

Rezumat

Necesitatea dezvoltării unor materiale cu proprietăți optice speciale pentru diverse aplicații tehnice, a determinat creșterea interesului oamenilor de știință pentru obținerea unor astfel de materiale în general, și, în special, pentru cele cu structură spinelică.

Oxizii spinelici de tipul AB_2O_4 pot fi utilizați ca suportați catalitici deoarece sunt materiale stabile ce prezintă rezistență puternică la acizi și baze și au puncte de topire ridicate. De asemenea, aceste materiale pot fi utilizate și ca materiale cu bune proprietăți magnetice, ca pigmenți ceramici și, respectiv, materiale pentru dispozitive optoelectronice, fotoelectronice. Dintre oxizii spinelici de tipul AB_2O_4 aluminatul de zinc ($ZnAl_2O_4$) prezintă un interes aparte. Aluminatul de zinc are structură spinelică normală în care ionul A^{2+} din pozițiile tetraedrice este ionul de Zn^{2+} înconjurat de patru atomi de oxigen, iar ionul B^{3+} din pozițiile octaedrice este ionul de Al^{3+} înconjurat de șase atomi de oxigen. Structura aluminatului de zinc este cubică compactă în care celula elementară conține 8 cationi tetraedrici, 16 cationi octaedrici și 32 ioni de oxigen. Aluminatul de zinc cu structură cubică aparține grupului spațial ortorombic $Fd\bar{3}m$ (Oh^7) și are parametrul celulei elementare $a = b = c = 8,0875 \text{ \AA}$. Se poate vedea că, în această structură, ionii de Al^{3+} ocupa simetria locală octaedrică (Oh), ionii de Zn^{2+} ocupă simetria locală tetraedrică (Td), iar ionii de oxigen (O^{2-}) ocupă simetria locală trigonală.

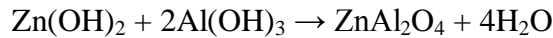
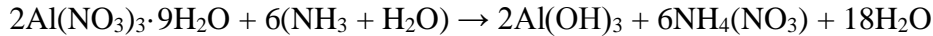
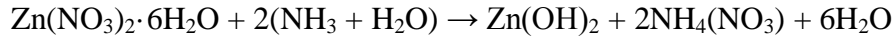
Aluminatul de zinc cu structură spinelică normală prezintă un interes aparte datorită proprietăților sale. Acest material are o bandă interzisă de 3,8 eV și de aceea poate fi utilizat ca material optic, material dielectric sau ca și material conductor transparent. De asemenea, el prezintă stabilitate termică înaltă, rezistență mecanică mare, necesită o temperatură joasă de sinterizare, prezintă o aciditate scăzută a suprafeței și difuzie mare. Datorită acestor proprietăți remarcabile aluminatul de zinc poate fi folosit în diverse aplicații tehnice. Astfel de exemplu, 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+} , etc.).

Pe de altă parte, necesitatea unor materiale avansate cu proprietăți luminescente, multifuncționale, pentru 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, la realizarea dispozitivelor cu cristale lichide (LCD), la realizarea dispozitivelor fluorescente în vid (VFD) și a celor electroluminescente, a condus la extinderea cercetărilor în vederea obținerii unor materiale spinelice 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. În cazul în care se folosește ca și material gazdă aluminatul de zinc, cel mai des se utilizează ca și ioni activatori, ionii de Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , etc.

Metodele de obținere utilizate pentru sinteza compusului spinelic $ZnAl_2O_4$, nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare, pot fi împărțite în două mari categorii: metode de sinteză convenționale și metode de sinteză neconvenționale. În cadrul cercetărilor realizate pentru elaborarea tezei de doctorat, am utilizat, pentru obținerea aluminatului de zinc nedopat și dopat, prin substituție sau interstițial, cu ioni ai metalelor de tranziție și ai pământurilor rare, metoda hidrotermală și cea a coprecipitării.

În cazul ambelor metode de sinteză, ca și precursori am utilizat: azotat de zinc, azotat de aluminiu, clorură de cobalt, clorură nichel, clorură de europium și clorură de terbium. Ca și agent de precipitare am utilizat soluție de amoniac 25%.

În cazul utilizării, ca și sursă bazică, soluția de amoniac 25%, reacțiile ce au loc sunt:



Materialele obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X, microscopie electronică de transmisie, microscopie de forță atomică, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, spectroscopie UV-VIS-NIR și fotoluminescență și au fost testate, din punct de vedere al proprietăților de interes aplicativ, în funcție de natura ionilor de dopant utilizați, astfel: în cazul utilizării ca și dopant a ionilor metalelor de tranziție, materialele obținute au fost testate în glazuri ceramice opacizate pentru faianță de menaj, iar în cazul ionilor pământurilor rare, materialele au fost iradiate cu lumină UV pentru a pune în evidență emisia acestora în vederea utilizării ulterioare la realizarea dispozitivelor fotoelectronice.

Spectrele de difracție de raze X pentru materialele obținute prin metoda hidrotermală și apoi tratate termic la 1000°C timp de 3 ore (figura 1) și prin metoda coprecipitării (figura 2), au pus în evidență o singură fază cristalină, faza spinelică, specifică aluminatului de zinc pentru majoritatea materialelor obținute.

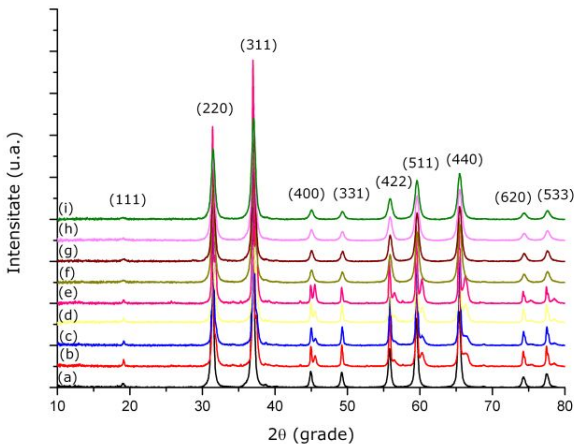


Figura 1. Spectrele de difracție de raze X ale materialelor obținute prin metoda hidrotermală:

(a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,05); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,05); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,1); (f) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,05); (g) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,1); (h) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,05); (i) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,1)

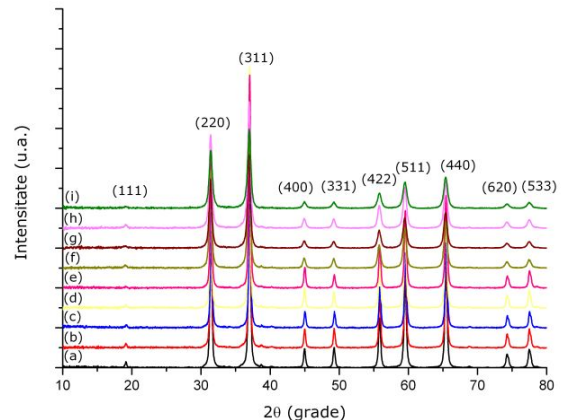


Figura 2. Spectrele de difracție de raze X ale materialelor obținute prin metoda coprecipitării:

(a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,05); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,05); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,1); (f) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,05); (g) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,1); (h) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,05); (i) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,1)

Peak-urile de difracție identificate au fost atribuite planelor reticulare specifice fazei spinelice după cum reiese și din figura 1 și 2. În cazul materialelor dopate, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție obținute prin metoda hidrotermală, s-a observat o desplicare a peak-urilor de difracție (figura 1) pe când, în cazul sintezei prin metoda coprecipitării, această desplicare nu apare (figura 2). Desplicarea peak-urilor de difracție se datorează prezenței fazei de

oxid de aluminiu. Dimensiunea medie a cristalitelor în cazul tuturor materialelor a fost calculată cu ecuația Scherrer și a fost de ordinul zecilor de nanometri în cazul tuturor materialelor. S-a arătat că materialele obținute prin metoda coprecipitării prezintă dimensiuni mai mari decât cele obținute prin metoda hidrotermală. Dimensiunea cea mai mare o au materialele nedopate, iar în funcție de tipul și concentrația ionilor de dopant această dimensiune scade.

Rezultatele obținute prin difracție de raze X au fost confirmate și de analizele prin microscopie de forță atomică. Mai mult, microscopia electronică de transmisie a pus în evidență faptul că forma de cristalizare preferențială în cazul tuturor materialelor, indiferent de metoda de obținere sau de ionii de dopant utilizați, este cea cubică. Spectrele EDX au demonstrat că materialele sintetizate sunt de înaltă puritate. Pentru confirmarea rezultatelor obținute prin analiza EDX, am supus toate materialele, obținute prin cele două metode, analizei prin spectroscopie FT-IR care a arătat faptul că benzile atribuite vibrațiilor legăturii Al-O apar în intervalul de numere de unde cuprins între 503 și 676 cm^{-1} (figura 3 și 4). S-au pus în evidență și benzile corespunzătoare modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (OH) legate chimic și, respectiv vibrațiilor moleculei de apă..

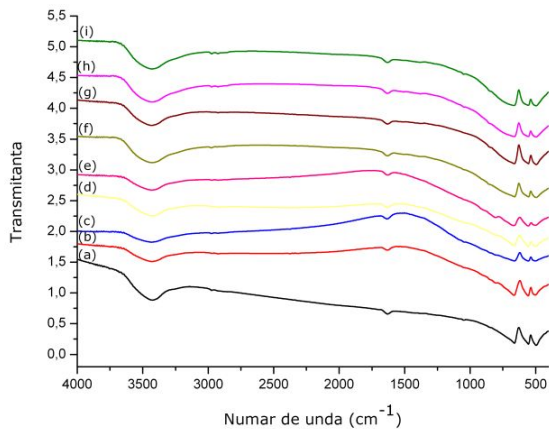


Figura 3. Spectrele FT-IR ale materialelor obținute prin metoda hidrotermală:

(a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,05); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,05); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,1); (f) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,05); (g) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,1); (h) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,05); (i) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,1)

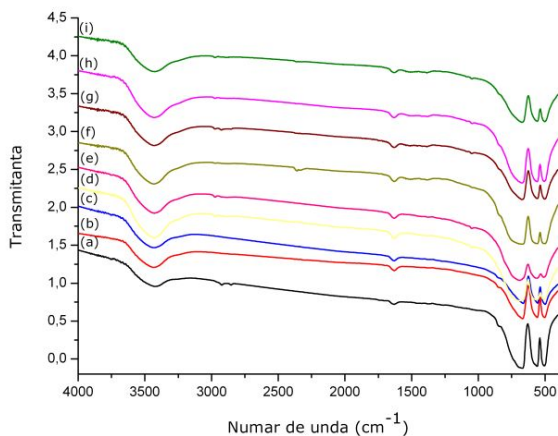


Figura 4. Spectrele FT-IR ale materialelor obținute prin metoda coprecipitării:

(a) ZnAl_2O_4 ; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,05); (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,1); (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,05); (e) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,1); (f) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,05); (g) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Zn:Al:Eu = 1:2:0,1); (h) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,05); (i) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (Zn:Al:Tb = 1:2:0,1)

Proprietățile optice ale materialelor obținute au fost determinate prin spectroscopie UV-VIS-NIR (în cazul materialelor dopate, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție) și prin fotoluminescență (în cazul materialelor dopate cu ioni ai pământurilor rare). Aceste proprietăți au fost examinate în vederea testării ulterioare a acestor materiale pentru identificarea unor aplicații practice.

Spectrele de absorbție ale aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni ai metalelor de tranziție, au fost obținute prin convertirea spectrelor de reflexie difuză cu ajutorul ecuației Kubelka-Munk. Spectrele de absorbție ale aluminatului de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} prezintă benzi de absorbție specifice ionilor de Co^{2+} coordinați tetraedric, atribuite tranziției permise: ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (intervalul 540 – 620 nm) și corespund datelor din literatura de specialitate (figura 5).

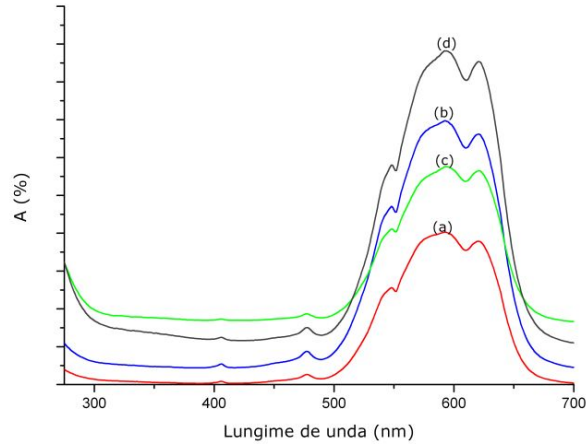


Figura 5. Spectrele de absorbantă ale: (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Co} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda hidrotermală; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Co} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda hidrotermală; (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Co} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda coprecipitării; (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Co} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda coprecipitării

Spectrele de absorbție ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Ni^{2+} prezintă benzi de absorbție specifice ionilor de Ni^{2+} coordinați octaedric, atribuite tranziției ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ (378 - 360 nm) în cazul ambelor metode de sinteză (figura 6). Au fost puse în evidență și benzile de absorbție specifice ionilor de Ni^{2+} coordinați tetraedric și atribuite tranziției ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$ (631 - 594 nm) în cazul ambelor metode de sinteză.

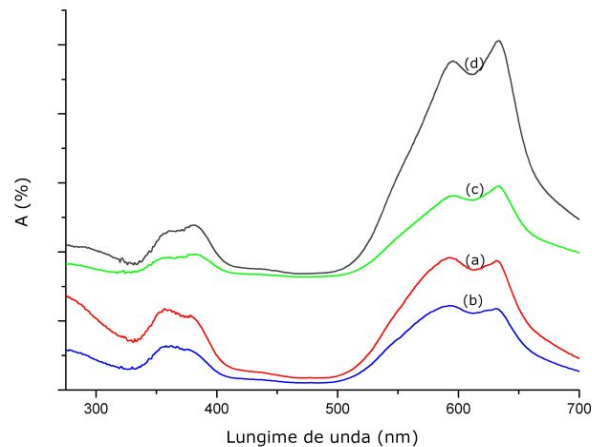


Figura 6. Spectrele de absorbantă ale: (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda hidrotermală; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda hidrotermală; (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda coprecipitării; (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda coprecipitării

Spectrele de emisie ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} obținut prin cele două metode de sinteză au fost înregistrate la lungimea de undă $\lambda_{\text{ex}} = 253$ nm (figura 7). S-a observat că, emisia maximă este cea corespunzătoare tranziției ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (619 nm (a) și (b) și, respectiv 614 nm (c) și (d)) și este emisia caracteristică culorii roșii. Celelalte benzi de emisie prezente sunt 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 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ specifice ionilor de Eu^{3+} .

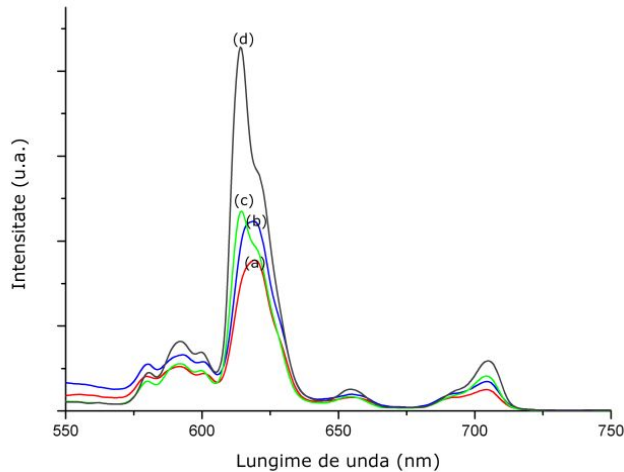


Figura 7. Spectrele de emisie ale: (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda hidrotermală; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda hidrotermală; (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda coprecipitării; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Eu} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda coprecipitării

Spectrele de emisie ale aluminatului de zinc dopat cu ioni de Tb^{3+} obținut prin cele două metode de sinteză au fost înregistrate la lungimea de undă $\lambda_{\text{ex}} = 234 \text{ nm}$ (figura 8). S-a observat că, emisia maximă este cea corespunzătoare tranziției ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (545 nm) caracteristică culorii verzi. Celelalte benzi de emisie prezente sunt atribuite tranzițiilor ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ și ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ specifice ionilor de Tb^{3+} .

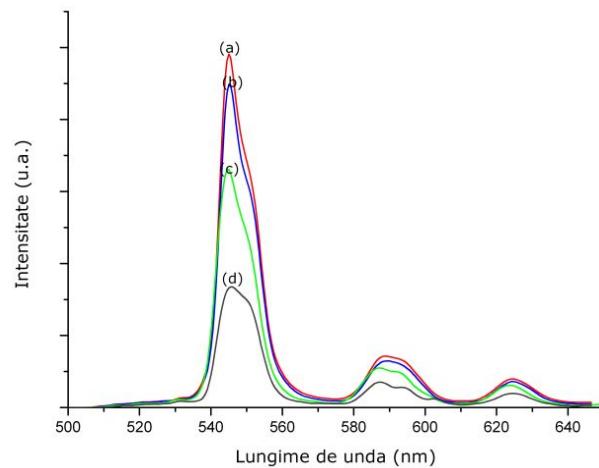


Figura 8. Spectrele de emisie ale: (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda hidrotermală; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda hidrotermală; (c) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,05$) obținut prin metoda coprecipitării; (d) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ ($\text{Zn}:\text{Al}:\text{Tb} = 1:2:0,1$) obținut prin metoda coprecipitării

Având în vedere rezultatele înregistrate, pentru a testa materialele obținute am ales acele eșantioane care prezentau proprietățile optice cele mai bune. În cazul materialelor de ZnAl_2O_4 dopate, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} , din analizele efectuate prin spectroscopie UV-VIS-NIR a reieșit că probele având concentrația mai mare de ioni de dopant prezintă absorbție mai puternică. De aceea, pentru testare, s-au folosit materialele 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 $\text{Zn}:\text{Al}:\text{Ni} = 1:2:0,1$). În cazul materialelor de ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} , din analizele efectuate prin spectroscopie de luminescență

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 utilizat pentru teste materialele de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (raport molar Zn:Al:Eu = 1:2:0,1) și materialele de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (raport molar Zn:Al:Tb = 1:2:0,05).

Datorită faptului că, pentru testarea proprietăților materialelor sintetizate a fost necesară o cantitate mult mai mare de probă decât cea utilizată pentru caracterizarea acestora și, cum metoda hidrotermală s-a dovedit a fi ineficientă în acest caz, am sintetizat materialele utilizate pentru testări, prin metoda coprecipitării.

Se observă că ambele probe au prezentat culoare albastră (figura 9 stânga), însă cea dopată, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} (stânga) prezintă o culoare albastră mult mai intensă decât cea dopată, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} . Cele două materiale au fost testate prin imersarea în glazuri ceramice opacizate utilizate pentru fabricarea faianței de menaj. Pentru aceste teste, cele două tipuri de nanomateriale au fost imersate în glazurile ceramice și omogenizate 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 s-a uscat apoi la 105°C în aer. După uscare, suportul de faianță acoperit cu compoziția glazură-pigment, a fost tratat termic la 1160°C . Creșterea temperaturii s-a realizat cu 10°C pe minut, iar probele au fost menținute la aceasta temperatura timp de 20 de minute. Nu s-a dovedit a fi necesar un control al temperaturii la răcirea probelor.

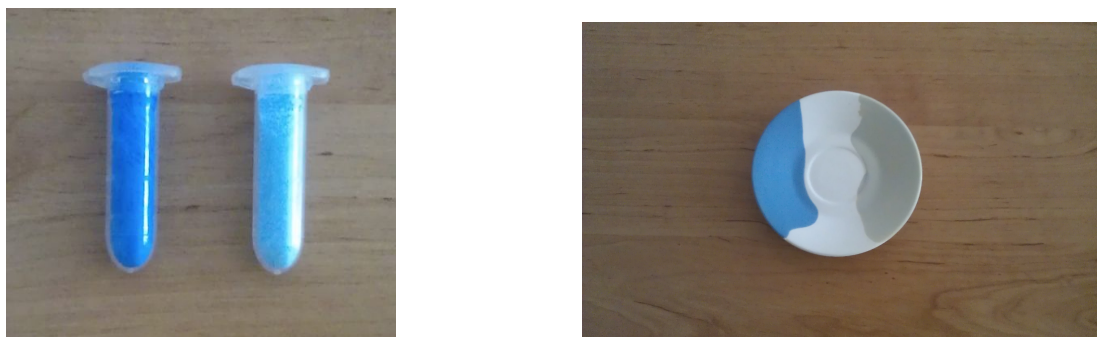


Figura 9. $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ (Zn:Al:Co = 1:2:0,1) și $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (Zn:Al:Ni = 1:2:0,1) înainte de imersarea în glazura ceramică (stânga) și după imersare și, respectiv, aplicarea pe faianță de menaj (dreapta)

Se poate observa (figura 9 dreapta) că, pentru pigmentul cu cobalt, intensitatea culorii este puternică, pe când pentru cel cu nichel culoarea este mai puțin pronunțată. Acest lucru demonstrează faptul că materialele de aluminat de zinc dopat, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} pot fi utilizate ca și pigmenți ceramici, pe când cele dopate, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} nu sunt recomandate unor astfel de aplicații în industria coloranților ceramici.

În cazul aluminatului de zinc dopat cu ioni ai metalelor de tranziție, am evidențiat proprietățile de luminescență prin iradierea materialelor cu lumină UV. Înainte de iradiere, cele două probe au fost de culoare albă (figura 10).

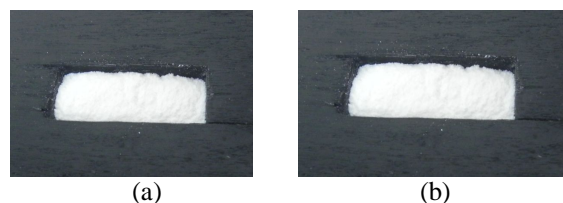


Figura 10. Imaginea materialelor de ZnAl_2O_4 dopat cu ioni de Eu^{3+} (a) și ioni de Tb^{3+} (b)

După iradiere cu lumină UV timp de câteva secunde, culoarea celor două probe s-a stabilizat (figura 11) și, se observă că materialele de $ZnAl_2O_4$ dopate cu ioni de Eu^{3+} prezintă culoare roșie, iar cele cu ioni de Tb^{3+} culoare verde, ceea ce demonstrează că materialele de $ZnAl_2O_4$ dopate cu ioni ai metalelor de tranziție prezintă proprietăți de luminescență extraordinare ceea ce face ca acestea să se constituie ca o nouă clasă de materiale ce pot fi utilizate în realizarea dispozitivelor fotoelectronice.



Figura 11. Imaginea materialelor de $ZnAl_2O_4$ dopat cu ioni de Eu^{3+} (a) și ioni de Tb^{3+} (b) iradiat cu lumină UV

Cele mai importante concluzii ce se desprind după parcurgerea etapelor de realizare a lucrării de doctorat, sunt:

- Materialele de aluminat 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+}), pot fi sintetizate atât prin metoda hidrotermală, cât și prin metoda coprecipitării;
- Parametri fizici și chimici de sinteză trebuie riguros controlați atât în cazul metodei hidrotermale, cât și în cazul metodei coprecipitării;
- Doparea materialelor de aluminat de zinc s-a realizat în timpul procesului de sinteză, prin substituție sau interstițial, la două concentrații, pentru toate tipurile de dopanți;
- Pentru sinteza materialelor de aluminat 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 cadrul tuturor sintezelor, ca și agent de precipitare am folosit soluție de amoniac 25%;
- Sinteza hidrotermală a materialelor de aluminat 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 introdusă, pentru creșterea rezistenței mecanice, într-o cămașă din oțel inoxidabil; temperatura de lucru fiind de $220^{\circ}C$ timp de 8 ore, cu un grad de umplere al autoclavei de 70%, în toate cazurile;
- Materialele de aluminat 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+}) sintetizate prin metoda hidrotermală, au necesitat un tratament termic suplimentar, la temperatura de $1000^{\circ}C$ timp de 3 ore;
- Sinteza prin metoda coprecipitării a materialelor de aluminat 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 $1000^{\circ}C$ timp de 3 ore;
- În urma testării materialelor de $ZnAl_2O_4$ dopat cu ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} în glazuri ceramice opacizate pentru faianță de menaj s-a observat că cele dopate, prin substituție, cu ioni de Co^{2+} pot fi utilizate în aplicațiile pigmentilor ceramici, pe când cele dopate, prin substituție, cu ioni de Ni^{2+} nu sunt recomandate pentru utilizarea în industria coloranților ceramici;

- În urma iradierii cu lumină UV a nanocristalelor de aluminat de zinc dopat cu ioni de Eu^{3+} și Tb^{3+} s-a constatat că cele dopate cu ioni de Eu^{3+} emit culoare roșie, iar cele dopate cu ioni de Tb^{3+} emit culoare verde.

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 prin cele două metode cu posibilele aplicații practice ale acestora.