



UNIVERSITATEA BABEŞ – BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ



MATERIALE SEMICONDUCTOARE CU PROPRIETĂȚI SPECIALE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific

Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

Doctorand

Ing. Adrian-Ionuț Cadiș

Cluj-Napoca

2012

UNIVERSITATEA BABEȘ – BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Ing. Adrian-**Ionuț Cadiș**

MATERIALE SEMICONDUCTOARE CU PROPRIETĂȚI SPECIALE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific:

Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

Comisie:

Președinte:

Prof. Dr. Mureșan Liana-Maria

Referenți:

Prof. Dr. Ing. Duță Anca – Univ. Transilvania, Brașov

Conf. Dr. Ing. Venter Monica – Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca

Prof. Dr. Chicinaș Ionel – Univ. Tehnică, Cluj-Napoca

Susținerea publică: 14 Decembrie 2012

CUPRINSUL TEZEI

Listă de abrevieri	vi
INTRODUCERE	1
PARTEA I-A.	
DATE DIN LITERATURĂ PRIVIND MATERIALELE SEMICONDUCTOARE TIP SULFURĂ DE ZINC, CU PROPRIETĂȚI SPECIALE	4
1. Stadiul actual al cunoașterii în domeniul materialelor semiconductoare cu proprietăți luminescente de tip sulfură de zinc	5
1.1. Materiale semiconductoare cu proprietăți speciale	5
1.2. Materiale cu proprietăți luminescente	11
1.2.1. Noțiuni generale. Clasificare.	11
1.2.2. Luminescența materialelor semiconductoare tip sulfură de zinc	13
1.3. Pulberi nanocristaline de sulfură de zinc	21
1.3.1. Prepararea sulfurii de zinc înalt disperse	21
1.3.1.1. Prepararea nanoparticulelor de sulfură de zinc din doi precursori furnizori de ioni	22
1.3.1.2. Prepararea nanoparticulelor de sulfură de zinc din precursori moleculari sursă-unică	27
1.3.2. Proprietăți specifice pulberilor de sulfură de zinc înalt disperse	32
1.3.2.1. Structura cristalină	32
1.3.2.2. Forma și dimensiunea particulelor	35
1.3.2.3. Proprietăți de suprafață	38
1.3.2.4. Proprietăți optice speciale	40
1.3.3. Aplicații practice ale sulfurii de zinc nanocristaline	46
1.4. Motivația cercetărilor din cadrul tezei de doctorat	49
PARTEA A II-A.	
CERCETĂRI ORIGINALE PRIVIND SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE CU PROPRIETĂȚI SPECIALE	51
2. Detalii experimentale privind obținerea și caracterizarea sulfurii de zinc cu proprietăți luminescente	52
2.1. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc	52
2.1.1. Metoda sintezei chimice umede prin precipitare asistată de ultrasunete	52
2.1.2. Metoda sintezei chimice umede prin precipitare cu adăugare secvențială a reactanților	54
2.1.3. Metoda sintezei chimice umede prin precipitare cu adăugare simultană a reactanților	56
2.1.4. Metoda descompunerii solvotermice asistate de microunde	59
2.2. Aparatura și tehnica utilizată la caracterizarea materialelor semiconductoare pe bază sulfură de zinc	62
2.2.1. Spectroscopie de fotoluminescență	62
2.2.2. Difrakție de raze X	65
2.2.3. Microscopie electronică	66
2.2.4. Măsurători de suprafață specifică și porozitate	67
2.2.5. Analiză elementală	67

2.2.6. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier	68
2.2.7. Analiză termică și analiza gazelor eliberate	69
3. Studii privind obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată și nedopată cu mangan prin metode de sinteză chimică umedă	70
3.1. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc dopată și nedopată, folosind sinteza chimică umedă, precipitare asistată de ultrasunete	72
3.1.1. Scopul investigației	73
3.1.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc prin metoda WCS-US	73
3.1.3. Caracterizarea fizico-chimică a pulberilor de sulfură de zinc obținute prin WCS-US	75
3.1.3.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda WCS-US	76
3.1.3.2. Proprietăți fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda WCS-US	83
3.1.3.3. Proprietăți morfologice ale pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda WCS-US	86
3.1.4. Concluzii parțiale	88
3.2. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc dopată cu mangan folosind sinteză chimică umedă, precipitare cu adăugare secvențială a reactanților	90
3.2.1. Scopul investigației	90
3.2.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan prin metoda WCS-SeqAdd	91
3.2.3. Proprietățile pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan	92
3.2.3.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SeqAdd	92
3.2.3.2. Proprietăți fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SeqAdd	98
3.2.3.3. Proprietăți morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SeqAdd	103
3.2.4. Concluzii parțiale	107
3.3. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc dopată cu mangan folosind sinteză chimică umedă, precipitare cu adăugare simultană a reactanților	109
3.3.1. Scopul investigației	109
3.3.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan prin metoda WCS-SimAdd	110
3.3.3. Proprietățile pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan	111
3.3.3.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SimAdd	111
3.3.3.2. Proprietăți fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SimAdd	122
3.3.3.3. Proprietăți morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SimAdd	132
3.3.4. Concluzii parțiale	137
4. Studii privind obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan prin descompunerea unor precursori moleculari sursă-unică	139

4.1. Prepararea și caracterizarea unor precursori moleculari sursă unică de sulf și zinc/mangan	141
4.1.1. Scopul investigației	141
4.1.2. Obținerea precursorilor moleculari sursă-unică	142
4.1.3. Proprietățile precursorilor moleculari sursă-unică	144
4.1.3.1. Proprietățile fizico-chimice generale ale pulberilor de precursori	144
4.1.3.2. Proprietățile morfologice ale pulberilor de SSMP și ale pulberilor de ZnS rezultate prin piroliză	158
4.1.3.3. Proprietățile fotoluminescente ale pulberilor de ZnS obținute din piroliza probelor de SSMP	161
4.1.4. Concluzii parțiale	168
4.2. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc și de sulfură de zinc dopată cu mangan prin descompunerea solvotermică asistată de microunde a unor precursori moleculari sursă-unică	170
4.2.1. Scopul investigației	170
4.2.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc prin metoda STD-MW	171
4.2.3. Proprietățile pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda STD-MW	172
4.2.3.1. Proprietățile fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc	172
4.2.3.2. Proprietățile fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc	176
4.2.3.3. Proprietățile morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc	178
4.2.4. Concluzii parțiale	185
5. Studiul comparativ al proprietăților pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc obținute în condiții diferite de sinteza	186
5.1. Prepararea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc cu proprietăți luminescente	186
5.2. Proprietățile fotoluminescente ale pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc	189
5.3. Proprietățile morfo-structurale ale pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc	203
5.4. Evaluarea potențialului aplicativ al sulfurii de zinc nanocristaline cu proprietăți luminescente	211
5.5. Concluzii parțiale	220
CONCLUZII GENERALE	222
BIBLIOGRAFIE	229
ANEXE	
Anexa I - Curriculum Vitae	264
Anexa II - Activitatea științifică	265
Lucrări științifice publicate	265
Lucrări științifice comunicate	267
Brevete /Cereri de brevete de invenție din tematica tezei de doctorat	268
Proiecte de cercetare științifică	268

Cuvinte cheie: Sulfură de zinc dopată cu mangan, pulbere nanocristalină, fotoluminescență, sinteză chimică umedă, precursor molecular sursă-unică, descompunere solvotermică asistată de microunde.

LISTĂ DE ABREVIERI

- BET - Metoda **B**runauer, **E**mmett, **T**eller
- BJH - Metoda **B**arett, **J**oyner, **H**alenda
- CTAB - Bromură de Cetil-trimetil-amoniu (**C**etyl-**t**rimethyl-**a**mmonium **B**romide)
- DTA - Analiză Termică Diferențială (**D**ifferential **T**hermo **A**nalysis)
- DTG - Analiză Termogravimetrică Diferențială (**D**ifferential **T**hermo**g**ravimetry)
- EGA - Analiza Gazelor Eliberate (**E**volved **G**as **A**nalysis)
- FT-IR - Spectroscopie în Infra Roșu cu Transformata Fourier (**F**ourier **T**ransformer - **I**nfra **R**ed)
- ICP-OES - Spectrometrie de Emisie Optică în Plasmă Cuplată Inductiv (**I**nductively **C**oupled **P**lasma - **O**ptical **E**mission **S**pectrometry)
- IR - Infra Roșu (**I**nfra **R**ed)
- LED - Diode Emițătoare de Lumină (**L**ight-**E**mitting **D**iodes)
- MAA - Acid Metacrilic (**M**ethacrylic **A**cid)
- MW - Microunde (**M**icro**W**ave)
- PDF - Fișa de Difracție (de Raze X) pe Pulbere (**P**owder **D**iffraction **F**ile)
- PEX - Etil-xantat de Potasiu (**P**otassium **E**thyl **X**anthate)
- PL - Fotoluminescență (**P**hotoluminescence)
- QD - Nanoparticule (**Q**uantum **D**ots)
- QD-LED - Diodă emițătoare de lumină cu nanoparticule (**Q**uantum **D**ots **L**ight-**E**mitting **D**iode)
- r.m.s. - Rădăcină Medie Pătrată (**R**oot **M**ean **S**quare)
- SA - Auto-activare (**S**elf-**A**ctivation)
- SDDTC - Dietil-ditiocarbamat de Sodiu (**S**odium **D**iethyl**d**ithiocarbamate)
- SDS - Dodecil-sulfat de Sodiu (**S**odium **D**odecyl **S**ulphate)
- SEM - Microscopie Electronică de Baleiaj (**S**canning **E**lectron **M**icroscopy)
- SSMP - Precursor Molecular Sursă-Unică (**S**ingle-**S**ource **M**olecular **P**recursor)
- STD-MW - Descompunere Solvotermică Asistată de Microunde (**S**olvo**T**hermal **D**ecomposition **M**icro**W**ave **A**ssisted)
- TAA - Tioacetamidă (**T**hio**a**cetamide)
- TEM - Microscopie Electronică de Transmisie (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy)
- TG - Analiza Termogravimetrică (**T**hermo**g**ravimetric **A**nalysis)
- UV - Ultraviolet
- WCS - Sintează Chimică Umedă (**W**et-**C**hemical **S**ynthesis)
- WCS-SeqAdd - Sintează Chimică Umedă prin Precipitare cu Adăugare Secvențială a Reactanților (**W**et-**C**hemical **S**ynthesis - **S**equential **A**ddition)
- WCS-SimAdd - Sintează Chimică Umedă prin Precipitare cu Adăugare Simultană a Reactanților (**W**et-**C**hemical **S**ynthesis - **S**imultaneous **A**ddition)
- WCS-US - Sintează Chimică Umedă prin Precipitare Asistată de Ultrasunete (**W**et-**C**hemical **S**ynthesis **U**ltra-**S**ound **A**ssisted)
- XRD - Difracție de Raze X (**X**-**R**ay **D**iffraction)
- ZDDTC - Dietil-ditiocarbamat de Zinc (**Z**inc **D**iethyl**d**ithiocarbamate)
- ZEX - Etil-xantat de Zinc (**Z**inc **E**thyl **X**anthate)
- ZMDDTC - Dietil-ditiocarbamat de Zinc și Mangan (**Z**inc and **M**anganese **D**iethyl**d**ithiocarbamate)
- ZMEX - Etil-xantat de Zinc și Mangan (**Z**inc and **M**anganese **E**thyl **X**anthate)

INTRODUCERE

Dezvoltarea tehnică pe care o trăim în ultimii ani acoperă domenii foarte largi aparținând celor mai variate cerințe ale vieții. Printre acestea un loc deosebit de important îl ocupă mijloacele de iluminat a căror evoluție din ultimele decenii a cunoscut o dezvoltare deosebită. O evoluție similară dacă nu chiar mai rapidă, au cunoscut-o mijloacele de comunicare vizuală, tehnica de calcul, aparatura de diagnosticare medicală și altele. Pentru realizarea acestor aparate sunt necesare o multitudine de componente cu structură și proprietăți diferite, printre care un rol esențial revine materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale, opto-electronice. Printre acestea, se numără calcogenurile metalice și în special sulfura de zinc înalt dispersă, cu sau fără dopant.

Proprietățile opto-electronice ale sulfurii de zinc înalt disperse depind foarte mult de structura și morfologia particulelor, care la rândul lor depind de condițiile de reacție, de precursori și de metoda de sinteză folosită. Datorită acestui fapt, domeniul este intens cercetat. Studiile urmăresc atât obținerea pulberilor/sistemelor cu sulfură de zinc înalt dispersă cu proprietăți electrice și optice superioare, reproductibile, cât și explicarea fenomenelor legate de structura nanocristalină a acestora.

Determinarea proprietăților optice, structurale și morfologice ale sulfurii de zinc înalt disperse implică folosirea unor tehnici clasice și moderne de investigare, dintre care cele mai folosite sunt metodele spectroscopice, termogravimetrice, microscopice și de difractografie.

Teza de doctorat contribuie la dezvoltarea cunoașterii într-un domeniu de actualitate pe plan internațional, cel al materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale, în particular al materialelor pe bază de pulberi nanocristaline de sulfură de zinc, cu aplicații în diverse domenii, cum ar fi cel al dispozitivelor opto-electronice, display-urilor, etc. Posibilitățile multiple de utilizare ale acestor materiale argumentează importanța aplicativă a cercetării efectuate.

Teza de doctorat furnizează noi cunoștințe despre prepararea materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale, materiale pe bază de pulberi nanocristaline de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan cu proprietăți luminescente.

Teza este împărțită în două părți: „Date din literatură privind materialele semiconductoare tip sulfură de zinc, cu proprietăți speciale” și „Cercetări originale privind sinteza și caracterizarea unor materiale semiconductoare cu proprietăți speciale pe bază de sulfură de zinc”. La acestea se adaugă introducerea, concluziile generale, curriculum vitae, anexa cu activitatea științifică și bibliografia.

Materialul este structurat pe 5 capitole, are 269 pagini și 361 indici bibliografici.

Prima parte reunește informații din literatura de specialitate cu privire la obținerea și caracterizarea materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale și care cuprinde capitolul 1. În

acest capitol se prezintă starea actuală a cunoașterii în domeniul de interes și se prezintă motivația cercetărilor realizate și prezentate în cadrul tezei de doctorat.

Partea a doua cuprinde contribuțiile științifice proprii cu privire la obținerea și caracterizarea materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale pe bază de sulfură de zinc și este structurată pe 4 capitole.

Capitolul 2 este dedicat metodologiei urmate pentru realizarea cercetărilor. Sunt trecute în revistă metodele și procedurile de sinteză utilizate la prepararea pulberilor de sulfură de zinc precum și tehnicile și aparatura de investigare folosite pentru caracterizarea probelor preparate.

Capitolul 3 ilustrează rezultatele cercetărilor privind sinteza și caracterizarea pulberilor de sulfură de zinc dopate sau nedopate cu mangan obținute prin metoda sintezei chimice umede, folosind diferite tehnici de precipitare și anume sinteza asistată de ultrasunete, sinteza prin adăugarea secvențială a reactanților și respectiv, sinteza prin adăugarea simultană a reactivilor. Cele trei studii realizate au „monitorizat” influența diferiților factori preparativi asupra proprietăților optice și morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc obținute.

Capitolul 4 este dedicat studiilor privind obținerea și caracterizarea pulberilor de sulfură de zinc nedopate și dopate cu mangan, preparate prin metoda descompunerii unor precursori moleculari sursă-unică. Cele două studii prezentate sunt dedicate preparării și caracterizării precursorilor moleculari sursă-unică și respectiv, caracterizării pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc obținute prin descompunerea solvolică asistată de microunde a precursorilor.

Capitolul 5 trece în revistă în mod critic proprietățile luminescente și morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin diversele metode de sinteză folosite, cu scopul evaluării potențialului lor aplicativ.

Lista referințelor bibliografice pentru toată lucrarea este atașată la sfârșitul tezei.

Se menționează faptul că rezultatele prezentate au fost obținute la Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Catedra de Chimie Organică, Cluj-Napoca (Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu) și la Institutul de Cercetări în Chimie „Raluca Ripan” din Cluj-Napoca, Laboratorul de Chimia Stării Solide (CSI Dr. Elisabeth-Jeanne Popovici).

Rezultatele prezentate în lucrare au fost publicate, comunicate sau sunt în curs de publicare. Lista lucrărilor elaborate și incluse în tematica tezei de doctorat este anexată la sfârșitul lucrării. Studiile s-au realizat în cadrul a două contracte de cercetare finanțate de Ministerul Educației, Cercetării și Tineretului, și anume: *Nanostructuri și nanoparticule de metale nobile cu proprietăți plasmonice, multifuncționale pentru aplicații relevante în nanofotonică, biodetecție și spectroscopie laser – NANOBIOPEC (MATNANTECH – CEEX-71/2006; dir.proiect Prof.Dr. S. Astilean)* și *Aspecte fizico-chimice privind sinteza unor materiale luminescente micro- și nanostructurate cu proprietati controlate – MATERLUM (ID 2488-C710/2009; CSI Dr. E.-J. Popovici)*.

1.4. Motivația cercetărilor din cadrul tezei de doctorat

În condițiile în care sinteza unor noi materiale semiconductoare cu proprietăți speciale rămâne una dintre provocările majore ale chimiei actuale, domeniul materialelor luminescente este de mare interes științific și tehnologic. Domeniul este unul fundamental, datorită strânsei corelări între proprietățile morfo-structurale și proprietățile speciale manifestate. Posibilitățile multiple de utilizare a materialelor elaborate argumentează importanța aplicativă a cercetărilor efectuate.

Complexitatea domeniului materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale apare datorită caracteristicilor interdisciplinare ale acestora, care combină diferite aspecte ale chimiei, fizicii și ingineriei. În momentul actual, cercetarea în acest domeniu este o continuă provocare și cunoaște un puternic reviriment, datorită multiplelor aplicații ale acestor materiale în domeniul opto-electronicii.

Materialele semiconductoare cu proprietăți speciale cum sunt nanopulberile de sulfură de zinc dopate sau nedopate prezintă un interes considerabil în domeniul electronic și optoelectronic. Aceste materiale sunt dificil de preparat datorită complexității factorilor de sinteză care le influențează proprietățile, de unde rezultă marele interes acordat cercetărilor în domeniu.

Complexitatea domeniului se poate observa în numărul extrem de mare de articole (peste 69.000 conform WEB OF KNOWLEDGE) publicate în perioada 1989-2012 în domeniul nanomaterialelor (nanoparticule, nanopulberi) pe bază de sulfură de zinc.

Obiectivul general al tezei de doctorat este obținerea materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale (luminescente) pe bază de pulberi nanocristaline de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan prin diverse metode, precum și caracterizarea acestora, cu scopul stabilirii unor corelații între condițiile de preparare și proprietățile specifice ale acestora.

Metodele de sinteză folosite sunt:

- metoda sintezei chimice umede prin precipitare asistată de ultrasunete – *WCS-US*;
- metoda sintezei chimice umede prin precipitare cu adăugare secvențială a reactanților – *WCS-SeqAdd*;
- metoda sintezei chimice umede prin precipitare cu adăugare simultană a reactanților – *WCS-SimAdd*;
- metoda descompunerii solvotermice asistate de microunde a unor precursori moleculari sursă-unică – *STD-MW*.

Studiile prezentate în această teză au ca obiectiv:

- Elaborarea unor metode noi de sinteză a pulberilor de sulfură de zinc nanocristalină cu proprietăți luminescente.
- Elucidarea unor noi aspecte fizico-chimice privind sinteza și proprietățile nanopulberilor de sulfură de zinc obținute prin metode descrise în literatura de specialitate.

PARTEA A II-A

CERCETĂRI ORIGINALE PRIVIND SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR MATERIALE SEMICONDUCTOARE CU PROPRIETĂȚI SPECIALE

2. Detalii experimentale privind obținerea și caracterizarea sulfurii de zinc cu proprietăți luminescente

Procedurile experimentale utilizate în cadrul tezei, atât cele folosite pentru obținerea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc dopată sau nedopată, cât și cele utilizate pentru prepararea precursorilor moleculari sursă-unică sunt:

- sinteza chimică umedă prin precipitare asistată de ultrasunete – WCS-US;
- sinteza chimică umedă prin precipitare cu adăugare secvențială a reactanților – WCS-SeqAdd;
- sinteza chimică umedă prin precipitare cu adăugare simultană a reactanților – WCS-SimAdd;
- descompunerea solvotermică asistată de microunde, a unor precursori moleculari sursă-unică – STD-MW.

Pentru determinarea proprietăților fizico-chimice, morfo-structurale și luminescente ale pulberilor de sulfură de zinc se poate folosi o gamă largă de măsurători. În continuare sunt prezentate metodele de investigare împreună cu aparatura utilizată pentru caracterizarea probelor obținute:

- Spectroscopie de fotoluminescență, folosind *spectrele de emisie (PL)*, *spectrele de excitare (PLE)*, *coordonatele cromatice*; măsurătorile au fost realizate cu un spectrofluorimetru JASCO FP-6500 echipat cu fotomultiplicator PMT R3377 sau PMT R928.
- *Difracție de raze X (XRD)*, cu un difractometru tip BRUKER D8 ADVANCE sau DRON 3M.
- *Microscopie optică*, *microscopie electronică de baleiaj (SEM)* și *microscopie electronică de transmisie (TEM)*, care au fost realizate cu microscop optic Olympus BX51, microscop electronic JOEL-JSM 5510LV și, respectiv, JEM JEOL 1010.
- Măsurători de suprafață specifică și porozitate, prin metoda *Brunauer, Emmett, Teller (BET)*, realizate folosind un analizor "Tri Star II 3020" – Micrometrics.
- *Spectroscopie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv (ICP-OES)*, care a fost realizată cu un spectrometru PERKIN ELMER OPTIMA 2100 DV.
- *Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)*, realizată cu un spectrometru FT-IR THERMO SCIENTIFIC NICOLET™ 6700 și Jasco 610.
- Analiză termică și analiza gazelor eliberate, realizată folosind *analiza termogravimetrică (TG)*, *analiza termogravimetrică diferențială (DTG)*, *analiza termică diferențială (DTA)* și *analiza*

gazelor eliberate (EGA); măsurătorile s-au realizat, în atmosferă inertă de azot, folosind Termogravimetrul METTLER-TOLEDO TGA/SDTA851 și cuplajul modulului TGA al spectrometrului FT-IR THERMO SCIENTIFIC NICOLET™ 6700 la Termogravimetrul METTLER-TOLEDO TGA/SDTA851.

3. Studii privind obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată și nedopată cu mangan prin metode de sinteză chimică umedă

Cea mai populară metodă de sinteză a sulfurilor de zinc cu proprietăți luminescente este sinteza chimică umedă (WCS) care are avantajul că permite utilizarea unor materii prime ieftine și care are un mare potențial de producție la scară largă [160]. În mod obișnuit, pulberile nanocristaline de sulfură de zinc sunt obținute prin metoda WCS folosind tehnica adăugării secvențiale a reactivilor de precipitare [220]. Alte variante WCS semnalate de literatura de specialitate sunt cele asistate de ultrasunete [209] și, respectiv, de microunde [264].

Studiile efectuate la nivelul colectivului cu scopul preparării unor microparticule de luminofori cu compoziții oxidice au demonstrat că pot fi obținute pulberi cu proprietăți optice și morfologice bine controlate prin metoda WCS, folosind tehnica adăugării simultane a reactivilor, prescurtată WCS-SimAdd [49]. În studiul de față s-a încercat folosirea *pentru prima dată* a metodei WCS-SimAdd pentru obținerea calcogenurilor metalice cu particule de dimensiuni sub-micronice.

3.1. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc dopată și nedopată, folosind sinteza chimică umedă, precipitare asistată de ultrasunete

3.1.1. Scopul investigației

Scopul studiului a fost de a obține și caracteriza pulberi nanocristaline luminescente de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan prin metoda sintezei chimice umede cu precipitare asistată de ultrasunete (WCS-US). Investigațiile au urmărit evidențierea influenței concentrației și raportului reactanților, a valorii pH-ului mediului de reacție precum și a concentrației dopantului-manganul asupra proprietăților fotoluminescente și morfo-structurale ale pulberilor de ZnS și ZnS:Mn²⁺ preparate prin WCS-US. Datele prezentate au fost în parte publicate [98].

3.1.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc prin metoda WCS-US

În procedura tipică pentru obținerea sulfurii de zinc [98], s-au preparat soluții 0,1 M sau 0,5 M de acetat de zinc – Zn(AcO)₂ și tioacetamidă – TAA și s-au amestecat, într-un pahar Berzelius, într-un raport volumetric corespunzător rapoartelor molare dorite. pH-ul amestecului a fost ajustat folosind o soluție 6 M de acid clorhidric. Amestecurile, acoperite s-au supus ultrasonării timp de 3 ore, la temperatura de 70°C, s-au răcit la 10°C și s-au lăsat în repaus, timp de 24 de ore. Pulberea albă rezultată a fost recuperată prin centrifugare, spălată cu apă deionizată și izopropanol și, apoi, uscată timp de două ore, în vid, la 80°C.

Pentru obținerea sulfurii de zinc dopate cu mangan, s-a folosit procedura descrisă mai sus, cu deosebirea că soluția de acetat metalic este un amestec de acetat de zinc și acetat de mangan, într-un raport molar de 19:1, 18:2, 17:3 și 16:4.

3.1.3. Caracterizarea fizico-chimică a pulberilor de sulfură de zinc obținute prin WCS-US

Investigațiile au urmărit determinarea purității, a gradului de dopare cu mangan, a fotoluminescenței și a morfologiei particulelor obținute prin metoda WCS-US. Acestea au fost realizate cu ajutorul analizei termogravimetrice, a spectroscopie în infraroșu, a spectrometriei de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv, a spectroscopie de emisie fotoluminescentă și prin microscopie electronică de baleiaj.

3.1.3.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda WCS-US

Comportamentul termic al probelor de sulfură de zinc a fost evaluat prin analiza termică, în intervalul 25-1100°C, în curent de azot. În figura 3.4 sunt reprezentate curbele TG, măsurate în atmosferă de azot, ale câtorva dintre probele de sulfură de zinc preparate. Valorile pierderilor de masă finale și pe intervale de temperatură împreună cu temperaturile de sublimare, pentru curbele TG din figură, sunt trecute în tabelul 3.2.

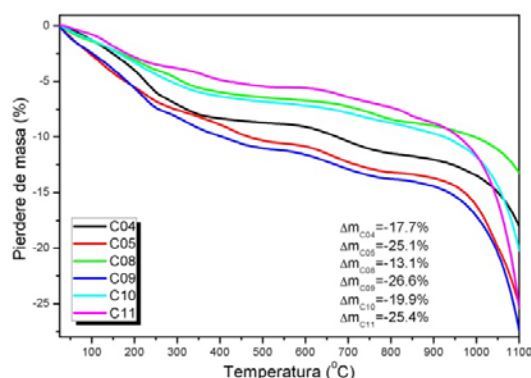


Figura 3.4. Curbele TG înregistrate în azot, pentru o parte din probele de ZnS obținute în condiții diferite de sinteză.

Din tabelul 3.2 se observă că probele obținute la un pH=2 au pierderea pe intervalul de temperatură 850-1100°C mai mică decât cele obținute la pH mai mare. Acest lucru indică că probele obținute la pH=3 sunt mai mici. Cea mai mare pierdere de masă prin sublimare o are proba obținută din soluții mai concentrate, cu un raport acetat de zinc/tioacetamidă de 1/3, la pH=3.

Diferențele dintre curbele TG ale probelor de sulfură de zinc pot fi asociate cu gradul diferit de contaminare al pulberilor, în corelare directă cu dimensiunea și suprafața particulelor, și deci cu gradul diferit de dispersie al pulberilor.

Tabel 3.2. Datele analizei termogravimetrice pentru pulberile de ZnS obținute în diferite condiții de precipitare.

Cod	Condiții de sinteză			Pierdere de masă TG (% masa)						Punct de sublim. (°C)
	Conc. sol. reactanți	Raport reactanți	pH	Domeniul de temperatură (°C)					Total	
				20-185	185-250	250-555	550-850	850-1100		
C04	0,5 M	1/1,5	2	3,5	2,5	2,8	2,9	6,0	17,7	1025
C05	0,5 M	1/1,5	3	5,1	1,7	3,8	2,8	11,7	25,1	1027
C08	0,5 M	1/3	2	2,8	1,1	2,7	2,1	4,4	13,1	1042
C09	0,5 M	1/3	3	5,0	2,3	3,9	2,8	12,6	26,6	1031
C10	0,1 M	1/3	2	3,0	1,3	2,7	2,2	10,7	19,9	1028
C11	0,1 M	1/3	3	2,5	0,9	2,1	2,6	17,3	25,4	1042

Pentru probele dopate cu mangan s-au efectuat și măsurători pentru a determina concentrația manganului din pulberi. Conform datelor obținute prin analiza ICP-OES, pulberile de ZnS:Mn²⁺ preparate din acetat de zinc/mangan și tioacetamidă, prin metoda WCS-US, conțin o cantitate foarte mică de mangan, aproximativ 0,05 mol%.

3.1.3.2. Proprietăți fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda WCS-US

Sub excitare cu UV, toate probele de ZnS nedopate prezintă luminescență verzuie, centrată la aproximativ 540 nm, cu strălucire variabilă, în funcție de condițiile de sinteză. Fotoluminescența diferită este pusă în evidență prin spectrele de emisie fotoluminescentă PL înregistrate la excitarea cu radiații UV cu lungimea de undă de 354 nm.

O parte din spectrele PL ale probelor de ZnS nedopat sunt prezentate din figura 3.6.

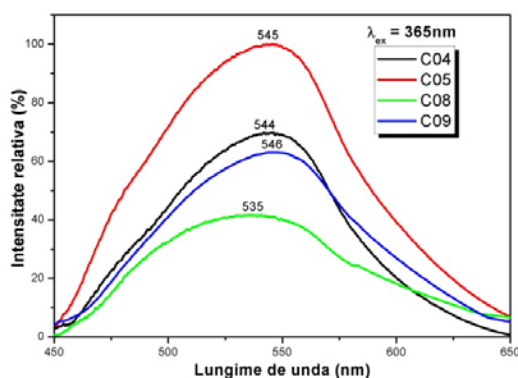


Figura 3.6. Spectrele PL ale câtorva pulberi de ZnS obținute în diverse condiții de sinteză.

Din spectrele PL se observă că probele obținute la un raport molar acetat/tioacetamidă de 1,0/1,5 au o fotoluminescență mai bună decât cele obținute la un raport molar 1,0/3,0 și că pH-ul mai mare favorizează fotoluminescența.

3.1.3.3. Proprietăți morfologice ale pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda WCS-US

Două dintre imaginile SEM ale pulberilor obținute în diferite condiții experimentale, prin metoda WCS-US, sunt prezentate în figura 3.8, la o mărire de 15000 ori. Pentru imaginile prezentate în medaliaone, mărire a fost de 3000 ori iar scara gradată este de 5 μm.

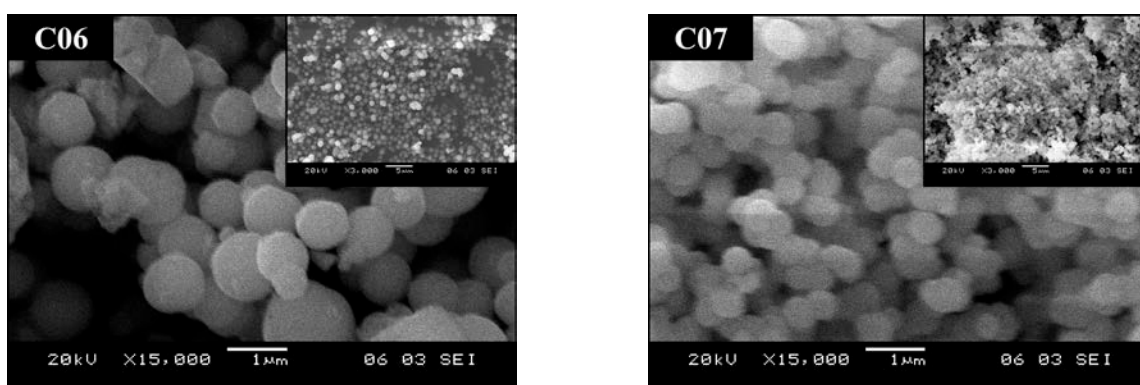


Figura 3.8. Imaginile SEM ale probelor de ZnS obținute în diferite condiții experimentale.

Toate probele sunt alcătuite din particule sferice alcătuite din particule primare mici, de dimensiuni nanometrice. Dintre acestea, pulberile cu cele mai mici particule sferice se obțin folosind soluții mai concentrate, cu un raport molar de 1 la 1,5 și cu un pH de 3. Cele mai disperse pulberi sunt obținute folosind soluții diluate, cu un raport molar de 1 la 3 și un pH de 3.

3.2. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc dopată cu mangan folosind sinteză chimică umedă, precipitare cu adăugare secvențială a reactanților

3.2.1. Scopul investigației

Studiul constă în determinarea unor aspecte fizico-chimice, morfologice, structurale și luminescente referitoare la pulberile nanocristaline de sulfură de zinc dopate cu mangan preparate prin sinteză chimică umedă prin precipitare cu adăugare secvențială a reactanților – *WCS-SeqAdd* la temperatură joasă. Pentru a controla morfologia și dimensiunile particulelor s-au folosit doi aditivi organici, și anume acid metacrilic – *MAA*, ca pasivant, și dodecil-sulfat de sodiu – *SDS*, ca surfactant.

S-a studiat influența aditivilor organici și a concentrației manganului asupra proprietăților fotoluminescente și morfo-structurale ale pulberii de $ZnS:Mn^{2+}$ obținute pe aceasta cale. O parte dintre rezultatele obținute au fost publicate [72, 33].

3.2.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan prin metoda WCS-SeqAdd

Pulberile bazate pe sulfură de zinc au fost preparate folosind metoda *WCS-SeqAdd*. Precipitarea pulberii de ZnS și ZnS:Mn²⁺ a fost efectuată la temperatură joasă (5°C), în mediu apos, din soluții apoase de acetat de zinc-mangan și sulfură de sodiu 1 M. În acest scop o soluție de acetat de zinc-mangan a fost adăugată în apă deionizată ce conține aditiv organic (MAA sau SDS) peste care s-a adăugat o soluție apoasă de sulfură de sodiu, apoi a fost agitata viguros timp de 30 min. Pulberile de ZnS:Mn²⁺ rezultate au fost spălate cu grijă cu apă deionizată și izopropanol, centrifugate, și la final, uscate la 80°C, în vid.

3.2.3. Proprietățile pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan

Au fost investigate influența aditivilor organici și a concentrației manganului asupra proprietăților fizico-chimice, luminescente și morfo-structurale ale pulberilor de ZnS și ZnS:Mn²⁺ obținute prin metoda sintezei chimice umede cu adăugare secvențială a precursorilor, în mediu apos și la temperatură scăzută. Pentru aceasta s-au folosit măsurători de ICP-OES, termogravimetrie, spectroscopie în infraroșu, fotoluminescență de emisie și excitare, microscopie de baleiaj și transmisie precum și difracție de raze X.

3.2.3.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SeqAdd

În tabelul 3.4 sunt prezentate raporturile Mn/(Mn+Zn) folosite în sinteze și determinate prin investigarea ICP-OES precum și nivelul de co-precipitare și principalele date termogravimetrice ale probelor obținute în diverse condiții.

Comportamentul termic al pulberilor de ZnS:Mn²⁺ este dependent de condițiile de precipitare (Tabelul 3.4, Figura 3.10). Toate probele prezintă trei mari etape endoterme, etape care pot fi asociate cu:

- a) îndepărtarea apei adsorbite fizic sau pierderea apei ușor legate, în intervalul de temperatură de până aproximativ la 200°C;
- b) îndepărtarea speciilor ionice organice adsorbite din mediul de precipitare, în intervalul de temperaturi dintre 200°C și 900°C;
- c) volatilizarea sulfurii de zinc sub efectul cumulativ al temperaturii și fluxului de azot, la temperaturi de peste 900°C.

Nivelul de volatilizare/sublimare, exprimat prin pierderea de masă din domeniul 900-1100°C, este dependentă de dispersia pulberilor de ZnS:Mn²⁺ și de dimensiunea particulelor. Punctul de sublimare a fost estimat prin temperatura de "onset", după 900°C, pe curbele TG.

Tabel 3.4. Concentrația manganului ($Mn \times 100/(Mn+Zn)$) și datele analizei termogravimetrice pentru pulberile de $ZnS:Mn^{2+}$ obținute prin metoda WCS-SeqAdd.

Cod	Aditivi organici	Conc. de Mn (mol%)		Nivelul de co-precipitare a Mn	Pierdere de masă TG (% masa)				Punct de sublimare (°C)
		teoretic	real		Domeniul de temperatură (°C)			Total	
					20-200	200-900	900-1100		
C17	MAA	0,0	0,00	0,00 %	7,4	13,0	3,8	24,2	1042
C19	MAA	5,6	0,07	1,25 %	10,6	13,0	3,6	27,2	1011
C73	MAA	11,0	0,18	1,64 %	6,4	8,5	4,0	18,9	1034
C21	MAA	16,4	0,22	1,34 %	7,5	12,5	3,8	23,8	1021
C77	MAA	25,0	0,45	1,80 %	7,5	9,7	4,0	21,2	1043
C21	MAA	16,4	0,22	1,34%	6,1	16,1	2,0	24,2	1035*
C74	-	16,4	0,67	4,09%	5,4	9,6	2,4	17,4	1040*
C75	SDS	16,4	0,71	4,33%	6,1	19,3	2,9	28,3	1037*

onset - temperatura de început a treptei de pierdere de masa

*TG efectuate cu o cantitate dublă de probă, în creuzete relativ mari

În figura 3.11 sunt prezentate curbele DTG corespunzătoare curbelor TG din figura 3.10.

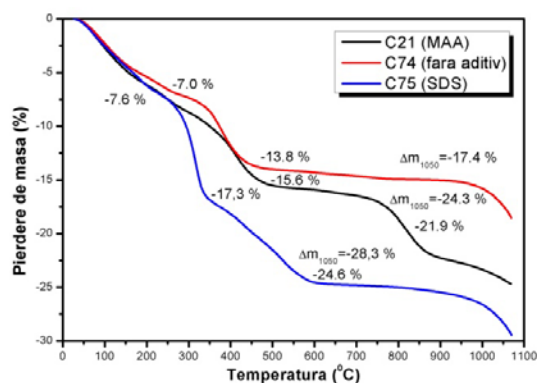


Figura 3.10. Curbele TG ale probelor preparate cu sau fără aditivi organici.

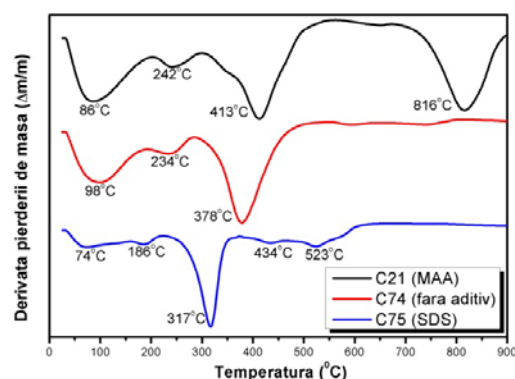


Figura 3.11. Curbele DTG ale probelor preparate în prezență de diferiți aditivi organici.

Influența aditivului de reglare a dimensiunilor în curbele termogravimetrice – TG și termogravimetrice diferențiale – DTG este ilustrat în figura 3.10 și figura 3.11. Se poate observa că în intervalul de temperatură 200-900°C, corelat cu îndepărtarea compușilor organici, pierderea de masă are loc în:

- dois trepte (C74), corelate cu descompunerea ionilor acetat adsorbiți;
- trei trepte (C21), corelate cu descompunerea ionilor acetat și metacrilat adsorbiți;
- patru trepte (C75), necesare disocierii termice a ionilor acetat și a ionilor de dodecil-sulfat, incluzând emisii de SO_2 .

Natura impurităților organice adsorbite pe suprafața particulelor de ZnS:Mn²⁺ este pusă în evidență prin spectroscopie în infraroșu (figura 3.12). Pentru comparare este prezentat în imaginea din medalion și spectrul de vibrație al unei probei de ZnS:Mn²⁺ calcinate (C75).

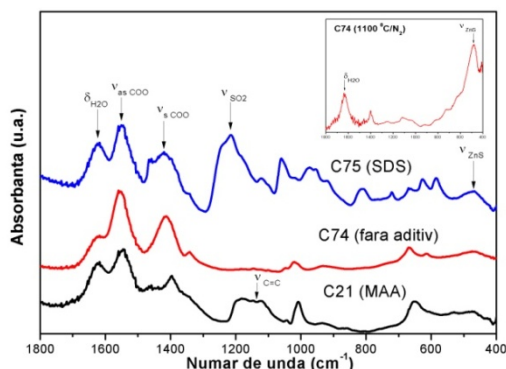


Figura 3.12. Spectrul FT-IR a probelor de ZnS:Mn²⁺ preparate cu sau fără aditivi organici (normate).

Pe lângă banda largă și slabă de la aproximativ 480 cm⁻¹ atribuită legăturii Zn-S, spectrele FT-IR prezintă benzile caracteristice vibrațiilor apei, a surfactantului și a ionilor de acetat adsorbiți din mediul de precipitare. Cele mai importante benzi de absorbție sunt prezentate în tabelul 3.5.

Tabel 3.5. Atribuirea semnalelor din spectrul de absorbție FT-IR al probelor de ZnS:Mn²⁺ obținute prin metoda WCS-SeqAdd [257].

Proba	Frecvența de vibrație [cm ⁻¹]	Atribuire	
		Tip de vibrații	Origine
C21, C74, C75	1650	δ _{O-H} vibrație de forfecare	apă
C21, C74, C75	1600	ν _{asC=O} vibrație de alungire asimetrică	acetat
C21, C74, C75	1300	ν _{sC=O} vibrație de alungire simetrică	acetat
C75	1300-1100	ν _{S=O} vibrație de alungire	dodecil-sulfat
C21	1200-1000	ν _{C=C} și ν _{C-H} vibrație de alungire	metacrilat
C21, C74, C75	480	ν _{Zn-S} vibrație de alungire	sulfura de zinc

C21 – cu MAA, C74 – fără aditiv, C75 – cu SDS

Cele mai importante benzi de absorbție pentru pulberile de ZnS:Mn²⁺ obținute fără aditiv (C74), pe lângă cele ale sulfurii de zinc, de la aproximativ 480 cm⁻¹, sunt vibrațiile apei și ale ionilor acetat. Spectrele FT-IR ale probelor obținute cu MAA (C21) și SDS (C75) conțin în plus vibrațiile ionilor de metacrilat și, respectiv, a ionilor dodecil-sulfat.

Investigațiile FT-IR și TG dezvăluie capacitatea mare a pulberii de ZnS:Mn²⁺ de a adsorbi speciile anionice din mediul de precipitare, astfel ilustrând o suprafață foarte mare a particulelor în corelație cu dimensiunile lor mici.

3.2.3.2. Proprietăți fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SeqAdd

Toate probele au fost supuse unei excitări cu radiație ultravioletă cu lungimea de undă de 335 nm, pentru a se înregistra spectrele PL, prezentate în figura 3.13, în timp ce pentru spectrele PLE, prezentate în figura 3.14, a fost monitorizată emisia de la 602 nm.

Când sunt excitate cu radiații ultraviolete, toate pulberile de sulfură de zinc dopate cu mangan manifestă o fotoluminescență portocalie cu strălucire variabilă, în funcție de condițiile de sinteză, în timp ce pulberea de sulfură de zinc nedopată prezintă o fotoluminescență albastră.

Spectrele PL de emisie fotoluminescentă arată că proba neactivată (C17) prezintă numai o bandă de emisie albastră slabă (la aproximativ la 435 nm) atribuită emisiilor asociate cu defectele rețelei gazdă de ZnS. La probele dopate cu Mn²⁺, se observa o a doua bandă de emisie centrată la aproximativ 600 nm.

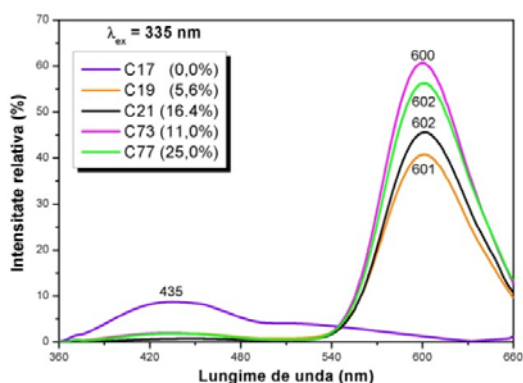


Figura 3.13. Spectrele PL ale pulberilor de ZnS:Mn²⁺ preparate cu MAA și diverse cantități de Mn²⁺.

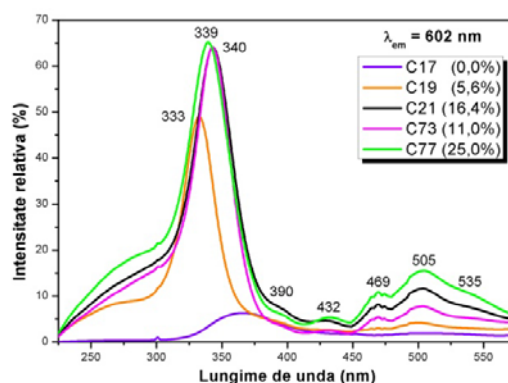


Figura 3.17. Spectrele PLE ale pulberilor de ZnS:Mn²⁺ preparate cu MAA și variație de Mn²⁺.

Figura 3.14 prezintă spectrele de excitare fotoluminescentă (PLE) ale emisieii ionilor de mangan din probele cu diferite nivele de dopare. Sunt puse în evidență două căi posibile de excitare din semiconductorii dopați, una indirectă care include rețeaua gazdă și una directă care implică ionii de dopant. Semnalul maxim de excitare a emisieii ionilor de Mn²⁺, centrat la aproximativ 340 nm, este legat de absorbția radiației UV în rețeaua gazdă a ZnS, în timp ce semnalele spectrale relativ mici din domeniul 375-575 nm provin din tranzițiile de excitare directă a ionilor de Mn²⁺. În acest domeniu, intensitatea PLE crește cu concentrația de Mn²⁺. Potrivit literaturii de specialitate [123], aceste semnale de absorbție observate în benzile ionilor de Mn²⁺ de la aproximativ 390, 430, 465, 500 și 535 nm sunt atribuite tranzițiilor dintre starea de bază ⁶A₁(⁶S)

și stările excitate ${}^4E({}^4D)$, ${}^4T_2({}^4D)$, ${}^4A_1({}^4G)$ și, respectiv, ${}^4E({}^4G)$, ${}^4T_2({}^4G)$, ${}^4T_1({}^4G)$ din configurația $3d^5$ a Mn^{2+} , nivele prezentate în figura 3.15.

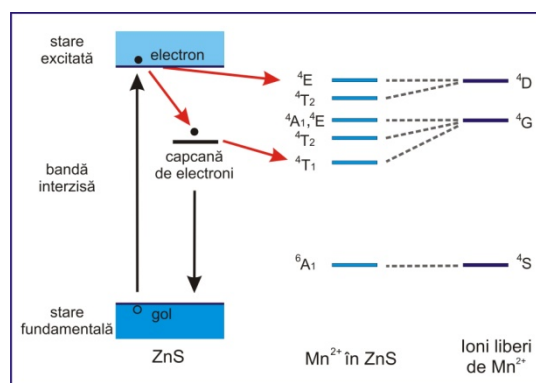


Figura 3.15. Diagrama nivelelor de energie din sulfura de zinc nedopată și dopată cu mangan și din ionii liberi de mangan [295].

3.2.3.2. Proprietăți morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SeqAdd

Imaginile SEM și TEM ale probei de $ZnS:Mn^{2+}$ C75, obținută în prezență de SDS, sunt prezentate în figura 3.19 și figura 3.20. Se observă că pulberile sunt compuse din conglomerate mari, cu dimensiuni de 5-50 μm , formate din particule foarte mici, cu diametre sub 5 nm, care au o tendință puternică spre aglomerare, care se datorează suprafețelor lor mari.

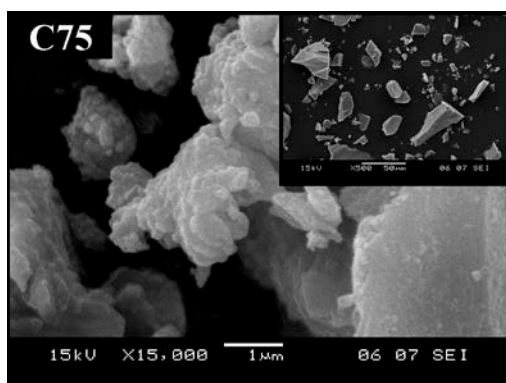


Figura 3.19. Imaginea SEM a probei preparate cu SDS. Bara din imaginea inserată este de 50 μm .

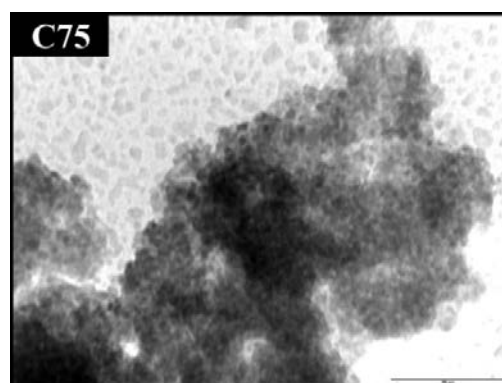


Figura 3.20. Imaginea TEM a probei preparate cu SDS; bara gradată = 50 nm.

Difractogramele XRD ale pulberilor de ZnS și $ZnS:Mn^{2+}$ indică formarea unei singure faze de ZnS, nanocristaline, cubice, pure, indiferent de condițiile de sinteză. Figura 3.21 ilustrează cele trei benzi de difracție specifice structurii cubice de zinc-blendă (PDF 65-0309), provenind din planurile (111), (220) și (311).

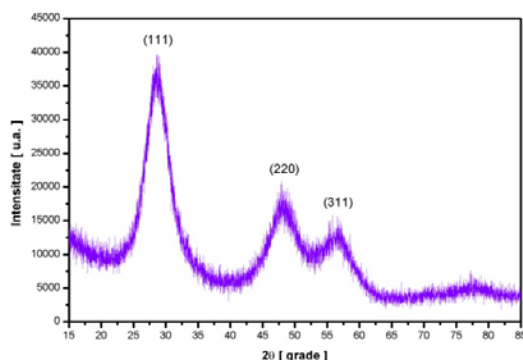


Figura 3.21. Difractograma probei de ZnS nedopate (C17).

Parametrii micro-structurali și anume dimensiunea efectivă medie a cristalitelor (D_{eff}) și rădăcina medie pătrată (r.m.s.) a micro-stresurilor $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ilustrează faptul că, în condițiile noastre experimentale, toate pulberile de ZnS sunt compuse din nanoparticule ($D_{\text{eff}} \approx 3$ nm), cu o densitate medie a defectelor de împachetare de aproximativ 0,01. Diametrul efectiv al cristalitelor pare să fie independent atât de concentrația de Mn cât și de prezența aditivului organic.

3.3. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc dopată cu mangan folosind sinteză chimică umedă, precipitare cu adăugare simultană a reactanților

3.3.1. Scopul investigației

Scopul studiului a fost de a obține și caracteriza pulberi nanocristaline cu proprietăți luminescente de sulfură de zinc dopată cu mangan folosind metoda sintezei chimice umede prin precipitare cu adăugare simultană a reactivilor – WCS-SimAdd. În acest scop, s-a determinat influența diverșilor factori asupra proprietăților fizico-chimice generale, fotoluminescente și morfo-structurale ale pulberilor de ZnS:Mn²⁺, și anume natura mediului de reacție, concentrația manganului, tipul de aditiv organic folosit și concentrația aditivului organic folosit.

Pentru controlul dimensiunii particulelor, precipitarea are loc în apă sau amestec apă-metanol, medii de precipitare cu constantă dielectrică diferită (la 20°C $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80,1$; $\varepsilon_{\text{CH}_3\text{-OH}} = 33$), în prezenta unor aditivi organici cu funcție diferită în proces și anume un agent de capare/pasivare (acid metacrilic – MAA), un agent tensioactiv anionic (dodecil-sulfatul de sodiu – SDS) și agent tensioactiv cationic (bromura de cetil-trimetil-amoniu – CTAB). O parte dintre rezultatele obținute au fost publicate [34, 110, 112, 151].

3.3.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan prin metoda WCS-SimAdd

Prepararea pulberilor de sulfură de zinc dopate cu mangan a fost realizată prin metoda WCS-SimAdd, la temperatura camerei, în mediu apos sau metanolic, din soluții apoase 1 M de acetat de Zn-Mn și sulfură de sodiu. În acest scop, volume egale de acetat de Zn-Mn și Na_2S au fost adăugate simultan, cu un debit controlat, sub agitare energetică, peste soluția de fund, apoasă sau alcoolica, care conținea sau nu aditivi organici. Cantitatea de mangan a fost variată între 0 mol% și 16.0 mol% raportat la Zn+Mn. Pulberile obținute au fost spălate cu metanol, centrifugate și uscate la 80°C, în vid.

3.3.3. Proprietățile pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan

Au fost investigate influența concentrației manganului, a concentrației de aditiv organic, a tipului de aditiv și a soluției de fund asupra proprietăților fizico-chimice, luminescente și morfo-structurale ale pulberilor de $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$.

3.3.3.1. Proprietăți fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SimAdd

Studiul efectuat relevă că, nivelul de dopare cu mangan este dependent de mediul de reacție, de tipul și cantitatea de aditiv organic adăugat pentru controlul dimensiunilor particulelor, cât și de concentrația inițială a manganului.

Dintre pulberile preparate fără aditivi organici, proba cu cea mai mare cantitate teoretică de mangan (C32) are cel mai mare nivel de co-precipitare (~5,9%).

Cel mai mare nivel de co-precipitare se atinge în proba preparată în metanol-apă, cu MAA ca și pasivant (~9.3%) și cel mai scăzut nivel la proba preparată în metanol-apă cu CTAB ca surfactant cationic (~0.6%). Cei doi aditivi par a acționa diferit în co-precipitarea zincului și manganului.

Cantitatea de aditiv organic adăugată modifică și ea raportul de co-precipitare ZnS-MnS. De exemplu o cantitate mică de MAA are un efect favorabil asupra nivelului de co-precipitare, pe când o cantitate mare de MAA, îl scade drastic.

Probele preparate în apă, solvent cu constantă dielectrică relativ mare ($\epsilon = 80$) au un nivel de co-precipitare mai bun decât probele corespunzătoare preparate folosind ca soluție de fund metanol, un solvent cu constantă dielectrică relativ mică ($\epsilon = 33$). Excepție face proba cu MAA ca aditiv organic. Cel mai mare nivel de co-precipitare pentru probele preparate în apă îl prezintă cea preparată în prezență de MAA (~6.0%). Trebuie menționat că în cazul utilizării metanolului ca soluție de fund, precipitarea are loc de fapt într-un amestec de alcool metilic (soluția de fund) și apă (provenită din soluțiile de agenți de precipitare).

3.3.3.2. Proprietăți fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SimAdd

Sub excitare cu UV, toate probele de ZnS:Mn²⁺ prezintă luminescență portocalie, specifică ionilor de mangan, sau albastră, specifică auto-activării (SA). Intensitatea de luminescență este variabilă și este în funcție de condițiile de sinteză. Spectrele de emisie fotoluminescentă PL ale probelor preparate fără aditivi organici, în mediu metanol-apă, sunt reprezentate în figura 3.28, în timp în figura 3.30 este prezentată variația intensității emisiei fotoluminescente cu concentrația reală a manganului din pulberi.

Proba ne-dopată C35 prezintă doar o bandă de emisie slabă, centrată la aproximativ 450 nm, atribuită luminescenței legate de defectele din rețeaua gazdă de sulfură de zinc, defecte produse de vacanțele de sulf și zinc și de prezența atomilor interstițiali. Spectrele PL ale probelor dopate cu mangan C32-C36 prezintă o bandă de emisie suplimentară, puternică, centrată la aproximativ 602 nm care tinde să se deplaseze spre lungimi de undă mai mari, în paralel cu creșterea concentrației de ioni de mangan. Această emisie portocalie caracteristică este asociată cu tranzițiile electronice ⁴T₁-⁶A₁ din interiorul ionului de mangan [28].

Spectrele PL ale pulberilor de ZnS:Mn²⁺, preparate în mediu metanolic, fără aditivi sau cu diferite concentrații de aditiv organic (MAA), având aceeași concentrație inițială de mangan de 8 mol% (C36, C37 și C59), sunt prezentate în figura 3.31. Adăugarea de MAA scade intensitatea de emisie cu aproximativ 20% la concentrație mică și, respectiv 70% la concentrație de 10 ori mai mare de MAA. Diminuarea progresivă a intensității cu creșterea concentrației de MAA sugerează că aditivul are un efect stingător asupra luminescenței.

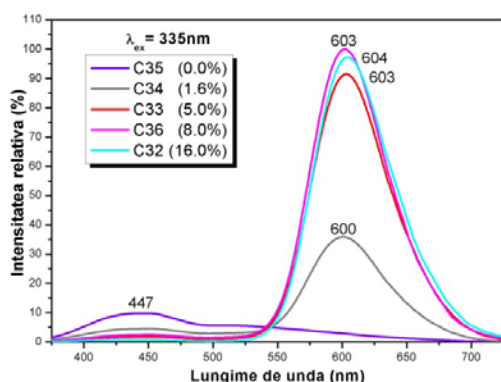


Figura 3.28. Spectrele PL ale pulberilor de ZnS:Mn²⁺ preparate cu cantitate variabilă de Mn²⁺ în mediu de metanol-apă.

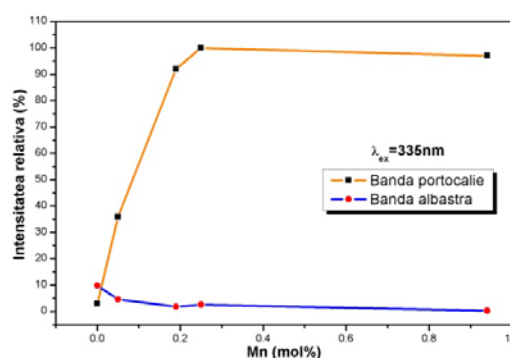


Figura 3.30. Intensitatea relativă de emisie a benzilor din domeniul portocaliu ($\lambda_{em} = 603$ nm) și albastru ($\lambda_{em} = 447$ nm) în funcție de concentrația reală de manganului din probele preparate fără aditivi organici în mediu de metanol-apă.

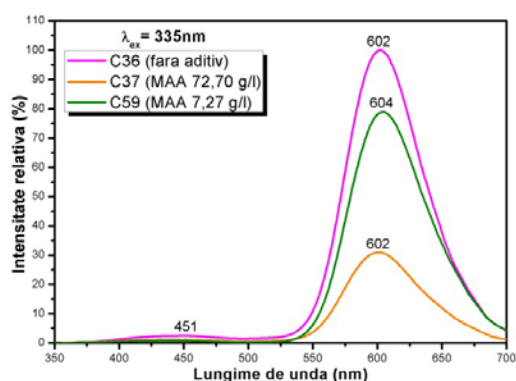


Figura 3.31. Spectrele PL ale pulberilor ZnS:Mn²⁺ preparate în metanol-apă, cu cantități variabile de aditiv organic (MAA).

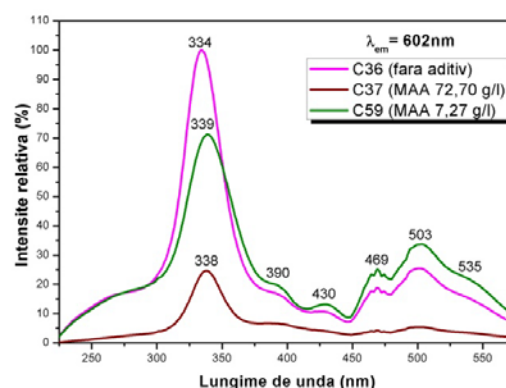


Figura 3.32. Spectrele PLE ale pulberilor ZnS:Mn²⁺ preparate cu cantități variabile de aditiv organic (MAA).

Influența pasivantului MAA este de asemenea evidențiată în spectrele PLE care sunt prezentate în figura 3.32. Adăugarea de MAA tinde să deplaseze spre albastru și să reducă cu aproximativ 30% și 75% peak-ul de excitare din domeniul UV (334-339 nm) asociat cu rețeaua gazdă de sulfură de zinc din probele obținute în medii cu cantități mici (C59) și mari (C37) de MAA, în comparație cu proba obținută în mediu fără aditiv.

Pe de altă parte, celelalte peak-uri din domeniul 390-550 nm corespunzătoare tranzițiilor de excitare d-d sunt intensificate cu aproximativ 30%, pentru proba cu cantități mici de MAA, și reduse cu aproximativ 80%, pentru proba cu cantitate mare de MAA, în comparație cu proba preparată fără aditiv organic. Acest comportament este normal dacă se consideră că aceste peak-uri multiple sunt atribuite tranzițiilor intra-configuraționale ale stării de multiplu 3d⁵ a ionului Mn²⁺ și că proba preparată cu o cantitate mai mică de MAA conține, conform analizei ICP-OES, o cantitate mai mare de mangan.

3.3.3.3. Proprietăți morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metoda WCS-SimAdd

În figura 3.37 sunt prezentate imaginile SEM și în figura 3.38 imaginile TEM pentru pulberea de sulfură de zinc dopată cu mangan preparată prin metoda WCS-SimAdd, cu SDS, în mediu metanolic.

Din imaginile SEM se observă că, toate probele sunt formate din particule sub-micronice strâns împachetate în conglomerate cu dimensiuni între 5-50 μm. În timp ce, imaginile TEM arată că pulberile ZnS:Mn²⁺ constau din particule foarte mici cu diametru sub 10 nm care, datorită suprafeței specifice mari, prezintă o puternică tendință de aglomerare.

Prin difracție de raze X s-a observat că oricare ar fi condițiile de sinteză, prin metoda WCS-SimAdd, se obține o pulbere nanocristalină monofazică, cu structură cubica de ZnS blendă.

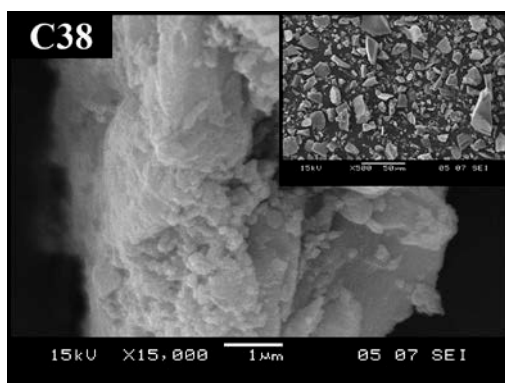


Figura 3.37. Imaginea SEM a probei preparate în prezență de SDS. Bara din imaginea inserată este de 10 μm .

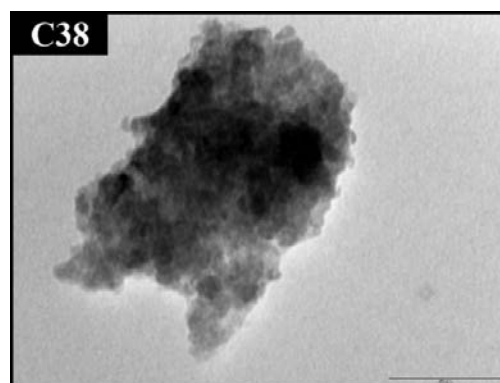


Figura 3.38. Imaginea TEM a probei preparate în prezență de SDS; bara este de 50 nm.

Parametrii celulei elementare sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate (PDF 65-0309: cub-ZnS; $a=b=c$ 5.40 Å; $V = 157.46 \text{ \AA}^3$). Toate pulberile de ZnS preparate sunt alcătuite din nanocristale foarte mici (3.0-3.1 nm), cu o valoare a densității medii a micro-stresului (r.m.s.) de $0,8-1 \times 10^{-2}$. Parametrii micro-structurali sunt dependenți atât de concentrația de mangan, cât și de cantitatea și tipul de aditiv organic folosit.

4. Studii privind obținerea pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan prin descompunerea unor precursori moleculari sursă-unică

În ultimul timp au fost dezvoltate o serie de metode de sinteză a pulberilor de sulfuri metalice, bazate pe folosirea precursorilor moleculari sursă-unică, compuși metal-organici care conțin toți componenții necesari produsului final. Această cale de sinteză are o serie de avantaje care justifică folosirea ei în obținerea materialelor semiconductoare pe bază de calcogenuri metalice.

Prepararea precursorilor moleculari sursă-unică s-a făcut prin precipitare, folosind tehnica adăugării simultane și tehnica adăugării secvențiale a reactanților. Sinteza pulberilor de sulfură de zinc ne-dopate sau dopate cu mangan s-a realizat prin descompunere termică (piroliză), în atmosferă inertă de azot și respectiv descompunere solvotermică asistată de microunde, în mediu de etilen-glicol.

4.1. Prepararea și caracterizarea unor precursori moleculari sursă-unică de sulf de sulf și zinc/mangan

4.1.1. Scopul investigației

Scopul studiului a fost de a obține și caracteriza pulberi de precursor molecular sursă-unică pentru a servi la sinteza sulfurii de zinc dopată sau nu cu mangan. Studiul a urmărit de asemenea, efectul metodei de sinteză a precursorilor moleculari sursă-unică – SSMP asupra proprietăților acestora și implicit a sulfurii de zinc obținute prin piroliză, în atmosferă inertă. În acest scop pentru

prepararea celor doi precursori etil-xantatul de zinc și respectiv, dietil-ditiocarbamatul de zinc s-au folosit două metode de sinteză chimică umedă, și anume precipitare prin adăugarea secvențială a reactanților – *WCS-SeqAdd* și respectiv prin adăugarea simultană a acestora – *WCS-SimAdd*.

Caracterizarea precursorilor moleculari sursă-unică s-a făcut direct, prin analiză termică, spectroscopie FTIR și microscopie electronică de baleiaj și indirect, prin determinarea proprietăților pulberilor de sulfură de zinc obținute prin piroliză.

Datele obținute în acest capitol au fost, în parte, publicate [177, 335].

4.1.2. Obținerea precursorilor moleculari sursă-unică

Pulberile de etil-xantat de zinc (ZEX) și dietil-ditiocarbamat de zinc (ZDDTC) au fost preparate prin reacția dintre acetatul de zinc și etil-xantatul de potasiu sau dietil-ditiocarbamatul de sodiu, în raport molar de 1:2, la temperatura camerei, în mediu apos, folosind cele două metode de sinteză chimică umedă *WCS-SimAdd* și *WCS-SeqAdd*. Toate probele au fost spălate cu apă bidistilată, filtrate și uscate la 100°C, sub vid.

Prin metoda *WCS-SimAdd* s-au preparat și o serie de pulberi de SSMP pe bază de dietil-ditiocarbamat de zinc și mangan – *ZMDDTC* și etil-xantat de zinc și mangan – *ZMEX*. Pentru acesta, o parte din acetatul de zinc a fost înlocuit cu acetat de mangan.

Pentru o mai bună caracterizare a probelor de SSMP, o parte dintre ele au fost calcinate la temperatura de 900°C, pentru a se obține pulberi de ZnS și ZnS:Mn²⁺, la care s-au evaluat proprietățile morfo-structurale și luminescente.

4.1.3. Proprietățile precursorilor moleculari sursă-unică

Caracterizarea probelor de SSMP obținute s-a realizat prin analiză termogravimetrică (TG) și termogravimetrică diferențială (DTG), spectroscopie în infraroșu (FT-IR), microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie FT-IR cuplată cu analiza termogravimetrică (FT-IR–TG). Pulberile de sulfură de zinc obținute din piroliza probelor de SSMP au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu (FT-IR), spectroscopie de fotoluminescență de emisie (PL) și microscopie electronică de baleiaj (SEM).

4.1.3.1. Proprietățile fizico-chimice generale ale pulberilor de precursori

În figura 4.3 sunt prezentate spectrele FT-IR ale unei pulberi de dietil-ditiocarbamat de zinc (pC89) și a materiilor prime din care aceasta este obținută (acetat de zinc dihidrat – $Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$ și dietil-ditiocarbamat de sodiu trihidrat – $(C_2H_5)_2NCS_2Na \times 3H_2O$).

Spectrul FT-IR a probei pC89 de precursor ZDDTC preparat prin *WCS-SimAdd* are benzile caracteristice [336] prezentate în tabelul 4.2.

Situația este similară în cazul probei pC93 de precursor ZDDTC preparat prin *WCS-SeqAdd*.

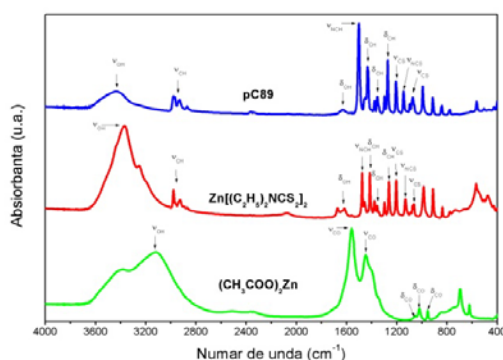


Figura 4.3. Spectrele FT-IR ale unei probe de $Zn[(C_2H_5)_2NCS_2]_2$ și ale materiilor prime corespunzătoare.

Tabel 4.2. Atribuirea semnalelor din spectrul FT-IR al probei de ZDDTC.

Frecvența de vibrație [cm ⁻¹]	Atribuire	
	Tip de vibrații	Origine
3600-3000	ν_{O-H} vibrații de alungire	apă
2990-2850	ν_{C-H} vibrații de alungire	dietil-ditiocarbamat
1627	δ_{O-H} vibrație de forfecare	apă
1502	ν_{N-CH} vibrație de alungire	dietil-ditiocarbamat
1450-1270	δ_{C-H} vibrații de forfecare	dietil-ditiocarbamat
1210	ν_{C-S} vibrație de alungire	dietil-ditiocarbamat
1146	ν_{N-CS} vibrație de alungire	dietil-ditiocarbamat
1096-1073	$\nu_{C=S}$ vibrație de alungire	dietil-ditiocarbamat

Când sunt încălzite până la 700°C în atmosferă inertă de azot, probele de ZDDTC (pC89 - figura 4.7 și pC93 - figura 4.8) prezintă o pierdere de masă totală de aproximativ 93% iar descompunerea este caracterizată prin două peak-uri endoterme puternice, asociate cu schimbarea de fază (180-182°C) și respectiv, disocierea termică (310-320°C). Pentru proba pC89 (preparată prin WCS-SimAdd), descompunerea termică are loc într-un singur pas, cu maximumul pierderii de masă la 313°C care este însoțit de un peak endoterm puternic la 317°C. Pentru proba pC93 (preparată prin WCS-SeqAdd) descompunerea se desfășoară în două etape, cu o pierdere de masă de 88% în prima etapă, cu maxim la 306°C și 5% în a doua etapă, cu maxim la 414°C. Cele două etape de descompunere sunt endoterme și au maximele la 310°C și, respectiv, 400°C. Acest lucru sugerează că proba pC93 este alcătuită din particule mai mari decât proba pC89, ale căror dimensiuni mari împiedică degajarea rapidă a gazelor formate.

Pentru caracterizarea procesului de piroliză a precursorilor moleculari sursă-unică, s-a făcut analiza gazelor eliberate (EGA) prin spectroscopie FT-IR. Pentru asta s-a folosit un cuplaj FT-IR-TG

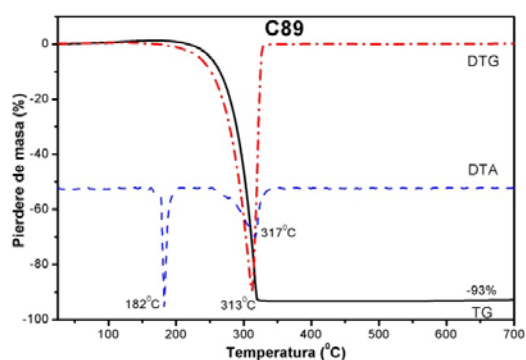


Figura 4.7. Curbele TG, DTG și DTA ale probei de ZDDTC obținută prin WCS-SimAdd.

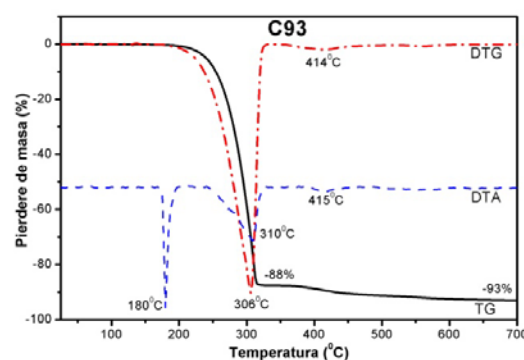


Figura 4.8. Curbele TG, DTG și DTA ale probei de ZDDTC obținută prin WCS-SeqAdd.

În figura 4.14 sunt reprezentate rezultatele obținute la descompunerea termică a unei probe de ZDDTC, și anume pC107.

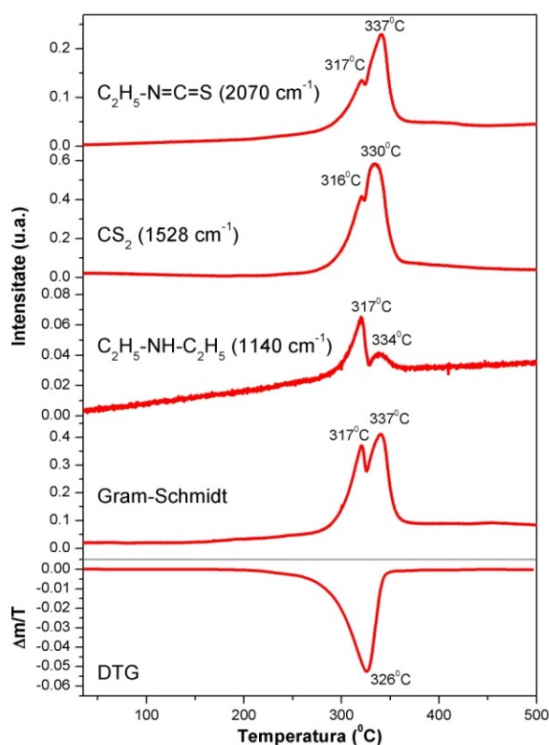


Figura 4.14. Diagrama *Gram-Schmidt*, curba DTG și profilele absorbției unor grupări din substanțe identificate în amestecul de gaze eliberate la descompunerea unei probe de ZDDTC (pC107).

Sunt prezentate simultan curba DTG (cu o singură etapă de descompunere la 326°C), diagrama *Gram-Schmidt* (în care se observă că fluxul de gaze prezintă două maxime de absorbție IR) precum și profilele (evoluția cu temperatura a absorbției de la o anumită lungime de undă) principalelor maxime de absorbție IR, la monitorizarea în timp a gazelor eliberate în analiza

termică. S-au urmărit profilele: izotiocianatului de etil de la 2070 cm^{-1} , sulfurii de carbon de la 1528 cm^{-1} și dietil-aminei de la 1140 cm^{-1} .

În figura 4.15 sunt prezentate spectrele FT-IR ale amestecului de gaze eliberate la descompunerea unei probe de ZDDTC, măsurate în punctele de maxim de pe diagrama Gram-Schmidt (la temperaturile de 317°C și 337°C).

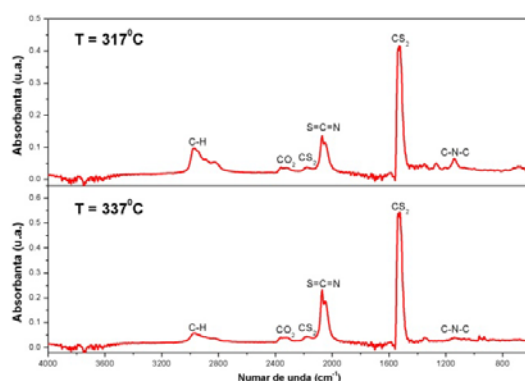


Figura 4.15. Spectrele FT-IR la diferite momente (temperaturi) ale gazelor rezultate la descompunerea probei ZDDTC, pC107.

În spectrele FT-IR au putut fi identificate benzi de absorbție caracteristice care sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabel 4.5. Atribuirea semnalelor din spectrul de absorbție FT-IR al gazelor rezultate la descompunerea probei ZDDTC, pC107 [336, 339, 340].

Frecvența de vibrație [cm^{-1}]	Atribuire	
	Tip de vibrații	Origine
3200-2770	$\nu_{\text{C-H}}$ vibrație de alungire simetrică și asimetrică	dietil-amină, izotiocianat de etil
2360-2310	$\nu_{\text{C=O}}$ vibrație de alungire	dioxid de carbon
2215-2148	$\nu_{\text{C=S}}$ vibrație de alungire	sulfura de carbon
2072	$\nu_{\text{N=CS}}$ vibrație de alungire	izotiocianat de etil
1140	$\nu_{\text{C-NH-C}}$ vibrație de alungire	dietil-amină
1540-1522	$\nu_{\text{C=S}}$ vibrație de alungire	sulfura de carbon

În figura 4.16 este prezentată imaginea 3D a variației în timp a absorbției radiației infraroșii pentru gazele eliberate la descompunerea termică, în curent de azot (debit 40 ml/min), cu un gradient de temperatură în cuptorul TG de 5°C/min pentru proba pC107 de ZDDTC.

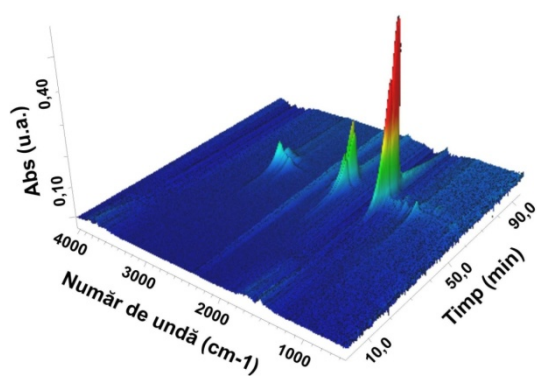


Figura 4.16. Variația în timp a absorbanței FT-IR pentru proba de ZDDTC, pC107 (imagine 3D).

4.1.3.2. Proprietățile morfologice ale pulberilor de SSMP și ale pulberilor de ZnS rezultate prin piroliză

În figura 4.19 sunt prezentate imaginile obținute prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru pulberile de precursori moleculari sursă-unică (coloana din stânga) și pulberile de ZnS obținute prin piroliza lor 900°C, în atmosferă de azot (coloana din dreapta). Probele pC89 și pC93 de ZDDTC au fost preparate prin WCS-SimAdd și respectiv, WCS-SeqAdd.

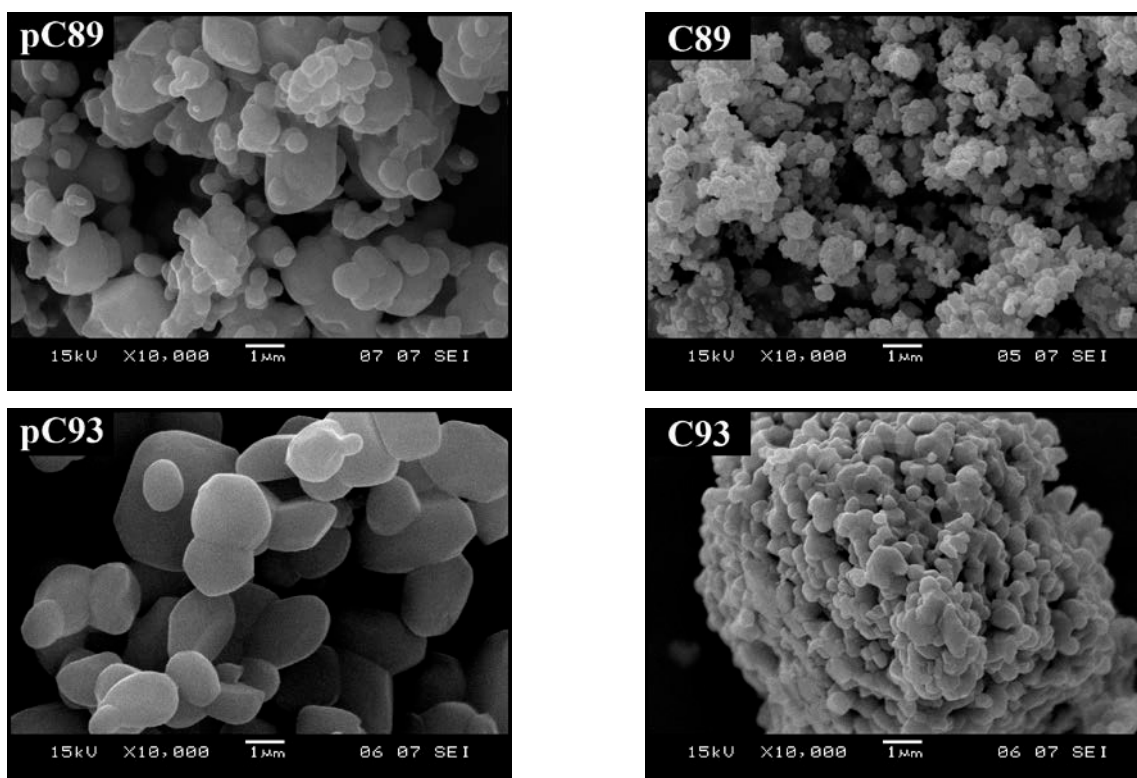


Figura 4.19. Imaginile SEM ale probelor de ZDDTC preparate în condiții diferite (stânga) și ale sulfurilor de zinc rezultate din piroliza lor (dreapta).

Dimensiunea particulelor, depinde de modul de adăugare a reactanților în etapa de precipitare. Se observă că prin metoda sintezei chimice umede cu adăugare secvențială – WCS-SeqAdd (proba pC93) se obțin particule cu dimensiuni mai mari, dar cu o distribuție într-un domeniu mult mai îngust.

Pulberile de sulfură de zinc obținute din ZDDTC (C89 și C93) formează conglomerate a căror dimensiuni sunt influențate mult de tehnica folosită la obținerea precursorilor moleculari sursă-unică. Pulberile de ZnS obținute din precursori preparați prin tehnica WCS-SimAdd (C89) sunt mult mai mici, cu dimensiuni de 0,25 μm , pe când cele obținute prin tehnica WCS-SeqAdd (C93) au dimensiuni cuprinse între 0,25 μm și 1,5 μm .

4.1.3.3. Proprietățile fotoluminescente ale pulberilor de ZnS obținute din piroliza probelor de SSMP

Pentru o mai bună caracterizare a pulberilor de SSMP s-au măsurat și comparat proprietățile fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin piroliza precursorilor moleculari sursă-unică la temperatura de 900°C, în atmosferă de azot.

Spectrele PL din figura 4.22 prezintă o bandă de emisie largă, în domeniul verde, centrată la aproximativ 505 nm. Asimetria benzii și poziția maximului aparent sugerează că luminescența este datorată auto-activării sulfurii de zinc și dopării acesteia cu oxigen. Spectrele sulfurii de zinc obținute din ZEX au o deplasare ceva mai mare spre verde decât cele ale sulfurii de zinc obținută din ZDDTC, ceea ce sugerează o contaminare mai mare cu oxigen.

În figura 4.24 sunt reprezentate spectrele PL ale probelor de sulfură de zinc dopate cu mangan, preparate prin calcinarea la 900°C, în atmosferă inertă, a pulberilor de precursori moleculari sursă-unică pe bază de dietil-ditiocarbamat de zinc și mangan ZMDDTC, în comparație cu precursorul fără mangan ZDDTC.

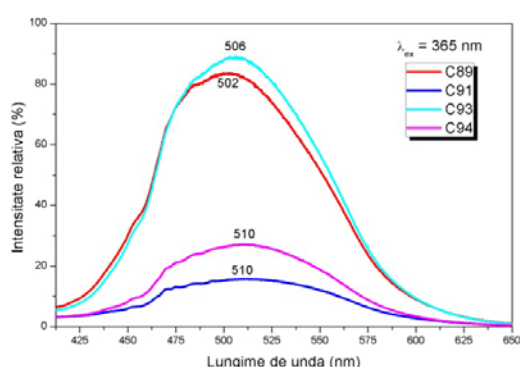


Figura 4.22. Spectrele PL ale pulberilor de ZnS obținute prin piroliza SSMP.

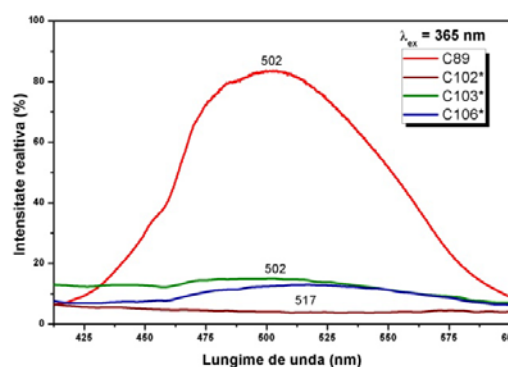


Figura 4.24. Spectrele PL de ZnS:Mn²⁺ obținute prin piroliza de ZMDDTC și ZDDTC
* multiplicat de zece ori.

Se poate concluziona că, în aceste condiții experimentale, metoda pirolizei pulberilor de SSMP pe bază de dietil-ditiocarbamat nu este favorabilă pentru sinteza pulberilor de sulfură de zinc dopate cu mangan, cu o luminescență eficientă.

Se observă faptul că, pulberea de ZnS nedopată (C89) obținută din precursor ZDDTC are o emisie fotoluminescentă relativ puternică în domeniu spectral verde, cu maxim la 502 nm, asociată probabil cu doparea cu oxigen. În cazul pulberilor dopate cu mangan, emisia în domeniul verde este mult diminuată și nu se observă benzi de emisie specifice manganului din domeniul portocaliu. Emisia fotoluminescentă foarte slabă a pulberilor de ZnS:Mn²⁺ sugerează că în acest caz, ionii de mangan acționează ca o specie stingătoare. Atenuarea luminescenței poate fi de asemenea legată de auto-absorbția luminii emise, datorate sulfurii de mangan colorată care s-a separat pe suprafața particulelor. Efectul de stingere crește cu creșterea cantității de mangan folosită pentru precipitarea precursorului molecular sursă-unică ZMDDTC, ajungând ca pulberile cu o concentrație de 1,5 mol%, sau mai mare, să nu mai aibă luminescență.

Trebuie precizat că, luminescența observată în cazul acestor probe este ne-caracteristică și deci, precursorii formați ZMDDTC sau ZMEX nu generează la disocierea termică în atmosferă de azot sulfură de zinc activată cu mangan.

4.2. Prepararea și caracterizarea pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc și de sulfură de zinc dopată cu mangan prin descompunerea solvotermică asistată de microunde a unor precursori moleculari sursă-unică

4.2.1. Scopul investigației

Studiul de față își propune obținerea și caracterizarea unor pulberi de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan prin descompunerea solvotermică asistată de microunde a unor precursori moleculari sursă-unică – *STD-MW*. Se au în vedere probele de precursori pe bază dietil-ditiocarbamat de zinc (tip ZDDTC) și respectiv dietil-ditiocarbamat de zinc și mangan (tip ZMDDTC) preparate prin metoda sintezei chimice umede cu adăugare simultană a reactivilor – *WCS-SimAdd*.

S-a urmărit de asemenea stabilirea cantității optime de mangan din precursorii moleculari sursă-unică de ioni sulfură și ionii de zinc și mangan care prin descompunere solvotermică asistată de microunde să conducă la o pulbere de sulfură de zinc dopată cu mangan cu emisie fotoluminescentă relativ puternică. Datele obținute în acest capitol au fost, în parte, publicate [335].

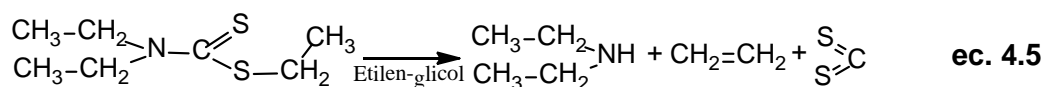
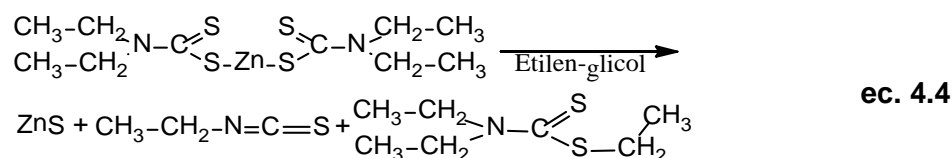
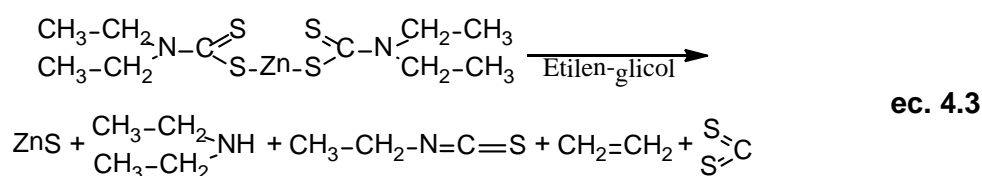
4.2.2. Obținerea pulberilor de sulfură de zinc prin metoda STD-MW

Pulberile de dietil-ditiocarbamat de zinc și dietil-ditiocarbamat de zinc și mangan preparate prin metoda WCS-SimAdd (vezi capitolul 4.1) au fost dispersate în etilen-glicol, obținându-se soluții coloidale 0,04 M, care, apoi, au fost încălzite la 110°C și menținute la aceasta temperatură timp de 10 minute prin iradiere cu MW. Suspensia galben-portocalie formată a fost lăsată timp de 30

minute să se răcească, s-a centrifugat, iar precipitatul alb s-a spălat cu metanol absolut și a fost uscat la 60°C timp de 6 ore.

Ecuția generală a reacției de descompunere solvotermică a dietil-ditiocarbamatului de zinc a fost dedusă din analiza gazelor eliberate la descompunerea termică din capitolul 4.1 și prezentată în ecuația 4.3. Ea face abstracție de rolul pe care îl joacă etilen-glicolului în reacție.

Conform cu literatura [344] ecuația generală a descompunerii solvotermice a dietil-ditiocarbamaților metalici este formată din două reacții chimice, prezentate în ecuațiile 4.4 și 4.5.



4.2.3. Proprietățile pulberilor de sulfură de zinc obținute prin metoda STD-MW

Caracterizarea fizico-chimică, luminescentă și morfo-structurală a probelor de sulfură de zinc nedopată și dopată cu mangan, obținute prin descompunerea solvotermală asistată de microunde a SSMP tip dietil-ditiocarbamat de zinc/mangan, a fost realizată prin spectroscopie FT-IR, analiză termică, spectroscopie de fotoluminescență (PL), microscopie electronică SEM, analiză prin spectroscopie de emisie optică ICP, măsurători de suprafața specifică și porozitate și difracție de raze X.

4.2.3.1. Proprietățile fizico-chimice generale ale pulberilor de sulfură de zinc

Concentrația manganului din probele de precursor ZMDDTC și pulbere de ZnS:Mn²⁺ a fost determinată prin spectroscopie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv. Valorile reale ale concentrației de mangan din probe sunt sistematizate în tabelul 4.7, alături de valorile teoretice calculate pe baza cantității de mangan introdus în mediul de reacție.

Concentrația reală de mangan din pulberile de ZMDDTC variaza între 42 și 70% din valoarea teoretică, și se menține aproximativ la fel și în pulberile de ZnS:Mn²⁺. Nivelul de co-precipitare al manganului, estimat după conținutul acestuia în sulfura de zinc dopată variază între 42 și 80 %.

Tabel 4.7. Concentrațiile molare teoretice și reale de mangan din probele de ZMDDTC și ZnS:Mn²⁺.

Valoare teoretică (mol%)	Cod SSMP	Valoare reală în SSMP (mol%)	Cod ZnS	Valoare reală în ZnS:Mn ²⁺ (mol%)	Nivel co-precipitare Zn-Mn (% în ZnS:Mn ²⁺)	
					ZMDDTC	ZnS:Mn ²⁺
0	pC120	0	C120	0		
0	pC107	0	C111	0		
0,1	pC106	0,07	C112	0,08	70	80
0,5	pC103	0,21	C113	0,21	42	42
1,5	pC102	0,73	C114	0,84	49	56
15,0	pC101	9,96	C115	9,24	66	62

4.2.3.2. Proprietățile fotoluminescente ale pulberilor de sulfură de zinc

În figura 4.30 sunt prezentate spectrele de emisie fotoluminescentă (PL) ale probelor de ZnS și ZnS:Mn²⁺ obținute prin descompunerea solvotermică a probelor de SSMP. Excitarea s-a realizat cu o radiație UV cu lungimea de undă de 365 nm.

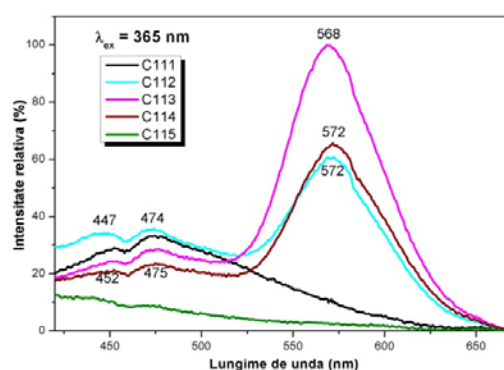


Figura 4.30. Spectrele PL ale pulberilor de ZnS și ZnS:Mn²⁺ obținute prin solvoliza termică a ZDDTC.

Se observă că toate spectrele prezintă o bandă largă de emisie autoactivată situată la 450-475 nm, în domeniul spectral albastru, emisie datorată defectelor de rețea din rețeaua gazdă a sulfurii de zinc (forma „splitată” este un artefact datorat sistemului optic al instrumentului, corelat cu un semnal fotoluminescent relativ slab). Pe lângă această bandă de emisie auto-activată, spectrele probelor dopate cu mangan conțin o bandă mult mai intensă situată la 568-572 nm, în domeniul spectral galben. Aceasta emisie se datorează tranzițiilor ⁴T₁(⁴G) - ⁶A₁(⁶S) din ionii de mangan [345].

Forma asimetrică a benzii centrate la ~570 nm sugerează existența sub-benzii la ~600 nm, banda puternică semnalată la pulberile obținute prin precipitare

4.2.3.3. Proprietățile morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc

Aria suprafeței specifice a pulberii de ZnS a fost determinată prin metoda Brunauer, Emmett, Taller (BET), în timp ce prin metoda de Boer a fost determinată suprafața microporilor (t-plot). Volumul total, aria totală și diametrul mediu al porilor au fost calculate prin metoda Barrett, Joyner, Halenda (BJH), utilizând ramura de desorbție a izotermei. Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul 4.9 și comparate cu valorile pulberii de precursor molecular sursă unică tip ZDDTC din care a fost preparată.

Tabel 4.9. Principalele caracteristici de suprafață specifică și porozitate ale pulberii de ZnS și SSMP corespunzător.

Proba	Aria suprafeței specifice m ² /g	Suprafața microporilor cm ³ /g	Volumul total al porilor cm ³ /g	Aria totală a porilor m ² /g	Diametrul mediu al porilor nm
pC107	2,04	-	0,0137	1,89	28,92
C120	154,5	22,9	0,1201	86,55	5,55

Se observă că aria suprafeței specifice a pulberii de ZnS este de ~77 de ori mai mare decât a precursorului, volumul total al porilor este de ~9 ori mai mare, aria totală a porilor este de ~46 de ori mai mare iar diametrul mediu al porilor este de ~5 ori mai mic. Dimensiunea medie a particulelor de ZnS calculată din aria suprafeței specifice este de cca. 10 nm.

În figura 4.34 este prezentată imaginea SEM a pulberii de ZnS. Se observă că pulberile sunt alcătuite din conglomerate sferice, uniforme, cu dimensiuni de aproximativ 200 nm, care la rândul lor sunt alcătuite din nanoparticule cu dimensiuni sub 10 nm. Prezența manganului nu aduce modificări majore ale dimensiunii și formei particulelor relativ mari de conglomerate și nici a nanoparticulelor constituente. Pulberile de ZnS:Mn²⁺ par totuși a fi mai eterogene din punct de vedere granulometric și par a fi constituite din conglomerate ceva mai mici decât cele fără dopant.

Difractogramele din figura 4.35 indică faptul că toate probele investigate obținute în condițiile noastre de sinteză, sunt materiale polifazice care conțin ZnS hexagonal (JCPDS file no:36-1450; P63mc(186) a=b=3,82098Å. c=6,2573 Å V=79,116512 Å³), ZnS cubic (JCPDS file no. 05-0566; F4⁻3m(126) a=b=c=5,4060 Å V= 157,989 Å³) și MnS hexagonal (JCPDS file no. 40-1289; P63mc(186) a=b=3,9792 Å c=6,4469 Å V=88,40424 Å³). Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatura [347, 349, 350].

Parametri micro-structurali, și anume dimensiunea efectivă medie a cristalitelor D_{eff} și rădăcina medie pătratică a micro-stresurilor $\langle \varepsilon^2 \rangle_m^{1/2}$ (tabelul 4.10), ilustrează încorporarea ionilor de Mn²⁺ în rețeaua fazei de ZnS hexagonal. Valoarea relativă a micro-stresurilor din toate probele obținute reflectă marea dezordine a rețelei gazde de ZnS.

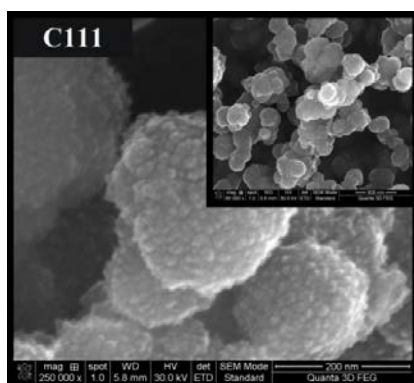


Figura 4.34. Imagini SEM ale unor pulberi de ZnS și ZnS:Mn²⁺. Bara din medalion este de 500 nm.

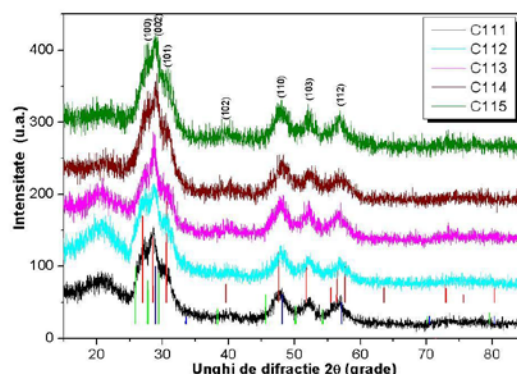


Figura 4.35. Difractogramele de raze X ale probelor de ZnS și ZnS:Mn²⁺ și pozițiile liniilor de difracție ale fazelor cristaline, conform datelor din literatură, fișe JCPDS: 36-1450 - ZnS hexagonal (roșu); 05-0566 - ZnS cubic (albastru) și 40-1289 - MnS hexagonal (verde).

Tabel 4.10. Dimensiunea efectivă medie a cristalitelor și rădăcina medie pătratică a micro-stresurilor calculate prin rafinare Rietveld.

Proba	Conc. de Mn (mol%)	hexagonal ZnS		cubic ZnS		hexagonal MnS	
		D _{eff} [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_m \times 10^3$	D _{eff} [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_m \times 10^3$	D _{eff} [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_m \times 10^3$
C111	0,00	8,7	7,162	8,6	7,058	-	-
C112	0,08	8,6	7,458	9,2	7,024	-	-
C113	0,21	8,5	7,858	10,4	6,846	6,4	8,876
C114	0,84	8,4	8,089	14,7	6,579	8,7	8,052
C115	9,24	7,9	8,886	16,7	5,745	14,8	4,246

Difractogramele tuturor probelor de ZnS:Mn²⁺ sunt caracterizate printr-o lărgire a benzilor de difracție, fapt caracteristic materialelor nanocristaline. Dimensiunea efectivă medie a cristalitelor calculată pentru faza de ZnS hexagonal, variază între 8,7 și 7,9 nm aferent probei nedopate și respectiv, probei dopate cu cea mai mare cantitate de mangan. Dimensiunea efectivă medie a cristalitelor de ZnS cubic este cuprinsă între 8,6 și 16,7 nm, valorile crescând cu creșterea concentrației de mangan. Aceeași situație apare pentru faza MnS hexagonal.

Valorile volumului celulei elementare (tabelul 4.11), atât pentru ZnS hexagonal cât și pentru ZnS cubic, cresc cu creșterea concentrației manganului din pulberi, valoarea cea mai mică având-o proba nedopată în care celula elementară are un volum 0,079682 nm³ pentru faza ZnS hexagonal și 0,157595 nm³ pentru faza ZnS cubic. În cazul MnS hexagonal este invers, volumul scade cu creșterea concentrației de mangan din probă ceea ce ilustrează faptul ca faza MnS hexagonal conține ca soluție solidă, ZnS hexagonal.

Tabel 4.11. Volumul celulei elementare și compoziția de faze a probelor de sulfură de zinc.

Proba	Conc. de Mn (mol%)	hexagonal ZnS		cubic ZnS		hexagonal MnS	
		% vol.	V [nm ³]	% vol.	V [nm ³]	% vol.	V [nm ³]
C111	0,00	84,0	0,079682	16,0	0,157595	-	-
C112	0,08	81,2	0,079688	18,8	0,157738	-	-
C113	0,21	77,4	0,079694	21,6	0,158222	1,00	0,088751
C114	0,84	74,7	0,079701	22,3	0,158718	3,00	0,088271
C115	9,24	65,4	0,079934	26,6	0,159079	8,00	0,087567

În cazul probei C112 concentrația de mangan conținută de probă este atât de mică, încât faza MnS hexagonal nu poate fi detectată.

În tabelul 4.11 sunt prezentate de asemenea valorile raportului procentual dintre volumele celor trei faze cristalografice. Din aceste date se observă că odată cu creșterea cantității de ioni de mangan introduși în probă crește și procentul volumetric al cristalitelor de fază cubică ZnS din pulbere.

5. Studiul comparativ al proprietăților pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc obținute în condiții diferite de sinteză

Proprietățile luminescente ale nanopulberilor de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan depind foarte mult de dimensiunea particulelor, starea suprafeței acestora, de concentrația de dopant (acolo unde e cazul) și de gradul de organizare cristalină, de concentrația și tipul defectelor din rețeaua nanocristalină. La rândul lor, aceste proprietăți depind de metoda și condițiile de sinteză folosite.

În acest capitol se compară proprietățile probelor de sulfură de zinc nanocristaline obținute prin diversele metode de sinteză descrise în capitolele precedente. Pentru acest studiu comparativ s-au utilizat probele de sulfură de zinc ZnS și sulfură de zinc dopată cu mangan ZnS:Mn²⁺ care prezintă cea mai intensă emisie fotoluminescentă autoactivată și, respectiv caracteristică manganului, din fiecare serie.

5.1. Prepararea pulberilor nanocristaline cu proprietăți luminescente

Probele selectate, metodele de preparare și condițiile de sinteză sunt sistematizate în tabelul 5.1. Probele au fost preparate atât prin sinteză chimică umedă – WCS, pornind de la doi precursori surse de ioni metalici și respectiv sulfură, cât și prin descompunerea unor precursori moleculari sursă-unică – SSMP.

A fost supusă pirolizei și o probă de sulfură de zinc preparată prin metoda WCS-SimAdd.

Tabel 5.1. Probe reprezentative de ZnS și ZnS:Mn²⁺ și condițiile lor de sinteză.

Crt.	Cod Probă	Metodă de sinteza	Precursor	Concentrație de mangan (mol%)		Mediu de sinteza	Aditiv organic	Temperatură de sinteza a ZnS (°C)	
				Teor.	Pr.			WCS	Piroliza
1	C05	WCS-US	Zn(AcO) ₂ TAA	0		apă	-	70	
2	C85		(Zn,Mn)(AcO) ₂ TAA	10,0	0,05	apă	-	70	
3	C17	WCS-SeqAdd	Zn(AcO) ₂ TAA	0		apă	MAA	5	
4	C75		(Zn,Mn)(AcO) ₂ TAA	16,6	0,71	apă	SDS	5	
5	C35	WCS-SimAdd	Zn(AcO) ₂ TAA	0		metanol	-	20	
6	C35c		Zn(AcO) ₂ TAA	0		metanol	-	20	900
7	C38		(Zn,Mn)(AcO) ₂ TAA	8,0	0,28	metanol	SDS	20	
8	C80		(Zn,Mn)(AcO) ₂ TAA	8,0	0,37	apă	SDS	20	
9	C89		ZDDTC	0		apă*	-	20*	900
10	C103	SSMP-Piroliză	ZMDDTC	0,5	0,21	apă*	-	20*	900
11	C91		ZEX	0		apă*	-	20*	900
12	C104		ZMEX	15,0		apă*	-	20*	900
13	C111	STD-MW	ZDDTC	0		etilen-glicol	-	110	
14	C113		ZMDDTC	0,5	0,21	etilen-glicol	-	110	

* condițiile de obținere a pulberii de SSMP.

Cantitatea reală de mangan din pulberile de sulfură de zinc dopată cu mangan (determinată prin spectroscopie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv - ICP-OES), este mult mai mică decât cantitatea teoretică. Acest lucru se datorează diferenței între produșii de solubilitate ai sărurilor de zinc și mangan. Compararea pulberilor în a căror sinteză s-au folosit concentrații diferite de mangan se face cu ajutorul gradului de precipitare, care este raportul procentual dintre concentrația ionilor de mangan din pulbere și concentrația ionilor de mangan din soluția de precipitare.

Cel mai bun nivel de co-precipitare îl au probele preparate prin metoda STD-MW, care au valori între 42 și 80% din cantitatea de mangan introdusă la sinteza pulberilor de SSMP. Pentru metodele WCS-SimAdd și WCS-SeqAdd nivelul de co-precipitare al manganului depinde de concentrația inițială, mediul de precipitare și aditivul organic folosit. Valorile nivelului co-precipitării variază între 1,2 și 4,3% la metoda WCS-SeqAdd și între 0,6 și 9,3% la metoda WCS-SimAdd. În

cazul metodei WCS-US valorile sunt foarte mici de 0,05%, fapt ce arată că nu s-a reușit doparea cu mangan.

5.2. Proprietățile fotoluminescente ale pulberilor nanocristaline

Emisia fotoluminescentă a sulfurii de zinc dopată sau ne-dopată este asociată cu o serie de tranziții electronice care implică defectele punctuale de rețea. Astfel, rețeaua cristalină de tip blendă sau wurtzită poate conține defecte de rețea proprii (intrinseci) și anume vacante de sulf $V_S^{\bullet\bullet}$, vacanțe de zinc $V_{Zn}^{\prime\prime}$, atomi interstițiali de zinc Zn_i^x , atomi interstițiali de sulf S_i^x , precum și defecte de rețea de impuritate (extrinseci) și anume ionii de oxigen O_S^x , mangan Mn_{Zn}^x sau clor Cl_S^{\bullet} . În aceste notații Kroger-Vink indicele reprezintă nodul de rețea ocupat și exponentul x , \bullet și \prime reprezintă sarcina electrică efectivă neutră, pozitivă și, respectiv, negativă a defectului respectiv [353]. Dacă vacanța de sulf este parțial ocupată cu electroni atunci se notează cu V_S^{\bullet} , în timp ce vacanța de zinc care nu este complet ocupată cu electroni se notează cu V_{Zn}^{\prime} .

Rețeaua cristalină reală a sulfurii de zinc este formată cu respectarea „principiului electroneutralității”, iar tipul și concentrația de defecte este determinată de condițiile de sinteză. De remarcat faptul că manganul substituie izovalent ionii de zinc, ceea ce favorizează incorporarea dopantului în rețeaua cristalină de ZnS. Formarea sulfurii de zinc dopate cu mangan se poate face fără ioni compensatori de sarcină.

Spectrele PL pentru probele de pulberi nanocristaline de sulfură de zinc dopată cu mangan $ZnS:Mn^{2+}$ sunt prezentate figura 5.5. S-a folosit pentru excitare o radiație cu lungimea de undă 365 nm și ca standard intern proba cu cea mai intensă emisie din serie, în acest caz proba obținută prin metoda WCS-SimAdd și anume C80.

La probele de sulfură de zinc dopată cu mangan obținute prin metodele WCS-SeqAdd (proba C75) și WCS-SimAdd (probele C38 și C80), se observă banda de emisie a sulfurii de zinc auto-activate din domeniul albastru și banda de emisie a manganului din domeniul portocaliu. La proba obținută prin WCS-US (proba C85), banda de emisie a manganului a dispărut, lărgindu-se banda emisiei sulfurii de zinc auto-activate și în domeniul verde, datorată, probabil, dopării cu oxigen. La proba obținută din piroliza pulberilor de SSMP pe bază de ZMEX (proba C104) semnalul sulfurii de zinc auto-activate și semnalul dopării cu oxigen crește. Proba obținută din piroliza pulberilor de SSMP pe bază de ZMDDTC (proba C103), emite în același domeniu ca și cea obținută din ZMEX (proba C104), doar că în acest caz, semnalul este aproape inexistent. În schimb pentru proba obținută prin descompunerea solvotermică asistată de microunde a SSMP-ului pe bază de ZDDTC (proba C113), se observă doar o emisie slabă în domeniul galben.

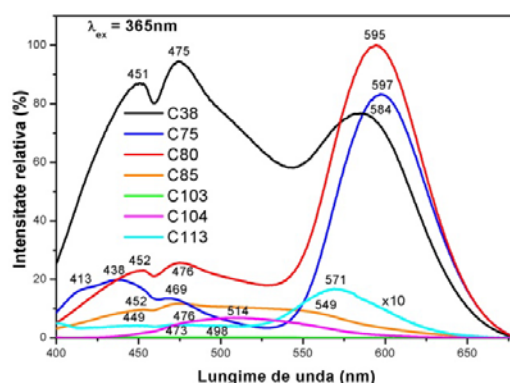


Figura 5.5. Spectrele PL ale celor mai bune probe de ZnS:Mn²⁺ din fiecare serie obținută. (Emisia probei C113 a fost multiplicată cu 10).

Analiza comparativă a spectrelor PL indică natura compusă a acestora, alura complexă a spectrelor fiind probabil cauzată de varietatea de defecte de rețea implicate în procesul de emisie. În cazul pulberilor ZnS:Mn²⁺, luminescența aparentă/globală este formată din luminescența caracteristică dopantului - mangan, suprapusă peste luminescența auto-activată datorată defectelor proprii din rețeaua gazdă - sulfura de zinc; nu este exclusă contribuția unei luminescențe de tip parazit, datorată unor impurități de oxigen.

Pentru a identifica componentele Gauss din spectrele PL ale probelor ZnS:Mn²⁺, s-a procedat la deconvoluția spectrului PL al probei C75 obținute prin metoda WCS-SeqAdd. Această deconvoluție este reprezentată în figura 5.7.

Spectrul PL al probei de sulfură de zinc dopată cu mangan obținută prin WCS-SeqAdd (proba C75) a fost descompus în 6 sub-benzi/peak-uri, la un coeficient de determinare multiplă $R^2 = 0,99984$. Sub-benzile sunt situate la lungimile de undă 417 nm, 442 nm, 471 nm, 514 nm și 588 nm, ele fiind atribuite defectelor de rețea S_i^x , Zn_i^x , V_S^{**} , a dopării cu oxigen O_S^x și respectiv, ionilor de mangan Mn_{Zn}^x [220, 353]. Peak-ul de la 611 nm, nu a putut fi atribuit direct.

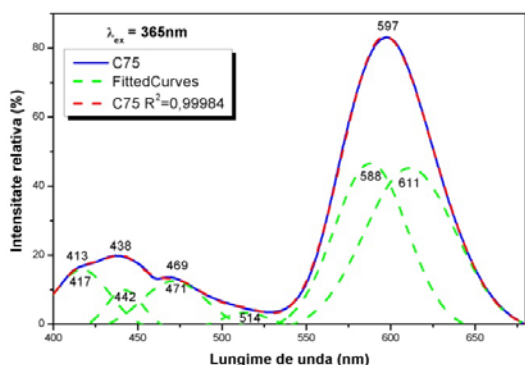


Figura 5.6. Deconvoluția spectrului PL al probei de sulfură de zinc dopată cu mangan obținută prin metoda WCS-SeqAdd.

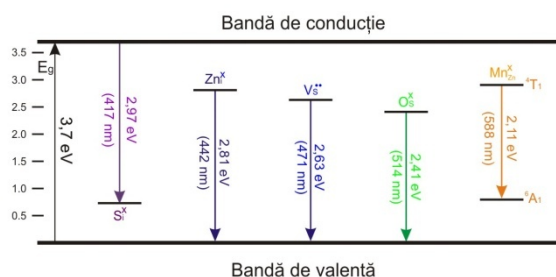


Figura 5.8. Diagrama schematică a nivelelor de energie în nanoparticulele de ZnS:Mn²⁺ obținute prin metoda WCS-SeqAdd (proba C75).

S-a încercat explicarea acestor benzi de emisie prin tranziții de recombinare electron-gol sau tranziții electronice intra-centru, cu implicarea defectelor corespunzătoare. În figura 5.8 este prezentată schematic diagrama nivelelor de energie și tranzițiile radiative corespunzătoare auto-activării sulfurii de zinc și ionilor dopanți de mangan propus pentru proba C75, adaptată după schema dată de Kripal și colaboratorii [220].

Energia benzii interzise E_g a sulfurii de zinc a fost considerată, ca și în figura 5.4, de 3,7 eV, valoare utilizată de obicei în literatură [16, 145].

Trebuie precizat faptul că modelele propuse se bazează pe deconvoluția matematică în benzi tip Gauss a unor spectre experimentale. Deoarece poziția peak-urilor obținute prin deconvoluție se bazează pe un calcul matematic utilizând funcții Gauss sau Lorentz și pe precizia cu care au fost alese pozițiile lor, rezultatele obținute nu sunt exacte. Acestea pot fi folosite doar informativ.

5.3. Proprietățile morfo-structurale ale pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc

Toate probele obținute prin respectivele metode sunt constituite din conglomerate cu aspect asemănător.

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru pulberile de sulfură de zinc nedopată sau dopată cu mangan, reprezentative pentru metodele de sinteză utilizate sunt prezentate în figura 5.9.

Din punct de vedere morfologic, probele de sulfură de zinc nedopată și dopată cu mangan obținute se pot împărți în:

- Pulberi formate din nanoparticule strâns împachetate în conglomerate mari cu formă neregulată, din care fac parte probele obținute prin metoda WCS-SeqAdd (C75) și prin metoda WCS-SimAdd (C38). Pulberile au o tendință de a crea la uscare conglomerate mari între 5 și 50 μm datorită suprafețelor lor mari pe care sunt adsorbiți compuși organici. Particulele primare au dimensiuni sub 10 nm și formă relativ sferică, de puncte cuantice;
- Pulberi formate din nanoparticule strâns împachetate în conglomerate sub-micronice, de formă sferică, din care fac parte probele obținute prin metoda WCS-US (C05) și metoda STD-MW (C111). Dimensiunile conglomeratelor formate sunt cuprinse 0,2 și 1 μm pentru proba C05 (pulbere ultra-fină) și 50–100 nm pentru proba C111 (pulbere nano-granulată). Particulele primare/componente au dimensiuni sub 10 nm și formă relativ sferică, de puncte cuantice;
- Pulberi formate din conglomerate sub-micronice, de formă neregulată, obținute la piroliza pulberilor de SSMP (C89 și C91). Acestea au dimensiuni cuprinse între 100 și 200 nm, pentru proba C89 (pulbere nano-granulată), și 200 și 2000 nm (pulbere ultra-fină).

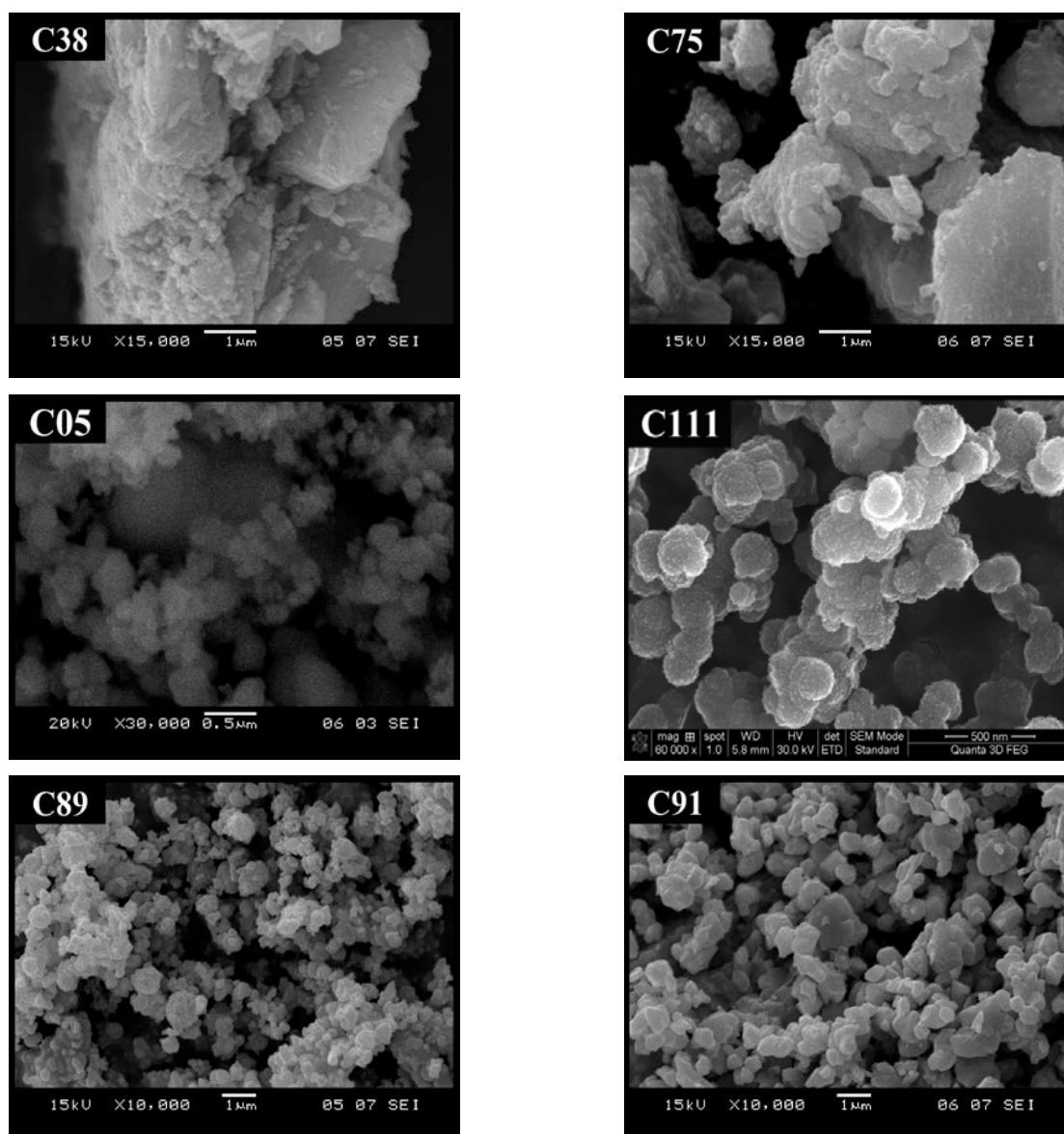


Figura 5.9. Imaginile SEM reprezentative ale unor probe de ZnS și ZnS:Mn²⁺ obținute prin metodele WCS-SimAdd (C38), WCS-SeqAdd (C75), WCS-US (C05), STD-MW (C111) și SSMP-Piroliză (C89 - ZDDTC și C91 - ZEX).

Pulberile obținute în condițiile noastre de sinteză sunt atât pulberi cu structură monofazică cât și cu structură polifazică (bifazică).

Pulberile de sulfură de zinc dopate cu mangan obținute (figura 5.11) se pot împărți în:

- pulberi monofazice formate din ZnS cu structură de blendă. Majoritatea probelor de ZnS:Mn²⁺ preparate în acest studiu sunt pulberi de acest tip. Ca și exemplificare avem difractograma de raze X a probei C38, probă obținută prin metoda WCS-SimAdd.
- pulberi polifazice, formate din ZnS cu structură cubică, ZnS cu structură hexagonală și MnS cu structură hexagonală. Aceste pulberi se obțin prin metoda STD-MW de sinteză a ZnS:Mn²⁺ și sunt exemplificate prin difractograma probei C113.

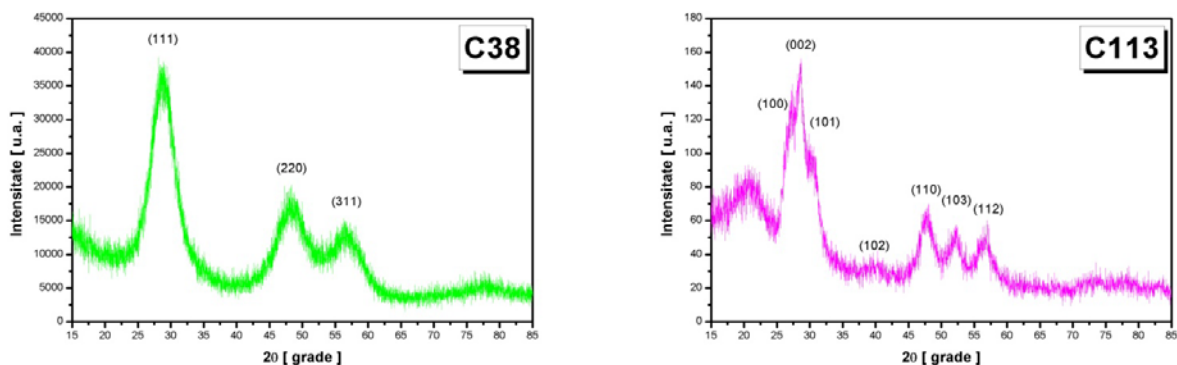


Figura 5.11. Difractograme de raze X ale unor probe de ZnS:Mn^{2+} reprezentative.

Dimensiunea efectivă medie a cristalitelor (D_{eff}) probelor preparate prin tehnici WCS (~0,3 nm) este mult mai mică decât cele preparate prin metoda STD-MW (~0,9 nm).

Defectele de împachetare din pulberile obținute prin metoda STD-MW (~ 9,5) sunt mai mici decât cele ale pulberilor obținute prin tehnici WCS (~ 7,5).

5.4. Evaluarea potențialului aplicativ al sulfurii de zinc nanocristaline cu proprietăți luminescente

Pentru a se putea evalua potențialul aplicativ al pulberilor de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan, a fost estimată culoarea de emisie la excitarea cu radiație UV de 365 nm. Acest lucru a fost realizat prin determinarea coordonatelor tricromatice, care au fost reprezentate grafic în diagramele din figura 5.14 și figura 5.15.

Pentru probele pe bază de sulfură de zinc dopată cu mangan, diferența dintre pulberile calcinate și cele ne-calcinate nu este vizibilă, fapt datorat atât neîncorporării manganului, cât și faptului că semnalele luminescente sunt foarte slabe.

Culoarea de luminescență ar putea fi modulată prin utilizarea unor concentrații controlate de mangan. Spre ilustrare se prezintă, imaginile de microscopie optică, la o mărire 1x, ale unor probe ZnS:Mn^{2+} cu conținut variabil de mangan, preparate prin metoda WCS-SimAdd, în mediu metanolic, fără aditivi organici. Se observă că, prin adăugarea și variația cantității de mangan din probe între 0,05 mol% și 0,94 mol%, se poate modifica culoarea de emisie de la albastru la portocaliu (figura 5.16).

Probele au fost excitate cu radiația nefiltrată – Rn și radiații monocromatice UV cu lungimea de undă de 365 nm și de 254 nm. S-au folosit aceste două radiații monocromatice deoarece ele sunt radiațiile UV cele mai utilizate în dispozitivele opto-electronice.

Culoarea de emisie a pulberilor depinde de lungimea de undă a radiației excitante. Acest lucru se datorează faptului că prin modificarea lungimii de undă a radiației excitante, se modifică natura centrilor excitați, precum, și gradul lor de excitare.

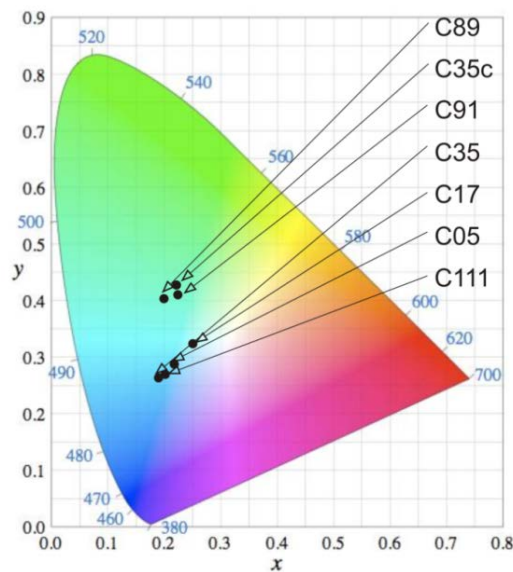


Figura 5.14. Diagrama cromatică a probelor de ZnS, la excitarea cu radiație de 365 nm.

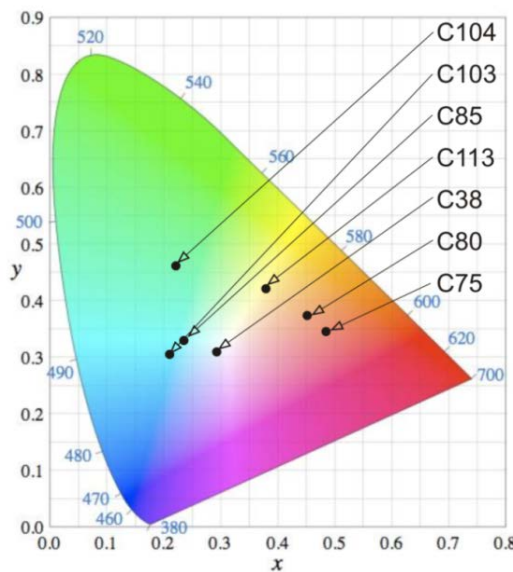


Figura 5.15. Diagrama cromatică a probelor de ZnS:Mn²⁺, la excitarea cu radiație de 365 nm.

Coordonatele tricromatice și deci plasarea pe harta cromatică a culorii de fotoluminescență a pulberilor de sulfură de zinc nanocristalină depinde de metoda de sinteză a acestora, de condițiile lor de obținere. Din datele de mai sus, corelate cu măsurătorile PL, rezultă că, la excitarea cu radiație UV de 365 nm, cea mai bună metodă de sinteză de material luminescent albastru pe bază de sulfură de zinc fără dopant este WCS-SimAdd. Pentru sinteza de material fotoluminescent

portocaliu pe bază de sulfură de zinc dopată cu mangan, cele mai bune rezultate se obțin cu metoda WCS-SimAdd, în mediu apos, și WCS-SeqAdd, în timp ce metoda WCS-SimAdd în mediu metanolic, poate fi utilizată pentru obținerea de material luminescent mov.

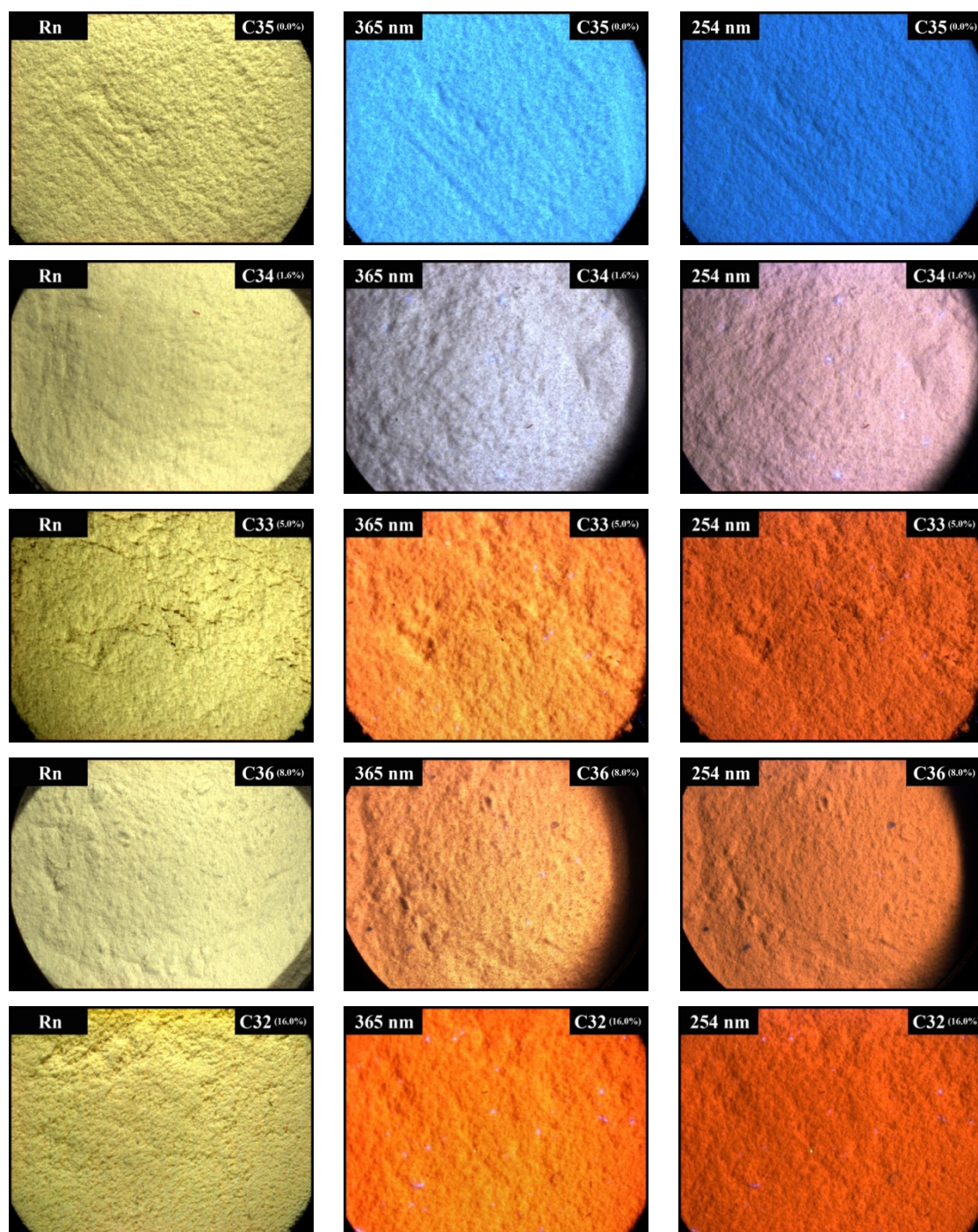


Figura 5.16. Imagini de microscopie optică (realizate la o mărire de 1x), a unor probe obținute în mediu metanolic, prin metoda WCS-SimAdd excitate cu radiația nefiltrată și ultravioletă, pentru ZnS (C35) și ZnS:Mn²⁺ cu 0,05 mol% Mn (C34), 0,19 mol% Mn (C32), 0,25 mol% Mn (C33) și 0,94 mol% Mn (C36).

Prin toate metodele studiate se obțin pulberi nanocristaline cu proprietăți luminescente. Prin metodele WCS-SimAdd și WCS-SeqAdd se obțin pulberi cu cele mai intense spectre de emisie fotoluminescentă, în timp ce cu metoda STD-MW se obțin pulberi cu cea mai mare dispersabilitate.

Tehnicile de sinteză chimică umedă WCS au ca rezultat obținerea de pulberi de sulfură de zinc cu structură cristalină monofazică de blendă. Prin metoda descompunerii solvotermice asistate de microunde STD-MW se obțin, pulberi cu structură cristalină bifazică alcătuită din blendă și wurtzită.

Metodele și procedurile de sinteză descrise pot fi utilizate pentru obținerea unor materiale luminescente pe baza de sulfură de zinc dopată/nedopată nanocristalină, pulberi înalt disperse („quantum dots” - QDs) simple sau de tip stratificat („Core-Shell”). Acestea ar putea fi încorporate în polimeri pentru obținerea de mase plastice cu proprietăți luminescente și opto-electronice, folosite la obținerea de diode emițătoare de lumină cu nanoparticule tip QD-LED. Acestea au consumul de energie comparabil cu cel al LED-urilor organice (OLED-uri) utilizate în prezent în telefoanele mobile, în timp ce performanțele lor ar putea ajunge cele mai bune LED-uri anorganice.

Pulberile de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan obținute ar mai putea fi utilizate, în urma funcționalizării cu specii organice, ca și marcatori biologici pentru implementarea unor sisteme noi de diagnostic și tratament cu efecte invazive minime.

CONCLUZII

Scopul principal al tezei a fost obținerea de materiale semiconductoare cu proprietăți speciale (luminescente) pe bază de pulberi nanocristaline de sulfură de zinc (ZnS) și sulfură de zinc dopată cu mangan, prin diverse metode, precum și caracterizarea acestora, ținând stabilirea unor corelații între condițiile de preparare și proprietățile specifice ale acestora.

Prima parte a tezei de doctorat „**Materiale semiconductoare cu proprietăți speciale**” conține sistematizarea datelor bibliografice cu privire la prepararea, caracterizarea și utilizarea pulberilor de ZnS. În a doua parte a tezei sunt cuprinse rezultatele cercetărilor originale realizate cu scopul obținerii de pulberi înalt disperse cu proprietăți luminescente pe bază de sulfură de zinc nedopată și sulfură de zinc dopată cu mangan. Pentru stabilirea parametrilor de sinteză s-au preparat 120 de probe în condiții experimentale diferite.

Lucrarea este alcătuită din șase studii de cercetare, dintre care cinci sunt dedicate obținerii și caracterizării sulfurilor de zinc nanocristaline, luminescente și unul este destinat analizei comparative a proprietăților morfo-structurale și luminescente ale materialelor obținute prin diferitele metode/procedee de sinteză, precum și evaluării potențialului lor aplicativ. Studiile au condus la următoarele concluzii:

1. **Metoda de sinteză chimică umedă prin precipitare asistată de ultrasunete WCS-US**, realizată la 70°C, în mediu apos, din acetat de zinc/mangan și tioacetamidă, permite obținerea pulberilor înalt disperse de sulfură de zinc cu proprietăți luminescente. S-a urmărit

efectul concentrației și raportului reactanților, a valorii pH-ului și a concentrației manganului asupra proprietăților morfologice și fotoluminescente.

➤ Emisia luminescentă a probelor de sulfură de zinc nedopată este în domeniul spectral verde ($\lambda_{\max} \sim 540$ nm), fapt care se datorează unei luminescențe parazite (rezultat al contaminării din mediul de reacție) care acoperă luminescența albastră specifică autoactivării. Intensitatea acesteia poate fi îmbunătățită prin scăderea raportului dintre reactanți și prin creșterea valorii pH-ului.

➤ Probele sunt alcătuite din pulberi ultra-fine de nanoparticule strâns împachetate în conglomerate submicronice, de formă sferică. Dimensiunea conglomeratelor poate fi micșorată prin scăderea raportului între reactanți și creșterea pH-ului. În schimb, domeniul de distribuție al dimensiunilor particulelor poate fi îngustat prin folosirea de soluții diluate de reactanți.

➤ Nu s-a reușit obținerea de sulfuri de zinc dopate cu mangan care să prezinte luminescență bună. La adăugarea de mangan, proprietățile luminescente scad foarte mult și dimensiunile particulelor cresc.

➤ *Cele mai bune rezultate* au fost obținute pentru pulberea de sulfură de zinc preparată din acetat de zinc și tioacetamidă în mediu apos, la temperatura de 70°C, în prezență de ultrasunete, folosind un raport molar de 1 la 1,5 și un pH = 3.

2. **Metoda sintezei chimice umede prin precipitare cu adăugare secvențială a reactanților WCS-SeqAdd**, a fost realizată în mediu apos, la 5°C, folosind acetat de zinc/mangan și sulfură de sodiu. Au fost studiate efectul aditivului organic (acid metacrilic și dodecil-sulfat de sodiu) și a concentrației manganului asupra proprietăților morfologice și fotoluminescente ale pulberilor. Prin această metodă au fost obținute pulberi nanocristaline de sulfură de zinc dopată cu mangan relativ puternic luminescente.

➤ Prezența aditivilor organici modifică puternic nivelul de co-precipitare al manganului din pulberi, pentru aceeași concentrație în mediul de reacție, nivelul de co-dopare variază de la 1,3 la 4,3% din cantitatea teoretică. Cel mai mare nivel de co-precipitare îl are proba preparată în prezență de dodecil-sulfat de sodiu.

➤ Pulberile de ZnS:Mn²⁺ prezintă o puternică emisie în domeniul portocaliu (~600 nm), ce poate fi îmbunătățită prin adăugarea de dodecil-sulfat de sodiu în mediul de reacție și diminuată prin adăugarea de acid metacrilic.

➤ Pulberile obținute sunt formate din nanoparticule strâns împachetate cu o structură cristalină monofazică de blendă. Dimensiunea efectivă medie a cristalitelor este de aproximativ 3 nm și densitatea medie a defectelor de împachetare este de aproximativ 0,01.

➤ *Cele mai bune rezultate* au fost obținute pentru pulberea de sulfură de zinc dopată cu mangan preparată din acetat de zinc/mangan și sulfură de sodiu în mediu apos, la

temperatură de 5°C, în prezență de dodecil-sulfat de sodiu, folosind o concentrație a manganului de 16,4 mol%.

3. **Metoda sintezei chimice umede prin precipitare cu adăugare simultană a reactanților – WCS-SimAdd**, a fost realizată folosind acetat de zinc/mangan și sulfură de zinc în mediu metanolic sau apos, la temperatura de 20°C. S-a urmărit efectul mediului de reacție, a aditivului organic (acid metacrilic, dodecil-sulfat de sodiu și bromură de cetil-trimetil-amoniu) și a concentrației manganului. Metoda permite un bun control al parametrilor de sinteză, la o concentrație locală de precipitare a reactanților de aproximativ $7,5 - 5,0 \times 10^{-5}$ moli/L. Prin alegerea cu atenție a condițiilor de precipitare se pot prepara pulberi nanocristaline de sulfură de zinc dopată cu mangan, omogene și cu luminescență portocalie puternică (metoda originala).

➤ Cantitatea de dopant din pulberile de ZnS:Mn^{2+} este puternic influențată de natura și cantitatea de aditiv organic, precum și de natura mediului de reacție. Adăugarea unei mici cantități de acid metacrilic crește cantitatea de mangan încorporată, în timp ce prezența bromurii de cetil-trimetil-amoniu sau a unei cantități mari de acid metacrilic scade cantitatea de mangan co-precipitată.

➤ Emisia din domeniul portocaliu (~600 nm) a pulberilor de ZnS:Mn^{2+} este îmbunătățită dacă se adaugă dodecil-sulfat de sodiu, indiferent de mediul de reacție folosit. În mediu apos, acidul metacrilic are un efect slab de îmbunătățire a emisiei fotoluminescente, dar în mediu metanolic are efect stingător. În schimb bromura de cetil-trimetil-amoniu are efect puternic stingător indiferent de mediu. Tot efect puternic stingător îl are și folosirea unei cantități mari de acid metacrilic.

➤ Toate probele sunt formate din nanoparticule strâns împachetate în conglomerate supramicronice. Ele conțin o singură fază cristalină, și anume forma cubică de blendă, cu dimensiunea medie a cristalitelor de aproximativ 3 nm și cu o densitate medie a defectelor de împachetare de aproximativ 0,01.

➤ *Cele mai bune rezultate* au fost obținute pentru pulberea de sulfură de zinc dopată cu mangan preparată din acetat de zinc/mangan și sulfură de sodiu în mediu metanolic, la temperatură de 20°C, în prezență de dodecil-sulfat de sodiu, folosind o concentrație a manganului de 8 mol%.

4. Studiul **precursorilor moleculari sursă-unică SSMP** de sulf și zinc/mangan a permis alegerea celei mai bune metode pentru preparare pulberilor de SSMP, care sunt folosite la obținerea de sulfură de zinc nedopată și dopată cu mangan. Pentru sinteza lor s-a folosit acetat de zinc/mangan și dietil-ditiocarbamat de sodiu sau etil-xantat de potasiu, în mediu apos, la temperatura de 20°C, folosind metodele WCS-SeqAdd și WCS-SimAdd (metodă brevetată).

➤ A fost studiată stabilitatea termică a precursorilor moleculari sursă-unică și analizată compoziția gazelor eliberate la descompunerea lor (element de originalitate). Au fost puse în

evidență prezența sulfurii de carbon și a sulfurii de carbonil provenite din descompunerea probelor pe bază de ZEX. În cazul descompunerii pulberilor pe bază de ZDDTC, s-a evidențiat prezența sulfurii de carbon și a izotiocianatului de etil.

➤ Metodele folosite influențează morfologia particulelor de precursori moleculari sursă-unică, care influențează la rândul ei dimensiunea și luminescența particulelor de sulfură de zinc obținute prin piroliza lor.

➤ Piroliza pulberilor de SSMP duce la obținerea de pulberi înalt disperse formate din particule cu dimensiuni micronice. Cele mai mici dimensiuni de particule au probele obținute prin piroliza pulberilor de ZDDTC preparate prin metoda WCS-SimAdd. Schimbarea precursorului precum și a metodei de obținere a lui, duce la creșterea dimensiunii particulelor și/sau a domeniului de distribuție a lor.

➤ Toate pulberile de sulfură de zinc obținute prin piroliza pulberilor de SSMP conțin în rețeaua lor cristalină centre de luminescență asociate cu impuritățile de oxigen, care provin fie din structura moleculară a precursorului (ex. ZEX) fie din apa de cristalizare. Acestea determină poziția maximului de emisie este la ~500 nm.

➤ Prin piroliza pulberilor de SSMP pe bază de ZMDDTC și ZMEX se obțin pulberi de sulfură de zinc în care manganul are efect stingător. Acest efect se datorează probabil faptului că sulfura de mangan formată nu este înglobată în particule, ea fiind răspândită pe suprafața lor. Acest fapt este confirmat și de culoarea brună a pulberilor.

5. **Metoda descompunerii solvotermice asistate de microunde STD-MW a unor precursori moleculari sursă-unică** a permis obținerea de pulberi de sulfură de zinc cu o dispersabilitate foarte bună. Sinteza a fost realizată în etilen-glicol, la 100°C, folosind dietil-ditiocarbamat de zinc/mangan. A fost studiat efectul concentrației manganului din precursor asupra proprietăților fotoluminescente și morfo-structurale ale pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan.

➤ Prin această metodă se pot obține pulberi de sulfură de zinc dopate cu mangan. Concentrația reală de mangan din pulberile de ZnS:Mn²⁺ este aproximativ egală cu cea din precursorii moleculari sursă-unică folosiți la sinteză.

➤ Emisia fotoluminescentă a pulberilor de sulfură de zinc dopată cu mangan, cu un maxim la ~570 nm, nu este intensă datorită efectului stingător al compușilor organici adsorbiți din mediu.

➤ Pulberile obținute sunt alcătuite din nanoparticule împachetate în conglomerate sferice, uniforme, cu dimensiuni de aproximativ 200 nm. Ele sunt formate dintr-un amestec de wurtzită și blendă. Utilizând metode convenționale, amestecul de wurtzită și blendă se obține prin calcinarea la temperaturi mari, de peste 1000°C.

➤ *Cele mai bune rezultate* au fost obținute pentru pulberea luminescentă de sulfură de zinc dopată cu mangan preparată prin descompunere asistată de microunde, a dietil-ditiocarbamatului de zinc/mangan, în mediu de etilen-glicol, la temperatură de 110°C, folosind un precursor care conține 0,21 mol% mangan.

6. Studiul comparativ al proprietăților pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc obținute prin diferite metode de sinteză.

➤ Cea mai intensă emisie fotoluminescentă la excitarea cu o radiație UV de 365 nm, o prezintă proba de sulfură de zinc nedopată obținută prin metoda WCS-SimAdd. În cazul pulberilor de sulfură de zinc dopată, doar probele preparate prin metodele WCS-SimAdd și WCS-SeqAdd prezintă o emisie portocalie puternică. Probele obținute prin celelalte metode au o fotoluminescență mult mai slabă.

➤ Efectuarea deconvoluției matematice asupra spectrelor de emisie a permis propunerea unor modele a tranzițiilor energetice în pulberile de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan preparate (element de originalitate).

➤ Calculul culorii de emisie al probelor de ZnS calcinate, arată că acestea au punctele de culoare în domeniul verde – cyan pe când cele necalcinate, în domeniul cyan – albastru. Pentru probele dopate cu mangan în cantități mici, punctele de culoare variază în domeniile verde – cyan – albastru, iar pentru probele în care s-a reușit doparea cu mangan, în domeniile galben – portocaliu – roz. Excepție face doar proba obținută prin metoda WCS-SimAdd în mediu metanolic, care prezintă o culoare de emisie în domeniul albastru – roz, datorită faptului că emisia auto-activată și cea a ionilor de mangan sunt intense.

➤ Toate pulberile sunt alcătuite din particule submicronice, dar numai cele obținute prin metoda WCS-US și STD-MW sunt înalt disperse. În cazul probelor obținute prin metodele WCS-SeqAdd și WCS-SimAdd, particulele componente sunt puternic legate în conglomerate compacte neregulate. Dintre acestea cea mai bună metodă pentru obținerea de pulberi înalt disperse cu dimensiuni mici ale particulelor este metoda STD-MW.

➤ Toate probele de ZnS obținute prin metode de WCS sunt monofazice, având structură cubică de blendă. În schimb probele de ZnS obținute prin metoda STD-MW sunt alcătuite dintr-un amestec de fază cubică și fază hexagonală, cu o predominare a fazei hexagonale, caracteristic metodelor de sinteză de temperatură mare, de peste 1000°C.

➤ Metodele și procedurile de sinteză descrise pot fi utilizate pentru obținerea de pulberi nanocristaline înalt disperse de sulfură de zinc dopată sau nedopată, simple sau multistrat, cu proprietăți luminescente. Acestea pot fi folosite la obținerea de diode emițătoare de lumină cu nanoparticule tip QD-LED, utilizate la obținerea de ecrane display. Mai pot fi utilizate la obținerea de becuri economice cu nanoparticule sau în medicină, pe post de marcatori biologici.

Studiile efectuate au contribuit la îmbogățirea cunoștințelor privind prepararea pulberilor de sulfură de zinc și a sulfură de zinc dopată cu mangan.

O parte a rezultatelor obținute au fost valorificate prin publicare în opt lucrări științifice (din care șase în reviste cotate ISI) și prin comunicare la conferințe naționale și internaționale. Au fost identificate elementele de noutate în studiile efectuate și s-a înaintat o cerere de brevet de invenție.

Contribuții originale

Prin evaluarea rezultatelor obținute și raportarea lor la stadiul actual al cercetării efectuate pe plan internațional se pot evidenția următoarele **contribuții originale**:

1. Dezvoltarea și optimizarea unor noi metode de obținere a materialelor semiconductoare cu proprietăți speciale pe bază de pulberi nanocristaline de sulfură de zinc cu proprietăți fotoluminescente;
2. Dezvoltarea de noi metode de obținere a precursorilor moleculari sursă-unică, utilizați în sinteza de pulberi nanocristaline pe bază de sulfură de zinc;
3. Contribuții la definirea proprietăților pulberilor de sulfură de zinc nedopate/dopate cu mangan și a pulberilor de precursor molecular sursă-unică sintetizate prin metodele descrise;
4. Identificarea produșilor de descompunere termică a unor precursori moleculari sursa unică, și anume dietil-ditiocarbamatului de zinc și a etil-xantatului de zinc.
5. Realizarea/elaborarea unui studiu comparativ privind proprietățile morfo-structurale și luminescente ale pulberilor nanocristaline de sulfură de zinc nedopate și dopate cu mangan obținute prin diferite metode de sinteză;
6. Propunerea unor modele teoretice ale a nivelelor de energie și a tranzițiilor radiative pentru pulberile de sulfură de zinc nedopate și dopate cu mangan preparate.

Recomandări de continuare a studiilor

1. Studiarea altor solvenți și precursori moleculari sursă-unică în sinteza de sulfură de zinc și sulfură de zinc dopată cu mangan prin metoda solvolizei asistate de microunde.
2. Sinteza de nanoparticule de tip core/shell folosind metodele de sinteză dezvoltate în studiile din această teză.
3. Demonstrarea potențialului aplicativ al pulberilor obținute prin utilizare în dispozitive opto-electronice.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [16] X.S. Fang, T.Y. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L.M. Wu, Y. Bando, D. Golberg, *ZnS nanostructures: From synthesis to applications*, Progress in Materials Science (2011), 56(2), 175-287.
- [28] E. Mohagheghpour, M. Rabiee, F. Moztarzadeh, M. Tahiri, M. Jafarbeglou, D. Bizari, H. Eslami, *Controllable synthesis, characterization and optical properties of ZnS:Mn nanoparticles as a novel biosensor*, Materials Science and Engineering C (2009), 29(6), 1842-1848.
- [33] **A.-I. Cadiș**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *On the preparation of manganese-doped zinc sulphide nanocrystalline powders using the wet-chemical synthesis route*, Chalcogenide Letters (2010), 7(11), 631-640.
- [34] **A.-I. Cadiș**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, L. Silaghi-Dumitrescu, *Synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders by wet-chemical synthesis route*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (2011), 6(4), 1479-1489.
- [49] L. Muresan, E.-J. Popovici, R. Grecu, L. Barbu-Tudoran, *Studies on the synthesis of europium activated yttrium oxide by wet-chemical method: 1. Influence of precursor quality on phosphor photoluminescence properties*, Journal of Alloys and Compounds (2009), 471(1-2), 421-427.
- [72] **A.-I. Cadiș**, A.-R. Tomșa, E. Bica, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu, E.-J. Popovici, *Preparation and characterization of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders with luminescent properties*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai - Chemia (2009), 54(3), 23-29.
- [98] A.-R. Tomșa, E.-J. Popovici, **A.-I. Cadiș**, M. Ștefan, L. Barbu-Tudoran, S. Astilean, *Ultrasound-assisted synthesis of highly disperse zinc sulphide powders*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2008), 10(9), 2342-2345.
- [110] **A.-I. Cadiș**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive*, IEEE Proceeding of "The 33rd International Semiconductor Conference CAS2010" (2010), Sinaia, Romania, 513-516.
- [112] **A.-I. Cadiș**, A.-R. Tomșa, M. Ștefan, R. Grecu, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu, E.-J. Popovici, *Studies on the synthesis of Mn-doped ZnS nanoparticles with luminescent properties*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials - Symposia (2010), 2(1), 111-114.
- [123] W.Q. Peng, S.C. Qu, G.W. Cong, X.Q. Zhang, Z.G. Wang, *Optical and magnetic properties of ZnS nanoparticles doped with Mn²⁺*, Journal of Crystal Growth (2005), 282(1-2), 179-185.
- [147] M. Marandi, G. Hajisalem, N. Taghavinia, M. Houshiar, *Fast two-step microwave-activated synthesis of Mn doped ZnS nanocrystals: Comparison of the luminescence and doping process with thermochemical approach*, Journal of Luminescence (2011), 131(4), 721-726.
- [151] **A.-I. Cadiș**, E.-J. Popovici, E. Bica, L. Barbu-Tudoran, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai - Chemia (2010), 55(2), 265-271.
- [160] Z.L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials: Volume I: Synthesis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, SUA (2002).
- [177] **A.-I. Cadiș**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, *On the preparation of zinc sulphide powders from single-source molecular precursors: Thermal decomposition of zinc diethyldithiocarbamate*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2011), 13(11-12), 1397-1400.
- [220] R. Kripal, A.K. Gupta, S.K. Mishra, R.K. Srivastava, A.C. Pandey, S.G. Prakash, *Photoluminescence and photoconductivity of ZnS:Mn²⁺ nanoparticles synthesized via co-precipitation method*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2010), 76(5), 523-530.
- [257] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Marea Britanie (2004).

- [264] S. Martinez, I. Gomez, M. Hinojosa, O.V. Kharissova, T. Hernandez, *Highly Luminescent ZnS Nanoparticles Obtained by Microwave Heating*, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and NanoMetal Chemistry (2010), 40(7), 455-464.
- [289] S.M. Scholz, R. Vacassy, L. Lemaire, J. Dutta, H. Hofmann, *Nanoporous aggregates of ZnS nanocrystallites*, Applied Organometallic Chemistry (1998), 12(5), 327-335.
- [290] L.I. Vesker, V.V. Gavrilov, L.N. Kinijivalo, *Issledovanie protsessov, proishodyashehili pri sinteze lyuminofoza ZnOxZn iz sulfido tzinka*, Neorganicheskiye Materialy (1980), 16(3), 464-469.
- [295] J. Cao, J.H. Yang, Y.J. Zhang, L.L. Yang, D.D. Wang, M.B. Wei, Y.X. Wang, Y. Liu, M. Gao, X.Y. Liu, *Growth mechanism and blue shift of Mn²⁺ luminescence for wurtzite ZnS : Mn²⁺ nanowires*, Journal of Physics D: Applied Physics (2010), 43(7), 075403.
- [335] E.-J. Popovici, **A.-I. Cadiș**, L. Silaghi-Dumitrescu, I.M. Perhaița, *Procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocrystaline*, CBI A/01350/2011.
- [336] Baza de date HR Nicolet TGA Vapor Phase.
- [339] B.F. Ali, W.S. Al-Akramawi, K.H. Al-Obaidi, A.H. Al-Karboli, *A thermal analysis study of dialkyldithiocarbamate nickel(II) and copper(II) complexes*, Thermochemica Acta (2004), 419(1-2), 39-43.
- [340] S. Wang, F. Chen, S.M. Huang, R.W. Liu, J.J. Lin, *Kinetics of the thermal decomposition of diethyldithiocarbamate tellurium (IV)*, Thermochemica Acta (2006), 451(1-2), 94-98.
- [344] G. Shen, D. Chen, K. Tang, Y.T. Qian, *Synthesis of ternary sulfides Cu(Ag)-Bi-S coral-shaped crystals from single-source precursors*, Journal of Crystal Growth (2003), 257(3), 293-296.
- [345] H.J. Yuan, X.Q. Yan, Z.X. Zhang, D.F. Liu, Z.P. Zhou, L. Cao, J.X. Wang, Y. Gao, L. Song, L.F. Liu, X.W. Zhao, X.Y. Dou, W.Y. Zhou, S.S. Xie, *Synthesis, optical, and magnetic properties of Zn_{1-x}Mn_xS nanowires grown by thermal evaporation*, Journal of Crystal Growth (2004), 271(3-4), 403-408.
- [347] E.H. Kisi, M.M. Elcombe, *u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction*, Acta Crystallographica C (1989), C45(12), 1867-1870.
- [349] H. Wang, H.M. Li, *Size Dependent Photoluminescence Properties of Mn-Doped ZnS Nanocrystals*, Chalcogenide Letters (2011), 8(4), 249-253.
- [350] L.L. Peng, Y.H. Wang, *Effects of the Template Composition and Coating on the Photoluminescence Properties of ZnS:Mn Nanoparticles*, Nanoscale Research Letters (2010), 5(5), 839-845.
- [353] F.A. Kroger, *Chemistry of Imperfect Crystals, Volume 2: Imperfection Chemistry of Crystalline Solids, 2nd revised edition*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Olanda (1975).

ANEXE I – Curriculum vitae

1. **Nume:** Cadiș
2. **Prenume:** Adrian-Ionuț
3. **Data și locul nașterii:** 28.03.1981, Cluj-Napoca
4. **Cetățenia:** Română
5. **Stare civilă:** necăsătorit
6. **Studii:**

Instituția	Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj	Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj	Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj
Periada	Octombrie 2000 – Iunie 2005	Octombrie 2005 – Iunie 2006	Octombrie 2007 – Prezent
Diploma	Inginer Chimist – Diplomă universitară	Master în Chimie Organică Avansată	Doctorand

7. **Titlu științific:** Inginer chimist
8. **Experiență profesională:**

Perioada	11.2006 – 11.2007	11.2007 – prezent
Locul	Cluj-Napoca, România	Cluj-Napoca, România
Instituția	Institutul de Chimie „Raluca Ripan”	Universitatea Babeș-Bolyai, Institutul de Chimie „Raluca Ripan”
Poziția	Asistent cercetare	Asistent cercetare

9. **Brevete de invenție:** 1 cerere de brevet
10. **Lucrări științifice:** 13 lucrări publicare (11 în reviste ISI, 1 în proceeding ISI, 1 în proceeding BDI), 9 lucrări comunicate
11. **Membru al asociațiilor profesionale:** Societatea de Chimie din România
12. **Limbi străine:** Engleză (mediu); Franceză (începător); Italiană (începător)
13. **Alte competențe:** cunoaștere operare PC, utilizare de programe editare-prelucrare imagini (WORD, EXCEL, POWER POINT, ORIGIN, CHEMDRAW, CORELDRAW, PHOTOSHOP, SOLID EDGE)
14. **Experiență acumulată în programe naționale/internaționale:** membru în 2 proiecte de cercetare

ANEXE II – Activitate științifică

Lucrări științifice publicate

Lucrări științifice publicate din tematica tezei de doctorat

- 1 A.-R. Tomșa, E.-J. Popovici, **A.-I. Cadis**, M. Ștefan, L. Barbu-Tudoran, S. Astilean, *Ultrasound-assisted synthesis of nanocrystalline zinc sulphide powders*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2008, 10(9), 2342-2345 (revistă ISI).
- 2 **A.-I. Cadis**, A.-R. Tomșa, M. Ștefan, R. Grecu, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu, E.-J. Popovici, *Studies on the synthesis of Mn-doped ZnS nanoparticles with luminescent properties*, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials - Symposia, 2010, 2(1), 111-114 (proceeding BDI).
- 3 **A.-I. Cadis**, A.-R. Tomșa, E. Bica, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu, E.-J. Popovici, *Preparation and characterization of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders with luminescent properties*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai – Chemia, 2009, 54(3), 23-29 (revistă ISI).
- 4 **A.-I. Cadis**, E.-J. Popovicia, E. Bica, L. Barbu-Tudoran, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai – Chemia, 2010, 55(2), 255-264 (revistă ISI).
- 5 **A.-I. Cadis**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive*, IEEE Proceeding of "The 33rd International Semiconductor Conference CAS2010, Sinaia, Romania, 513-516 (proceeding ISI).
- 6 **A.-I. Cadis**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *On the preparation of manganese-doped zinc sulphide nanocrystalline powders using the wet-chemical synthesis route*, Chalcogenide Letters 2010, 7(11), 631-640 (revistă ISI).
- 7 **A.-I. Cadis**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, L. Silaghi-Dumitrescu, *Synthesis of manganese doped zinc sulphide nanocrystalline powders by wet-chemical synthesis route*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (2011), 6(4), 1479-1489 (revistă ISI).
- 8 **A.-I. Cadis**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, *On the preparation of zinc sulphide powders from single-source molecular precursors: thermal decomposition of zinc diethyldithiocarbamate*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2011), 13(40888), 1458-1461 (revistă ISI).

Alte lucrări științifice publicate din științei materialelor

1. M. Pinte, M. Fazekas, P. Lameiras, **I. Cadis**, C. Berghian, I. Silaghi-Dumitrescu, F. Popa, C. Bele, N. Ple, M. Darabantu, *Serinolic amino-s-triazines: iterative synthesis and rotational stereochemistry phenomena as N-substituted derivatives of 2-aminopropane-1,3-diols*, Tetrahedron (2008), 64(37), 8851-8870 (revistă ISI).
2. L.E. Muresan, E.-J. Popovici, E. Bica, **A.-I. Cadis**, M. Morar, E. Indrea, *Spectroscopic and structural characterisation of SiO₂-Y₂O₃ based materials with luminescent properties*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai - Chemia (2010), 65(2), 255-264 (revistă ISI).
3. E.-J. Popovici, M. Morar, E. Bica, I. Perhaița, **A.-I. Cadis**, E. Indrea, L. Barbu-Tudoran, *Synthesis and characterization of cerium doped yttrium-gadolinium aluminate*

phosphors by wet-chemical synthesis route, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2011), 13(6), 617-624 (revistă ISI).

4. L.E. Mursean, E.-J. Popovici, E. Bica, **A.-I. Cadis**, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, *Investigation of thermal decomposition of yttrium-aluminum based precursors for YAG phosphors*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2012), 110(1), 349-356 (revistă ISI).
5. A. Saponar, E.-J. Popovici, I. Perhaița, G. Nemes, **A.-I. Cadis**, *Thermal behaviour of some ester derivatives of p-tert-butyl calix[n]arene*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2012), 110(1), 349-356 (revistă ISI).

Lucrări științifice comunicate

Lucrări științifice comunicate din tematica tezei de doctorat

1. A.-R. Tomșa, E.-J. Popovici, **A.-I. Cadis**, M. Ștefan, L. Barbu-Tudoran, S. Astilean, *Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanocrystalline Zinc Sulphide Powders*, Isotopic & Molecular Processes (PIM), 2007, Cluj-Napoca, Romania.
2. A.-R. Tomșa, E.-J. Popovici, **A.-I. Cadis**, M. Ștefan, L. Barbu-Tudoran, S. Astilean, *Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanocrystalline Zinc Sulphide Powders*, Polimeri Hidrosolubili Pentru Aplicatii Avansate, 2008, Iasi, Romania.
3. **A.-I. Cadis**, A.-R. Tomșa, M. Ștefan, R. Grecu, L. Barbu-Tudoran, L. Silaghi-Dumitrescu, E.-J. Popovici, *Studies on the synthesis of Mn-doped ZnS nanoparticles with luminescent properties*. Advanced Spectroscopies on Biomedical & Nanostructured Systems (NANOSPEC), 2008, Cluj-Napoca, Romania.
4. **A.-I. Cadis**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, *Studies on the synthesis of manganese doped zinc sulfide nanocrystalline powders using methacrylic acid as additive*, The 33rd International Semiconductor Conference CAS2010, Sinaia, Romania.
5. **A.-I. Cadis**, E.-J. Popovici, E. Bica, I. Perhaița, L. Barbu-Tudoran, *On the preparation of zinc sulphide powders from single-source molecular precursors: thermal decomposition of zinc diethyldithiocarbamate*, The 5 th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-5), Magurele, Romania.

Alte lucrări științifice comunicate din domeniul științei materialelor

1. C. Bele, I. Covaciu, E. Munteanu, **A.-I. Cadiș**, C. Berghian, M. Dărăbanțu, *The Influence of a New N-substituted-2-chloro-4,6-diamino-s-triazine on the Fatty Acids of Polar Foliar Lipids of Raphanus sativus*, The 41th Croatian and 1st International Symposium on Agriculture, 2006, Opatija, Croația.
2. E.-J. Popovici, G. Sigartau, V. Graban, **A.-I. Cadiș**, L. Cioroianu, A. Bantas, *Studies on the synthesis and characterisation of metallic fine powders for special coatings*, Isotopic & Molecular Processes (PIM), 2007, Cluj-Napoca, Romania.
3. I. Perhaița, E.-J. Popovici, L. Muresan, M. Morar, **A. Cadiș**, *Physical-chemical properties of precursors for YAG:Ce type phosphors obtained by wet-chemical synthesis*, Chemistry and Life, 2011, Brno, Cehia.
4. L.E. Muresan, E.-J. Popovici, E. Bica, **A.-I. Cadiș**, I. Perhaița, D. Silipas, *Investigation of thermal decomposition of yttrium-aluminium based precursors for YAG phosphors*, Central and Eastern European Conference of Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TACI), 2011, Craiova, Romania.

5. E.-J. Popovici, M. Morar, L.E. Muresan, I. Perhaița, **A.-I. Cadiș**, *Preparation of strontium aluminate tzpe phosphors bz wet-chemical sznthesis route: Thermal characterisation of precursors*, Centrel and Estern European Conference of Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TACI), 2011, Craiova, Romania.
6. A. Saponar, E.-J. Popovici, I. Perhaița, E. Bica, **A.-I. Cadiș**, *Thermal behaviour of new derivatives of p-tert-butyl calix[n]arene for metal sequestration*, Centrel and Estern European Conference of Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TACI), 2011, Craiova, Romania.
7. A. Saponar, E.-J. Popovici, I. Perhaița, G. Nemes, **A.-I. Cadiș**, *Study on thermal decomposition of new derivatives of p-tert-butyl calix[6]arene for metallic ions extraction Thermal analysis of new derivatives of p-tert-butyl calix[6]arene for metallic ions extraction*, 4th EuCheMS Chemistry Congress, 2012, Praga, Cehia.
8. L.E. Mureșan, E.-J. Popovici, **A.-I. Cadiș**, I. Perhaița, D. Silipaș, N. Pastor-Casan, *Effect of the activator system on the properties of yttrium aluminum garnet phosphors*, 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR2012), 2012, Halle, Germania.

Brevete/Cereri de brevete de invenție

1. Elisabeth-Jeanne Popovici, **Adrian-Ionut Cadis**, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Ioana Mihaela Perhaița, *Procedeu de preparare a sulfurii de zinc nanocristaline*, CBI a 2011 A/01350/08.12.2011.

Proiecte științifice

1. Nanostructuri și nanoparticule de metale nobile cu proprietăți plasmonice, multifuncționale pentru aplicații relevante în nanofotonică, biodetecție și spectroscopie laser – NANOBIOSPEC (**MATNANTECH – CEEX-71/2006**), 2006-2008, director de proiect: Prof. Dr. Simion Astilean. coordonator: CP I Dr. Elisabeth-Jeanne Popovici.
2. Aspecte fizico-chimice privind sinteza unor materiale luminescente micro- și nanostructurate cu proprietati controlate – MATERLUM (**ID 2488-C710/2009**), 2009-2011, director de proiect: CP I Dr. Elisabeth-Jeanne Popovici.