,1)$, (e) $\text{Tb}^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.10. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.11. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Figura 4.12. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

Figura 4.13. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

Figura 4.14. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

Figura 4.15. Spectrul FT-IR al ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.16. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Figura 4.17. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

Figura 4.18. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

Figura 4.19. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

Figura 4.20. Spectrul de reflexie difuză al ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.21. Spectrul de absorbție al ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Figura 4.22. Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Figura 4.23. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

- Figura 4.24.** Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$
- Figura 4.25.** Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$
- Figura 4.26.** Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$
- Figura 4.27.** Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$
- Figura 4.28.** Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$
- Figura 4.29.** Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$
- Figura 4.30.** Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$
- Figura 4.31.** Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm}$
- Figura 4.32.** Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$
- Figura 4.33.** Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$
- Figura 4.34.** Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 234 \text{ nm}$
- Figura 5.1.** (a) Spectrul de reflexie difuză și (b) reprezentarea grafică a coordonatelor tricromatice ale $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Co} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic 1000°C
- Figura 5.2.** (a) Spectrul de reflexie difuză și (b) reprezentarea grafică a coordonatelor tricromatice ale $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C
- Figura 5.3.** Imaginea materialelor pe bază de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Co} = 1:2:0,1$) și $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$)
- Figura 5.4.** Pigmenții pe bază de aluminat de zinc dopat, prin substituție, cu cobalt și nichel
- Figura 5.5.** Cutie neagră utilizată la testarea ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+}
- Figura 5.6.** Aluminat de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} (a) și ioni de Tb^{3+} (b) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic 1000°C
- Figura 5.7.** Aluminat de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} (a) și ioni de Tb^{3+} (b) după iradiere cu lumină UV
- Figura 5.8.** (A) Spectrul de excitație și (B) spectrul de emisie (înregistrat la 253 nm (a) și 396 nm (b)) al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C
- Figura 5.9.** (a) Spectrul de excitație și (b) spectrul de emisie al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Tb^{3+} obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Listă de tabele

- Tabelul 3.1.** Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4$ tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 3.2.** Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 3.3.** Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 3.4.** Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 3.5.** Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 4.1.** Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4$ obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 4.2.** Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 4.3.** Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 4.4.** Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 4.5.** Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 5.1.** Coordonatele tricromatice ale $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,1) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la $1000^\circ C$
- Tabelul 5.2.** Coordonatele tricromatice ale $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,1) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la $1000^\circ C$

INTRODUCERE

Necesitatea dezvoltării unor materiale cu proprietăți optice avansate pentru aplicații industriale, a determinat un interes crescând al oamenilor de știință pentru obținerea materialelor cu structură spinelică. Aluminatul de zinc este un astfel de material ce poate fi un candidat bun pentru diverse aplicații. Însă, în fază pură, aluminatul de zinc este un semiconductor transparent și, de aceea, pentru a putea fi utilizat în aplicații precum pigmenți ceramici sau materiale luminescente pentru realizarea dispozitivelor fotoelectronice, acesta poate fi dopat, prin substituție sau interstițial, cu diverși ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare.

Ținând cont de aceste observații, scopul tezei constă în obținerea unor materiale pe bază de aluminat de zinc dopate, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare pentru posibile aplicații practice în industria pigmentilor ceramici și, respectiv pentru realizarea dispozitivelor fotoelectronice. Am realizat sinteza acestor materiale prin două metode: metoda hidrotermală și metoda coprecipitării, iar caracterizarea lor am realizat-o prin metode fizico-chimice specifice pentru a pune în evidență structura cristalină, forma de cristalizare preferențială, puritatea materialelor precum și proprietățile lor optice. Am realizat testarea materialelor obținute pentru a corela proprietățile fizice ale acestora cu posibilele aplicații practice.

Obiectivele generale avute în vedere pentru atingerea scopului tezei au fost:

- realizarea unui studiu bibliografic elaborat pentru elucidarea structurii spinelului de aluminat de zinc, proprietățile acestuia, precum și aplicațiile posibile în funcție de natura ionilor de dopant utilizați;
- determinarea condițiilor optime de sinteză și proiectarea metodelor de sinteză;
- sinteza prin metoda hidrotermală și metoda coprecipitării a aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare;
- caracterizarea morfo-structurală a materialelor obținute prin difracție de raze X, microscopie electronică de transmisie și microscopie de forță atomică;
- caracterizarea materialelor obținute prin spectroscopie FT-IR pentru a determina puritatea acestora;
- caracterizarea materialelor obținute prin spectroscopie UV-VIS-NIR și fotoluminescență pentru a determina proprietățile optice ale acestora;
- testarea materialelor obținute.

Teza de doctorat este structurată pe șase capitole.

În Capitolul 1 am realizat un studiu bibliografic asupra stadiului actual al domeniului, asupra structurii, proprietăților optice și a aplicațiilor materialelor pe bază de aluminat de zinc.

Capitolul 2, prezintă un studiu bibliografic asupra principalelor metode de sinteză a aluminatului de zinc utilizate în activitatea de cercetare științifică și asupra metodelor de caracterizare morfo-structurală și a proprietăților optice ale acestui material.

În Capitolul 3, în prima parte, este descrisă sinteza materialelor prin metoda hidrotermală, iar în a doua parte, sunt prezentate rezultatele obținute în cadrul procesului de caracterizare a materialelor obținute prin: difracție de raze X (XRD),

8 Introducere

microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie de forță atomică (AFM), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopie UV-VIS-NIR și fotoluminescență (PL).

În Capitolul 4, în prima parte este prezentată sinteza materialelor prin metoda coprecipitării, iar în a doua parte, sunt prezentate rezultatele obținute în cadrul procesului de caracterizare a materialelor obținute prin: difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie de forță atomică (AFM), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopie UV-VIS-NIR și fotoluminescență (PL).

În Capitolul 5, sunt prezentate rezultatele testelor efectuate pentru a corela proprietățile materialelor obținute, cu aplicațiile practice ale acestora.

Capitolul 6 este destinat concluziilor finale, cu evidențierea contribuțiilor originale aduse prin rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat.

1. MATERIALE CU STRUCTURĂ SPINELICĂ DE TIPUL AB_2O_4

În ultimii ani, atenția cercetătorilor din întreaga lume a fost acaparată de excelentele proprietăți electrice, magnetice, optice și chimice ale materialelor cristaline cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 1 și 100 nm, proprietăți ce depind esențial de dimensiunea particulelor [1-3]. Dintre materialele nanocristaline cu proprietăți optice superioare, compușii ternari cu structură spinelică de tipul AB_2O_4 , cunoscuți și sub denumirea de oxizi spinelici, prezintă un interes aparte deoarece pot fi utilizați ca și suporturi catalitici deoarece sunt materiale stabile, ce prezintă rezistență puternică la acizi și baze și au puncte de topire ridicate [4-6]. De asemenea, aceștia pot fi utilizați ca materiale magnetice, pigmenți ceramici, materiale pentru realizarea dispozitivelor optoelectronice și fotoelectronice [7-10].

Materialele spinelice pot prezenta trei tipuri de structură spinelică: normală, inversă și mixtă. În cazul materialelor cu structură spinelică normală ionii A^{2+} ocupă pozițiile tetraedrice, iar ionii B^{3+} ocupă pozițiile octaedrice. În cazul structurii spinelice inverse, ionii A^{2+} și jumătate din ionii B^{3+} ocupă pozițiile octaedrice în timp ce, cealaltă jumătate a ionilor B^{3+} ocupă pozițiile tetraedrice. În cazul structurii spinelice mixte, atât ionii A^{2+} , cât și ionii B^{3+} pot ocupa pozițiile tetraedrice și octaedrice în proporții bine stabilite.

De asemenea, spinelii pot fi împărțiți în 3 grupe distincte: prima grupă o reprezintă spinelii în care B este aluminiu (Al^{3+}) numită grupa aluminaților, a doua grupă în care B este crom (Cr^{3+}) numită grupa cromiților și a treia grupă în care B este fier (Fe^{3+}) numită grupa magnetitei [11].

Dintre oxizii spinelici de tipul AB_2O_4 aluminatul de zinc ($ZnAl_2O_4$) cu structură spinelică prezintă un interes aparte.

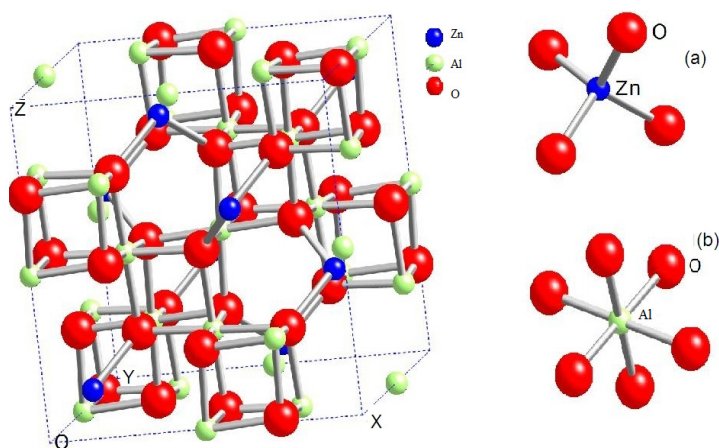


Figura 1.1. Structura cristalină a aluminatului de zinc: (a) poziționarea ionilor de Zn^{2+} în rețeaua cristalină și (b) poziționarea ionilor de Al^{3+} în rețeaua cristalină

Aluminatul de zinc prezintă structură spinelică normală în care ionul A^{2+} din pozițiile tetraedrice este ionul de Zn^{2+} și este înconjurat de patru ioni de oxigen, iar ionul B^{3+} din pozițiile octaedrice este ionul de Al^{3+} care este înconjurat de șase ioni de oxigen [12,13]. Aluminatul de zinc prezintă o structură cubică compactă în care celula elementară conține 8 cationi tetraedrici, 16 cationi octaedrici și 32 anioni de oxigen [14]. Structura spinelică a aluminatului de zinc este prezentată în figura 1.1. Această structură a fost obținută cu ajutorul programului Vesta.

Aluminatul de zinc, cu structură cubică, aparține grupului spațial ortorombic $Fd3m$ (Oh^7) și are parametrul celulei elementare $a = b = c = 8,0875 \text{ \AA}$ [15-19]. Se poate vedea că, în această structură, ionii de Al^{3+} ocupă simetria locală octaedrică (Oh), ionii de Zn^{2+} ocupă simetria locală tetraedrică (Td), iar ionii de oxigen (O^{2-}) ocupă simetria locală trigonală ($C3v$) [20].

Aluminatul de zinc cu structură spinelică normală prezintă un interes mare datorită proprietăților sale speciale. Acest material are o bandă interzisă de 3,8 eV [21,22] și de aceea poate fi utilizat ca material optic, dielectric sau ca și material conductor transparent [23,24]. De asemenea, acest tip de material prezintă stabilitate termică înaltă, rezistență mecanică mare, necesită o temperatură joasă de sinterizare, prezintă o aciditate scăzută a suprafeței și difuzie mare [25,26].

Datorită stabilității termice ridicate, aluminatul de zinc poate fi folosit ca și pigment ceramic de diferite culori atunci când este dopat prin substituție cu diverși ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , etc.) [27].

În cazul în care se realizează substituția ionilor de Zn^{2+} cu ioni de cobalt, ionii de Co^{2+} ar trebui să ocupe pozițiile tetraedrice ale zincului. În realitate, la temperaturi joase (sub $800^\circ C$), ionii de cobalt suferă o oxidare parțială, iar ionii de Co^{3+} vor ocupa pozițiile octaedrice în sistemul $ZnAl_2O_4$ [28]. În acest caz, materialele obținute au culoarea verde. Culoarea albastră este caracteristică ionilor de Co^{2+} situați în pozițiile tetraedrice, iar această poziționare se poate obține doar la temperaturi înalte (peste $800^\circ C$) [29]. Pozițiile ocupate de ionii de Co^{2+} pot fi puse în evidență prin identificarea tranzițiilor specifice acestor ioni. Prezența ionilor de Co^{2+} în pozițiile tetraedrice este descrisă de trei tranziții permise și trei tranziții interzise [30,31].

Ionii de Ni^{2+} însă, nu prezintă același comportament ca și ionii de Co^{2+} în cazul în care sunt utilizați pentru a substitui ionii de Zn^{2+} în matricea gazdă $ZnAl_2O_4$. Aceștia se pot situa atât în pozițiile octaedrice, cât și în pozițiile tetraedrice, ceea ce înseamnă că în cazul aluminatului de zinc vom obține o structură spinelică mixtă atunci când se folosesc pentru substituție ionii de Ni^{2+} . La temperaturi joase, sub $800^\circ C$, în acest caz, se va obține un complex de culoare galben-verzuie. În schimb, la temperaturi înalte, culoarea galben-verzuie se va modifica și va deveni albastră. Culoarea albastră determinată de prezența ionilor de Ni^{2+} diferă ca și nuanță de cea conferită de ionii de Co^{2+} (ionii de Ni^{2+} vor determina o culoare de un albastru deschis, pe când cei de Co^{2+} o culoare de albastru închis). Prezența ionilor de Ni^{2+} în sistemul $ZnAl_2O_4$ este pusă în evidență atât prin tranzițiile specifice coordonării octaedrice [32], cât și prin tranziții specifice coordonării tetraedrice.

În cazul aluminatului de zinc, dacă se realizează substituția ionilor de Al^{3+} cu ioni de Cr^{3+} , ionii de Cr^{3+} vor fi puși în evidență prin prezența tranzițiilor ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ și ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$. De obicei, doar primele două tranziții sunt vizibile în spectrul de absorbție optică [33-35].

Pe de altă parte, necesitatea unor materiale cu proprietăți de luminescență multifuncționale având aplicații în optoelectronică, în special la realizarea dispozitivelor catodoluminescente cu emisie în câmp electric (FED) ce pot funcționa la tensiuni de accelerare joase asigurând stabilitate înaltă la iradierea cu flux de

electroni [26], la realizarea dispozitivelor cu cristale lichide (LCD) [36-40], la realizarea dispozitivelor fluorescente în vid (VFD) și a celor electroluminescente, a condus la numeroase cercetări în ceea ce privește obținerea unor materiale spinelice dopate cu ioni ai pământurilor rare, deoarece ionii pământurilor rare prezintă luminescență ridicată și stabilitate înaltă în mediile cu vid înaintat, precum și o densitate de curent semnificativă [41,42]. În cazul în care se folosește ca și material gazdă aluminatul de zinc, cel mai des, ca și ioni activatori, se folosesc ionii de Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , etc.

Ionii pământurilor rare în cazul aluminatului de zinc ar trebui să substituie ionii de Al^{3+} din pozițiile octaedrice. Dar, datorită diferenței mari între razele ionice (0,53Å (Al^{3+}), 0,95Å (Eu^{3+}), 1,0Å (Tb^{3+}) și 1,11Å (Ce^{3+})) [8,14,43-46] acești ioni pot ocupa atât pozițiile octaedrice sau tetraedrice, și de asemenea, se pot situa interstițial difuzând la suprafața materialului gazdă [44]. Complexul format în urma dopării gazdei $ZnAl_2O_4$ cu ioni ai pământurilor rare va emite în culori ce variază de la albastru la roșu, în funcție de dopantul utilizat.

În cazul aluminatului de zinc atunci când se folosesc ca ioni activatori, ionii de Eu^{3+} , acesta va emite în roșu. Spectrul de emisie va prezenta mai multe benzi între 550 și 750 nm asociate în general tranzițiilor specifice ionului de Eu^{3+} : $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ și $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ [44,47]. Cea mai intensă bandă de emisie este cea asociată tranziției $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ care este centrată, în general, în jurul valorii de 616 nm [48]. În cazul în care această tranziție este mai intensă decât tranziția $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, ne arată poziționarea ionilor de Eu^{3+} în simetrii mai joase decât cea octaedrică [44].

În cazul aluminatului de zinc atunci când se folosesc ca ioni activatori, ionii de Tb^{3+} , acesta va emite în domeniul verde al spectrului. În acest caz spectrul de emisie va prezenta benzi de emisie între 500 și 650 nm asociate tranzițiilor $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ și $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ [8,49]. Cea mai intensă emisie este centrată în jurul valorii de 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Prezența ionilor de Ce^{3+} în gazda $ZnAl_2O_4$ va determina o emisie în domeniul albastru al spectrului.

Materialele pe bază de aluminat de zinc pot fi obținute prin diverse metode. În literatura de specialitate, se găsesc numeroase referințe bibliografice în ceea ce privește obținerea acestor materiale. $ZnAl_2O_4$ poate fi obținut prin metodele: coprecipitare [50-52], hidrotermală [53-55], șol-gel [4,56], solvotermală [57], hidrotermală în câmp de microunde [58], etc. În cazul dopării substituționale, cu metale de tranziție, majoritatea materialelor sunt obținute prin metoda combustiei [59,60], sol-gel [19,35,61] și hidrotermal [20,34]. În cazul în care aluminatul de zinc se folosește ca și gazdă pentru materiale luminofore utilizând, ca și activatori, ioni ai pământurilor rare, cele mai utilizate metode de sinteză sunt: metoda hidrotermală [62-64], metoda sol-gel [65] și metoda combustiei [44,66].

2. METODE DE SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE A ALUMINATULUI DE ZINC ($ZnAl_2O_4$)

2.1. Metode de sinteză a aluminatului de zinc

Datorită proprietăților deosebite și a importanței industriale, compusul spinelic de tipul $ZnAl_2O_4$ prezintă un interes foarte mare și poate fi obținut prin diverse metode de laborator. Acestea pot fi împărțite în două mari categorii: metode de sinteză convenționale și metode de sinteză neconvenționale.

Metodele convenționale de sinteză sunt metodele care au loc în stare solidă. Acestea presupun amestecarea în stare solidă a precursorilor care, de obicei, sunt oxizi și/sau azotați [67,68]. Apoi acest amestec se tratează termic la temperaturi foarte înalte. Dezavantajele acestor metode constă în faptul că particulele au dimensiuni mari (de ordinul micrometrilor), necesită temperaturi înalte de calcinare și timp îndelungat de sinteză și calcinare, iar materialele obținute nu sunt omogene.

Datorită acestor dezavantaje, în general, pentru obținerea materialelor spinelice se folosesc o serie de metode neconvenționale de sinteză. Dintre acestea enumerăm metoda sol-gel, metoda combustiei, metoda solvotermală, metoda hidrotermală clasică, hidrotermală în câmp de microunde, precum și metoda coprecipitării [4,19,20,34,35,44,50-66].

Metoda sol-gel este utilizată pentru obținerea unei game largi de materiale. Ea constă în obținerea unor geluri prin hidroliza și policondensarea anumitor precursori. După obținerea gelului, acesta se usucă în condiții bine stabilite și apoi urmează un proces de tratament termic la temperaturi bine stabilite [69]. Dezavantajul metodei sol-gel constă în faptul că morfologia și dimensiunea particulelor nu poate fi controlată și de aceea, în general, în urma sintezei sol-gel se obțin materiale cu particule mari, de ordinul micrometrilor [70,71].

Metoda combustiei este o metodă de sinteză ușoară și economică ce poate fi utilizată pentru obținerea unei game largi de materiale, precum materialele ceramice, intermetalice, compozite, etc. [72-74]. Prin această metodă, materialele se obțin prin reacții chimice exotermice și nu necesită utilizarea unui tratament termic de lungă durată în cuptoare speciale [44,75-78]. Metoda combustiei presupune amestecarea unor ioni metalici (nitrați, acetați sau oxizi) ce au rolul de agenți de oxidare cu un agent reducător [44]. Avantajul acestei metode îl reprezintă simplitatea și rapiditatea procesului, precum și echipamentul simplu [79].

Metoda solvotermală presupune utilizarea unui recipient numit autoclavă în care are loc sinteza. În cazul sintezei solvotermale precursorii sunt dizolvați într-un solvent, ce poate fi alcool, pentru a se obține suspensia dorită ca ulterior, această suspensie să fie transferată în autoclavă [80]. Avantajul acestei metode constă în faptul că permite controlul dimensiunii particulelor precum și a distribuției acestora. Dezavantajele acestei metode, în cazul spinelului de $ZnAl_2O_4$, constă în faptul că necesită un tratament termic la temperaturi înalte după autoclavare, ceea ce duce la mărirea timpului necesar sintezei.

Metoda hidrotermală în câmp de microunde nu a stat la baza multor experimente de sinteză a materialelor spinelice. Față de metoda hidrotermală clasică, ea se diferențiază prin faptul că incinta (autoclava) de sinteză este plasată

într-un câmp de microunde. Timpul necesar sintezei este foarte redus [58]. Cel mai mare dezavantaj al acestei metode îl constituie faptul că particulele sunt foarte aglomerate și astfel este necesară o dispersie suplimentară a produsului final.

Dintre metodele de obținere neconvenționale utilizate pentru sinteza aluminatului de zinc, metoda hidrotermală și metoda coprecipitării vor fi descrise în detaliu, deoarece aceste metode au fost folosite la obținerea materialelor ce vor fi prezentate în următoarele capitole.

2.1.1. Metoda hidrotermală

Metoda hidrotermală este una dintre cele mai vechi metode de sinteză utilizată pentru creșterea și procesarea unei mari diversități de materiale. La început, metoda hidrotermală a fost utilizată pentru creșterea unor cristale de dimensiuni mari, insolubile în condiții normale de presiune și temperatură (sticlă de cuarț, fosfați, galați) [81-84], iar apoi a început să fie utilizată și în domeniul sintezei materialelor micro și nanocristaline.

Sinteza hidrotermală are loc într-un recipient numit autoclavă [85], a cărei caracteristici esențiale se referă la: inerție chimică la acizi, baze și agenți oxidanți, rezistență mecanică și etanșitate pentru a rezista la presiuni mult mai mari decât cea atmosferică, precum și rezistență termică pentru a rezista la temperaturi de sute de grade Celsius [86]. Precursorii pentru sinteza hidrotermală sunt introduși în autoclavă, iar ulterior, aceasta este supusă unui proces de încălzire până la temperatura de sinteză și menținută la această temperatură pentru un interval de timp suficient de lung pentru a se atinge parametrii fizici de proces necesari cristalizării complete a materialului precursor. Cei mai importanți parametri de proces în cazul sintezei hidrotermale sunt temperatura, presiunea, timpul de autoclavare și rezistența la coroziune și ei trebuie avuți în vedere în momentul în care se alege materialul din care este fabricată autoclava [87-89].

În cazul în care se folosește metoda hidrotermală pentru obținerea materialelor spinelice cu dimensiuni ale particulelor de ordinul nanometrilor, situația este puțin diferită. Autoclava utilizată în acest caz este compusă din autoclava propriu-zisă fabricată din teflon și o cămașă de rezistență realizată din oțel inoxidabil în care se introduce autoclava de teflon pentru rigidizare și siguranță în exploatare. Închiderea autoclavei se face cu ajutorul unui sistem Bridgman modificat (figura 2.1.).

Sinteza în condiții hidrotermale poate fi elaborată fie direct în autoclava de teflon, fie separat într-un recipient de sticlă pentru amestecarea precursorilor și obținerea suspensiei, caz în care suspensia obținută va fi transferată ulterior în autoclavă [62]. Mediul de reacție poate fi acid sau bazic, iar ca și solvent se folosește apa [90-94]. Reacția hidrotermală prezintă o serie de avantaje deosebit de importante față de alte metode:

- echilibru de fază,
- pulberi nanocristaline ultrafine,
- materiale amorfe ultrafine,
- creșterea pulberilor nanocristaline,
- cristalizarea hidrotermală [86].

În general, în cazul sintezei hidrotermale se utilizează ca și sursă bazică (pentru ajustarea pH-ului) soluție apoasă de amoniac sau hidroxid de sodiu. După obținerea suspensiei și ajustarea pH-ului, autoclava este închisă ermetic și introdusă într-o etuvă la o temperatură prestabilită (de obicei, până la 250°C). Produsul final este, în general, sub formă de pudră fină.

Avantajul acestei metode constă în aceea că: nu favorizează apariția aglomeratelor deși dimensiunea particulelor este mică, omogenitatea fazei, permite controlul morfologiei particulelor, cristalinitate ridicată, puritate înaltă, etc.



Figura 2.1. Autoclava utilizată în sinteza hidrotermală

Totuși, în cazul aluminatului de zinc, această metodă prezintă și un mare dezavantaj care constă în faptul că, după sinteza hidrotermală propriu-zisă, materialul obținut necesită un tratament termic suplimentar, la temperaturi de peste 800°C pentru a se obține un grad de cristalinitate înalt [55,63].

2.1.2. Metoda coprecipitării

Coprecipitarea este o metodă de sinteză foarte eficientă pentru obținerea materialelor de dimensiuni micro și nanometrice pe cale umedă. Prin metoda coprecipitării se pot obține particule cu dimensiuni de la câțiva micrometri până la câțiva nanometri, în funcție de sărurile mineralizatoare utilizate.

Dimensiunea și distribuția granulometrică a particulelor sintetizate sunt controlate de viteza de nucleație și de viteza de creștere a acestora, ceea ce a condus la obținerea de particule mici, de ordinul nanometrilor și cu distribuție dimensională uniformă, în condițiile în care viteza de nucleație a fost mai mare decât viteza de creștere.

Metoda coprecipitării chimice necesită un control riguros al pH-ului soluției de creștere și al vitezei de agitare. În cele mai multe cazuri, materialele obținute necesită un tratament termic ulterior pentru a crește gradul de cristalinitate al particulelor obținute [95,96].

Prođușii reacțiilor de coprecipitare, în special cei obținuți la temperatura camerei sau la o temperatură apropiată de aceasta, sunt de obicei amorfi. În aceste cazuri, hidroxizii sau carbonații metalelor sunt precipitați din soluție și apoi sunt supuși calcinării [97,98].

Această metodă constă, de fapt, în descompunerea termică a produșilor rezultați prin coprecipitarea precursorilor sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați sau săruri organice insolubile [99].

Avantajele metodei sunt următoarele:

- condiții mai bune de reacție între faze,

- creșteri vizibile ale vitezei de reacție,
- timpi de reacție mai mici comparativ cu celelalte metode,
- temperatură de calcinare redusă față de cazul în care se folosesc amestecuri mecanice ale oxizilor simpli,
- se pot obține compuși oxidici cu compoziție stoichiometrică, sau în oricare alte proporții [69].

Dezavantajele pe care le prezintă această metodă [99,100] constau în:

- metoda se poate aplica doar în cazul ionilor metalici care dau hidroxizi, carbonați, oxalați care sunt practic insolubili,
- metoda impune realizarea acelor condiții de lucru în care reacția de coprecipitare să fie cantitativă,
- coprecipitatele de hidroxizi sunt foarte dificil de obținut în stare pură datorită proprietății lor de a reține foarte puternic impuritățile solubile adsorbite și care se regăsesc după calcinare în produsul final,
- necesită un control foarte riguros al pH-ului.

2.2. Metode de caracterizare a aluminatului de zinc

Pentru a obține un material cu proprietăți avansate, precum și pentru a elabora procesul tehnologic optim de sinteză, se impune o investigație riguroasă, utilizând tehnici și metode adecvate, a structurii, morfologiei și a proprietăților fizico-chimice ale materialului studiat. În acest context, pentru caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat substituțional sau interstițial cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare, putem utiliza: difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de transmisie (TEM), microscopia de forță atomică (AFM), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopia UV-VIS-NIR, precum și fotoluminescența (PL). Metodele enumerate vor fi descrise în detaliu în continuare.

2.2.1. Difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X este o tehnică nedistructivă cu ajutorul căreia pot fi caracterizate majoritatea materialelor cristaline. Cu ajutorul acestei tehnici se pot obține informații despre structura cristalină a materialelor studiate, despre compoziția fazală, precum și despre dimensiunea medie a cristalitelor.

Principiul de bază al difracției de raze X constă în evidențierea legăturii dintre împrăștierea radiației X pe materialul studiat și așezarea în spațiu a atomilor acestuia. Dacă se trimite un fascicul de radiații X pe un ansamblu de atomi, aceștia vor interacționa cu unda incidentă, împrăștiind-o. La împrăștierea radiației pe un corp, apare atât împrăștierea elastică ce are loc fără pierdere de energie și fără modificarea lungimii de undă λ , cât și împrăștierea neelasică. Rolul principal îl are împrăștierea elastică [101].

Difracția pe materialele cristaline poate fi interpretată ca o „reflexie” a radiațiilor X pe planele rețelei cristaline. Interferența pozitivă a radiației „reflectate” are loc numai atunci când este îndeplinită condiția:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Ecuția 2.1. reprezintă formula lui Bragg [102], care face legătura între unghiul θ format de fasciculul incident cu planele reticulare pe care se produce „reflexia” și echidistanțele d_{hkl} , n fiind ordin al reflexiei [103].

Dezavantajul analizei de difracție de raze X constă în imposibilitatea identificării materialelor amorfe, nu se pot furniza informații despre adâncime iar dimensiunea spotului minim este de $\sim 50 \mu\text{m}$.

Avantajele metodei constă în faptul că: este nedistructivă, permite determinarea cantitativă a conținutului fazelor cristaline și a orientării preferențiale, probele necesită o pregătire minimă sau chiar deloc, iar analizele se fac în condiții ambientale [104].

În cazul materialelor pe bază de aluminat de zinc, analiza prin difracție de raze X s-a realizat cu ajutorul unui difractometru X'Pert Pro MPD (PANalytical) prezentat în figura 2.2. În acest caz s-a utilizat radiația monocromatică $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).



Figura 2.2. Difractometrul de raze X

Acest tip de aparat poate fi utilizat pentru:

- analiza și identificarea structurii cristaline a materialelor sub formă de pudră la temperatură ambiantă,
- analiza și identificarea structurii cristaline a materialelor sub formă de pudră în funcție de temperatură ($-193^\circ\text{C} \div 2000^\circ\text{C}$) și compoziția gazului (aer, gaze inerte, oxigen),
- studiul structurii cristaline, a densității și grosimii straturilor subțiri,

- studiul deformării materialelor prin analize de stres,
- studiul orientărilor cristalitelor într-un material (în special metale și ceramici) prin analize de textură,
- analiza și identificarea structurii cristaline a compușilor organici utilizând difracția de raze X prin transmisie,
- analiza și identificarea structurii cristaline a materialelor nanometrice [105].

2.2.2. Microscopie electronică de transmisie (TEM)

Microscopul electronic este un instrument important de investigare a materialelor, care utilizează un fascicul de electroni pentru a ilumina proba de analizat și a obține astfel o imagine mărită a acesteia (chiar până la două milioane de ori). Bazându-se pe ideile fizicianului francez Louis de Broglie, inginerii germani Ernst Ruska și Max Knoll au construit în anul 1931 primul microscop electronic [106]. Acest microscop electronic putea mări imaginea probei de analizat de până la patru sute de ori. Ulterior, s-au construit noi microscopice cu rezoluții mai bune, însă toate au la bază principiile lui Ernst [107,108]. În zilele noastre există mai multe tipuri de microscopice electronice, precum: microscopul electronic de transmisie, microscopul electronic de scanare, microscopul electronic de reflexie și microscopul electronic de transmisie și scanare.

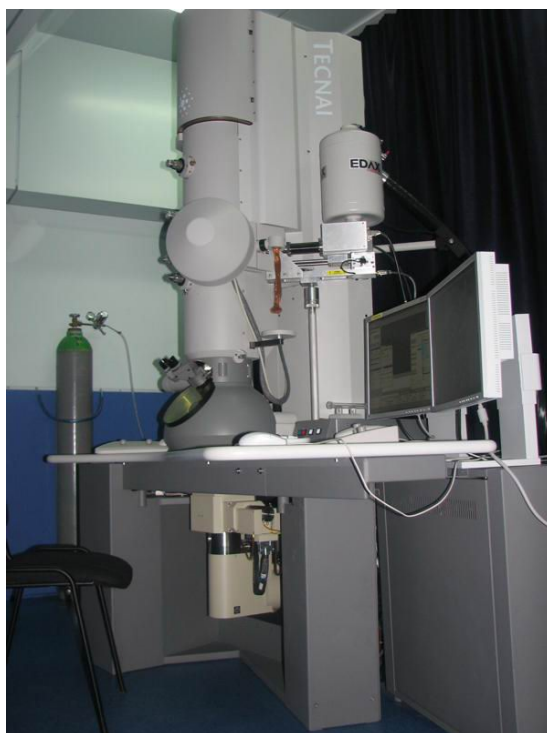


Figura 2.3. Microscopul electronic de transmisie (TEM)

Microscopul electronic de transmisie este utilizat pentru determinarea structurală a probei de analizat (dimensiunea particulelor, forma de cristalizare,

etc.). Primul microscop electronic de transmisie a fost construit de o companie privată din SUA [109]. Un microscop electronic de transmisie este alcătuit din trei sisteme principale: sistemul electrooptic (este situat în coloana microscopului și este responsabil de realizarea imaginii), sistemul electronic și consola de comandă (responsabil cu realizarea tensiunii și a curentului) și sistemul de vid. Sistemul electrooptic, la rândul său este alcătuit din: sistemul de iluminare (tun electronic și lentilele), camera probei, sistemul de formare a imaginii, camera de observație și camera fotografică. Principiul de funcționare al unui microscop electronic de transmisie este următorul: tunul electronic generează un fascicul de electroni care este accelerat într-un câmp electric la o diferență de potențial (între 100 și 400 kV, în general) și focalizat de lentile [110].

În cazul materialelor pe bază de aluminat de zinc, pentru a obține informații referitoare la forma de cristalizare a materialelor am folosit un microscop electronic de transmisie TECNAI F30 G² prezentat în figura 2.3.

Pe lângă informațiile privind forma de cristalizare cu ajutorul componentei EDX (spectroscopie cu energie dispersivă de raze X) s-a determinat, de asemenea, și compoziția elementală a probelor obținute.

2.2.3. Microscopie de forță atomică (AFM)

Microscopul de forță atomică oferă informații cu privire la topografia suprafețelor. Primul microscop de forță atomică a fost realizat în anul 1986 și distribuit comercial abia în 1989 de către compania Digital Instruments [111,112].

Componentele de bază ale microscopului de forță atomică sunt vârful de scanare și cantileverul. Prin microscopia de forță atomică se măsoară de fapt forțele de atracție și de respingere care apar între vârful de scanare și suprafața probei de analizat [113-115]. Vârful microscopului de forță atomică este componenta care investighează suprafața probei, iar cantileverul controlează poziția vârfului. Mișcările efectuate de cantilever sunt detectate de o undă laser care va fi reflectată la o fotodiodă. Fotodioda va genera un curent care va fi preluat de computer și astfel va fi generată imaginea topografică a suprafeței probei de analizat [116,117].



Figura 2.4. Microscopul de forță atomică (AFM)

Pentru analiza topografică a suprafeței aluminatului de zinc am folosit un microscop de forță atomică de tipul Nanosurf® EasyScan 2 Advanced Research AFM. Acest microscop este prezentat în figura 2.4. Acesta poate opera în două moduri: modul contact și modul non-contact [112]. Modul de lucru folosit în determinarea topografiei suprafețelor de aluminat de zinc nedopat și dopat cu ioni ai metalelor de tranziție, respectiv ai pământurilor rare este modul contact. Suprafața de scanare a fost în general de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Forțele de interacțiune dintre vârf și suprafața probei determină deformarea cantileverului. Această deformare este înregistrată de către un detector. Aceste înregistrări ale deformării cantileverului permit unui computer să genereze o hartă a topografiei suprafeței.

De asemenea, cu ajutorul microscopului de forță atomică se poate determina nanorugozitatea suprafeței [118].

2.2.4. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) este o metodă de analiză ce oferă informații despre legăturile chimice și structura moleculară a materialelor organice și anorganice. Aceste informații sunt obținute din spectrele în infraroșu de transmisie, absorbție, emisie, fotoconductivitate sau împrăștiere Raman [119]. De obicei, această analiză completează informațiile oferite de spectroscopia cu energie dispersivă de raze X (EDX).

În cazul aluminatului de zinc am utilizat un spectrometru FT-IR de tipul VERTEX 70 de la firma Bruker. În figura 2.5. este prezentat acest aparat.



Figura 2.5. Spectrometrul FT-IR

Domeniul infraroșu este împărțit în: infraroșu apropiat, de mijloc și îndepărtat [120]. Spectroscopia FT-IR se face în general în domeniul de numere de undă cuprins între 400 și 4000 cm^{-1} . În cazul aluminatului de zinc am înregistrat

spectrele în domeniul 400 și 4000 cm^{-1} utilizând metoda de lucru în pastilă cu bromură de potasiu de înaltă puritate.

2.2.5. Spectroscopia UV-VIS-NIR

Spectroscopia UV-VIS-NIR (ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat) este o metodă de investigare a absorbției sau a reflexiei în domeniul ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat. Această tehnică este similară fluorescenței, diferența constând în faptul că fluorescența determină tranzițiile de pe nivelele excitate pe nivelul fundamental, pe când absorbția determină tranzițiile de pe nivelul fundamental pe cele excitate [121].

Spectrofotometrul UV-VIS-NIR măsoară intensitatea luminii ce traversează proba (I) și o compară cu intensitatea luminii incidente (I_0). Raportul dintre cele două intensități poartă numele de transmitanță (T). Absorbanta (A) este egală cu inversul transmitanței (T) [122]. În cazul în care spectrofotometrul este echipat cu un modul numit sferă integratoare, în locul transmitanței acesta va măsura reflectanța (R). Și în acest caz, absorbanta se obține ca inversul reflectanței.

Pentru a obține spectrele de absorbție pentru aluminatul de zinc am utilizat un spectrofotometru UV-VIS-NIR Lambda 950, prezentat în figura 2.6.



Figura 2.6. Spectrofotometrul UV-VIS-NIR

Acest model de aparat este echipat cu o sferă integratoare ce are diametrul de 150 mm căptușită la interior cu Spectralon. Acest modul funcționează în domeniul de lungimi de undă 250 – 2500 nm și permite măsurători de reflexie difuză pe o gama largă de materiale. Sfera integratoare atașată asigură radiația difuză uniformă [123].

Spectrele de reflexie difuză au fost măsurate iar apoi au fost convertite din reflexie în absorbție cu ajutorul ecuației Kubelka-Munk [124, 125].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

unde R este reflectanța.

Lungimea de undă minimă necesară pentru a deplasa un electron depinde de obicei de banda energetică interzisă E_{bi} . Valoarea benzii interzise se poate determina din spectrele de absorbție cu ajutorul relației:

$$E_{bi} = \frac{1240}{\lambda} (eV) \quad (2.3)$$

unde λ este lungimea de undă exprimată în nanometri [126].

2.2.6. Fotoluminescența (PL)

Fotoluminescența este o metodă de analiză care se aplică în general la un material cu proprietăți de luminescență. Aceste materiale se numesc simplu luminofori [127-129].

După cum se știe, există mai multe tipuri de luminescență, cum ar fi: fotoluminescența, catodoluminescența, radioluminescența, electroluminescența, triboluminescența, sonoluminescența, chemoluminescență și bioluminescența [130-132].

Fluorescența a fost definită ca fiind fenomenul de luminescență în care emisia are loc prin una sau mai multe tranziții spontane [131]. 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 [133].

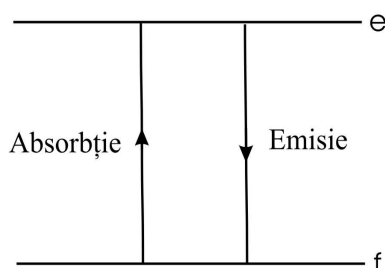


Figura 2.7. Mecanismul fenomenului de fluorescență

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 [131].

În figura 2.8. 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 [133].

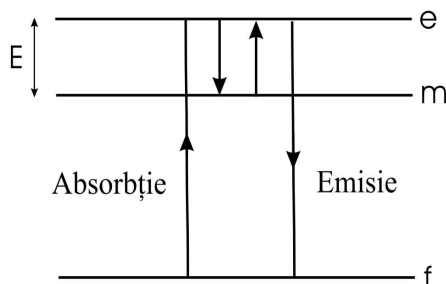


Figura 2.8. Mecanismul fenomenului de fosforescență

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. 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. Substanțele care prezintă fosforescență sunt și fluorescente [131,133].

Luminescența este un fenomen de emisie spontană ce constă în emisia luminii de către un corp fără ca acesta să fie încălzit în prealabil, de aceea mai poartă și numele de „lumină rece” [134-136]. Fenomenul de luminescență are loc într-un interval de timp mai mare decât 10^{-9} s. Termenul de luminescență a fost dat de către Eilhard Wiedemann în anul 1888 [137,138].

În stare pură, cristalele solidelor luminescente nu prezintă proprietăți de emisie luminescentă. 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 luminofoarei. Luminofoarii sau materialele luminescente sunt constituite din două componente: materialul gazdă care este o substanță cristalină și în care se introduc impuritățile numite activatori [139]. În general, substanțele activatoare se adaugă în cantități foarte mici. Ca și activatori se folosesc, de obicei, ionii pământurilor rare, ca de exemplu: europiu, samariu, disprosiu, terbiu, ceriu, etc. [140,141].

Principalele mărimi care caracterizează spectrul de emisie sunt: lungimea de undă caracteristică maximului emisieii, semilățimea benzii (diferența energetică ce corespunde la jumătate din intensitatea maximă) și forma sa. Maximul emisieii corespunde tranziției optice care are loc cu cea mai mare probabilitate și determină în mare măsură culoarea emisieii luminofoarei. Mărimea λ_{\max} este caracteristica principală a unui luminofoar dat. În cazul în care spectrul de emisie prezintă mai multe benzi, culoarea emisieii luminescente este dată de raportul intensităților acestora [127-130, 133].

În cazul aluminatului de zinc pentru care am folosit ca și activatori, ioni ai pământurilor rare, am utilizat un spectrometru de luminescență Perkin-Elmer model LS 55, prezentat în figura 2.9.



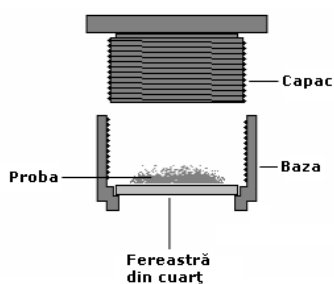
Figura 2.9. Spectrometrul de luminescență

Spectrometrul de luminescență LS 55 operează la temperatură ambiantă (de preferat temperatură cuprinsă între 15 și 35°C) și necesită un control riguros al umidității (umiditate maximă de până la 75%).

Elementele componente ale spectrometrului sunt: sursa, care este o lampă de xenon; detectorul de probă, realizat astfel încât să funcționeze până la lungimi de undă egale cu 900 nm; detectorul de referință, care este o fotodiodă ce poate funcționa la lungimi de undă de până la 900 nm; și monocromatorii, cel pentru excitație funcționează în domeniul 200 - 800 nm, iar cel pentru emisie între 200 și 900 nm.

În cazul acestui aparat, viteza de scanare poate fi aleasă în funcție de probă (în cazul aluminatului de zinc scanarea a fost făcută cu o viteză de 100 nm / min). De asemenea, acesta este echipat cu o serie de filtre de emisie de la 290 până la 515 nm [142].

În cazul pudrelor luminoase se utilizează suportul pentru pudre prezentat în figura 2.10.



(a)



(b)

Figura 2.10. Accesorii pentru probele sub formă de pulberi [142]: (a) accesoriul pentru pulberi și (b) suportul pentru acest accesoriu

Proba este introdusă în accesoriul (figura 2.10. (a)) pentru pulberi (cantitate suficient de mare pentru a putea fi compactată), iar după înfiletarea capacului se va introduce în suportul din aparat (figura 2.10.(b)).

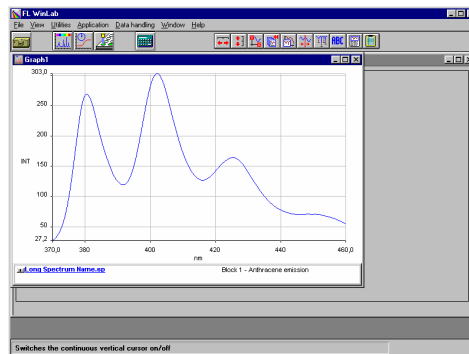


Figura 2.11. Forma spectrului înregistrat cu programul FL WinLab [143]

Spectrele de excitație și emisie se vor măsura cu ajutorul acestui aparat comandat de la un calculator prin intermediul programului specific FL WinLab [143]. Forma unui spectru colectat cu ajutorul acestui aparat și înregistrat cu programul aferent este prezentată în figura 2.11.

3. SINTEZA HIDROTERMALĂ ȘI CARACTERIZAREA ALUMINATULUI DE ZINC NEDOPAT ȘI DOPAT

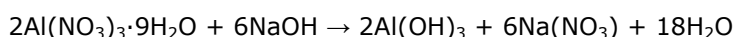
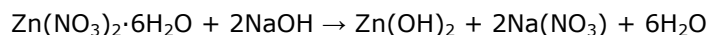
3.1. Sinteza aluminatului de zinc prin metoda hidrotermală

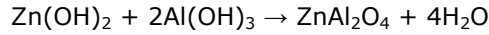
După cum am afirmat în capitolul anterior, principalii parametri ai procesului de sinteză a materialelor prin metoda hidrotermală sunt temperatura, timpul de autoclavare și presiunea. Acești parametri i-am avut în vedere în momentul proiectării experimentelor de sinteză hidrotermală pentru obținerea aluminatului de zinc dopat sau nedopat. Protocolul de lucru pe care l-am urmat pentru realizarea acestor experimente a fost:

- pregătirea precursorilor – am cântărit cantitățile necesare de reactanți cu ajutorul unei balanțe analitice și i-am dizolvat în apă distilată,
- agitarea soluției – am introdus soluția obținută într-un pahar Berzelius pe care l-am plasat pe un agitator magnetic pentru omogenizare, la temperatura camerei timp de 30 de minute,
- ajustarea pH-ului – pentru a ajunge la pH-ul proiectat, am adăugat soluție de hidroxid de sodiu, respectiv amoniac,
- autoclavarea – după ajustarea pH-ului, am introdus precipitatul obținut în autoclavă,
- tratamentul termic – am ermetizat autoclava și am introdus-o în etuvă; tratamentul termic l-am realizat la diferiți timpi și diferite temperaturi până când am obținut condițiile optime ale procesului de sinteză,
- filtrare, spălare, uscare – după tratamentul termic, am filtrat materialul sintetizat, l-am spălat cu apă distilată și alcool etilic și l-am uscat,
- caracterizarea materialelor obținute – materialele obținute au fost ulterior caracterizate prin metode specifice.

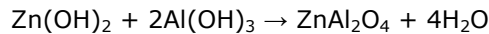
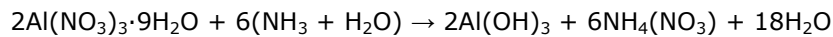
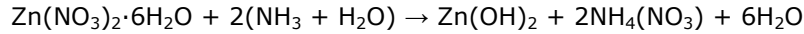
Pentru sinteza hidrotermală a materialelor pe bază de aluminat de zinc, am folosit ca și precursori: azotat de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Scharlau, 98,5 – 102%) azotat de aluminiu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Scharlau, 98 – 100%), clorură de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (AnalaR NORMAPUR, 99 -102%), clorură de nichel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Reactivul București), clorură de europiu (EuCl_3) (Alfa Aesar, 99,99%) și clorură de terbiu ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar, 99,99%). Ca și sursă bazică pentru ajustarea pH-ului am utilizat, inițial, hidroxidul de sodiu (NaOH), iar ulterior, soluție de amoniac 25% (NH_3). Hidroxidul de sodiu a fost înlocuit cu soluția de amoniac deoarece, cea din urmă poate fi înlăturată mult mai rapid și mult mai ușor din sistem prin spălări repetate și respectiv, tratament termic.

Reacțiile care au loc în timpul procesului de obținere a aluminatului de zinc, cu sursă bazică hidroxidul de sodiu, sunt:

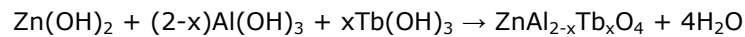
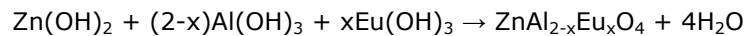
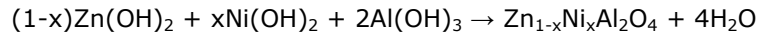
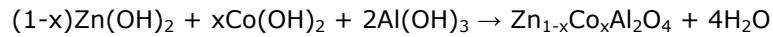




În cazul în care se folosește ca și sursă bazică soluție de amoniac 25%, aceste reacții au următoarea formă:



În cazul dopării, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție, respectiv ai pământurilor rare, reacția este de forma:



Inițial, am încercat obținerea aluminatului de zinc la temperatura de 180°C, la diferiți timpi de autoclavare (4, 8, 12 și 24 de ore) și la un pH egal cu 12. Ca și sursă bazică am folosit hidroxidul de sodiu. Precursorii au fost dizolvați în apă distilată pentru a obține soluțiile precursoare, iar apoi au fost agitați pe un agitator magnetic timp de 30 de minute. pH-ul soluției a fost ajustat la valoarea 12 cu hidroxid de sodiu, iar ulterior, suspensia a fost transferată în autoclavă. S-a aplicat procesul termic la temperatura și timpii menționați mai sus. Suspensiile rezultate în urma procesului hidrotermal au fost spălate, filtrate și uscate la temperatura de 100°C timp de 6 ore.

Materialele obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X (figura 3.1.).

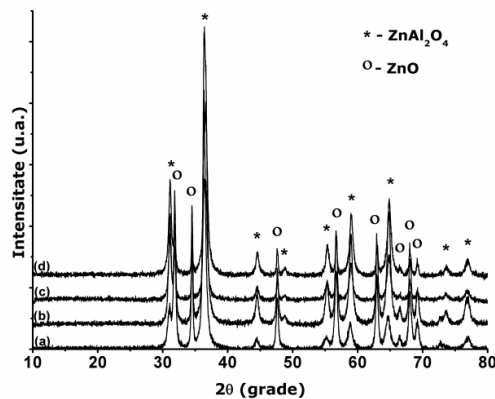


Figura 3.1. Spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 obținut la temperatura de 180°C și timpii de autoclavare: a) 4h, b) 8h, c) 12h, d) 24h

În toate cele patru cazuri, spectrele de difracție de raze X au prezentat aceeași formă. Chiar dacă faza de aluminat de zinc (*) este faza principală de cristalizare, se observă că, spectrele prezintă și peak-uri ce aparțin oxidului de zinc, ZnO (o) [62]. Pentru a înlătura acest impediment, în următoarele experimente am modificat temperatura de autoclavare la valoarea de 220°C, însă rezultatele obținute au fost asemănătoare (figura 3.2.).

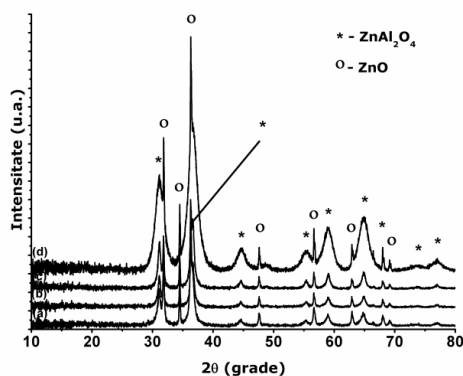


Figura 3.2. Spectrul de difracție de raze X al ZnAl₂O₄ obținut la temperatura de 220°C și timpii de autoclavare: a) 4h, b) 8h, c) 12h, d) 24h

Conform datelor din literatură referitoare la sinteza ZnAl₂O₄, dacă soluția precursoră are o valoare a pH-ului scăzută (pH acid, de exemplu, pH = 3.5), este favorizată formarea fazei de boemit (AlOOH) [62,144,145]. În schimb, dacă soluția precursoră are o valoare ridicată a pH-ului (pH bazic, de exemplu, pH = 10.5), este favorizată formarea fazei de oxid de zinc (ZnO) [62,146]. Astfel, deoarece am lucrat la un pH egal cu 12, faza de ZnO este prezentă în cazul tuturor probelor obținute, indiferent de temperatura sau timpul de autoclavare.

Având în vedere aceste rezultate, în continuare am experimentat obținerea aluminatului de zinc nedopat la temperatura de 220°C și timpul de autoclavare de 8 ore, modificând valoarea pH-ului. Am lucrat în rapoarte stoichiometrice, iar pH-ul soluției finale a fost ajustat între 8,5 – 9. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 3.3.

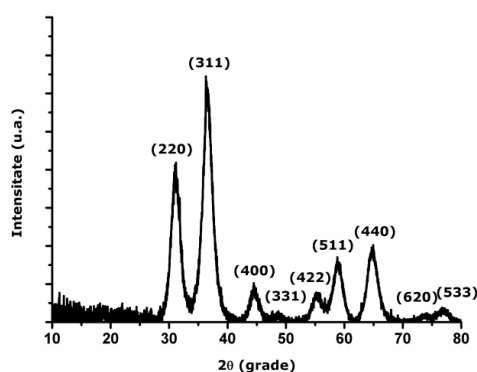


Figura 3.3. Spectrul de difracție de raze X al ZnAl₂O₄ obținut la 220°C timp de 8 ore

În acest caz, spectrul de difracție de raze X a prezentat o singură fază cristalină, cea a $ZnAl_2O_4$ cu structură spinelică (JCPDS nr. 05-0669)[147,148] și toate peak-urile identificate sunt specifice fazei spinelice [55,149]. Deoarece spectrul de difracție nu indică un grad de cristalinitate înalt, am supus proba unui tratament termic suplimentar. Tratamentul termic l-am realizat la trei temperaturi diferite (figura 3.4.), începând cu temperatura de 600°C. Un alt motiv pentru care am aplicat tratamentul termic a fost, faptul că, în cazul substituției cu ioni ai metalelor de tranziție, aceștia necesită temperaturi înalte de calcinare, deoarece la temperaturi joase suferă oxidări [28,29].

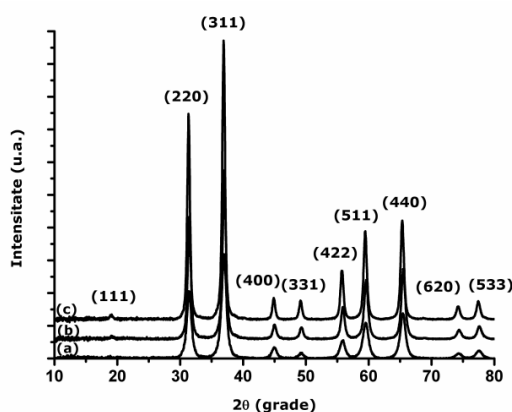


Figura 3.4. Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4$ supus tratamentului termic la: (a) 600°C timp de 5h; (b) 800°C timp de 5h; (c) 1000°C timp de 5h

Se poate observa că, în comparație cu proba obținută prin tratament hidrotermal propriu-zis (figura 3.3.) [55,149], în acest caz probele supuse tratamentului termic suplimentar la diferite temperaturi prezintă o cristalinitate înaltă. Proba tratată la 1000°C a prezentat cristalinitatea cea mai înaltă.

Având în vedere toate aceste rezultate, în continuare, am realizat experimente pentru obținerea materialelor pe bază de aluminat de zinc, prin metoda hidrotermală, la temperatura de 220°C (8h), iar apoi am supus probele unui tratament termic suplimentar la temperatura de 1000°C timp de 3 ore. De asemenea, am înlocuit agentul de precipitare, iar în locul hidroxidului de sodiu am utilizat soluție de amoniac 25%.

3.2. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} , Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} , Tb^{3+})

3.2.1. Caracterizarea materialelor prin difracție de raze X

Spectrele de difracție de raze X au fost înregistrate la temperatura camerei, cu un pas de 0.02, iar intervalul de timp necesar înregistrării a fost de o oră.

În figura 3.5. este prezentat spectrul de difracție de raze X al aluminatului de zinc obținut prin metoda hidrotermală (a) și tratat termic la temperatura de 1000°C timp de 3 ore (b).

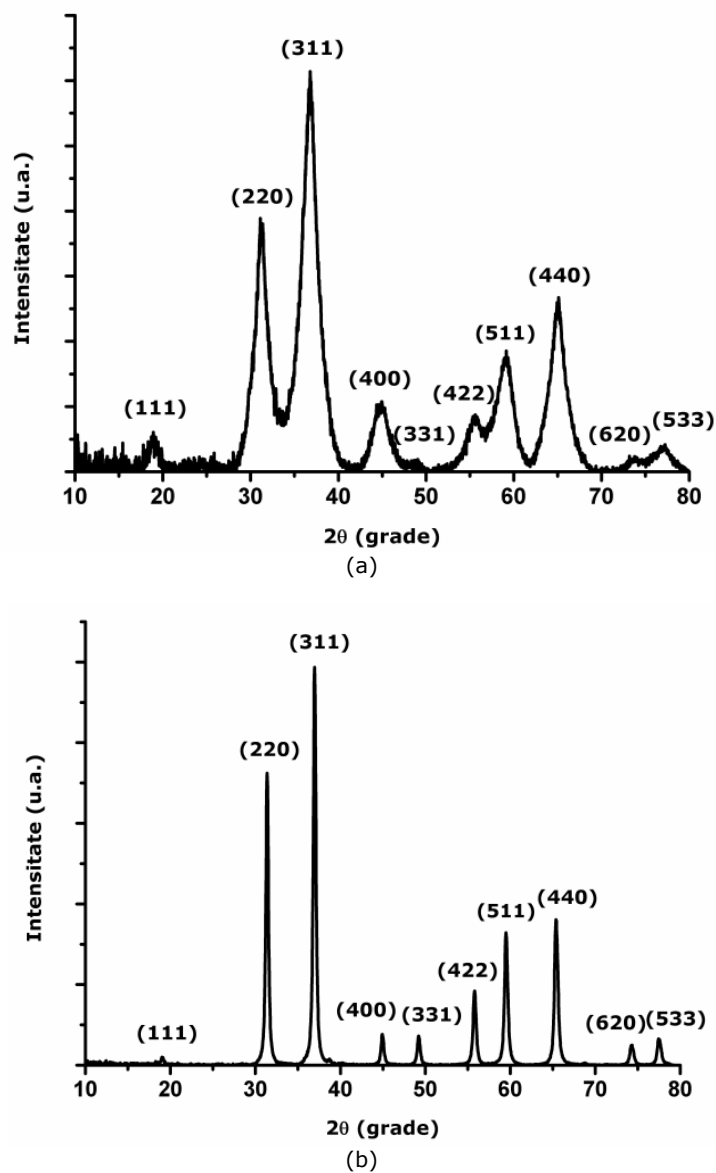


Figura 3.5. Spectrul de difracție de raze X al ZnAl₂O₄: (a) obținut la 220°C; (b) supus tratamentului termic la 1000°C timp de 3h

Se observă că, spectrul de difracție de raze X (figura 3.5. (a) și (b)) prezintă peak-uri specifice structurii spinelice a aluminatului de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148]. Spectrele de difracție nu au pus în evidență prezența unor faze

30 Sinteza hidrotermală și caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat - 3

secundare de cristalizare [55,149-152]. O altă observație importantă este aceea că, peak-ul atribuit planului reticular (311) este peak-ul cu cea mai mare intensitate. Atât proba obținută în urma tratamentului hidrotermal propriu-zis, cât și cea supusă tratamentului termic, au fost de culoare albă.

Poziția peak-urilor de difracție, precum și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} , pentru proba supusă tratamentului termic, sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4$ tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		05-0669 [147,148]	$ZnAl_2O_4$	05-0669 [147,148]	$ZnAl_2O_4$
1	111	18,988	19,083	4,67	4,65
2	220	31,238	31,397	2,86	2,84
3	311	36,837	36,956	2,43	2,43
4	400	44,810	44,914	2,02	2,01
5	331	49,071	49,196	1,85	1,85
6	422	55,660	55,792	1,65	1,64
7	511	59,346	59,485	1,55	1,55
8	440	65,238	65,315	1,42	1,42
9	620	74,133	74,224	1,27	1,27
10	533	77,326	77,422	1,23	1,23

Se poate observa că, peak-urile prezente în spectrul de difracție de raze X al probei obținute prin metoda hidrotermală și supusă tratamentului termic, sunt ușor deplasate față de cele ale standardului (JCPDS nr. 05-0669). De asemenea, și echidistanțele planelor reticulare prezintă valori diferite față de cele ale standardului.

Cu ajutorul ecuației Scherrer [153],

$$d = \frac{K\lambda}{(\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2} \cos \theta} \quad (3.1.)$$

unde β este lărgimea la jumătatea înălțimii peak-ului de difracție, β_0 este lărgimea la jumătatea peak-ului de difracție corespunzătoare standardului (JCPDS nr. 05-0669), K este o constantă, λ este lungimea de undă corespunzătoare radiației X, iar θ este unghiul de difracție Bragg, s-a determinat dimensiunea medie (d) a cristalitelor. În cazul $ZnAl_2O_4$ obținut prin metoda hidrotermală și apoi supus tratamentului termic s-a obținut o dimensiune medie a cristalitelor de aproximativ 61 nm.

În figura 3.6. sunt prezentate spectrele de difracție de raze X pentru $ZnAl_2O_4$ dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} , obținut prin metoda hidrotermală. În acest caz, doparea s-a realizat, de fapt, prin substituția ionilor de Zn^{2+} cu ioni de Co^{2+} . Spectrele de difracție de raze X au prezentat, de asemenea, o singură fază cristalină și anume faza spinelică specifică aluminatului de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148]. Culoarea probelor obținute în urma tratamentului hidrotermal însă, a fost verde, ceea ce înseamnă, conform literaturii de specialitate, că în timpul tratamentului hidrotermal ionii de cobalt au suferit o oxidare parțială, iar ionii de Co^{3+} sunt situați în pozițiile octaedrice [28,154].

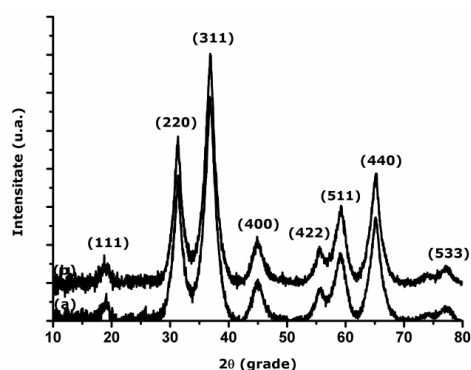


Figura 3.6. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Din aceste motive, probele au fost supuse tratamentului termic la temperatura de 1000°C timp de 3 ore. În urma tratamentului termic, spectrele de difracție de raze X (figura 3.7.), pentru ambele concentrații ale cobaltului, au prezentat, așa cum era de așteptat, o cristalinitate mai înaltă. De asemenea, după tratamentul termic, probele obținute au fost de culoare albastră, culoare specifică ionilor de Co^{2+} [154].

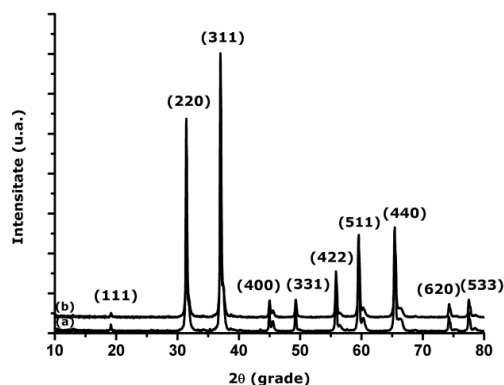
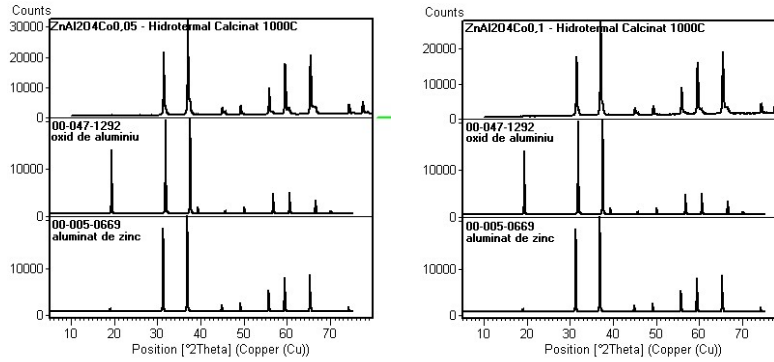


Figura 3.7. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

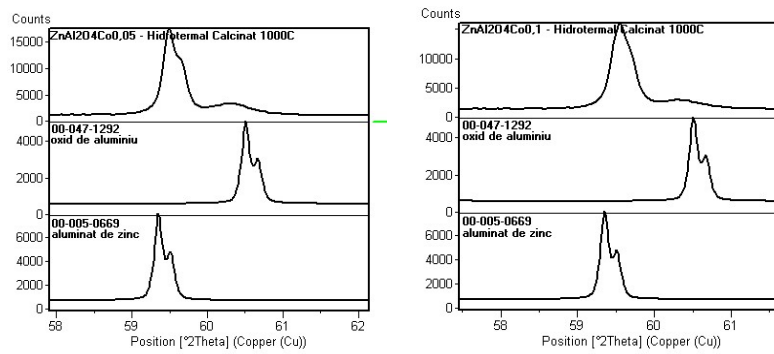
Însă, după cum se poate observa și din figura 3.7. peak-urile atribuite planelor reticulare (400), (422), (511), și (440) prezintă o despicare. Această despicare a planelor reticulare se datorează prezenței a două faze cristaline, și anume faza de aluminat de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148] și faza de oxid de aluminiu (JCPDS nr. 47-1292) [147], așa cum reiese și din figura 3.8 (a). O explicație probabilă ar putea fi că, în cazul probelor obținute prin metoda hidrotermală propriu-zisă (figura 3.6.) să existe două faze spinelice, $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$ și $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ și care nu sunt puse în evidență de spectrele de difracție deoarece sunt faze spinelice și au peak-uri similare (culoarea verde a probelor poate fi determinată de faza $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$). Prin tratare termică, la 1000°C , probele își schimbă culoarea, din verde în albastru, ceea ce presupunem că se datorează rearanjării ionilor în

32 Sinteza hidrotermală și caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat - 3

reața și în difracția de raze X apar peak-uri specifice fazelor de aluminat de zinc și oxid de aluminiu.



(a)



(b)

Figura 3.8. (a) Spectrele de difracție de raze X utilizate pentru identificarea fazelor cristaline prezente în materialele de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ și (b) Mărirea planului reticular (440)

Poziția peak-urilor de difracție, precum și echidistanțele planurilor reticulare, în cazul ambelor concentrații ale ionilor de Co^{2+} , sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}(0,05)$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,132	19,224	4,63	4,61
2	220	31,422	31,468	2,84	2,84
3	311	36,989	37,045	2,43	2,42
4	400	44,942	44,993	2,01	2,01
5	331	49,209	49,244	1,85	1,85
6	422	55,775	55,822	1,64	1,64
7	511	59,477	59,518	1,55	1,55
8	440	65,352	65,387	1,42	1,42
9	620	74,231	74,259	1,27	1,27
10	533	77,449	77,488	1,23	1,23

Se observă că, peak-urile de difracție de raze X în cazul celor două probe sunt deplasate unele față de celelalte și, de asemenea, față de poziția peak-urilor din cazul $ZnAl_2O_4$, fapt care se datorează prezenței ionilor de cobalt în rețeaua cristalină a $ZnAl_2O_4$. Echidistanțele planelor reticulare, după cum se observă și din tabelul 3.2., prezintă modificări ale valorilor față de cele ale materialului nedopat.

Cu ajutorul ecuației Scherrer [153], s-a determinat dimensiunea medie a cristalitelor. Dimensiunea medie a cristalitelor pentru materialele tratate termic a fost de 40 nm pentru materialele ce conțineau o concentrație mai mică de cobalt și respectiv 38 nm pentru cele cu concentrație mai mare de cobalt. Se observă că, dimensiunea medie a cristalitelor scade cu creșterea concentrației de ioni de cobalt.

În cazul în care se folosesc ionii de Ni^{2+} pentru a substitui ionii de Zn^{2+} , în urma tratamentului hidrotermal probele obținute (figura 3.11.) nu au prezentat culoare albastră, ci culoare galben-verzuie. Pentru a obține probe de culoare albastră le-am supus tratamentului termic (figura 3.10.)

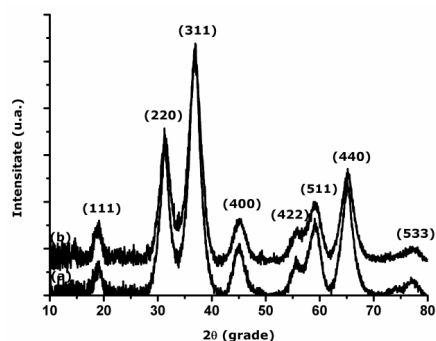


Figura 3.9. Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

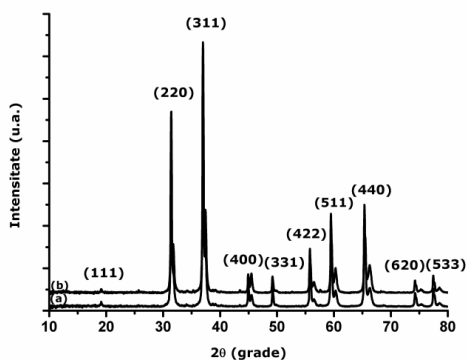
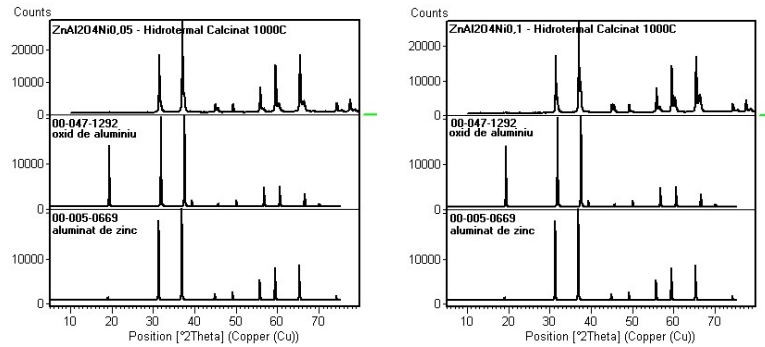


Figura 3.10. Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

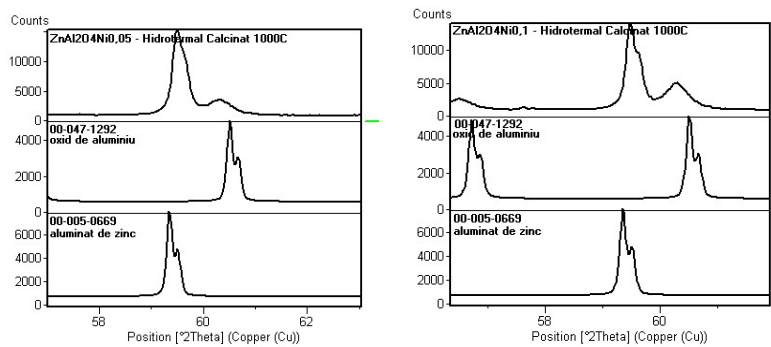
Se observă din figura 3.10. că, și în acest caz, în spectrele de difracție de raze X ale materialelor obținute după aplicarea tratamentului termic apare despicarea peak-urilor atribuite planelor reticulare (400), (422), (511), (440) și (533). Și în acest caz, această despicare a planelor reticulare se datorează prezenței fazelor cristaline, și anume faza de aluminat de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148]

34 Sinteza hidrotermală și caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat - 3

și faza secundară de oxid de aluminiu (JCPDS nr. 47-1292) [147], așa cum reiese și din figura 3.11 (a). După tratamentul termic la 1000°C, probele își schimbă culoarea, din galben-verzui în albastru, ceea ce presupunem că se datorează rearanjării ionilor în rețea și în difracția de raze X apar peak-uri specifice fazelor de aluminat de zinc și oxid de aluminiu.



(a)



(b)

Figura 3.11. (a) Spectrele de difracție de raze X utilizate pentru identificarea fazelor cristaline prezente în materialele de $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ și (b) Mărirea planului reticular (440)

Tablelul 3.3. Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$ZnAl_2O_4:Ni^{2+}(0,05)$	$ZnAl_2O_4:Ni^{2+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,162	19,109	4,63	4,64
2	220	31,421	31,399	2,84	2,84
3	311	36,994	36,967	2,42	2,43
4	400	44,940	44,929	2,01	2,01
5	331	49,214	49,222	1,85	1,85
6	422	55,779	55,761	1,64	1,64
7	511	59,477	59,461	1,55	1,55
8	440	65,351	65,340	1,42	1,42
9	620	74,233	74,216	1,27	1,27
10	533	77,455	77,513	1,23	1,23

În tabelul 3.3. sunt prezentate poziția peak-urilor de difracție de raze X și echidistanțele planelor reticulare. Atât poziția peak-urilor de difracție de raze X prezintă o deplasare a valorilor unghiului θ în funcție de concentrația ionilor de Ni^{2+} , cât și echidistanțele planelor reticulare prezintă modificări ale valorilor față de materialul nedopat. Dimensiunea medie a cristalitelor pentru materialele tratate termic este de aproximativ 37 nm pentru proba cu concentrație mai mică de ioni de Ni^{2+} , și de aproximativ 30 nm pentru proba cu concentrație mai mare de ioni de Ni^{2+} . Se observă că, și în acest caz, dimensiunea medie a cristalitelor scade cu creșterea concentrației ionilor de Ni^{2+} .

În figura 3.12. este prezentat spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda hidrotermală. În acest caz, am plecat de la prezumția că ionii de Eu^{3+} vor substitui ionii de Al^{3+} . Conform literaturii de specialitate, însă, ionii de Eu^{3+} pot substitui atât ionii de Al^{3+} , cât și pe cei de Zn^{2+} , și de asemenea, se pot situa interstițial, difuzând la suprafață, datorită diferenței mari între razele ionice ale acestor ioni [8,14,43,63]. Se observă că, spectrele de difracție de raze X prezintă peak-uri ce indică natura cristalină a nanomaterialelor sintetizate. Peak-urile de difracție observate corespund cu cele ale standardului spinelului de aluminat de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148].

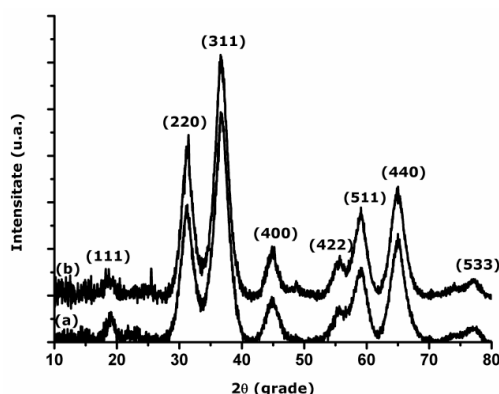


Figura 3.12. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

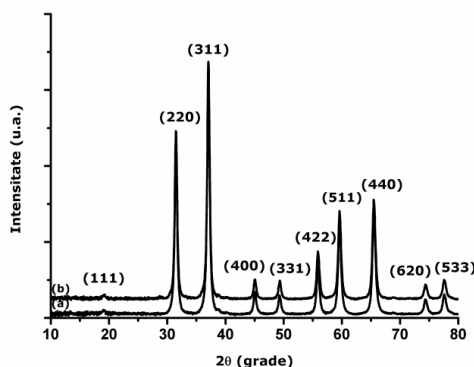


Figura 3.13. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

După tratamentul termic (figura 3.13.), peak-urile de difracție observate corespund, de asemenea, cu cele ale standardului spinelului de aluminat de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148]. Spectrele de difracție arată că, materialele obținute nu prezintă faze de cristalizare secundare [155]. Peak-urile de difracție pot fi atribuite planelor reticulare: (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620), (533). Se poate observa că, peak-ul de difracție cel mai intens este cel atribuit planului reticular (311). Peak-urile de difracție de raze X sunt indexate, de asemenea, grupului spațial $Fd3m$ [55,149,150,155]. Materialele supuse tratamentului termic (figura 3.13.), nu prezintă despărțiri ale peak-urilor de difracție, așa cum s-a observat în cazul materialelor obținute în urma substituției cu ioni ai metalelor de tranziție.

Poziția peak-urilor de difracție, precum și echidistanțele planelor reticulare, pentru probele supuse tratamentului termic sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$ZnAl_2O_4:Eu^{3+}(0,05)$	$ZnAl_2O_4:Eu^{3+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,072	19,069	4,65	4,65
2	220	31,512	31,515	2,83	2,83
3	311	37,046	37,107	2,42	2,42
4	400	45,033	45,052	2,01	2,01
5	331	49,285	49,363	1,84	1,84
6	422	55,865	55,867	1,64	1,64
7	511	59,586	59,598	1,55	1,55
8	440	65,400	65,471	1,42	1,42
9	620	74,294	74,310	1,27	1,27
10	533	77,579	77,548	1,22	1,23

Ca și în cazul metalelor de tranziție, și în acest caz poziția peak-urilor de difracție de raze X suferă o deplasare față de poziția peak-urilor observate în cazul $ZnAl_2O_4$ nedopat.

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost determinată, în acest caz, pentru planul reticular (311). Dimensiunea medie a cristalitelor pentru materialele obținute prin metoda hidrotermală și tratate termic a fost de aproximativ 29 nm pentru cele ce conțineau o concentrație mai mică de ioni de europiu și respectiv de aproximativ 24 nm pentru cele ce conțineau o concentrație mai mare de ioni de europiu. Se poate observa că, dimensiunea cristalitelor scade mult față de dimensiunea medie a cristalitelor în cazul $ZnAl_2O_4$ nedopat. Această scădere se datorează diferenței mari între razele ionice ale europiului și aluminiului ((0,53Å (Al^{3+}), 0,95Å (Eu^{3+})) [8,14,43], și datorită acestui fapt, deformarea rețelei cristaline este mai pronunțată, ceea ce confirmă și faptul că, ionii de Eu^{3+} pot fi situați atât, octaedric sau teraedric, cât și interstițial sau la suprafața materialului [63].

În cazul aluminatului de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} (figura 3.14.), am plecat de la aceeași prezumție ca și în cazul ionilor de Eu^{3+} , și anume că, ionii de Tb^{3+} vor substitui ionii de Al^{3+} . Însă, raza ionică a terbiului este de 1Å, deci și acești ioni se pot situa atât octaedric, cât și tetraedric sau pe suprafața materialului [44]. Peak-urile de difracție observate în spectrul de difracție de raze X corespund cu cele ale standardului spinelului de aluminat de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148].

În urma tratamentului termic (figura 3.15.) spectrele de difracție prezintă un grad înalt de cristalinitate. Materialele obținute nu prezintă faze secundare de cristalizare [49,149-151,155]. Peak-urile de difracție pot fi atribuite planelor

reticulare: (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) și (533). Se poate observa că, peak-ul de difracție cel mai intens este cel atribuit planului reticular (311). Peak-urile de difracție de raze X sunt indexate, de asemenea, grupului spațial Fd3m [55,149,150,155].

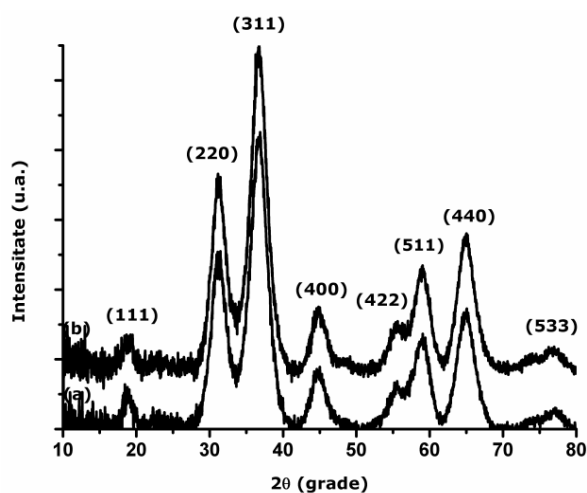


Figura 3.14. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda hidrotermală: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

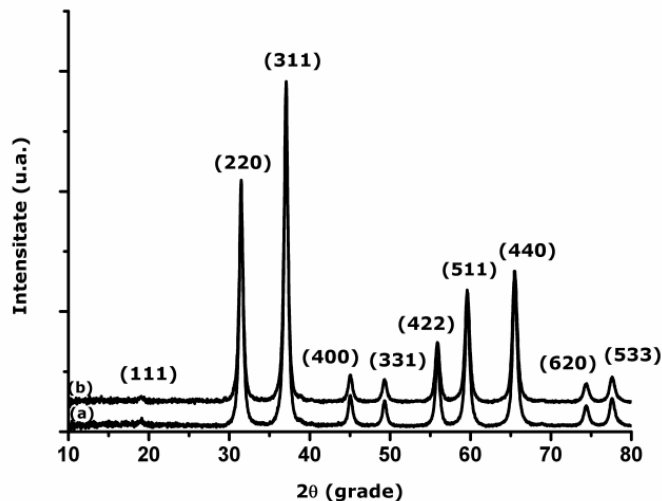


Figura 3.15. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

În tabelul 3.5. sunt prezentate poziția peak-urilor de difracție și echidistanțele planelor reticulare pentru probele supuse tratamentului termic. Se observă că, peak-urile prezintă o ușoară deplasare în funcție de concentrația ionilor de terbiu, ca și în celelalte cazuri.

Tabelul 3.5. Planele reticulare și echidistanțele d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ (0,05; 0,1) tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$ZnAl_2O_4:Tb^{3+}(0,05)$	$ZnAl_2O_4:Tb^{3+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,138	19,101	4,63	4,64
2	220	31,479	31,466	2,84	2,84
3	311	37,087	36,998	2,42	2,42
4	400	45,024	45,035	2,01	2,01
5	331	49,356	49,260	1,84	1,84
6	422	55,874	55,975	1,64	1,64
7	511	59,579	59,671	1,55	1,54
8	440	65,443	65,471	1,42	1,42
9	620	74,287	74,455	1,27	1,27
10	533	77,532	77,580	1,23	1,22

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost determinată pentru peak-ul de difracție cel mai intens atribuit planului reticular (311). Pentru materialele tratate termic în cazul concentrației mai mici de ioni de Tb^{3+} dimensiunea medie a cristalitelor a fost de aproximativ 26 nm, iar pentru concentrația mai mare a fost de aproximativ 23 nm. Se observă că dimensiunea medie a cristalitelor scade cu creșterea concentrației ionilor de Tb^{3+} și în acest caz.

3.2.2. Caracterizarea materialelor prin microscopie electronică de transmisie (TEM)

Pentru a studia morfologia materialelor pe bază de $ZnAl_2O_4$, am utilizat facilitățile oferite de microscopul electronic de transmisie. Am pus astfel în evidență forma de cristalizare a materialelor obținute. Pentru a determina echidistanțele planelor reticulare și a pune în evidență planele reticulare, am utilizat microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), respectiv difracția de electroni (SAED). Utilizând spectroscopia cu energie dispersivă de raze X (EDX) am determinat compoziția elementală a materialelor obținute.

În figura 3.16. sunt prezentate imaginile TEM pentru materialele pe bază de aluminat de zinc, atât în fază pură, cât și pentru cele dopate, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} , respectiv pentru cele dopate cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} obținute prin metoda hidrotermală și tratate termic la temperatura de 1000°C timp de 3 ore. Din analiza imaginilor TEM, se observă că materialele cristalizează în sistemul poliedric, sub formă cubică.

În figurile 3.17. și 3.18. sunt prezentate imaginile HRTEM și imaginile SAED aferente zonelor scanate în imaginile HRTEM. Se observă că echidistanțele planelor reticulare determinate prin măsurători HRTEM își modifică valoarea în cazul materialelor ce conțin ioni de Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} (figura 3.17. (b), (c), (d), (e)) față de $ZnAl_2O_4$ (figura 3.17. (a)), ceea ce confirmă rezultatele obținute prin analiza de difracție de raze X. Din imaginile SAED (figura 3.18.) se pot vedea planele reticulare aferente materialelor analizate.

Din spectrele EDX (figura 3.19) se poate observa că materialele obținute sunt pure, elementele identificate fiind doar cele ce compun materialul, și anume: zinc, aluminiu, oxigen, respectiv, ionii de cobalt (figura 3.19.(b)), nichel (figura 3.19.(c)), europiu (figura 3.19.(d)) și terbiu (figura 3.19.(e)). Carbonul se datorează benzii de carbon pe care se așează proba analizată, iar cuprul se datorează suportului.

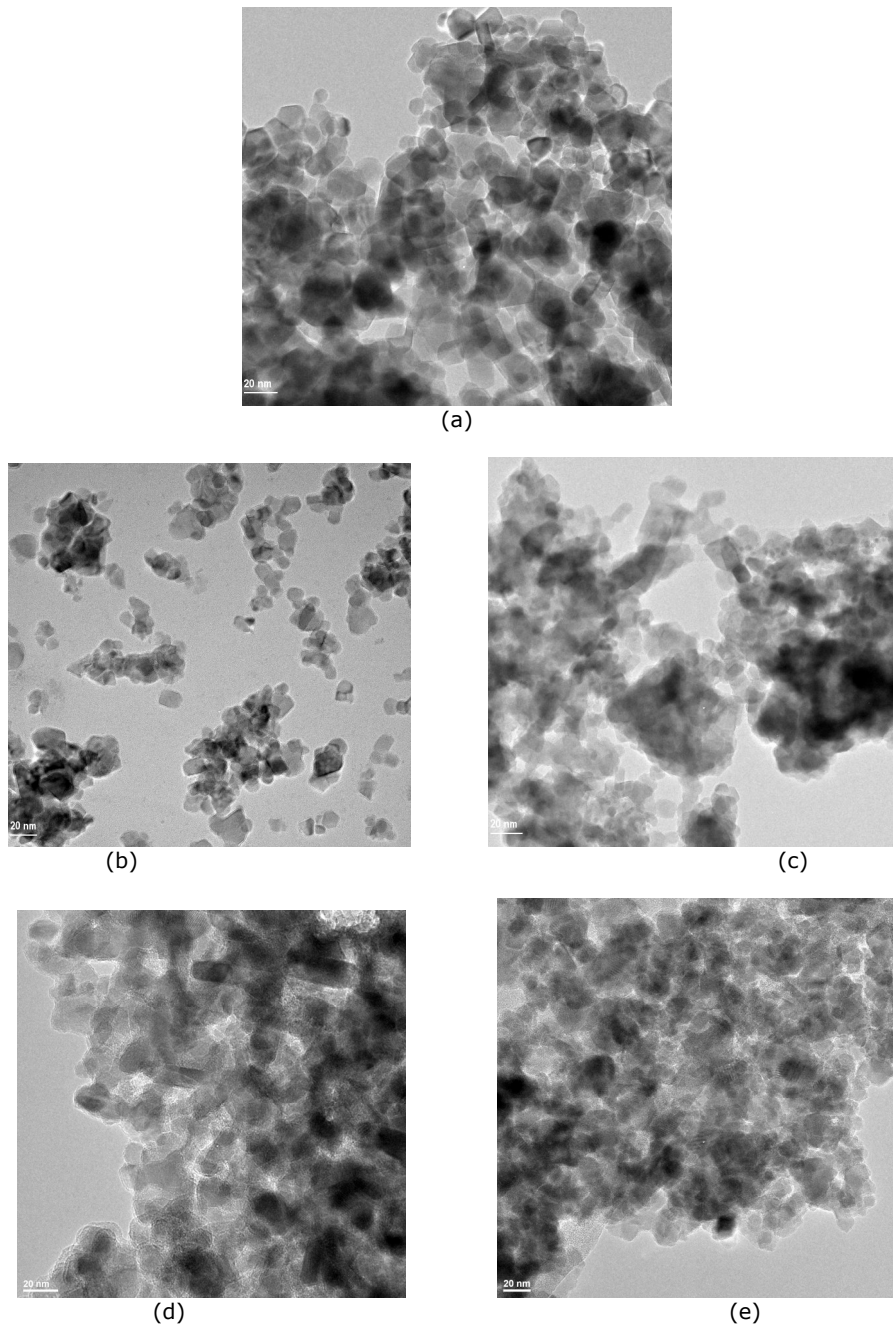


Figura 3.16. Imagini TEM ale: (a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (0,1); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (0,05)

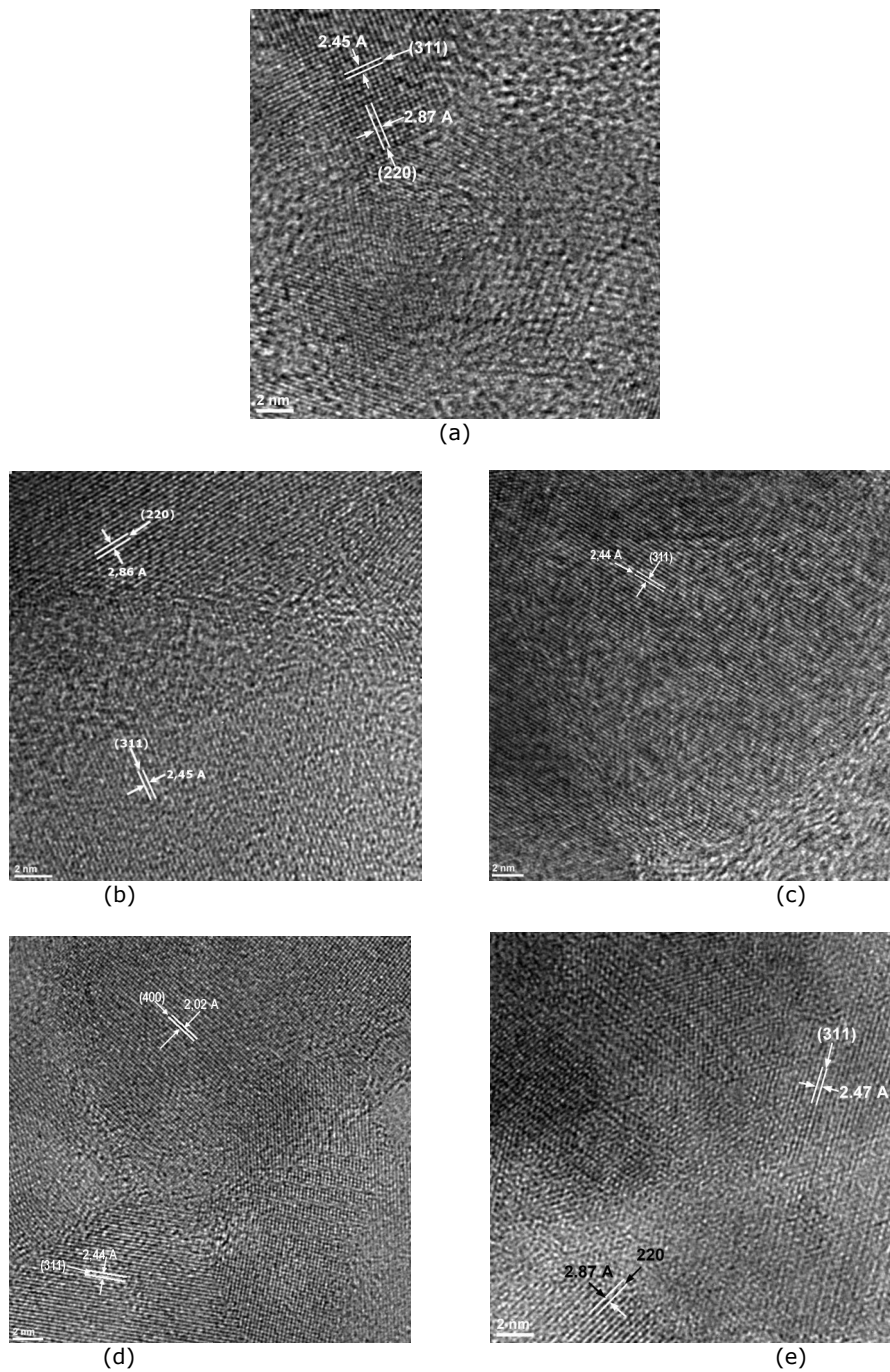


Figura 3.17. Imagini HRTEM ale: (a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (0,1); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (0,05)

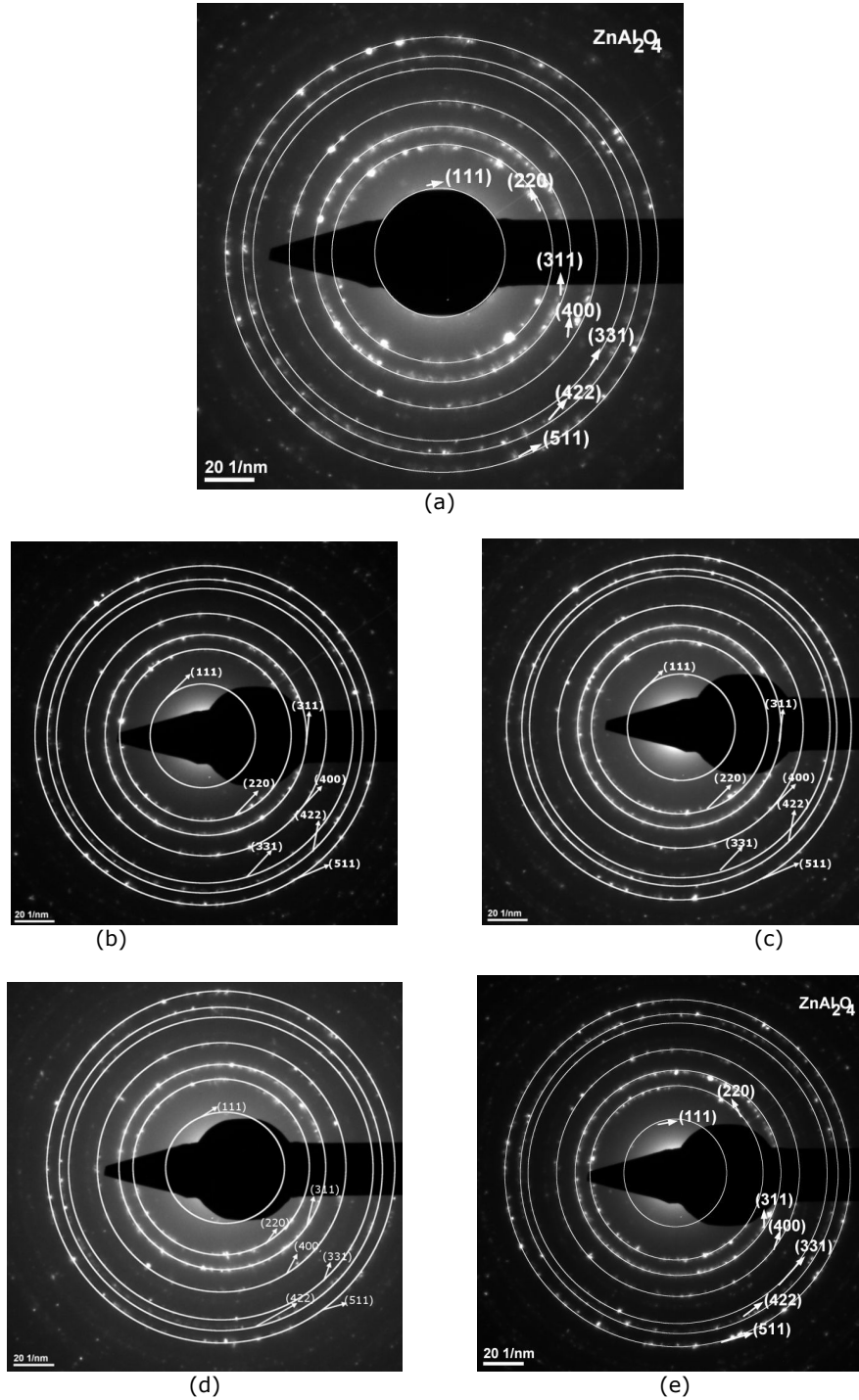


Figura 3.18. Imagini SAED ale: (a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+} (0,1)$; (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+} (0,1)$; (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+} (0,1)$; (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+} (0,05)$

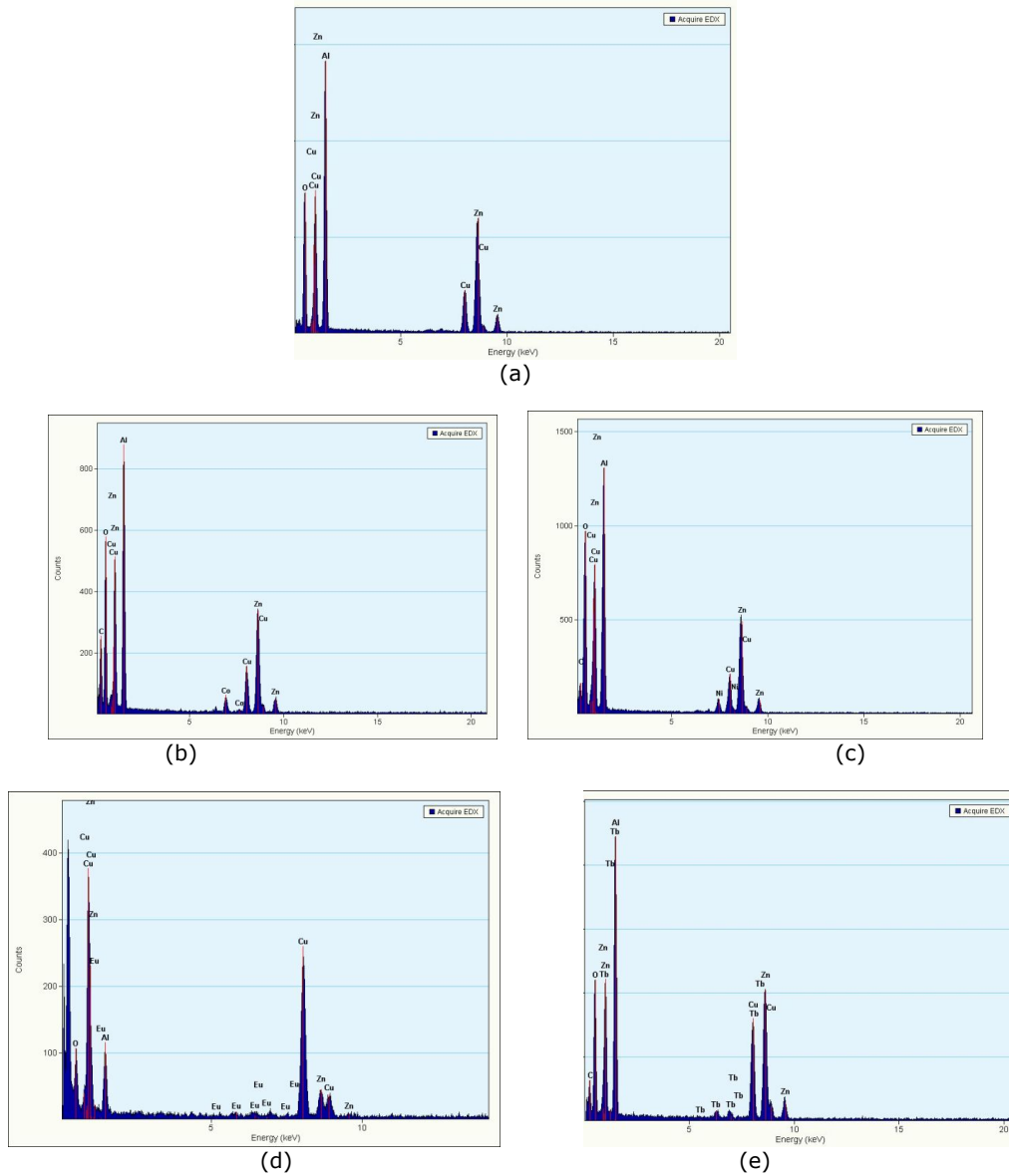


Figura 3.19. Spectrele EDX ale: (a) ZnAl₂O₄; (b) ZnAl₂O₄:Co²⁺ (0,1); (c) ZnAl₂O₄:Ni²⁺ (0,1); (d) ZnAl₂O₄:Eu³⁺ (0,1); (e) ZnAl₂O₄:Tb³⁺ (0,05)

3.2.3. Caracterizarea suprafeței materialelor prin microscopie de forță atomică (AFM)

Studiul suprafeței materialelor ne oferă informații importante referitoare la topografia suprafeței și, de asemenea, permite determinarea dimensiunii particulelor.

Astfel, am realizat scanarea suprafeței materialelor pe bază de ZnAl_2O_4 obținute prin metoda hidrotermală și tratate termic la 1000°C prin microscopie de forță atomică. Măsurătorile au fost realizate în modul contact, iar suprafața de scanare a fost de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. Rezultatele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului NanoSurf EasyScan2.

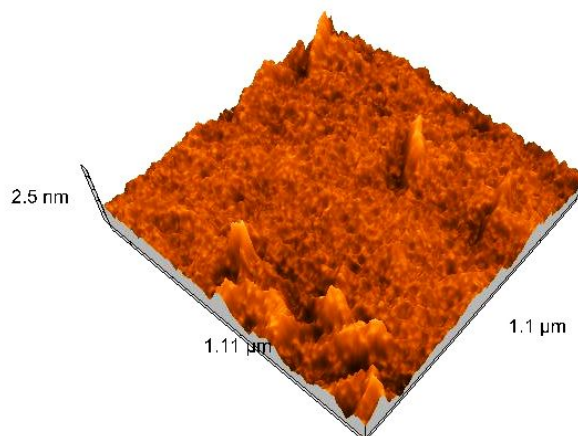
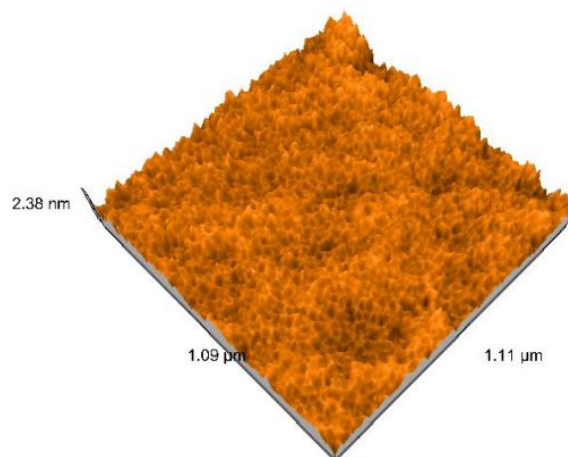


Figura 3.20. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul ZnAl_2O_4 tratat termic la 1000°C

Pentru ZnAl_2O_4 nedopat obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic am obținut dimensiuni ale particulelor cuprinse între 50 și 68 nm. Se poate observa, că aceste rezultate confirmă rezultatele obținute în urma analizei prin difracție de raze X.

În figura 3.21. sunt prezentate imaginile tridimensionale ale suprafeței aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic.



(a)

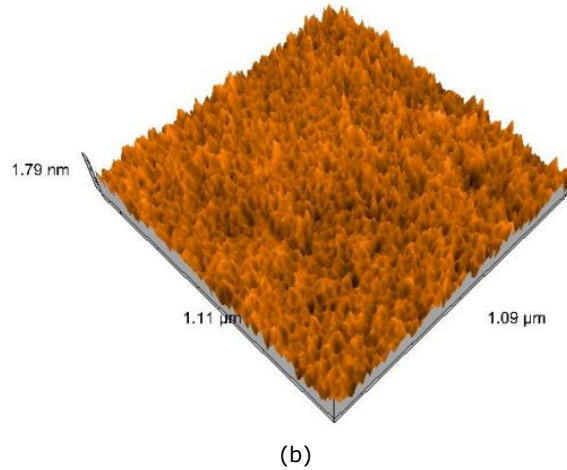
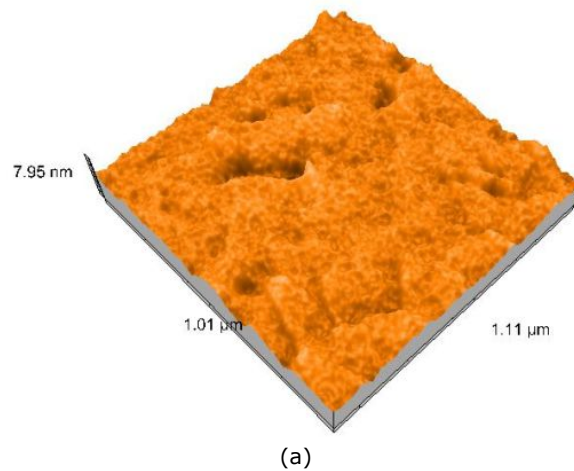


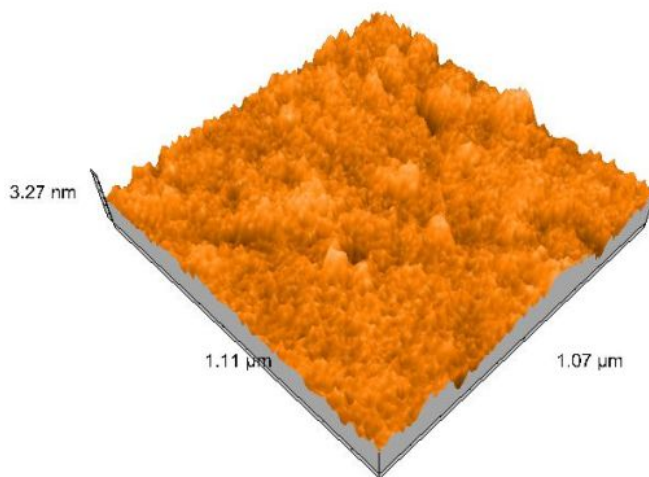
Figura 3.21. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Pentru aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic, s-au determinat dimensiuni ale particulelor cuprinse între 39 și 48 nm pentru materialul ce conținea concentrație mai mică de ioni de cobalt, iar în cazul concentrației mai mari, dimensiunea particulelor a scăzut și a avut valori cuprinse între 35 și 42 nm.

Se observă că rezultatele obținute cu ajutorul microscopiei de forță atomică coincid cu rezultatele obținute în cazul difracției de raze X și anume, dimensiunea particulelor scade cu creșterea concentrației de ioni de cobalt.

În figura 3.22. se observă reprezentarea tridimensională a suprafeței pentru aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic.



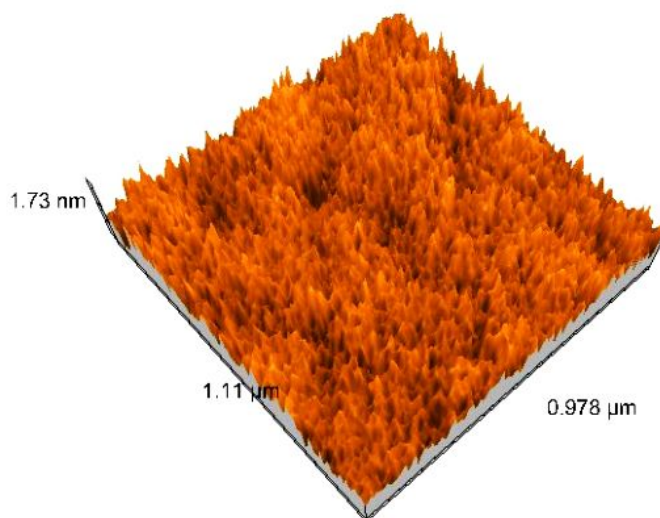


(b)

Figura 3.22. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$

Dimensiunea particulelor a fost cuprinsă între 31 și 40 nm în cazul în care s-a utilizat concentrația mai mică de ioni de Ni^{2+} , iar în cazul în care s-a folosit concentrație mai mare de ioni de Ni^{2+} a fost între 26 și 33 nm. Se observă, că și în acest caz, dimensiunea particulelor depinde de concentrația ionilor de nichel, confirmându-se, astfel, rezultatele obținute prin difracție de raze X.

Topografia suprafeței pentru aluminatul de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic la 1000°C este prezentată în figura 3.23.



(a)

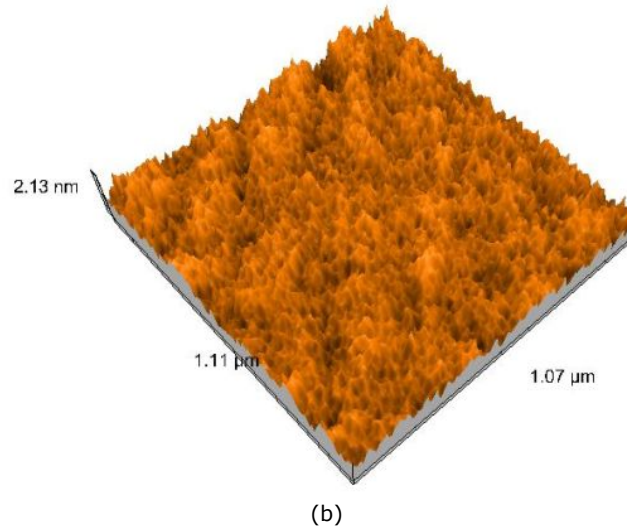
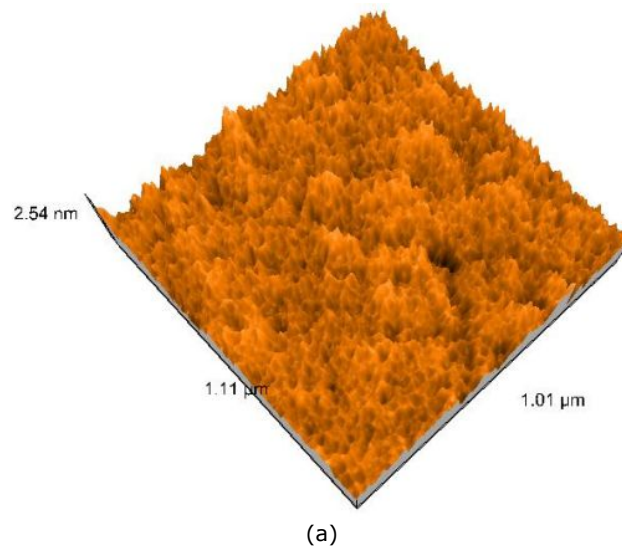


Figura 3.23. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

Măsurătorile efectuate prin microscopie de forță atomică au arătat că proba cu concentrație mai mică de ioni de europiu are dimensiunea particulelor de ordinul nanometrilor, iar valorile au fost cuprinse între 25 și 30 nm. Pentru proba ce conținea concentrație mai mare de europiu dimensiunea particulelor măsurată cu ajutorul microscopiei de forță atomică a prezentat valori cuprinse între 23 și 26 nm. Și în acest caz, dimensiunea particulelor scade cu creșterea concentrației de ioni de europiu.

În figura 3.24. se poate observa reprezentarea tridimensională a suprafeței pentru aluminatul de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic.



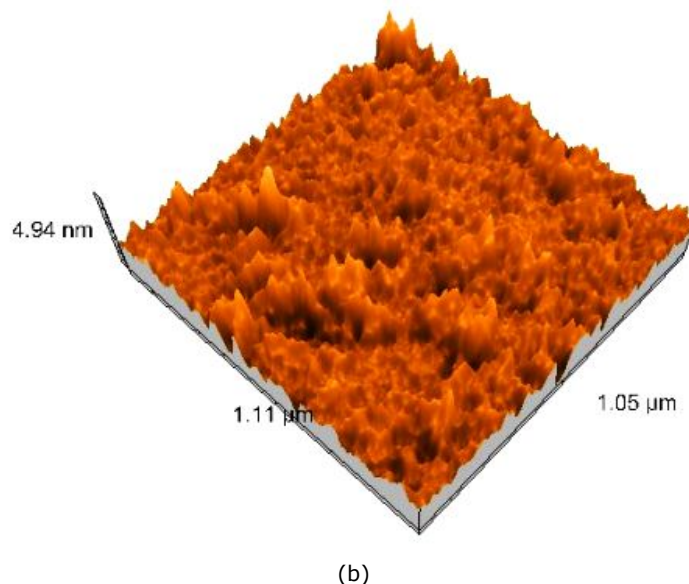


Figura 3.24. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$

Dimensiunea particulelor a fost cuprinsă între 24 și 28 nm pentru proba ce conține concentrație mai mică de ioni de terbiu și respectiv, între 21 și 25 nm pentru proba ce conține concentrație mai mare de ioni de terbiu. De asemenea, ca și în celelalte cazuri, rezultatele obținute prin microscopie de forță atomică au confirmat rezultatele obținute prin difracție de raze X, și anume, dimensiunea particulelor scade cu creșterea concentrației ionilor de terbiu.

3.2.4. Caracterizarea materialelor prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Pentru a pune în evidență și a confirma rezultatele obținute din analizele efectuate anterior, difracție de raze X și spectroscopie cu energie dispersivă de raze X, am efectuat analiza materialelor obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier. Spectrele FT-IR au fost obținute prin metoda de lucru în pastilă, utilizând bromură de potasiu (KBr). Spectrele FT-IR au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Spectrul FT-IR al aluminatului de zinc nedopat obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic la temperatura de 1000°C este prezentat în figura 3.25. Se poate observa că, spectrul FT-IR al aluminatului de zinc nedopat obținut prin metoda hidrotermală și supus tratamentului termic prezintă benzi, care au fost atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O, situate în intervalul $676 - 503 \text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Aceste benzi sunt specifice aluminatului de zinc [157]. De asemenea, spectrul prezintă două benzi situate la, 3427 și respectiv la 1633 cm^{-1} , benzi ce pot fi atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă [160-162].

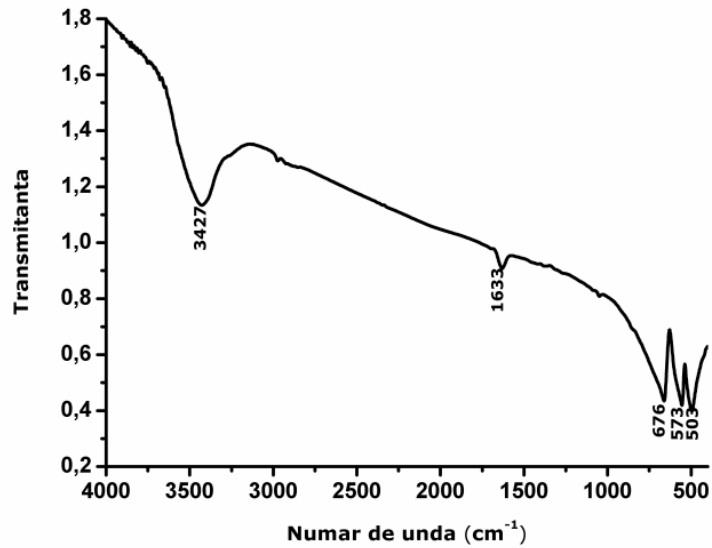


Figura 3.25. Spectrul FT-IR al $ZnAl_2O_4$ tratat termic la $1000^\circ C$

Pentru aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic spectrele FT-IR înregistrate la temperatura camerei sunt prezentate în figura 3.26.

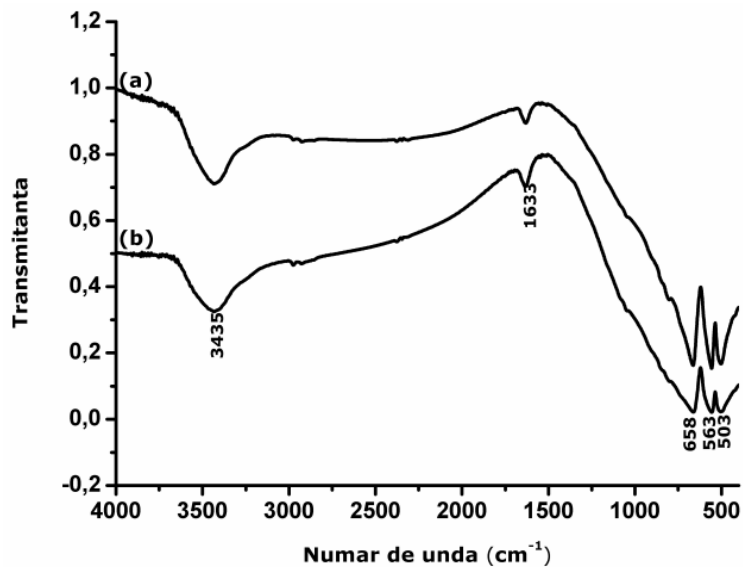


Figura 3.26. Spectrul FT-IR al $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

În acest caz, spectrul FT-IR prezintă benzi, care au fost atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O, situate în intervalul $658 - 503 \text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Se

poate observa o lărgire a benzii situate la 658 cm^{-1} față de cazul nedopat. Această lărgire se poate datora prezenței dopantului în rețeaua cristalină a materialului obținut.

Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă sunt situate la 3435 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160-162].

În figura 3.27. este prezentat spectrul FT-IR pentru aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} . Se poate observa că, în acest caz, benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O sunt situate în intervalul $667 - 503\text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Se poate observa, de asemenea, o lărgire a benzii situate la 667 cm^{-1} față de cazul ZnAl_2O_4 nedopat.

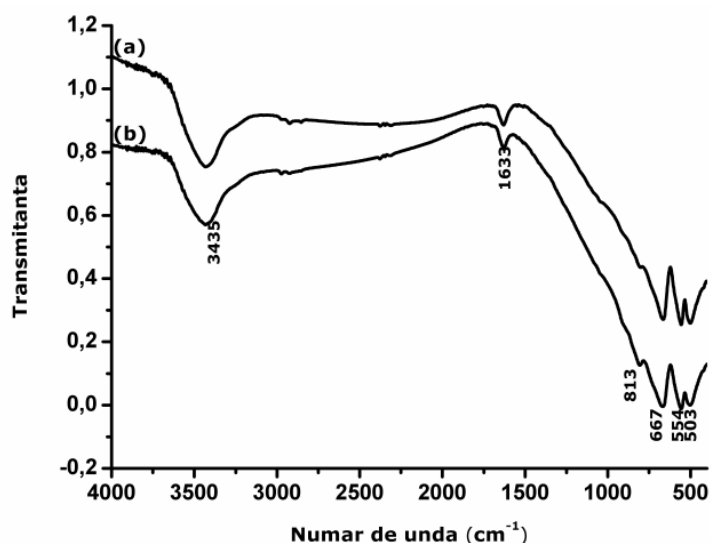


Figura 3.27. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

În cazul acest caz, de asemenea, am sesizat prezența unei benzi situate la aproximativ 813 cm^{-1} . Această bandă, extrem de slabă, care este vizibilă pentru materialul ce conține ioni de Ni^{2+} se poate datora vibrației de rețea. Faptul că la celelalte materiale nu este vizibilă, poate fi cauzat de eclipsarea acestei benzi de către banda foarte puternică situată la 667 cm^{-1} . Din figura 3.27., se poate observa, de asemenea, că, benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă sunt situate la 3435 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160-162].

Pentru aluminatul de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic, spectrele FT-IR sunt prezentate în figura 3.28. Benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O se regăsesc în intervalul $667 - 503\text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Se poate observa că și în cazul dopării cu ioni de Eu^{3+} a aluminatului de zinc, banda situată la 667 cm^{-1} prezintă o lărgire, ce poate fi determinată de prezența ionilor de europiu.

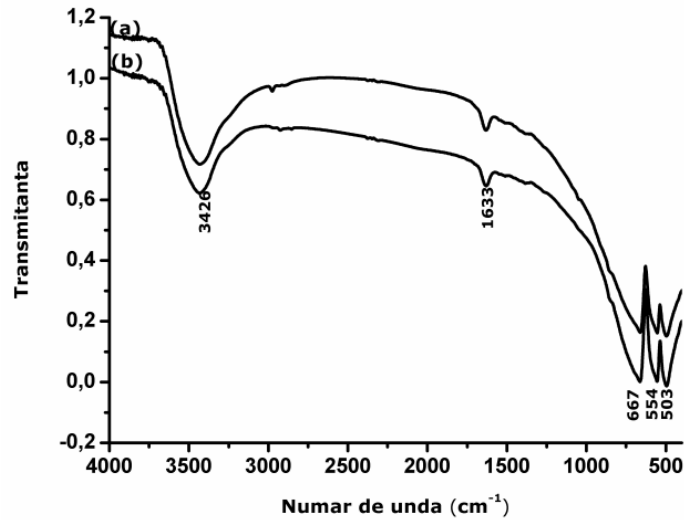


Figura 3.28. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă, sunt situate la 3426 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160-162].

În figura 3.29. este prezentat spectrul FT-IR pentru aluminatul de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic.

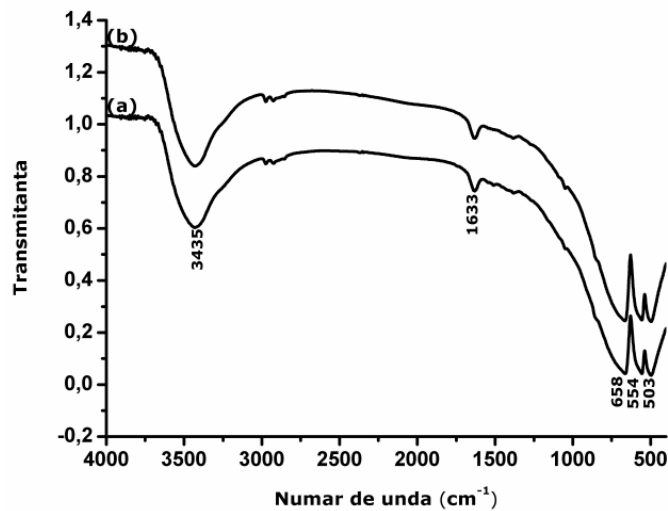


Figura 3.29. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

În acest caz, benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O se regăsesc în intervalul $658 - 503\text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Și în acest caz, se poate observa o

lărgire a benzii situate la 658 cm^{-1} față de cazul nedopat. Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă sunt situate la 3435 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160-162].

3.2.5. Caracterizarea materialelor prin spectroscopie UV-VIS-NIR

Spectrele de absorbție pentru materialele obținute pe bază de ZnAl_2O_4 s-au obținut prin convertirea spectrelor de reflexie difuză, cu ajutorul relației Kubelka-Munk [124, 125]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.2.)$$

unde R este reflectanța.

Spectrele de reflexie difuză au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului UV-VIS-NIR dotat cu o sferă integratoare ce permite înregistrarea acestora pentru materialele solide sub formă de pulberi. Apoi, acest spectru a fost convertit în spectru de absorbție cu ajutorul ecuației 3.2. de către softul aparatului.

În figura 3.30. este prezentat spectrul de reflexie difuză obținut pentru ZnAl_2O_4 nedopat obținut prin metoda hidrotermală și supus tratamentului termic. Spectrul de reflexie difuză a fost înregistrat în intervalul de lungimi de undă $275 - 500\text{nm}$.

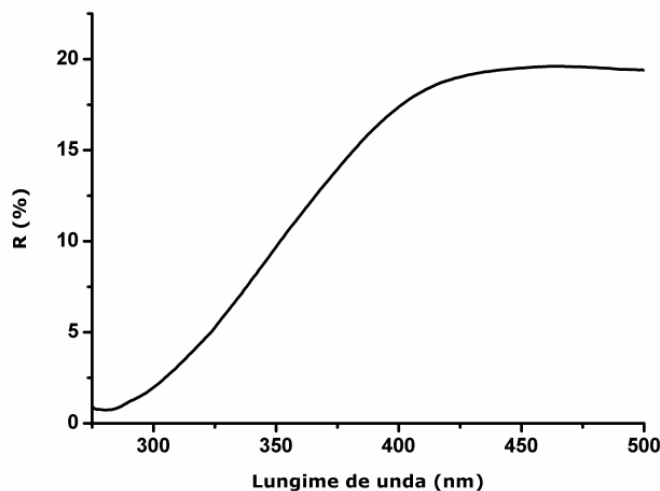


Figura 3.30. Spectrul de reflexie difuză al ZnAl_2O_4 tratat termic la 1000°C

Spectrul de absorbție al aluminatului de zinc nedopat obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic (figura 3.31) prezintă un maxim de absorbție sub 281 nm . Acest maxim este în concordanță cu datele din literatură, având în vedere faptul că banda interzisă a aluminatului de zinc este de $3,8\text{ eV}$ [23,24].

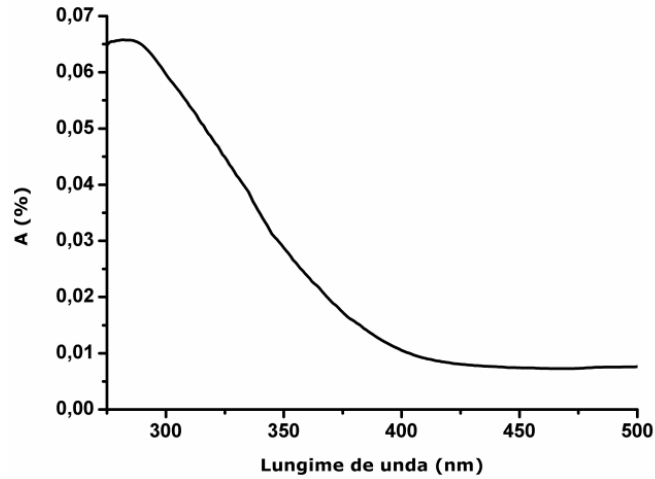


Figura 3.31. Spectrul de absorbție al $ZnAl_2O_4$ tratat termic la $1000^\circ C$

În figura 3.32. este prezentat spectrul de reflexie difuză al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic. Spectrul de reflexie difuză a fost înregistrat la temperatura camerei în intervalul 275 – 700 nm.

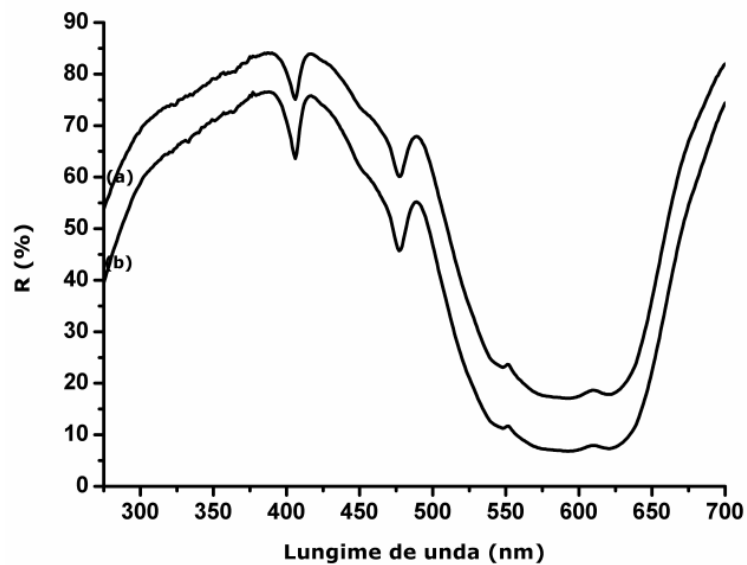


Figura 3.32. Spectrul de reflexie difuză al $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Se poate observa că atât spectrul de reflexie difuză (figura 3.2.), cât și spectrul de absorbție (figura 3.33.) diferă total față de spectrele obținute pentru $ZnAl_2O_4$ nedopat.

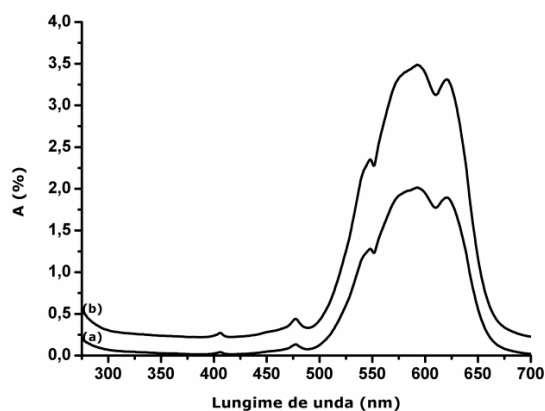


Figura 3.33. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn:Al:Co} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn:Al:Co} = 1:2:0,1$

Se observă că spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} prezintă benzi de absorbție în intervalul 540 – 620 nm. Aceste benzi de absorbție, situate la 620 nm, 593 nm și 547 nm, conform literaturii de specialitate, sunt asociate tranziției ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$, tranziție determinată de coordinarea tetraedrică a ionilor de Co^{2+} [30,31]. Se poate vedea că spectrul de absorbție își mărește intensitatea pe măsură ce crește concentrația de cobalt. Spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} este similar celor din literatura de specialitate și este specific ionilor de Co^{2+} tetracoordinați care determină culoarea albastră a materialelor obținute [30,31].

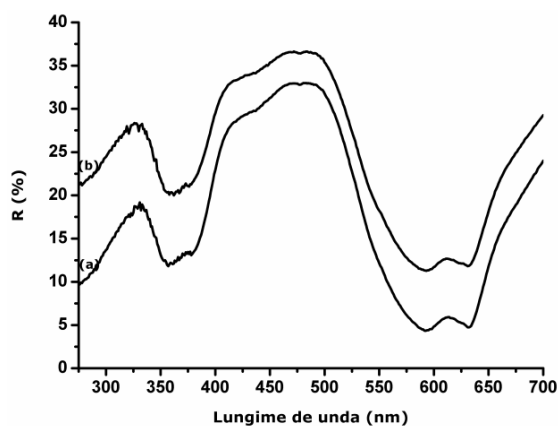


Figura 3.34. Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn:Al:Ni} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn:Al:Ni} = 1:2:0,1$

În figura 3.34. poate fi observat spectrul de reflexie difuză al aluminatului de zinc dopat prin substituție cu ioni de Ni^{2+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic. Spectrul de reflexie difuză (figura 3.34.) al aluminatului de zinc dopat prin substituție cu ioni de Ni^{2+} a fost înregistrat în intervalul 275 – 700 nm, la fel ca și în cazul ionilor de Co^{2+} .

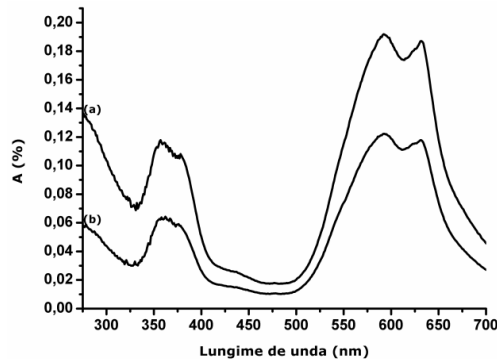


Figura 3.35. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$

Spre deosebire de ionii de Co^{2+} , care în cazul spinelilor sunt coordinați tetraedric, ionii de Ni^{2+} preferă coordinarea octaedrică [32] care, în cazul nostru, sunt ocupate de aluminiu, dar totodată, și coordinarea tetraedrică, care în cazul nostru sunt ale zincului. Această caracteristică a ionilor de Ni^{2+} determină, de fapt, obținerea unui spinel mixt în care ionii de Ni^{2+} sunt situați atât în pozițiile tetraedrice, cât și în cele octaedrice. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ după cum se vede și din figura 3.35. prezintă două benzi de absorbție (care de fapt, constituie, un dublet) în intervalul 550 – 700 nm și o bandă largă de absorbție situată între 360 și 378 nm. Banda situată între 360-378 nm poate fi asociată tranziției ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$. Această tranziție este determinată de coordinarea octaedrică a ionilor de Ni^{2+} [163]. Banda situată între 594 - 631 nm poate fi asociată tranziției ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$. Această tranziție este o determinată de coordinarea tetraedrică a ionilor de Ni^{2+} [164]. Aceste tranziții confirmă obținerea unui spinel mixt în care ionii de Zn^{2+} și Al^{3+} sunt substituiți de ionii de Ni^{2+} .

Spectrul de reflexie difuză al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic a fost înregistrat în intervalul 275 – 500 nm și este prezentat în figura 3.36.

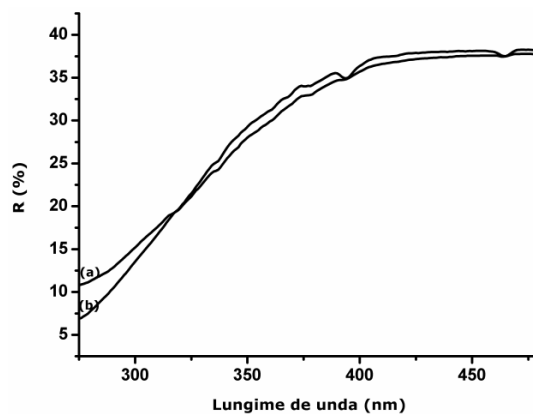


Figura 3.36. Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$

Cu ajutorul ecuației Kubelka-Munk [124,125] s-a convertit spectrul de reflexie difuză în spectrul de absorbție. Spectrul de absorbție este prezentat în figura 3.37. Se observă că acest spectru prezintă două benzi de absorbție situate la 396 nm și respectiv la 466 nm. Aceste două benzi de absorbție sunt atribuite, în general, ionilor de europiu [44]. De asemenea, se poate observa că, în cazul concentrației mari de ioni de europiu (figura 3.37.(b)), aceste benzi sunt mai proeminente decât la concentrație mai mică (figura 3.37.(a)).

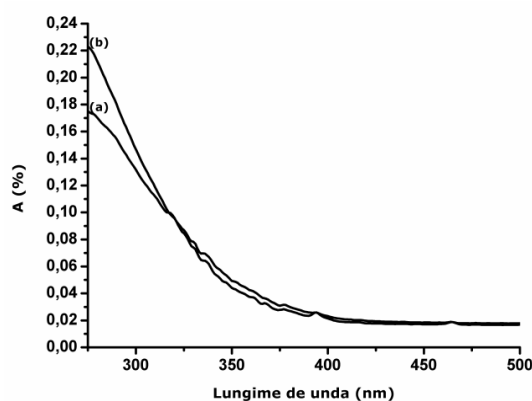


Figura 3.37. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$

Pentru a pune în evidență benzile de absorbție, s-a mărit zona cuprinsă în intervalul 330 – 480 nm. Această mărire poate fi observată în figura 3.38.

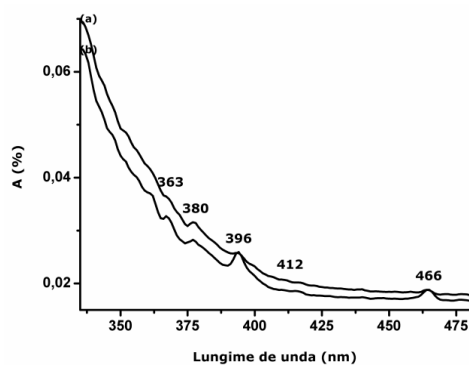


Figura 3.38. Mărirea intervalului 330 – 480 nm din figura 3.37.

Se observă că, în intervalul 330 – 480 nm, spectrul de absorbție prezintă mai multe benzi de absorbție. Au fost identificate cinci benzi de absorbție situate la 363 nm, 380 nm, 396 nm, 412 nm și, respectiv, 466 nm. Aceste benzi pot fi atribuite tranzițiilor ionilor de europiu de pe nivelul fundamental pe nivelele excitate după cum urmează: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (366 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (396 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (412 nm) și ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (466 nm) [47,155]. Banda de absorbție situată la 380 nm poate fi atribuită matricii gazdă (ZnAl_2O_4).

În figura 3.39. este prezentat spectrul de reflexie difuză al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic. Acest spectru a fost înregistrat în intervalul 230 – 500 nm.

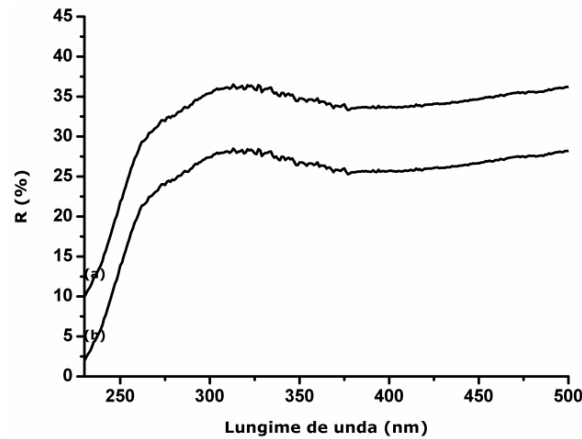


Figura 3.39. Spectrul de reflexie difuză al $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

Spre deosebire de spectrul de absorbție prezentat de aluminatul de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} , în acest caz spectrul de absorbție prezintă doar două inflexiuni (figura 3.40.).

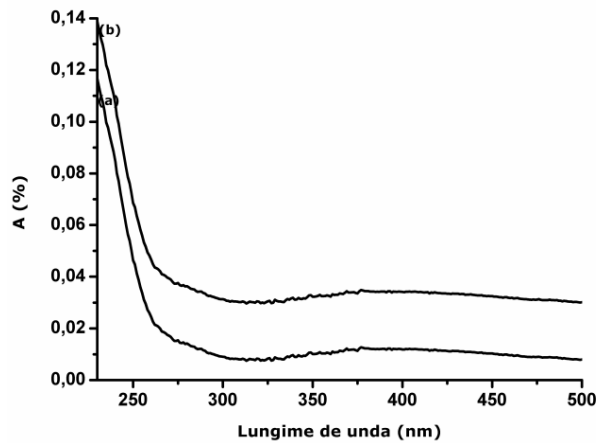


Figura 3.40. Spectrul de absorbție al $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

Banda de absorbție situată la 234 nm poate fi atribuită tranziției $f \rightarrow d$, specifice ionilor de Tb^{3+} [44], iar cea situată la aproximativ 377 nm poate fi atribuită matricii gazdă ($ZnAl_2O_4$). Dacă se mărește zona situată în intervalul 230 – 300 nm, se observă că banda de absorbție situată la 234 nm este mai proeminentă în cazul în care concentrația de ioni de dopant este mai mică (figura 3.40. (a)).

3.2.6. Fotoluminescența (PL) materialelor

Spectrele de excitație și emisie ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} obținut prin metoda hidrotermală și tratat termic au fost obținute la temperatura camerei.

Spectrul de excitație al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} prezentat în figura 3.41. a fost înregistrat în intervalul 250 – 480 nm la lungimea de undă $\lambda_{\text{em}} = 619$ nm corespunzătoare emisie maxime. Banda cea mai intensă este cea situată la 253 nm și corespunde tranziției transferului de sarcină de la ionii de O^{2-} la ionii de Eu^{3+} . Această tranziție, de obicei, apare la valori cuprinse între 250 și 300 nm [165]. Benzile situate la 363 nm, 380 nm, 396 nm și 412 nm sunt benzi specifice ionilor de Eu^{3+} și pot fi atribuite tranzițiilor de pe nivelul fundamental pe nivele excitate ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ și ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ [44,47,79,155].

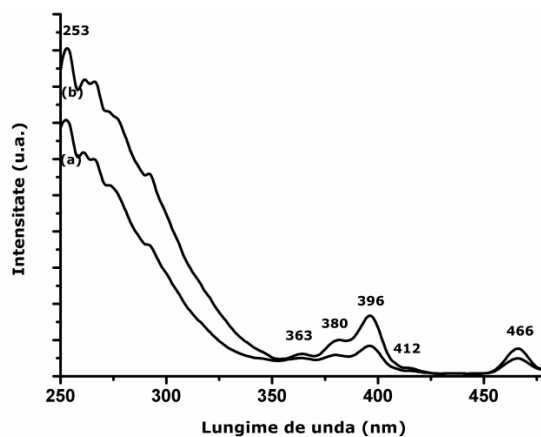


Figura 3.41. Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

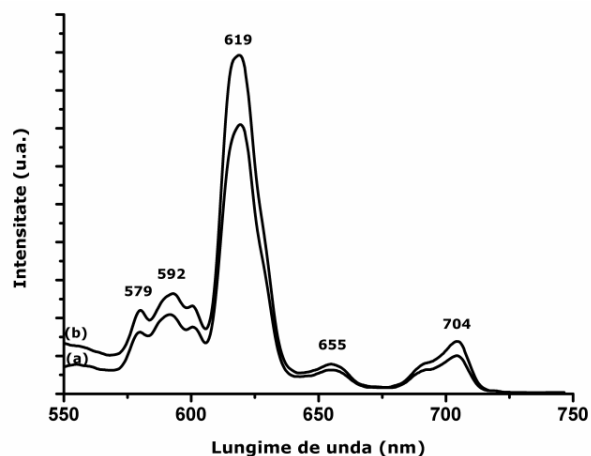


Figura 3.42. Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1 înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 253$ nm

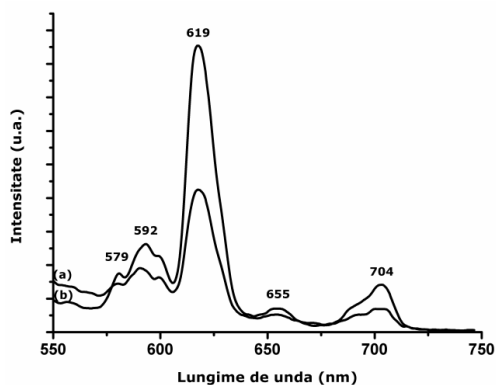


Figura 3.43. Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$

Spectrul de emisie al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} a fost înregistrat atât la lungimea de undă $\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm}$ (figura 3.42.), cât și la $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$ (figura 3.43.). Se poate observa, că în ambele cazuri, proba cu concentrație mai mare de ioni de europiu prezintă un spectru de emisie mai intens.

Spectrul de emisie prezintă benzi situate la 579 nm , 592 nm , 619 nm , 655 nm și 704 nm . Aceste benzi de emisie pot fi atribuite tranzițiilor ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ și ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ [63,155]. Aceste tranziții sunt tranziții specifice ionilor de Eu^{3+} . Se poate observa că cea mai intensă emisie corespunde tranziției ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (619 nm) și este caracteristică emisiei de culoare roșu [63,155]. Se observă că, tranziția de dipol electric ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ este mult mai intensă decât tranziția de dipol magnetic ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ceea ce confirmă faptul că ionii de Eu^{3+} se găsesc într-o simetrie mai joasă [44]. Ca atare, ionii de Eu^{3+} , pot ocupa atât pozițiile tetraedrice, cât și cele octaedrice, dar dacă se ține cont de diferența mare între razele ionice, explicația cea mai plauzibilă este că acești ioni se situează interstițial și difuzează la suprafața materialului [63].

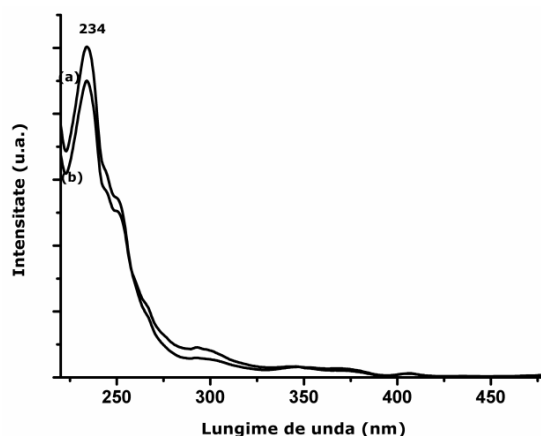


Figura 3.44. Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$

Spectrul de excitație al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} (figura 3.44) a fost înregistrat în intervalul 230 – 480 nm la lungimea de undă $\lambda_{em} = 545$ nm și este prezentat în figura 3.44. Cea mai intensă bandă este cea situată la 234 nm și corespunde tranziției $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ specifică ionilor de Tb^{3+} [44,66]. Pe lângă această bandă, mai pot fi observate două benzi situate la 336 nm și respectiv la 375 nm. Banda situată la 336 nm poate fi atribuită tranziției $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$ specifică ionilor de Tb^{3+} [44], iar banda situată la 375 nm poate fi atribuită matricii gazdă $ZnAl_2O_4$.

Spectrul de emisie al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} (figura 3.45) a fost înregistrat la lungimea de undă 234 nm corespunzătoare celei mai intense benzi din spectrul de excitație.

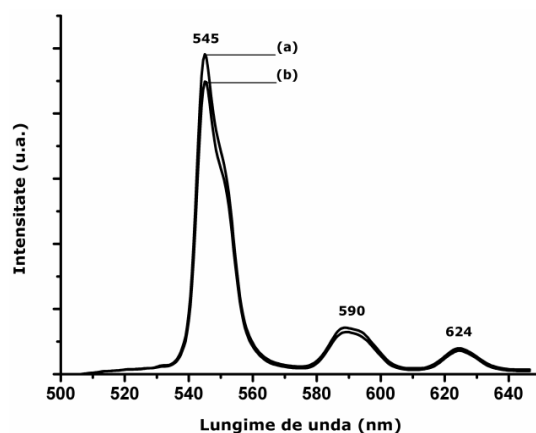


Figura 3.45. Spectrul de emisie al $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar $Zn:Al:Tb = 1:2:0,05$; (b) $Zn:Al:Tb = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{ex} = 234$ nm

Spectrul de emisie prezintă trei benzi ce corespund tranzițiilor $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (590 nm) și $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (624 nm) specifice ionilor de Tb^{3+} [8,49]. Se observă că cea mai intensă bandă de emisie este banda corespunzătoare tranziției $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ caracteristică emisiei de culoare verde. Din figura 3.45. reiese că în cazul dopării cu ioni de Tb^{3+} , intensitatea spectrului de emisie scade cu creșterea concentrației ionilor de terbiu.

3.3. Concluzii

În urma caracterizării materialelor pe bază de aluminat de zinc obținute prin metoda hidrotermală și supuse unui tratament termic la temperatura de $1000^\circ C$ timp de 3 ore, am constatat:

- Spectrele de difracție de raze X au arătat următoarele:
 - materialele pe bază de aluminat de zinc obținute prin metoda hidrotermală la $220^\circ C$ necesită un tratament termic suplimentar la temperatura de $1000^\circ C$ pentru a obține cristalinitate înaltă a acestora;
 - spectrele de difracție de raze X în cazul în care s-a realizat substituția ionilor de zinc cu ioni de cobalt și nichel, în urma tratamentului termic la $1000^\circ C$ au pus în evidență existența a două faze cristaline, și anume cea a aluminatului de zinc și cea a oxidului de aluminiu;

60 Sinteza hidrotermală și caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat - 3

- spectrele de difracție de raze X în cazul aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} au pus în evidență o singură fază cristalină, faza spinelică specifică aluminatului de zinc;

- dimensiunea medie a cristalitelor a fost de ordinul zecilor de nanometri și a scăzut în funcție de concentrația ionilor de Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} și Tb^{3+} .

- Microscopia electronică de transmisie a evidențiat că:
 - materialele obținute cristalizează preferențial în sistemul poliedric, sub formă cubică;
 - măsurătorile HRTEM arată că echidistanțele planelor reticulare își modifică valoarea în funcție de concentrația ionilor de Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} și Tb^{3+} ;
 - măsurătorile EDX au confirmat puritatea materialelor obținute.
- Rezultatele obținute din analizele de microscopie de forță atomică au pus în evidență următoarele aspecte:
 - dimensiunea particulelor este de ordinul zecilor de nanometri, confirmând astfel rezultatele obținute prin difracție de raze X.
- Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier a arătat că:
 - spectrele FT-IR nu au pus în evidență prezența impurităților, confirmând astfel, rezultatele obținute din analiza EDX;
 - în cazul tuturor materialelor au fost puse în evidență benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O;
 - toate materialele au prezentat benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, modurilor de vibrație ale moleculei de apă.
- Analiza prin spectroscopie UV-VIS-NIR a arătat că:
 - aluminatul de zinc prezintă un maxim de absorbție situat sub 281 nm;
 - au fost puse în evidență tranzițiile determinate de prezența ionilor de Co^{2+} coordinați tetraedric;
 - au fost puse în evidență tranzițiile determinate de prezența ionilor de Ni^{2+} coordinați tetraedric și octaedric;
 - s-au pus în evidență tranzițiile ionului de europiu de pe nivelul fundamental pe nivelele excitate.
- Din spectrele de luminescență a reieșit că:
 - ionii de Eu^{3+} determină o emisie specifică culorii roșu, iar intensitatea spectrului de emisie crește pe măsură ce crește concentrația ionilor de Eu^{3+} ;
 - ionii de Tb^{3+} determină o emisie specifică culorii verde, iar intensitatea spectrului de emisie scade pe măsură ce crește concentrația ionilor de Tb^{3+} .

4. SINTEZA PRIN METODA COPRECIPITĂRII ȘI CARACTERIZAREA ALUMINATULUI DE ZINC NEDOPAT ȘI DOPAT

Apariția unor noi echipamente sau dispozitive pentru aplicații practice în diverse sectoare socio-economice, sau îmbunătățirea performanțelor tehnice ale celor existente, precum și dezvoltarea unor materiale noi sau cu proprietăți îmbunătățite pentru aplicații speciale precum materialele piezoelectrice, materialele semiconductoare, oxizii spinelici, biomaterialele, etc. au determinat o dezvoltare și diversificare implicită a metodelor de sinteză convenționale și neconvenționale, care să vină în întâmpinarea cerințelor de pe piață. Materialele spinelice de tipul aluminatului de zinc pot fi obținute prin diverse metode. Dintre acestea, metoda coprecipitării este foarte puțin utilizată, deoarece necesită un control riguros al pH-ului soluției de sinteză și a vitezei de agitare. De asemenea, majoritatea materialelor obținute prin metoda coprecipitării necesită un tratament termic ulterior. În continuare va fi, însă, folosită metoda coprecipitării pentru a sintetiza aluminatul de zinc nedopat și dopat cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare deoarece prezintă unele avantaje față de metoda hidrotermală, precum: cantitatea de material ce poate fi obținută este net superioară față de cazul metodei hidrotermale, unde eram limitați datorită volumului limitat al autoclavelor.

4.1. Sinteza aluminatului de zinc prin metoda coprecipitării

Pentru sinteza materialelor pe bază de aluminat de zinc prin metoda coprecipitării am utilizat ca precursori azotat de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Scharlau, 98,5 – 102%), azotat de aluminiu ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (Scharlau, 98 – 100%), clorură de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) (AnalaR NORMAPUR, 99 -102%), clorură de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) (Reactivul București), clorură de europiu ($EuCl_3$) (Alfa Aesar, 99,99%) și clorură de terbiu ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) (Alfa Aesar, 99,99%). Ca sursă bazică, pentru ajustarea pH-ului, am utilizat soluție de amoniac 25% (NH_3).

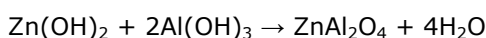
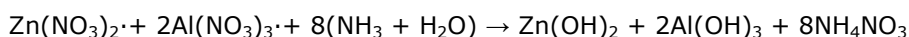
Protocolul de lucru presupune:

- a) Pregătirea precursorilor – am cântărit cantitățile necesare de precursori cu ajutorul unei balanțe analitice;
- b) Prepararea soluțiilor – într-un pahar Berzelius am introdus azotatul de aluminiu peste care am adăugat o cantitate bine determinată de apă distilată; am parcurs aceeași pași pentru azotatul de zinc, respectiv soluția de amoniac;
- c) Agitarea – paharul Berzelius conținând soluția de azotat de aluminiu s-a așezat pe agitatorul magnetic, apoi am adăugat soluția de azotat de zinc; pentru ajustarea pH-ului am adăugat ulterior soluția de amoniac în picătură până la obținerea unei valori a pH-ului de 8,5 -9; după ajustarea pH-ului precipitatul s-a agitat în continuare timp de două ore;
- d) Filtrarea, spălarea, uscarea – precipitatul alb obținut se filtrează, se spală cu apă distilată și soluție de alcool etilic, apoi se usucă în etuvă la 100°C timp de 6 ore,
- e) Tratament termic – după uscare se tratează termic produsul obținut la temperatura de 1000°C timp de 3 ore, deoarece în urma sintezei prin metoda

coprecipitării, materialele sunt în stare amorfă; tratamentul termic l-am realizat la aceeași temperatură ca și în cazul metodei hidrotermale pentru a putea face o comparație între materialele obținute prin cele două metode.

f) Caracterizarea materialelor obținute – aluminatul de zinc nedopat și dopat obținut prin metoda coprecipitării a fost caracterizat apoi prin tehnici și metode specifice.

Deoarece și în cazul sintezei aluminatului de zinc prin metoda coprecipitării am lucrat în rapoarte stoichiometrice, dozajul reactanților s-a făcut conform stoichiometriei:



Acest protocol de lucru a fost respectat și în cazul materialelor pe bază de aluminat de zinc obținute prin dopare, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} , și respectiv prin dopare cu ioni ai pământurilor rare (Eu^{3+} , Tb^{3+}). În cazul aluminatului de zinc dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare, dozajul s-a realizat conform stoichiometriei prezentate în subcapitolul 3.1. din cadrul capitolului 3. Rapoartele molare la care s-a lucrat au fost aceleași ca și în cazul metodei hidrotermale, și anume: $\text{Zn}:\text{Al}:\text{X} = 1:2:0,05$ și $\text{Zn}:\text{Al}:\text{X} = 1:2:0,1$, unde $\text{X} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Eu^{3+} și Tb^{3+} .

4.2. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat obținut prin metoda coprecipitării

Pentru caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} , Ni^{2+}), respectiv ai pământurilor rare (Eu^{3+} , Tb^{3+}) obținut prin metoda coprecipitării, am utilizat aceleași tehnici și infrastructura de cercetare ca și în cazul materialelor obținute prin metoda hidrotermală și tratate termic la temperatura de 1000°C timp de 3 ore.

4.2.1. Caracterizarea aluminatului de zinc prin difracție de raze X

Am înregistrat spectrele de difracție de raze X corespunzătoare aluminatului de zinc nedopat și dopat obținut prin metoda coprecipitării, la temperatura camerei cu un pas de 0.02, intervalul de înregistrare fiind de o oră.

În figura 4.1. este prezentat spectrul de difracție de raze X al aluminatului de zinc obținut prin metoda coprecipitării și supus tratamentului termic la temperatura de 1000°C timp de 3 ore.

Spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 nedopat obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic prezintă o singură fază cristalină și anume faza spinelică specifică aluminatului de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148]. Peak-urile de difracție observate pot fi atribuite planelor reticulare: (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) și (533). Peak-urile de difracție de raze X sunt indexate grupului spațial $\text{Fd}\bar{3}m$ [52,151].

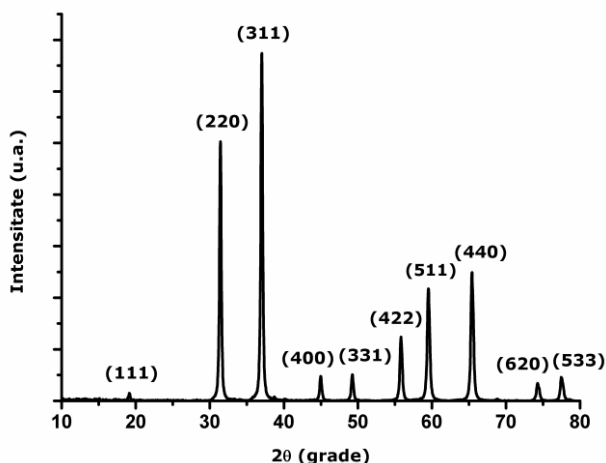


Figura 4.1. Spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Poziția peak-urilor de difracție, precum și echidistanțele planelor reticulare, pentru ZnAl_2O_4 nedopat obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		05-0669 [147,148]	ZnAl_2O_4	05-0669 [147,148]	ZnAl_2O_4
1	111	18,988	19,198	4,67	4,63
2	220	31,238	31,432	2,86	2,84
3	311	36,837	37,005	2,43	2,42
4	400	44,810	44,975	2,02	2,01
5	331	49,071	49,225	1,85	1,85
6	422	55,660	55,778	1,65	1,64
7	511	59,346	59,488	1,55	1,55
8	440	65,238	65,363	1,42	1,42
9	620	74,133	74,229	1,27	1,27
10	533	77,326	77,436	1,23	1,23

Se poate observa, că peak-urile de difracție sunt ușor deplasate față de cele ale standardului, și, totodată, echidistanțele planelor reticulare prezintă valori diferite.

Cu ajutorul ecuației Scherrer [153] am determinat dimensiunea medie a cristalitelor ca fiind în jur de 67 nm, adică mai mare decât în cazul materialului obținut prin metoda hidrotermală.

În figura 4.2. este prezentat spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} . Și în acest caz, doparea s-a realizat prin substituție, adică ionii de Co^{2+} substituie ionii de Zn^{2+} în rețeaua ZnAl_2O_4 .

Spectrele de difracție de raze X înregistrate pentru ambele concentrații ale ionilor de cobalt au prezentat o singură fază cristalină și anume faza spinelică specifică aluminatului de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148].

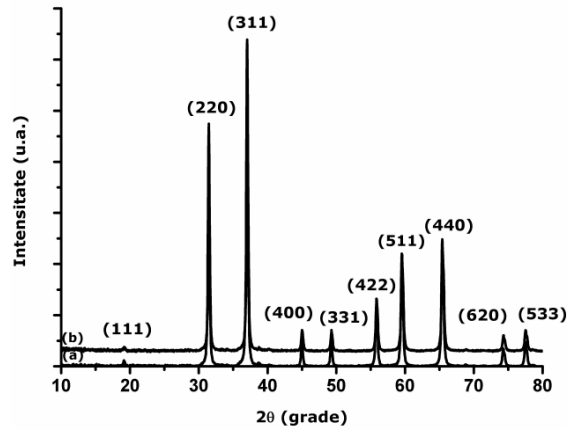


Figura 4.2. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Din figura 4.2. se observă că spectrele de difracție de raze X nu prezintă o a doua fază cristalină, cea de oxid de aluminiu, precum au prezentat materialele obținute prin metoda hidrotermală. Astfel, putem afirma că aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție obținut prin metoda coprecipitării și tratat la 1000°C prezintă proprietăți structurale superioare față de aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție obținut prin metoda hidrotermală și tratat la 1000°C. Analizând spectrul de difracție din figura 4.2., se observă că intensitatea peak-urilor de difracție de raze X scade pe măsură ce crește concentrația ionilor de cobalt.

Tabelul 4.2. Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}(0,05)$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,165	19,218	4,63	4,61
2	220	31,456	31,505	2,84	2,83
3	311	37,020	37,063	2,42	2,42
4	400	45,005	45,005	2,01	2,01
5	331	49,235	49,291	1,85	1,84
6	422	55,800	55,848	1,64	1,64
7	511	59,496	59,540	1,55	1,55
8	440	65,374	65,403	1,42	1,42
9	620	74,246	74,277	1,27	1,27
10	533	77,466	77,491	1,23	1,23

Poziția peak-urilor de difracție, precum și echidistanțele planelor reticulare sunt prezentate în tabelul 4.2.

Se observă că, peak-urile de difracție de raze X în cazul celor două probe sunt deplasate unele față de celelalte, ceea ce se datorează prezenței ionilor de cobalt. De asemenea, peak-urile de difracție ale celor două probe sunt deplasate și față de peak-urile prezentate de ZnAl_2O_4 nedopat. De asemenea, din tabelul 4.2. se poate observa că și echidistanțele planelor reticulare prezintă modificări ale valorilor față de cazul ZnAl_2O_4 .

Conform ecuației Sherrer [153], dimensiunea medie a cristalitelor a fost în jur de 64 nm pentru proba cu concentrație mai mică de ioni de cobalt și, respectiv, 62 nm pentru proba cu concentrație mai mare de ioni de cobalt. Dimensiunea medie a cristalitelor scade în funcție de concentrația ionilor de cobalt.

În figura 4.3. este prezentat spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 pentru cazul în care se realizează substituția ionilor de Zn^{2+} cu ioni de Ni^{2+} .

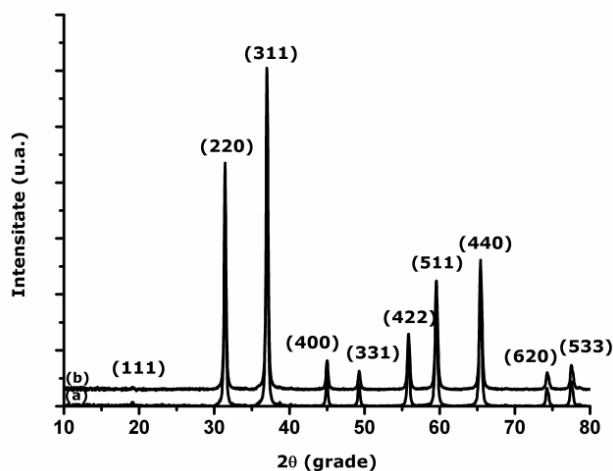


Figura 4.3. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Se observă și în acest caz prezența unei singure faze cristaline și anume faza spinelică, specifică spinelului de ZnAl_2O_4 ((JCPDS nr. 05-0669) [147,148]. Analizând spectrul, am constatat că intensitatea peak-urilor scade pe măsură ce crește concentrația ionilor de nichel, iar peak-urile de difracție nu suferă despicări, așa cum s-a observat în cazul utilizării metodei hidrotermale.

Din tabelul 4.3. reiese că peak-urile de difracție de raze X ale aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} se deplasează în funcție de concentrația acestor ioni. Ca și în celelalte cazuri, echidistanțele planelor reticulare suferă modificări ale valorilor față de cazul ZnAl_2O_4 nedopat.

Tabelul 4.3. Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}(0,05)$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,179	19,252	4,62	4,61
2	220	31,439	31,464	2,84	2,84
3	311	36,994	37,035	2,42	2,42
4	400	44,975	45,033	2,01	2,01
5	331	49,192	49,231	1,85	1,85
6	422	55,772	55,814	1,64	1,64
7	511	59,485	59,535	1,55	1,55
8	440	65,356	65,394	1,42	1,42
9	620	74,216	74,262	1,27	1,27
10	533	77,438	77,479	1,23	1,23

Dimensiunea medie a cristalitelor determinată cu ecuația Scherrer [153] este de aproximativ 58 nm pentru proba cu concentrație mai mică de ioni de nichel și 54 nm pentru cea cu concentrație mai mare de ioni de nichel.

În figura 4.4. este prezentat spectrul de difracție de raze X al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C . Și în acest caz, am pornit de la prezumția că ionii de Eu^{3+} vor substitui ionii de Al^{3+} . Dar, după cum s-a arătat și în capitolul precedent, ionii de Eu^{3+} pot substitui atât ionii de Al^{3+} , cât și pe cei de Zn^{2+} , și, de asemenea, se pot situa interstițial difuzând la suprafața materialului [44,63].

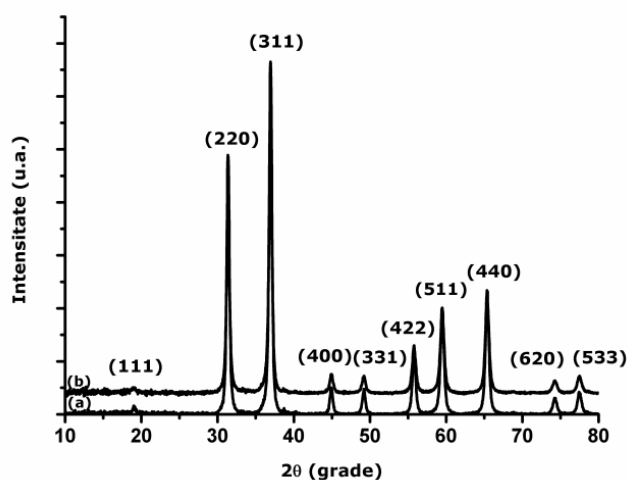


Figura 4.4. Spectrul de difracție de raze X al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Se observă că spectrele de difracție de raze X prezintă peak-uri ce indică natura cristalină a materialelor obținute. Peak-urile de difracție identificate corespund cu cele ale standardului spinelului de aluminat de zinc (JCPDS nr. 05-0669) [147,148] și pot fi atribuite planelor reticulare: (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620), (533). Peak-ul de difracție cu intensitate maximă este cel atribuit planului reticular (311). Peak-urile de difracție de raze X sunt indexate grupului spațial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [52,151].

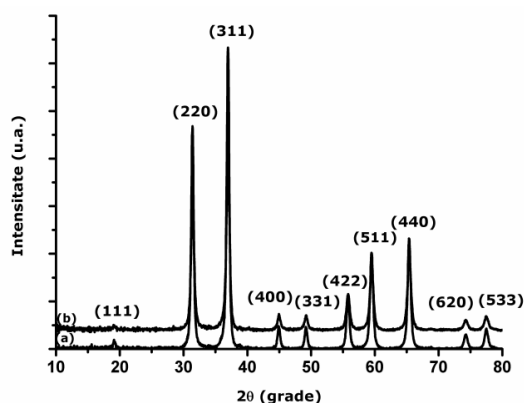
Am determinat dimensiunea medie a cristalitelor cu ajutorul ecuației Scherrer [153]. Pentru proba care conține o concentrație mai mică de ioni de dopant am obținut dimensiunea medie a cristalitelor de aproximativ 37 nm, iar pentru proba ce conține o concentrație mai mare de ioni ai dopantului, am determinat dimensiunea medie a cristalitelor ca fiind aproximativ 31 nm. Se observă că dimensiunea medie a cristalitelor scade pe măsură ce crește concentrația de ioni de dopant. De asemenea, se observă că dimensiunea medie a cristalitelor pentru ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda coprecipitării este mai mare decât în cazul celor obținute prin metoda hidrotermală.

În tabelul 4.4. sunt prezentate valorile corespunzătoare poziției peak-urilor de difracție de raze X identificate și valorile echidistanțelor planelor reticulare pentru aluminatul de zinc dopat cu ioni de europiu obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic.

Tabelul 4.4. Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$ZnAl_2O_4:Eu^{3+}(0,05)$	$ZnAl_2O_4:Eu^{3+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,104	19,135	4,64	4,63
2	220	31,411	31,367	2,84	2,85
3	311	36,964	36,977	2,43	2,43
4	400	44,909	44,953	2,01	2,01
5	331	49,233	49,144	1,85	1,85
6	422	55,767	55,754	1,64	1,64
7	511	59,471	59,422	1,55	1,55
8	440	65,312	65,285	1,42	1,42
9	620	74,249	74,213	1,27	1,27
10	533	77,428	77,405	1,22	1,23

Se observă că și în acest caz, peak-urile de difracție de raze X suferă o deplasare de poziție. Această deplasare se datorează prezenței ionilor de dopant în rețeaua matricii gazdă $ZnAl_2O_4$. Ca și în cazul dopării, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție, spectrul de difracție al probei cu concentrație mai mare de ioni de dopant este mai puțin intens decât cel corespunzător probei cu concentrație mai mică de dopant.

**Figura 4.5.** Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05, (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Spectrul de difracție de raze X al $ZnAl_2O_4$ dopat cu ioni de Tb^{3+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C, este prezentat în figura 4.5. Se observă că spectrul de difracție prezintă o singură fază de cristalizare, faza spinelică (JCPDS nr. 05-0669) [147,148], specifică spinelului de $ZnAl_2O_4$, iar peak-urile de difracție identificate în spectru pot fi atribuite planelor reticulare (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) și (533). Spectrul de difracție de raze X al probei cu concentrație mai mare de ioni de dopant prezintă și în acest caz intensitate mai scăzută față de cel cu concentrație mai mică de ioni de dopant.

În tabelul 4.5. sunt prezentate valorile corespunzătoare poziției peak-urilor de difracție de raze X identificate și valorile echidistanțelor planelor reticulare pentru aluminatul de zinc dopat cu ioni de terbiu.

Tabelul 4.5. Planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare d_{hkl} pentru $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ (0,05; 0,1) obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C

Nr. Crt.	hkl	2θ (grade)		d_{hkl} (Å)	
		$ZnAl_2O_4:Tb^{3+}(0,05)$ [166]	$ZnAl_2O_4:Tb^{3+}(0,1)$	(0,05)	(0,1)
1	111	19,152	19,219	4,63	4,61
2	220	31,451	31,389	2,84	2,84
3	311	36,992	36,965	2,43	2,43
4	400	44,904	44,986	2,01	2,01
5	331	49,206	49,214	1,85	1,85
6	422	55,797	55,833	1,64	1,64
7	511	59,479	59,584	1,55	1,55
8	440	65,332	65,265	1,42	1,42
9	620	74,231	74,169	1,27	1,27
10	533	77,425	77,449	1,23	1,23

Peak-urile de difracție de raze X prezintă o ușoară deplasare în funcție de concentrația dopantului. Am determinat dimensiunea medie a cristalitelor cu ajutorul ecuației Scherrer [153]. Pentru proba care conținea o concentrație mai mică de ioni de dopant am obținut dimensiunea medie a cristalitelor de aproximativ 32 nm, iar pentru proba ce conținea o concentrație mai mare de ioni de dopant, am determinat dimensiunea medie a cristalitelor ca fiind de aproximativ 28 nm.

4.2.2. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat prin microscopie electronică de transmisie (TEM)

Pentru studiul morfologiei aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare, am utilizat, de asemenea, microscopia electronică de transmisie (TEM). Astfel am pus în evidență forma de cristalizare preferențială a materialelor obținute. Cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM) am scanat și pus în evidență modul în care apar planele reticulare și am determinat echidistanțele planelor reticulare specifice acestora, iar cu ajutorul tehnicii de difracție de electroni (SAED) am pus în evidență aceste plane reticulare. Pentru a determina elementele chimice componente din fiecare probă și a determina, implicit, puritatea ei sau pentru a detecta prezența impurităților, am utilizat spectroscopia cu energie dispersivă de raze X (EDX).

În figura 4.6. sunt prezentate imaginile obținute prin microscopie electronică de transmisie pentru $ZnAl_2O_4$ nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare sintetizat prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C. Studiind morfologia acestor materiale se poate observa că, acestea cristalizează în sistemul poliedric, sub formă cubică.

În figura 4.7. sunt prezentate imaginile HRTEM pentru $ZnAl_2O_4$ nedopat și dopat. Imaginile HRTEM au pus în evidență planele reticulare ale materialelor obținute și au permis determinarea echidistanțelor planelor reticulare. Se observă că echidistanțele planelor reticulare se modifică la materialele dopate ceea ce este în conformitate cu rezultatele obținute prin difracție de raze X.

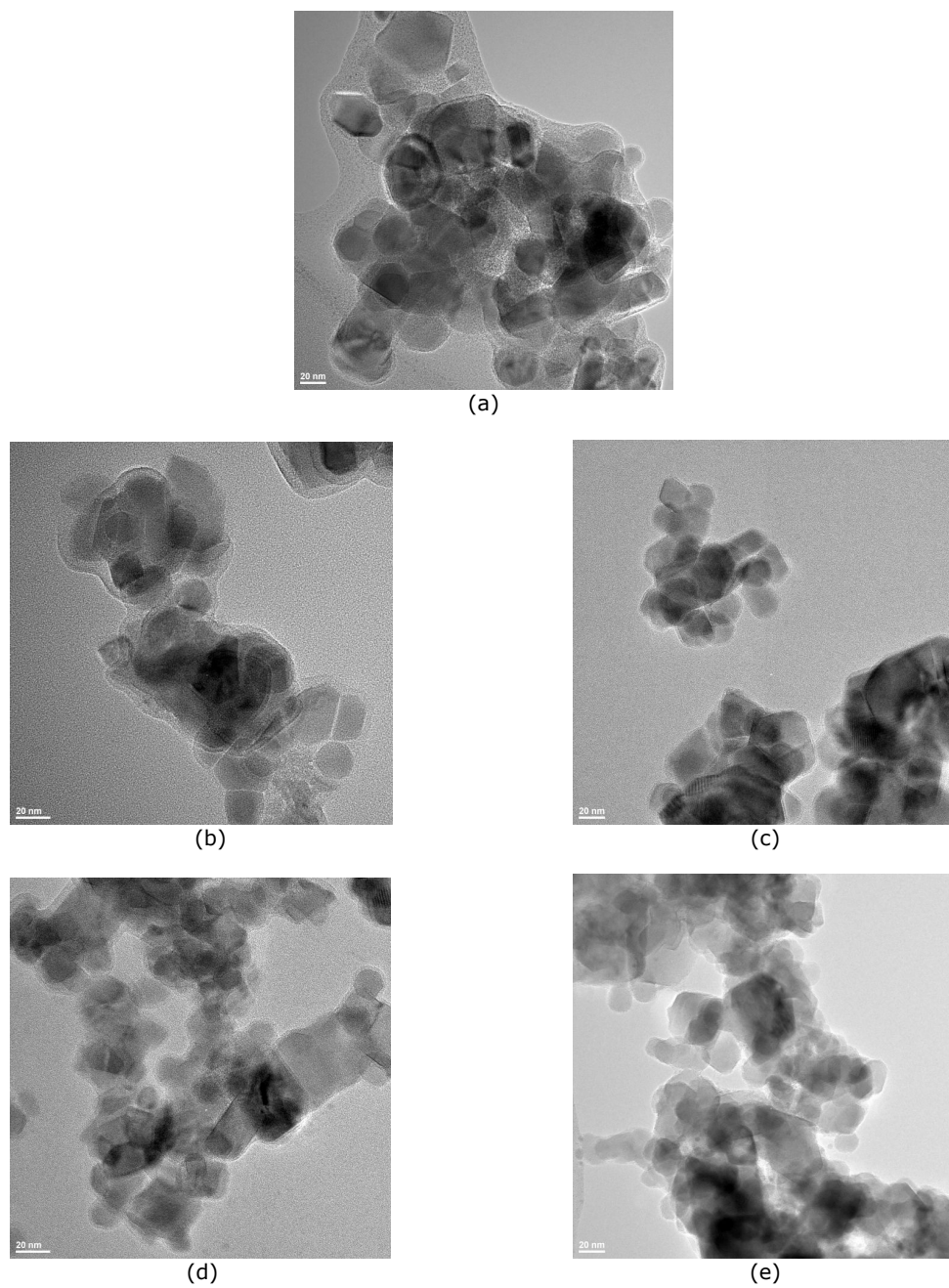


Figura 4.6. Imagini TEM ale: (a) $ZnAl_2O_4$, (b) $Co^{2+}(0,1)$, (c) $Ni^{2+}(0,1)$, (d) $Eu^{3+}(0,1)$, (e) $Tb^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la $1000^{\circ}C$

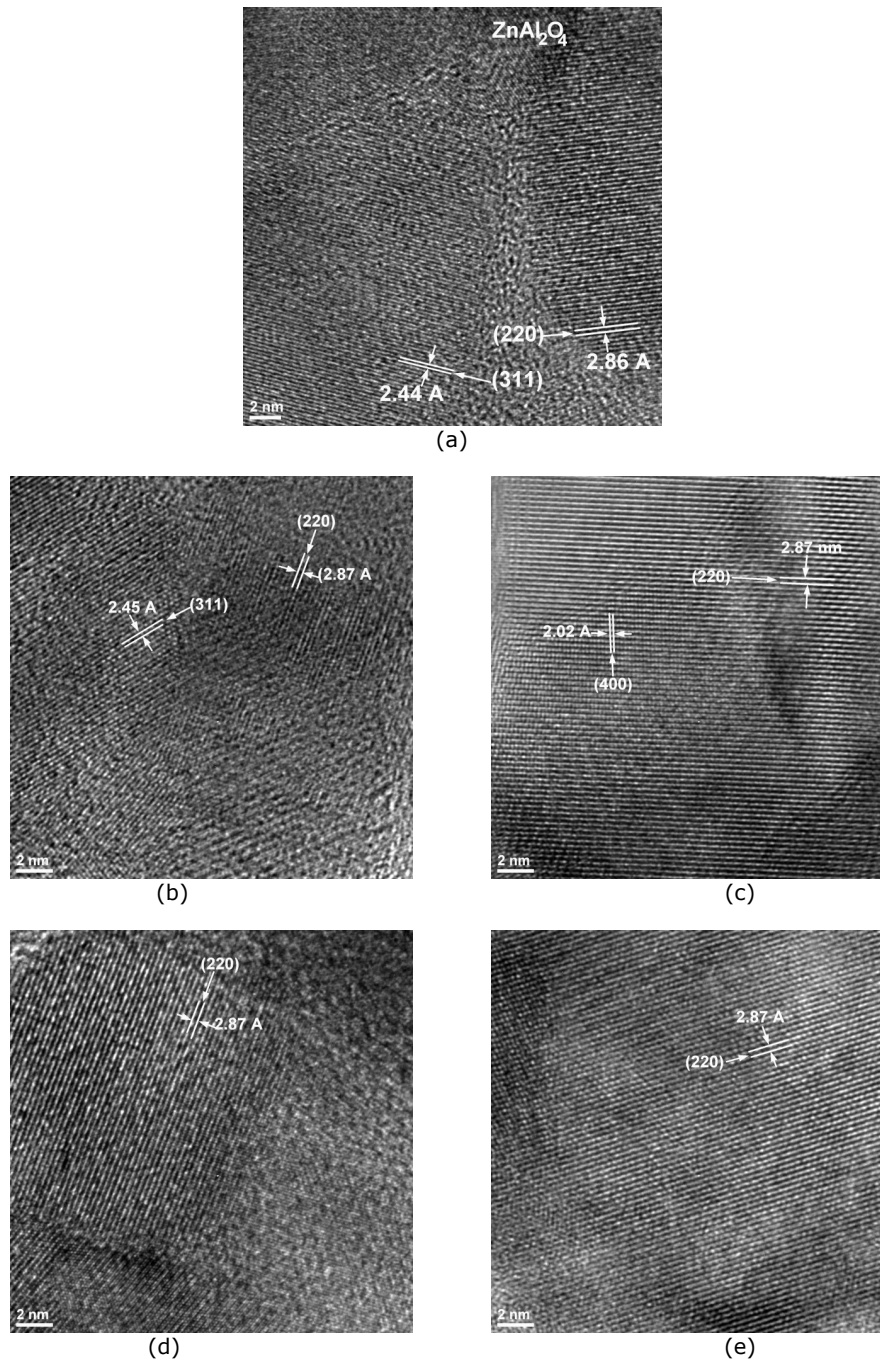
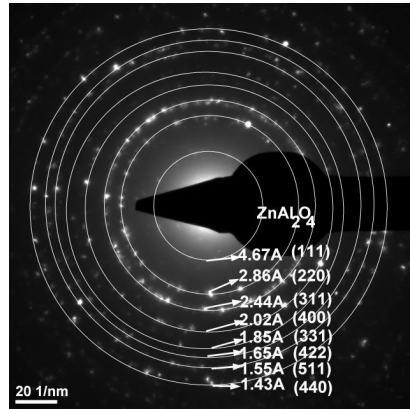
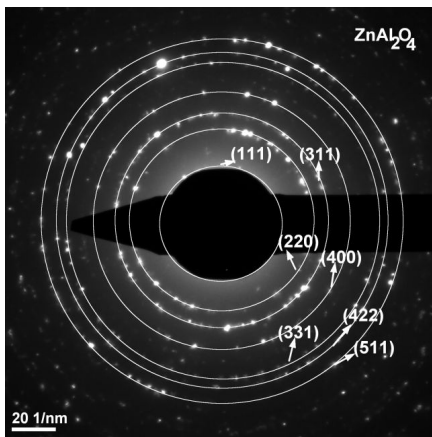


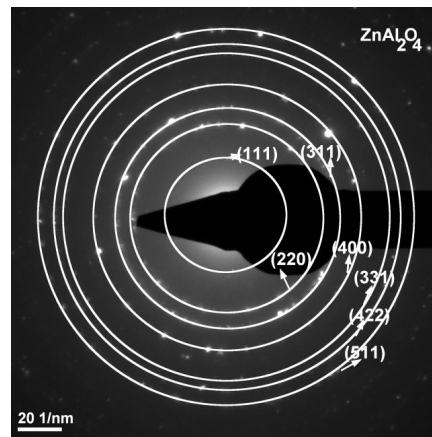
Figura 4.7. Imagini HRTEM ale: (a) ZnAl_2O_4 , (b) $\text{Co}^{2+}(0,1)$, (c) $\text{Ni}^{2+}(0,1)$, (d) $\text{Eu}^{3+}(0,1)$, (e) $\text{Tb}^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C



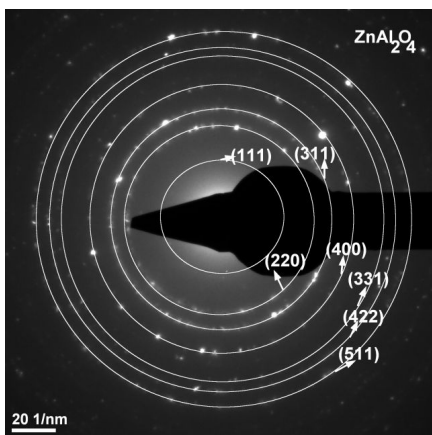
(a)



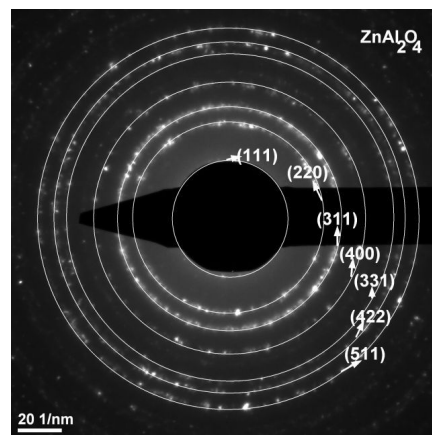
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.8. Imagini SAED ale: (a) ZnAl_2O_4 , (b) $\text{Co}^{2+}(0,1)$, (c) $\text{Ni}^{2+}(0,1)$, (d) $\text{Eu}^{3+}(0,1)$, (e) $\text{Tb}^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

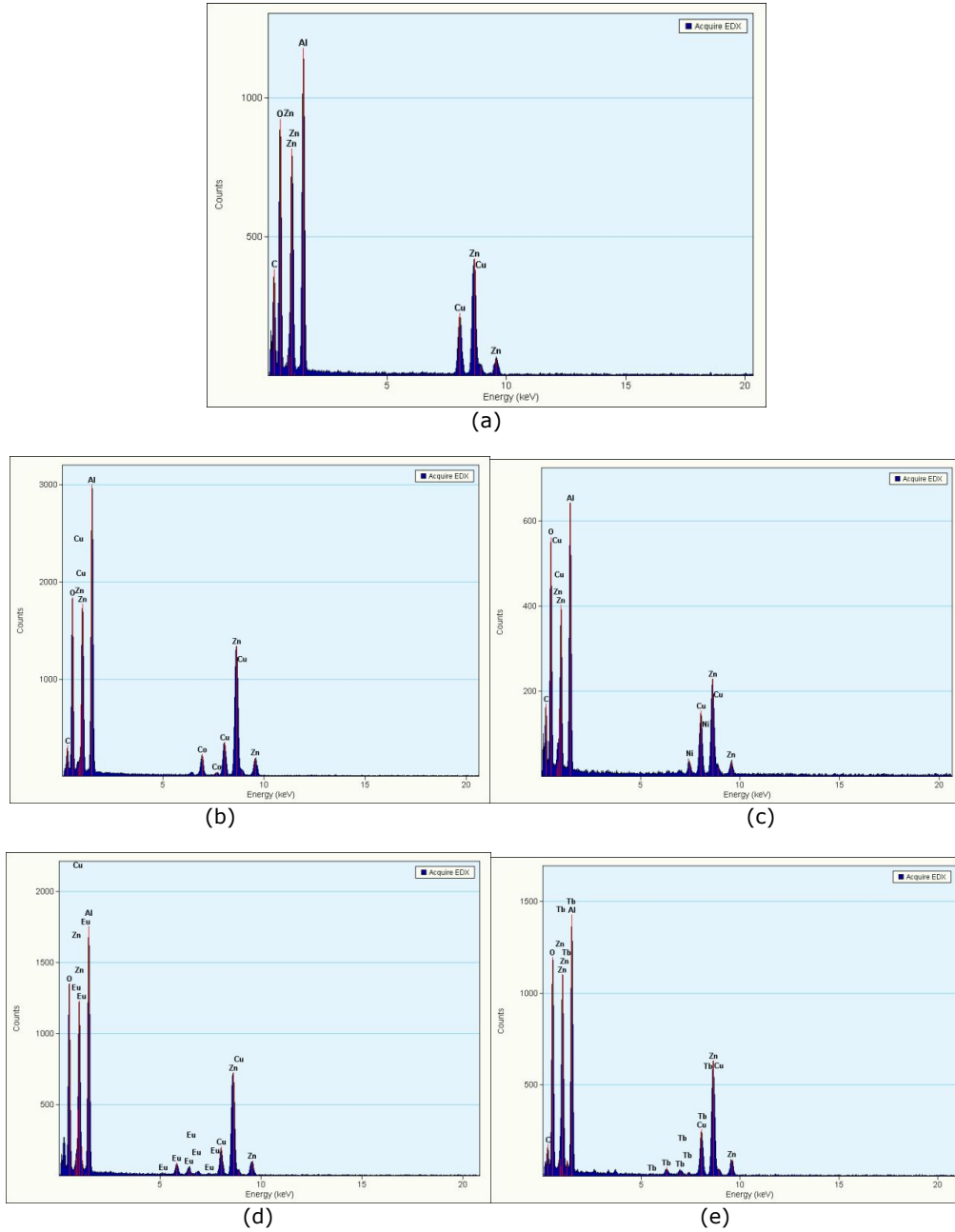


Figura 4.9. Spectrele EDX ale: (a) $ZnAl_2O_4$, (b) $Co^{2+}(0,1)$, (c) $Ni^{2+}(0,1)$, (d) $Eu^{3+}(0,1)$, (e) $Tb^{3+}(0,05)$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la $1000^\circ C$

În figura 4.8. sunt prezentate imaginile de difracție de electroni obținute pentru $ZnAl_2O_4$ nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare. Imaginile sunt asociate zonelor scanate prin

microscopie electronică de transmisie de înaltă rezoluție HRTEM (figura 4.7.). Pentru ZnAl_2O_4 nedopat (figura 4.8. (a)) au fost puse în evidență planele reticulare cu indicii Miller: (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511) și (440). Pentru aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} (figura 4.8. (b)), cu ioni de Ni^{2+} (figura 4.8. (c)), cu ioni de Eu^{3+} (figura 4.8. (d)) și cu ioni de Tb^{3+} (figura 4.8. (e)) am pus în evidență următoarele plane reticulare: (111), (220), (311), (400), (331), (422) și (511).

În figura 4.9. sunt prezentate spectrele EDX ale ZnAl_2O_4 nedopat și dopat. ZnAl_2O_4 nedopat (figura 4.9. (a)) este constituit doar din elementele: zinc, aluminiu și oxigen, ceea ce înseamnă că materialul nu prezintă impurități. În cazul materialelor dopate, se observă că pe lângă aluminiu, zinc și oxigen apar doar elementele utilizate ca și dopant. Se observă că, în spectrele EDX apare totuși carbonul și cuprul, dar prezența lor se datorează benzii de carbon pe care se așează proba analizată și suportului de cupru pe care se așează banda de carbon ce conține proba de analizat.

4.2.3. Caracterizarea suprafeței materialelor prin microscopie de forță atomică (AFM)

Am realizat scanarea suprafeței materialelor pe bază de aluminat de zinc obținute prin metoda coprecipitării și tratate la 1000°C utilizând, ca și în cazul metodei hidrotermale, microscopia de forță atomică. Măsurătorile au fost realizate în modul contact, iar suprafața de scanare a fost de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. Rezultatele obținute au fost prelucrate cu ajutorul programului NanoSurf EasyScan2.

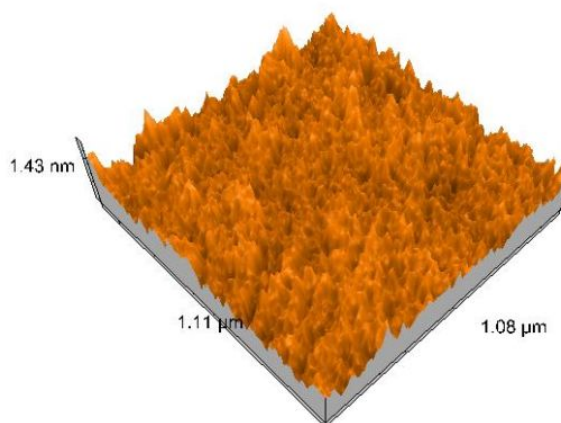
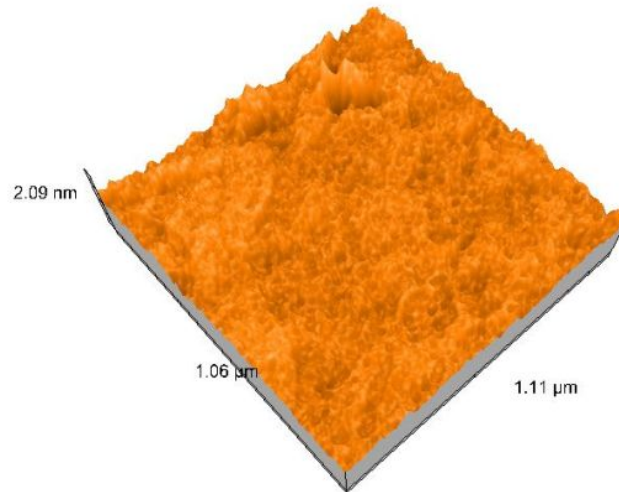


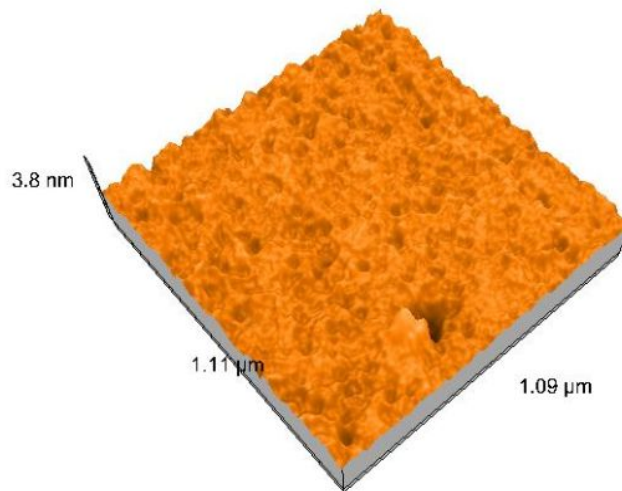
Figura 4.10. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

În cazul ZnAl_2O_4 nedopat, topografia suprafeței probei este prezentată în figura 4.10. Din măsurătorile de microscopie de forță atomică a reieșit că dimensiunea particulelor are valori cuprinse între 62 și 70 nm.

Reprezentarea tridimensională a suprafeței pentru ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} se poate observa în figura 4.11.



(a)

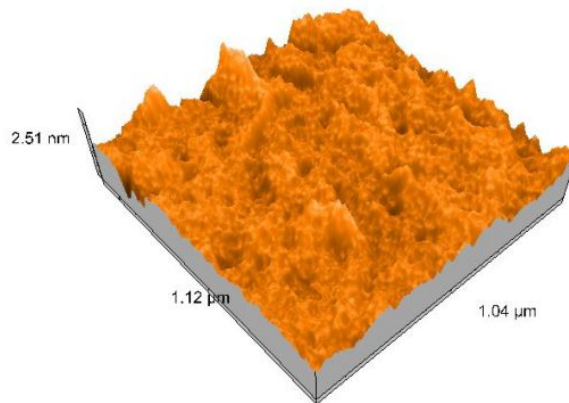


(b)

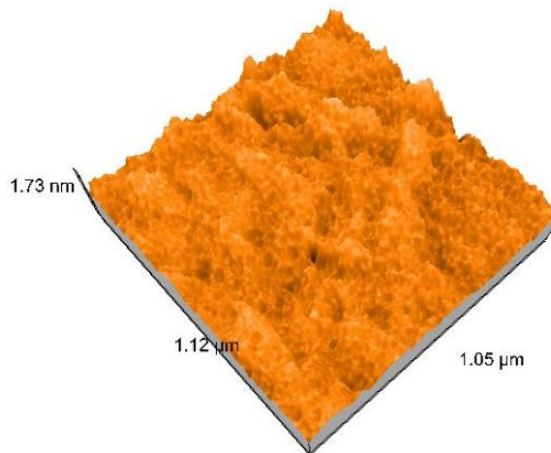
Figura 4.11. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

În acest caz, pentru proba care conține concentrație mai mică de ioni de Co^{2+} s-a determinat dimensiunea particulelor ca având valori cuprinse între 58 și 65 nm, iar pentru proba ce conține concentrație mai mare de ioni de cobalt dimensiunea particulelor a scăzut și a avut valori cuprinse între 55 și 63 nm.

În figura 4.12. se observă reprezentarea tridimensională a suprafeței pentru ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic.



(a)

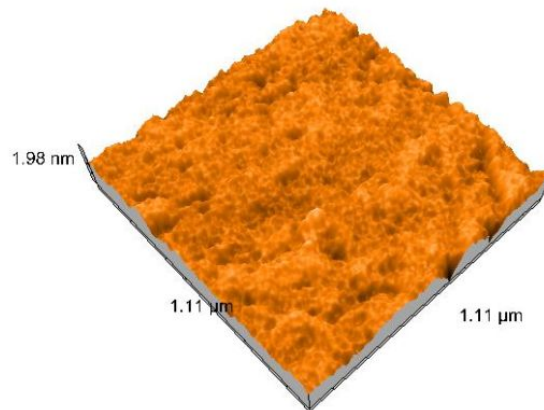


(b)

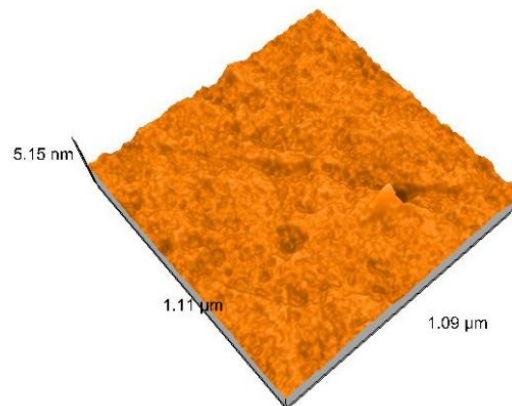
Figura 4.12. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$

S-a determinat o dimensiune a particulelor cuprinsă între 56 și 60 nm pentru proba cu concentrație mai mică de ioni de nichel și respectiv, între 51 și 56 nm pentru proba cu concentrație mai mare de ioni de nichel. Se observă că și în acest caz dimensiunea particulelor scade cu creșterea concentrației de ioni de dopant.

În figura 4.13. se poate observa topografia suprafețelor pentru ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic.



(a)

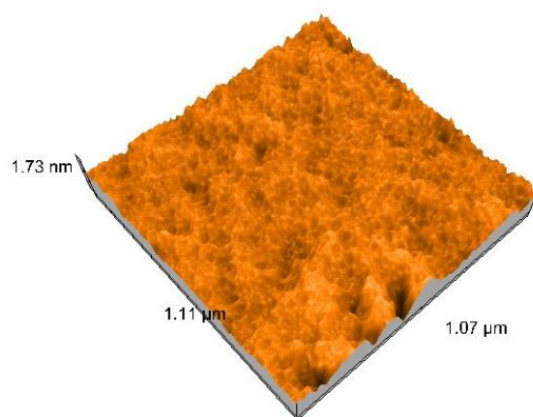


(b)

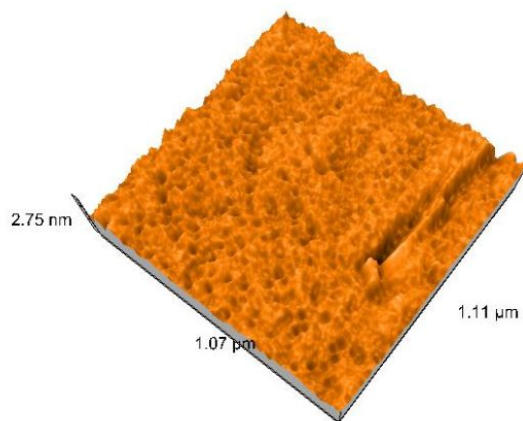
Figura 4.13. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$

Dimensiunea particulelor este cuprinsă între 35 și 38 nm pentru proba cu concentrație mai mică de ioni de europiu și între 29 și 33 nm pentru proba cu concentrație mai mare de ioni de europiu.

Reprezentarea tridimensională a suprafeței pentru ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Tb^{3+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic este prezentată în figura 4.14.



(a)



(b)

Figura 4.14. Reprezentarea tridimensională a suprafeței în cazul $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$

Dimensiunea particulelor este cuprinsă între 30 și 34 nm în cazul probei ce conțineau concentrație mai mică de ioni de terbiu, iar în cazul probei ce conținea concentrație mai mare de ioni de terbiu a fost între 27 și 32 nm. Se poate observa că rezultatele obținute prin microscopie de forță atomică confirmă rezultatele obținute prin difracție de raze X.

4.2.4. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectrele FT-IR au fost obținute prin metoda de lucru în pastilă, utilizând bromură de potasiu (KBr) și au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă 4000 – 400 cm^{-1} .

Spectrul FT-IR al ZnAl_2O_4 nedopat obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C este prezentat în figura 4.15.

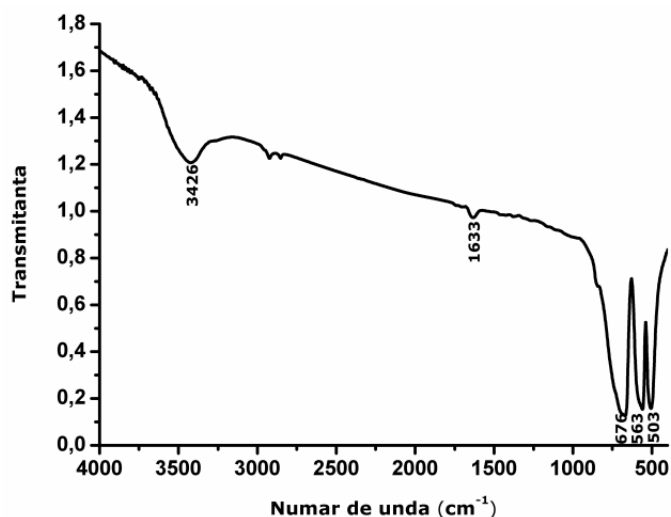


Figura 4.15. Spectrul FT-IR al ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Se observă că, spectrul FT-IR al aluminatului de zinc nedopat obținut prin metoda coprecipitării și supus tratamentului termic prezintă benzi care au fost atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O în intervalul 676 - 503 cm^{-1} [156-159]. Aceste benzi sunt specifice aluminatului de zinc [157]. De asemenea, spectrul prezintă două benzi situate la, 3426 și respectiv la 1633 cm^{-1} care pot fi atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă [160-162]. Se observă că spectrele FT-IR ale aluminatului de zinc nedopat obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic nu prezintă nici o bandă care să ateste prezența impurităților.

În figura 4.16. este prezentat spectrul FT-IR al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic.

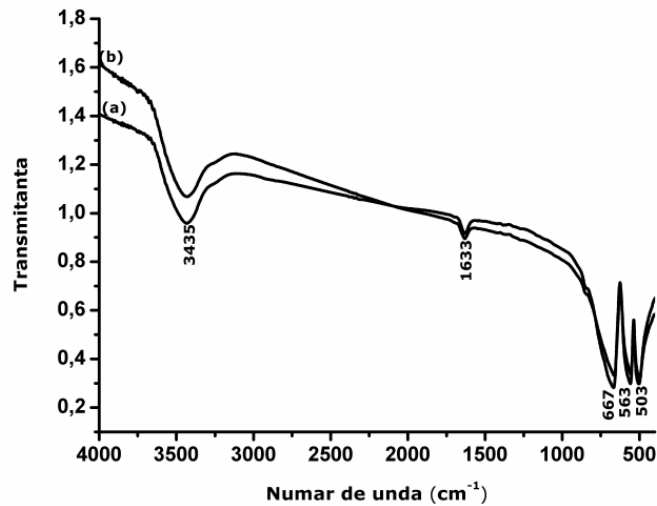


Figura 4.16. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Spectrul FT-IR al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} obținut prin metoda coprecipitării și supus tratamentului termic prezintă benzi care au fost atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O în intervalul $667 - 503 \text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Ca și în cazul materialelor obținute prin metoda hidrotermală, și în acest caz, se observă o ușoară lărgire a benzii situate la 667 cm^{-1} . Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă, sunt situate la 3435 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160,161].

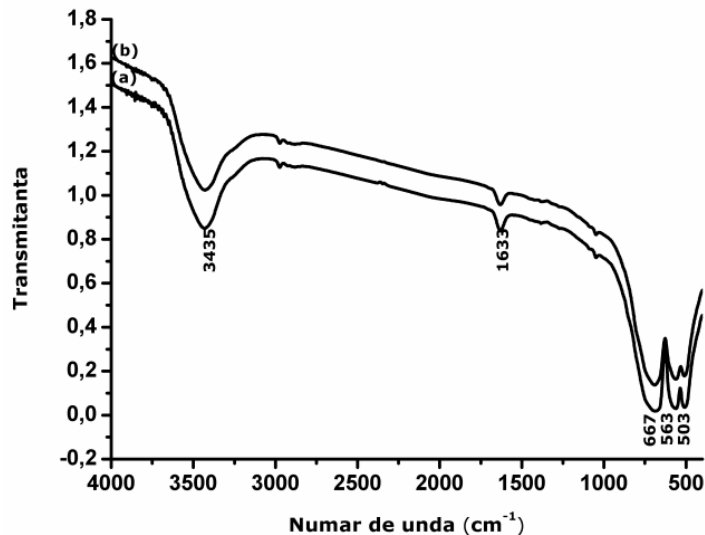


Figura 4.17. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

În figura 4.17. este prezentat spectrul FT-IR înregistrat pentru ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} .

Se poate observa că benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O sunt situate în intervalul $667 - 503 \text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Se poate observa și în acest caz o lărgire a benzii situate la 667 cm^{-1} față de cazul nedopat.

Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă, sunt situate la 3435 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160-162] după cum se observă și din figura 4.17.

În figura 4.18. poate fi observat spectrul FT-IR al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic. În acest caz, benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O sunt situate în intervalul $667 - 503 \text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Banda situată la 667 cm^{-1} prezintă și de această dată o ușoară lărgire. Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă sunt situate la 3435 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160-162].

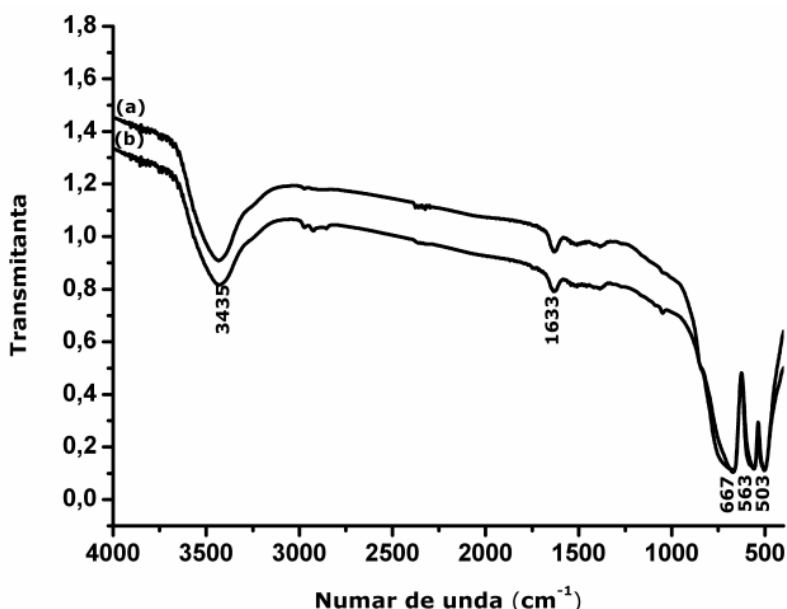


Figura 4.18. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

În figura 4.19. este prezentat spectrul FT-IR al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Tb^{3+} . Și în acest caz, benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O sunt situate în intervalul $667 - 503 \text{ cm}^{-1}$ [156-159]. Se poate observa o lărgire a benzii situate la 667 cm^{-1} față de cazul materialului nedopat.

Benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, vibrațiilor moleculei de apă, sunt situate la 3435 și, respectiv, 1633 cm^{-1} [160-162].

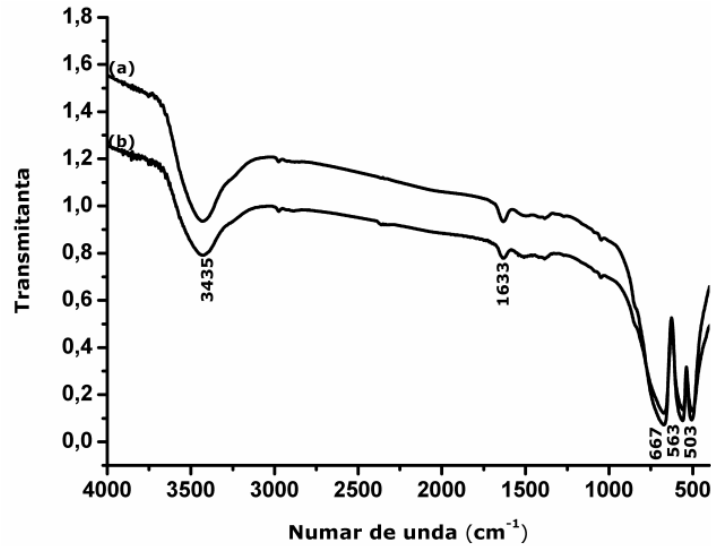


Figura 4.19. Spectrul FT-IR al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

4.2.5. Caracterizarea aluminatului de zinc nedopat și dopat prin spectroscopie UV-VIS-NIR

În figura 4.20. este prezentat spectrul de reflexie difuză al ZnAl_2O_4 nedopat obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C, înregistrat în intervalul de lungimi de undă 275 – 500nm.

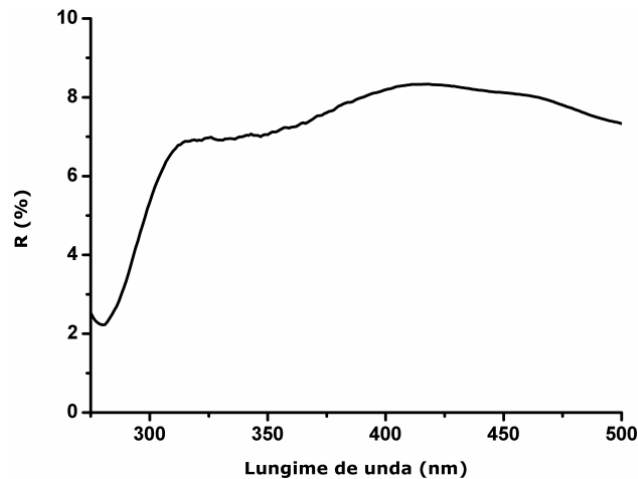


Figura 4.20. Spectrul de reflexie difuză al ZnAl_2O_4 obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

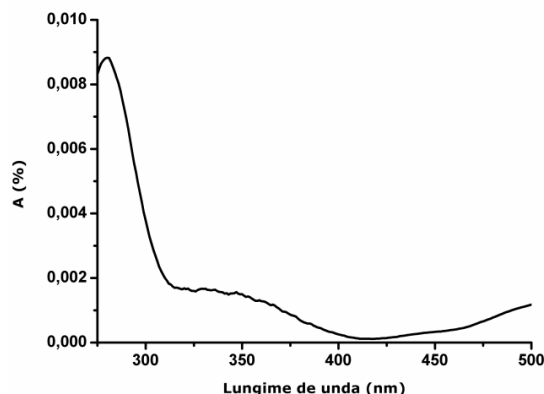


Figura 4.21. Spectrul de absorbție al $ZnAl_2O_4$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la $1000^\circ C$

Spectrul de absorbție al $ZnAl_2O_4$ nedopat obținut prin metoda coprecipitării (figura 4.21) prezintă un maxim de absorbție la lungimi de undă sub 280 nm. Acest maxim de absorbție este în concordanță cu literatura, având în vedere faptul că banda interzisă a aluminatului de zinc este de 3,8 eV [23,24].

Spectrul de reflexie difuză al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de cobalt este prezentat în figura 4.22. și a fost înregistrat la temperatura camerei, în intervalul 275 – 700 nm.

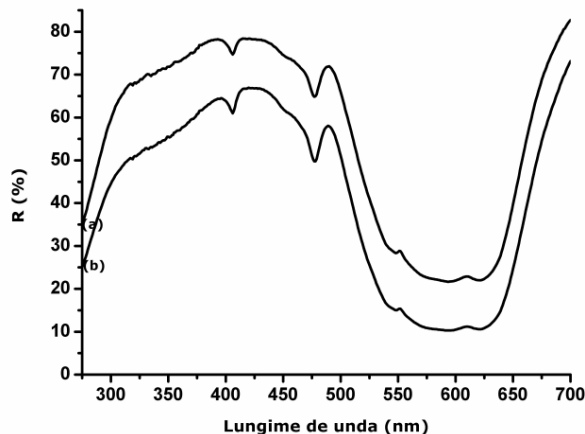


Figura 4.22. Spectrul de reflexie difuză al $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la $1000^\circ C$: (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Din spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} (figura 4.23.) se observă că acesta nu prezintă nici o diferență față de cel al materialelor obținute prin metoda hidrotermală.

Spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} prezintă benzi de absorbție în intervalul 540 – 620 nm. Aceste benzi de absorbție, situate la 620 nm, 593 nm și 547 nm, conform literaturii de specialitate, sunt asociate tranziției ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$, tranziție determinată de coordonarea

tetraedrică a ionilor de Co^{2+} [30,31]. Se poate vedea că spectrul de absorbție își mărește intensitatea pe măsură ce crește concentrația de cobalt. Spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} este similar celor din literatura de specialitate și este specific ionilor de Co^{2+} tetracoordinați care determină culoarea albastră a materialelor obținute [30,31].

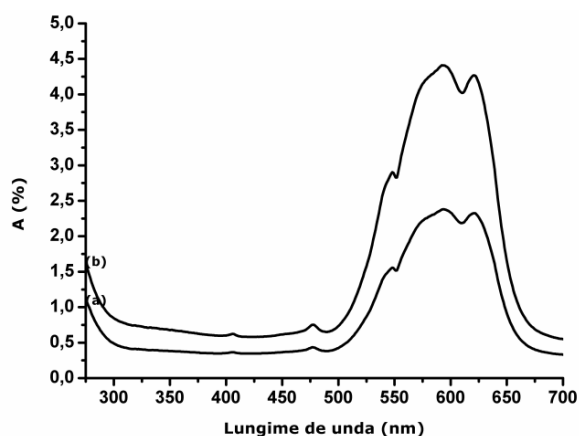


Figura 4.23. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Co = 1:2:0,1

Se poate vedea că, spectrul de absorbție își mărește intensitatea pe măsură ce crește concentrația de cobalt. Dacă se face comparație între spectrele de absorbție ale materialele obținute prin metoda hidrotermală și cele ale materialelor obținute prin metoda coprecipitării se poate observa că materialele sintetizate prin metoda coprecipitării prezintă absorbție mai puternică.

În figura 4.24. este prezentat spectrul de reflexie difuză, iar în figura 4.25 spectrul de absorbție al ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} .

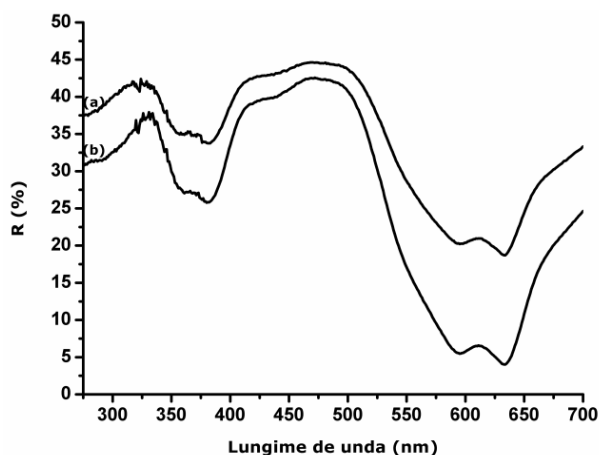


Figura 4.24. Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

Spectrul de absorbție al ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție cu ioni de Ni^{2+} (figura 4.25.) prezintă o bandă de absorbție (un dublet) în intervalul 550 – 700 nm și o bandă largă de absorbție situată între 360 și 378 nm. Banda situată între 360-378 nm poate fi asociată tranziției ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Această tranziție este determinată de coordonarea octaedrică a ionilor de Ni^{2+} [163]. Banda situată între 594 - 631 nm poate fi asociată tranziției ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$. Această tranziție este determinată de coordonarea tetraedrică a ionilor de Ni^{2+} [164]. Și în acest caz, dacă facem comparația între cele două metode se poate observa că materialele sintetizate prin metoda coprecipitării prezintă absorbție mai puternică.

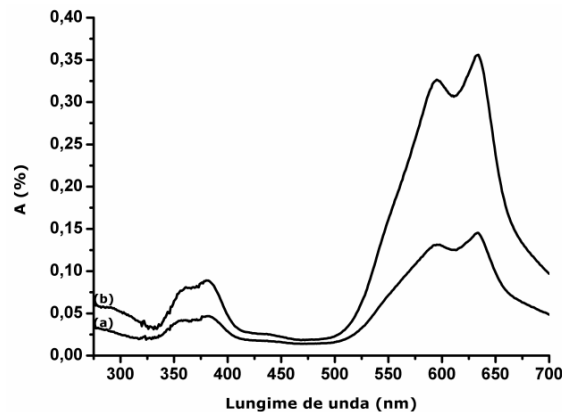


Figura 4.25. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Ni = 1:2:0,1

În figura 4.26. este prezentat spectrul de reflexie difuză al aluminatului de zinc dopat cu ioni de europiu obținut prin metoda coprecipitării. Se observă, că și în acest caz spectrul de reflexie difuză este similar celui obținut în cazul materialelor sintetizate prin metoda hidrotermală.

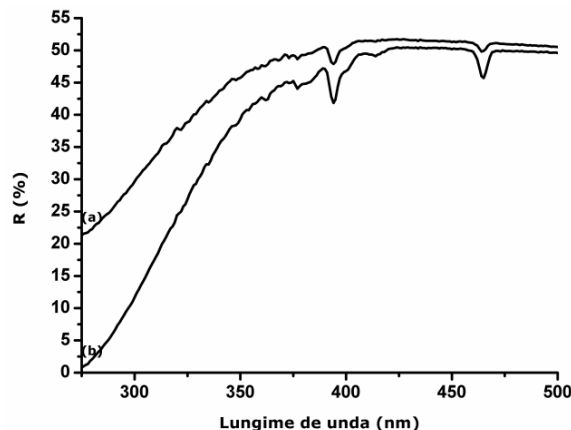


Figura 4.26. Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C: (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

Se observă că spectrul de absorbție (figura 4.27.) prezintă două benzi de absorbție situate la 396 nm și respectiv la 466 nm atribuite, în general, ionilor de europiu [44]. Cele două benzi de absorbție sunt atribuite tranzițiilor: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (396 nm) și ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466 nm) [47]. De asemenea, absorbția materialelor obținute prin metoda coprecipitării este mult mai puternică decât a celor sintetizate hidrotermal.

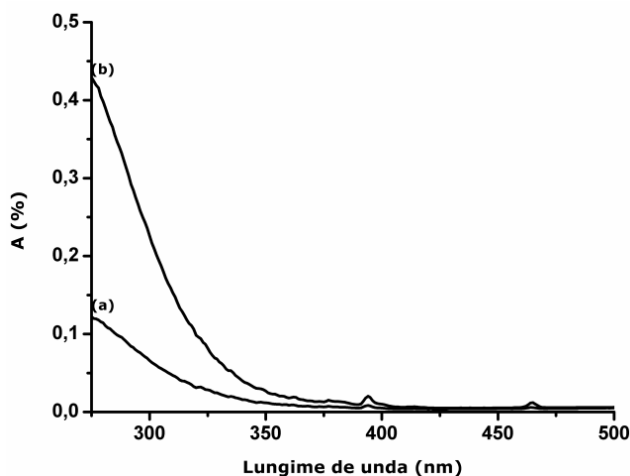


Figura 4.27. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Eu = 1:2:0,1

În figura 4.28. este prezentat spectrul de reflexie difuză al aluminatului de zinc dopat cu ioni de terbiu obținut prin metoda coprecipitării. Acest spectru a fost înregistrat în intervalul 230 – 500nm. Se observă că, nu apare nici o diferență între cele două spectre (ca și în cazul materialelor sintetizate prin metoda hidrotermală) deși, materialele au fost dopate la concentrații diferite de dopant.

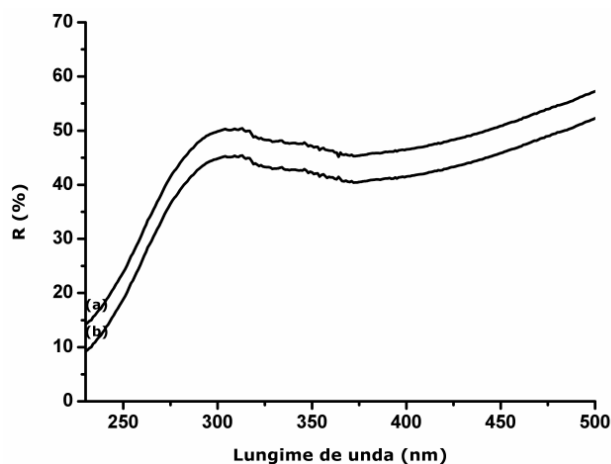


Figura 4.28. Spectrul de reflexie difuză al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05; (b) Zn:Al:Tb = 1:2:0,1

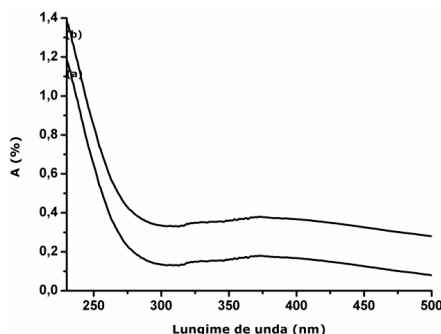


Figura 4.29. Spectrul de absorbție al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$

Banda de absorbție situată la 234 nm (figura 4.29.) poate fi atribuită tranziției $f \rightarrow d$, specifică ionilor de Tb^{3+} [44], iar cea situată la aproximativ 376 nm poate fi atribuită matricii gazdă (ZnAl_2O_4).

4.2.6. Fotoluminescența materialelor

În figura 4.30. este prezentat spectrul de excitație al aluminatului de zinc dopat cu ioni de europiu obținut la temperatura camerei înregistrat în intervalul 250 – 480 nm pentru lungimea de undă $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm.

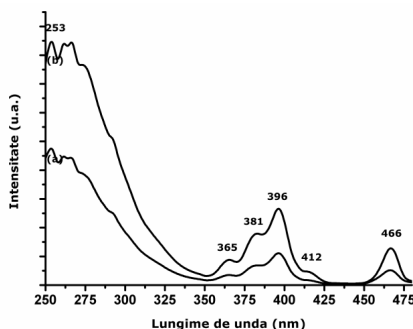


Figura 4.30. Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$

Se observă că cea mai intensă bandă este situată la 253 nm și corespunde tranziției transferului de sarcină de la ionii de O^{2-} la ionii de Eu^{3+} [165], la fel ca și în cazul materialelor obținute prin metoda hidrotermală. Celelalte benzi din spectrul de excitație, sunt atribuite tranzițiilor ionilor de Eu^{3+} , și anume: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (365 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (396 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (412 nm) și ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (466 nm) [44,47,79] de pe nivelul fundamental pe nivelele excitate. Se observă că majoritatea benzilor din spectrul de excitație apar la aceleași lungimi de undă ca și în cazul materialelor obținute prin metoda hidrotermală.

În figurile 4.31. și 4.32. sunt prezentate spectrele de emisie ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de europiu înregistrate la temperatura camerei la lungimile de undă $\lambda_{\text{ex}} = 253$ nm (figura 4.31.) și $\lambda_{\text{ex}} = 396$ nm (figura 4.32.).

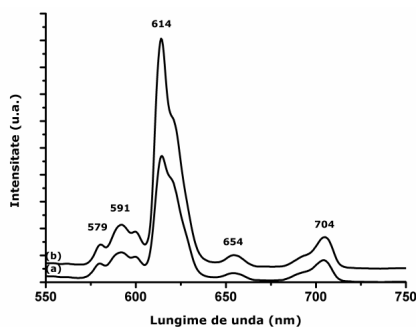


Figura 4.31. Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm}$

Am observat că indiferent de lungimea de undă ($\lambda_{\text{ex}}=253 \text{ nm}$ și $\lambda_{\text{ex}}=396 \text{ nm}$), proba cu concentrație mai mare de dopant, are un spectru de emisie mai intens.

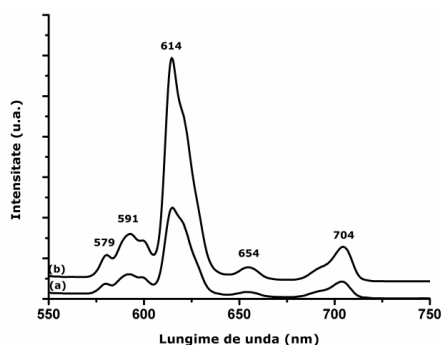


Figura 4.32. Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$

Cea mai intensă bandă din spectrul de emisie al aluminatului de zinc dopat cu ioni de europiu este cea corespunzătoare emisie specifice culorii roșu situată la 614 nm și atribuită tranziției ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ [63]. Se observă că această bandă este deplasată spre o lungime de undă mai mică decât tranziția corespunzătoare aceleiași probe obținute prin metoda hidrotermală. Celelalte benzi de emisie care apar în spectru, sunt atribuite tranzițiilor ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (579 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (591 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (654 nm) și ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (704 nm) [63]. Se observă că și în cazul materialelor obținute prin metoda coprecipitării și tratate termic, tranziția de dipol electric ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ este mult mai intensă decât tranziția de dipol magnetic ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ceea ce confirmă faptul că ionii de Eu^{3+} se găsesc într-o simetrie mai joasă [44]. Deci, ca atare, și în acest caz, ionii de Eu^{3+} , pot ocupa atât pozițiile tetraedrice, cât și cele octaedrice, dar dacă se ține cont de diferența mare între razele ionice, explicația cea mai plauzibilă este că acești ioni se situează interstițial și difuzează la suprafața ZnAl_2O_4 [63].

În figura 4.33. este prezentat spectrul de excitație al aluminatului de zinc dopat cu ioni de terbiu obținut prin metoda coprecipitării, înregistrat la lungimea de undă $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$.

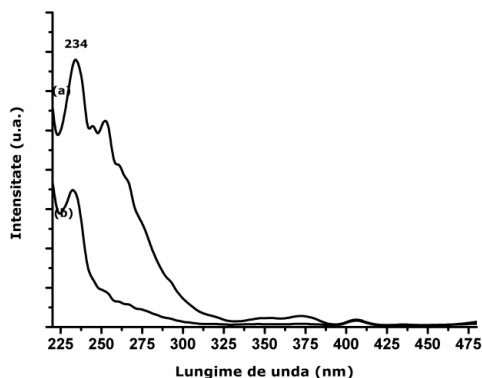


Figura 4.33. Spectrul de excitație al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$

Se observă că cea mai intensă bandă ce apare în spectrul de excitație al aluminatului de zinc dopat cu ioni de terbiu este situată la 234 nm și corespunde tranziției $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ specifică ionilor de Tb^{3+} [44,66,166]. Pe lângă această bandă, mai pot fi observate două benzi de intensitate slabă situate la 336 nm și respectiv la 375 nm. Banda de excitație situată la 336 nm este atribuită tranziției ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ specifică ionilor de Tb^{3+} [44], iar banda situată la 375 nm poate fi atribuită matricii gazdă ZnAl_2O_4 [166].

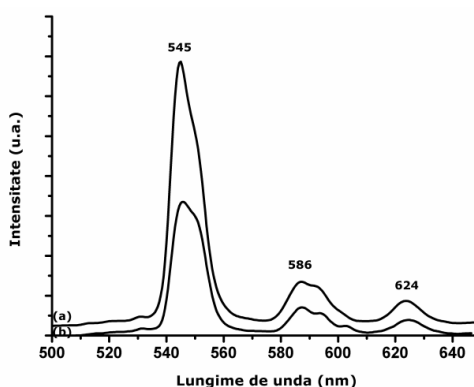


Figura 4.34. Spectrul de emisie al $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C : (a) raport molar $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$; (b) $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$ înregistrat la $\lambda_{\text{ex}} = 234 \text{ nm}$

Spectrul de emisie al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Tb^{3+} a fost înregistrat la lungimea de undă 234 nm corespunzătoare celei mai intense benzi din spectrul de excitație. Spectrul de emisie prezintă trei benzi bine definite ce corespund tranzițiilor ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (545 nm), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (586 nm) și ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (624 nm) specifice ionilor de Tb^{3+} [8,49,166]. Se observă că cea mai intensă bandă de emisie este cea corespunzătoare tranziției ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ caracteristică emisiei de culoare verde. De asemenea se observă că, în cazul aluminatului de zinc dopat cu ioni de terbiu, intensitatea emisiei scade pe măsură ce crește concentrația acestora.

4.3. Concluzii

Prin utilizarea metodei coprecipitării pentru obținerea materialelor pe bază de aluminat de zinc am obținut o cantitate mult mai mare de material deoarece au fost eliminate autoclavele care au un volum limitat.

În urma caracterizării $ZnAl_2O_4$ nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic la 1000°C , am constat:

- Rezultatele obținute din difracția de raze X au arătat că:
 - aluminatul de zinc nedopat și dopat, obținut prin metoda coprecipitării, prezintă o singură fază de cristalizare și anume faza spinelică, specifică aluminatului de zinc;
 - dimensiunea medie a cristalitelor a fost de ordinul zecilor de nanometri și a scăzut în cazul materialelor dopate cu creșterea concentrației ionilor de dopant;
 - în cazul materialelor dopate, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție, spectrele de difracție de raze X nu au pus în evidență prezența fazei de oxid de aluminiu, așa cum s-a întâmplat în cazul metodei hidrotermale;
 - s-a observat că echidistanțele planelor reticulare își modifică valorile în cazul materialele dopate;
 - peak-urile identificate în spectrele de difracție de raze X ale materialelor obținute, au prezentat ușoare deplasări ale valorilor unghiului de difracție în funcție de concentrația de ioni de dopant.
- Studiul prin microscopie electronică de transmisie a arătat că:
 - aluminatul de zinc nedopat și dopat, cristalizează preferențial în sistem poliedric, sub formă cubică;
 - determinările HRTEM și SAED au evidențiat planele reticulare și echidistanțele planelor reticulare; s-a observat că echidistanțele planelor reticulare se modifică la materialele dopate confirmând astfel rezultatele obținute prin difracție de raze X;
 - spectrele EDX au arătat că materialele obținute nu conțin impurități.
- Rezultatele obținute prin microscopie de forță atomică au arătat că:
 - dimensiunea particulelor este de ordinul zecilor de nanometri, confirmând astfel rezultatele obținute din difracție de raze X;
- Studiul prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier a arătat că:
 - spectrele FT-IR nu au pus în evidență prezența impurităților, confirmând astfel, rezultatele obținute din analiza EDX;
 - în cazul tuturor materialelor au fost puse în evidență benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O;
 - în cazul tuturor materialelor au fost puse în evidență benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, modurilor de vibrație ale moleculei de apă.
- Analiza prin spectroscopie UV-VIS-NIR a arătat că:
 - aluminatul de zinc prezintă un maxim de absorbție situat sub 280 nm ;
 - au fost puse în evidență tranzițiile determinate de prezența ionilor de Co^{2+} coordinați tetraedric;
 - au fost puse în evidență tranzițiile determinate de prezența ionilor de Ni^{2+} coordinați tetraedric și octaedric;

90 Sinteza prin metoda coprecipitării și caracterizarea aluminatului de zinc - 4

- s-au pus în evidență tranzițiile ionilor de europiu de pe nivelul fundamental pe nivelele excitate.

- în cazul tuturor materialelor pe bază de aluminat de zinc dopat, prin substituție sau interstițial, sintetizate prin metoda coprecipitării s-a observat că spectrele de absorbție sunt mult mai intense decât cele prezentate de materialele sintetizate prin metoda hidrotermală.

- Din spectrele de luminescență a reieșit că:

- ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} prezintă o emisie maximă la 614 nm caracteristică culorii roșu;

- emisia materialelor de ZnAl_2O_4 dopate cu ioni de Eu^{3+} crește în intensitate atunci când crește concentrația ionilor de dopant;

- în cazul materialelor de aluminat de zinc dopate cu ioni de Eu^{3+} banda de emisie specifică culorii roșu este deplasată spre lungimi de undă mai mici decât în cazul metodei hidrotermale;

- ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Tb^{3+} prezintă o emisie maximă la 545 nm caracteristică culorii verde;

- emisia materialele de ZnAl_2O_4 dopate cu ioni de Tb^{3+} scade în intensitate atunci când crește concentrația ionilor de dopant.

5. TESTAREA ALUMINATULUI DE ZINC DOPAT CU IONI AI METALELOR DE TRANZIȚIE ȘI AI PĂMÂNTURILOR RARE

Deoarece materialele spinelice de tipul aluminatului de zinc prezintă interesante proprietăți cu mare potențial aplicativ precum stabilitate termică înaltă, rezistență mecanică mare, necesită o temperatură joasă de sinterizare, prezintă o aciditate scăzută a suprafeței și difuzie mare [25,26], ele sunt tot mai căutate pentru diverse aplicații practice. Dacă în rețeaua cristalină a acestor materiale se introduc ioni de dopant, prin substituție sau interstițial, proprietățile lor pot fi semnificativ îmbunătățite.

În cazul dopării, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție a aluminatului de zinc, ionii metalelor de tranziție vor determina o colorare a acestui material și, datorită stabilității sale termice ridicate [27], noul material va putea fi folosit ca și pigment ceramic.

În plus, necesitatea unor materiale avansate cu proprietăți de luminescență multifuncționale cu aplicații în optoelectronică, în special la realizarea dispozitivelor catodoluminescente cu emisie în câmp electric (FED) ce pot funcționa la tensiuni de accelerare joase cu stabilitate înaltă la iradierea cu flux de electroni [26], la realizarea dispozitivelor cu cristale lichide (LCD) [36-40], la realizarea dispozitivelor fluorescente în vid (VFD) și a celor electroluminescente, a condus la extinderea cercetărilor în ceea ce privește obținerea unor materiale spinelice de tipul aluminatului de zinc dopate cu ioni ai pământurilor rare, deoarece aceștia prezintă luminescență ridicată și stabilitate înaltă în mediile cu vid înaintat, precum și o densitate de curent semnificativă [41,42].

Având în vedere rezultatele prezentate în capitolele anterioare, am realizat testarea materialelor obținute. În vederea testării materialelor selectate, a fost necesară o cantitate mult mai mare de probă decât cea obținută inițial și utilizată la caracterizarea acestora. De aceea, având în vedere faptul că metoda hidrotermală nu permite obținerea unei cantități suficient de mari de substanță, am obținut materialele selectate pentru testări prin metoda coprecipitării.

De asemenea, analizând prin spectroscopie UV-VIS-NIR aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic, am constatat că probele având concentrația mai mare de ioni de dopant prezintă absorbție mai puternică. De aceea, pentru testare am folosit $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,1) și $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,05).

Analizând prin spectroscopie de luminescență aluminatul de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} obținut prin metoda coprecipitării și tratat termic, a reieșit că proba cu concentrație mai mare de ioni de Eu^{3+} prezintă emisie mai puternică și, respectiv, proba cu concentrație mai mică de ioni de Tb^{3+} prezintă emisie mai puternică. De aceea, în acest caz, s-au folosit pentru testare materialele $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,1) și $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05).

5.1. Testarea aluminatului de zinc dopat cu ioni ai metalelor de tranziție

Înainte de a testa aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție, am realizat caracterizarea colorimetrică a acestora.

Conform teoriei cromatice, în realitate există trei culori primare sau fundamentale: albastru, galben și roșu. Culorile portocaliu, violet și verde sunt culori binare și se obțin din combinarea a două culori fundamentale, de exemplu: pentru a obține culoarea violet se combină roșu și albastru, pentru a obține culoarea portocalie se combină roșu și galben, iar pentru a obține culoarea verde se combină albastru cu galben [167]. Conform teoriei tricromatice, sistemul uman poate percepe trei procese oponente: procesul R-G (roșu-verde), procesul Ye-B (galben-albastru) și cel Wh-BI (alb-negru) [168].

Orice culoare poate fi caracterizată din punct de vedere colorimetric prin determinarea coordonatelor tricromatice L^* , a^* și b^* . Coordonatele tricromatice pot fi definite astfel: L^* reprezintă conținutul de alb și negru, a^* reprezintă conținutul de roșu și verde, iar b^* pe cel galben și albastru [169].

Parametrul L^* poate lua valori de la 0 la 100%, unde 0 reprezintă culoarea negru, iar 100% reprezintă culoarea albă; a^* poate lua valori între -100 și 100, unde domeniul de la -100 la 0 este asimilat culorii verde, iar de la 0 la 100 este asimilat culorii roșu; b^* poate lua valori între -100 și 100, unde domeniul de la -100 la 0 este asimilat culorii albastru, iar de la 0 la 100 este asimilat culorii galben [169,170].

Am determinat în continuare coordonatele tricromatice L^* , a^* și b^* din spectrele de reflexie difuză. Pentru $ZnAl_2O_4$ dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție, spectrele de reflexie difuză necesare determinărilor colorimetrice au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului UV-VIS Varian Cary 300. Softul aparatului a generat concomitent diagrama de culoare, calculând simultan parametrii tricromatici ai materialului de analizat.

Am înregistrat spectrul de reflexie difuză al $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,1) și al $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,1) la temperatura camerei în intervalul de lungimi de undă 400-800 nm. Pentru înregistrarea spectrului de reflectanță difuză am utilizat iluminantul standard, definit de Comisia Internațională de Iluminare, Iluminant D65. Raportul dintre unghiul de iluminare și cel de citire a fost de 10° . Coordonatele tricromatice au fost determinate utilizând softul specializat al aparatului Varian Cary Win UV Color 3.1.

În figura 5.1. este prezentat (a) spectrul de reflexie difuză și respectiv (b) reprezentarea grafică a coordonatelor tricromatice L^* , a^* și b^* a $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,1) și al $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,1). În figura 5.1. (b) în partea dreaptă avem axa Alb-Negru cu valori cuprinse între 100 și 0 corespunzătoare coordonatei tricromatice L^* și reprezentarea bidimensională, în care cele două axe prezintă valori de la -100 la +100, corespunzătoare coordonatelor tricromatice L^* , a^* și b^* .

Valorile celor trei coordonate sunt date în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Coordonatele tricromatice ale $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,1) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la $1000^\circ C$

Coordonatele tricromatice	Material
	$ZnAl_2O_4:Co^{2+}(0,1)$
L^*	57,1224
a^*	0,6960
b^*	-52,6571

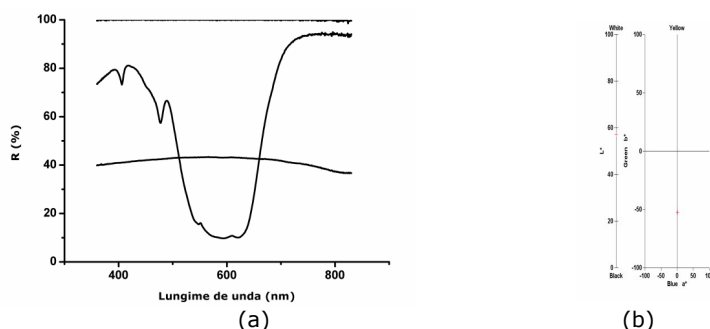


Figura 5.1. (a) Spectrul de reflexie difuză și (b) reprezentarea grafică a coordonatelor tricromatice ale $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,1) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic 1000°C

Se observă că, coordonata L^* numită și luminozitate este de aproximativ 57%. Valoarea acestei coordonate denotă faptul că, culoarea albastru a materialelor obținute este de nuanță închisă. Coordonata a^* prezintă valoare pozitivă, iar coordonata b^* are valoare negativă. Se știe că, coordonata b^* este coordonata care caracterizează culoarea albastru [171,172]. Cu cât valoarea acestei coordonate este mai negativă cu atât culoarea albastru este mai intensă. După cum se observă și din caracterizarea colorimetrică a aluminatului de zinc dopat, prin substituție cu ioni de Co^{2+} , coordonata b^* are valoare foarte mare.

În figura 5.2. este prezentat (a) spectrul de reflexie difuză și respectiv (b) reprezentarea grafică a coordonatelor tricromatice L^* , a^* și b^* ale $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,1).

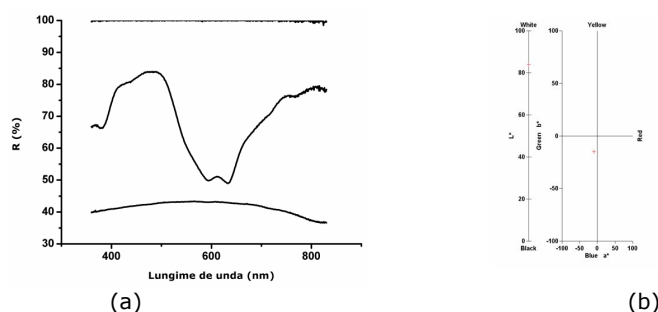


Figura 5.2. (a) Spectrul de reflexie difuză și (b) reprezentarea grafică a coordonatelor tricromatice ale $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,1) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Valorile celor trei coordonate sunt date în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Coordonatele tricromatice ale $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,1) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic la 1000°C

Parametrii tricromatici	Material
	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}(0,1)$
L^*	83,8392
a^*	-9,8664
b^*	-14,9481

Se observă că în acest caz coordonata L^* prezintă valoare foarte mare situată la aproximativ 84%, ceea ce denotă o nuanță deschisă a materialului obținut. Coordonatele a^* și b^* prezintă valori negative caracteristice culorii albastru-verzui [172], deoarece ionii de Ni^{2+} sunt coordinați atât octaedric cât și tetraedric. Se poate observa, din aceste determinări, că, $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,1) prezintă proprietăți cromatice superioare materialului $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,1).

Cele două probe sunt prezentate în figura 5.3. pentru a putea fi observată culoarea fiecăreia.



Figura 5.3. Imaginea materialelor pe bază de $ZnAl_2O_4:Co^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Co = 1:2:0,1) și $ZnAl_2O_4:Ni^{2+}$ (raport molar Zn:Al:Ni = 1:2:0,1)

În continuare, cele două materiale au fost testate în glazuri ceramice opacizate pentru faianță de menaj. Pentru a le testa, am omogenizat glazurile ceramice cu materialele obținute într-o moară planetară timp de 30 de minute. Proporția glazură-pigment a fost de 85% - 15%. Această compoziție a fost apoi aplicată pe suportul de faianță și uscată la 105°C în aer.

După uscare, suportul de faianță ce conținea compoziția glazură-pigment, a fost tratat termic la temperatura de 1160°C cu o viteză de creștere a acesteia cu 10° pe minut, probele fiind menținute la temperatura dorită timp de 20 de minute. Răcirea probelor s-a realizat necontrolat. Imaginea, sugestivă, a celor două probe este prezentată în figura 5.4.



Figura 5.4. Pigmenții pe bază de aluminat de zinc dopat, prin substituție, cu cobalt și nichel

Se poate observa că, pentru pigmentul realizat din aluminat de zinc dopat, prin substituție, cu cobalt, intensitatea culorii este puternică, pe când pentru cel realizat din aluminat de zinc dopat, prin substituție, cu nichel, culoarea este insesizabilă. Acest lucru confirmă faptul că aluminatul de zinc dopat cu ioni de Co^{2+} poate fi utilizat în aplicațiile pigmentilor ceramici, pe când cel dopat cu ioni de Ni^{2+} nu este recomandat pentru utilizarea în industria pigmentilor ceramici.

5.2. Testarea aluminatului de zinc dopat cu ioni ai pământurilor rare

Pentru a confirma rezultatele obținute în urma caracterizării aluminatului de zinc dopat cu ioni de europiu și terbiu prin fotoluminescență și, pentru a demonstra faptul că aceste materiale pot fi utilizate ca o nouă sursă pentru posibile aplicații în realizarea dispozitivelor fotoelectronice, am realizat o cutie neagră pe suprafața căreia a fost așezată o bucată de sticlă pe care va fi așezată proba de analizat (figura 5.5.).



Figura 5.5. Cutie neagră utilizată la testarea ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+}

Înainte de testare, ambele probe au fost de culoare albă, conform figurii 5.6.).

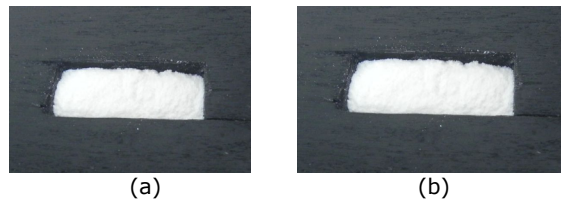


Figura 5.6. Aluminat de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} (a) și ioni de Tb^{3+} (b) obținut prin metoda coprecipitării tratat termic 1000°C

Probele, așezate pe cutia neagră, au fost iradiate cu o lampă UV. După iradiere, timp de câteva zeci de secunde, culoarea probelor s-a stabilizat (figura 5.7.)

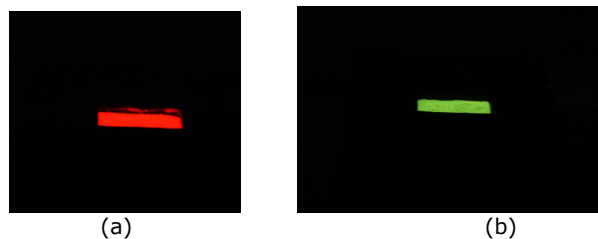


Figura 5.7. Aluminat de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} (a) și ioni de Tb^{3+} (b) după iradiere cu lumină UV

Se observă că, după iradiere cu lumină UV, aluminatul de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} emit culoare roșie, iar cel dopat cu ioni de Tb^{3+} culoare verde, lucru ce confirmă rezultatele obținute prin fotoluminescență. În continuare am înregistrat spectrele de excitație și emisie corespunzătoare celor două tipuri de materiale.

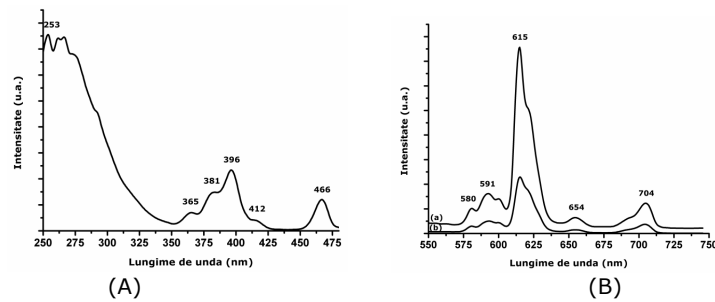


Figura 5.8. (A) Spectrul de excitație și (B) spectrul de emisie (înregistrat la 253 nm (a) și 396 nm (b)) al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin metoda coprecipitării tratat termic 1000°C

Spectrul de excitație al aluminatului de zinc dopat cu ioni de europiu a fost înregistrat la lungimea de undă corespunzătoare emisie maxime, care de această dată a fost de 615 nm, după cum se observă și din figura 5.8. (B). Spectrul de emisie, însă, a fost înregistrat la aceleași lungimi de undă, și anume 253 și respectiv, 396 nm. Banda de emisie cea mai intensă este cea specifică culorii roșu (figura 5.8.), confirmându-se astfel rezultatele obținute în urma iradierii cu lumină UV.

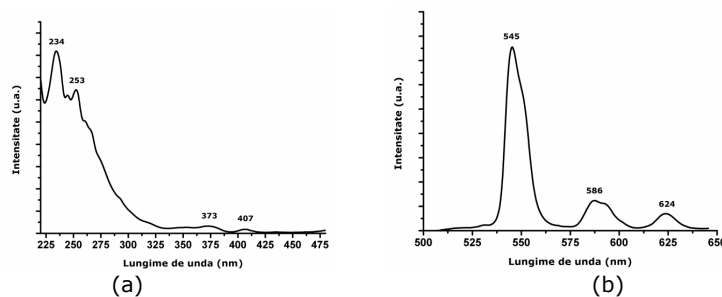


Figura 5.9. (a) Spectrul de excitație și (b) spectrul de emisie al ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Tb^{3+}

Spectrul de excitație a fost înregistrat la 545 nm, iar cel de emisie la 234 nm. Banda de emisie cea mai intensă este banda corespunzătoare culorii verde, confirmându-se și în acest caz rezultatele obținute în urma iradierii cu lumină UV.

ZnAl_2O_4 dopat cu ioni ai pământurilor rare prezintă proprietăți de luminescență foarte bune și, acest lucru face ca acestea să fie o clasă de materiale ce pot fi utilizate în posibile aplicații ale dispozitivelor fotoelectronice.

5.3. Concluzii

Testele realizate cu ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) au demonstrat că:

- coordonatele tricromatice L^* , a^* și b^* determinate din spectrele de reflexie difuză au pus în evidență faptul că ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} prezintă proprietăți cromatice superioare față de ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} ;

- testarea în glazuri ceramice opacizate pentru faianțe de menaj, a pigmentilor pe bază de ZnAl_2O_4 dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} a confirmat rezultatele obținute în urma determinării parametrilor tricromatici;

- aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} poate fi utilizat în aplicațiile pigmentilor ceramici, pe când cel dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} nu este recomandat unor astfel de aplicații.

Testele realizate cu materiale luminescente pe bază de ZnAl_2O_4 dopat cu ioni ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) au demonstrat că:

- ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} prezintă proprietăți de luminescență înalte;

- ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} emite culoare roșie, iar cel dopat cu ioni de Tb^{3+} emite culoare verde;

- pentru a obține proprietăți de luminescență superioare, este necesară doparea matricii gazdă cu o cantitate mai mare de ioni de Eu^{3+} , iar în cazul ionilor de Tb^{3+} este necesară o cantitate mai mică de ioni de dopant;

- ZnAl_2O_4 dopat cu ioni ai pământurilor rare are proprietățile de luminescență necesare și, ca atare, poate fi considerat ca și candidat pentru posibile aplicații în realizarea dispozitivelor fotoelectronice.

6. CONCLUZII FINALE

În cadrul acestei teze de doctorat am realizat, atât sinteza aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare prin metoda hidrotermală și metoda coprecipitării, cât și caracterizarea morfo-structurală și testarea materialelor obținute.

Scopul tezei de doctorat a fost, de fapt, sinteza aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) cu structură spinelică și cu proprietăți optice adecvate unor posibile aplicații practice în industria pigmentilor ceramici și, respectiv pentru realizarea dispozitivelor fotoelectronice.

Pentru realizarea obiectivelor tezei, am făcut o documentare exhaustivă în ceea ce privește structura cristalină, condițiile optime de sinteză, precum și metodele de caracterizare care să reliefeze proprietățile morfo-structurale și optice ale materialelor spinelice de tipul ZnAl_2O_4 nedopate și dopate. Rezultatele obținute constă în valori experimentale obținute în urma caracterizării materialelor, precum și în urma testării acestora.

Rezultatele științifice obținute în fiecare etapă a tezei au condus la următoarele concluzii:

- Aluminatul de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) poate fi sintetizat atât prin metoda hidrotermală, cât și prin metoda coprecipitării;
- Condițiile de sinteză trebuie riguros controlate, atât în cazul metodei hidrotermale, cât și în cazul metodei coprecipitării;
- Am realizat doparea aluminatului de zinc în cadrul proceselor de sinteză, prin substituție sau interstițial, pentru două concentrații diferite ale dopanților;
- Pentru sinteza aluminatului de zinc nedopat am utilizat ca precursori azotatul de zinc și azotatul de aluminiu, iar ca precursori pentru ionii de dopant am folosit clorură de cobalt, clorură de nichel, clorură de europiu și clorură de terbiu;
- În toate sintezele am utilizat ca și agent de precipitare o soluție de amoniac 25%; pentru a determina condițiile optime de sinteză în cazul metodei hidrotermale am utilizat hidroxid de sodiu;
- Sinteza hidrotermală a aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) am realizat-o într-o autoclavă de teflon rigidizată cu o cămașă din oțel inoxidabil; temperatura de lucru a fost de 220°C timp de 8 ore; gradul de umplere al autoclavei a fost de 70% în toate cazurile;
- Aluminatul de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) sintetizat prin metoda hidrotermală a necesitat un tratament termic

- suplimentar la temperatura de 1000°C timp de 3 ore pentru a obține materiale cu cristalinitate înaltă;
- Sinteza prin metoda coprecipitării a aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) am realizat-o la temperatura camerei, urmată de un tratament termic la temperatura de 1000°C timp de 3 ore;
 - *În urma analizei aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) prin difracție de raze X (XRD) s-a determinat compoziția fazală a materialelor, precum și dimensiunea medie a cristalitelor:*
 - ✓ În cazul sintezei hidrotermale a aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) s-a observat că la pH bazic (pH = 12) apare faza spinelică și cea corespunzătoare oxidului de zinc;
 - ✓ Am obținut faza spinelică a aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) în condițiile în care am lucrat în proporții stoichiometrice, pH-ul soluției finale fiind în jur de 8,5-9, iar temperatura de sinteză de 220°C, timp de 8 ore;
 - ✓ Pentru îmbunătățirea proprietăților cristaline, am supus materialele sintetizate prin metoda hidrotermală unui tratament termic suplimentar la temperatura de 1000°C timp de 3 ore;
 - ✓ Spectrele de difracție de raze X ale aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) au evidențiat faptul că în cazul acestor materiale sintetizate prin metoda hidrotermală, în urma tratamentului termic, apar două faze cristaline, cea a aluminatului de zinc și cea a oxidului de aluminiu;
 - ✓ Poziția peak-urilor de difracție în cazul tuturor probelor suferă deplasări în funcție de concentrația de ioni de dopant;
 - ✓ Echidistanțele planelor reticulare suferă modificări ale valorilor în cazul materialelor dopate față de cazul nedopat;
 - ✓ Dimensiunea medie a cristalitelor în cazul aluminatului de zinc nedopat sintetizat prin metoda hidrotermală a fost de ordinul a zecilor de nanometri și s-a observat că această dimensiune scade când acest material este dopat, în funcție de concentrația ionilor de dopant;
 - ✓ În cazul aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) sintetizat prin metoda coprecipitării și tratat termic s-a observat apariția unei singure faze cristaline, faza spinelică a aluminatului de zinc;
 - ✓ Spectrele de difracție de raze X ale aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) au evidențiat faptul că în cazul metodei coprecipitării nu apare faza de oxid de aluminiu, în urma aplicării tratamentului termic;
 - ✓ Dimensiunea medie a cristalitelor în cazul aluminatului de zinc nedopat sintetizat prin metoda coprecipitării a fost de ordinul a zecilor de nanometri și s-a observat că această dimensiune scade când acest material este dopat, în funcție de concentrația ionilor de dopant;

- ✓ Caracterizarea materialelor de aluminat de zinc dopate, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție prin difracție de raze X a pus în evidență faptul că metoda coprecipitării permite obținerea unor materiale care prezintă o singură fază cristalină, cea spinelică a aluminatului de zinc, pe când în cazul metodei hidrotermale faza spinelică a aluminatului de zinc este însoțită de prezența fazei secundare de oxid de aluminiu.
- *În urma investigării aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) prin microscopie electronică de transmisie (TEM), am evidențiat forma preferențială de cristalizare a acestuia:*
 - ✓ Aluminatul de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) cristalizează preferențial în sistem poliedric, sub formă cubică, indiferent de metoda de sinteză;
 - ✓ Prin determinări HRTEM și SAED am pus în evidență modul în care apar planele reticulare și s-a arătat că echidistanțele planelor reticulare se modifică în cazul materialelor dopate;
 - ✓ Prin măsurători EDX am evidențiat puritatea materialelor obținute prin cele două metode de sinteză; Elementele chimice care apar în spectrele EDX sunt elementele componente ale materialelor sintetizate; Prezența carbonului se datorează benzii de carbon pe care se așează proba analizată, iar a cuprului se datorează suportului pe care se așează banda de carbon cu proba de analizat.
- *Topografia suprafeței aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) a arătat că:*
 - ✓ Dimensiunea particulelor este de ordinul a zecilor de nanometri și s-a observat că aceasta scade cu creșterea concentrației de ioni de dopant, în cazul ambelor metode de sinteză.
- *Din analiza spectrelor FT-IR ale aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) am concluzionat următoarele:*
 - ✓ Spectrele FT-IR nu au pus în evidență prezența impurităților, confirmând astfel, rezultatele obținute din analiza EDX;
 - ✓ În cazul tuturor materialelor au fost puse în evidență benzile atribuite modurilor de vibrație ale legăturii Al-O;
 - ✓ În cazul tuturor materialelor au fost puse în evidență benzile atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv, modurilor de vibrație ale moleculei de apă.
- *Analiza prin spectroscopie UV-VIS-NIR a evidențiat următoarele:*
 - ✓ Spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} prezintă benzi de absorbție determinate de prezența ionilor de Co^{2+} coordinați tetraedric în cazul ambelor metode de sinteză;

- ✓ Spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} prezintă benzi de absorbție determinate de prezența ionilor de Ni^{2+} coordinați octaedric și tetraedric, în cazul ambelor metode de sinteză;
 - ✓ Spectrul de absorbție al aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} prezintă benzi de absorbție atribuite tranzițiilor ionilor de Eu^{3+} de pe nivelul fundamental pe nivele excitate în cazul ambelor metode de sinteză;
- *Analizele de fotoluminescență au evidențiat că:*
 - ✓ Spectrele de excitație ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} au pus în evidență tranziția transferului de sarcină de la ionii de O^{2-} la ionii de Eu^{3+} ca fiind cea mai intensă bandă în cazul ambelor metode de sinteză;
 - ✓ Pe lângă această bandă, au fost puse în evidență și benzile atribuite tranzițiilor ionilor de Eu^{3+} și anume: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ și ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de pe nivelul fundamental pe nivelele excitate;
 - ✓ Spectrele de emisie ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} au arătat că cea mai intensă emisie este emisia de culoare roșu atribuită tranziției ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$;
 - ✓ Spectrul de emisie prezintă și benzi de emisie atribuite tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ și ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ specifice ionilor de Eu^{3+} ;
 - ✓ Materialele cu concentrație mai mare de ioni de Eu^{3+} au prezentat o intensitate mai mare a spectrului de emisie;
 - ✓ Spectrele de excitație ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} au pus în evidență banda corespunzătoare tranziției $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ specifică ionilor de Tb^{3+} ca fiind cea mai intensă bandă în cazul ambelor metode de sinteză;
 - ✓ Spectrele de emisie ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} au arătat că cea mai intensă emisie este cea de culoare verde atribuită tranziției ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$;
 - ✓ Spectrul de emisie prezintă și benzi de emisie atribuite tranzițiilor ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ și ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ specifice ionilor de Tb^{3+} ;
 - ✓ Materialele cu concentrație mai mică de ioni de Tb^{3+} au prezentat o intensitate mai mare a spectrului de emisie.
 - *Rezultatele obținute în urma testării aluminatului de zinc dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție (Co^{2+} și Ni^{2+}) și ai pământurilor rare (Eu^{3+} și Tb^{3+}) au arătat următoarele:*
 - ✓ Coordonatele tricromatice L^* , a^* și b^* au pus în evidență faptul că aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} prezintă proprietăți cromatice superioare față de cel dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} ;
 - ✓ În urma testării aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} în glazuri ceramice opacizate pentru faianță de menaj, s-a confirmat că aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} poate fi utilizat în industria pigmentilor ceramici, pe când aluminatul de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} nu este recomandat acestor aplicații;
 - ✓ În urma iradierii cu lumină UV a aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} s-a constatat că materialele dopate cu ioni de Eu^{3+} emit culoare roșie, iar cele dopate cu ioni de Tb^{3+} emit culoare verde;
 - ✓ Aluminatul de zinc dopat cu ioni ai pământurilor rare poate fi considerat ca și material candidat pentru posibile aplicații în realizarea dispozitivelor fotoelectronice.

Contribuțiile originale aduse în domeniul tematicii abordate se referă la:

- Determinarea condițiilor optime de sinteză pentru aluminatul de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, obținut prin metoda hidrotermală;
- Sinteza prin două metode diferite, hidrotermală utilizând un tratament termic la 1000°C și coprecipitare utilizând un tratament termic la 1000°C a materialelor pe bază de aluminat de zinc dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare cu proprietăți optice avansate;
- Rezultatele experimentale obținute în urma caracterizării materialelor obținute prin cele două metode de sinteză prin tehnici avansate utilizând aparatură performantă, precum: difracție de raze X, microscopie electronică de transmisie, microscopie electronică de înaltă rezoluție, difracție de electroni, spectroscopie cu energie dispersivă de raze X, microscopie de forță atomică, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, spectroscopie UV-VIS-NIR și fotoluminescență;
- Determinarea modului în care concentrația de ioni de dopant influențează proprietățile optice ale materialelor obținute;
- Corelarea proprietăților materialelor obținute cu posibilele aplicații practice ale acestora.

BIBLIOGRAFIE

- [1]. Park J.N., Joo J., Know S.G., Jang Z.J., Hyeon T.H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, (2007), 4630.
- [2]. Roesky R., Weigunz J., Bestgen H., Dingerdissen U., *Appl. Catal. A: General* 176, (1999), 213.
- [3]. Tzing W.S., Tuan W.H., *J. Mater. Sci. Lett.* 15, (1996), 1395.
- [4]. Wei X., Chen D., *Mat. Lett.* 60, (2006), 823.
- [5]. Streck W., Dreen P., Lukowiak E., Wrzyszczyk J., Zawadzki M., Pershukovich P., *Spectrochim. Acta A* 54, (1998), 2121.
- [6]. Futoshi I., Naoyuki G., Masashi M., US Patent 5561089, (1996).
- [7]. Cordoro J.F., Houghton M.I., Long L.E., Manhattan Beach CA, US Patent No. 5807909, (1998).
- [8]. Sampath S.K., Kandive D.G., *J. Phys. Condens. Mater.* 11, (1999), 3635.
- [9]. Cordoro J. F., US Patent No. 6099637, (2000).
- [10]. Ballarini A.D., Bocanegra S.A., Castro A.A., de Miguel S.R., Scelza O.A., *Catal. Lett.* 129, (2009), 293.
- [11]. Ropp R.C., *The Solid State: Mechanisms of Nucleation, Solid State Diffusion, Growth of Particles and Measurement of Solid State Reactions in: Luminescence and the Solid State Second Edition*, 138 Mountain Avenue, Warren, NJ 07059, U.S.A., (2004), 147.
- [12]. Da Silva, Abreu A., Davolos M.R., Rosalz M., *Optical materials* 33, (2011), 1226.
- [13]. Singh V., Chakradhar R. P. S., Rao J. L., Kim D.-K., *J. of Luminescence* 128, (2008), 394.
- [14]. Kurajica S., Tkalcec E., Gryeta B., Ivekovic D., Mandic V., Popovic J., Kranzelic D., *J. Alloys Compd.* 509, (2011), 3223.
- [15]. Stanciu M.L., Avram N.M., *Optoelectron. Adv. Mat. – Rapid Communications* 4(11), (2010), 1690.
- [16]. Mindru I., Marinescu G., Gingasu D., Patron L., Diamandescu L., Ghica C., Mironov B., *Mater. Sci Eng. B* 170, (2010), 99.
- [17]. Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M., *J. Chem. Phys.* 48, (1968), 5255.
- [18]. Wells A.F., *Structural inorganic chemistry*, 5th edn. Clarendon Press, Oxford, (1978), 594.
- [19]. O'Neil H., Dollase W., *Phys. Chem. Miner.* 20, (1994), 541.
- [20]. Fernandez-Osorio A., Hernandez-Mendoza D., Pineda-Villanueva E., *NSTI-Nanotech*, www.nsti.org, 1, (2010).
- [21]. Mathur S., Veith M., Haas M., Shen H., Lecerf N., Huch V., Hufner S., H.P. Beck, Haberkon R., Jilavi M., *J. Am. Soc.* 84, (2001), 1921.
- [22]. Sampath S.K., Cordaro J.F., *J. Am. Ceram. Soc.* 81, (1998), 649.
- [23]. Van der Laag N.J., Snel M.D., Magusin P.C.M.M., de With G., *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, (2004), 2417.
- [24]. Phani A.R., Passacantando M., Santucci S., *Mater. Chem. Phys.* 68, (2001), 66.
- [25]. Zawadzki M., Wrzyszczyk, *Mater. Res. Bull.* 35, (2000), 109.
- [26]. Lou Z., Hao J., *Thin Solid Films* 450, (2004), 334

- [27]. Llusar M., Fores A., Badenes J.A., *J. Eur. Ceram. Soc.* 21(8), (2001), 1121.
- [28]. Herrero M., Benito P., Labajos F.M., Rives V., *J. Solid State Chem.* 180, (2007), 873.
- [29]. Tielens F., Calatayud M., Franco R., Recio J.M., Perez-Ramirez J., Minot C., *Solid State Ionics* 180, (2009), 1011.
- [30]. Lee G.Y., Ryu K.H., Kim H.G., Kim Y.Y., *Bull. Korean Chem. Soc.* 30(2) (2009), 373.
- [31]. de Souza L.K.C., Zamian J.R., da Rocha Filho G.N., Soledade L.E.B., dos Santos I.M.G., Souza A.G., Scheller T., Angelica R.S., da Costa C.E.F., *Dyes and Pigments* 81, (2009), 187.
- [32]. Rai R.C., Wilser S., Guminiak M., Cai B., Nakarmi M.L., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Process.*, 106(1), (2012), 207.
- [33]. Stoyanova Lyubenova T., Ocana M., Carda J., *Dyes and Pigments* 79, (2008), 265.
- [34]. Ha L.H., Lanh P.T., Long N.N., Loan T.T., *J. of Physics: Conf. Series* 187, 012053, (2009), 1.
- [35]. Hoang L.H., Khoi N.T., Minh N.V., Hung N.V., *Communications in Physics* 13(1), (2003), 20.
- [36]. Hirano M., Imai M., Inagaki, M., *J. Am. Ceram. Soc.* 83, (2000), 977.
- [37]. Kenyon A.J., Chryssou C.E., Pitt C.W., *J. Appl. Phys.* 91, (2002), 367.
- [38]. Konrad A., Fries T., Gahn A., *J. Appl. Phys.* 86, (1999), 3129.
- [39]. Tessarli G., Bettinelli M., Speghini A., *Appl. Surf. Sci.* 144–145, (1999), 686.
- [40]. Jia W.Y., Wang Y.Y., Fernandez F., *Mater. Sci. Eng. C* 16, (2001), 55.
- [41]. Gusmano G., Montesperelli G., Nunziante P., Traversa E., *Br. Ceram. Trans.* 92, (1993), 104.
- [42]. Kim J.S., Park H.L., Chon C.M., Moon H.S., Kim T.W., *Solid State Communications* 129, (2004), 163.
- [43]. Barros B.S., Costa A.C.F.M., Kiminami R.H.A.G., Gama L., *Metastable Nanocryst. Mater.* 20, (2004), 325.
- [44]. Barros B.S., Melo P.S., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M., de Sa G.F., Alves Jr. S., *J. Mater Sci* 41, (2006), 4744.
- [45]. Dragulescu C., Petrovici E., *Introducere in Chimia Anorganica moderna*, Ed. Facla Timisoara, (1973).
- [46]. Jain S.R., Adiga K.C., Vernek V.P., *Combustion Flame* 40, (1981), 71.
- [47]. Cheng B.C., Qu S.C., Yhou H.Y., Wang Z.G., *Nanotechnology* 17, (2006), 2982.
- [48]. Vasile M., Vlayan P., Avram N.M., *J. Alloys Compd.* 500, (2010), 185.
- [49]. Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V., *Phys. Chem. Minerals* 4, (1979), 317.
- [50]. Farhadi S., Panahandehjoo S., *Appl. Catal. A: Gen.* 382, (2010), 293.
- [51]. Ciupina V., Carazeanu I., Prodan G., *J. of Optoelectron. Adv. Mat.* 6(4), (2004), 1317.
- [52]. **Miron I.**, Ursu D.H., Grozescu I., *The 17th Int. Symp. on Analytical and Environmental Problems* ISBN: 978-963-315-066-5, (2011), 362.
- [53]. Chen X.Y., Ma C., Z. Z.J., Wang B.N., *Mater. Sci. Eng. B* 151, (2008), 224.
- [54]. Vasile M., Vlazan P., Bucur A., Sfirloaga P., Grozescu I., Avram N.M., *Optoelectron. Adv. Mat.* 4(2), (2010), 220.
- [55]. **Miron I.**, Enache C., Vasile M., Grozescu I., *Phys. Scr. T149*, 014064, (2012), 1.
- [56]. Duan X., Yuan D., Wang X., Xu H., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 35, (2005), 221.
- [57]. Staszak W., Zawadzki M., Okal J., *J. Alloys Compd.* 492, (2010), 500.
- [58]. Zawadzki M., *Solid State Sci.* 8, (2006), 14.

- [59]. Singh V., Chkradhar R.P.S., Rao J.L., Kwak H.Y., *J. Mater. Sci.* 46, (2011), 2331.
- [60]. Lorenzi G., Baldi G., Di Benedetto F., Faso V., Pardi L.A., Romanelli M., *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, (2006), 125.
- [61]. Galetti A.E., Gomez M.F., Arrua L.A., Abello M.C., *Appl. Catal. A:Gen.* 380, (2010), 40.
- [62]. Yang C.C., Chen S.Y. Cheng S.Y., *Powder Technology* 148, (2004), 3.
- [63]. Chen X.Y., Ma C., *Optical Materials* 32, (2010), 415.
- [64]. Chen X.Y., Ma C., Bao S.P., Li Z., *J. Coll. Interface Sci.* 346, (2010), 8.
- [65]. Martins R.F., Serra O.A., *J. Braz. Chem. Soc.* 21(7), (2010), 1395.
- [66]. Menon S., Dhabekar B., Raja E.A., More S.P., Rao T.K.G., Kher R.K., *J. of Luminescence* 128, (2008), 1673.
- [67]. Rusu E., Ursaki V., Novitschi G., Vasile M., Petrenco P., Kulyuk L., *Phys. Status Solidi C* 6(5), (2009), 1199.
- [68]. Zhitari V.F., Muntean S.P., Pavlenko V.I., *Inorganic materials* 45(3), (2009), 278.
- [69]. Lazau I., Pacurariu C., Ecsedi Z., Ianos R., *Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici*, Ed. Politehnica Timisoara, (2006), 119.
- [70]. Onoda G.Y., Hench L.L., *Ceramic Processing Before Firing*, Ed. Wiley & Sons, New York, (1979).
- [71]. Aksay I.A., Lange F.F., Davis B.I., *J. Am. Ceram. Soc.* 66(10), (1983), C190.
- [72]. Munir Z.A., Umberto A.T., *Mater. Sci. Rep.* 3, (1989), 277.
- [73]. Merzhanov A.G., *Ceram. Int.* 21, (1995), 371.
- [74]. Moore J.J., Feng H.J., *Prog. Mater. Sci.* 39, (1995), 243;275.
- [75]. Lee J.H., Park H.J., Yoo K., Kim B.W., Lee J.C. Park S., *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2-3), (2007), 965.
- [76]. Gingasu D., Mindru I., Marinescu G., Patron L., Ghica C., *J. Alloys Compd.* 481(1-2), (2009), 890.
- [77]. Minami T., *J. Alloys Compd.* 315, (2001), 123.
- [78]. Singh V., Natarajan V., Zhu J.J., *Opt. Mater.* 29, (2007), 1447.
- [79]. Singh V., Haque M.D.M., Kim D.K., *Bull. Korean Chem. Soc.* 28, (2007), 2477.
- [80]. Li X., Liu H., Wang J., Cui H., Yang S., Boughton I.R., *J Phys. Chem. Solids* 66, (2005), 201.
- [81]. Nacken R., *Chem. Z.* 74, (1950), 745.
- [82]. Byrappa K., *Hydrothermal Growth of Crystals*, in: *Handbook of Crystal Growth*, (D. T. J. Hurle, ed.) Elsevier Science B.V. England, (1994), 465.
- [83]. Lencka M.M., Anderko A., Riman R.E., *J. Am. Ceram. Soc.* 78, (1995), 2609.
- [84]. Eckert J.O. Jr., Hung-Houston C.C., Gersten B.L., Lencka M.M., Riman R.E., *J. Am. Ceram. Soc.* 79, (1996), 2929.
- [85]. Litvin B.N., Tules D.A., *Apparatus for Hydrothermal Synthesis and Growth of Monocrystals*, in: *Crystallization processes under hydrothermal conditions*, Ed. A.N. Lobachev, *Studies in Soviet Science, Consultant Bureau, New York*, (1973).
- [86]. Byrappa K., Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, USA, (2001), 8,83.
- [87]. Laudise R.A., Nielsen J.W., in: *Solid State Physics* (F. Seitz and D. Turnbull, eds.), Vol. XII, Academic, New York, (1961).
- [88]. Clauss D., *Engineer's Guide to High-Temperature Materials*, McGraw-Hill, New York, (1969), 612.
- [89]. Rabenau A., *Angew.Chem. (English Ed.)* 24, (1985), 1026.
- [90]. Morey G.W., Niggli P., *J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913), 1086.

- [91]. Laudise R.A., *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1970), 278.
- [92]. Roy R., *J. Solid State Chem.* 111, (1994), 11.
- [93]. Byrappa K., *Hydrothermal Growth of Crystals in: Handbook of Crystal Growth* (D.T.J. Hurle, ed.), Elsevier Science B.V., England, (199), 465.
- [94]. Yoshimura M., Suda H., *Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future*, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* (P. W. Brown and B. Constanz, eds.) CRC Press Inc., (1994), 45.
- [95]. Aguilar-Rios G., Valenzuela M., Salas P., Armendariz H., Bosch P., Del Toro G., Silva R., Vertin V., Castillo S., Ramirez-Solis A., Schifer I., *Appl. Catal. A: General* 127, (1995), 65.
- [96]. Hetting G.F., Worl H., Weiter H.H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 283, (1956), 207.
- [97]. Islam M.U., Abbas T., Niazi S.B., Ahmad Z., Sabeen S., Chaudhry M.A., *Solid State Commun.* 130(5), (2004), 353.
- [98]. Jiao Z., Ye G., Chen F., Li M., Liu J., *Sensors* 2, (2002), 71.
- [99]. Macarovici C.Gh., Macarovici D., *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Ed. Academiei, București, (1975).
- [100]. Brezeanu M., Patron L., Andruh M., *Combinatii complexe polinucleare și aplicațiile lor*, Ed. Academiei București, (1986).
- [101]. Eby G.N., *Principles of Environmental Geochemistry*. Brooks/Cole-Thomson Learning, (2004), 212.
- [102]. Myers H. P., *Introductory Solid State Physics*. Taylor & Francis, (2002).
- [103]. Nave C.R., *Bragg's Law, HyperPhysics*, Georgia State University, (2008).
- [104]. ***Sanyo Electric Co., Ltd. Jp. Patent No. 58103776, (1983).
- [105]. [http://ac.incemc.ro/Laborator Difracție de raze X/Descriere](http://ac.incemc.ro/Laborator_Difracție_de_raze_X/Descriere).
- [106]. Ruska E., *Autobiografia lui Ernst*, Nobel Foundation, (1986).
- [107]. Kruger D.H., Schneck P, Gelderblom H.R., *The Lancet* 355(9216), (2000), 1713.
- [108]. von Ardenne M., Beischer D., *Zeitschrift Electrochemie* 46, (1940), 270.
- [109]. Spence J.C.H., *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, second edition, Oxford University Press, New York, (1988).
- [110]. Goodhew P.J., Humphreys F.J., *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor&Francis, (1988).
- [111]. Lang K.M., Hite D.A., Simmonds R.W., McDermott R., Pappas D.P., Martinis J.M., *Review of Scientific Instruments* 75, (2004), 2726.
- [112]. Binnig G., Quate C.F., Gerber C., *Phys. Rev. Lett.* 56 (9), (1986), 930.
- [113]. Wisendanger R., *Scanning probe microscopy and spectroscopy*, Cambridge University Press Cambridge, (1994).
- [114]. Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., *Phys. Rev. Lett.* 50(2), (1983), 120.
- [115] Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., *Surf. Sci.* 131(1), (1983), L379.
- [116]. General concept and defining characteristics of AFM, <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>.
- [117]. *Operator's Manual Q-Scope™ 250/350/400/850*, Quesant Instrument Corporation, April (2002).
- [118] Kapaklis V., Pouloupoulos P., Karoutsos V., Manouras Th., Politis C., *Thin Solid Films* 510, (2006), 138.
- [119]. Griffiths P., de Hasseth J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd ed.) Wiley-Blackwell, ISBN 0-471-19404-2, (2007).
- [120]. Vahur S., Teearu A., Leito I., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75(3), (2010), 1061.

- [121]. Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R., Principles of Instrumental Analysis 6th edition, Thomson Brooks/Cole, (2007), 169.
- [122]. Owen T., Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy, Agilent Technologz, Germany, (2000).
- [123]. <http://ac.incemc.ro/Labotrator Spectroscopie Fotonică/Descriere>.
- [124]. Kubelka P., Munk F., Zh. Tekh. Fiz. 12, (1931), 593.
- [125]. Kubelka P., J. Opt. Soc. Am. 38, (1948), 448.
- [126]. Stengl V., Bakardjieva S., Murafo N., Materials Chemistry and Physics 114, (2009), 217.
- [127]. Jüstel T., Möller S., Winkler H., Adam W., Luminescent Materials in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, (2012).
- [128]. Blasse G., Grabmaier B.C., Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, (1994).
- [129]. Macarovici D., Popovici E.J., Hegedüs Z., Aneculăese M., Substanțe luminescente, Editura Tehnică, București, (1985).
- [130]. Furetta C., Handbook of Thermoluminescence, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 5 Toh Tuck Link, Singapore, 596224, (1937).
- [131]. Lakowicz J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy Second Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers New York, (1999).
- [132]. Leverenz H.W., An Introduction to Luminescence of Solids, John Wiley&Sons, Inc., New York, (1950).
- [133]. Franz K.A., Kehr W.G., Siggel A., Wiczoreck J., Adam W., Luminescent Materials in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, (2000).
- [134]. Gfroerer T.H., Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000), 9209.
- [135]. Garlick G.F.J., Encyclopedia of Physics, Flügge S. (ed.), Springer Berlin, Heidelberg, New York, 26, (1958), 1.
- [136]. Olinescu R., Greabu M., Chemiluminescența și bioluminescența, Editura Tehnică București, (1987), 13.
- [137]. Wiedemann E., Annalen der Physik 34, (1888), 446.
- [138]. Valeur B., Berberan-Santos M.N., J. Chem. Educ. 88(6), (2011), 731.
- [139]. Kitai, A.H., Principles of Luminescence, in Luminescent Materials and Applications (ed A. Kitai), John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, UK, (2008).
- [140]. Li Y.-C., Chang Y.-H., Lin Y.-F., Chang Y.-S., Lin Y.-J., J. Alloys Compd. 439, (2007), 367.
- [141]. Hawkes P. W., Advances in electronics and electron physics., Academic Press., Inc., San Diego, (1990), 350.
- [142]. LS 55 User's Guide, PerkinElmer Ltd., United Kingdom, (2005).
- [143]. FL WinLab Software User's Guide, PerkinElmer Ltd., United Kingdom, (2003).
- [144]. Panias D., Asimidis P., Paspaliaris I., Hydrometallurgy 59, (2001), 15.
- [145]. Zhang Y., Muhammed M., Hydrometallurgy 60, (2001), 215.
- [146]. Smith A., Thin Solid Films 376, (2000), 47.
- [147]. International Centre for Diffraction Data PDF -4+, (2008).
- [148]. Swanson F., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539(2), (1953), 38.
- [149]. **Miron I.**, Workshop-ul nr. 2 Interdisciplinaritatea si managementul Cercetarii, Timisoara, Romania, (2011), CH17.
- [150]. **Miron I.**, Grozescu I., Optoelectron. Adv. Mat. – Rapid Communications 6(5-6), (2012), 673.

- [151]. **Miron I.**, Enache C., Vasile M., Grozescu I., Book of Abstract Physics Conference TIM-11 Timisoara, Romania, ISBN 978-973-125-354-1, (2011), 70.
- [152]. Yi S.S., Bae J.S., Moon B.K., Kim I.W., Park H.L., Appl. Phys. A 76, (2003), 433.
- [153]. Minami T., Sato H., Ohashi K., Tomofuji T., Takata S., J. Cryst. Growth 117, (1992), 370.
- [154]. Duan X., Yuan D., Sun Z., Luan C., Pan D., Xu D., Lv M., J Alloys Compd. 386, (2005), 311.
- [155]. **Miron I.**, Enache C., Grozescu I., Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 7(3), (2012), 967.
- [156]. Preudhomme J., Tarte P., Spectrochim. Acta 27A, (1971), 845.
- [157]. Lehmann H.A., Hesselbarth H., Z. Anorg. Chem. 313, (1961), 117.
- [158]. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds, 6th ed., Wiley, New York, (2001).
- [159]. Kuang W.X., Fan Y.N., Yao K.W., Chen Y., J. Solid State Chem. 140, (1998), 354.
- [160]. Gammard A., Babaot O., Jousseaucne B., Rasche M.C., Toupance T., Campet G., Chem. Mater. 12, (2000), 3419.
- [161]. Lee S.W., Condrate Sr. R.A., J. Mater. Sci. 23, (1988), 2951.
- [162]. Li X., Zhu Z., Zhao Q., Wang L., Journal of Hazardous Materials 186, (2011) 2089.
- [163]. Zhang S., Xi H., Wang J., Zhang Y., J. Alloys Compd. 463, (2008), 446.
- [164]. Iova F., Trutia A., Optical Materials 13, (2000), 455.
- [165]. Garcia-Hipolito M., Hernandez-Perez C.D., Alvarez-Fregoso O., Martinez E., Guzman-Mendoza J., Falcony C., Optical materials 22, (2003), 345.
- [166]. Zhao F., Guo P., Li G., Liao F., Tian S., Jing X., Mater. Res. Bull. 38, (2003), 931.
- [167]. Herschel J., Memoir and correspondence of Caroline Herschel, New York: Appleton, (1876), 355.
- [168]. Hering E., Outlines of a theory of the light sense, Cambridge Mass., Harvard University Press, (1964).
- [169]. Filimon R., Niculaua M., Sârbu S., Filimon R., Lucrări științifice seria Agronomie, 54(1), (2011), , 124.
- [170]. Radoiu S., Rev. Chim. Buc. 59(2), (2008), 226.
- [171]. Lazau I., Borcanescu (Ianosev) S., Pacurariu C., Lazau R., Cororita I., Rev. Rom. Mat./Rom. J. Mater. 40(1), (2010), 28.
- [172]. Gurbuz N., Coskun E., Ozel E., J. Ceramic Precess Res. 11(2), (2010), 184.