



**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE**



IOANA MIHAELA PERHAIȚA

***NOI SILICAȚI DE TIP APATIT
CU PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE ȘI ELECTRICE***

Rezumatul tezei de doctorat

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. Dr. LIANA MARIA MUREȘAN**

2021

**Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Chimie**

IOANA MIHAELA PERHAIȚA

***NOI SILICAȚI DE TIP APATIT
CU PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE ȘI ELECTRICE***

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific:

Prof. Dr. Liana Maria Mureșan, *Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică*

Președinte comisie:

Prof. Dr. Ing. Monica Toșa, *Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică*

Referenți:

Prof. Dr. Ing. Nicolae Vaszilcsin - *Universitatea Politehnică, Timișoara, Facultatea de Chimie și Ingineria Mediului*

Prof. Dr. Ionel Chicinaș - *Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului*

Conf. Dr. Ing. Firuța Goga - *Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică*

CUPRINS TEZĂ

ABREVIERI	i
INTRODUCERE	1
I. DATE DIN LITERATURĂ PRIVIND SINTEZA, PROPRIETĂȚILE ȘI APLICAȚIILE SILICAȚILOR CU STRUCTURĂ DE APATIT	
1 Date generale privind apatitele	5
1.1 Tipuri de minerale din supergrupa apatitelor	5
1.2 Structura cristalină	8
Bibliografie Capitol 1	12
2 Metode de sinteză ale silicaților cu structură de apatit	14
Bibliografie Capitol 2	22
3 Proprietăți și aplicații ale silicaților cu structură de apatit	25
3.1 Luminescența	25
3.1.1 Fenomenul de luminescență	25
3.1.2 Caracteristici ale materialelor luminescente	29
3.1.3 Apatite luminescente dopate cu ioni de pământuri rare	32
3.1.4 Apatite luminescente dopate cu ioni de metale tranziționale	35
3.2 Conductivitatea electrică	37
3.2.1 Conductivitatea electrică prin intermediul ionilor de oxigen.....	38
3.2.2 Apatite cu stoichiometrie variabilă	39
3.2.3 Apatite dopate la cationul siliciu	43
3.3 Aplicații ale silicaților cu structură de apatit	45
3.3.1 Sisteme de iluminat în stare solidă	46
3.3.2 Dispozitive de producere a energiei electrice	48
Bibliografie Capitol 3	51
II. CERCETĂRI ORIGINALE PRIVIND OBȚINEREA DE NOI SILICAȚI TIP APATIT, CU PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE ȘI ELECTRICE	
4 Metode de sinteză utilizate la obținerea unor silicați cu structură de apatit	58
4.1 Descrierea metodelor de sinteză	58
4.1.1 Reacția în stare solidă	58
4.1.2 Metoda Precipitării	59
4.1.3 Metoda Combustiei	63

4.1.4	Metoda Sol-Gel	66
	Bibliografie Capitol 4	68
5	Factori experimentali care influențează caracteristicile morfo-structurale ale silicaților tip apatit	69
5.1	Regimul de calcinare în reacția în stare solidă	69
5.1.1	Comportamentul termic al precursorului	70
5.1.2	Caracterizarea probelor prin spectroscopie de absorbție în infraroșu ...	74
5.1.3	Caracterizarea morfo-structurală a apatitelor	76
5.2	Agentul de precipitare în precipitarea asistată de microunde	80
5.2.1	Caracterizarea probelor prin spectroscopie de absorbție în infraroșu ...	81
5.2.2	Cracterizarea structurală a pulberilor calcinate prin difracție cu raze X	83
5.3	Temperatura de calcinare în precipitarea asistată de microunde	84
5.3.1	Caracterizarea probelor prin spectroscopie de absorbție în infraroșu ...	85
5.3.2	Caracterizarea structurală și compozițională a probelor	88
5.3.3	Caracterizarea morfologică și a stării suprafeței pulberilor	91
5.4	pH-ul în precipitarea simplă	95
5.4.1	Analiza elementală	96
5.4.2	Comportarea termică a precursorilor	98
5.4.3	Caracterizarea structurală și morfologică a probelor	100
5.4.4	Starea suprafeței și porozitatea pulberilor	105
5.5	Concentrația reactanților în reacția de precipitare	107
5.5.1	Caracterizarea apatitelor prin spectroscopie de absorbție în infraroșu ..	108
5.5.2	Caracterizarea structurală și compozițională a apatitelor	109
5.6	Rețeaua gazdă și activatorul în metoda combustiei	111
5.6.1	Comportamentul termic al precursorilor	112
5.6.2	Caracterizarea structurală a probelor	115
5.7	Concluzii privind influența factorilor experimentali în obținerea apatitelor	119
	Bibliografie Capitol 5	121
6	Proprietățile luminescente ale silicaților cu structură de apatit	124
6.1	Influența unor parametri experimentali asupra luminescenței apatitelor de tipul $A_xRE_{10-x}(SiO_4)_6O_{3-x/2}$	124
6.1.1	Natura și concentrația activatorului	125
6.1.2	Natura rețelei gazdă	132

6.1.3	Natura metodei de sinteză	139
6.1.4	Regimul termic	143
6.1.5	pH-ul mediului de precipitare	149
6.2	Concluzii privind proprietățile luminescente ale apatitelor	151
	Bibliografie Capitol 6	154
7	Proprietățile electrice ale silicaților cu structură de apatit	157
7.1	Efectul dopării cu Bi ³⁺ la cationul La ³⁺ , asupra conductivității ionice a La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	157
7.1.1	Caracterizarea structurală	157
7.1.2	Caracterizarea morfologică și compozițională	160
7.1.3	Caracterizarea prin spectroscopie de impedanță electrochimică	163
7.2	Efectul dopării la cationul Si ⁴⁺ asupra conductivității ionice a La ₁₀ Si ₆ O ₂₇	167
7.2.1	Caracterizarea structurală	168
7.2.2	Caracterizarea prin rezonanță electronică de spin	170
7.2.3	Caracterizarea prin spectroscopie de impedanță electrochimică	172
7.3	Concluzii privind conductivitatea ionică a silicaților tip apatit	176
	Bibliografie Capitol 7	177
	CONCLUZII GENERALE	180
	REACTIVI ȘI TEHNICI DE ANALIZĂ	185
	ANEXE	194
1	Prepararea apatitei luminescente Ca ₂ Y _{7,88} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂ prin <i>Precipitare asistată de microunde</i>	194
2	Prepararea apatitei luminescente Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂ prin <i>Precipitare simplă</i>	195
3	Prepararea apatitei conductive La _{9,85} Bi _{0,15} (SiO ₄) ₆ O ₃ prin metoda <i>Combustiei</i>	196
4	Sistematizarea probelor de apatit prezentate în cadrul tezei	197
5	Curriculum Vitae	199
6	Activitate științifică	200

LISTA DE ABREVIERI

BET	Metoda B runauer- E mmett- T eller
BJH	Metoda B arett- J oyner- H alenda
C	C ombustie
D _{ef}	D imensiunea e fectivă medie a cristalitelor
DTA	Analiza termică diferențială (D ifferential T hermal A nalysis)
DTG	Derivata analizei termogravimetrice (D erivative T hermo G ravimetry)
EDX	Spectroscopie dispersivă de energie cu raze X (E nergy D ispersive X -ray Spectroscopy)
EGA	Analiza gazelor eliberate (E volved G as A nalysis)
EIS	Spectroscopie de impedanță electrochimică (E lectrochemical I mpedance S pectroscopy)
FT-IR	Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (F ourier T ransformed I nfra R ed Spectroscopy)
FWHM	Lățimea la jumătatea maximului benzii (F ull W idth at H alf the M aximum band)
ICP-OES	Spectrometrie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv (I nductiv C oupled P lasma- O ptical E mission Spectrometry)
ICSD	Baza de date de structuri cristaline anorganice (I norganic C rystal S tructure D atabase)
IUPAC	Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (I nternational U nion of P ure and A ppplied C hemistry)
JCPDS	Comisia Mixtă Privind Standardele de Difracție a Pulberilor (J oint C ommission on P owder D iffraction S tandards)
LED	Diodă emițătoare de lumină (L ight E mitting D iode)
MT	M etal T ranzițional
mW	micounde (m icro W ave)
NUV	UV apropiat (N ear U ltra V iolet)
PDF	Fișa de difracție de raze X pe pulbere (P owder D iffraction F ile)
Pp	P recipitare
RE	Pământuri rare (R are E arth)
RES	Spectroscopie de R ezonanță E lectronică de S pin
rms	Rădăcina medie pătrată (r oot m ean s quare)
SI	Tranziții de S pin I nterzise
SP	Tranziții de S pin P ermise
SEM	Microscopie electronică de baleiaj (S canning E lectron M icroscopy)
SOFC	Pilă de combustie cu electrolit solid (S olid O xid F uel C ell)
TG	Analiză Termogravimetrică (T hermo G ravimetric A nalysis)
XPS	Spectroscopie fotoelectronică cu raze X (X -ray P hotoelectron Spectroscopy)
XRD	Difracție de raze X (X - R ay D iffraction)

INTRODUCERE

Ca urmare a dezvoltării metodelor de investigare și a diversificării metodelor de preparare, participăm la o adevărată redefinire a domeniului materialelor cu proprietăți speciale. La nivel internațional există un interes extraordinar pentru îmbunătățirea performanțelor micro- și nano-materialelor cu caracteristici morfo-structurale și proprietăți controlate. Cu toate că activitatea de cercetare a condus la obținerea de materiale care funcționează aproape de limitele lor, se acordă încă o atenție considerabilă pentru: ►îmbunătățirea metodelor de sinteză cunoscute; ►dezvoltarea de noi materiale și noi căi de sinteză; ►controlul performanțelor materialelor prin controlul dimensiunii particulelor spre domeniul nano.

Apatitele sunt o clasă de compuși oxidici care pot încorpora în rețeaua cristalină un număr mare de cationi, generând varietăți compoziționale. Dintre materialele nanocristaline, silicații tip apatit, pot funcționa cu succes ca rețele gazdă pentru diferiți ioni, conducând la obținerea unor materiale cu proprietăți speciale. De exemplu, prin dopare cu ioni de pământuri rare, apatitele capătă proprietăți luminescente în sensul că sub excitarea cu radiație UV, absorb radiația pe care o re-emit în spectrul vizibil în diferite culori în funcție de cationul dopant folosit. Ionii de pământuri rare sunt preferați pentru: ►probabilitatea mare de realizare a tranzițiilor cu durate scurte de viață, ►tranzițiile permise de spin, ►tendința scăzută pentru relaxări neradiative. Eficiența ionilor de pământuri rare, care prezintă tranziții $4f \rightarrow 5d$, este foarte mare. Pe de altă parte, prin modificarea stoichiometriei apatitelor și prin doparea cu cationi aliovalenți la diferite poziții cationice ale rețelei gazdă se pot realiza fie un aport de oxigen interstițial, fie vacanțe la cationul predominant, cu implicații asupra proprietății electrice de conductivitate ionică prin intermediul ionilor de oxigen. Numărul mare de compuși de tip apatit care se pot obține, justifică pe deplin experimentarea găsirii unor materiale cu proprietăți luminescente și electrice îmbunătățite față de materiale similare prezentate în literatură.

Cuvinte cheie: apatite, ioni dopanți, reacție în stare solidă, sinteze pe cale umedă, conductivitate ionică, luminescență.

Domeniul de studiu: nanotehnologii și materiale cu proprietăți controlate.

Motivația tezei: În domeniul nanotehnologiilor și al materialelor avansate există o tendință pronunțată către dezvoltarea de noi materiale, impusă de evoluția galopantă a

tehnologiilor în domenii ca: optoelectronică, iluminat eficient, producerea de energie verde. Apatitele, pe lângă o mare stabilitate fizică și chimică, au capacitatea de a încorpora în rețeaua cristalină o diversitate de cationi care pot să conducă la modificări substanțiale ale proprietăților lor optice și electrice aducând în același timp varietate în domeniul materialelor.

Scopul tezei: este obținerea de noi silicați tip apatit, cu proprietăți luminescente și electrice controlate.

Teza are obiective specifice referitoare la sinteza și proprietățile apatitelor, după cum urmează:

- 1) Stabilirea parametrilor experimentali și optimizarea acestora în diferite tehnici de sinteză pentru obținerea unor apatite cu caracteristici morfo-structurale, luminescente și electrice controlate,
- 2) Caracterizarea apatitelor prin metode de analiză specifice științei materialelor;
- 3) Designul compozițional al materialelor ținând cont de potrivirea optimă a cationilor implicați în rețeaua de apatit;
- 4) Studiul comparativ al proprietăților luminescente ale apatitelor în funcție de condițiile preparative; stabilirea unor corelații între metoda de obținere și proprietățile materialului; elucidarea transferului energetic implicat în luminescență; rolul cationilor în procesul de luminescență; estimarea posibilelor aplicații;
- 5) Studiul conductivității ionice în compoziții diverse prin dopare la poziții cationice diferite ale rețelei de apatit.

Noutatea și originalitatea științifică se referă la: identificarea parametrilor experimentali care asigură obținerea unor apatite cu structură pură prin *Reacția în stare solidă* și prin metoda *Precipitării*; obținerea unui material tip apatit cu o conductivitate îmbunătățită față de datele din literatură; studii privind optimizarea obținerii apatitelor prin precipitare controlând: pH-ul, concentrația reactanților și temperatura de calcinare; obținerea unor caracteristici luminescente superioare prin precipitare comparativ cu alte metode de sinteză.

Studiile de sinteză pe cale umedă prin *Precipitare*, au condus la îmbunătățirea caracteristicilor morfo-structurale și luminescente ale apatitelor obținute în comparație cu *Reacția în stare solidă*. Prin metoda *Combustiei* s-au obținut rezultate îmbunătățite ale conducției ionice în comparație cu literatura.

Valoarea aplicativă a tezei. Materialele cu structură de apatit au un real potențial aplicativ în domenii diverse: ► sisteme de iluminat eficient (lămpi, LED-uri); ► producerea de energie verde prin intermediul pilelor de combustie cu electrolit solid ceramic, tip apatit.

Studiile dezvoltate în cadrul tezei de doctorat contribuie la aprofundarea și dezvoltarea cunoașterii în domenii de mare actualitate pe plan internațional. Posibilitățile de utilizare a acestor materiale argumentează importanța aplicativă a studiilor de cercetare realizate. Teza furnizează noi cunoștințe despre sinteza și condițiile optime de preparare ale silicaților cu structură de apatit. Noile materiale obținute prin dopare în mod controlat au condus la proprietăți luminescente și electrice superioare altor materiale similare prezentate în literatură. Apatitele au fost caracterizate prin tehnici specifice de analiză și au fost făcute o serie de conexiuni privind influența condițiilor de sinteză asupra caracteristicilor morfo-structurale ale apatitelor.

Structura tezei: Teza de doctorat este împărțită în două părți: I. Date din literatură privind sinteza, proprietățile și aplicațiile silicaților cu structură de apatit; II. Cercetări originale privind obținerea de noi silicați cu structură de apatit cu proprietăți luminescente și electrice. Lucrarea totalizează: 158 pagini de text de bază, 80 figuri, 26 tabele. Cele două părți sunt structurate în 7 capitole, cuprinse în 202 pagini, pentru readactare fiind consultate 313 referințe bibliografice structurate pe capitole. Rezultatele științifice prezentate în teză sunt publicate în 5 lucrări cotate ISI (1-Q1, 2-Q2, 2-Q3 conform Web of Science). Lista lucrărilor elaborate în tematica tezei de doctorat poate fi consultată în ANEXA 6.

Prima parte a tezei conține 3 capitole în care se oferă informații culese din literatura de specialitate despre apatite, tipuri de minerale din supergrupa apatitelor, structura cristalină și tipurile de simetrii întâlnite. Sunt prezentate metodele de sinteză cele mai utilizate în obținerea apatitelor și sunt ilustrate proprietățile luminescente, electrice și caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească aceste materiale precum și potențialul aplicativ al acestora.

Partea a doua a tezei este axată pe contribuțiile științifice proprii privind sintetizarea și caracterizarea silicaților cu structură de apatit cu proprietăți luminescente și electrice superioare, fiind compusă din 4 capitole:

► Metode de sinteză utilizate la obținerea apatitelor cu proprietăți speciale. Sunt prezentate metodele: *Reacția în stare solidă*, *Precipitarea*, *Sol-Gel* și *Combustia*;

► Factori experimentali care influențează caracteristicile morfo-structurale ale silicaților tip apatit. S-a studiat efectul regimului termic în *Reacția în Stare Solidă*; natura agentului de precipitare, influența rețelei gazdă, a concentrației reactanților și a pH-ului în metoda *Precipitării* și a rețelei gazdă și a activatorului în metoda *Combustiei*.

►Proprietățile luminescente ale silicaților cu structură de apatit. Este prezentată influența naturii și a concentrației activatorului, a rețelei gazdă, a metodei de sinteză și a pH-ului mediului de precipitare asupra luminescenței apatitelor de tip $A_xRE_{10-x}(SiO_4)_6O_{3-x/2}$, dopate cu ioni de pământuri rare și metale tranziționale.

►Proprietățile electrice ale silicaților tip apatit, descriși de formulele chimice: $La_{10-x}Bi_x(SiO_4)_6O_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$) și $La_{10}Si_{5,9}MT_{0,1}O_{27\pm\delta}$ ($MT = Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+}$; δ -depinde de starea de oxidare a cationului).

Introducerea, Concluziile generale, Reactivii și tehnicile de analiză împreună cu Anexele, întregesc lucrarea de față.

Menționez că activitatea de cercetare, în urma căreia au fost obținute rezultatele prezentate în cadrul acestei teze de doctorat, s-a desfășurat la Institutul de Cercetări în Chimie “Raluca Ripan”, aparținând Universității Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Laboratorul de Compuși Anorganici. Pentru efectuarea unor măsurători de specialitate au existat colaborări cu instituții terțe: Universitatea Celal Bayar din Manisa, Turcia, Facultatea de Arte și Științe, Departamentul de Fizică (CL); Institutul Național de Cercetare și Dezvoltate de Tehnologii Izotopice și Moleculare din Cluj-Napoca, Departamentul de Fizica Sistemelor Nanostructurate (XRD, SEM, XPS, EDX, RES); Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Centrul de Cercetări în Electrochimie și Materiale Neconvenționale (EIS).

PARTEA II

CERCETĂRI ORIGINALE PRIVIND OBTINEREA DE NOI SILICAȚI CU STRUCTURĂ DE APATIT CU PROPRIETĂȚI LUMINESCENTE ȘI ELECTRICE

5. FACTORI EXPERIMENTALI CARE INFLUENȚEAZĂ CARACTERISTICILE MORFO-STRUCTURALE ALE SILICAȚILOR TIP APATIT

Obținerea silicaților cu structură pură de apatit este influențată de diferiți factori preparativi, printre care: ►regimul de calcinare, ►agentul de precipitare, ►pH-ul mediului de precipitare, ►concentrația reactanților, ►natura rețelei gazdă și a activatorului. În continuare sunt prezentate rezultatele unor studii care pun în evidență rolul acestor parametri asupra caracteristicilor morfologice și structurale ale apatitelor obținute prin *Precipitare* și *Combustie*.

5.4 pH-ul în precipitarea simplă

Datorită complexității sintezei prin precipitare, fiind implicați o mulțime de cationi metalici (Ca^{2+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}) cu viteze diferite de precipitare și produse de solubilitate diferite se impune realizarea unui control al pH-ului pe întreg parcursul desfășurării reacției de precipitare. În acest scop, a fost testată obținerea apatitei prin precipitare la pH 7, pH 9, pH 11 și pH liber cu un adaos de TEOS în cantități stoichiometrice și folosind un exces molar de 40%. Condițiile de sinteză sunt menționate în Tabelul 5.4 .

Tabel 5.4. Parametrii experimentali de obținere ai probelor prin *Precipitare simplă*

Condiții de reacție					Tratament termic		Formula teoretică compus final
Agent precipitare	Raport molar Azotați:TEOS	pH	Activator		(°C)	(h)	
			Tip cationi	Concentrația (%) *			
NaOH	1 : 0,60	7	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
NaOH	1 : 0,60	9	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
NaOH	1 : 0,60	11	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
NaOH	1 : 0,60	liber	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
NaOH	1 : 0,84	7	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
NaOH	1 : 0,84	9	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
NaOH	1 : 0,84	11	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
NaOH	1 : 0,84	liber	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

*raportată la 8 moli Y

Evoluția pH-ului în timpul precipitării, împreună cu imagini alăturate ale soluțiilor obținute după prima spălare și filtrare a precipitatelor sunt prezentate în Figura 5.20.

Se remarcă rolul hotărâtor pe care îl are pH-ul în timpul precipitării. Un parcurs aproape liniar se observă doar în cazul precipitării conduse la pH 11 (Figura 5.20.a), evoluție care poate asigura condițiile necesare unei precipitări complete a reactanților.

La un pH neutru (pH 7), precipitarea nu decurge complet, în soluțiile de spălare rămânând o bună parte din cationii introduși inițial (Figura 5.20.b). Pe măsura creșterii pH-ului, reacția de precipitare se desfășoară din ce în ce mai bine iar la un pH alcalin (pH 11), în soluția rezultată după spălarea precipitatului nu se mai observă precipitat.

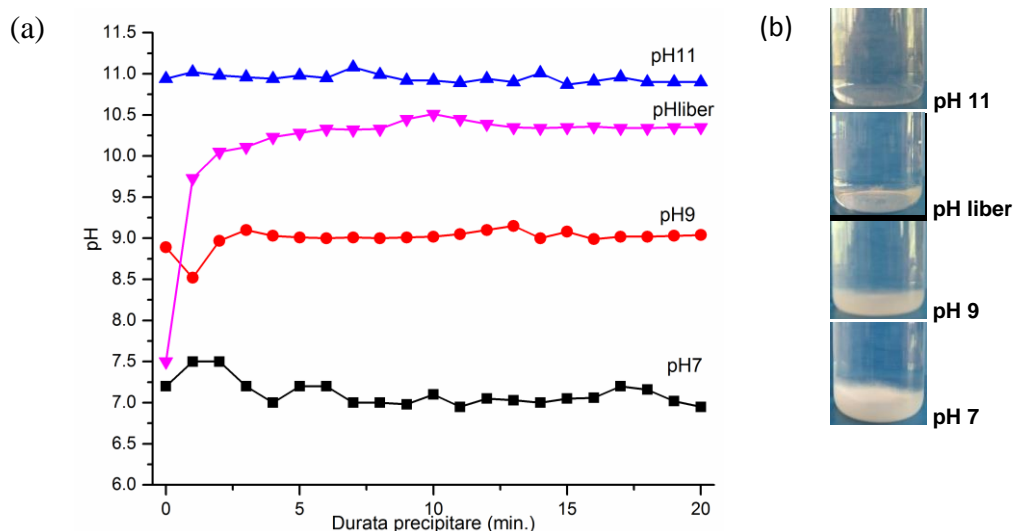


Figura 5.20. pH-ului soluțiilor de precipitare în diferite momente ale precipitării (a); soluțiile rezultate în urma separării precipitatelor după prima spălare (b)

Întreaga evoluție a reacției de precipitare a fost pusă în evidență prin analiza elementală, care furnizează date privitoare la distribuția ionilor metalici atât în luminoforii obținuți cât și în soluțiile de maturare și spălare ale precipitatelor.

5.4.1 Analiza elementală

Din fiecare soluție reziduală, cu volum cunoscut, au fost luați câte 50 mL pentru analiză. Din pulberile de luminofori, s-au cântărit câte 0,05 g, care au fost dizolvate într-un amestec de: acid azotic, acid sulfuric, acid clorhidric și acid tetrafluoroboric în proporție de 4:4:1:1, folosind un digester cu microunde Milestone. Soluțiile obținute au fost aduse la balon cotat de 100 mL, cu apă demineralizată. Limitele de detecție ale elementelor de interes,

au fost următoarele: 0,3 µg/L (Y), 0,02 µg/L (Ca), 5 µg/L (Ce), 2 µg/L (Tb). Măsurătorile au fost făcute utilizând metoda ICP-OES la lungimile de undă specifice fiecărui metal în parte, după cum urmează: 371,029 nm (Y), 317,933 nm (Ca), 413,764 nm (Ce) și 350,917 nm (Tb). Valorile obținute din analiza ICP-OES pentru soluțiile reziduale au fost raportate la volumele cunoscute de soluții reziduale iar cele pentru luminofori au fost raportate la cantitățile de luminofori obținute din sinteză. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 5.5 [28].

Tabel 5.5. Cationii identificați (ICP-OES) în soluțiile de precipitare, spălare și în luminofori

Cod probă	Conținut elemental (grame)			
	Y	Ca	Ce	Tb
<i>Soluție maturată</i>				
pH 7	$1,629 \cdot 10^{-3}$	$77,000 \cdot 10^{-3}$	$0,024 \cdot 10^{-3}$	$0,041 \cdot 10^{-3}$
pH 9	$0,184 \cdot 10^{-3}$	$50,000 \cdot 10^{-3}$	$0,004 \cdot 10^{-3}$	$0,006 \cdot 10^{-3}$
pH 11	$0,567 \cdot 10^{-3}$	0,000	$0,029 \cdot 10^{-3}$	$0,018 \cdot 10^{-3}$
pH liber	$0,152 \cdot 10^{-3}$	$7,000 \cdot 10^{-3}$	$0,008 \cdot 10^{-3}$	$0,005 \cdot 10^{-3}$
<i>Soluție spălare I</i>				
pH 7	$0,587 \cdot 10^{-3}$	$8,000 \cdot 10^{-3}$	$0,212 \cdot 10^{-3}$	$0,138 \cdot 10^{-3}$
pH 9	$0,175 \cdot 10^{-3}$	$9,000 \cdot 10^{-3}$	$0,013 \cdot 10^{-3}$	$0,009 \cdot 10^{-3}$
pH11	$0,006 \cdot 10^{-3}$	$0,900 \cdot 10^{-3}$	$0,001 \cdot 10^{-3}$	0,000
pH liber	$0,009 \cdot 10^{-3}$	$0,300 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,000
<i>Soluție spălare II</i>				
pH 7	$0,272 \cdot 10^{-3}$	$0,150 \cdot 10^{-3}$	$0,335 \cdot 10^{-3}$	$0,466 \cdot 10^{-3}$
pH 9	$0,328 \cdot 10^{-3}$	$0,400 \cdot 10^{-3}$	$0,011 \cdot 10^{-3}$	$0,020 \cdot 10^{-3}$
pH 11	0,000	$0,550 \cdot 10^{-3}$	$0,001 \cdot 10^{-3}$	0,000
pH liber	$0,054 \cdot 10^{-3}$	$0,100 \cdot 10^{-3}$	$0,002 \cdot 10^{-3}$	0,000
<i>Pulbere luminofor cu 40% exces TEOS</i>				
pH 7	0,702	0,055	0,023	0,023
pH 9	0,956	0,080	0,023	0,031
pH 11	1,132	0,141	0,030	0,033
pH liber	1,078	0,138	0,029	0,033
<i>Total cationi - experimental *</i>				
pH 7	0,704	0,140	0,024	0,024
pH 9	0,957	0,139	0,023	0,031
pH 11	1,133	0,142	0,030	0,033
pH liber	1,078	0,145	0,029	0,033

Cationi introduși în precipitare: 1,240 g Y^{3+} ; 0,144 g Ca^{2+} ; 0,03 g Ce^{3+} ; 0,034 g Tb^{3+}

** calculați din cantitatea experimentală de luminofor și soluții reziduale obținute*

Conținutul în metalele reziduale de interes, în soluțiile maturate și în soluțiile de spălare scade odată cu creșterea pH-ului în mediul de precipitare. Se observă că, în soluțiile

maturate Ca rămâne nereacționat în proporție de 53,5% (pH 7); 34,7% (pH 9) și 4,8% (pH liber), iar în soluția obținută la pH 11 nu a fost identificat. Soluțiile de spălare I și II ale probei pH 11 conțin urme de Ca, ca urmare a redizolvării acestuia din precipitat. Y nereacționat a fost găsit în proporții mult mai mici (între 0,01% și 0,13%) în soluțiile de maturare. Acest fapt este explicat de diferența mare între produsele de solubilitate ale hidroxizilor de calciu, respectiv ytriu care se formează în timpul precipitării ($K_{Ca(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-6}$; $K_{Y(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-22}$) [25]. Ce și Tb au fost identificați sub formă de urme în soluțiile reziduale.

Cantitățile de metale identificate în luminofori arată faptul că proba sintetizată la pH 11 are compoziția cea mai apropiată de cea teoretică. Totalul cationilor identificați experimental, este ușor mai mic decât valorile teoretice datorită unor pierderi în etapele de spălare a precipitatului.

5.4.3 Caracterizarea structurală și morfologică a probelor

Pentru o mai bună înțelegere a procesului de precipitare, precursorii cu sau fără adaos de TEOS, au fost investigați din punct de vedere structural. În Figura 5.22, sunt prezentate spectrele FT-IR și difractogramele XRD ale precursorilor obținuți la pH diferit, fără TEOS [28].

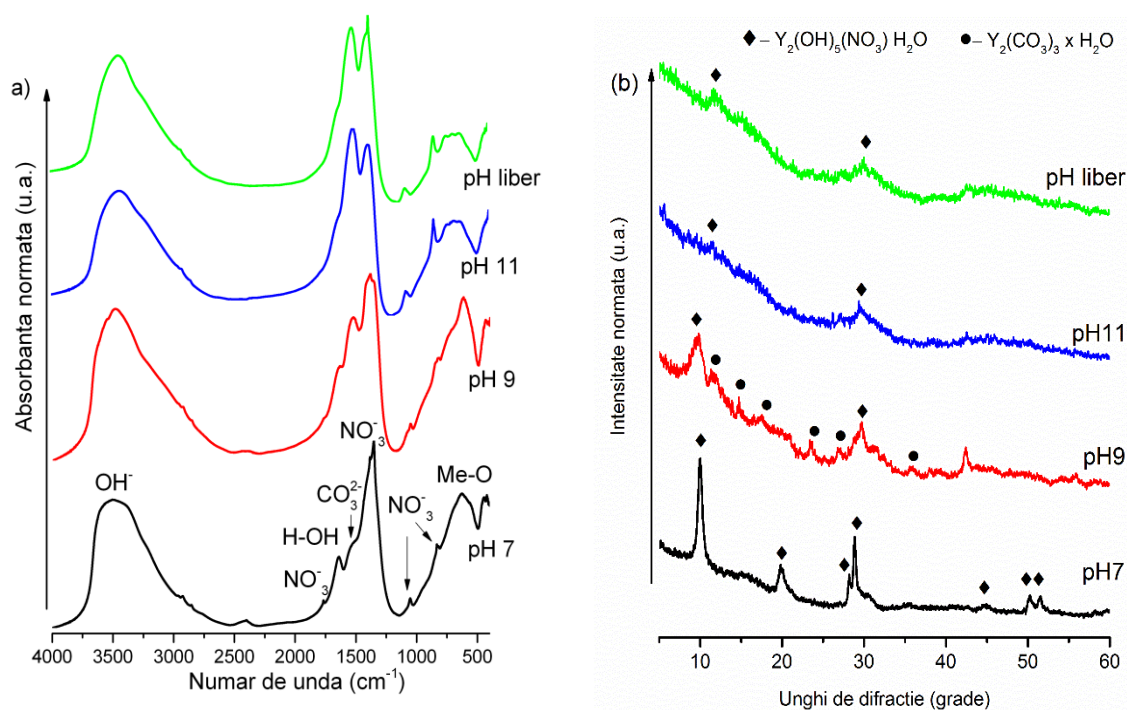


Figura 5.22. Spectrele FTIR (a) și difractogramele XRD (b) ale precursorilor fără adaos de TEOS

Toți precursorii prezintă o bandă de absorbție la $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare vibrațiilor la întindere ale grupărilor hidroxil (-O-H) din apa de cristalizare [33,34]. Vibrațiile de deformare ale moleculelor de apă (H-O-H) sunt reprezentate de benzile din regiunea 1637 cm^{-1} [33,34]. Benzile de la 1767 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} și 856 cm^{-1} sunt asociate cu vibrațiile din grupul NO_3^- [33], în timp ce benzile sub 650 cm^{-1} se datorează vibrației legăturii oxigen-metal (Y, Ca, Ce, Tb). La pH 7 se observă o bandă de absorbție cu aspect de umăr, situată la 1520 cm^{-1} , atribuită vibrației grupării carboxil ce poate proveni din CO_2 atmosferic, posibil adsorbit de precursor la expunerea în aer [34,35]. Conform spectrelor prezentate în Figura 5.22.a, creșterea pH-ului determină creșterea benzii de absorbție de la 1520 cm^{-1} , indicând formarea unor carbonați [33].

Pe baza spectrelor FT-IR, putem spune că precursorii au o compoziție complexă care conține grupări de nitrați, hidroxizi și carbonați în proporții variabile. Difractogramele XRD prezentate în Figura 5.22.b, arată că structura precursorilor este formată din fază amorfă și fază cristalină. Faza cristalină a fost identificată ca fiind $\text{Y}_2(\text{OH})_{5.14}(\text{NO}_3)_{0.86}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PDF 321435). La pH 9 apar noi linii de difracție ce aparțin $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PDF 471828). Nu au fost identificați compuși cu calciu și compuși ai siliciului. Gradul de cristalinitate a fost evaluat ca raportul dintre aria picurilor de difracție din faza cristalină și suprafața totală de difracție, care însumează atât picurile cristaline cât și faza amorfă, folosind programul *Reflex* din Softul *Material Suite* [36]. Mărimea cristalitelor a fost obținută din lățimea benzii la jumătatea intensității liniei maxime de difracție, folosind ecuația Scherer (5.13). Mărimea cristalitelor scade odată cu creșterea pH-ului de la 14,6 nm (pH 7) la 4,5 nm (pH liber). Liniile de difracție pentru pH 9 și pH 11 sunt foarte zgomotoase și mici pentru a obține valori exacte ale mărimii cristalitelor. Valorile obținute, de 6,2 nm (pH 9) și 4,7 nm (pH 11), sunt utile doar în scop informativ. Gradul de cristalinitate al probelor scade odată cu creșterea pH-ului astfel: 36% (pH 7), 25% (pH 9), 6% (pH 11), 5% (pH liber).

Pentru a obține informații structurale adecvate privind formarea structurii cristaline de apatit, este necesară o corelație între spectrele FT-IR și difractogramele XRD ale apatitelor obținute în condiții stoichiometrice și nestoichiometrice la pH-uri diferite, prezentate în Figura 5.23 [28]. Spectrele FT-IR (Figura 5.23.a, c) ale probei preparate la pH 7 surprind prezența unei benzi bine definite la 560 cm^{-1} datorată vibrației legăturilor Y-O din faza de Y_2O_3 [34] și alte câteva benzi mai mici situate la 1041 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} , 938 cm^{-1} , 880 cm^{-1} și 868 cm^{-1} atribuite vibrațiilor legăturilor Si-O-Si din faza de Y_2SiO_5 [34]. Rezultatele obținute

sunt în concordanță cu măsurătorile XRD. La pH 9, benzile de vibrație din domeniul 800-1100 cm^{-1} devin mai bine definite indicând rearanjări ale atomilor în rețeaua cristalină ca urmare a apariției fazei hexagonale de apatit alături de fazele de Y_2SiO_5 și Y_2O_3 .

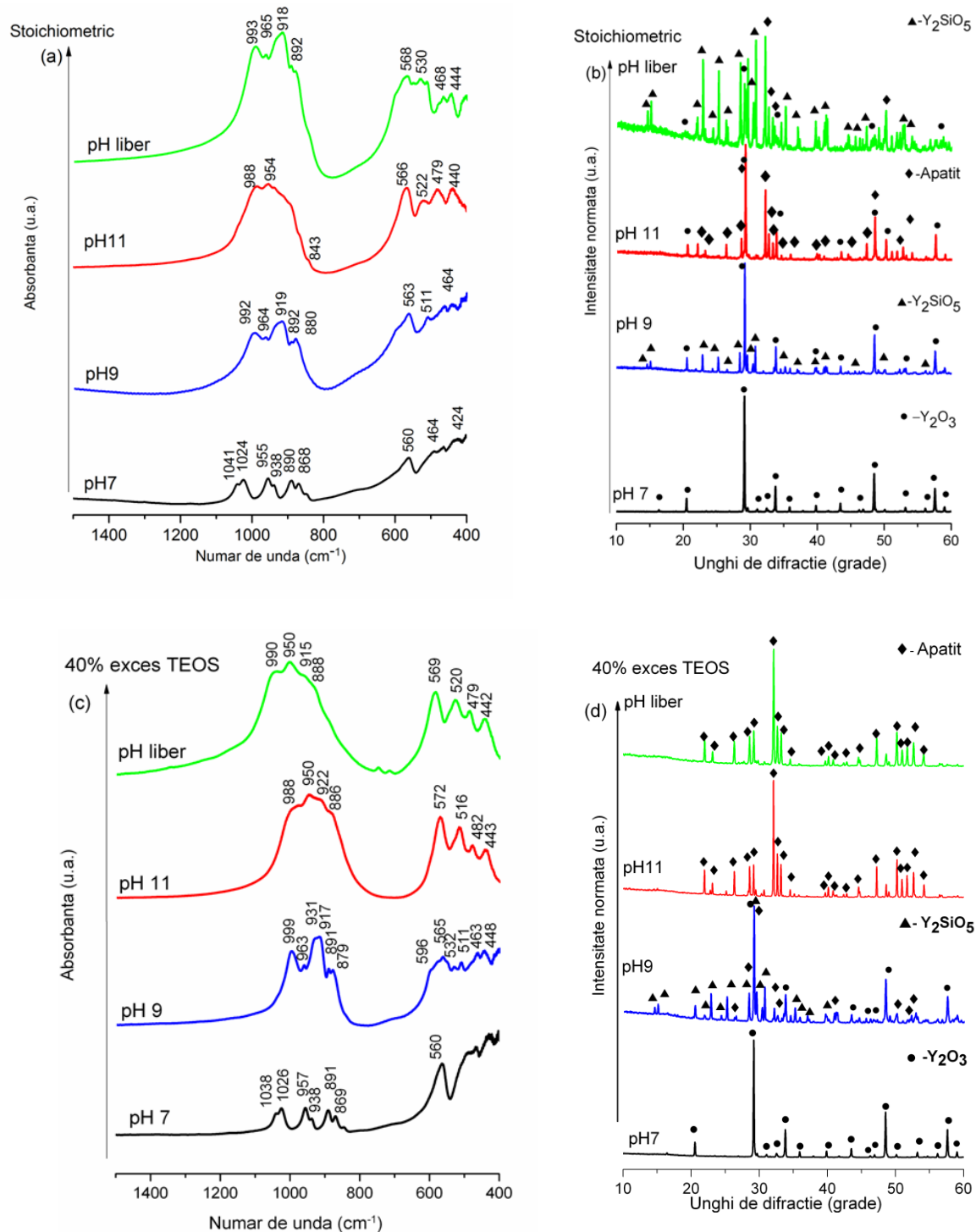


Figura 5.23. Spectrele FTIR (a,c) și difractogramele XRD (b,d) ale apatitelor obținute cu TEOS stoichiometric și în exces 40%, la pH-uri diferite

Efectul adaosului în exces de TEOS asupra purității fazei de apatit este mai evident pentru probele preparate în mediu alcalin (pH 11, pH liber), așa cum se poate vedea din Figura 5.23.b,d. Spectrele FT-IR ale probelor pH 11 și pH liber se diferențiază substanțial cele ale probelor pH 7 și pH 9. Benzile bine definite situate la $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, 950 cm^{-1} , 915 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , sunt atribuite vibrațiilor asimetrice la întindere ale legăturilor Si-O-Si în faza de apatit [14]. Vibrațiile la îndoire ale legăturilor Si-O-Si din domeniul $400\div 570\text{ cm}^{-1}$, vizibile sub forma a patru benzi bine definite și ușor descrescătoare ca intensitate, sunt amprenta specifică formării apatitei.

În timpul precipitării, pH-ul joacă un rol decisiv în obținerea fazei pure de apatit. La pH 7, indiferent de stoichiometrie, faza majoritară (98%) este Y_2O_3 cubic (PDF 830927), iar faza minoritară (2%) este Y_2SiO_5 (PDF 521810). Proba sintetizată la pH9 în condiții stoichiometrice, conține 27% fază cristalină de Y_2O_3 și 73% fază de Y_2SiO_5 (PDF 742158).

Când se adaugă un exces molar de TEOS de 40%, se observă apariția fazei de apatit conform PDF 301457, într-un procent de 2%, alături de fazele de Y_2O_3 și Y_2SiO_5 . Analiza fazelor cristaline a fost efectuată utilizând metoda raportului intensităților liniilor de referință (RIR) [37]. Interesant de observat este modificarea simetriei fazei de Y_2SiO_5 odată cu creșterea pH-ului. Proba preparată la pH 7, conține fază de Y_2SiO_5 monoclinic cu simetrie $P2_1/c$ ($a = 9,014\text{ \AA}$, $b = 6,926\text{ \AA}$, $c = 6,64\text{ \AA}$, $\beta = 106,68^\circ$) în timp ce proba preparată la pH 9 conține fază de Y_2SiO_5 monoclinic cu alt tip de simetrie Ic/c ($a = 9,014\text{ \AA}$, $b = 6,72\text{ \AA}$, $c = 12,49\text{ \AA}$, $\beta = 102,6^\circ$). Simetria fazei cubice de Y_2O_3 rămâne neschimbată ($Ia-3$, $a = 10,09\text{ \AA}$) pentru probele sintetizate la pH 7 și pH 9. Alte faze secundare cum ar fi: SiO_2 , CaO , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, nu au fost identificate.

În probele stoichiometrice preparate la pH 11 și pH liber, principalul compus identificat a fost silicatul tip apatit cu formula chimică $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, conform cu PDF 301457, cristalizat în sistem hexagonal cu parametrii rețelei cristaline: $a = 9,437\text{ \AA}$ și $b = 6,727\text{ \AA}$. Compusul este echivalent cu cel având formula stoichiometrică: $\text{Y}_{9,34}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Fază pură de apatit a fost obținută în probele sintetizate la pH 11 și pH liber cu exces molar de 40% TEOS.

Dimensiunea cristalitelor (D_{ef}) și rădăcina medie pătrată (rms) a deformărilor rețelei cristaline au fost evaluate cu ajutorul Softului Powder Cell [38] și a relației Williams Hall [24] iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5.6 [29].

Tabel 5.6. Compoziția de fază, dimensiunea cristalitelor și deformarea rețelei cristaline pentru probele preparate cu exces molar de 40% TEOS, la pH-uri diferite

Proba	pH 7	pH 9	pH 11	pH liber
Faze cristaline	Y ₂ O ₃ */Y ₂ SiO ₅	Y ₂ O ₃ */Y ₂ SiO ₅ /apatit	apatit	apatit
D _{ef}	105,6	77,0	66,5	92,9
ε (%) 10 ⁻⁴	4,2	5,2	8,1	3,5

*faza majoritară

Interesant de observat este că în probele obținute la pH 11 și pH liber, care conțin exclusiv fază de apatit, dimensiunile cristalitelor și ale deformărilor rețelei cristaline sunt mult diferite. Asta demonstrează, o dată în plus, că structura cristalină este influențată de modul în care decurge precipitarea, cu implicații în proprietatea de luminescență a materialelor, prezentată în capitolul 6.

Forma și dimensiunea particulelor pulberilor de apatit, obținute din precursori la pH-uri diferite, sunt ilustrate de imaginile SEM din Figura 5.24 [28].

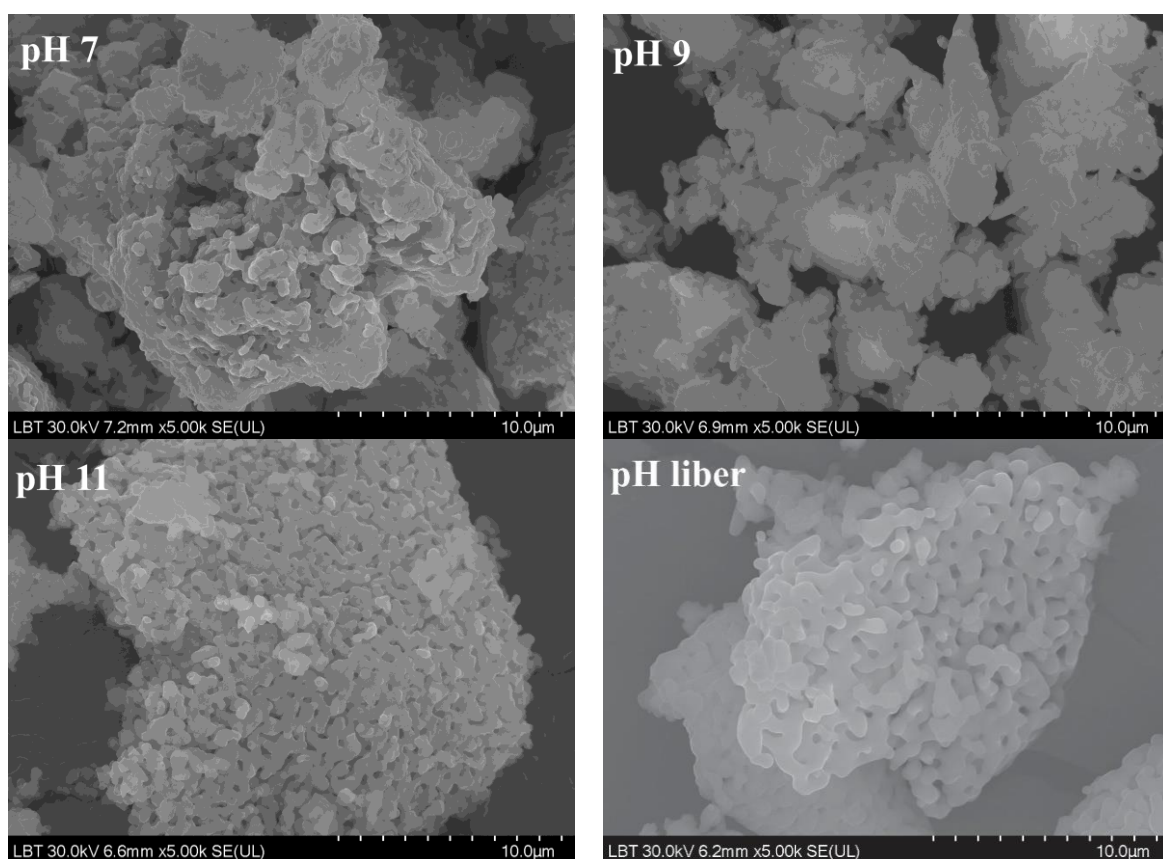


Figura 5.24. Imagini SEM ale apatitelor obținute cu exces de 40% TEOS la pH-uri diferite

Luminoforii, în funcție de pH-ul la care au fost sintetizați, sunt constituiți din particule submicronice de diferite forme, aglomerate în agregate mari de ~20 μm. La pH mai scăzut (7 și 9) particulele au formă și mărime neregulată, în timp ce la pH mai ridicat (11 și liber) particulele devin rotunjite și omogene cu un aspect spongios.

5.6 Rețeaua gazdă și activatorul în metoda combustiei

Au fost sintetizate diferite rețele gazdă de apatit prin metoda *Combustiei*, pentru a studia modul în care diferiți cationi, introduși în rețeaua cristalină produc modificări structurale. În acest sens au fost utilizați ioni trivalenți de pământuri rare: La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} și ioni divalenți de metale alcalino-pământoase (Ca^{2+} , Mg^{2+}), pentru a genera compoziții de tipul La^{3+} , $\text{Mg}^{2+}\text{-Y}^{3+}$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Y}^{3+}$. Au fost folosiți ca activatori: Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} și Bi^{3+} . Condițiile preparative și seria de probe cu proprietăți luminescente, preparate prin *Combustie* sunt reunite Tabelul 5.10.

Tabel 5.10. Parametrii experimentali ai apatitelor luminescente obținute prin *Combustie*

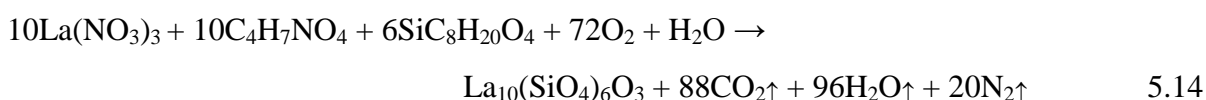
Rețea gazdă	Activator		Regim termic		Formula teoretică compus final
	Cationi	Concentrație (%) *	Temp. (°C)	Durata (h)	
<i>Rețele gazdă și activatori diferiți</i>					
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$	Bi^{3+}	1,5	1200	4	$\text{La}_{9,85}\text{Bi}_{0,15}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$
$\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$	Bi^{3+}	1,5	1200	4	$\text{Y}_{9,85}\text{Bi}_{0,15}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$
$\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Bi^{3+}	1,0	1200	4	$\text{Mg}_2\text{Y}_{7,92}\text{Bi}_{0,08}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
$\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Bi^{3+}	1,0	1200	4	$\text{Mg}_2\text{Y}_{7,92}\text{Bi}_{0,08}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
$\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Ce^{3+}	1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,85}\text{Ce}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
	Tb^{3+}	1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,85}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
	Eu^{3+}	1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,85}\text{Eu}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
	Ce - Tb	1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,76}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ *
	Ce - Tb - Eu	1,5 - 1,5 - 1,5	1400	4	$\text{Ca}_2\text{Y}_{7,64}\text{Ce}_{0,12}\text{Tb}_{0,12}\text{Eu}_{0,12}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
* probă preparată și prin metoda S-G					
<i>Concentrație activator</i>					
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$	Bi^{3+}	0,25	1200	4	$\text{La}_{9,975}\text{Bi}_{0,025}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$
	Bi^{3+}	0,50	1200	4	$\text{La}_{9,95}\text{Bi}_{0,05}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$
	Bi^{3+}	1,00	1200	4	$\text{La}_{9,90}\text{Bi}_{0,10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$
	Bi^{3+}	1,50	1200	4	$\text{La}_{9,85}\text{Bi}_{0,15}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$
	Bi^{3+}	2,00	1200	4	$\text{La}_{9,80}\text{Bi}_{0,20}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$
	Bi^{3+}	3,00	1200	4	$\text{La}_{9,70}\text{Bi}_{0,30}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

*raportată la cationul RE al rețelei gazdă; RE = Y, La

5.6.1 Comportamentul termic al precursorilor

Întrucât comportamentul termic al precursorilor este asemănător, în Figura 5.29.a, este exemplificat comportamentul termic al gelului de silicat de lantan (LSO) prin curbele TG și DTA. Descompunerea gelului, cu o pierdere totală de masă de 75,7%, are loc în cinci etape bine evidențiate pe curba TG, cu pierderi de masă semnificative care se încheie la 600°C. Valoarea pierderii teoretice de masă, calculată pe baza stoichiometriei de reacție este de 76,5%, apropiată de valoarea experimentală.

Reacția teoretică de descompunere prin combustie cu acid aspartic, a gelului de silicat de lantan este următoarea:



Procesele de descompunere care au loc, pot fi mai riguros atribuite dacă sunt corelate cu gazele eliberate pe parcursul procesului de încălzire.

Figura 5.29.b, prezintă curba DTG a gelului de precursor, care este bine corelată cu diagrama Gram-Schmidt a gazelor eliberate pe parcursul tratamentului termic (c).

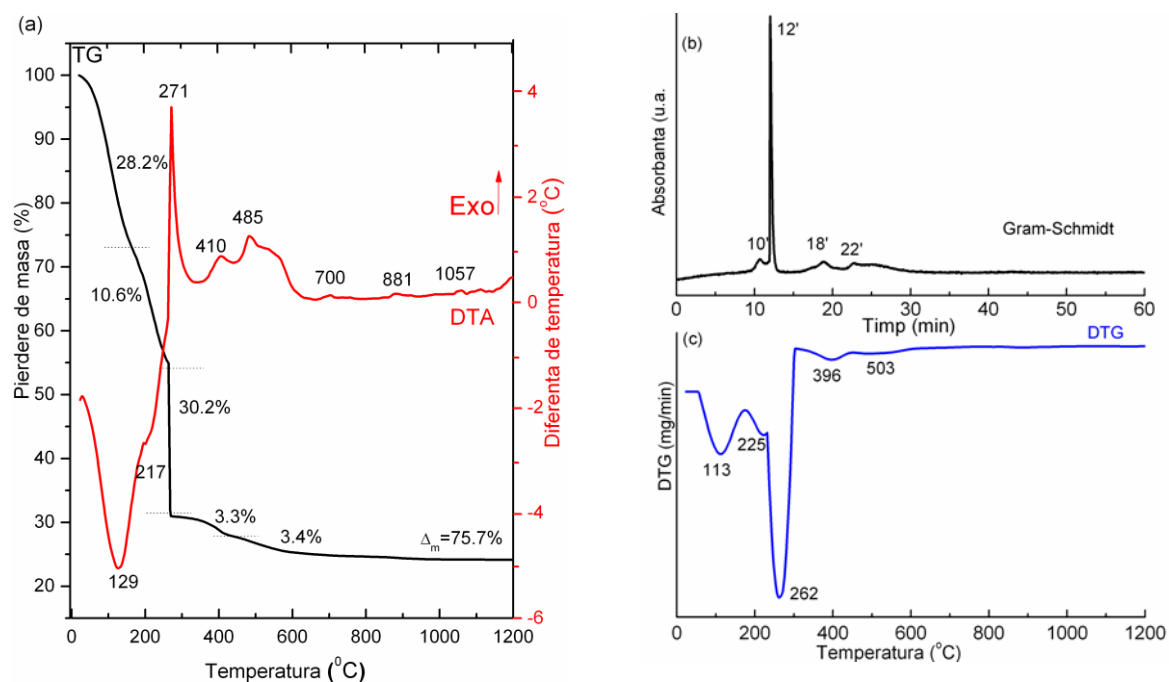


Figura 5.29. Curbele TG, DTA (a), diagrama Gram-Schmidt (b) și curba DTG (c)

Diagrama Gram-Schmidt din Figura 5.29.b, oferă o privire de ansamblu asupra întregului proces de descompunere al LSO, arătând că cea mai mare eliberare de gaze are loc la minutul 12, fiind însoțită de o pierdere de masă majoră, așa cum reiese și din curba TG.

În prima etapă de descompunere se observă un proces endoterm pe curba DTA (Figura 5.29.a), având maximul la 129°C, care este asociat cu pierderea a 28,2% apă (21,5% teoretic). Umiditatea este îndepărtată în primele 5 minute de încălzire. Procesul de deshidratare este urmat îndeaproape de o altă etapă de descompunere, ce are loc între 168°C și 250°C, cu o pierdere de masă de 10,6%, marcată de un mic efect endoterm la 217°C.

La 230°C acidul aspartic poate elibera H₂O condensând în acid poliaspartic [40,41]. Azotatul de lantan se poate descompune în compuși intermediari de tipul: La(OH)₂NO₃ sau LaONO₃ [42]. Pierderea de masă a acestei etape (10,6%), este mai scăzută decât valoarea teoretică a reacției menționate mai sus, explicația fiind aceea că descompunerea inițiată la 217°C, nu are timp suficient să se producă, deoarece este preluată de combustia spontană de la 262°C (Figura 5.29.c), însoțită de un puternic efect exoterm, marcat la 271°C pe curba DTA (Figura 5.29.a).

Reacția dintre azotați și acidul aspartic începe la minutul 11 cu o eliberare masivă de CO₂ alături de oxizi de azot (NO₂, N₂O) fiind confirmată de diagrama Gram-Schmidt (Figura 5.29.b). Procesul este evidențiat ca o etapă abruptă de descompunere cu o pierdere de 30,2%, acompaniată de o puternică reacție exotermă cu maximul la 271°C pe curba DTA.

Peste 300°C sunt detectate pierderi mici de CO₂ (3,3% și 3,4%), ce sugerează prezența unor resturi organice sau a unor specii de carbonat de lantan (La₂O₂CO₃) [43] care pot să rezulte după combustie. Cele două mici efecte exoterme situate la 410°C și 485 °C se datorează unor procese de oxidare. Peste 600°C nu mai are loc nici o pierdere de masă. La 700°C se formează faza amorfă de apatit, fiind urmată de cristalizare la 881°C și tranziții de fază la 1057°C, procese marcate prin ușoare efecte exoterme pe curba DTA (Figura 5.29.a).

5.6.2 Caracterizarea structurală a probelor

Structura și morfologia precursorilor și a apatitelor obținute prin combustie a fost pusă în evidență prin spectroscopie FT-IR și XRD.

Spectrele FT-IR ale precursorilor și apatitelor corespunzătoare sunt prezentate în Figura 5.31, în funcție de natura cationului care formează rețeaua cristalină de apatit.

Toți precursorii gel, indiferent de natura cationului, prezintă o bandă largă în domeniul numerelor de undă 3000÷3600 cm⁻¹, caracteristică vibrațiilor la întindere ale

legăturilor O-H din apă și benzi specifice grupărilor NO_3^- , situate la 1384 cm^{-1} și 1331 cm^{-1} , provenite de la vibrațiile $\nu(\text{NO}_2)$ din azotații metalici [11]. În geluri, benzile de la $\sim 1638\text{ cm}^{-1}$, sunt atribuite vibrațiilor de deformare a legăturilor H-O-H [11-13]. În gelurile care au în compoziție Ca^{2+} , apar mici benzi suplimentare situate la $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, 971 cm^{-1} provenite din legaturile Si-O existente în TEOS iar la 1204 cm^{-1} , specifice vibrației legăturilor C-O din gruparea CO_3^{2-} , ca urmare a unei posibile carbonatări a azotatului de calciu [44].

În cenuși, ca urmare a procesului de combustie, benzile situate la $\sim 3405\text{ cm}^{-1}$, 1638 cm^{-1} scad în intensitate deoarece se pierde o parte din umiditate. Apare o nouă bandă la $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$, specifică vibrației asimetrice $\nu_{\text{as}}\text{C-O}$, atât ca urmare a unei posibile adsorbții de CO_2 , din umiditatea atmosferică, cât și a formării unor compuși carbonați de tipul oxicarbonaților de lantan, ytriu, calciu ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Ca}_3\text{O}_2\text{CO}_3$). În plus apare banda de la $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ specifică legăturilor Si-O-Si, indicând rearanjarea siliciului în rețeaua SiO_4 , încă incomplet cristalizată ca apatit. Banda de la 500 cm^{-1} , specifică vibrației la îndoire a legăturilor Me-O-H, se intensifică indicând prezența de hidroxizi metalici [14], confirmată de EGA.

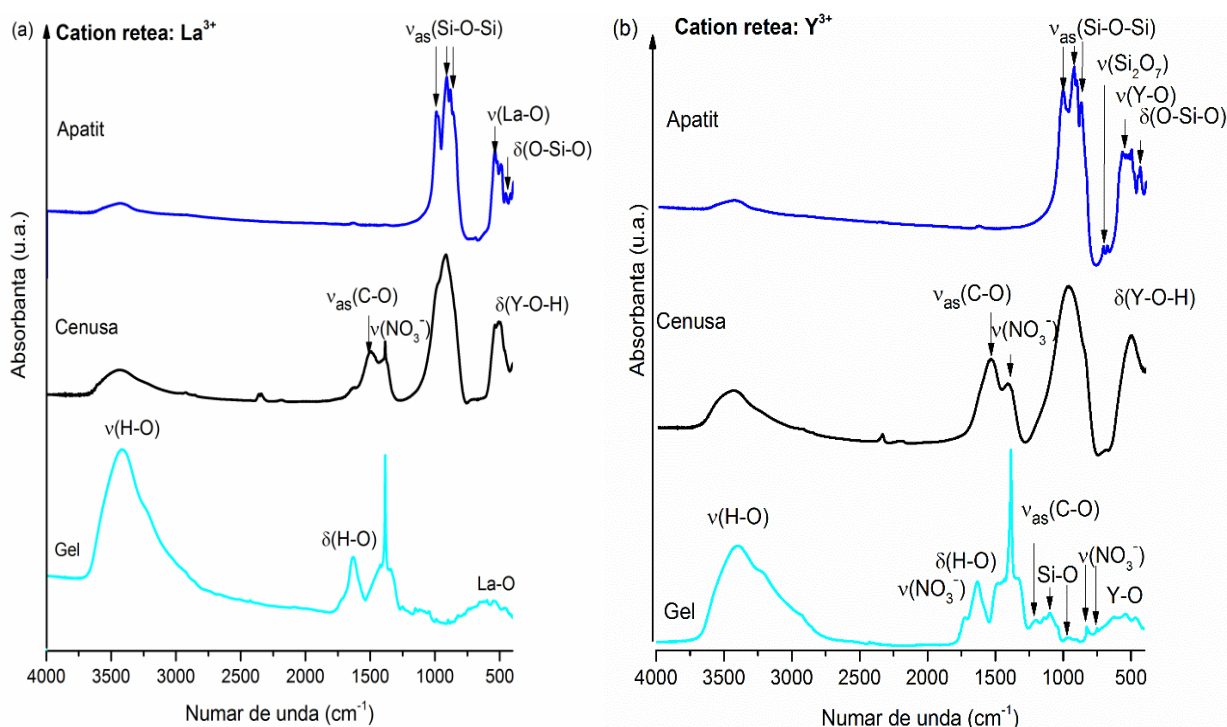


Figura 5.31. Spectrele FT-IR ale probelor cu La^{3+} (a), Y^{3+} (b) în rețeaua gazdă, pentru: gel - înainte de combustie, cenușa - după combustie și apatit - după calcinare

Tratamentul termic al cenușilor conduce la dispariția aproape în totalitate a vibrațiilor în intervalul $1300\div 1700\text{ cm}^{-1}$, în timp ce apar noi benzi situate la $\sim 980\text{ cm}^{-1}$, $\sim 950\text{ cm}^{-1}$, $\sim 895\text{ cm}^{-1}$ datorate formării rețelei de silicat cu structură de apatit, cu legături specifice grupărilor $(\text{SiO}_4)_6$. Sub 600 cm^{-1} apar 4 benzi specifice situate la $\sim 565\text{ cm}^{-1}$, $\sim 518\text{ cm}^{-1}$, $\sim 480\text{ cm}^{-1}$, $\sim 439\text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrațiilor legăturilor Me-O și O-Si-O din rețeaua de apatit [14].

Pulberea de apatit cu Y în compoziție prezintă mici benzi suplimentare, situate la 690 cm^{-1} și 720 cm^{-1} , atribuite vibrației legăturilor Si-O din grupările Si_2O_7 aparținând $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, format ca fază cristalină secundară ce impurifică rețeaua de apatit [7].

Structura cristalină a pulberilor a fost pusă în evidență prin analiza de difracție cu raze X, difractogramele fiind prezentate în Figura 5.32.

Pulberea calcinată care conține La are în compoziție o fază majoritară de apatit cristalizată în sistem hexagonal cu grupare spațială $P6_3/m$, conform PDF 530291. Linia principală a structurii hexagonale de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ este centrată la un unghi de difracție $2\theta = 30,7^\circ$. Pulberea mai prezintă câteva linii adiționale de difracție foarte mici, situate la $20,1^\circ$; $27,2^\circ$; $31,4^\circ$; $44,5^\circ$; $48,4^\circ$; $54,1^\circ$, atribuite unor urme de fază secundară de La_2SiO_5 monoclinic corespunzând cu PDF 400234 (Figura 5.32).

Pulberea cu conținut de Y este constituită din fază de apatit conform PDF 301457, faze secundare de Y_2O_3 hexagonal (PDF 201412), Y_2SiO_5 monoclinic (PDF 410004) și urme de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (PDF 742163), ce impurifică rețeaua gazdă. Linia principală a structurii hexagonale de apatit este centrată la un unghi de difracție $2\theta = 32^\circ$. Linii adiționale de intensitate mai scăzută, situate la 27° ; $29,6^\circ$; $30,7^\circ$; $40,1^\circ$; $52,9^\circ$ sunt atribuite Y_2O_3 , cele situate la $29,1^\circ$; $29,5^\circ$; $30,7^\circ$; $32,5^\circ$; $33,7^\circ$; $46,2^\circ$; $48,1^\circ$ sunt atribuite Y_2SiO_5 și respectiv la $25,5^\circ$; $31,3^\circ$; $33,4^\circ$; 37° aparțin fazei de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Introducerea ionilor de Mg^{2+} în rețeaua gazdă ce conține și Y^{3+} conduce la obținerea unei apatite aproape pure din punct de vedere structural, cu formula $\text{MgY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ conform PDF 201410, izostructurală cu $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, având linia principală de difracție centrată la un unghi de difracție $2\theta = 32,3^\circ$. Substituirea ionilor de Mg^{2+} cu ioni Ca^{2+} asigură formarea unei structuri pure de apatit ce conține fază hexagonală de tip $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (PDF 270093), izostructurală cu $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

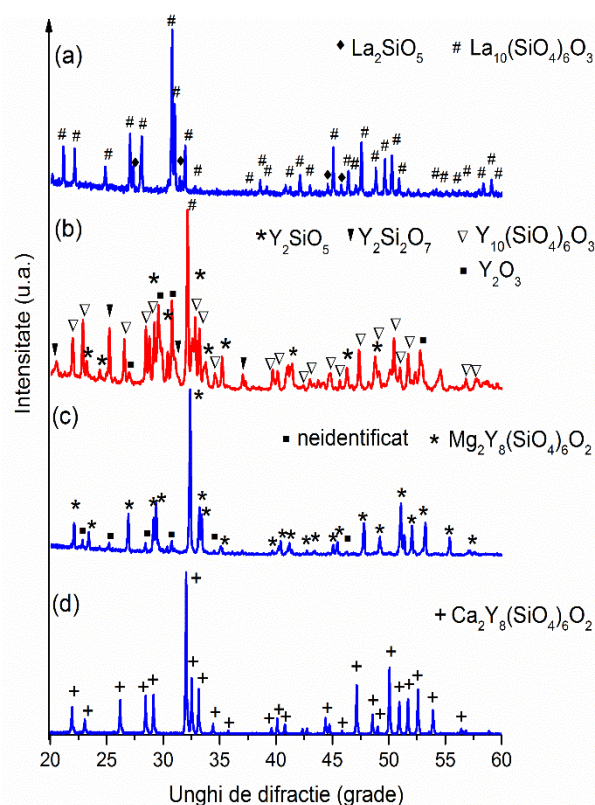


Figura 5.32. Difractogramele XRD ale pulberilor de apatit $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (a), $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (b), $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (c), $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (d)

În urma analizei XRD s-au obținut și parametrii microstructurali ai probelor de apatit obținute prin *Combustie*, prezentați în Tabelul 5.11.

Tabel 5.11. Parametrii microstructurali ai apatitelor obținute prin *Combustie*

Codificare apatit	Parametrii celulei elementare		
	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LaAp	9,723	7,187	588,497
YAp	9,350	6,731	513,651
MgYAp	9,298	6,635	496,763
CaYAp	9,352	6,796	514,775

Diferențele între parametri microstructurali ai rețelelor de apatit sunt date de dimensiunile cationilor diferiți: ($r_{\text{La(I)}} = 1,1 \text{ Å}$, $r_{\text{La(II)}} = 1,216 \text{ Å}$; $r_{\text{Y(I)}} = 0,96 \text{ Å}$, $r_{\text{Y(II)}} = 1,075 \text{ Å}$; $r_{\text{Mg(I)}} = 0,72 \text{ Å}$, $r_{\text{Mg(II)}} = 0,89 \text{ Å}$; $r_{\text{Ca(I)}} = 1,06 \text{ Å}$, $r_{\text{Ca(II)}} = 1,18 \text{ Å}$) [45]. Astfel, celula elementară cu cel mai mare volum aparține LaAp iar cele mai mici dimensiuni structurale aparțin, așa cum era de așteptat, apatitei constituită din perechea de cationi Mg^{2+} - Y^{3+} .

6. PROPRIETĂȚILE LUMINESCENTE ALE SILICAȚILOR CU STRUCTURĂ DE APATIT

Compușii aparținând familiei structurale a apatitelor, cu formula chimică $M_{10}(TO_4)_6X_2$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Y^{3+}$, etc., $T = Si^{4+}, P^{4+}, S^{4+}$ și $X = O^{2-}, Cl^-, F^-$) și simetrie spațială $P6_3/m$, atrag tot mai mult atenția în ultimii ani ca rețele gazdă pentru ionii de lantanide și nu numai, servind în aplicații laser și ca materiale luminescente [1-5]. Prin pozițiile cationice cu simetrie diferită de tipul: C_3 (4f) în care atomii au coordinare 9, respectiv C_s (6h) în care atomii au coordinare 7, încorporarea preferențială a ionilor activatori de pământuri rare și metale tranziționale poate influența luminescența apatitelor [6].

Activitatea de cercetare privind proprietățile luminescente ale apatitelor s-a axat pe obținerea de noi luminofori cu aplicații în domeniul sistemelor de iluminat eficient.

6.1 Influența unor parametri experimentali asupra luminescenței apatitelor de tipul



În procesul de elaborare al unui luminofor trebuie luați în considerare o serie de parametrii experimentali, care trebuie aleși astfel încât să contribuie fiecare la obținerea celor mai bune performanțe ale materialului. Ropp face o clasificare a parametrilor, care pot să fie de două tipuri: dependenți și independenți [7]. Parametrii care afectează fenomenul de luminescență, sunt: ►tipul activatorului; ►concentrația activatorului; ►natura rețelei gazdă; ►metoda de sinteză; ►temperatura de calcinare; ►durata de calcinare; ►raportul reactanților.

6.1.1 Natura și concentrația activatorului

În cele ce urmează este discutat efectul dopării simple și multiple cu ioni de pământuri rare ($RE^{3+} = Ce, Tb, Eu$) asupra emisiei luminescente a silicatului de calciu-ytriu tip apatit, descris de formula $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ (notat CYSO), obținut prin *Combustie*. Condițiile de sinteză ale probelor sunt prezentate în subcapitolul 5.6. În figura 6.1, sunt prezentate spectrele de emisie și excitare ale apatitei CYSO dopate cu diferiți ioni de RE și diagramele de transfer energetic ale ionilor activatori.

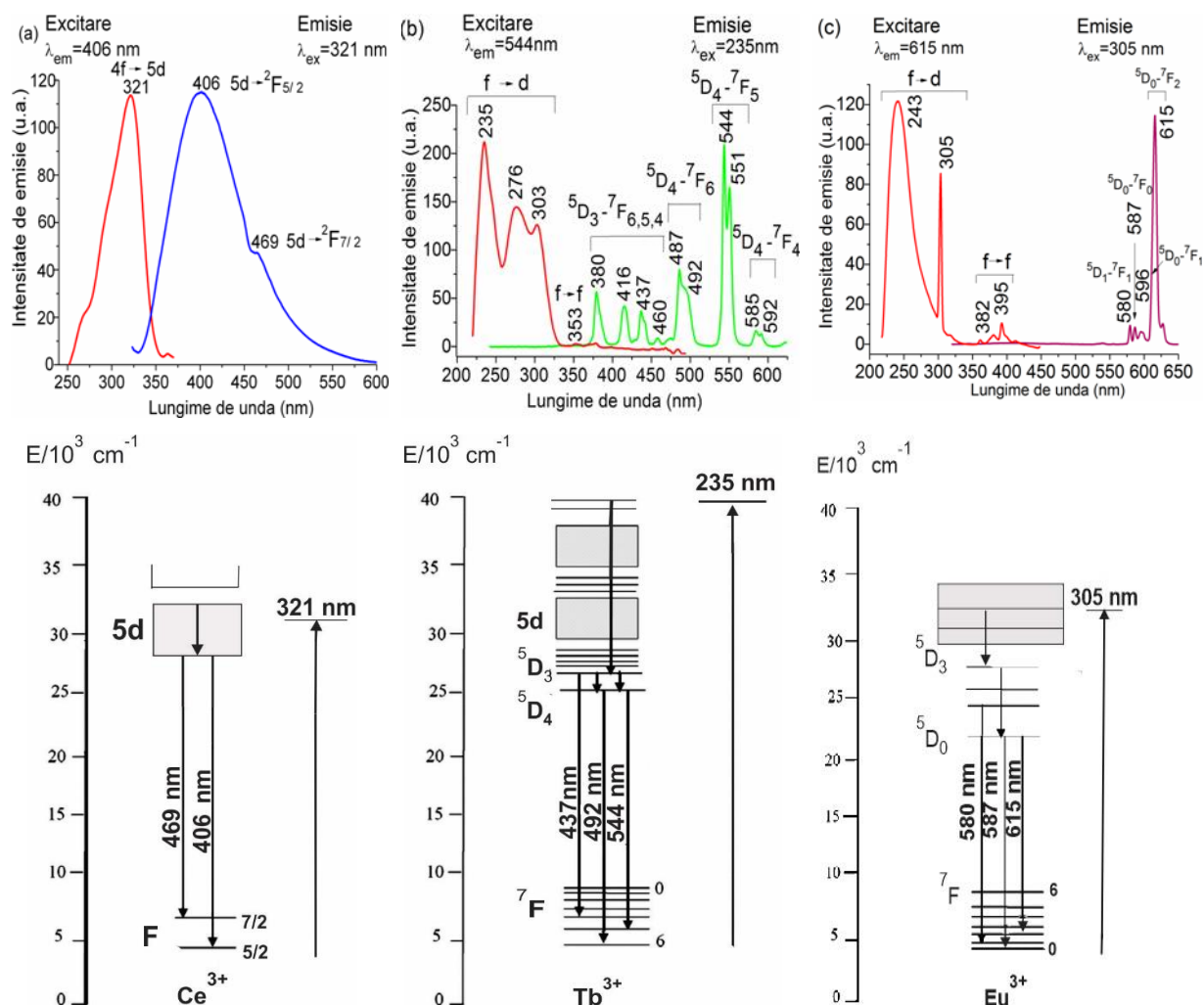


Figura 6.1. Spectrele de excitare, de emisie și diagramele energetice corespunzătoare apatitei CYSO dopate cu Ce^{3+} (a), Tb^{3+} (b) și Eu^{3+} (c)

Prin excitarea probei de apatit CYSO:Ce cu radiație luminoasă UV în banda ceriului ($\lambda_{\text{em}} = 406 \text{ nm}$) se produce un salt al electronilor în ionii de Ce^{3+} ($4f^1$), de pe nivelul fundamental $4f$ pe nivelul superior $5d$, care generează o bandă largă de excitare cu un maxim la 321 nm (Figura 6.1.a). Revenirea electronilor în starea fundamentală, are loc cu o emisie luminescentă în zona de albastru a spectrului vizibil, înregistrată sub forma unei benzi asimetrice cu un maxim situat la 406 nm și un umăr situat la 469 nm , atribuite tranzițiilor $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$, respectiv $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$, nivelul fundamental fiind împărțit în două subnivele de cuplarea spin-orbită [8].

Tranzițiile specifice ionilor de Tb^{3+} ($4f^8$), pot fi împărțite în două grupe, corespunzătoare tranzițiilor de spin premise (SP), de tip $f-d$ și interzise (SI), de tip $f-f$ [9]. Doparea cu Tb^{3+} determină apariția în spectrul de excitare (Figura 6.1.b), de benzi largi cu

intensitate ridicată, situate la 235 nm, 276 nm, 303 nm, atribuite tranzițiilor electronice $f-d$ în ionii de Tb^{3+} și benzi cu intensitate mică, situate în intervalul 350÷500 nm, datorate tranzițiilor $f-f$ [10]. Spectrul de emisie al apatitei CYSO:Tb, înregistrat prin excitare cu 235 nm, este constituit din linii înguste, atribuite tranzițiilor: $^5D_3 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$ (380÷460 nm); $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487 nm și 492 nm); $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm și 551 nm); $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (285 nm și 592 nm) [11]. Alura sub formă de linii înguste a spectrului de emisie, se datorează diferențelor mici de energie între straturile 7F_J ale nivelului fundamental. Culoarea luminescentă a probei, în zona de verde, este dată de linia de emisie, de intensitate maximă, situată la 544 nm.

Doparea cu Eu^{3+} ($4f^6$) a apatitei CYSO, conduce la obținerea unei luminescențe în zona de roșu a spectrului vizibil. Spectrul de excitare al probei (Figura 6.1.c), înregistrat în banda europiului ($\lambda_{em} = 615$ nm), este constituit dintr-o bandă largă, asimetrică, cu un maxim la 243 nm și o bandă ascuțită situată la 305 nm, datorate tranzițiilor electronice $f-d$ din ionii de Eu^{3+} și benzi cu intensitate scăzută situate intervalul 350÷400 nm, atribuite tranzițiilor interzise $f-f$. Spectrul de emisie, înregistrat la excitarea probei cu 305 nm, prezintă mai multe linii înguste, situate la 580 nm ($^5D_1 \rightarrow ^7F_1$), 587 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 596 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) și 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) [4].

Pentru obținerea unui led de culoare albă, o modalitate simplă este aceea de prepara un luminofor activat multiplu, care să emită la lungimi de undă din domeniile spectrale: roșu, albastru, verde [12]. Prin combinarea celor trei culori de bază în anumite proporții, poate fi obținută o emisie de lumină albă. În acest scop, s-a realizat o dopare triplă, cu concentrații molare egale de 1,5% Ce^{3+} , Tb^{3+} și Eu^{3+} a apatitei CYSO. În literatură, studiul dopării cu Eu^{3+} a apatitei cu formula $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$, a arătat o preferință a ionilor activatori în ocuparea locurilor A(I), poziție în care luminescența datorată tranzițiilor $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ale ionilor Eu^{3+} s-a dovedit a fi mai intensă [13]. Spectrele de excitare și emisie luminescentă ale apatitei dopate triplu cu Ce-Tb-Eu, sunt prezentate în Figura 6.2.

Spectrele de excitare (Figura 6.2.a) surprind comportarea luminoforului CYSO:Ce-Tb-Eu la excitarea în benzile de emisie specifice fiecărui ion activator în parte. Astfel, spectrul de excitare în banda Ce^{3+} prezintă maxime situate la 321 nm și 364 nm, spectrul înregistrat în banda Tb^{3+} afișează maxime la 230 nm, 321 nm și 379 nm iar spectrul de excitare în banda Eu^{3+} , arată trei maxime poziționate la 264 nm, 306 nm și 395 nm. Emisia probei de apatit la diferite lungimi de undă de excitare, corespunzătoare maximelor din spectrele de excitare, poate fi urmărită în Figura 6.2.b. Intensități mari de emisie în zona de

verde, pot fi observate la excitarea probei cu 230 nm, în banda Tb^{3+} și în zona de roșu prin excitare cu 306 nm, în banda Eu^{3+} .

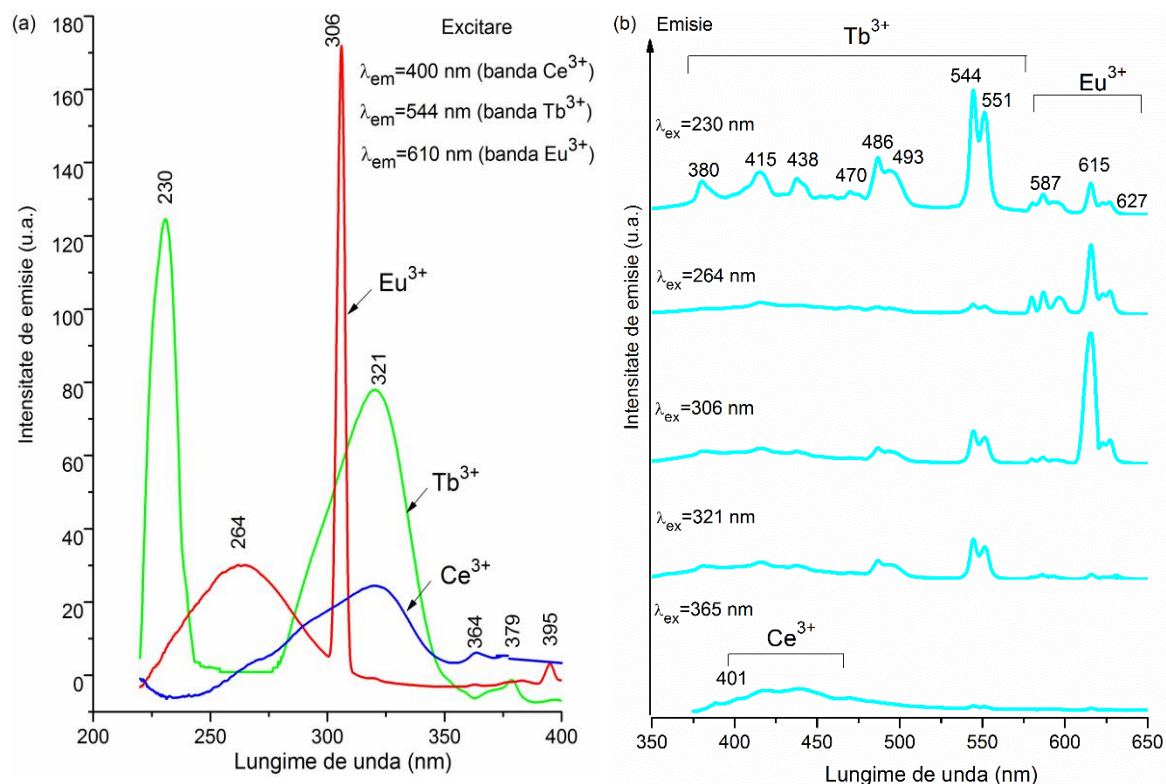


Figura 6.2. Spectrele de excitare (a) și emisie la diferite lungimi de unda de excitare (b) ale luminoforului CYSO:Ce-Tb-Eu

La excitarea cu 365 nm, silicatul tip apatit CYSO:Ce-Tb-Eu prezintă o luminescență albă, cu o contribuție predominantă a Ce^{3+} , având potențial aplicativ în confecționarea LED-urilor.

În Figura 6.3, pot fi urmărite culorile de emisie luminescentă, percepute cu ochiul liber sub lampa UV (365 nm), ale apatitelor CYSO dopate simplu, cu: Ce, Tb, Eu și dopate triplu cu Ce-Tb-Eu.

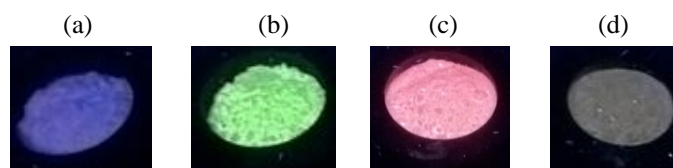


Figura 6.3. Culoarea de emisie sub lampa UV (365 nm) a apatitei CYSO dopată cu Ce^{3+} (a), Tb^{3+} (b), Eu^{3+} (c), Ce^{3+} - Tb^{3+} - Eu^{3+} (d)

În cadrul metodei de *Precipitare asistată de mW*, a fost efectuat un studiu privind influența concentrației ionului activator de Ce^{3+} asupra emisiei luminescente a apatitei $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$. Au fost astfel sintetizate 5 probe de tip apatit dopate cu diferite concentrații de ion activator de Ce^{3+} (0,5%, 1,5%, 3,0%, 6,0%, 9,0%), raportate la 8 moli Y (* în Figura 6.4). Calcinarea probelor s-a făcut la 1400°C, 4h.

În Figura 6.4, pot fi urmărite spectrele de emisie ale apatitelor CYSO:Ce, la excitarea cu radiație UV cu lungimi de undă diferite. Spectrele constau din benzi largi, asimetrice, cu maxime situate în intervalul 375÷475 nm, în zona de albastru a spectrului vizibil. Conform teoriei lui Blasse, în rețeaua de apatit locurile cationice (II), Wyckoff (6h), aflate în apropierea oxigenilor interstițiali preferă să acomodeze cationi cu sarcină mare sau rază ionică mică pentru a compensa deficitul de sarcină [14]. Ionii de Ce^{3+} având raza mare ($r = 1,196 \text{ \AA}$, NC9), preferă ocuparea locurilor (I), Wyckoff (4f), cu implicații asupra emisiei luminescente a materialului. La excitarea cu 321 nm, a apatitei dopate cu 0,5% Ce^{3+} , maximele de emisie situate la 400 nm și 469 nm (Figura 58 a) pot fi atribuite tranzițiilor electronice ale ionilor de Ce^{3+} (I) de pe nivelul excitat $5d$ cu energia cea mai scăzută, pe cele două subnivele fundamentale: $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$. Cu creșterea nivelului de dopare al apatitei la 3,0% Ce^{3+} se observă apariția unui mic umăr, situat la 424 nm, corespunzător încorporării ionilor de Ce^{3+} și în poziția (II) [8]. La nivelul maxim de dopare cu 9,0% Ce^{3+} , umărul de la 424 nm devine mult mai vizibil ca urmare a încorporării unei părți mai mari din ionii de Ce^{3+} în poziția (II).

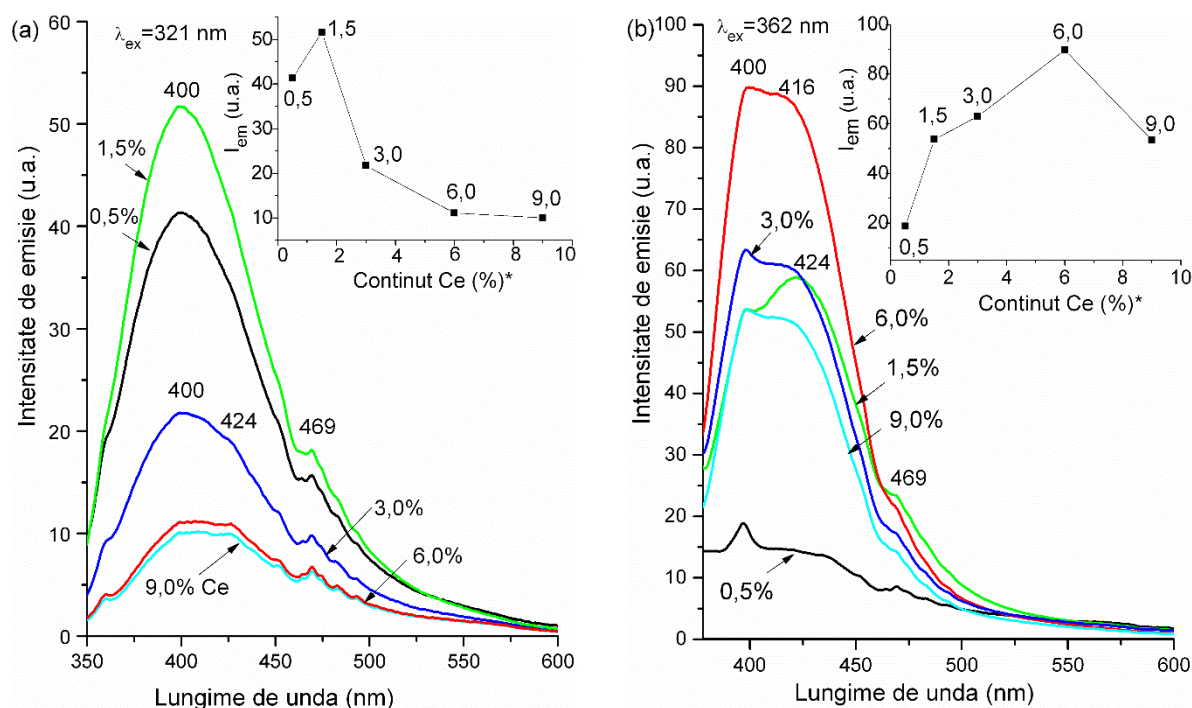


Figura 6.4. Spectrele de emisie ale CYSO:Ce, la excitarea cu lungimi de undă diferite

Intensitatea de emisie a probelor este influențată atât de concentrația ionului activator cât și de lungimea de undă a radiației de excitare. Astfel, prin excitarea cu 321 nm concentrația optimă de Ce^{3+} în luminoforii cu structură de apatit s-a dovedit a fi de 1,5% Ce^{3+} (Figura 6.4.a). Se observă că, la o creștere a conținutului de ceriu peste această valoare, intensitatea de emisie scade brusc datorită efectului de stingere a luminescenței. La excitarea cu 362 nm, maximum de emisie este atins la un nivel de dopare mai mare, de 6,0% Ce^{3+} (Figura 6.4.b).

În vederea înlocuirii pământurilor rare cu materiale mai accesibile și a obținerii unui nou tip de luminofor cu aplicabilitate în domeniul LED-urilor, s-a studiat doparea silicaților tip apatit cu ioni de Bi^{3+} , folosiți în multe alte rețele gazdă conform datelor din literatură [15,16]. Ionii de Bi^{3+} ($6s^26p^3$) generează luminescența în rețeaua gazdă prin tranziții electronice între nivelul fundamental $6s^2$ și nivelele $6s$, $6p$ din starea sa excitată [17]. Prin tranzițiile: $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$; $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, ionii de Bi^{3+} generează benzi largi de absorbție în domeniul UV sau nUV. De menționat este că tranzițiile electronice de tipul: $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$, $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ sunt strict interzise de regulile de selecție Δj [18,19].

A fost investigată variația luminescenței apatitei de tipul $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, la doparea cu diferite concentrații de ion activator de Bi^{3+} , raportate la 10 moli La, după cum urmează:

0,25%, 0,50%, 1,00%, 1,50%, 2,00%; 3,00% Bi. În Figura 6.5, sunt prezentate spectrele de excitare și emisie luminescentă a apatitelor cu conținutul variabil de Bi.

Spectrele de excitare din Figura 6.5.a, sunt constituite din 2 benzi largi, cu maxime situate la 227 nm și 301 nm, indiferent de concentrația ionului dopant. Ionii de Bi^{3+} , substituind cationii de La^{3+} ai rețelei gazdă de apatit, pot să ocupe simultan pozițiile I (4f), NC9 și II (6h), NC7. Diferența între razele ionice ale celor doi cationi: $r_{\text{La}^{3+}(\text{I})} = 1,216\text{Å}$ și $r_{\text{Bi}^{3+}(\text{I})} = 1,17\text{Å}$ de $0,046\text{Å}$; respectiv $r_{\text{La}^{3+}(\text{II})} = 1,1\text{Å}$ și $r_{\text{Bi}^{3+}(\text{II})} = 1,03\text{Å}$ de $0,07\text{Å}$ arată preferința ionilor de Bi^{3+} de a se fixa în poziția (I), fapt confirmat de teoria lui Blasse. În această poziție, legăturile Bi-O sunt mai lungi și mai slabe, energia de excitare pentru cationii de Bi^{3+} fiind mai mică, cu o lungime de undă mai mare. Astfel, maximele de excitare de la 227 nm și 301 nm, pot fi atribuite tranzițiilor $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ ale ionilor de Bi^{3+} încorporați în pozițiile La(II), respectiv La(I), conform cu datele din literatură [20]. Spectrele de emisie (Figura 6.5.b), sunt constituite dintr-o bandă largă, asimetrică, cu un maxim situat la 442 nm și un umăr la 465 nm. Cele două maxime de emisie sunt datorate tranzițiilor $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ în ionii de Bi^{3+} (I), respectiv Bi^{3+} (II). Interesant de observat este că raportul între intensitățile celor două benzi de emisie scade odată cu creșterea concentrației activatorului.

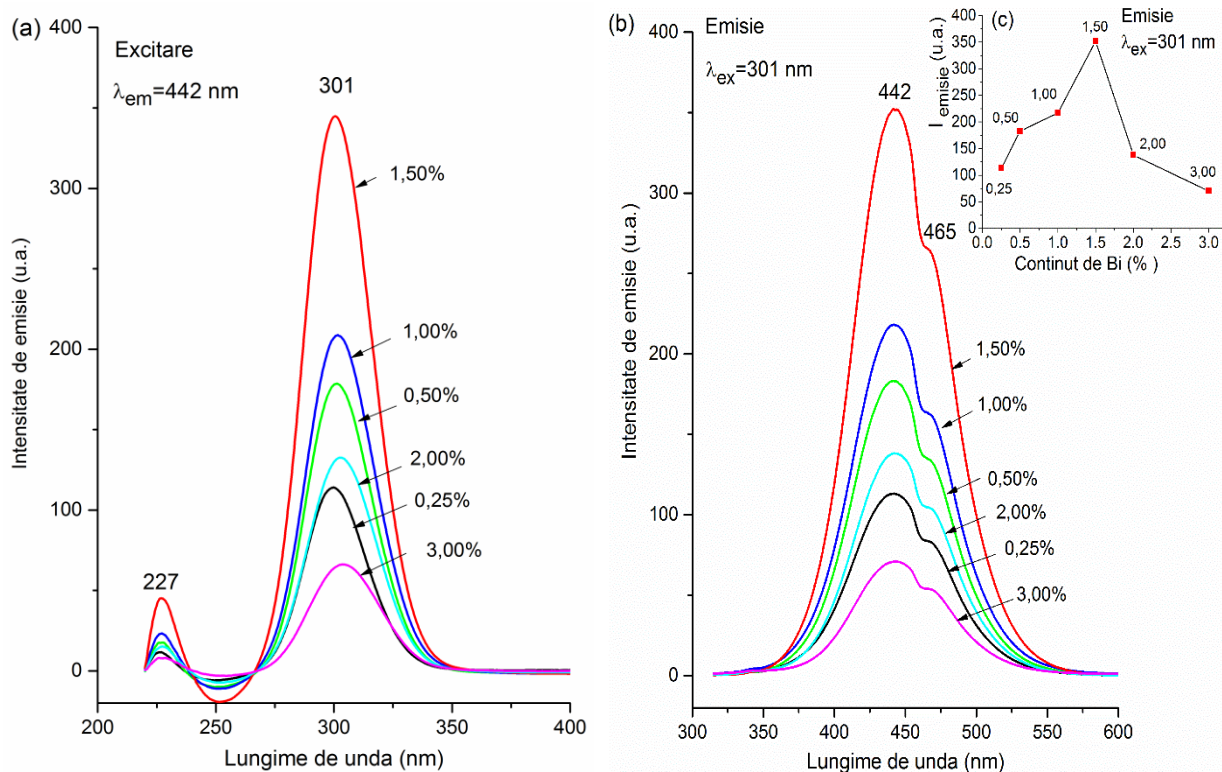


Figura 6.5. Spectrele de excitare (a), de emisie (b) și variația intensității de emisie cu concentrația de Bi^{3+} în silicatul de lantan $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3:\text{Bi}$

Acest comportament sugerează faptul că la o concentrație mai mare de activator numărul de cationi dopanți încorporați la poziția II crește. Până la un dopaj de 1,5% Bi^{3+} , are loc o creștere a intensității de emisie urmată de reducerea dramatică a luminescenței peste această valoare, ca urmare a fenomenului de *stingere a luminescenței*. Acest fenomen, care scade intensitatea fluorescenței unei substanțe poate fi cauzat de diferite procese cum ar fi: transfer de energie neradiativ între centrul luminescent și rețeaua gazdă, coliziuni la concentrații mari de activator [7].

Prin configurația electronică pe care o are ionul de Bi^{3+} în afara $6s^2$, proprietățile optice ale luminoforilor cu Bi sunt puternic influențate de numărul de coordinare și de înconjurarea locurilor din rețea în care activatorul este încorporat [21]. Luminescența produsă de ionii de Bi^{3+} , poate fi modulată de la: UV, albastru la verde, în funcție de simetria rețelei gazdă, aspecte care vor fi discutate în subcapitolul 6.1.2.

În concluzie, luminescența apatitelor poate fi controlată prin alegerea corespunzătoare a activatorului: roșu (Eu^{3+}), albastru (Ce^{3+} , Bi^{3+}), verde (Tb^{3+}), iar intensitatea de emisie este influențată de concentrația de activator folosită. Pentru fiecare activator în parte este necesară determinarea concentrației optime care produce o intensitate maximă de emisie.

6.1.5 pH-ului mediului de precipitare

A fost studiată luminescența apatitei $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} (CYSO:Ce,Tb) sintetizată prin *Precipitare simplă*, la pH diferit, cu exces molar de 40% TEOS, pentru a evidenția influența condițiilor de sinteză asupra luminescenței materialului.

În Figura 6.19, sunt prezentate spectrele de excitare și emisie ale apatitelor, puternic influențate de valoarea pH-ului din timpul precipitării [32]. Spectrele de excitare (Figura 6.19.a, b) sunt compuse din benzi largi, fapt ce sugerează că ionii activatori de Ce^{3+} și Tb^{3+} formează centre luminescente în poziții diferite ale structurii cristaline. Spectrele de excitare în banda Ce^{3+} (Figura 6.19.a) sunt dominate de benzile situate peste 260 nm, în timp ce spectrele de excitare în banda Tb^{3+} (Figura 6.19.b) sunt dominate de benzi sub 260 nm.

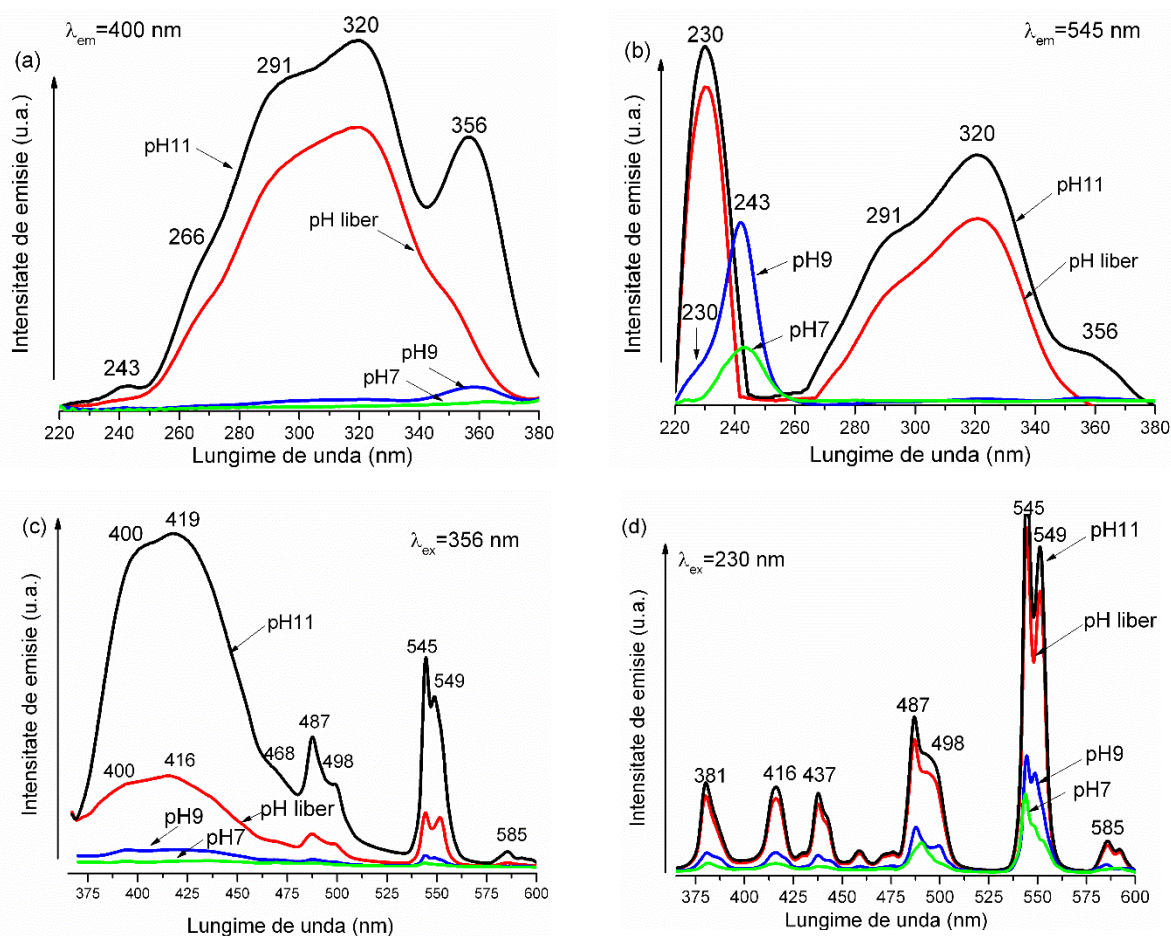


Figura 6.19. Spectrele de excitare în banda Ce^{3+} (a), Tb^{3+} (b) și spectrele de emisie corespunzătoare (c, d) ale probelor preparate la pH-uri diferite cu exces molar de 40% TEOS

Studiind Figura 6.19.a, se poate observa că probele obținute la pH 7 și pH 9 prezintă o excitabilitate foarte scăzută, pusă pe seama faptului că probele sunt impure din punct de vedere structural, conținând Y_2O_3 (pH 7) și Y_2SiO_5 (pH 9), confirmate de XRD (subcapitolul 5.5). Proba obținută la pH 11, având o singură fază cristalină de apatit, prezintă un grad de excitabilitate ridicat în domeniul 260÷380 nm, datorat tranzițiilor electronice ale Ce^{3+} între nivelul fundamental $4f^1$, splitat de câmpul cristalin și nivelul 5d. Banda mică de la 243 nm este specifică tranzițiilor care au loc în ionii de Tb^{3+} . Deși proba obținută la pH liber este de asemenea pură structural, benzile situate la 298 nm, 320 nm sunt mai scăzute ca intensitate, în timp ce banda de la 367 nm este abia vizibilă sub forma unui mic umăr. Pentru a atribui aceste benzi de excitare trebuie să luăm în considerare faptul că apatitele conțin două poziții diferite pentru cationii majoritari Ca^{2+} și Y^{3+} , M(I), cu poziția Wyckoff 4f, CN9, simetrie C3; M (II), cu poziția 6h, CN7, simetrie Cs [33,34]. Pozițiile M (I) pot fi ocupate atât de Y^{3+} cât și de Ca^{2+} , pe când locurile M (II) sunt ocupate numai de Y^{3+} [33]. Astfel, ionii de Ce^{3+} și Tb^{3+}

pot ocupa arbitrar 4 poziții cationice: Ca (I), Y (I), Ca (II), Y (II), caracterizate de simetrii diferite C3 și Cs. Ținând cont de razele ionice ale activatorilor Ce^{3+} ($r_I = 1,196 \text{ \AA}$, NC9; $r_{II} = 1,07 \text{ \AA}$, NC7) și Y^{3+} ($r_I = 1,095 \text{ \AA}$, NC9; $r_{II} = 0,98 \text{ \AA}$, NC7) cât și de ale cationului dominant Y^{3+} ($r_I = 1,075 \text{ \AA}$, NC9; $r_{II} = 0,96 \text{ \AA}$, NC7) este foarte probabil ca activatorii să substituie ytriul din ambele poziții cu simetrie C3 și Cs.

Prezența benzilor multiple de excitare din Figura 6.19.a, poate fi atribuită formării de centre luminescente ale ceriului în locurile M (I) și M (II) cât și divizării nivelului excitat $5d$, datorită influenței câmpului cristalin [35]. Spectrele de excitare în banda Tb^{3+} (Figura 6.19.b), ale probelor cu structură pură de apatit (pH 11, pH liber) surprind apariția unei benzi intense la 230 nm, atribuită tranzițiilor $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ în ionii de Tb^{3+} [35,36] alături de benzile largi ale Ce^{3+} , în timp ce spectrele probelor cu puritate scăzută (pH 7, pH 9) prezintă o singură bandă centrată la 243 nm. Încorporarea Tb^{3+} în alte rețele gazdă decât cea de apatit, cum ar fi Y_2O_3 (pH 7) sau Y_2SiO_5 (pH 9), conduce la translatarea picului de excitare de la 230 nm (pH 11, pH liber) spre lungimi de undă mai mari (243 nm). Micul umăr de excitare de la 230 nm, din proba pH 9, indică prezența fazei de apatit în cantitate mică, în conformitate cu rezultatul XRD (subcapitolul 5.5). Prin excitare cu 365 nm, spectrele de emisie (Figura 6.19.c), prezintă o bandă largă, asimetrică a Ce^{3+} , cu două maxime situate la 400 nm și 419 nm, care se extinde spre lungimi de undă mai mari, surprinzând patru benzi bine definite ale Tb^{3+} , în intervalul 475÷585 nm. Emisia ceriului constă din tranzițiile intra-configuraționale tipice $d \rightarrow f$, din starea excitată d în starea fundamentală a ionilor de Ce^{3+} ($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$), splitată de cuplarea spin-orbită [35]. Excitarea cu 230 nm și 245 nm (Figura 6.19.d), dezvăluie toate liniile terbiului situate în domeniile albastru, verde și roșu specifice tranzițiilor $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4$) [35]. Reprezentarea schematică a emisiilor Ce^{3+} și Tb^{3+} , împreună cu transferul de energie între cei doi cationi, poate fi urmărită în Figura 6.20.a [32]. Atunci când luminoforul este excitat cu 365 nm, radiația UV este absorbită de Ce^{3+} și apoi este transferată, din starea excitată $5d$ către starea excitată 5D_3 a Tb^{3+} . Emisii de intensitate scăzută pot să apară în Tb^{3+} datorită tranzițiilor electronice de pe nivelul 5D_3 pe nivelele 7F_j ($j = 6, 5, 4$), fiind însă acoperite de emisia Ce^{3+} în domeniul 400÷450 nm. O parte din energie este transferată non-radiativ între nivelurile 5D_3 și 5D_4 ale Tb^{3+} . Tranzițiile electronice de pe nivelul $^5D_4 \rightarrow ^7F_{4,5,6}$, generează bine cunoscutele emisii ale Tb^{3+} , situate în domeniile spectrale: albastru (487 nm, 498 nm), verde (545 nm) și roșu (585 nm).

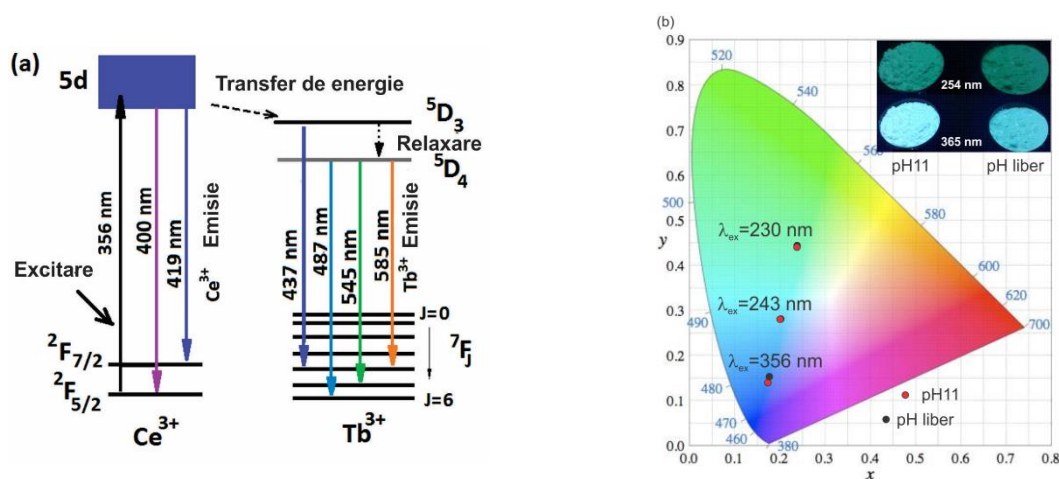


Figura 6.20. Diagrama nivelurilor de energie prezentând transferul energetic între Ce^{3+} și Tb^{3+} în rețeaua de apatit (a), Diagrama cromatică și culorile de emisie sub lampa UV ale luminoforilor pH11 și pH liber preparați cu exces molar de 40% TEOS (b)

Diagrama cromatică a probelor constituite din fază pură de apatit este prezentată în Figura 6.20.b, alături de imaginile sub lumină UV ale luminoforilor pH 11 și pH liber [32].

Calculul coordonatelor cromatice plasează apatitele astfel: ► în zona albastră ($x = 0,175$; $y = 0,141$ pH 11 și $x = 0,178$; $y = 0,155$ pH liber) dacă sunt excitate cu 356 nm; ► în zona turquoise-alb ($x = 0,239$; $y = 0,279$ pH 11 și $x = 0,243$; $y = 0,280$ pH liber) prin excitație cu 243 nm; ► în zona verde deschis ($x = 0,248$; $y = 0,449$ pH 11 și $x = 0,250$; $y = 0,453$ pH liber) prin excitație cu 230 nm.

La excitația cu radiație luminoasă cu aceeași lungime de undă, nu se observă diferențe semnificative de culoare între probele pH 11 și pH liber, diferența constând în intensitatea de emisie. Intensitatea de emisie a probei pH 11 este de aproximativ trei ori mai mare decât cea a probei pH liber.

7. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE SILICAȚILOR CU STRUCTURĂ DE APATIT

7.1 Efectul dopării cu Bi^{3+} la cationul La^{3+} , asupra conductivității ionice a $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$

În acest studiu s-a urmărit efectul concentrației ionilor dopanți de Bi^{3+} și al temperaturii de sinterizare asupra compoziției, structurii și conductivității ionice a apatitelor descrise de formula: $\text{La}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$). Calcinarea pulberilor de

apatit s-a făcut la 1200°C, 4h, iar sinterizarea ceramicilor la 1400°C, 6h. Proba dopată cu 1,5% Bi ($x = 0,15$), a fost sinterizată și la 1500°C. Cantitatea experimentală de Bi, încorporată în rețeaua de apatit, a fost evidențiată prin măsurători ICP-OES, aspect care nu a fost discutat în literatură până în prezent. Alegerea ionului dopant a fost făcută ținând cont de faptul că Bi^{3+} , datorită structurii electronice, poate să determine o polarizabilitate ridicată în rețeaua oxidică ce poate îmbunătăți mobilitatea ionilor de O^{2-} , contribuind la creșterea conductivității materialului [1]. De altfel, Bi^{3+} este folosit ca dopant în diferite sisteme oxidice pentru îmbunătățirea conductivității ionice și a sinterabilității materialului [2,3]. Literatura prezintă diferite varietăți de apatit dopate cu Bi^{3+} care au conductivități în domeniul $3,1 \cdot 10^{-6} \div 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, la 700°C [4,5]. Prin RSS, s-au obținut apatite de tipul $\text{La}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($x = 0,5 \div 2$), cu conductivități superioare, de $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ la 700°C [6].

7.1.1 Caracterizarea structurală

Difractogramele XRD prezentate în Figura 7.1, arată că toate pulberile conțin fază de apatit cristalizată în sistem hexagonal [7]. Linia principală de difracție a structurii de apatit cu formula $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, corespunzătoare PDF 530291, este centrată la un unghi de difracție $2\theta = 30,7^\circ$ și corespunde planului cristalin cu indice Miller [221].

Probele prezintă mici linii adiționale de difracție, atribuite unei faze secundare de La_2SiO_5 (PDF 10742011) (Figura 7.1.a), care dispare după tratamentul de sinterizare al materialului pastilat (Figura 7.1.b).

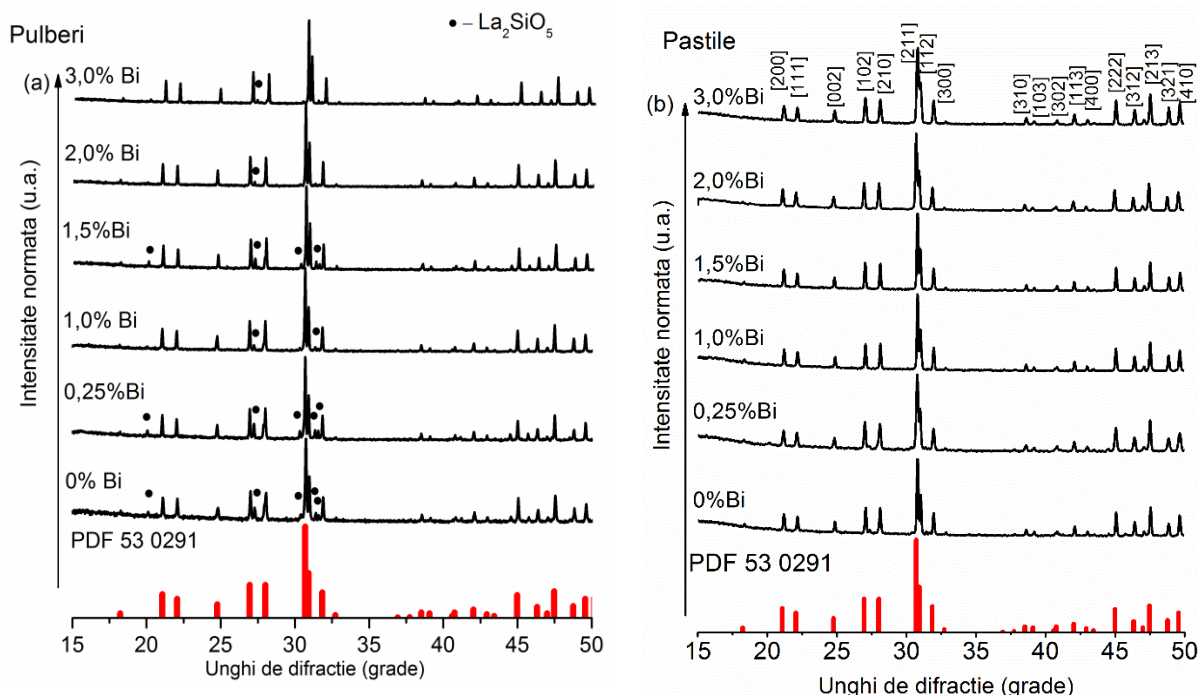


Figura 7.1. Difractogramele XRD ale pulberilor (a) și ceramicilor (b) cu structură de apatit

Au fost testate mai multe tipuri de simetrii spațiale: $P6_3/m$ (176), $P6_3$ (173) și $P-3$ (147) și cea mai bună potrivire cu modelul experimental de difracție al pulberilor de apatit fost obținută pentru $P-3$ (147) conform ICSD 1526451 ($a = b = 9.725 \text{ \AA}$, $c = 7.189 \text{ \AA}$, $V = 588.831 \text{ \AA}^3$) [8]. Parametrii rețelei cristaline, poziția atomilor în rețea și factorii de ocupare ai atomilor s-au determinat prin rafinare Rietveld folosind softwear-ul *Reflex* al *BIOVIA Materials Studio* [9]. Rafinarea structurală a probelor a permis determinarea poziției structurale a La la care se încorporează Bi. În apatitele cu grupare spațială de tipul $P-3$ (147), ionii de La^{3+} pot ocupa diferite poziții cristalografice: La1/La2 cu coordinare 9 (2d) și La3 cu coordinare 7 (6g) [8]. S-a constatat că cea mai bună potrivire a modelelor experimentale de difracție ale pulberilor au fost obținute pentru atomii de Bi ocupând poziția La3. Raza ionică a La^{3+} în pozițiile La1/La2 este $1,216 \text{ \AA}$ iar în poziția La3 este de $1,1 \text{ \AA}$ [10]. Pentru proba dopată cu 1,5% Bi sinterizată la 1400°C , fitarea parametrilor XRD este prezentată în Figura 7.2.a, alături de aranjamentul atomilor în vecinătatea canalului O5-O6 (Figura 7.2.b) și de coordonarea lantanului în cele trei poziții: La1, La2, La3 (Figura 7.2.c) [7].

Parametrii structurali rafinați sunt sumarizați în Tabelul 7.1 [7]. Se poate observa că parametrii de rețea nu se modifică substanțial odată cu nivelul de dopare cu bismut, deoarece razele celor doi cationi, La^{3+} și Bi^{3+} , sunt practic egale ($1,03 \text{ \AA}$ pentru NC6) [10].

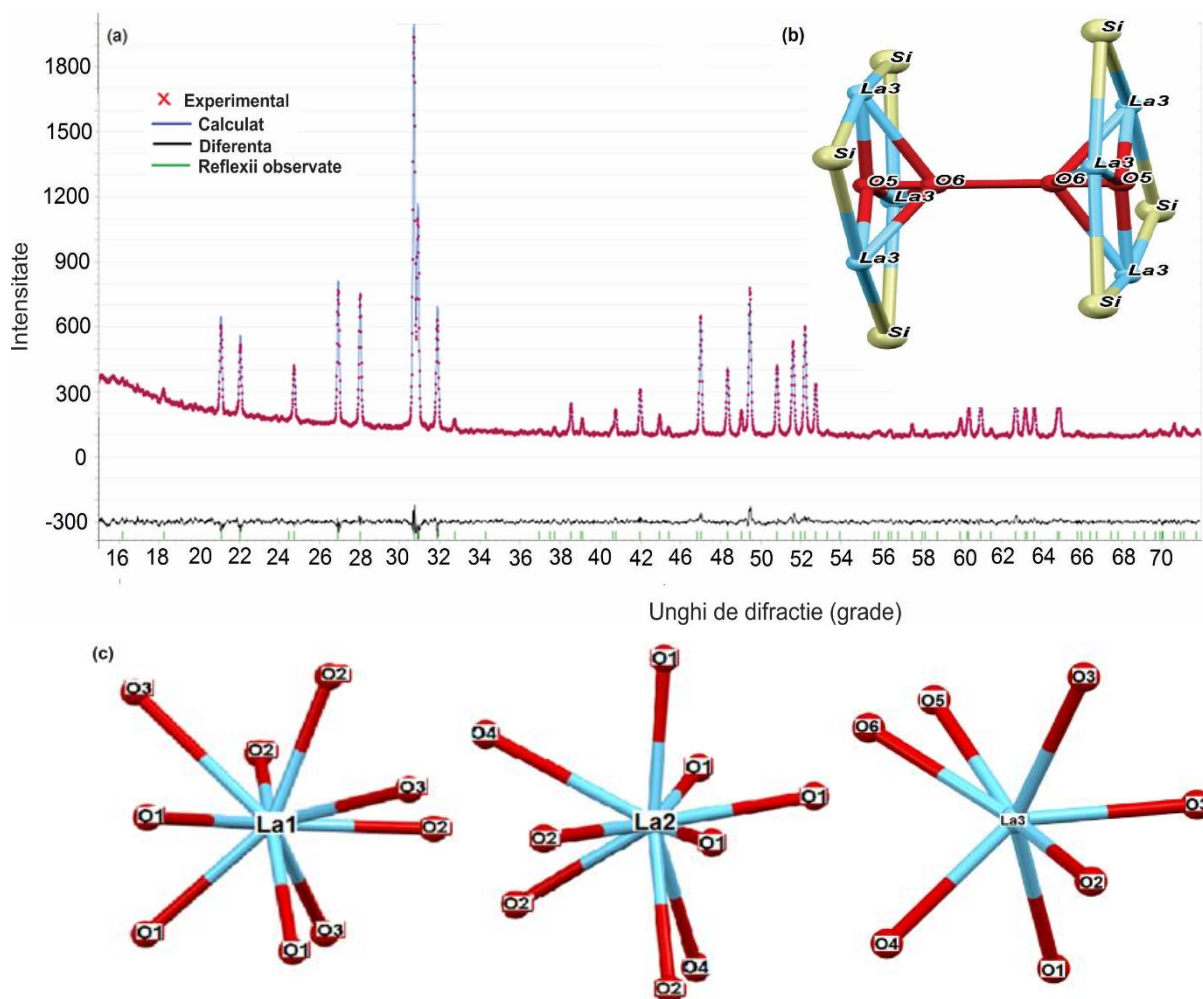


Figura 7.2. Difractogramele XRD ale pulberii de apatit cu 1,5% Bi sinterizate la 1400°C (a); dispunerea atomilor în vecinătatea canalelor de oxigen (inset b); coordineri ale La (c)

Dimensiunea efectivă a cristalitelor (D_{ef}) și deformările rețelei cristaline (ϵ) au fost evaluate cu ajutorul relației Williams-Hall [11] și sunt prezentate în Tabelul 7.1. Densitățile teoretice (D_t), obținute din parametrii rețelei cristaline, densitățile aparente (D_m), măsurate cu ajutorul principiului lui Arhimede și densitățile relative (D_r), obținute din raportul celor două menționate anterior sunt și ele precizate în Tabelul 7.1.

Tratamentul termic de sinterizare, efectuat la 1400°C, 6h, a condus la obținerea unor ceramici cu densități relative cuprinse între 79,41% și 87,09%. Densitatea probei dopată cu 1,5% Bi a crescut la 91,63% în urma sinterizării la 1500°C, 6h.

Tabel 7.1. Parametrii microstructurali rafinați și densitățile ceramicilor tip apatit

Parametrii de rețea	Nivelul teoretic de dopare cu Bi (%) ¹					
	0,0	1,0	1,5	1,5 *	2,0	3,0
a = b (Å)	9,723	9,724	9,721	9,725	9,725	9,721
c (Å)	7,187	7,190	7,195	7,189	7,190	7,192
V (Å ³)	588,497	588,820	588,813	588,822	588,831	588,604
R _p (%)	4,45	3,72	3,29	3,79	2,63	3,38
R _{wp} (%)	6,07	4,84	4,21	5,45	3,35	4,35
F _{ocup} O5	1,000	0,988	0,905	0,828	0,998	1,000
F _{ocup} O6	0,239	0,293	0,197	0,128	0,078	0,432
D _{ef} (nm)	86	83	95	118	74	58
ε · 10 ⁻⁴ (%)	5,520	5,170	4,070	3,300	5,300	7,200
D _m (g/cm ³)	4,889	4,530	4,581	5,155	4,428	4,490
D _t (g/cm ³)	5,614	5,622	5,327	5,626	5,630	5,654
D _r (%)	87,09	80,58	81,41	91,63	78,65	79,41

*Proba sinterizată la 1500°C ; ¹ raportat la 10 moli La

Ceramicile dopate cu 1,5% Bi prezintă cele mai mari dimensiuni de cristalite (95 nm la 1400°C/118 nm la 1500°C) și cele mai mici valori ale deformărilor rețelei (4,07 la 1400°C/3,30 la 1500°C) în funcție de temperatura de sinterizare.

7.1.2 Caracterizarea morfologică și compozițională

Morfologia ceramicilor obținute prin dopare cu Bi³⁺ a fost studiată cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj, imaginile obținute fiind prezentate în Figura 7.3 [7]. Se poate observa că omogenitatea și gradul de compactare al ceramicilor sunt influențate de nivelul de dopare cu bismut. Proba nedopată este omogenă și bine densificată, compusă din granule rotunjite cu o suprafață neclară care prezintă nervuri foarte fine. Mărimea granulelor variază între 1,0 μm și 2,5 μm. Doparea cu 1,5% Bi conduce la formarea unui material dens aproape neporos, constând din granule bine formate, alungite și compacte, fiind lipite unele de celelalte prin suprafețe clare. La doparea cu 3,0% Bi are loc o creștere a porozității, granulele având un aspect neregulat cu efect de suprafață rugoasă, cel mai probabil datorită volatilizării Bi₂O₃. Această caracteristică este confirmată de o densitate scăzută a probei (4,490 g/cm³) comparativ cu probele 0% Bi (4,889 g/cm³) și 1,5% Bi (4,581 g/cm³), sinterizate la 1400°C.

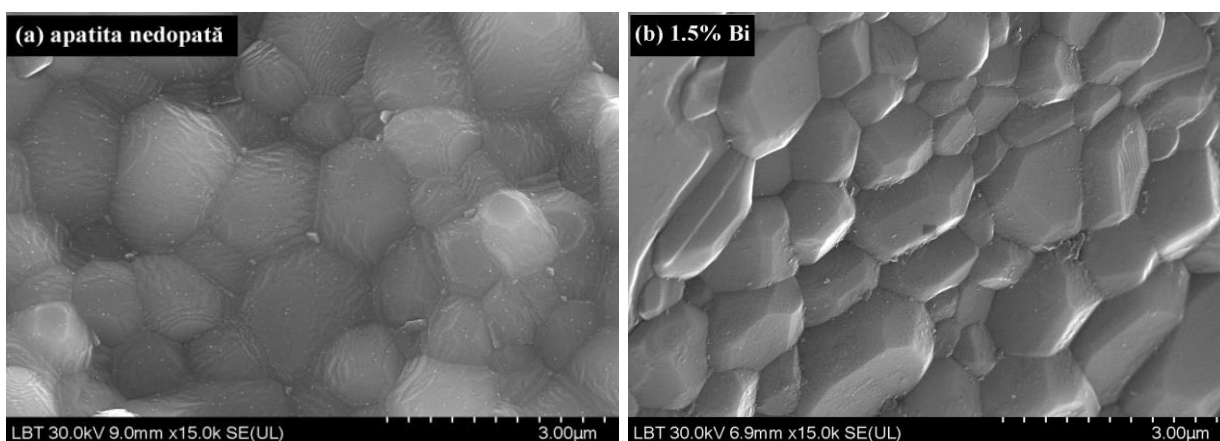


Figura 7.3. Imagini SEM (a,b) ale ceramicilor tip apatit nedopate și dopate cu Bi

Prin măsurători ICP-OES, s-a evaluat compoziția elementală reală (La-Bi), a ceramicilor sinterizate la 1400°C. S-a determinat astfel conținutul de Bi care este de aproximativ două ori mai mic decât valoarea teoretică, fapt datorat cel mai probabil unei volatilizări pe parcursul tratamentelor termice repetate [12]. Totuși, formarea acestor compuși volatili contribuie la o dispersare uniformă și avansată a Bi în rețeaua gazdă de apatit. Rezultatele experimentale ale analizei ICP-OES sunt prezentate alături de formulele teoretice ale apatitelor obținute, în Tabelul 7.2 [7].

Tabel 7.2. Compoziții teoretice și experimentale ale apatitelor pe baza rezultatelor ICP-OES

Cod proba	Date teoretice			Date experimentale ICP-OES			
	Formula Apatit	La _{teor} (mg)	Bi _{teor} (mg)	La _{exp} (mg) [*]	Bi _{exp} (mg) [*]	Formula Apatit	Bi (moli)
0,0 % Bi	La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	34,92	0,00	35,09	0,00	La _{10,04} (SiO ₄) ₆ O _{3,06}	0,00
1,0 % Bi	La _{9,9} Bi _{0,1} (SiO ₄) ₆ O ₃	34,44	0,52	34,10	0,29	La _{9,80} Bi _{0,06} (SiO ₄) ₆ O _{2,79}	0,06
1,5 % Bi	La _{9,85} Bi _{0,15} (SiO ₄) ₆ O ₃	34,20	0,78	34,56	0,41	La _{9,95} Bi _{0,08} (SiO ₄) ₆ O _{3,04}	0,08
2,0 % Bi	La _{9,8} Bi _{0,2} (SiO ₄) ₆ O ₃	33,97	1,04	35,31	0,53	La _{10,18} Bi _{0,10} (SiO ₄) ₆ O _{3,42}	0,10
3,0 % Bi	La _{9,7} Bi _{0,3} (SiO ₄) ₆ O ₃	33,51	1,56	33,99	1,08	La _{9,84} Bi _{0,21} (SiO ₄) ₆ O _{3,07}	0,21

^{*} corespunzător pentru 0,05 g probă

Studiind formulele compoziționale determinate în urma evaluării ICP-OES, se observă că proba dopată cu 1,5% Bi are compoziția cea mai apropiată de formula teoretică.

Cu ajutorul analizei XPS a fost evaluată starea de oxidare a elementelor constitutive ale apatitei dopată cu 1,5% Bi și sinterizată la 1500°C. Datele obținute în urma măsurătorilor au fost analizate folosind softul Casa. Au fost înregistrate nivelurile de bază ale orbitalilor La 3d, Bi 4f și Si 2s iar cuantificarea lor este dată în Figura 7.4 [7].

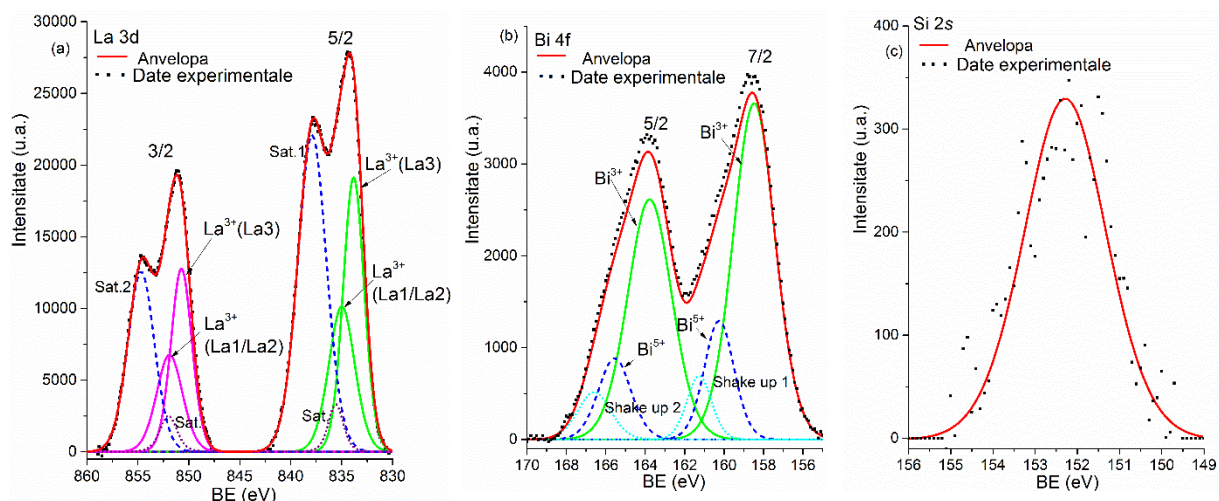


Figura 7.4. Spectrele XPS pentru La 3d (a), Bi 4f (b), Si 2s (c) ale probei 1,5%Bi sinterizată la 1500°C și curbele corespunzătoare de deconvoluție și fitare

În cazul specific al La 3d, datele experimentale au fost fitate folosind două linii poziționate la 837,7 eV; 834,3 eV și la 854,5 eV; 851,1 eV pentru fiecare dublet 5/2, respectiv 3/2. Acestea, corespund celor două poziții neechivalente ale La în interiorul celulei elementare, în rețeaua de apatit. În plus, au fost luate în considerare două linii satelit de tip *Shake up* pentru fiecare dublet. Ele reprezintă anvelopele care explică divizarea multiplă a liniei de bază La 3d. În ceea ce privește Bi 4f, au fost găsite două poziții neechivalente, la energii de legătură de 158,6eV și 163,8eV, corespunzătoare dubletelor spin-orbită de 7/2 și respectiv 5/2. Ele sunt asociate cu stările de oxidare ale Bi³⁺ și Bi⁵⁺. De asemenea, în spectru sunt observate două poziții ale satelitului de tip *Shake up* (1 și 2), corespunzătoare pierderilor de energie fotoelectronice asociate cu excitarea unui electron suplimentar din banda de valență în banda de conducție. Deoarece spectrul la nivelul Si 2p, utilizat de obicei în analizele XPS, se suprapune cu spectrul La 3d, s-a înregistrat nivelul de bază al Si 2s. Spectrul este prezentat în Figura 7.4.c, maximul fiind poziționat la o energie de legătură de 152,3 eV.

7.1.3 Caracterizarea prin spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru efectuarea măsurătorilor de conductivitate ionică, pulberile de apatit au fost pastilate prin presare la 127 MPa și apoi sinterizate în aer. Pe ambele suprafețe ale pastilelor ceramice a fost aplicată pastă conductivă de Ag, cu rol de electrod, care a fost fixată printr-un tratament termic la 400°C, 1h. Conductivitățile ionice ale ceramicilor cu structură de apatit

dopate cu Bi^{3+} au fost determinate prin măsurători de impedanță electrochimică, efectuate în domeniul de frecvență: 0,1 Hz÷300 KHz, la temperaturi cuprinse între 300÷600°C, cu un gradient de 50°C, în atmosferă de aer. Procesele electrochimice elementare care au loc în ceramicile cu structură de apatit au fost evidențiate cu ajutorul unor circuite electrice echivalente corespunzătoare (RC) în planul numerelor complexe [13]. Figura 7.5 prezintă spectrele tipice de impedanță Nyquist, măsurate la 500°C, ale ceramicilor sinterizate la 1400°C alături de spectrele Nyquist ale probei 1,5% Bi, măsurate la diferite temperaturi.

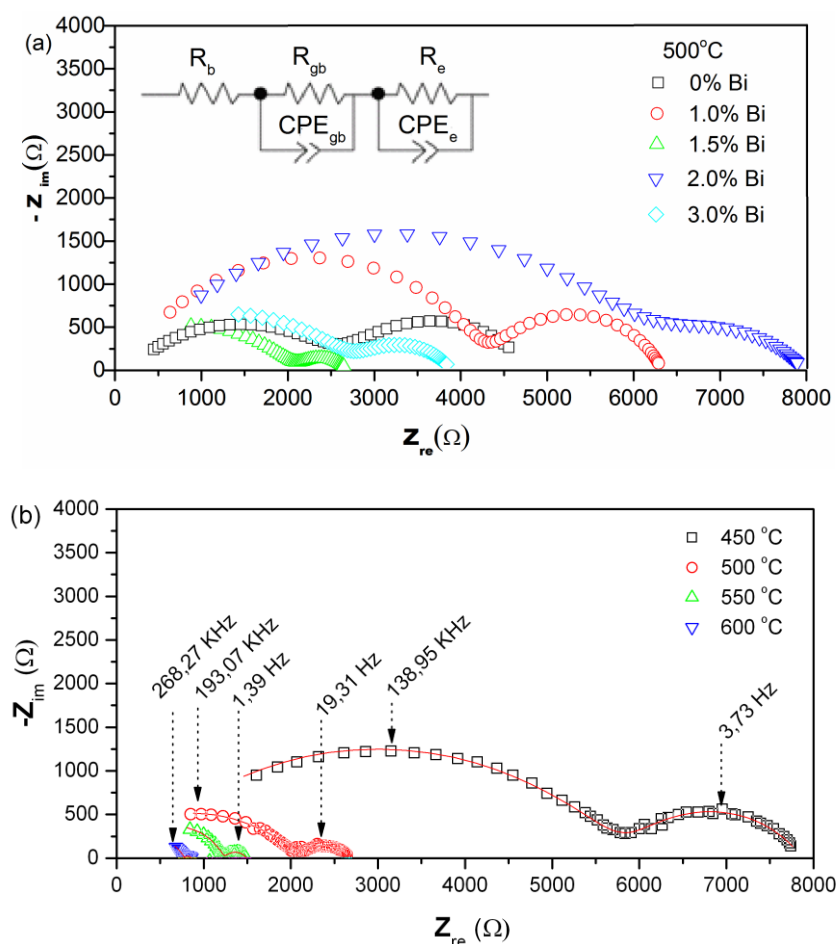


Figura 7.5. Graficele Nyquist ale ceramicilor tip apatit măsurate la 500°C și circuitul electric echivalent (a); variația cu temperatura a impedanței probei 1,5% Bi sinterizată la 1400°C (b)

Așa cum se poate observa, proba dopată cu 1,5% Bi prezintă cea mai scăzută rezistență a proceselor elementare, un indiciu al conductivității crescute [7]. Spectrul de impedanță constă în două semicercuri ușor distorsionate. Semicercul din domeniul frecvențelor mari (stânga), cu o valoare a capacității de $C_{gb} = 1,97 \cdot 10^{-10}$ F pentru proba cu 1,5% Bi, este asociat cu răspunsul interfeței granulare, fiind în concordanță cu alte date

raportate în literatură [14]. În cazul aceleiași probe, semicercul din domeniul frecvențelor mici (dreapta), are valoarea capacității de $C_e = 1,11 \cdot 10^{-5}$ F și poate fi identificată ca fiind contribuția proceselor electrochimice care au loc la suprafața metalică a electrodului. Deoarece în literatură capacitanța materialului în faza de volum se situează în domeniul 10^{-12} F, contribuția conductivității prin această fază este inclusă în rezistorul de serie R_b al circuitului echivalent electric împreună cu contribuția mult mai mică a firelor și contactelor electrice [14]. Circuitul electric echivalent, prezentat în Figura 7.5.a, conține alături de rezistențele asociate materialului în faza de volum, interfeței granulare și electrodului (R_b, R_{gb}, R_e), două elemente de fază constantă (CPE_{gb}, CPE_e), ajutând la fitarea circuitelor imperfecte RC. Rezultatele procedurii de fitare pentru proba 1,5% Bi sinterizată la 1400°C sunt prezentate în Tabelul 7.3 [7]. Influența temperaturii asupra impedanței ceramicii dopate cu 1,5% Bi prezentată în Figura 7.5.b, arată că impedanța probei scade odată cu creșterea temperaturii.

Tabel 7.3. Parametrii de fitare la diferite temperaturi ai ceramicii 1,5% Bi, sinterizate la 1400°C

Temperatura (°C)	R_b (Ω)	R_{gb} (Ω)	R_e (Ω)	CPE_{gb} (F)	CPE_e (F)
350	$1,08 \cdot 10^3$	$4,41 \cdot 10^4$	$1,88 \cdot 10^4$	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$6,45 \cdot 10^{-7}$
400	$7,32 \cdot 10^2$	$1,87 \cdot 10^4$	$5,35 \cdot 10^3$	$1,27 \cdot 10^{-10}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$
450	$4,21 \cdot 10^2$	$5,73 \cdot 10^3$	$2,01 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^{-10}$	$7,33 \cdot 10^{-6}$
500	$3,18 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^3$	$6,82 \cdot 10^2$	$1,97 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$
550	$2,82 \cdot 10^2$	$1,12 \cdot 10^3$	$2,61 \cdot 10^2$	$2,17 \cdot 10^{-10}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
600	$1,03 \cdot 10^2$	$6,78 \cdot 10^2$	$7,86 \cdot 10^1$	$1,81 \cdot 10^{-10}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$

Conductivitatea totală a fost calculată pe baza raportului dintre grosimea pastilei ceramice și aria electrodului aplicat pe aceasta (L/S), ținând cont de rezistențele fazelor elementare R_b, R_{gb} conform ecuației 7.1 [15].

$$\sigma_{Tot} = \frac{L}{(R_b + R_{gb}) \times S} \quad 7.1$$

Valorile obținute pentru conductivitatea probelor la 500°C sunt prezentate în Tabelul 7.4, alături de factorii pre-exponențiali (σ_0) și energiile de activare (E_a) [7]. Conductivitatea ionică este influențată de mobilitatea ionilor O^{2-} , care depinde la rândul ei de dezordinea

structurală din rețeaua de apatit [16]. În acest caz, conductivitatea apatitelor sinterizate la 1400°C crește de la $6,46 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (0,0% Bi) la $9,22 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (1,5% Bi) apoi scade la $5,08 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (3,0% Bi). Variația conductivității apatitelor poate fi atribuită defectelor de rețea, care pot afecta migrația ionilor de O^{2-} interstițiali în funcție de nivelul de dopare cu Bi.

Tabel 7.4. Conductivitățile la 500°C, factorii pre-exponentiali și energiile de activare ale conductivității ionice pentru apatitele dopate cu Bi

Cod probă	Conținut de bismut în apatit (moli)		L/S (cm^{-1})	$\sigma_{500^\circ\text{C}}$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\text{S} \cdot \text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
	Teoretic	Experimental ¹				
0,0% Bi	0,00	0,00	0,195	$6,46 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^4$	0,89
1,0% Bi	0,10	0,06	0,202	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^4$	0,86
1,5% Bi	0,15	0,08	0,260	$9,22 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^4$	0,84
1,5% Bi*	0,15	0,08	0,445	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^4$	0,77
2,0% Bi	0,20	0,10	0,217	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^4$	0,87
3,0% Bi	0,30	0,21	0,197	$5,08 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^4$	0,88

L- grosime pastilă; S- arie electrod pe pastilă; * proba sinterizată la 1500°C; ¹ din ICP

Așa cum poate fi observat din datele prezentate, concentrația cationului dopant de Bi^{3+} nu influențează semnificativ conductivitatea probelor sinterizate la 1400°C, valorile fiind situate într-un interval restrâns ($3,89 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ și $9,22 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Temperatura de sinterizare are o influență mult mai mare asupra conductivității, întrucât sinterizarea la 1500°C a probei cu 1,5% Bi duce la o creștere semnificativă a densității relative de la 81,41% la 91,63% și îmbunătățește conductivitatea măsurată la 500°C de la $9,22 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ la $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Astfel, conductivitatea obținută în aceste condiții este mai mare decât cea raportată în literatură la 650°C pentru o probă de apatit similară, de $1,46 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [5]. Conform rafinării Rietveld, probele cu cele mai mari conductivități (1,5% Bi și 1,5% Bi*) prezintă factorii de ocupare cei mai mici pentru pozițiile O5 și O6 (Tabelul 7.1) sugerând prezența vacanțelor de oxigen. Pe de altă parte, măsurătorile ICP-OES indică un ușor exces de oxigen, distribuit probabil aleator în rețeaua de apatit, oxigen care nu a putut fi identificat prin XRD întrucât nu ocupă poziții fixe în rețea. Este posibil ca Bi^{5+} identificat prin XPS în proba dopată cu 1,5% Bi* (Figura 7.4.b) să genereze un exces cationic și astfel să inducă oxigen interstițial liber în jurul poziției La3, care să ajute la conducție. O anumită contribuție în procesul de conducție poate fi dată de parametrii microstructurali (D_{ef} și ϵ) atâta timp cât ambele probe dopate cu 1,5% Bi prezintă cele mai mari dimensiuni de cristalite și cele mai

mici deformări ale rețelei (Tabel 7.1). Factorii mai sus menționați pot să explice conductivitățile mai mari ale celor două probe dopate cu 1,5% Bi.

Dependența de temperatură a conductivității totale pentru seria de compoziții de apatit a fost analizată folosind ecuația lui Arrhenius [15]:

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_a}{k_B \cdot T} \right) \quad 7.2$$

unde: σ - conductivitatea, σ_0 - factorul pre-exponențial asociat cu concentrația efectivă a ionilor mobili de oxigen, E_a - energia de activare pentru procesul de conducție, k_B - constanta Boltzmann iar T - temperatura absolută.

Graficele Arrhenius pentru fiecare compoziție studiată, împreună cu dreptele de fitare rezultate sunt prezentate în Figura 7.6 [7].

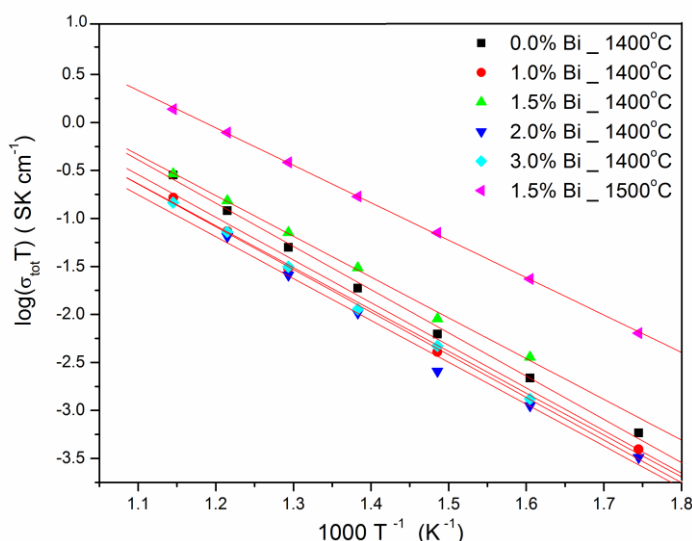


Figura 7.6. Graficul Arrhenius al conductivității totale pentru apatitele dopate cu Bi

Influența temperaturii asupra conductivității indică faptul că migrarea ionilor de oxigen este activată termic și depinde de compoziția apatitelor. Din panta și ordonata la origine a dreptelor fitate în graficul Arrhenius, au fost calculate energia de activare și factorul pre-exponențial. Valorile energiilor de activare obținute în acest studiu sunt apropiate de valorile raportate în literatură [5,16].

CONCLUZII GENERALE

Au fost preparate 73 de probe oxidice cu structură de tip apatit prin diferite metode de sinteză și dopate cu diferiți cationi de pământuri rare, metale tranziționale și post-

tranziționale care le conferă proprietăți speciale, îmbunătățite față de a altor materiale similare prezentate în literatură. Proprietățile luminescente și electrice ale apatitelor sunt influențate de metodele de sinteză și condițiile preparative. Probele sunt reunite în Anexa 4.

Apatitele cu proprietăți luminescente (62 de probe) au fost obținute prin următoarele metode: *Reacția în stare solidă*, *Precipitare*, *Combustie și Sol-Gel*.

* Obținerea unei faze pure de apatit prin *Reacția în stare solidă*, este influențată semnificativ de regimul de calcinare. Faza de apatit se formează fie prin calcinare lentă la 1200°C, 240', fie prin calcinare rapidă la 1400°C, 30'. S-a obținut o creștere pronunțată a dimensiunilor cristalitelor cu temperatura de calcinare, de la 74 nm (1000°C) la 217 nm (1400°C) și una mai puțin semnificativă, de la 137 nm (30') la 152 nm (480'), cu durata de calcinare. Emisiile fotoluminescente (FL) și catodoluminescente (CL) ale probelor, în domeniul spectral verde, au maximum situat la 544 nm, atribuit tranzițiilor electronice $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ în ionii de Tb^{3+} . Ambele tipuri de emisii prezintă o creștere în intensitate până la 1200°C, urmate de o scădere a intensității între 1200÷1400°C. Cele mai bune intensități de FL și CL au fost obținute prin calcinarea precursorului la 1200°C, 30', datorită unor procese radiative suplimentare, care apar ca urmare a prezenței în rețeaua de apatit a fazei secundare de Y_2O_3 .

* Pentru obținerea apatitei prin *Precipitare asistată de mW* s-au folosit diferiți agenți de precipitare: acid oxalic, acid citric, uree, amoniac, hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu. Faza de apatit s-a obținut doar în cazul utilizării hidroxidului de sodiu. Raportul stoichiometric între reactanți ($NO_3^- : TEOS = 1:0,6$) nu este suficient pentru obținerea fazei pure de apatit, fiind identificate și faze secundare de Y_2SiO_5 și Y_2O_3 .

* Desfășurarea reacției de precipitare este influențată considerabil de pH-ul mediului de reacție, datorită varietății de cationi implicați ($Ca^{2+}, Y^{3+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}$), care au viteze de precipitare și produse de solubilitate diferite. Gradul de precipitare al Ca (46,5%), crește odată cu creșterea pH-ului de la 7 la 11, în timp ce Y precipită aproape complet, indiferent de mediul de reacție. Acest comportament afectează compoziția precursorilor conducând la hidroxi-nitrat de ytriu, cu un grad de cristalinitate de 36% la pH 7. Creșterea pH-ului la 11 determină apariția fazei de carbonat de ytriu și scăderea cristalinității la 6%. Prin tratament termic precursorii își pierd porozitatea și devin complet cristalini. În condiții stoichiometrice pulberile tratate termic conțin 98% Y_2O_3 (pH 7) și respectiv un amestec de 27% Y_2O_3 și 73% Y_2SiO_5 (pH 9). La pH 11 și liber, componenta majoritară este faza de apatit, iar Y_2O_3 apare ca fază secundară, în urme.

* Folosirea unui exces de TEOS, diferențiat în funcție de condițiile în care decurge precipitarea: 50% în sinteza asistată de microunde și 40% în precipitarea simplă, contribuie la îndepărtarea fazei secundare de Y_2O_3 . Excesul de 25%, 35%, 45% TEOS conduce la probe care mai conțin Y_2O_3 și Y_2SiO_5 . Faza pură de apatit se obține doar la pH 11 și pH liber, cu un exces molar de 40% TEOS.

* Luminescența apatitelor este afectată indirect de pH-ul mediului de precipitare, prin efectul pe care acesta îl exercită asupra modificărilor structurale. Probele cu structură impură (pH 7, pH 9), au o excitabilitate redusă și implicit o intensitate de emisie scăzută. Precipitarea la pH 11 cu exces de 40% TEOS conduce la un silicat cu structură pură de apatit, cu o intensitate de emisie de 3,6 ori mai mare decât a apatitei obținute la pH liber și de 18, respectiv 46 de ori mai mare față de probele preparate la pH 9 și pH 7. Coordonatele cromatice ale apatitelor obținute la pH 11 și pH liber variază de la albastru ($\lambda_{ex} = 356$ nm), la turquoise ($\lambda_{em} = 243$ nm) și verde ($\lambda_{ex} = 230$ nm) în funcție de lungimea de undă a radiației excitatoare.

* Morfologia și puritatea structurală a pulberilor de apatit obținute prin *Precipitare asistată de mW* este influențată și de natura rețelei gazdă. Precipitarea în sistemul Ca-La conduce la formarea de pulberi cu structură pură de apatit începând cu temperatura de $1100^\circ C$, în timp ce precipitarea în sistemul Ca-Y furnizează pulberi de apatit impurificate cu Y_2O_3 și Y_2SiO_5 chiar la temperaturi ridicate ($1400^\circ C$). O compoziție apropiată de cea teoretică s-a obținut în cazul apatitelor CYSO, cu valori ale Y ușor mai mari decât cele teoretice, explicate de prezența Y_2O_3 ca fază secundară. În sistemul Ca-La, conținutul de Ca este jumătate din cel teoretic, indicând o modificare a stoichiometriei produsului final de reacție ca urmare a redizolvării unei părți a $Ca(OH)_2$. Creșterea temperaturii de calcinare de la $800^\circ C$ la $1400^\circ C$, influențează în mod direct: ►gradul de încorporare al Tb^{3+} , care crește între 0,101-0,121 moli în CYSO, respectiv între 0,108-0,115 moli în CLSO; ►deformările rețelei cristaline, care scad semnificativ de la $15,44 \cdot 10^{-4}$ la $3,68 \cdot 10^{-4}$ (CYSO) și de la $14,09 \cdot 10^{-4}$ la $4,24 \cdot 10^{-4}$ (CLSO); ►porozitatea pulberilor, care scade de la $0,336$ cm^3/g la $0,003$ cm^3/g (CYSO), respectiv de la $0,063$ cm^3/g la $0,020$ cm^3/g (CLSO); ►dimensiunile cristalitelor, care cresc de la 26,1-103,2 nm (CYSO) și 60,8-105 nm (CLSO).

* Spectrele de excitare ale probelor semnaleză formarea unui singur centru de emisie al Tb^{3+} (235 nm) în luminoforii cu La iar în luminoforii pe bază de Y, multiple centre de emisie (235 nm, 246nm, 276 nm, 303 nm) datorate încorporării parțiale a Tb^{3+} în rețeaua de Y_2O_3 formată ca fază secundară. Gradul de încorporare al Tb^{3+} în CYSO (0,101-

0,121moli) este mai ridicat decât în CLSO (0,108-0,115 moli), fapt ce explică luminescența mai scăzută a CLSO. Coordonatele cromatice ale luminoforilor se situează în domeniul verde (CYSO) respectiv turquoise (CLSO).

* Rețeaua gazdă influențează major puritatea de fază în cazul apatitelor obținute prin *Combustie*. Proba de apatit cu La este ușor impurificată cu urme de La_2SiO_5 , pe când rețeaua cu Y are un conținut mare de faze secundare de Y_2O_3 , Y_2SiO_5 și $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Introducerea cationilor de metale alcaline (Ca^{2+} , Mg^{2+}) în rețeaua gazdă cu Y conduce la formarea unor faze pure de apatit. Spectrele de excitare fotoluminescentă ale YAp:Bi și LaAp:Bi au aceeași intensitate la ~304 nm, spre deosebire de MgYAp:Bi care are o intensitate de 2 ori mai mare. Maximele de excitare de la 226 nm și 304 nm sunt atribuite tranzițiilor $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ în ionii de Bi^{3+} (II), respectiv Bi^{3+} (I). Introducerea Mg în rețeaua de YAp crează o nouă poziție pentru încorporarea ionilor de Bi^{3+} și determină o contracție a rețelei, datorită razelor ionice ale Mg^{2+} mai mici decât ale Y^{3+} . Distorsionarea rețelei generează o bandă de excitare la 372 nm, fapt care îi conferă apatitei MgYAp:Bi un potential aplicativ în confecționarea LED-urilor.

* Raportul benzilor de emisie de la 420 nm și 465 nm rămâne același pentru apatitele pe bază de Y, demonstrând preferința ionilor de Bi^{3+} de a se încorpora la poziția (I). Maximul de emisie al LaAp se deplasează la 442 nm, ca urmare a modificărilor structurale date de ionii de La^{3+} a căror raze ionice sunt mai mari decât ale Y^{3+} . Crește și intensitatea de emisie la 465 nm, modificând raportul între cele două benzi.

* Culoarea de emisie a apatitelor poate fi modulată de ionii activatori cu care acestea sunt dopate. Doparea cu Ce^{3+} conduce la o luminescență de culoare albastră ($\lambda_{\text{em}} = 406$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 469$ nm), datorată tranzițiilor electronice $5d \rightarrow ^2\text{F}_{j/2}$; $j = 5, 7$. Doparea cu Tb^{3+} generează o luminescență de culoare verde ($\lambda_{\text{em}} = 544$ nm), ca urmare a predominanței tranzițiilor $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Ionii de Eu^{3+} determină tranziții de tipul: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$, situate în domeniul spectral roșu ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm), iar Bi^{3+} în domeniul albastru ($\lambda_{\text{em}} = 442$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 465$ nm), ca urmare a tranzițiilor $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$.

* Concentrația ionului activator influențează intensitatea de emisie a apatitelor astfel: doparea cu Ce^{3+} generează valori maxime ale intensității de emisie la concentrații de 1,5% Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 321$ nm) și respectiv 6,0% Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 362$ nm) iar doparea cu Bi^{3+} produce o intensitate maximă de emisie la o concentrație de 1,5% Bi^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 301$ nm).

* Faza de apatit hexagonal pur se formează doar prin utilizarea metodelor: *Combustie* și *Sol-Gel*. Corelațiile între compoziții și comportamentul luminescent al probelor obținute prin cele 4 metode dezvăluie două trăsături interesante: (1) apariția unei noi benzi de excitare

la 360 nm, numai în probele obținute prin *Precipitare*, asociată cu încorporarea Ce^{3+} în rețeaua secundară de Y_2SiO_5 monoclinic; (2) deplasarea benzii Ce^{3+} de la 406 nm în proba pură (*Combustie*) la 400 nm în proba de apatit impurificată (*Precipitare stoichiometrică*).

* Utilizarea în *Precipitare* a unui exces molar de 50% TEOS, conduce la transformarea fazei de Y_2O_3 în silicat de ytriu monoclinic, crescând emisia Ce^{3+} care devine de 8 ori mai mare decât în cazul *Precipitării stoichiometrice* și de 3 ori mai mare decât în cazul *Combustiei*. Spectrele de emisie sunt asemănătoare ca formă, dar diferite ca intensități și constau din contribuția ambelor tipuri de tranziții: $5d \rightarrow 4f$ în Ce^{3+} și $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ în Tb^{3+} . Apatitele au o emisie luminescentă turquoise, care se deplasează spre regiunea albastră când radiația de excitare scade de la 321 la 231 nm.

Apatitele cu proprietăți electrice (11 probe) au fost obținute prin metoda *Combustiei*.

■ Doparea cu Bi^{3+} a silicatului de lantan, a condus la obținerea unor probe pure de apatit, cu o grupare spațială de tip P6-3 (147). Mărimea cristalitelor variază între 57,9-118,0 nm, depinzând de nivelul de dopare cu Bi^{3+} și de temperatura de sinterizare. Încorporarea Bi^{3+} în rețeaua de apatit este de ~2 ori mai mică decât valoarea teoretică, datorită volatilizării Bi_2O_3 în timpul proceselor termice. În proba cu 1,5% Bi sinterizată la 1500°C, a fost identificată și prezența de Bi^{5+} , care creează un exces de sarcină pozitivă care poate să inducă oxigen interstițial ajutând la conducție. Nivelul de dopare cu Bi nu influențează semnificativ conductivitatea probelor sinterizate la 1400°C, care variază între $3,89 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ și $9,22 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$. Temperatura de sinterizare influențează major densitatea relativă a probelor care crește de la 81,41% (1,5%Bi-1400°C) la 91,63% (1,5%Bi-1500°C), contribuind la creșterea conductivității de la $9,22 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ la $1,02 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ (la 500°C).

■ Prin dopare cu Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} la cationul Si^{4+} s-au obținut ceramici tip apatit cu o grupare spațială $P6_3/m$. Probele FeAp și WAp conțin o singură fază cristalină de apatit, în timp ce probele MnAp, CrAp, MoAp prezintă și urme de fază secundară de La_2SiO_5 . Sinterizarea la 1400°C conduce la atingerea unor densități relative (D_r) cuprinse între 87,55% (Mn^{4+}) și 89,03% (Cr^{3+}). Diferențele între razele ionice ale cationilor dopanți și Si^{4+} pot produce distorsiuni ale rețelei de silicat influențând direct creșterea conductivității apatitelor. Mai mult decât atât, încorporarea de cationi aliovalenți la poziția Si^{4+} conduce la apatite nestoichiometrice cu vacanțe de oxigen. Existența unui mediu cristalin dezordonat în jurul ionilor de Cr^{3+} și posibilele defecte de rețea de tipul Fe^{3+} - vacanțe de oxigen îmbunătățesc conductivitatea ionică, apatitele corespunzătoare înregistrând cele mai mari

conductivități din serie ($\sigma_{550\text{C}} = 6,326 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru CrAp; $\sigma_{550\text{C}} = 5,050 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru FeAp; față de $\sigma_{550\text{C}} = 2,574 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pentru WAp).

Bibliografie selectivă

Capitol 4:

[1] F. Deganello, A. K. Tyagi, Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 64 (2018) 23-61

[2] Y. Zhang, G.C. Stangle, Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (1994) 1997-2004

Capitol 5:

[7] D. Kioupis, M. Argyridou, A. Gaki, G. Kakali, Wet chemical synthesis of $\text{La}_{9,83-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{26+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$) powders, characterization of intermediate and final products, *Journal of Rare Earths* 33 (2015) 320-326

[12] J. A. Aric, *Infrared spectra of minerals and related inorganic materials*, Butterworths, London, UK (2016)

[14] I. Perhaita, L. E. Muresan, D. T. Silipas, L. B. Tudoran, Comparative study on blue-turquoise silicate apatite phosphors prepared via different synthesis routes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 89 (3) (2019) 807-819

[28] I. Perhaita, L. E. Muresan, L. Barbu Tudoran, D. T. Silipas, G. Borodi, Synthesis of silicate apatite phosphors with enhanced luminescence via optimized precipitation technique through pH control, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2020) doi.org/10.1007/s10971-020-05400-1

[31] L. T. K. Giang, T. K. Anh, L. Marciniak, D. Hreniak, W. Streck, W. Lojkowski, L. Q. Preparation and characterization of Yttrium hydroxide and oxide doped with rare earth ions (Eu^{3+} , Tb^{3+}) nano one dimensional, *Physics Procedia* 76 (2015) 73-79

[44] T. Kharlamova, O. Vodyankina, A. Matveev, V. Stathopoulos, A. Ishchenko, D. Khabibulin, V. Sadykov, The structure and texture genesis of apatite-type lanthanum silicates during their synthesis by co-precipitation, *Ceramics International* 41 (2015) 13393-13408

[45] Shannon-Prewitt, Effective ionic radius navigation program

Capitol 6:

[26] I. Perhaita, L. E. Muresan, D. T. Silipas, L. Barbu Tudoran, Comparative study on blue-turquoise silicate apatite phosphors prepared via different synthesis routes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2019) doi.org/10.1007/s10971-018-4911-8

[32] I. Perhaita, L. E. Muresan, L. Barbu Tudoran, D. T. Silipas, G. Borodi, Synthesis of silicate apatite phosphors with enhanced luminescence via optimized precipitation technique through pH control, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, doi.org/10.1007/s10971-020-05400-1

[34] R. Yu, H. Li, H. Ma, C. Wang, H. Wang, A new blue-emitting phosphor of Ce³⁺ activated fluorosilicate apatite Ba₂Y₃[SiO₄]₃F, *Journal of American Ceramic Society* 97 (2014) 1151-1156.

[35] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag (1994)

[36] V. Singh, N. Singh, M.S. Pathak, P.K. Singh, V. Natarajan, Tb³⁺ doped Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂ oxyapatite phosphors, *Optik*, 171 (2018) 356-362

Capitol 7:

[4] M. Abbassi, R. Ternane, I. Sobrados, A. Madani, M. Trabelsi-Ayadi, J. Sanz, Synthesis, characterization and oxide conduction in Ba doped apatite-type silicates Ca₂La₆Bi₂(SiO₄)₆O₂, *Materials Chemistry and Physics* 147 (2014) 285-292

[7] I. Perhaita, L.E. Muresan, A. Nicoara, L. Barbu Tudoran, G. Borodi, L. M. Muresan, Morpho-structural and electrical characterization of Bi doped apatite type lanthanum silicates prepared by gel-combustion, *Applied Physics* (2020)

[12] D. Xu, X. Cheng, X. Yan, H. Xu, L. Shi, Sintering process as relevant parameter for Bi₂O₃ vaporization from ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 1526-1532

[14] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Advanced Materials* 2 (3) (1990)132-138

[15] J. Xiang, Z. G. Liu, J. H. Ouyang, F. Y. Yan, Synthesis, structure and electrical properties of rare-earth doped apatite-type lanthanum silicates, *Electrochimica Acta* 65 (2012) 251-256

ANEXA 4

SISTEMATIZAREA PROBELOR DE APATIT PREZENTATE ÎN CADRUL TEZEI

Nr	Condiții de reacție			Tratament termic			Formula teoretică compus final
	Raport molar Azotați: TEOS	Activator		Temp. (°C)	Viteza încălzire (°C/min.)	Durata (min.)	
		Tip cationi	Concentrația (%) ¹				
Metoda de sinteză - Reacția în stare solidă							
1	1 : 0,60	Ce ³⁺ -Tb ³⁺	1,5 - 1,5	1000	30	30	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂
2				1100			
3				1200			
4				1300			
5				1400			
6	1 : 0,60	Ce ³⁺ -Tb ³⁺	1,5 - 1,5	1200	3	30	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂
7						120	
8						240	
9						480	
¹ raportată la 8 moli Y							
Nr. Crt.	Rețea gazdă	Activator		Regim termic		Formula teoretică compus final	
		Cationi	Conc. (%) ²	Temperatura (°C)	Durata (h)		
Metoda de sinteză - Combustie							
10	La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	Bi ³⁺	1,5	1200	4	La _{9,85} Bi _{0,15} (SiO ₄) ₆ O ₃	
11	Y ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃					Y _{9,85} Bi _{0,15} (SiO ₄) ₆ O ₃	
12	Mg ₂ Y ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂					1,0	Mg ₂ Y _{7,92} Bi _{0,08} (SiO ₄) ₆ O ₂
13	Ca ₂ Y ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂					1,0	Ca ₂ Y _{7,92} Bi _{0,08} (SiO ₄) ₆ O ₂
14	Ca ₂ Y ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂	Ce ³⁺	1,5	1400	4	Ca ₂ Y _{7,85} Ce _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂	
15		Tb ³⁺				Ca ₂ Y _{7,85} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂	
16		Eu ³⁺	Ca ₂ Y _{7,85} Eu _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂				
17		Ce ³⁺ -Tb ³⁺	1,5 - 1,5			Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂ *	
18		Ce ³⁺ -Tb ³⁺ -Eu ³⁺	1,5-1,5-1,5			Ca ₂ Y _{7,64} Ce _{0,12} Tb _{0,12} Eu _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂	
* probă preparată și prin metoda S-G							
20	La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	Bi ³⁺	0,25	1200	4	La _{9,975} Bi _{0,025} (SiO ₄) ₆ O ₃	
21			0,50			La _{9,95} Bi _{0,05} (SiO ₄) ₆ O ₃	
22			1,00			La _{9,90} Bi _{0,10} (SiO ₄) ₆ O ₃	
23			1,50			La _{9,85} Bi _{0,15} (SiO ₄) ₆ O ₃	
24			2,00			La _{9,80} Bi _{0,20} (SiO ₄) ₆ O ₃	
25			3,00			La _{9,70} Bi _{0,30} (SiO ₄) ₆ O ₃	
26	La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	Bi ³⁺	0,0	1400	6	La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	
27			1,0			La _{9,90} Bi _{0,10} (SiO ₄) ₆ O ₃	
28			1,5			La _{9,85} Bi _{0,15} (SiO ₄) ₆ O ₃	
29			1,5	1500		La _{9,85} Bi _{0,15} (SiO ₄) ₆ O ₃	
30			2,0	1400		La _{9,80} Bi _{0,20} (SiO ₄) ₆ O ₃	
31			3,0			La _{9,70} Bi _{0,30} (SiO ₄) ₆ O ₃	
32	La ₁₀ (SiO ₄) ₆ O ₃	Cr ³⁺	1,66 [♦]	1400	6	La ₁₀ Si _{5,9} Cr _{0,1} O _{26,95}	
33		Fe ³⁺				La ₁₀ Si _{5,9} Fe _{0,1} O _{26,95}	
34		Mn ⁴⁺				La ₁₀ Si _{5,9} Mn _{0,1} O _{27,00}	
35		Mo ⁶⁺				La ₁₀ Si _{5,9} Mo _{0,1} O _{27,10}	
36		W ⁶⁺				La ₁₀ Si _{5,9} W _{0,1} O _{27,10}	

♦ concentrația raportată la 6 moli Si

1 raportată la cationii RE ai rețelei gazdă, RE= Y, La

Nr. crt.	Condiții de reacție			Activator		Tratament termic		Formula teoretică compus final						
	Agent precipitare	Raport molar Azotați :TEOS	pH	Tip cationi	Concentrația (%) ²	Temp. (°C)	Durata (h)							
Metoda de sinteză - Precipitare asistată de microunde														
37	C ₂ H ₂ O ₄	1 : 0,60	liber	Ce ³⁺ - Tb ³⁺	1,5 - 1,5	1200	1	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂						
38	C ₆ H ₈ O ₇													
39	CH ₄ N ₂ O													
40	NH ₄ OH													
41	NaOH													
42	Na ₂ CO ₃													
43	NaOH	1 : 0,60	liber	Tb ³⁺	1,5	1400	4	Ca ₂ Y _{7,88} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂						
44									800					
45									1100					
46									1200					
47									1300					
48									1400					
49							4	Ca ₂ La _{7,88} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂						
50									800					
51									1100					
52									1400					
53							NaOH	1 : 0,60	liber	Ce ³⁺	1400	4	Ca ₂ Y _{7,96} Ce _{0,04} (SiO ₄) ₆ O ₂	
54													0,5	Ca ₂ Y _{7,88} Ce _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂
55													1,5	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,24} (SiO ₄) ₆ O ₂
56													3,0	Ca ₂ Y _{7,52} Ce _{0,48} (SiO ₄) ₆ O ₂
57	6,0	Ca ₂ Y _{7,28} Ce _{0,72} (SiO ₄) ₆ O ₂												
58	NaOH	1 : 0,60	liber	Ce ³⁺ - Tb ³⁺	1400	4	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂							
59								0,60						
60								0,75						
61								0,81						
62	NaOH	1 : 0,60	liber	Ce ³⁺ - Tb ³⁺	1400	4	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂							
63								7						
64								9						
65								11						
66	NaOH	1 : 0,84	liber	Ce ³⁺ - Tb ³⁺	1400	4	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂							
67								7						
68								9						
69								11						
70	NaOH	1 : 0,60	11	Ce ³⁺ - Tb ³⁺	1400	4	Ca ₂ Y _{7,76} Ce _{0,12} Tb _{0,12} (SiO ₄) ₆ O ₂							
71								0,60						
72								0,81						
73								0,87						
Metoda de sinteză - Precipitare simplă														

²raportată la cationii RE ai rețelei gazdă, RE= Y, La

ANEXA 5

CURRICULUM VITAE

1. **Nume și prenume:** PERHAIȚA IOANA MIHAELA (născută MAIER)

2. **Data/locul nașterii:** 14.02.1969, Ocna-Mureș, ALBA

3. **Cetățenia:** română

4. **Studii:**

<i>Instituția</i>	Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca			
<i>Perioada</i>	1988-1992	1993-1997	2000-2001	2016-2020
<i>Diploma</i>	Subinginer	Inginer	Studii Aprofundate	Doctorand

5. **Titlu științific:** Inginer

6. **Experiența profesională:**

<i>Perioada</i>	<i>Instituția</i>	<i>Poziția</i>
2015 - prez.	Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca	Inginer
2008 - 2015	Institutul de Cercetări în Chimie <i>Raluca Ripan</i>	Asistent cercetare
2005 - 2008	Iluna România Import-Export, Cluj-Napoca	Asistent Manager
1997 - 2005	S.C. CEROC S.A., Cluj-Napoca	Inginer
1992 - 1997		Tehnician
1988 - 1992	Institutul de Cercetare și Proiectare de Tehnologii pentru Sticlă și Ceramică Fină, București - filiala Cluj-Napoca	Laborant

7. **Brevete de invenție:** 2 (coautor)

8. **Lucrări științifice:** 58 (ISI)

9. **Limbi străine:** engleză (B1)

10. **Competențe:** operare *MicrosoftWord, Excel, OriginPro, PowerPoint, Paint, CorelDraw*

11. utilizare softuri: STAR[®], OMNIC, TriSTAR, WinLAB, Spectra Manager

prelucrare/ interpretare analize de specialitate

12. **Experiența în programe naționale/internaționale:** 9 proiecte cercetare (membru)

ANEXA 6

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

Lucrări științifice publicate

Lucrări științifice publicate în tematica tezei de doctorat:

- 1) I. Perhaita, L. E. Muresan, L. Barbu Tudoran, D. T. Silipas, G. Borodi, Synthesis of silicate apatite phosphors with enhanced luminescence via optimized precipitation technique through pH control, Journal of Sol-Gel Science and Technology 96 (2020) 498-510 (**IF 2019 = 2,008**) **Q₂**
- 2) I. Perhaita, L. E. Muresan, A. Nicoara, L. Barbu Tudoran, G. Borodi, L. M. Muresan, Morpho-structural and electrical characterization of Bi doped Apatite type lanthanum silicates prepared by gel combustion, Applied Physics A 126 (2020) 637 (**IF 2019 = 1,810**) **Q₃**
- 3) I. Perhaita, L. E. Muresan, D. T. Silipas, L. Barbu Tudoran, Comparative study on blue-turquoise silicate apatite phosphors prepared via different synthesis routes, Journal of Sol-Gel Science and Technology 89 (2019) 807-819 (**IF 2019 = 2,008**) **Q₂**
- 4) L. E. Muresan, I. Perhaita, D. Prodan, G. Borodi, Studies on terbium doped apatite phosphors prepared by precipitation under microwave conditions, Journal of Alloys and Compounds 755 (2018) 135-146 (**IF 2018 = 4,175**) **Q₁**
- 5) I. Perhaita, L. E. Muresan, D. T. Silipas, G. Borodi, Y. Karabulut, J. Garcia Guinea, M. Ayvacikli, N. Can, The role of calcination temperature on structural and luminescence behaviour of novel apatite-based $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors, Applied Radiation and Isotopes 130 (2017) 188–197 (**IF 2017 = 1,123**) **Q₃**

Lucrări științifice reprezentative publicate în domeniul materialelor oxidice:

1. Tunable luminescence of broadband-excited and narrow line green emitting $Y_2SiO_5:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ phosphor, L. E. Muresan, Y. Karabulut, A. I. Cadis, I. Perhaita, A. Canimoglu, J. Garcia Guinea, L. Barbu-Tudoran, D. Silipas, M. Ayvacikli, N. Can, *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 2016, 356-366 (**IF 2015 = 2,99**).
2. Rare earth activated yttrium aluminate phosphors with modulated luminescence, L. E. Muresan, E. J. Popovici, I. Perhaita, E. Indrea, J. Oro, N. Casan Pastor, *Luminescence*, 31(4), 2016, 929-936(**IF 2015 = 2,518**).
3. Optical spectroscopy of the Ce-doped multicomponent garnets, A. Canimoglu, Y. Karabulut, M. Ayvacikli, L. E. Muresan, I. Perhaita, L. Barbu-Tudoran, J. Garcia Guinea, T. Karali, N. Can, *Applied Radiation and Isotope*, 114, 2016, 114-120 (**IF 2015 = 1,136**).
4. Influence of vinyltriethoxysilane concentration on structural and luminescent characteristics of cerium doped yttrium based silicate phosphors; L. E. Muresan; A. I. Cadis; I. Perhaita; O. Ponta; O. Pana; L. Trinkler; B. Berzina; V. Korsaks, *Ceramics International*, 41(10), 2015, 13179-13188 (**IF 2014 = 2,605**).
5. Effect of ultrasound treatment on the morpho-structural and luminescent characteristics of cerium doped yttrium silicate phosphors, L. E. Muresan, A. I. Cadis, I. Perhaita, D.T. Silipas, L. Barbu Tudoran, *Material Research Bulletin*, 68, 2015, 295-301(**IF 2014= 2,288**).
6. Thermal behavior of precursors for synthesis of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphor via gel combustion , L. E. Muresan, A. I. Cadis, I. Perhaita, O. Ponta, D.T. Silipas, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(3), 2015, 1565-1576 (**IF 2014 = 2,042**).
7. Studies on $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors prepared by gel combustion using new fuels, L. E. Muresan, B. F Oprea, A. I. Cadis, I. Perhaita, O. Ponta, *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 2014, 795-803(**IF 2014 = 2,999**).
8. The influence of synthesis methods on the morpho-structural and luminescent characteristics of rare earth silicate phosphors, L.E. Muresan, A.I. Cadis, I. Perhaita, B.F. Oprea, D.T. Silipas, *AIP Conference Proceedings*, 1565, 2013, 193-198 .
9. Effect of the europium doping on the structural and luminescent properties of yttrium aluminum garnet, L. E. Muresan, E. J. Popovici, I. Perhaita, E. Indrea , T. D. Silipas, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 178(4), 2013, 248-253(**IF 2013 = 2,122**).
10. Investigation of thermal decomposition of yttrium-aluminum-based precursors for YAG phosphors, L. E. Muresan, E. J. Popovici, E. Bica, A. Cadis, I. Perhaita, L. B. Tudoran, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(1), 2012, 341-348(**IF 2012 = 2,042**).

Brevete de Inventie:

1. Popovici Elisabeth-Jeanne, Cadiș Adrian-Ionut, Silaghi-Dumitrescu Luminița, Perhaita Ioana Mihaela, *Procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline*, RO 127954 B1/ 2016.
2. Mureșan Laura Elena, Cadiș Adrian-Ionuț, Perhaita Ioana Mihaela, *Procedeu de preparare a unor pigmenți luminescenți pe bază de silicat de ytriu dopat cu ioni de pământuri rare, cu luminescență variabilă*, RO 132148 B1/ 2020.

Proiecte de cercetare:

1. Un instrument-model de sprijin pentru luarea deciziilor privind reducerea riscului de sănătate asociat cu sursele necontrolate de apă și alimente din comunitățile rurale din Transilvania (RO-NO-2019-0463 RomaHealthRisk), Director proiect: Dr. Mihail Simion Beldean-Galea, 2020.
2. Model de colaborare funcțional între organizații publice de cercetare și mediul economic cu scopul acordării de servicii științifice și tehnologice de înalt nivel în domeniul bioeconomiei (PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0056), Director proiect: Conf. univ. Dr. Dan Cristian Vodnar, 2018-2020.
3. Noi nano-materiale luminescente de tip core/shell pe bază de sulfuri - LUNAMACOSH TE-2014-4-1391, Director proiect: A. I. Cadiș, 2015-2017.
4. Nanoluminofori pe bază de silicat de ytriu pentru optoelectronică PN-II-RU-TE-2012-3-0360, Director proiect: L. E. Mureșan, 2012-2016.
5. Aplicațiile bio-medicale ale compușilor metalelor - METALLOMIX PN-II-ID-PCCE-2008-1-140, Director proiect: Acad. I. Haiduc, 2010-2012.
6. Aspecte fizico-chimice privind sinteza unor materiale luminescente micro- și nanostructurate cu proprietăți controlate - MATERLUM (D-2488/ctr.710), Director proiect: E. J. Popovici, 2009-2011.
7. Materiale oxidice micro și nanostructurate cu cromatică luminescentă controlată pentru dispozitive de iluminat – MAMINAL (PN2 71-122), Director proiect: L. E. Mureșan, 2007-2010.
8. Materiale pe bază de calixarene cu proprietăți de recunoaștere a unor specii ionice și moleculare de interes biologic și ecologic - CALIXMAT (PN2 71-062), Director proiect: E. J. Popovici, 2007-2010.
9. Materiale compozite pe bază de clusteri metal-oxidici cu structură Dawson pentru oxidarea selectivă a terpenelor - POLIOXO (ID-687), Director proiect: R. Tomsa, 2007-2009.