

Universitatea Transilvania din Brașov

ȘCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor

Chim. Vasilica ŞCHIOPU (cãs.ŢUCUREANU)

NANOMATERIALE PE BAZĂ DE ITRIU ȘI APLICAȚIILE ACESTORA ÎN OPTOELECTRONICĂ Rezumat

NANOMATERIALS BASED ON YTTRIUM AND THEIR APPLICATIONS IN OPTOELECTRONICS Abstract

Conducător științific Prof. dr. ing. Daniel MUNTEANU

> BRAȘOV 2019



Vasilica ȘCHIOPU (căs. ȚUCUREANU)

COMPONENȚA Comisiei de doctorat

Numit prin ordinul Rectorului Universit ii Transilvania din Bra ov

Nr. din

PRE EDINTE:	Prof. dr. ing. Teodor MACHEDON PISU
	Universitatea Transilvania din Brașov
	Decan Facultatea Știința și Ingineria Materialelor

- CONDUC TORProf. dr. ing. Daniel MUNTEANUTIIN IFIC:Universitatea Transilvania din BraşovFacultatea Ştiința și Ingineria Materialelor
- REFEREN I:Cercet. t. gr. I, dr. fiz. Maria DINESCUInstitutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației,
Măgurele

Prof. dr. chim. **Rodica-Mariana ION** *Universitatea Valahia din Târgoviște*

Conf. dr. fiz. **Marius VOLMER** Universitatea Transilvania din Brașov Facultatea de Inginerie Electrică și Știința Calculatoarelor

Data, ora i locul sus inerii publice a tezei de doctorat: Data 11 iulie 2019, ora 11.30, sala AIV 4 Colina Universit ii

Eventualele aprecieri sau observa ii asupra con inutului lucr rii v rug m s le transmite i în timp util, pe adresa <u>vasilica.tucureanu@imt.ro</u> sau <u>vasilica.schiopu@unitbv.ro</u>

Totodat v invit m s lua i parte la edin a public de sus inere a tezei de doctorat.

V mul umim.



Mulțumiri

Odat cu ultima liter scris a prezentei teze se încheie o nou etap din via a mea, timp în care îmi vin în minte toate persoanele care mi-au acordat suportul în ultimii ani i c rora le dedic rândurile urm toare spre a-i asigura de întreaga mea recuno tin .

Primele mul umiri se îndreapt c tre coordonatorul tiin ific, domnul *Prof. dr. ing. Daniel Munteanu* care mi-a f cut deosebita onoare de a m îndruma în perioada studiilor doctorale i care mi-a acordat libertatea deplin de a explora i aborda într-o manier personal teza.

Un deosebit sentiment de gratitudine se îndreapt c tre membrii comisiei de îndrumare, *S.L. dr. ing. Camelia Gabor, Conf. dr. ing. Tibor Bedo* i *S.L. dr. ing. Daniel Cristea* pentru timpul pre ios acordat pe tot parcursul studiilor doctorale.

Mul umesc distin ilor referen i din comisia de doctorat, compus din: *Dr. fiz. Maria Dinescu, Prof. dr. chim. Rodica-Mariana Ion și Conf. dr. fiz. Marius Volmer* pentru timpul acordat i r bdarea cu care au analizat lucrarea de fa cât i pentru sfaturile tiin ifice valoroase.

Mul umiri speciale adresez *Conf. dr. fiz. Marius Volmer* pentru toat prietenia i sprijinul acordat în primii pa i f cu i în cadrul Universit ii Transilvania.

Pentru toate cuno tin ele din domeniul redact rii i valorific rii rezultatelor cercet rii din perioada studiilor doctorale le mul umesc celor care mi-au fost profesori în prima parte a studiilor: *Prof. dr. ing. Anca Duță Capră, Conf. dr. Gabriela Chefneux, Prof. dr. ing. Alexandru-Lucian Curtu, Prof. dr. ing. Şerban Bobancu, Prof. dr. Liliana Duguleană.*

Teza a fost preg tit în cadrul *Institutului de Cercetare Dezvoltare pentru Microtehnologie (IMT București)* motiv pentru care în continuare in s le aduc mul umiri tuturor colegilor care în limita timpului disponibil i-au rupt din pre iosul timp pentru a m sprijini în definitivarea prezentei lucr ri.

Încep prin a le mul umi doamnelor *Dr. ing. Ileana Cernica* care mi-a deschis u a cercet rii i *Dr. fiz. Marioara Avram* care în 2016 nu m-a l sat s închid acceea i u i m-a sus inut s pornesc pe un nou drum care a inclus i stagiul doctoral. Sincere mul umiri se îndreapt spre colegii din laboratorul L10, care în 2016 m-au primit necondi ionat: *Dr. Andrei Avram*, *Drd. Bianca Țîncu, Dr. Cătălin Mărculescu* i *Drd. Tiberiu Burinaru*.

Mul umirile mele se îndreapt i c tre colegii: *Dr. Marian Cătălin Popescu și Dr. Oana Tutunaru* pentru r bdarea de care au dat dovad în caracterizarea probelor prin microscopie SEM i spectrometrie EDX, *Ing. Carmen Iorga* pentru metalizarea probelor în vederea caracteriz rii SEM, *Fiz. Raluca Gavrilă* pentru caracterizare AFM, *Dr. Adina Boldeiu* i *Dr. Monica Vec*a pentru promptitudinea de care au dat dovad pentru studiile DLS i respectiv fotometrice, *Dr. Iuliana Mihalache* i *Drd. Cosmin Romanițan* pentru caracterizarea probelor prin spectrometria PL i respectiv XRD.

Pentru tot ajutorul oferit în demonstrarea caracterului aplicativ al nanomaterialelor pe baz de itriu i dezvoltarea dispozitivelor, in s multumesc stima ilor colegi: *Dr. Silviu Vulpe* – pentru carcasa aplica iei, *Ing. Florian Pistritu* care a în eles ce doream i m-a ajutat cu



proiectarea circuitului imprimat folosit în tez, *Dl. Silviu Mihăilă* pentru r bdarea i m iestria de care a dat dovad pentru sudura structurilor, *Ing. Viorel Avramescu* pentru îng duin a acordat la testarea electric i vizual a dispozitivelor.

Pentru tot suportul tehnic i toate orele petrecute lâng cuptorul de sintez in s îi aduc mii de mul umiri *d-nei Tamara Dobre*. De asemenea, *doamnelor Mihaela Ioniță, Mărioara Paznicu, Mariana Brătan, Elena Stănilă* i *Alexandra Scarlat* le mul umesc pentru tot suportul tehnic.

Mul umiri i "dansul degetelor" sunt îndreptate c tre *Dr.ing. Alina Matei* care m onoreaz cu prietenia personal i colaborarea profesional de peste 15 ani, care a fost al turi de mine atunci când mi-a fost extraordinar de greu i teza era pe ultimul loc având grij de mine atât la nivel profesional cât i personal, dar i de probele mele "stresându-i" pe colegii no trii de la caracteriz ri în locul meu.

Nu în ultimul rând, adresez deosebite mul umiri conducerii Institutului Na ional de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie (IMT-Bucure ti) pentru îng duin a de a realiza prezenta tez în cadrul institu iei.

Pentru sprijinul necondi ionat în caracterizarea probelor prin spectrometria PL in a-i mul umi Dr. Cătălin Țucureanu din cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare Medico-Militară "Cantacuzino".

Sprijinul dezinteresat primit din partea colegilor *Dr. Mădălina Popescu, Dr. Ioan Albert Tudor și Dr. Valentin Dumitru Drăguț* din cadrul *Institutul Național de Cercetare -Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare (IMNR)* pentru caracteriz rile TG-DSC i respectiv XRD, ce mi-au permis elucidarea unor aspecte teoretice, îl apreciez foarte mult, drept pentru care le mul umesc.

Cele mai multe mulțumiri, împreună cu toată dragostea mea sunt pentru soțul Laurențiu și fiica Ada Maria fără sprijinul cărora nu aș fi reușit să finalizez teza și care în iarna lui 2016/2017 au umplut curtea Institutului Universității cu omuleți de zăpadă, în timp ce mă așteptau să ies de la cursuri sau examene. Ulterior, au descoperit herghelia dinspre Poiană.

Dedic această teză mamei mele.



Rezumat

Cercetarea din cadrul tezei se concentrează pe obținerea fosforilor nanostructurați pe bază de itriu dopați cu pământuri rare, îmbunătățirea proprietăților emisive și înglobarea în matrice polimerice. În cadrul tezei sunt prezentate procesele tehnologice de sinteză a fosforilor de granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce) prin metode top-down (procesul în fază solidă) și bottom-up (procesele sol-gel și de co-precipitare). Îmbunătățirea proprietăților emisive ale granatului se bazează pe modificări interne prin adăugarea de codopanți, cât și prin modificarea controlată a suprafeței fosforului de YAG:Ce prin atașarea nanoparticulelor de Au sau ancorarea moleculelor de APTES. Experimentele tehnologice finale vin să dea un caracter aplicativ particulelor nanostructurate de fosfor prin înglobarea în diferite matrice polimerice (PDMS, PMMA, RE) în vederea depunerii pe structuri electroluminiscente albastre cu scopul generării luminii albe. Prin corelarea datelor de caracterizare morfologică, structurală și optică s-a reușit demonstrarea utilității și aplicabilității nanomaterialelor dezvoltate în domeniul optoelectronicii emisive. Impactul rezultatelor cercetării este cuantificat prin diseminarea în jurnale științifice și comunicări în cadrul conferintelor nationale și internationale, dar și prin premiile obținute și prin citările lucrărilor publicate.

Abstract

The research of the thesis focuses on the yttrium-based rare-earths doped, nanostructured phosphors synthesis, on the improvement of the emitting properties and the embendding in to the polymeric matrix. The thesis presents technological processes of YAG:Ce phosphors synthesis using top-down (solid state process) and bottom-up (sol-gel and co-precipitation processes) methods. The improvement of the garnet emitting properties is based on internal modifications by addition of codoping ions and by the controlled surface modification of YAG:Ce phosphor by attaching Au nanoparticles or by anchoring APTES molecules. The final technological experiments give an applicative character to the nanostructured phosphor particles by embedding them into different polymeric matrices (PDMS, PMMA, RE) with a view to deposition on blue chips in order to generate white light. The utility and applicability of nanomaterials, developed in the field of emitting optoelectronics, have been demonstrated by correlating the morphological, structural and optical characterization data. The impact of research results is quantified through dissemination in scientific journals and communications at national and international conferences, as well as through the awards and citations of published papers.



Cuprins

			Teză	Rezumat
Comisid	a		iii	ii
Mulţum	iri		v	iii
Rezuma	it		vii	V
Cuprins	5		ix	vi
Lista de	e figuri		xi	-
Lista de	e tabele		xvi 	-
Lista de	e abrevi	eri	<i>xvii</i>	viii 1
Introd	ucere		1	1
		– Stadiul actual al cercetarii în domeniul științei și	5	4
inginer	riei nar	iomaterialelor cu aplicabilitate în optoelectronica emisiva	-	
1.1	Surse	e pentru iluminatul artificial	5	-
1.2	Meto	de de generare a luminii albe pe baza de diode	7	-
1 0	electr	oluminiscente	14	
1.3	Nano	materiale	14	-
1.4	Fosto		18	-
1.5	Gran	atul de itriu și aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce)	21	-
	1.5.1	Propriet ile granatului de itriu i aluminiu dopat cu ceriu	21	-
	1.5.2	Metode de sintez a granatului de itriu i aluminiu dopat cu	23	-
	1.5.3	Îmbun t irea propriet ilor emisive ale fosforilor de granat de itriu	30	-
	1 ~ 1	i aluminiu dopat cu ceriu	25	
	1.5.4	diferite tipuri de matrice pentru dezvoltarea de sisteme	35	-
		optoelectronice		
1.6	Conc	luzii - Factorii care afectează proprietățile luminiscente	38	-
	ale gr	anatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu		
Capito	olul 2 –	Metodologia cercetării pentru sinteza și caracterizarea	41	6
fosfori	lor pe	bază de itriu cu aplicabilitate în optoelectronică		
2.1	Meto	dologia de sinteză a nanomaterialelor pe bază de itriu	41	-
2.2	Cara	cterizarea nanomaterialelor pe bază de itriu	47	-
Capito	olul 3 -	- Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de granat	55	7
de itri	u și alu	iminiu dopat cu ceriu		
3.1	Sinte	za nanoparticulelor de YAG:Ce prin metoda sol-gel	55	7
	3.1.1	Considera ii generale	55	-
	3.1.2	Protocol de lucru. Studiul influen ei parametrilor de proces	56	7
	3.1.3	Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce ob inute prin metoda sol-gel i interpretarea rezultatelor	61	8
3.2	Sinte	za nanoparticulelor de YAG:Ce prin metoda în fază solidă	70	10
0.2	3.2.1	Considera ii generale	70	-
	3.2.2	Protocol de lucru. Studiul influen ei parametrilor de proces	70	11
	3.2.3	Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce ob inute prin metoda în	74	11
22	Sintos	raz sonu i interpretarea rezultatelor za nanonarticulalor da VAC: Ca prin matada ca-precipitării	83	15
5.5	331	Considera ii generale	03 83	- 13
	332	Protocol de lucru. Studiul influen ei parametrilor de proces	83	15
	333	Caracterizarea nanonarticulelor de VAG·Ce ob inute prin metoda co	87	15
	5.5.5	precipit rii i interpretarea rezultatelor	07	10
	3.3.4	Alte nanomateriale pe baz de itriu ob inute prin precipitare – Oxizi	105	22
		de itriu		



3.4	Conc	luzii capitolul 3	106	22
Capito	lul 4 –	Îmbunătățirea proprietăților emisive ale granatului de	109	24
itriu și	alumi	niu dopat cu ceriu		
4.1	Îmbu	nătățirea proprietăților YAG:Ce prin codopare	109	24
	4.1.1	Considera ii generale	110	24
	4.1.2	Protocol de lucru. Studiul influen ei parametrilor de proces	110	24
	4.1.3	Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce,Re i interpretarea rezultatelor	111	25
	4.1.4	Alte nanomateriale pe baz de itriu ob inute prin codopare – YAG:Ce,Eu	118	27
4.2	Îmbu	nătățirea proprietăților nanoparticulelor de YAG:Ce	119	28
	prin s	silanizarea suprafeței fosforilor		
	4.2.1	Considera ii generale	119	28
	4.2.2	Protocol de lucru. Studiul influen ei parametrilor de proces	120	28
	4.2.3	Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce silanizate i interpretarea rezultatelor	122	29
4.3	Îmbu	nătățirea proprietăților YAG:Ce prin ancorarea	128	32
	nano	particulelor de aur la suprafața fosforului		
	4.3.1	Considera ii generale	128	32
	4.3.2	Protocol de lucru. Studiul influen ei parametrilor de proces	129	32
	4.3.3	Caracterizarea compozitelor de Au-YAG:Ce i interpretarea rezultatelor	132	33
4.4	Conc	luzii capitolul 4	140	36
Capito	olul 5 –	Sinteza și caracterizarea nanocompozitelor pe bază de	143	37
itriu	prin	încorporarea în matrice polimerică în vederea		
demon	strării	capacității aplicative în optoelectronica emisivă		
5.1	Încor	porarea fosforilor pe bază de itriu în matrice	143	37
	polim	- ierică		
	5.1.1	Considera ii generale	143	37
	5.1.2	Protocol de lucru. Studiul influen ei parametrilor de proces	147	37
	5.1.3	Caracterizarea compozitelor de fosfor-polimer i interpretarea rezultatelor	149	38
	5.1.4	Alte nanocompozite pe baz de itriu	161	42
5.2	Aplic	ații ale nanomaterialelor pe bază de itriu în	162	42
	optoe	lectronică		
	5.2.1	Generalit i	162	-
	5.2.2	Realizarea dispozitivului cu emisie de lumin alb	163	42
	5.2.3	Caracterizarea fotometric a dispozitivului cu emisie de lumin alb	166	42
	5.2.4	Alte dispositive cu emisie de lumin alb	169	44
5.3	Conc	luzii capitolul 5	170	45
Capito impact	lul 6 – tul rez	Concluzii finale. Contribuții originale. Valorificarea și ultatelor cercetării în domeniul stiintei și ingineriei	173	46
materi	alelor			
6.1	Conc	luzii generale finale	173	46
6.2	Cont	ributii originale	177	48
6.3	Valor	ificarea și impactul rezultatelor cercetării	180	50
64	Direc	tii viitoare de cercetare	189	56
Biblio	prafie		191	57
Curric		Vitae	207	59
Votă: Do	anuill	v mur tazai da doatorat nästraază numarotaraa agnitolalor, figurilor, tabalalor	si hihlioar	afiai



Listă de abrevieri

AcAc	Acetil aceton
ADI	Ap deionizat
AFM	Microscopie de for atomic de suprafa
Al ₂ O ₃	Oxid de aluminiu
APTES	3-aminopropiltriethoxisilan
APTMS	3-aminopropiltrimetoxisilan
ATR	Reflexie total atenuat
CCT	Temperatura de culoare corelat (Correlated Color Temperature)
CIE	Diagrama de cromaticitate (Commission International d'Eclairage)
CRI	Indicele de redare a culorii (Color Rendering Index)
СТАВ	Bromur de N-cetil-N,N,N-trimetil-amoniu
DLS	Împr tierea dinamic a luminii
DMF	N,N'-Dimetil formamid
DMSO	Dimetilsulfoxid
DSC	Calorimetria cu scanare diferen ial
EDX	Spectroscopie de raze X cu dispersie dup energie
EGG	Amestec de etilenglicol i glicerin
FTIR	Spctrometrie în infraro u cu transformat Fourie
IR	Infraro u
ΙΤΟ	Oxid de itriu i staniu
LED	Light Emitting Diode (Diodele electroluminiscente)
MO	Microscopie optic
MPTMS	3-mercaptopropil trimetoxisilan
NMP	N-Metil 2-Pirolidona
PC	Policarbonat
PDMS	Polidimetilsiloxan
PEDOT-PSS	Polietilendioxitiofen-polistiren sulfonat
PET	Polietilentereftalat
PL	Spectrometria de fluorescen
PMMA	Polimetilmetacrilat
PVA	Alcool polivinilic
PVD	Depunere fizic din faz de vapori
QD	Doturi cuantice
RE	R in epoxi
RGB	Ro u-Verde-Albastru (Red-Green-Blue)
SDS	Dodecil- sulfat de sodiu
SEM	Microscopie electronica de baleiaj
TAG	Granat de terbium i aluminiu
TEOS	Tetraetil ortosilicat
TG	Analiza termogravimetric
THF	Tetrahidrofuran
UV-VIS	Ultraviolet- vizibil
XRD	Difrac ie de raze X
Y ₂ O ₃	Oxid de itriu
YAG	Granat de itriu si aluminiu (Yttrium Aluminium Garnet), Y3Al5O12
YAG:Ce	Granat de itriu si aluminiu dopat cu ceriu
YAM	Oxid de itriu i aluminiu monoclinic, Y ₄ Al ₂ O ₉
YAP	Perovskit de itriu i aluminiu sau itiu ortoaluminat, YAlO ₃



Introducere

Cre terea consumului de energie electric a condus la necesitatea g sirii unor noi surse pentru iluminatul artificial cu un consum energetic cât mai mic. Datorit acestui lucru, una dintre cele mai vechi tehnologii care revine spectaculos este tehnologia diodelor electroluminiscente (LED). Cunoscut fiind faptul c LED-urile au un consum de electricitate mic corelat cu un timp de via mare s-a încercat ob inerea luminii albe folosind structurile semiconductoare electroluminiscente, dar din p cate nici pân la ora actual nu s-a reu it dezvoltarea unei structuri cu emisie de lumin alb care s ofere aceea i calitate i intensitate a luminii emise ca i o surs conven ional de iluminat.

Începând cu anul 1997 s-au pus bazele unei noi tehnologii care presupune dezvoltarea unor sisteme cu emisie de lumin alb , ini ial folosind un sistem structur electroluminiscent albastr -fosfor galben de tipul grana ilor, pentru ca ulterior s se dezvolte i alte tipuri de sisteme. Azi, se studiaz generarea luminii albe într-un LED prin utilizarea unei structuri semiconductoare albastre sau UV împreun cu unul sau mai mul i fosfori corespunz tori. Îns aplicarea practic a acestei idei la nivel industrial ridic o serie de probleme, în principal legate de modalitatea de sintez a materialelor cu propriet i luminiscente. O alt problem tehnic uzual a dispozitivelor discrete emisive în lumin alb const în asamblarea acestora, ce conduce la dispersia parametric mare în cadrul aceluia i lot i randament de produc ie sc zut. De asemenea, aplica iile uzuale nu folosesc dispozitive individuale ci anumite tipuri de matrice (ex. stopurile sau becurile cu lumin alb). Realizând micromatrice – structuri asamblate pe substrat i încapsulate folosind acela i tip de material se uniformizeaz parametrii de emisie, dar în acela i timp cresc dificult ile tehnologice de realizare.

În cadrul proiectelor aflate în desf urare pe plan mondial cercetarea se concentreaz în principal asupra :

- 1. Studiilor fundamentale cu privire la mecanismul de emisie a luminii albe;
- 2. Îmbun t irii procesului de ob inere a structurilor electroluminiscente;
- 3. Realiz rii unor materiale luminiscente (cunoscute în domeniu sub denumirea de fosfori) cât mai eficiente în vederea ob inerii luminii albe;
- 4. Stabilirii propriet ilor de baz a surselor de lumin în vederea dezvolt rii unor noi sisteme de iluminat compatibile cu cele clasice.

Necesitatea prezentei teme se justific prin faptul c la nivel interna ional apar înc probleme atât din punct de vedere al sintezei fosforilor (metod , compozi ie, dimensiunea medie granular , randament de sintez foarte sc zut, pre de produc ie foarte mare etc), al modului de aplicare a fosforului pe structura electroluminiscent (mediul de dispersie, concentra ia fosforului în compozit, tendin a de aglomerare etc), cât i a dispozitivului de iluminat (dispersia luminii, dicromaticitate, eficien a luminioas sc zut , randament de produc ie sc zut etc).

Ca obiectiv general prezenta lucrare își propune obținerea fosforilor nanostructurați pe bază de itriu dopați cu pământuri rare, înglobarea în matrice polimerice și caracterizarea



acestor materiale în vederea implementării în aplicații cu un consum energetic cât mai scăzut din domeniul optoelectronicii emisive.

Pentru atingerea obiectivului general s-au parcurs urm toarele obiective specifice:

Ob. 1: Sinteza nanoparticulelor de fosfori pe baz de itriu, cu focalizare pe dezvoltarea de procese tehnologice pentru ob inerea granatului de itriu i aluminiu dopat cu ceriu;

Ob. 2: Codoparea i modificarea suprafe ei fosforilor pentru îmbun t irea propriet ilor nanoparticulelor de fosfor;

Ob. 3: Înglobarea nanoparticulelor de fosfor în matrice polimerice pentru dezvoltarea unor nanocompozite cu aplicabilitate în optoelectronica emisivă;

Ob. 4: Demonstrarea utilit ii func ionalit ii materialelor luminiscente pe baz de itriu pentru aplica ii cu emisie de lumin alb .

Rezultatele estimate în cadrul prezentei teze sunt în strâns *corelație cu obiectivele Strategiei Naționale de Cercetare, Dezvoltare și Inovare 2014-2020.* Concomitent cu atingerea unuia dintre obiectivele strategice ale SNCDI (OS5) cu privire la "asigurarea unei evolu ii rapide i sustenabile a resurselor umane din CDI" este vizat domeniul "Eco-nano-tehnologii i materiale avansate" (domeniu ce apar ine Tehnologiilor Generice Esen iaLe (TGE), prioritare la nivel european) prin priorit ile referitoare la: nanomateriale i nanotehnologii: materiale pentru energie, materiale avansate i tehnologii destinate aplica iilor de ni ale economiei - corespunz tor dezvolt rii, caracteriz rii i proces rii materialelor luminiscente pe baz de itriu, acestea prezentând o baz important pentru cre terea competitivit ii unor sectoare-cheie: industriile auto, energie, mediu, s n tate. De asemenea, s-a avut în vedere i domeniul "Energie, mediu i schimb ri climatice" din punct de vedere al m ririi eficien ei la consumator prin posibilitatea dezvolt rii unor sisteme de iluminat cu un consum energetic sc zut.

Din punct de vedere al *corelării cu prioritățile europene (KET = Key Enabling Technologies)* sunt vizate domeniile "materialelor avansate", ca urmare a poten ialului inovativ al materialelor fluorescente, "nanotehnologii" prin metodele noi de sintez, func ionalizare i caracterizare a acestor materiale inovative i nu în ultimul rând domeniul "micro i nano-electronic " prin aplica iile vizate din optoelectronica emisiv .

inând cont de obiectivele propuse, prezenta lucrare a fost structurat în 6 capitole urmând o tratare progresiv a materialelor luminiscente: de la sinteza nanoparticulelor de fosfor, îmbun t irea propriet ilor fosforilor pe baz de itriu prin codopare i modificarea suprafe ei, înglobarea acestora în matrice polimerice i pân la demonstrarea utilit ii i aplicabilit ii în domeniul optoelectronicii emisive.

Capitolul 1 – "Stadiul actual al cercetării în domeniul științei și ingineriei nanomaterialelor cu aplicabilitate în optoelectronica emisivă". Capitolul 1 prezint o trecere în revist a studiilor existente în domeniul optoelectronicii emisive pentru dezvoltarea sistemelor de iluminat pe baz de LED-uri albe, i în particular pe domeniul nanomaterialelor pe baz de itriu cu aplicabilitate în dezvoltarea acestor sisteme. În încheierea tezei sunt



prezentate referin ele bibliografice parcurse pentru eviden ierea "the state of the art" la nivel interna ional.

Capitolul 2 – "Metodologia cercetării științifice pentru sinteza și caracterizarea fosforilor pe bază de itriu cu aplicabilitate în optoelectronică". În cadrul acestui capitol este prezentat metodologia de sintez , logistica experimental i protocoalele de caracterizare folosite pentru realizarea practic a prezentei teze.

Capitolul 3 – "*Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu*". În acest capitol se descriu experimentele realizate pentru ob inerea granatului de itriu i aluminiu dopat cu ceriu prin metode care pân în prezent s-au dovedit a avea cele mai bune rezultate. Astfel, s-au dezvoltat procedee de sintez a fosforilor pe baz de itriu: în faz solid , sol-gel i de coprecipitare ob inând fosfori de YAG dopa i cu ioni trivalen i de ceriu care pot fi folosi i pentru realizarea unor dispozitive cu emisie de lumin alb .

Capitolul 4 – "Îmbunătățirea proprietăților granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu". Având în vedere lipsa componentei ro ii din spectrul luminii emise într-un sistem YAG:Ce-stuctur albastr, sistem folosit în prezenta tez pentru ob inerea emisiei de lumin alb, în capitolul 4 s-au descris metodele de îmbun t ire a propriet ilor emisive ale fosforilor, concomitent cu posibilitatea extinderii gamei de aplicabilitate a acestora. În acest sens, au fost îmbun t ite propriet ile emisive prin codoparea fosforului i prin modificarea controlat a suprafe ei prin silanizare sau prin ancorarea nanoparticulelor de aur. Fosforii cu suprafa a astfel modificat pot fi folosi i atât în domeniul optoelectronicii emisive cât i în cel al biotehnologiilor.

Capitolul 5 – "Sinteza și caracterizarea nanocompozitelor pe bază de itriu prin încorporarea în matrice polimerică în vederea demonstrării capacității aplicative în optoelectronica emisivă". Depunerea nanoparticulelor de fosfor pe structura de GaN este o etap esen ial pentru dezvoltarea sistemelor de iluminat cu emisie de lumin alb . În acest context, în cadrul acestui capitol s-au dezvoltat compozite de tip fosfor – polimer folosind sinteza ex-situ.

Pentru demonstrarea utilit ii aplicabilit ii acestor tipuri de fosfori, toate materialele pe baz de itriu ob inute în prezenta tez au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, structural i optic.

Capitolul 6 – "*Concluzii finale. Contribuții originale. Valorificarea și impactul rezultatelor cercetării în domeniul științei și ingineriei materialelor*". În capitolul 6 sunt prezentate pe scurt principalele avantaje ale cercet rii desf urate în perioada studiilor doctorale în domeniul ingineriei materialelor, punând accent pe contribu iile personale eviden iate i valorificate prin diseminare în jurnale tiin ifice i prin comunic ri la diferite manifest ri tiin ifice. Impactul rezultatelor cercet rii poate fi cuantificat prin premiile ob inute în perioada studiilor doctorale i prin cit rile lucr rilor publicate în aceast perioad .



Capitolul 1

Stadiul actual al cercetării în domeniul științei și ingineriei nanomaterialelor cu aplicabilitate în optoelectronica emisivă

Având în vedere interesul i avântul industrial din domeniul sistemelor de iluminat cu emisie de lumin alb , pe baz de LED-uri, unele ri au programe de cercetare i aplicare industrial , bine conturate, stabilindu-se defini iile, condi iile i cerin ele riguroase de performan pe care trebuie s le îndeplineasc o surs de iluminat semiconductoare, recomand rile cu privire la componentele mecanice, termice, electrice, standardul de siguran etc. În aceste condi ii, Departamentul de Energie al SUA i-a propus ca începând cu anul 2016 i pân în 2035 s se ob in o reducere cu pân la 75% a consumului de energie destinat ilumin rii, motiv pentru care în cadrul programului "2018 Solid-State Lighting Project Portfolio" au fost stabilite ca domenii prioritare pentru cercetare: (i) dezvoltarea de materiale pentru emi tori, (ii) dezvoltarea de materiale pentru conversia luminii - luminofori avansa i, (iii) dezvoltarea de materiale pentru încapsulare, (iv) r spunsuri fiziologice la lumin , (v) surse de alimentare i (vi) dispozitive flexibile cu emisie de lumin alb [63, 121, 208, 214].

Generarea luminii albe pe bază de structuri semiconductoare se poate face prin amestecarea culorilor folosind minim trei structuri semiconductoare colorate RGB (red, green, blue) sau prin conversia unei luminii emise de structuri UV sau albastre cu ajutorul unor substanțe cu proprietăți fluorescente.

Folosirea structurilor cu emisie de lumin albastr împreun cu un fosfor "galben" reprezint sistemul care st la baza majorit ii LED-urilor albe comercializate în prezent, dar i la baza prezentei teze. Principiul de generare a luminii albe are la baz conversia par ial a luminii albastre emise de structura electroluminiscent de GaN în lumin galben, ca urmare a trecerii printr-un strat de fosfor. Lumina albastr r mas se amestec cu lumina galben i conduce la ceea ce ochiul uman percepe ca lumin alb [127, 132, 153, 168, 269, 295].

Firmele care produc i comercializeaz LED-uri albe folosesc configura ii de tipul: (i) Structuri cu emisie de lumin albastr împreun cu fosfori galbeni pe baz de itriu (YAG:Ce, firmele Nichia Co., Lumileds (Philips), Cree) sau terbiu (TAG:Ce, firmele Osram Opto, Samsung, Vishay); (ii) Structuri UV împreun cu un amestec de fosfori (ZnS:Cu,Al/Halo-fosfa i:Eu/LOS:Eu, firmele Toyoda Goasei, Cree) [35, 124].

Materiale care convertesc un anumit tip de energie în radia ie electromagnetic (alta decât radia ia termic) pot fi numite generic fosfori. Când vorbim de <u>fosfori</u>, vorbim de acele materiale care atunci când sunt stimulate prin absorb ie de energie vor emite fotoni la energie mai joas decât sursa de excitare [56, 82].

Granatul de itriu și aluminiu (Y₃Al₅O₁₂ sau Y₃Al₂^{VI}(Al^{IV}O₄)₃ sau YAG-ul) este unul dintre cei mai cunoscu i grana i sintetici care prezint o serie de propriet i remarcabile, dintre care aici se amintesc: conductivitatea termic mare, temperatura de topire ridicat , duritatea ridicat , este stabil mecanic, chimic i termic, biocompatibilitate etc. Fosforul de YAG este un material care în aceast stare are un num r limitat de aplica ii, dar prin dopare cu diferi i ioni



metalici i-a g sit variate aplica ii în domenii din ce în ce mai diferite, de la cel al bijuteriilor, la optoelectronic , biotehnologii i pân la domeniul aerospa ial [145, 147, 152, 178, 179, 203].

Sistemul pseudo-binar Y_2O_3 -Al₂O₃ este alc tuit din trei compu i stabili la temperatura camerei i din punct de vedere termodinamic: (i) YAG, $Y_3Al_5O_{12}$, granat de itriu i aluminiu, cu o re ea cubic ; (ii) YAP, YAlO₃, perovskit de itriu i aluminiu sau itriu ortoaluminat, în trei forme structurale: hexagonal, ortorombic i cubic; (iii) YAM, $Y_4Al_2O_9$, oxid de itriu i aluminiu monoclinic, în dou forme cristaline: monoclinic i ortorombic [158, 180, 190-195, 228, 261].

Prin dopare cu ioni trivalen i de ceriu (Ce^{3+}) granatul de itriu i aluminiu poate fi folosit pentru generarea luminii albe, într-un sistem structur electroluminiscent albastr – fosfor galben.

Continuarea cercetării în domeniul fosforilor pentru dezvoltarea sistemelor de iluminat cu emisie de lumină albă se justifică prin faptul că la nivel internațional apar încă probleme atât din punct de vedere al sintezei fosforilor (a metodei de sinteză, compoziției fosforilor, dimensiunii medii granulare etc.), a modului de aplicare a fosforului pe structura electroluminiscentă (modalitatea de depunere, mediul de dispersie, concentrația fosforului în compozit, tendința de aglomerare, distanța particulelor de fosfor față de structura electroluminiscentă etc), cât și a dispozitivului de iluminat (dispersia luminii, dicromaticitate, eficiența luminoasă scăzută etc), și nu în ultimul rând probleme economice care derivă din costurile de producție foarte ridicate, în principal, ca urmare a randamentului de proces foarte scăzut.

În vederea consolid rii i recunoa terii valorilor cercet rii i aplic rii industriale în domeniul sistemelor de iluminat semiconductoare a ap rut necesitatea definirii unor parametrii de emisie. Un astfel de standard este elaborat de Departamentul de energie din SUA care define te: (i) coordonatele de cromaticitate CIE (x,y) ideale pentru lumina alb pur ca fiind (0.33, 0.33); (ii) CRI > 80; (iii) eficien a fluxului luminos de 200 lm/W. Pe de alt parte, CCT pentru o surs de lumin pe baz de LED-uri albe se dore te a fi în intervalul 2500-4500 K ("warm white LED"). Este cunoscut faptul c , LED-urile albe comerciale au un indice de redare a culorii sc zut i eficien de emisie mic , ceea ce justific necesitatea continu rii cercet rii în domeniul emisiei de lumin alb . De asemenea, fosforii comerciali au dimensiunea medie a particulelor de ordinul micronilor ceea ce conduce la apari ia fenomenului de dispersie a luminii. Sistemele de iluminat pe baz de LED-uri cu emisie de lumin alb într-un sistem structur albastr – fosfor de YAG:Ce sufer de o slab redare a culorii datorate deficien ei spectrale ro ii, ceea ce conduce la o emisie de lumin alb cu o tent de albastru, mai rece i CCT mai ridicat (peste 4500K, "cold white LED") decât cea a l mpilor fluorescente.

Cercetarea la nivel mondial în domeniul îmbun t irii propriet ilor luminiscente ale fosforilor de YAG:Ce are drept scop principal optimizarea coordonatelor de cromaticitate, a indicelui de redare a culorii i a eficien ei luminoase prin deplasarea în spectru spre ro u (c tre lungimi de und mai mari) concomitent cu cre terea randamentului de conversie a luminii.

Un fosfor ideal pentru a permite ob inerea unei lumini albe într-un dispozitiv semiconductor cu eficien ridicat a radia iei optice trebuie s conduc : (i) la o absorb ie puternic a luminii albastre sau UV concomitent cu o absorb ie slab a luminii cu lungimi de und mai mari; (ii) la un randament cuantic de fotoluminescen (QY) cât mai ridicat; (iii) la stabilitate fotochimic i termic ridicat ; (iv) la deplasarea benzii spectrale, prezentând un maxim de emisie în domeniul 520-580 nm; (v) la o dimensiune medie a particulelor sc zut .



Capitolul 2

Metodologia cercetării pentru sinteza și caracterizarea fosforilor pe bază de itriu cu aplicabilitate în optoelectronică

Obiectivul principal al acestui capitol este prezentarea activit ii logistice i a planului de lucru pentru sinteza i caracterizarea pulberilor i compozitelor pe baz de granat de itriu i aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce). Plecând de la studiul teoretic, costul de produc ie i parametrii produsului dorit s-a avut în vedere posibilitatea folosirii compu ilor anorganici ca surse de cationi pentru sinteza YAG:Ce i ulterior a compozitelor ce pot sta la baza dezvolt rii aplica iilor în optoelectronica emisiv . Este de notat c majoritatea materiilor prime folosite sunt achizi ionate de la firmele Sigma-Aldrich i Roth, excep ie fac oxizii nanostructura i de CeO₂ i Y₂O₃ care au fost ob inu i în laboratoarele din Institutul Na ional de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie (IMT Bucure ti), de c tre autoarea acestei teze [332-333]. Dimensiunea medie a particulelor de Y₂O₃ este de 25-40 nm (figura 3.48), iar pentru CeO₂ folosit ca surs de Ce³⁺ necesar dop rii YAG, este cuprins în intervalul de 15-30 nm.

Tabel 2.2: Etapele de lucru din cadrul metodologiei experimentale pentru optimizarea proceselor desinteză a nanomaterialelor pe bază de itriu					
Etapa tehnologică	Sinteza nanoparticulelor de fosfor de YAG:Ce	Îmbunătățirea proprietăților fosforilor de YAG:Ce	Sinteza compozitelor de YAG:Ce		
Selectarea metodelor de sinteză	 S-au realizat experimente folosind: Procesul în faz solid pentru sinteza YAG:Ce; Metoda sol-gel pentru sinteza YAG:Ce; Metoda co-precipit rii pentru sinteza YAG:Ce; 	 S-au realizat experimente folosind: 4. Metoda co-precipit rii pentru ad ugarea de codopan i în vederea sintezei fosforilor de YAG:Ce,Re; 5. Modificarea in-situ a suprafe ei particulelor de YAG:Ce cu ajutorul amino-silanilor; 6. Modificarea in-situ a suprafe ei particulelor de YAG:Ce cu ajutorul nanoparticulelor de aur; 	S-au realizat experimente folosind:7. Metode ex-situ de încorporare a fosforilor în matrice polimerice.		
Optimizarea tehnologică –	 Optimizarea metodelor de sintez din punct de vedere a condi iilor de ob inere a precursorului/compozitului: Optimizarea metodelor de sintez din punct de vedere a tratamentului termic 				
Monitorizarea intermediară și a produsilor de reacție	 Monitorizare structural : Spectrometrie FTIR, Spectrometrie EDX, Difrac ie de raze X, Analiza termic TG-DSC; Monitorizare morfologic : Microscopie SEM, Microscopie AFM, Difrac ie de raze X, Analiza DLS, Microscopie Optic . Monitorizare optic : Spectrometria de fluorescen 				

Metodologia de sintez a nanomaterialelor pe baz de itriu este prezentat pe scurt în tabelul 2.2.



Capitolul 3

Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de granat de itriu și aluminiu dopat cu ceriu

Obiectivul principal asociat capitolului 3 const în sinteza nanoparticulelor de fosfori pe baz de itriu, cu focalizare pe dezvoltarea de procese tehnologice optimizate pentru ob inerea granatului de itriu i aluminiu dopat cu ceriu (YAG:Ce). Tipul de proces constituie un factor determinant pentru forma, dimensiunea, distribu ia, nivelul de aglomerare, omogenitatea, puritatea, inser ia dopantului în matrice etc i implicit al propriet ilor emisive.

3.1. Sinteza nanoparticulelor de YAG:Ce prin metoda sol-gel

Procedeul sol-gel presupune complexarea ionilor metalici (Y, Al, Ce) cu ajutorul unui agent de chelare (acetilacetonă) în prezența unui stabilizator (etilenglicol), etape de hidroliză, condensare și polimerizare în vederea formării precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C [336, 337].

3.1.2. Protocol de lucru. Studiul influenței parametrilor de proces

Urm rind sinteza unui fosfor cu formula general $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ (x=0,01-0,1, optim 0,07), în prima parte a procesului s-a realizat solubilizarea oxizilor (Y₂O₃, Al₂O₃, CeO₂) în solu ia de acid azotic fierbinte (3M) i formarea de azota i. În cadrul procesului, acidul azotic are un dublu rol, cel de a asigura mediul de dispersie, dar i de a asigura cataliza acid necesar evit rii form rii unui precipitat. S-a continuat agitarea i înc lzirea solu iei în condi ii de reflux. Solu iei formate de azota i i s-a ad ugat un amestec de acetil aceton i DMSO. Se continu agitarea în condi ii de reflux timp de o or . Acetil acetona joac rol de agent de chelare, i s-a ad ugat în exces de pân la 3 ori fa de calculul stoechiometric. Dup agentul de chelare s-a ad ugat etilenglicol cu rol de agent de stabilizare, permi ând legarea agentului de chelare, prin reac ii de poliesterificare, i favorizând formarea gelului. Utilizarea de surfactant CTAB în proces poate fi atribuit abilit ii acestui compus de a influen a forma i dimensiunea particulelor, ca rezultat al capacit ii de ancorare sau selectivit ii fa de diferite fa ete ale cristalelor.

Dup formarea i maturarea solului alb s-au îndep rtat condi iile de reflux, s-a continuat înc lzirea la 80°C asigurând o evaporare lent, ceea ce permite formarea gelului. Etapa de formare a precursorului de fosfor s-a finalizat dup o perioad de repaus (48 h) necesar pentru a asigura polimerizarea în mas.

Tratamentul termic presupune realizarea etapelor de sinterizare f r introducerea de gaze în cuptorul de calcinare, toate etapele termice fiind realizate în aer. Etapa de presinterizare i de uscare a gelului presupune descompunerea complexului format prin înc lzirea pân la 500° C. Etape de ultrasonare intermediare, în prezen de DMSO:Etanol. Etapa de sinterizare 1: la 900°C (5°C/min, 6 h). Etapa de sinterizare 2: la 1100°C (5°C/min, 8h).

3.1.3. Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce și interpretarea rezultatelor

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin spectrometrie FTIR – Studiul influenței</u> <u>reactanților asupra structurii cristaline:</u>

Spectrometria FTIR a permis alegerea variantei optime în urma studiului influen ei reactan ilor asupra structurii cristaline.





Spectrul FTIR pentru pulberea de YAG:Ce (figura 3.3), confirm tranzi ia din faza amorf în cea cristalin , fiind observate numai benzi de absorb ie ce pot fi atribuite exclusiv modului de vibra ie al leg turilor de tip metal-oxigen (sub 800 cm⁻¹) din re eaua cristalin a fosforului. Spectrul probei este caracterizat prin benzile de absorb ie cu maxime centrate la 731 i 571 cm⁻¹, benzi ce pot fi atribuite modului de vibra ie al leg turilor Y-O din dodecaedrele de YO₈ din fosfor. Leg turile de Al-O s-au identificat prin indexarea picului de la 797 cm⁻¹ din octaedrele de AlO₆ i respectiv 691 cm⁻¹ din tetraedrele de AlO₄ din fosfor. Prezen a dopantului în molecula de YAG este confirmat de benzile spectrale centrate la circa 520 cm⁻¹ i 459 cm⁻¹, benzi ce pot fi atribuite vibra iei leg turilor Ce-O din dodecaedre [5].

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin difracție de raze X – Studiul influenței temperaturii asupra structurii cristaline și morfologiei:</u>

Datele ob inute prin difrac ie de raze X arat structura amorf a precursorului (figura 3.5 proba [1]), tranzi ia la starea cristalin pentru proba tratat la 900°C (figura 3.3 proba [2]), dar faza predominant este cea de YAP. În cazul probelor supuse la un tratament termic în intervalul 950-1050°C (figura 3.5 probele [3], [4], [5]) se observ apari ia fazei de granat ca faz predominant , dar i existen a altor faze secundare. Ponderea fazelor secundare scade direct propor ional cu cre terea temperaturii de sinterizare. Calcinarea pulberilor la temperaturi de peste 1000°C arat o cre tere a intensit ii picurilor de difrac ie, ca urmare a îmbun t irii purit ii cristalinit ii. Cele mai mari i ascu ite picuri se pot observa pentru pulberea de fosfor sinterizat la 1100°C (figura 3.5 proba [6]), prin indexare confirmând c aceast temperatur este suficient pentru ob inerea unei singure faze de YAG [338]. Pentru proba de fosfor tratat la 1100°C, s-a calculat o dimensiune medie a cristalitelor de 37 nm.

În func ie de temperatura de sinterizare s-a urm rit varia ia deform rii de re ea i s-a observat o sc dere a deform rii de re ea direct propor ional cu cre terea temperaturii. Aceast varia ie se explic prin sc derea stresului din re eaua cristalin în urma îndep rt rii compu ilor secundari de reac ie.





Figura 3.5: Micrograficul XRD pentru o probă de YAG:Ce sinterizată la diferite temperaturi: [1] - precursor, [2] la 900°C, [3] la 950°C, [4] la 1000°C, [5] la 1050°C, [6] la 1100°C

Prezen a ionilor de Ce⁴⁺ nu se observ pentru nici o prob , în timp ce prezen a ionilor de Ce³⁺ s-a g sit ca faz secundar (Ce₂O₃) numai în probele sinterizate pân la 1050°C datorit transform rii i inser iei incomplete în structura de granat. Pentru proba sinterizat la 1100°C substitu ia complet a Y³⁺ cu Ce³⁺ nu perturb structura cristalin , ap rând doar o mic modificare a parametrilor de re ea datorit diferen ei dintre razele ionice. Pentru proba tratat la 1100°C s-a g sit o constant de re ea de 12.0283Å, mai mare decât unitatea celular de YAG pur, nedopat (12,0062 Å conform PDF Card No: 00-200-3066), ca urmare a substituirii ionilor de Y³⁺ cu ioni de Ce³⁺ a c ror raz atomic este mai mare.

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin microscopie electronică de baleiaj</u>_ <u>Studiul influenței temperaturii asupra morfologiei:</u>

În figurile 3.9. probele [1]-[5] sunt prezentate imaginile SEM pentru pulberile de fosfori tratate la temperaturi cuprinse în intervalul 600-1050°C, indicând particule neregulate cu o distribu ie eterogen, ceea ce confirm c procesul este incomplet. Proba sinterizat la 1100°C (figura 3.9.6) prezint particule cu form sferic i suprafa neted, cu o tendin de aglomerare accentuat. Pentru aceast prob s-a determinat o dimensiune medie a particulelor de aproximativ 40-60 nm.



Figurile 3.9: Imagini SEM pentru o probă de YAG:Ce sinterizată la diferite temperaturi: [1] 600°C, [2] la 900°C, [3] la 950°C, [4] la 1000°C, [5] la 1050°C, [6] la 1100°C



<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin spectrometria de fluorescență –</u> <u>Demonstrarea utilității și posibilității folosirii în optoelectronica emisivă:</u>

Granatul de itriu i aluminiu este un material izolator, dar prin ad ugarea unor dopan i conduce la introducerea de noi nivele donor-acceptor, ceea ce permite sinteza unor materiale cu propriet i optice care au la baz tranzi iile electronice ce apar între aceste nivele energetice. Folosirea ionului de ceriu trivalent ca dopant a condus la posibilitatea absorb iei de lumin (albastr), ca urmare a tranzi iilor electronice de pe nivelele energetice 4f (configura ie 4f¹, de pe nivele energetice $2F_{5/2}$ i $2F_{7/2}$) la cele dou nivele diferite de energie ale st rii excitate 5d (configura ie $4f^{0}5d^{1}$, pe nivele energetice $^{2}D_{3/2}$ i $^{2}D_{5/2}$) ceea ce se observ în spectrul de excitatare (figura 3.11) prin dou benzi largi centrate la aproximativ 340 nm i 472 nm. Banda localizat la aproximativ 472 nm (înregistrat la _{em} = 550 nm) confirm posibilitatea folosirii structurilor electroluminiscente semiconductoare cu emisie albastr la 470 nm pentru generarea luminii albe.

Emisia "galben" a granatului se datoreaz tranzi iei 5d 4f din ionul de Ce^{3+} care absoarbe lumina albastr, iar pentru particulele de YAG:Ce const dintr-o band larg în domeniul galben-verde cu un maxim centrat la 526 nm (figura 3.12). Emisia galben a fosforului este puternic influen at de transformarea Ce^{4+} Ce^{3+} , de temperatura de sinterizare, puritatea cristalului, câmpul cristalin etc [86, 114].





Figura 3.11: Spectrul de excitare pentru o probă de YAG:Ce,sg-lot 5, sinterizată la 1100°C

Figura 3.12: Spectrul de emisie pentru o probă de YAG:Ce,sg-lot 5, sinterizată la 1100°C

Randamentul cuantic (QY) ob inut în urma excit rii la 470 nm, s-a g sit a fi de 46%, superior fosforilor ob inu i prin metode de tip sol-gel, dar inferior metodei în faz solid folosit la scar industrial pentru sinteza fosforului de tip YAG:Ce comercial (Phosphor Tech QMK58/F-U1) [5, 32, 77, 86, 336].

3.2. Sinteza nanoparticulelor de YAG:Ce prin metoda în fază solidă

Sinteza YAG:Ce prin metoda în faz solid prezint avantajul unei metode simple ce permite ob inerea unui fosfor cu un randament de emisie ridicat. În general, se folosesc ca materii prime oxizii din sistemul Al_2O_3 - Y_2O_3 , dar dezavantajul principal al metodei este dat de necesitatea unei temperaturi de sinterizare foarte ridicate, în intervalul 1600-1900°C [5, 26, 38, 145, 146, 182, 207, 246].

În cadrul proiect rii tehnologice pentru dezvoltarea procedeului în faz solid de sintez a YAG:Ce, s-a urm rit sc derea temperaturii de sinterizare prin înlocuirea Al_2O_3 cu aluminiu metalic. *Procedeul în fază solidă presupune formarea unui amestec între principalii constituienți, ultrasonări în prezență de solvenți și tratament termic final la 1400*°C [339].

3.2.2. Protocol de lucru. Studiul influenței parametrilor de proces

În literatur s-a g sit c materiile prime preferate sunt Y_2O_3 , CeO_2 i Al_2O_3 , dar aceste materiale au puncte de topire ridicate (p.t. $Y_2O_3 = 2425$, $CeO_2 = 2400$, $Al_2O_3 = 2072$), ceea ce conduce la necesitatea unor temperaturi de proces ridicate (peste 1600) i la materiale cu dimensiuni micrometrice. În aceste condi ii, pentru ob inerea unui fosfor nanostructurat la temperaturi mai mici de 1500 s-a studiat posibilitatea folosirii unor materiale nanostructurate de Y_2O_3 i CeO_2 , concomitent cu înlocuirea Al_2O_3 cu aluminiu metalic care are punctul de topire inferior oxidului (p.t._{Al}= 660,3).

Urm rind sinteza unui fosfor cu formula general $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ (x=0,01-0,1, optim 0,03), în prima parte a procesului în faz solid se urm re te ob inerea precursorului prin dispersia materiilor prime într-un solvent în vederea realiz rii unui contact intim între principalele surse de cationi din granat. S-a g sit c un exces minim de 50% de pulbere de aluminiu favorizeaz procesul, cu formarea fazei de granat ca faz predominant .

Într-un vas acoperit s-au introdus principalele materii prime peste care s-a ad ugat un amestec de DMSO:Etanol i s-a ultrasonat la o frecven de 45kHz, timp de 12 h men inând constant volumul de solven i i temperatura pentru a nu se dep i 80 .

Tratamentul termic urm re te realizarea etapelor de sinterizare f r introducerea de gaze în cuptorul de calcinare, toate etapele termice fiind realizate în aer. Etapa de sinterizare (1) pe un palier de la 25° C i pân la 1000°C. Etape de ultrasonari intermediare ce presupn amestecarea precursorului cu agentul de combustie (EGG i NH₄F) i mediul de dispersie DMSO:Etanol. Etapa de sinterizare (n) pe un palier de la 25° C i pân la 1400°C. La final pulberea este depozitat în fiola închis , nu necesit condi ii deosebite de depozitare.

3.2.3. Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce obținute prin metoda în fază solidă și interpretarea rezultatelor

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin spectrometrie FTIR – Studiul influenței</u> <u>reactanților și a temperaturii de proces asupra structurii cristaline:</u>

În figura 3.15 sunt prezentate comparativ spectrele FTIR ob inute la evaluarea structural a unor probe reprezentative dup etapele de sinterizare la diferite temperaturi, pornind de la 600°C, 1000°C, 1200°C i pân la 1400°C pentru ob inerea YAG:Ce.

Spectrul probei tratate la 600°C este definit de picuri ce pot fi atribuite celor doi oxizi folosi i ca surs de cationi. Benzile centrate la 846 i 562 cm⁻¹ pot fi atribuite modului de vibra ie al leg turilor Y-O din Y₂O₃/YAP, iar banda de la 418 cm⁻¹ este atribuit leg turii Ce-O din CeO₂. Nu se observ prezen a leg turii Al-O din precursor, leg tur care se reg se te în spectrele probelor tratate la temperaturi ridicate. Pentru probele tratate la 1000°C



i 1200°C se poate observa apari ia benzilor ce pot fi atribuite leg turilor Y-O, Ce-O i respectiv Al-O confirmând formarea fosforului, dar se observ prezen a benzilor ce sugereaz conversia incomplet a Y_2O_3 sau existen a de faze secundare în prob.

Tranzi ia ionului de ceriu din stare de oxidare 4+ în 3+ este confirmat de dispari ia benzii de la 418 cm⁻¹ concomitent cu apari ia picului de la 448 cm⁻¹ care poate fi atribuit modului de vibra ie al leg turii Ce-O din Ce₂O₃ inserat în re eaua fosforului. Cre terea gradului de cristalinitate i a ponderii fazei de granat se observ în spectrul probei tratate la 1400°C unde se reg sesc benzile ce pot fi atribuite modului de vibra ie al leg turilor Y-O din unit ile dodecaedrice YO₈ (718 cm⁻¹), Al-O din unit ile octaedrice AlO₆ (788 cm⁻¹) sau din unit ile tetraedrice AlO₄ (687, 661, 485 i 427 cm⁻¹) i Ce-O (517 cm⁻¹).



Figura 3.15: Spectrele FTIR pentru probele de YAG:Ce (x=0,03) obținute prin metoda în fază solidă și tratate la diferite temperaturi: 600°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C (dreata - detaliu pe domeniul spectral 1200-400 cm⁻¹)

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin difracție de raze X – Studiul influenței</u> <u>timpului de sinteză asupra structurii cristaline și morfologiei:</u>

Difrac ia de raze X vine s confirme datele ob inute prin spectrometria FTIR cu privire la coexisten a mai multor faze în cazul unui proces incomplet. În difractograma XRD din figura 3.18 s-a observat c la temperatura de 1000 se g se te Y_2O_3 i CeO₂ netransformate care coexist cu cele trei forme de YAG, YAP i YAM.



Figura 3.18: Difractograma XRD pentru o probă de fosfor YAG:Ce obținută prin metoda în fază solidă și tratată la 1000°C



În figura 3.19 sunt prezentate comparativ spectrele XRD pentru probele de YAG:Ce (x=0,03) ob inute în urma tratamentului termic la 1400 , dup un timp de 6, 12 i respectiv 18 h de men inere la aceast temperatur .

Procesul în faz solid presupune tranzi ia sistemului Y_2O_3 -Al în faze intermediare de tip YAP amorf – YAM cristalin – YAP cristalin – YAG cristalin. Produsul finit ob inut în urma procedeului propus arat existen a unui material cristalin format dintr-un amestec de faze. Liniile de difrac ie au putut fi atribuite în mare parte unei faze de YAG, dar s-a observat i prezen a fazei secundare metastabile de YAP cristalin, f r îns a determina i o afectare a propriet ilor luminiscente, a a cum se va demonstra prin studiul propriet ilor optice. S-a estimat c faza secundar de YAP este în propor ie de circa 4%. Din punct de vedere structural, s-a constatat c un timp de 6 h este suficient pentru sinteza prin metoda în faz solid a unor materiale luminiscente de YAG:Ce cu un grad de cristalinitate ridicat.



Figura 3.19: Micrograficul XRD pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce (din lotul 3, x=0.03) obținută prin metoda în fază solidă, sinterizată la 1400°C și la timpi diferiți de tratament termic (dreapta-detaliu maxim principal)

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin spectroscopie EDX – Studiul influenței reactanților asupra compoziției fosforului:</u>

Necesitatea folosirii unui exces de aluminiu metalic a rezultat i din spectrele EDX, unde s-a putut observa un exces de atomi de Y comparativ cu formula teoretic a fosforului. În figura 3.20 este prezentat spectrul EDX pentru o prob reprezentativ de YAG:Ce ob inut în urma procesului în faz solid optimizat, pentru care s-a estimat formula chimic a fosforului ca fiind $Y_{2,79}Ce_{0,08}Al_{5,04}O_{12,09}$. În figura 3.21 este prezentat un spectru pentru o prob de fosfor cu formul estimat de $Y_{3,78}Ce_{0,12}Al_{4,62}O_{11,54}$. De asemenea, s-a dovedit i faptul c dublarea cantit ii de Al metalic, comparativ cu calculul stoechiometric, nu este favorabil procesului. În figura 3.22 este prezentat spectrul pentru o pulbere cu o formul estimat de $Y_{1,24}Ce_{0,06}Al_{8,29}O_{10,41}$.



Figura 3.20: Spectrul EDX pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce obținută prin metoda în fază soldă, sinterizată la 1400°C și folosind un exces de 50% de aluminiu metalic (YAGCe,ss-3)



Figura 3.21: Spectrul EDX pentru o probă reprezentativă de fosfor sinterizată la 1400°C și folosind proporții stoechiometrice între reactivii chimici (YAGCe,ss-1)



Nanomateriale pe bază de itriu și aplicațiile acestora în optoelectronică

Figura 3.22: Spectrul EDX pentru o probă reprezentativă de fosfor sinterizată la 1400°C și obținută prin dublarea cantității de aluminiu metalic (YAGCe,ss-5)

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin microscopie electronică de baleiaj –</u> <u>Studiul influenței timpului și temperaturii asupra morfologiei:</u>

Din examinarea imaginilor SEM se poate observa c proba de fosfor sinterizat la 1000 (figura 3.23 proba [1]) are o form acicular neuniform , pentru ca la 1200 s se constate coexisten a diferitelor forme, sferice, neregulate i chiar aciculare, confirmând c procesul este incomplet (figura 3.23 proba [2]). Probele sinterizate la 1400°C prezint particule sferice, iar cu cre terea timpului de proces la aceast temperatur cre te puternic tendin a de aglomerare (figura 3.23 probele [3], [4] i [5]). Pentru particulele izolate s-a putut estima o dimensiune medie a particulelor de aproximativ 70-80nm, cu o distribu ie eterogen .



<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin spectrometria de fluorescență –</u> <u>Demonstrarea utilității și posibilității folosirii în optoelectronica emisivă:</u>

În tabelul 3.8 i figurile 3.24-3.25 sunt redate principalele date de fluorescen ob inute pentru probele sinterizate la diferi i timpi de men inere la temperatura maxim (timp de 6, 12 i respectiv 18 h). Utilitatea folosirii agen ilor de combustie a fost confirmat prin cre terea intensit ii de emisie cu circa 20%.



8000 **YAG:Ce, 1400°C, 6h YAG:Ce, 1400°C, 12h YAG:Ce, 1400°C, 12h**

Nanomateriale pe bază de itriu și aplicațiile acestora în optoelectronică

Figura 3.24: Spectrul de excitare pentru o probă de YAG:Ce obținută prin metoda în fază solidă și sinterizată la 1400°C timp de 6, 12 și 12 h

Figura 3.25: Spectrul de emisie pentru o probă de YAG:Ce obținută prin metoda în fază soldă și sinterizată la 1400°C timp de 6, 12 și 12 h

Tabelul 3.8: Parametrii PL pentru probele de YAG:Ce obținute prin metoda în fază solidă							
ProbaPL ex [nm]PL ex [nm]PL em [nm]Timp de viață τ1 [ns]Timp de viață τ2 [ns]QY (%)						QY (%)	
YAGCess, x=0.03 1400 , 6h	342	457	537	1,8	61	69	
YAGCess, x=0.03 1400 , 12h	342	457	535	1,8	61	67	
YAGCess, x=0.03 1400 , 18h	342	457	536	1,8	61	63	

3.3. Sinteza nanoparticulelor de YAG:Ce prin metoda co-precipitării

Procesul propus se bazează pe precipitarea concomitentă a cationilor metalici cu formarea unui precipitat gelatinos între sărurile cationilor (azotați de Y, Al, Ce) și un agent de precipitare (uree) în mediu bazic, etape de maturare, filtrare, spălare, uscare în vederea formării precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C [340, 341].

3.3.2. Protocol de lucru. Studiul influenței parametrilor de proces

Procesul de co-precipitare pentru sinteza fosforilor de YAG:Ce urm re te dou etape principale: sinteza precursorului în solu ie i tratamentul termic în faz solid. În cadrul experimentelor desf urate pentru optimizarea procedeului de coprecipitare în vederea dezvolt rii nanoparticulelor de YAG:Ce, s-a urm rit concomitent influen a materiilor prime i a parametrilor de proces (tipul i concentra ia reactivilor, propor ia dintre materiile prime, pH-ul, timpul i temperatura de sintez etc). S-a optat pentru folosirea azota ilor comerciali pentru a evita utilizarea HNO₃, ca urmare a necesit ii precipit rii cationilor în mediul bazic. Urm rind raportul dintre principalele materii prime în vederea sintezei matricei de YAG s-a g sit c raportul molar Y:Al=3:5 nu este optim i s-a impus necesitatea unui u or exces de Al(NO₃)₃. P strarea raportului stoechiometric a scos în eviden prezen a unor faze secundare.

Pentru mic orarea tendin ei de aglomerare trebuie sc zut tensiunea superficial, motiv pentru care s-a optat pentru înlocuirea par ial a apei cu un solvent organic. Necesitatea substituirii poate fi explicat prin tensiunea superficial mare a apei ceea ce conduce la formarea leg turilor de hidrogen.

Practic, procesul de coprecipitare presupune folosirea unei solu ii de baz format din ap , DMSO, surfactan i i solu ia amoniacal necesar asigur rii mediului bazic. Sub agitare



se înc lze te aceast solu ie la peste 80 , iar când se ajunge la temperatura dorit se adaug simultan solu iile de azota i (25 mM) i uree (0,2 M). S-a optat pentru ad ugarea simultan a principalelor componente într-o solu ie bazic pentru evitarea unei diferen e prea mari de pH, ceea ce ar presupune precipitarea succesiv a cationilor. Dup ad ugarea principalelor componente se continu agitarea, men inând temperatura la peste 80 , timp de 10 min. i se verific pH-ul solu iei. În cazul în care pH<9, de i se observ formarea precipitarea total a cationilor. Se men ine agitarea i temperatura pentru înc 2 h.

Precipitatul gelatinos este l sat circa 12 h în repaus pentru a permite maturarea i precipitarea total . Se observ separarea celor dou faze, supernatantul i precipitatul gelatinos, faze care se separ prin filtrare în condi ii de vid folosind o pâlnie Buchner. Precipitatul r mas pe pâlnie se spal cu ADI i etanol de cel pu in 3 ori pentru îndep rtarea compu ilor nereac iona i. Se las în exicator 12 h, se desprinde hârtia de filtru i se tratateaz termic.

Tratamentul termic presupune realizarea etapelor de sinterizare f r introducerea de gaze în cuptorul de calcinare; toate etapele termice fiind realizate în aer. *Etapa de presinterizare și de uscare* a precipitatului presupune descompunerea precursorului prin înc lzirea foarte lent de la 25°C i pân la 500°C. *Etape intermediare de ultrasonare* a pulberilor într-un amestec de DMSO:Etanol. *Etapa de sinterizare 1: la 900°C. Etapa de sinterizare 2: la 1100°C (5°C/min, 6h)*.

3.3.3. Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce obținute prin metoda co-precipitării și interpretarea rezultatelor

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin spectrometrie FTIR – Studiul influenței</u> <u>reactanților și a temperaturii de proces asupra structurii cristaline:</u>

Spectrometria FTIR s-a folosit atât pentru studiul produ ilor intermediari de reac ie cît i a produ ilor finali. În tabelul 3.11 sunt redate posibilele atribuiri ale benzilor care s-au reg sit în spectrele FTIR (figurile 3.29) trasate în cadrul studiului cu privire la influen a temperaturii asupra procesului de sintez .



Figura 3.29: Spectrele FTIR pentru o probă de YAG:Ce obținută prin metoda co-precipitării și tratată termic la diferite temperaturi (lot 12)

Pentru spectrul FTIR trasat imediat dup filtrare se poate observa influen a apei implicate în proces asupra benzilor spectrale, maximele centrate la 3333 i 1639 cm⁻¹ sugerând



posibilitatea form rii de hidroxizi în proces. Dup 12 h de uscare în exicator se poate concluziona c s-a format un precursor de tip hidroxi-carbonat-azotat, eviden iat prin benzile ce pot fi atribuite leg turilor M-OH, CO din ionul carbonat i NO₃⁻. Spectrele FTIR prezentate în figura 3.29 confirm tranzi ia din starea amorf observat pân la 800°C în starea cristalin la peste 900°C. Pentru probele sinterizate la temperaturi de peste 900°C se poate distinge prezen a leg turilor M-O din structura cristalin de granat. Picurile centrate la circa 462 i 432 cm⁻¹ pot fi atribuite leg turilor Al-O din octaedrele de AlO₆, în timp ce picurile de la circa 791 i 684 cm⁻¹ corespund leg turilor Al-O din tetraedrele de AlO₄ din structura de granat. De asemenea, în spectre se pot observa leg turile Y-O din dodecaedrele de YO₈ din granat la circa 728 i 568 cm⁻¹ cât i prezen a dopantului la circa 516 cm⁻¹. Speciile identificate în precursor pot fi de tipul cationilor metalici, carbona ilor (CO_3^{2-}, HCO_3^{-}) , azota ilor, amoniu, hidroxil cât i prezen a unor resturi organice. Nu s-au g sit benzi caracteristice surfactan ilor în probele tratate la 1100 C, dar s-a observat o varia ie a transmitan ei în ordinea: proba în care s-a folosit PEG > CTAB > f r surfactan i > SDS. Aceast varia ie sugereaz un grad de cristalinitate mai mare pentru probele în care s-au folosit surfactan i de tip PEG sau CTAB, observa ie confirmat i de propriet ile optice (figura 3.44).

<u>Caracterizarea prin analiză termică complexă – Studiul influenței temperaturii de proces</u> <u>asupra compoziției:</u>

Analiza termic confirm datele ob inute prin spectrometrie FTIR cu privire la tipul precursorului i transform rile care au loc în timpul tratamentului termic. Figura 3.30 prezint curbele de înc lzire TG i DSC pentru un precursor ob inut prin metoda co-precipit rii. Curba TG prezint pierderea de mas înregistrat pe un palier de temperatur cuprins între 20 i 1450 . Pierderea total de mas pentru probele studiate, pe domeniul 20-1450 este în medie de circa 35-40%.



Figura 3.30: (a) Curbele TG și DSC pentru precursorul obținut prin precipitarea cu uree în mediu bazic, (b) curba DSC pe domeniul de temperatură 0-1000°C

S-au g sit trei etape importante endoterme de pierdere a masei datorate varia iei de temperatur, dup cum urmeaz : etapa (1) în intervalul 30-150 cu o pierdere medie de mas de 5%, transformare ce poate fi pus pe seama elimin rii apei adsorbite la suprafa a particulelor; etapa (2) în intervalul 160-320 cu o pierdere medie de mas de 16% i poate fi pus pe seama elimin rii grup rilor OH legate chimic (posibil din descompunerea hidroxizilor) i implicit a solven ilor organici; etapa (3) corespunz toare descompunerii



carbona ilor i azota ilor în intervalul 360-500 cu o pierdere medie de mas de 10%. Dup aceast temperatur pierderea de mas este practic nesemnificativ, confirmând începerea cristaliz rii observat prin apari ia picului exoterm de la ~935.

Maximele endoterme înregistrate în curba DSC confirm eliminarea apei i descompunerea celorlal i compu i în intervalul 30-500 , în timp de prezen a picului exoterm de la ~935 indic tranzi ia în faz cristalin de granat.

La r cire nu a fost identificat nici o modificare de faz sau pierdere de mas (figura 3.31) confirmând eliminarea total a gazelor înc din faza de cre tere termic i o bun stabilitate a materialului dezvoltat.

<u>Caracterizarea YAG:Ce prin difracție de raze X – Studiul influenței parametrilor de proces</u> <u>și a temperaturii asupra structurii cristaline și morfologiei:</u>

De i, spectrometria FTIR i analiza TG-DSC au indicat posibilitatea ca temperatura de 1000°C s fie utilizat în sinteza YAG:Ce, difractograma de raze X înregistrat pentru un fosfor ob inut în aceste condi ii arat prezen a fazei secundare de YAP. În urma studiului difractogramelor s-a stabilit apari ia unei faze unice de YAG pentru probele de fosfor supuse unui tratament termic la peste 1100 , în acest caz abaterea de la constanta de re ea a YAG-ului nedopat poate fi atribuit numai inser iei ionilor de Ce³⁺ în re eaua cristalin a granatului.



Figura 3.33: Micrograficele XRD pentru YAG:Ce obținut prin metoda coprecipitării și sinterizat la diferite temperaturi (lot 12): [1] la 1000°C, [2] la 1100°C, [3] la 1200°C și [4] la 1300°C ([a] – pe un domeniu 20-90°; [b] detaliu pentru prezentarea picului principal din difractograme)

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin microscopie electronică de baleiaj</u> – <u>Studii cu privire la ineficiența mojarării ca etapă intermediară, a influenței temperaturii și</u> <u>a surfactanților asupra morfologiei:</u>

În figurile 3.41 sunt prezentate imaginile SEM pentru probele de YAG:Ce ob inute în absen a surfactan ilor i în prezen a acestora (CTAB, PEG, SDS). Ca i în cazul celorlalte metode de ob inere a YAG:Ce s-au g sit particule cu tendin de aglomerare, cu form sferic , f r defecte la suprafa , în cazul folosirii ultrason rii ca faz intermediar i s-a estimat o dimensiune a particulelor de 50-60 nm.



Diferen a dintre particulele de fosfor se poate observa printr-o u oar sc dere a tendin ei de aglomerare pentru probele în care s-a folosit CTAB i PEG.



Figurile 3.41: Micrograficul SEM pentru probe de YAG:Ce obținute prin metoda co-precipitării în [1] absența surfactanților, [2] în prezența CTAB, [3] SDS și [4] PEG

Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce prin spectrometria de fluorescență – Demonstrarea utilității și posibilității folosirii în optoelectronica emisivă:

Demonstrarea utilit ii i posibilit ii folosirii fosforilor de YAG:Ce în optoelectronica emisiv se poate realiza prin spectrometria de fluorescen , în acest sens s-a studiat posibilitatea excit rii i emisiei pe un domeniu spectral cuprins între 300 nm i 800 nm.

În figura 3.42 sunt prezentate comparativ spectrele PL de excitare ob inute pentru o prob de YAG:Ce pentru x=0,05 i în prezen a surfactantului PEG. Se observ apari ia a dou benzi largi centrate la circa 342 nm i 460 nm, indiferent de lungimea de und de emisie din domeniul 500-700 nm.

Benzile astfel ob inute se datoreaz tranzi iilor electronice ale ionului de ceriu $4f({}^{2}F_{5/2})$ $5d({}^{2}B_{1g})$ (banda de la 340 nm) i respectiv $4f({}^{2}F_{5/2})$ $5d({}^{2}A_{1g})$ (banda de la 460 nm). Apari ia acestor benzi st la baza teoriei conform c reia o radia ie electromagnetic din domeniul UV-Vis poate excita un fosfor de YAG:Ce.







Emisia fosforului de YAG:Ce prin excitare în domeniul 330-500 nm este definit printr-o band larg , asociat tranzi iilor electronice $5d(^{2}A_{1g}) 4f(^{2}F_{5/2})$ ce se produc în ionul de ceriu trivalent. În figura 3.45 sunt prezentate spectrele de emisie rezultate în urma excit rii fosforului de YAG:Ce pe acest domeniu.





Figura 3.44: Spectrele de emisie pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce (coprecipitare, lot 12, x=0,05, PEG), pentru diferite lungimi de undă de excitare din domeniul 330-500 nm

Figura 3.45: Spectrele de emisie pentru cele trei probe de YAG:Ce obținute prin metoda co-precipitării în cadrul lotului 12, folosind surfactant PEG, $\lambda_{ex} = 460$ nm

Studiul parametrilor PL de emisie confirm posibilitatea excit rii cu lumin albastr, dar i cu radia ie UV îns cu o intensitate de emisie i implicit un randament de fluorescen inferioare emisiei prin excitare cu lumin albastr. Folosirea unor structuri comerciale cu o lungime de und de 460 nm permite ob inerea celei mai mari intensit i de emisie.

Diferen ele dintre probele aceluia i lot au fost nesemnificative, g sindu-se doar o u oar varia ie în limita unei erori de maxim 5% (figura 3.45). De asemenea, s-a g sit c folosirea agen ilor de combustie favorizeaz cre terea intensit ii de emisie cu pân la 20%.

Necesitatea folosirii de surfactan ilor este demonstrat i de propriet ile optice g site pentru fosforul pe baz de itriu i prezentate în figura 3.47. Se poate observa c pentru probele în care sunt folosi i surfactan ii CTAB i PEG se ob ine o u oar sc dere a tendin ei de aglomerare, confirmat microscopic dar i prin cre terea intensit ii de emisie, intensitate care este mai mare decât proba ob inut în absen a surfactan ilor cât i pentru cea în care s-a folosit SDS. Prin compara ie cu fosforul ob inut în absen a surfactan ilor, s-a g sit o u oar deplasare hipsocrom pentru cele trei probe ob inute în prezen a surfactan ilor, dar nu este atât de puternic încât s duc la alterarea propriet ilor optice comparativ cu beneficile date de



cre terea gradului de cristalinitate i u oarei sc deri a tendin ei de aglomerare care se traduce în cre terea intensit ii de emisie.



Figura 3.47: Varia ia PL de emisie în func ie de surfactantul folosit în proces



Figura 3.48: Spectrele de emisie pentru fosforii cu formula $(Y_{1-x}Ce_x)_3A_5O_{12}$ (coprecipitare, lot 12, PEG) și diferite concentrații de Ce³⁺

Concentra ia dopantului este unul dintre factorii care influen eaz semnificativ calitatea fosforului ob inut i posibilitatea folosirii acestuia în aplica iile din domeniul optoelectronic. Pentru un fosfor cu formula general $(Y_{1-x}Ce_x)_3A_5O_{12}$ s-au trasat spectrele de emisie (figura 3.48) pentru diferite valori ale lui x, i s-a g sit o cre tere a intensit ii de emisie pân la o concentra ie a dopantului de x= 0,05. Sc derea intensit ii de emisie peste aceast valoare poate fi pus pe seama insertiei unor interac ii între centrii emisivi, ceea ce se traduce prin atenuarea concentra iei de activatori i implicit a intensit ii de emisie.

Intensitatea de emisie a fosforilor excita i la 460 nm cre tere aproape constant cu cre terea concentra iei de uree confirmând observa iile studiilor structurale. Propriet ile fosforilor fiind afectate, de existen a fazelor secundare, cât i de transformarea incomplet a Ce^{4+} în Ce^{3+} . Spectrele prezentate în figura 3.49 i datele din tabelul 3.20 confirm necesitatea lucrului atât în exces de uree cât i un u or exces de ioni de Al³⁺ pentru formarea unui fosfor cu un grad de cristalinitate ridicat.





Figura 3.49: Spectrele PL de emisie pentru fosforii de YAG:Ce sinterizați folosind diferite concentrații de uree și Al(NO₃)₃

Figura 3.50: Spectrele PL de emisie pentru studiul influenței temperaturii de sinterizare asupra proprietăților emisive ale fosforilor de YAG:Ce obținuți prin metoda precipitării

Figura 3.50 (tabel 3.21) s-a folosit pentru studiul influen ei temperaturii de sinterizare asupra propriet ilor luminiscente ale fosforului prezentând un maxim de emisie la 1100°C, ceea



ce confirm rezultatele ob inute prin analiza structural care a eviden iat puritatea de faz pentru un proces termic la peste 1100°C. U oara sc dere a intensit ii pentru probele tratate la temperaturi mai mari, se poate datora cre terii dimensiunii particulelor cu cre terea temperaturii.

Ca i în cazul pulberilor de YAG:Ce ob inute prin metodele sol-gel i în faz solid , s-au g sit doi timpi de dezintegrare, unul mai scurt $_1$ de 14.2 ns i unul mai lung $_2$ de ordinul 67 ns (în propor ie de 88%). Ionii de Ce³⁺ afla i în straturile superioare sunt puternic influen ate de straturile de suprafa fiind responsabili de componentele rapide ale cineticii de dezintegrare, în timp ce ionii de ceriu din interiorul re elei cristaline determin timpi mai len i. Prin compara ie cu YAG:Ce ob inut prin metoda în faz solid se observ o u oar cre tere a timpului de via , acest lucru putând fi pus pe seama reducerii dimensiunii particulelor de fosfor.

Randamentul de fluorescen al fosforului este de 59,6% inferior metodei în faz solid, dar superior fosforului ob inut prin metoda sol-gel.

3.3.4. Alte nanomateriale pe bază de itriu obținute prin precipitare – Oxizi de itriu

Folosind protocolul general de precipitare utilizat pentru sinteza YAG:Ce i temperatura maxim de 900 , s-a reu it dezvoltarea de diferite tipuri de oxizi de itriu nedopat/dopate cu Eu^{3+} sau Cr^{3+} . Aceste tipuri de fosfori î i pot g si aplicabilitate în:

- > optoelectronic Y_2O_3 :Eu, fosfor ro u;
- \blacktriangleright domeniul aerospa ial Y₂O₃, Y₂O₃:Cr, Y₂O₃:Eu;
- > sintez de nanomateriale Y_2O_3 a fost folosit în prezenta lucrare pentru sinteza de YAG:Ce prin metoda în faz solid .



Figura 3.55: Micrograficul SEM pentru Y₂O₃ dopat cu Eu³⁺ obținut prin metoda co-precipitării



Figura 3.56: Spectrele de emisie și diagrama CIE pentru fosfor roșu de Y₂O₃ dopat cu Eu³⁺

3.4. Concluzii capitol 3

Studiile descrise în prezentul capitol au urm rit elucidarea unor aspecte cu privire la metodologia de ob inere a unor nanomateriale pe baz de itriu în vederea aplic rii în optoelectronica emisiv . În acest sens s-a analizat influen a tipului de metod i a parametrilor de proces (tipul i concentra ia materiilor prime, timpul i temperatura, necesitatea agen ilor de



combustie, a surfactan ilor i a etapelor intermediare etc) asupra propriet ilor fosforilor de YAG:Ce. Concluziile generale care se desprind din acest capitol sunt:

- Procedeul în faz solid a presupus formarea unui amestec între principalii constituen i, ultrason ri în prezen a unui solvent i tratament termic final la 1400°C. Procedeul sol-gel a presupus complexarea ionilor metalici cu ajutorul unui agent de chelare în prezen a unui stabilizator, etape de hidroliz, condensare i polimerizare în vederea form rii precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C. Metoda de coprecipitare s-a bazat pe formarea unui precipitat gelatinos între s rurile cationilor i un agent de precipitare în mediu bazic, etape de maturare, filtrare, sp lare, uscare în vederea form rii precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C;
- În tabelul de mai jos este prezentat pe scurt o fi tehnic con inând principalii parametrii, avantajele i dezavantajele pentru fiecare proces.

Metoda de sinteză	da de sinteză Sol-gel În fază solidă		Coprecipitare	
Tip proces	Bottom-up	Top-down	Bottom-up	
Complexitate	Ridicat	Joas	Medie	
T _{max.} (°C)	1100	1400	1100	
Timp total (zile)	10	14	4	
Dimensiune medie a particulelor (nm)	40-60	70-80	50-60	
QY (%)	46	69	60	
λem (nm)	526	535	529	
Avantaje	Puritatea de faz .	Procedeu u or de controlat. Se preteaz pentru sinteza unor cantit i mai mari de fosfori. Randament de reac ie ridicat.	Procedeu cu complexitate medie; Puritate de faz . Se preteaz pentru sinteza unor cantit i mai mari de fosfori.	
Dezavantaje	Procedeu greoi, prea mul i parametrii de proces ce trebuiesc controla i, corela i i posibil a induce erori; Materiale cu tendin de aglomerare. Pre de produc ie ridicat.	Particule cu dimensiuni nanometrice doar prin folosirea de materii prime nanostructurate; Coexisten a fazelor de YAG i YAP; Materiale cu tendin de aglomerare;	Materiale cu tendin de aglomerare; Randament de reac ie sc zut.	

- ✓ Folosind acela i protocol de precipitare s-a reu it dezvoltarea altor tipuri de nanomateriale pe baz de itriu, mai precis s-a sintetizat Y_2O_3 nanostructurat nedopat/dopat cu ioni de Cr^{3+} sau Eu³⁺ (Y_2O_3 :Eu este fosfor ro u);
- ✓ A a cum am întâlnit i în literatura de specialitate, pentru dezvoltarea unui dispozitiv cât mai eficient pentru emisia de lumin alb este necesar îmbun t irea propriet ilor emisive ale YAG:Ce prin deplasarea emisiei în spectru spre lungimi de und mai mari, spre ro u. Astfel, se explic necesitatea continu rii cercet rii pentru îmbun t irea propriet ilor emisive ale granatului de itriu i aluminiu dopat cu ceriu (capitolul 4).



Capitolul 4

Îmbunătățirea proprietăților emisive ale granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu

În cadrul capitolului al 4-lea sunt redate rezultatele cercet rii întreprinse pentru îmbun t irea propriet ilor morfo-structurale i emisive ale fosforului de YAG:Ce prin modific ri atât interne prin ad ugarea unor codopan i, cât i externe bazate pe modificarea fizic i chimic a suprafe ei nanoparticulelor de YAG:Ce.

4.1. Îmbunătățirea proprietăților YAG:Ce prin codopare

4.1.1. Considerații generale

În capitolul al 3-lea s-a demonstrat capacitatea fosforilor nanostructura i de tipul YAG:Ce de a fi excita i cu radia ii din domeniul UV i albastru, precum i de a emite lumin în domeniul galben-verde. Aceste caracteristice stau la baza folosirii fosforului de YAG:Ce împreun cu o structur semiconductoare comercial de (In)GaN (cu emisie în domeniul 450-470 nm) pentru generarea de lumin alb .

În cadrul proiect rii tehnologice pentru îmbun t irea propriet ilor emisive ale fosforului s-a dorit modificarea simetriei cristalului prin distorsiunea re elei cristaline în urma ad ug rii de impurit i suplimentare în re eaua cristalin a granatului, urm rind în acest fel o deplasare batocrom (c tre lungimi de und mai mari) în spectrul de fluorescen al fosforului.

Practic, am optat pentru folosirea metodei co-precipitării, prin formarea unui precipitat gelatinos între sărurile cationilor (Y, Al, Ce, Gd) și un agent de precipitare (uree) în mediu bazic, etape de maturare, filtrare, spălare, uscare în vederea formării precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C.

4.1.2. Protocol de lucru. Studiul influenței parametrilor de proces.

Metodologia de lucru folosit pentru ad ugarea de codopan i din clasa p mânturilor rare (Re³⁺) presupune respectarea procesului tehnologic de co-precipitare pentru ob inerea YAG:Ce. Practic procedeul presupune parcurgerea acelora i etape ca cele descrise în cap. 3.3. Diferen a este reprezentat de ad ugarea codopan ilor concomitent cu dopantul. Codopantul este introdus în procesul de coprecipitare folosind un azotat de gadoliniu în concentra ie de 25 mM.

Procedeul poate fi descris astfel [342-344]:

1- <u>Sinteza precursorului</u>: peste o solu ie bazic format din NH₄OH, DMSO i surfactant se adaug concomitent solu iile de azota i i uree. Precipitarea concomitent a cationilor are loc sub influen a temperaturii (min.80), pH-ului (min. 9) i a timpului (min. 2 h). Precipitatul gelatinos este supus unor etape de maturare, filtrare i sp lare pentru



îndep rtarea produ ilor secundari i a eventualelor impurit i. Dozarea codopan ilor a urm rit ob inerea unor fosfori cu formula $(Y_{1-x}Ce_xRe_z)_3Al_5O_{12}$, unde x=0,05 i z=0,01-0,3.

2- <u>Tratamentul termic</u> presupune etape de uscare i presinterizare la temperaturi de maxim 500 , etape intermediare de ultrason ri în prezen de DMSO:Etanol i sinterizare final la 1100 în prezen a de agen ilor de combustie EGG i NH₄F.

4.1.3. Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce,Re și interpretarea rezultatelor

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce,Gd prin spectrometrie FTIR – Studiul</u> <u>influenței codopanților asupra structurii fosforului:</u>

Figura 4.2 prezint spectrul FTIR pentru o prob reprezentativ de YAG:Ce,Gd unde se pot observa benzi sub 800 cm⁻¹ ce pot fi atribuite leg turilor M-O, pentru ca în tabelul 4.2 s fie prezentate posibilele atribuiri ale acestor benzi de absorb ie.

Tabel 4.2.: Atribuiri posibile ale benzilor spectrale pentru fosforul de YAG:Ce,Gd			
Atribuiri posibile	YAG:Ce,Gd		
Al-O din AlO ₄	792		
Al–O/Y-O din YO ₈	728		
Al-O din YAG	681		
Y–O din YO ₈	568		
Ce-O	519		
Al-O din AlO ₆ /Ce-O	463		
Al-O din AlO ₆ /Gd-O	433		
Gd-O	394		
Gd-O	375		



reprezentativă de YAG:Ce,Gd

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce,Gd prin difracție de raze X – Studiul influenței</u> <u>codopanților asupra structurii fosforului:</u>

În concordan cu observa iile FTIR, difractogramele XRD prezint acelea i picuri de difrac ie ca i în cazul fosforului de YAG:Ce.

Tabel 4.3: Datele XRD pentru probele de YAG:Ce și YAG:Ce,Gd obținute prin metoda precipitării				
Parametrii de difracție	YAG:Ce	YAG:Ce,Gd		
Raze ionice [Å]	$r_i [Y^{3+}]=1,02;$ $r_i [Ce^{3+}]=1,143$	$r_i[Gd^{3+}]=1,053$		
Constanta de rețea [Å]	12,0203	12,0633		
Dimensiunea medie a cristalitelor [nm]	31	38		
Faze secundare	Nu	Nu		
YAG (420)	33,27	33,21		



Figura 4.3: Micrograficul XRD pentru proba de YAG:Ce,Gd



Difractograma din figura 4.3 corespunde fazei de granat, singurele diferen e relevante identificate sunt cele legate de o u oar deplasare c tre unghiuri mai mici i o cre tere a parametrilor de re ea pân la 12,0633Å pentru YAG:Ce,Gd, ca urmare a substitu iei ionilor de Y^{3+} cu ioni ce au raze ionice mai mari pentru coordinare octaedric.

Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce,Gd prin microscopie electronică de baleiaj – Studiul influentei codopantilor asupra morfologiei fosforului:

Din evaluarea imaginilor SEM prezentate în figura 4.5 pentru fosforul de YAG:Ce,Gd s-a pus în eviden formarea unor particule nanostructurate sferice cu tendin de aglomerare, f r defecte la suprafa i cu o dimensiune medie a particulelor de 50-60 nm. S-a g sit c prin codopare nu este afectat morfologia fosforului.

Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce,Gd prin spectrometria de fluorescență – Demonstrarea utilității și posibilității folosirii în optoelectronica emisivă:

Demonstrarea aplicabilit ii i îmbun t irea propriet ilor fosforilor pe baz de itriu se reflect cel mai bine în spectrele de fotoluminiscen, ceea ce se traduce prin capacitatea fosforilor de YAG:Ce,Re de a fi folosi i pentru un anumit domeniu spectral. Spectrele de fluorescen trasate pe un domeniu 300-800 nm au fost studiate pentru demonstrarea capacit ii de excitare în domeniul albastru i de conversie a acestei lumini în galben. Datorit razei ionice a codopantului apare o perturbare a constantei de re ea ceea ce determin o sc derea a diferen ei energetice dintre starea excitat i cea de baz, diferen ce se observ în propriet tilor optice îmbun t ite [27, 30, 70, 86, 205, 222, 231, 274, 291].

În figura 4.6 sunt prezentate spectrele i datele de excitare ale fosforului de YAG:Ce,Gd caracterizate prin dou maxime centrate la aproximativ 341 nm i 460 nm.

Prin modificarea parametrilor unit ii celulare ca rezultat al ad ug rii ionilor de Gd³⁺ pentru codoparea YAG:Ce s-a observat o deplasare a maximului de emisie c tre lungimi de und mai mari, atât prin excitarea cu radia ii din domeniul UV cât i din vizibil (albastru).



reprezentativă de YAG:Ce,Gd

o prob reprezentativ de YAG:Ce, Gd

În figura 4.8 sunt prezentate comparativ spectrele de emisie ale fosforilor de YAG:Ce, YAG:Ce,Gd i YAG:Ce,Gd,Ga. Emisia "galben" tradus prin apari ia unei benzi largi se datoreaz absorb iei radia iei albastre la 460 nm ce conduce la tranzi ii electronice între st rile



excitate 5d i st rile 4f din ionul de Ce³⁺. În cazul acestui fosfor 1 rgirea benzii poate sugera o suprapunere a dou benzi asociate cu tranzi iile ${}^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ i ${}^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$.

Studiul posibilit ii folosirii unui al doilea codopant s-a realizat prin ad ugarea ionilor de galiu ce pot substitui ionii de Al^{3+} din re eaua de granat (figura 4.8). Ga^{3+} defavorizeaz emisia ducând la reducerea intensit ii de emisie.



Figura 4.8: Spectrele de emisie pentru fosforii de YAG:Ce, YAG:Ce,Gd și YAG:Ce,Gd,Ga

Figura 4.9: Spectrele de emisie pentru fosforii cu formula (Y_(1-x-z)Ce_xGd_z)₃Al₅O₁₂, x=0,05 și diferite concentrații de codopant

În figura 4.9 sunt prezentate comparativ spectrele de emisie ale fosforilor de YAG:Ce codopa i cu diferite concentra ii de Gd^{3+} . Men inând constant concentra ia de ioni de ceriu s-a variat concentra ia codopantului i s-a g sit o deplasare monoton a maximului de emisie în spectru spre ro u concomitent cu cre terea concentra iei de Gd^{3+} pân la z=0,2.

Randamentul de emisie al fosforului de YAG:Ce,Gd este net inferior pentru domeniul UV comparativ cu domeniul vizibil. Un randament de circa 70% vine s înt reasc capacitatea fosforului de YAG:Ce,Gd pentru a fi folosit împreun cu o structur albastr comercial a c rei emisie este la circa 460 nm cu rezultate superioare fosforului de YAG:Ce.

Cinetica degrad rii fosforului s-a studiat folosind curba prezentat în figura 4.12. Ca i în cazul pulberilor de YAG:Ce, pentru proba de YAG:Ce,Gd s-au g sit doi timpi de via , unul mai scurt ₁ de 13,2 ns i unul mai lung ₂ de ordinul 61,5 ns (în propor ie de 89%). Ionii de Ce³⁺ afla i în straturile superioare ale nanoparticulelor sunt puternic influen ate de straturile de suprafa ale matricei, fiind responsabili de componentele rapide ale cineticii de dezintegrare, în timp ce ionii de ceriu din interiorul re elei cristaline determin timpi mai len i. S-a observat c ad ugarea de codopan i duce la o u oar sc dere a timpilor de via .

4.1.4. Alte nanomateriale pe bază de itriu obținute prin codopare – YAG:Ce,Eu

A fost studiat i posibilitatea folosirii altor tipuri de dopan i i s-a reu it ob inerea unui fosfor ro u prin folosirea ionului de Eu^{3+} îns nu poate fi folosit decât în amestec cu alte tipuri de fosfori pentru dezvoltarea unui sistem RGB-fosfor în vederea gener rii de lumin alb [345].





Figura 4.13: Spectrele de excitare pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce,Eu ($\lambda_{em} = 614$ nm)



Figura 4.14: Spectrele de emisie pentru o probă reprezentativă de YAG:Ce,Eu ($\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$)

4.2. Îmbunătățirea proprietăților nanoparticulelor de YAG:Ce prin silanizarea suprafeței fosforului

4.2.1. Considerații generale

În cadrul proiect rii tehnologice pentru îmbun t irea propriet ilor emisive ale YAG:Ce, prin sc derea tendin ei de aglomerare, s-a urm rit modificarea chimic a suprafe ei fosforului. S-a studiat posibilitatea folosirii acizilor gra i sau a silanilor, iar cele mai bune rezultate au fost ob inute prin silanizare. Exist diferite abord ri pentru introducerea grup rilor Si-O la suprafa a particulelor oxidice, sub form de SiO₂ sau aminosilani. Folosirea unor catene mai lungi, precum cele de aminosilani permite formarea de straturi prin ancorarea moleculelor de suprafa prin leg turi Si-O i cu amin terminal , ceea ce conduce la modelarea distan ei între particule cât i la posibilitatea ancor rii unor biomolecule.

Procedeul de modificare prin silanizare a suprafeței particulelor oxidice are la bază interacții chimice între agentul de silanizare și particula de YAG:Ce, în cataliză acidă și formarea unei particule core-shell.

Mecanismul de silanizare presupune hidrolizarea grupărilor trietoxi, etapă urmată de policondensarea grupărilor hidroxil cu grupările hidroxil de la suprafața nanoparticulelor.

4.2.2. Protocol de lucru. Studiul influenței parametrilor de proces

Ancorarea moleculelor de APTES la suprafa a particulelor de fosfor presupune o prim etap de activare a suprafe ei prin introducerea de grup ri hidroxil. În urma tratamentului termic la 1100 se evapor în totalitate apa, astfel încât apare necesitatea dispersiei fosforului într-un amestec de H_2O_2 : H_2O : NH_3 i agitare la temperatura camerei timp de o or . Raportul optim este H_2O_2 : H_2O : $NH_3 = 6:1:1$ [343, 344].

În vederea asigur rii catalizei acide peste solu ia anterioar se adaug CH_3COOH i se continu agitarea pentru înc 15 min. Amestecul de APTES i etanol este solu ia folosit pentru silanizarea suprafe ei dup 24 h de agitare. Particulele modificate sunt centrifugate,



sp late cu etanol, uscate la 120°C i depozitate. Spectrometria FTIR a confirmat prezen a leg turilor specifice APTES-ului la suprafa a YAG:Ce.

4.2.3. Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce silanizate și interpretarea rezultatelor

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce silanizate prin spectrometrie FTIR – Studiul</u> <u>influenței APTES asupra structurii fosforului:</u>

În figura 4.18 sunt prezentate spectrele FTIR pentru proba de fosfor dup tratamentul termic la 1100 , dup etapa de activare a suprafe ei, ancorarea moleculelor de APTES la suprafa a nanoparticulelor de YAG:Ce, dar i pentru o prob în care s-a format SiO₂ la suprafa a nanoparticulelor.



Spectrul de referin pentru proba de fosfor sinterizat la 1100 este caracterizat numai prin benzi de absorb ie ce pot fi atribuite modului de vibra ie a leg turilor M-O din re eaua cristalin. Dup dispersia în solu ia de activare se poate observa apari ia benzilor centrate la 3342 cm⁻¹ i respectiv 1642 cm⁻¹, benzi care vin s confirme legarea de grup ri OH la suprafa a fosforului, grup ri care favorizeaz ancorarea APTES-ului de particulele oxidice. În spectrul probei silanizate (APTES-YAG:Ce) s-au g sit modific ri semnificative, ceea ce confirm legarea moleculelor de APTES la suprafa a particulelor de fosfor i existen a grup rilor amidice ca leg turi terminale. În cazul dezvolt rii unui biomaterial de grup rile amidice se pot ancora diferite tipuri de biomolecule. Banda centrat la 3369 cm⁻¹ se datoreaz modului de întindere a leg turilor NH, în timp ce benzile din domeniul 1640-1530 cm⁻¹ pot fi atribuite modalit ilor de deformare a acelora i leg turi. Leg turile C-H din spectrul probei sunt un criteriu important în confirmarea silaniz rii particulelor de fosfor. Cele mai importante leg turi de acest fel sunt observate în domeniul 2950-2800 cm⁻¹. Din punct de vedere teoretic, în domeniul spectral $1150 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ se reg sesc benzi suprapuse ce pot fi atribuite modului de vibra ie simetric a leg turilor de tip Si-O-Si, Si-O-M i Si-O-C. În cazul probei silanizate se observ benzi la 1132 cm⁻¹, care pot fi atribuite leg turilor Si-O-C din catena de APTES, dar i a leg turilor Si-O-Si. La 1036 cm⁻¹ se g se te un maxim ce poate fi atribuit vibra iei de întindere a leg turilor Si-O-M, confirmând ancorarea de suprafa a particulelor de fosfor i formarea "cojii". De asemenea, în spectrul probei silanizate sunt prezente picurile specifice



leg turilor M-O din miezul de fosfor, dar i apari ia unei benzi care sugereaz ancorarea APTES prin formarea unor leg turi Y-O-Si.

Pentru proba în cataliz bazic s-a observat formarea unui sistem core-shell prin care miezul de fosfor este înconjurat de SiO₂. În spectru nu se observ benzi în domeniul 4000-1100 cm⁻¹, ceea ce confirm lipsa total a componentelor organice, îns comparativ cu spectrul YAG:Ce apare o band larg la 1066 cm⁻¹ specific prezen ei SiO₂ în sistem, concomitent cu maximul ce poate fi atribuit unor leg turi de Y-O-Si.

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce silanizate prin difracție de raze X – Studiul</u> <u>influenței APTES asupra structurii fosforului:</u>

Difractogramele XRD prezint acelea i picuri de difrac ie ca i în cazul fosforului de YAG:Ce. Difractograma din figura 4.19 pentru o prob reprezentativ de fosfor silanizat, confirm existen a fazei unice de granat, singurele diferen e relevante care s-au g sit sunt cele legate de u oare modific ri a parametrilor de re ea: deplasare c tre unghiuri mai mici, o nesemnificativ sc dere a volumului celulei, dar i o reducere a dimensiunii medii a cristalitelor. În tabelul 4.9 sunt prezenta i parametrii de difrac ie pentru probele de YAG:Ce i APTES-YAG:Ce din care se observ c modificarea nanoparticulelor cu APTES nu influen eaz structural unitatea celular a fosforului de YAG.

Tabel 4.9: Datele XRD pentru o probele de YAG:Ce și APTES-YAG:Ce				
Parametrii de difractie	YAG:Ce	APTES- YAG:Ce		
Constanta de re ea [Å]	12,0203	12.0189		
Volumul celulei [Å ³]	1736,78	1736,13		
Dimensiunea medie a cristalitelor [nm]	31	24		
Faze secundare	Nu	Nu		
YAG (420)	33.27	33.09		



Figura 4.19: Micrograficele XRD pentru probele de YAG:Ce și APTES-YAG:Ce

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce silanizate prin microscopie – Studiul</u> <u>influenței APTES asupra morfologiei fosforului:</u>

Analiza optic a fost folosit pentru evaluare gradului de dispersie a probei de compozite depus pe un substrat de siliciu. Din figurile 4.20 i 4.21 în care sunt prezentate imagile optice i SEM, se poate observa formarea unor sfere micrometrice în interiorul c rora s-a g sit o sc dere a gradului de aglomerare a particulelor de fosfor. S-a observat o cre tere neuniform a gradului de dispersie a particulelor de fosfor modificate, sugerând o neuniformitate a stratului de aminosilani la suprafa a YAG:Ce.





Figura 4.20: Imagini optice (20X) pentru o probă reprezentativă de APTES-YAG:Ce



Figura 4.21: Micrograficul SEM pentru o probă reprezentativă de APTES-YAG:Ce

<u>Caracterizarea nanoparticulelor de YAG:Ce silanizate prin spectrometria de fluorescență –</u> Demonstrarea utilității și posibilității folosirii în optoelectronica emisivă:

Spectrometria de fluorescen confirm capacitatea fosforului APTES-YAG:Ce de a fi excitat cu radia ii UV i albastre.



Figura 4.22: Spectrele PL de excitare pentru o probă reprezntativă de APTES-YAG:Ce



Figura 4.23: Spectrele de emisie pentru o probă reprezentativă de APTES-YAG:Ce

În figura 4.22 sunt prezentate comparativ spectrele PL de excitare înregistrate pentru diferite lungimi de und de emisie. S-au g sit dou maxime de emisie centrate la circa 342 nm i respectiv 460 nm, date care sunt similare celor ob inute pentru proba martor de YAG:Ce. Spectrele PL vin s confirme rezultatele ob inute prin caracterizarea structural, cu privire la nealterarea structurii de granat ca urmare a silaniz rii suprafe ei. Men inerea pozi iei benzilor PL arat proprietatea fosforului modificat de conversie a luminii, ca urmare a tranzi iilor electronice ale ionului de Ce³⁺ 4f(²F_{5/2}) $5d(^2B_{1g})$ (banda de la 340 nm) i respectiv 4f(²F_{5/2}) $5d(^2A_{1g})$ (banda de la 460 nm).

Emisia fosforului de APTES-YAG:Ce prin excitare în domeniul 300-600 nm este definit printr-o band larg centrat la circa 540 nm. În figura 4.23 sunt prezentate valorile emisiei de excitare pentru cele mai relevante radia ii. Se poate observa capacitatea fosforului de a fi excitat cu o radia ie în UV la ~ 340-350 nm i albastr cu o emisie în domeniul 440-470 nm, valoarea optim fiind de 460 nm. Prin compara ie (figura 4.24 i tabelul 4.12) cu proba martor de YAG:Ce se observ o u oar deplasare spre dreapta (de la 529 nm la 539 nm prin excitarea la 460 nm), confirmând c propriet ile fosforului modificat sunt determinate de tranzi iile electronice $5d(^{2}A_{1g})$ $4f(^{2}F_{5/2})$ ce se produc în ionul de ceriu trivalent. U oara deplasare



batocrom , dar i cre terea intensit ii de emisie putând fi atribuite sc derii tendin ei de aglomerare, ca urmare a ancor rii moleculelor organice care duc la m rirea distan ei dintre particulele de fosfor.



Tabel 4.12: Maximele de emisie pentru proba de YAG:Ce, SiO ₂ -YAG:Ce și APTES-YAG:Ce					
λ_{ex} [nm] λ_{em} [nm] I_{max} [u.a]					
YAG:Ce	528,96	11178,12			
SiO ₂ -YAG:Ce	543,20	4528,504			
APTES-YAG:Ce	538,89	17952,72			

Figura 4.24: Spectrele de emisie pentru probele de YAG:Ce, SiO₂-YAG:Ce și APTES-YAG:Ce

În figura 4.24 este prezentat i spectrul probei de fosfor modificat prin formarea unei "coji" de SiO₂ [176-177]. Concomitent cu deplasarea maximului de emisie pân la 543 nm, sa observat o sc dere semnificativ a intensit ii de emisie, posibil ca urmare a bloc rii centrilor emisivi prin formarea stratului oxidic. În urma acestei observa ii s-a renun at pe moment la aceast posibilitate de modificare a fosforilor.

Randamentul de fluorescen al APTES-YAG:Ce este de 64,3%, u or mai mare decât pentru proba martor de YAG:Ce.

4.3. Îmbunătățirea proprietăților YAG:Ce prin ancorarea nanoparticulelor de aur la suprafața fosforului

4.3.1. Considerații generale

Îmbun t irea propriet ilor optice ale fosforilor de YAG:Ce prin modificarea extern a particulelor presupune dezvoltarea unor materiale de tip core-shell, prin folosirea unor "coji" optic active i/sau inactive. Aceste structuri tip "coaj " putând avea rol atât de protejare a "miezului" de mediul înconjur tor cât i de a cre te eficien a de emisie. Utilizarea nanoparticulelor metalice sau cuplarea plasmonilor de suprafa este o tehnic relativ nou pentru extragerea luminii din materiale, în acest fel putând fi exploatate pentru a cre te eficien a unei surse de lumin [155].

Procedeul de modificare a suprafeței fosforului cu nanoparticule de aur are la bază interacții de tip electrostatic între nanoparticulele de aur și particulele de fosfor. În cadrul procesului, acidul cloroauric joacă rol de precursor în timp ce citratul trisodic are atât rol de agent reducător cât și de stabilizator electrostatic a nanoparticulelor pentru evitarea aglomerării [340, 346-348].

4.3.2. Protocol de lucru. Studiul influenței parametrilor de proces.

Din punct de vedere practic, *etapa de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafața* YAG:Ce presupune introducerea într-un pahar a solu iei de HAuCl₄, CTAB i a pulberii de fosfor. Se a eaz pe o plit preînc lzit i se aduce solu ia la fierbere, se acoper paharul i se



las s fiarb 5 min. Peste aceast solu ie se adaug $C_6H_5O_7Na_3$ i se las s fiarb pân când solu ia devine ro u rubiniu, ca urmare a form rii nanoparticulelor de aur. Procedeul con ine *o etapă de maturare* care presupune oprirea înc lzirii i l sarea solu iei s se r ceasc la temperatura camerei, dar cu men inerea agit rii pentru circa 24 h. Îndep rtarea aurului neata at la suprafa a fosforului i a produ ilor secundari de reac ie se face prin diluare cu ap , centrifugare la 4500 rpm timp de 15 min., îndep rtarea prin decantare a unei p r i din supernatant i redispersarea în ap . Nanoparticulele de YAG:Ce-Au r mân suspendate în apa în care s-a ad ugat $C_6H_5O_7Na_3$ (1%) pentru stabilizarea nanoparticulelor i evitarea aglomer rii. Solu ia astfel ob inut se depoziteaz în frigider la 4°C. În cazul în care compozitul este folosit imediat dup preparare nu mai este necesar ad ugarea de $C_6H_5O_7Na_3$.

4.3.3. Caracterizarea compozitelor de Au-YAG:Ce și interpretarea rezultatelor

Caracterizarea compozitelor de Au-YAG:Ce prin spectrometrie FTIR – Studiul influenței nanoparticulelor de aur asupra structurii fosforului:

Pentru proba de compozit Au-YAG:Ce (figura 4.29 proba [b]) s-a g sit doar o u oar deplasare a benzilor spectrale c tre numere de und mai mari, confirmând astfel nealterarea unit ii structurale a YAG:Ce prin modificarea cu particule de aur i existen a unor interac ii doar de natur electrostatic . Maximele centrate la circa 3440 i 1630 cm⁻¹ din spectrul Au-YAG:Ce se datoreaz evapor rii incomplete a apei din compozit.



Tabel 4.14: Atribuiri posibile ale benzilor FTIR pentru probele de fosfor și compozit				
Atribuiri posibile	YAG:Ce	Au- YAG:Ce		
(Al-O), AlO ₆ din YAG	462	462		
(Ce-O)	516	520		
(Y-O-Al), YO ₈ din YAG	568	571		
(Al-O), AlO4 din YAG	684	691		
(Y-O), YO ₈ din YAG	728	732		
(Al-O), AlO ₆ din YAG	791	797		
Figura 4.29: Spectrele FTIR pentru o probă de YAG:Ce și				

Figura 4.29: Spectrele FTIR pentru o probă de YAG:Ce și una de compozit Au-YAG:Ce

<u>Caracterizarea compozitelor de Au-YAG:Ce prin difracție de raze X – Studiul influenței</u> <u>nanoparticulelor de aur asupra structurii fosforului:</u>

Influen a nanoparticulelor de aur asupra structurii cristaline a fosforului a fost studiat prin difrac ie de raze X. În figura 4.30 sunt prezentate comparativ micrograficele XRD pentru probele de fosfor, nanoparticulele de aur i respectiv materialul compozit.

Difractograma XRD prezentat în figura 4.30 proba [c] pentru proba de Au-YAG, prezint cele mai relevante picuri la $2 = 33.35^{\circ}$ (cu un plan Miller (420) pentru faza de YAG) i respectiv 38.13° i 64.60° (cu plan Miller (200) i (220) pentru faza de Au) confirmând coexisten a celor dou componente principale, fazele bcc cristaline de YAG i fcc de Au. În proba de compozit se observ un pic la $2 = 38.13^{\circ}$ ce poate fi atribuit planului cristalin din



Au. De asemenea, datele XRD pentru proba de compozit vin s confirme men inerea fazei de granat ca faz predominant .



Figura 4.30: Micrograficele XRD pentru proba de (a) YAG:Ce, (b) nanoparticule de aur și (c) Au-YAG:Ce

<u>Caracterizarea compozitelor de Au-YAG:Ce prin spectroscopie EDX – Studiul influenței</u> <u>nanoparticulelor de aur asupra structurii fosforului:</u>

În spectrul Au-YAG:Ce (figura 4.31) s-au reg sit maxime ce corespund atât atomilor constituien i ai fosforului (O (K) la 0,52 keV), Al (K) la 1,49 keV, Y (L) la 1,95 keV, Ce (L) la 4,9 keV), cât i ai atomilor de aur (Au(L) la 9,7 keV i Au(M) la 2,1 keV).



Figura 4.31: Spectrul EDX pentru o probă reprezentativă de Au-YAG:Ce

<u>Caracterizarea compozitelor de Au-YAG:Ce prin microscopie – Studiul influenței</u> nanoparticulelor de aur asupra morfologiei fosforului:



Figura 4.33: Micrograficul SEM pentru fosforul de YAG:Ce modificat cu nanoparticule de aur

Analiza microstructural prin microscopie SEM vine s confirme analiza optic indicând o u oar sc dere a tendin ei de aglomerare a particulelor de YAG, ca urmare a ancor rii nanoparticulelor de aur la suprafa a fosforului. Din imaginea SEM prezentat în figura 4.33 pentru proba de Au-YAG:Ce nu se observ o distribu ie uniform a nanoparticulelor de aur, dar se observ existen a pe întreaga suprafa , inclusiv între particulele de fosfor.

<u>Caracterizarea compozitelor de Au-YAG:Ce prin spectrometria de fluorescență –</u> <u>Demonstrarea utilității și posibilității folosirii în optoelectronica emisivă:</u>

Men inerea structurii de granat a fosforului a fost confirmat i prin spectrometrie de fluorescen , ca urmare a p str rii propriet ilor emisive specifice fosforului de YAG:Ce. Între spectrele PL de excitare ale fosforului i compozitului nu se observ nici o diferen de intensitate sau de pozi ie a benzilor, ambele spectre fiind definite prin dou benzi cu maxime centrate la 340 nm i 454 nm, benzi ce apar ca o consecin a faptului c ionul de Ce^{3+} este într-un cub distorsionat.





În figura 4.35 sunt prezentate comparativ spectrele de emisie pentru o prob reprezentativ de fosfor de nanoparticule de Au, YAG:Ce i pentru fosforul modificat cu nanoparticule de aur. Spectrul nanoparticulelor de aur definit de o band de absorb ie tipic centrat la 523 nm. De asemenea, s-a g sit o band larg centrat la 529 nm pentru fosforul de YAG:Ce i respectiv 550 nm pentru compozitul de Au-YAG:Ce. Pentru compozit s-a g sit o deplasare în spectru spre lungimi de und mai mari concomitent cu cre terea intensit ii de emisie, având la baz rezonan a plasmonic a nanoparticulelor de aur ancorate la suprafa a fosforului ce favorizeaz recombinarea radiativ . De asemenea, forma spectrului înt re te convingerea c propriet ile luminiscente ale fosforului sunt determinate în continuare de tranzi iile care se produc în ionul de ceriu trivalent din matricea de fosfor. Deplasarea spectral c tre ro u a fosforului modificat poate fi atribuit atât reflexiei induse de nanoparticulele de aur, cât i sc derii tendin ei de aglomerare, ca urmare a m ririi distan ei dintre particulele de YAG:Ce. Sc derea tendin ei de aglomerare poate conduce la reabsorb ia par ial a luminii emise de particulele vecine. Calitatea materialelor luminiscente dezvoltate este confirmat i prin lipsa benzilor din regiunea 600-800 nm care s-ar fi datorat prezen ei unor particule cu alt form decât cea sferic .

Randamentul cuantic pentru proba de fosfor s-a g sit a fi de 59.6% pentru proba de YAG:Ce. Dezvoltarea compozitelor contribuie semnificativ la îmbun t irea propriet ilor luminiscente ale fosforilor pentru dezvoltarea de dispozitive cu emisie de lumin alb , lucru dovedit i de cre terea randamentului cuantic pân la 68.5% pentru proba de Au-YAG:Ce.



4.4. Concluzii capitol 4

Studiile realizate în capitolul al 4-lea au urm rit îmbun t irea propriet ilor emisive ale fosforului de YAG:Ce în vederea dezvolt rii sistemelor cu emisie de lumin alb cu eficien crescut . În acest sens s-a analizat posibilitatea modific rii atât interne cât i externe a fosforului. Concluziile generale care se desprind din acest capitol sunt:

- Modificarea intern prin codopare cu ioni de Gd³⁺ s-a realizat folosind un procedeu bottom-up de co-precipitare (similar celui descris în cap. 3.3);
- Modificarea extern s-a realizat prin dou metode care presupun: (i) modificarea chimic a suprafe ei nanoparticulelor de fosfor pe baza unor interac ii chimice între agentul de silanizare i particula de YAG:Ce, în cataliz acid ; (ii) modificarea fizic a suprafe ei YAG:Ce folosind nanoparticule de aur i interac ii de tip electrostatic între nanoparticulele de aur i particulele de fosfor. În cadrul acestor experimente s-a folosit fosforul nanostructurat ob inut prin co-precipitare i tratamentul termic final la 1100 ;
- În tabelul de mai jos este prezentat pe scurt o fi tehnic con inând principalii parametrii, avantajele i dezavantajele pentru fiecare proces.

Metoda de sinteză	Co-precipitare	Co-precipitare	Amino-silanizare	Turkevici adaptă
Nanomateriale pe bază de itriu	YAG:Ce	YAG:Ce,Gd	APTES-YAG:Ce	Au-YAG:Ce
T _{max.} (°C)	1100	1100	150	100
QY (%)	59,6	70	64,3	68.5
λem (nm)	529	556	539	550
CIE (x;y)	(0.469; 0.513)	(0,467; 0,514)	(0,470; 0,518)	(0,478; 0,504)
CCT (K)	3240	3268	3257	3080
Avantaje	Procedeu cu complexitate medie; Puritate de faz . Se poate folosi pentru sinteza unor cantit i mai mari.	Procedeu cu complexitate medie; Puritate de faz . Se poate folosi pentru sinteza unor cantit i mai mari de fosfori.	Posibil de folosit în atât în solu ii apoase cât i în diferi i solven i organici sau matrice polimerice.	Posibil de folosit în solu ii apoase cu un grad de dispersie ridicat.
Dezavantaje	Materiale cu tendin de aglomerare; Randament de reac ie sc zut.	Materiale cu tendin de aglomerare; Randament de reac ie sc zut.	Modificare neselectiv ; Procedeu optimizat doar pentru cantita i mici de fosfor.	Modificare neselectiv ; Procedeu optimizat doar pentru cantit i mici de fosfor.

- ✓ Folosind acela i protocol de co-precipitare s-a reu it dezvoltarea unui alt nanomaterial pe baz de itriu, mai precis s-a sintetizat un fosfor ro u de YAG:Ce,Eu.
- ✓ Necesitatea i utilitatea capitolului 5 se explic prin faptul c pentru dezvoltarea unui dispozitiv cu emisie de lumin alb este necesar depunerea nanoparticulelor pe structura emisiv, acest lucru neputându-se realiza doar cu pulberile de fosfor.



Capitolul 5

Sinteza și caracterizarea nanocompozitelor pe bază de itriu prin încorporarea în matrice polimerică în vederea demonstrării capacității aplicative în optoelectronica emisivă

Obiectivul tiin ific asociat capitolului 5 urm re te dezvoltarea de nanocompozite prin încorporarea fosforilor pe baz de itriu în diferite matrice polimerice în vederea depunerii pe structuri electroluminiscente cu scopul aplicativ de generare a luminii albe. Experimentele tehnologice presupun ob inerea nanocompozitelor pe baz de itriu prin varia ia parametrilor de proces (tipul de polimer, raportul polimer:fosfor, raportul fosfor:solvent, timp etc.) i demonstrarea utilit ii aplicabilit ii.

5.1. Încorporarea fosforilor pe bază de itriu în matrice polimerică

5.1.1. Considerații generale

Dezvoltarea sistemelor de iluminat cu emisie de lumin alb într-un sistem fosforstructur electroluminiscent necesit depunerea fosforului pe structura emisiv . Ob inerea de nanocompozite prin înglobarea particulelor de granat în diferite tipuri de matrice polimerice are drept scop asigurarea dispersiei într-un mediu care s permit depunerea pe structurile electroluminiscente concomitent cu men inerea propriet ilor luminiscente sau chiar îmbun t irea lor [334-335, 342, 349-350].

Practic, metoda ex-situ se bazează pe formarea unui amestec omogen între fosfor și matricea polimerică aleasă. Fosforul de YAG:Ce,Gd este dispersat în prealabil într-un solvent adecvat pentru creșterea gradului de compatibilitate cu matricea polimerică. Pentru dezvoltarea unei aplicații fosforul de YAG:Ce.Gd dispersat în matricea polimerică este depus pe substratul de interes, urmat de un tratament termic final la temperaturi mai mici de 120°C. Maximul de temperatură este impus de parametrii de funcționalitate ai unei structuri electroluminiscente.

5.1.2. Protocol de lucru. Studiul influenței parametrilor de proces.

Pentru optimizarea tehnologiei de sintez a compozitului fosfor-polimer s-au realizat experimente tehnologice folosind diferite tipuri de reactivi, dar cele mai importante rezultate s-au ob inut folosind ca:

- Matrice polimerică: PDMS (bicomponent: baz i înt ritor), PMMA 9-11% în anisol, r in epoxidic (tricomponent : baz , înt ritor i accelerator sau catalizator);
- Material de umplutură: procedeele tehnologice au fost optimizate pentru fosforul de YAG:Ce,Gd. Alte studii experimentale au presupus folosirea nanoparticulelor de APTES-YAG:Ce i a fosforului ro u de YAG:Ce,Eu, dar a a cum reiese i din figura 5.30, intensitatea de emisie este net inferioar celei ob inute prin dezvoltarea compozitului cu fosfor de YAG:Ce,Gd. Fosforul de Au-YAG:Ce p strat în mediu apos,



nu s-a folosit cu PDMS-ul, ca urmare a incompatibilit ii polimerului cu apa, dar a relevat rezultate bune pentru folosirea împreun cu polimerii pe baz de ap (figura 5.31).

Solvent sau agenți de compatibilizare: cele mai bune rezultate, din punct de vedere al gradului de dispersie a fosforului în solvent au fost ob inute pentru THF, DMF i hexan, fiind în concordan cu gradul de solubilitate al polimerilor în ace ti solven i [296-303].

Pentru o mai bun adeziune la interfa a particul -polimer i pentru afânarea pulberii de YAG:Ce,Gd s-a dispersat pulberea de fosfor în solventul aferent i ultrasonat timp de 60 min., la temperatura camerei. Pulberea tratat este ad ugat în polimerul de baz i se amestec timp de 15 min., etap urmat de ad ugarea celei de-a doua componente, agentul de înt rire (unde este cazul). Se continu agitarea pentru înc 15 min, dup care urmat de introducerea într-o instala ie de vidare pân ce toate bulele formate sunt sparte (~1 h). Ad ugarea agen ilor de înt rire i de accelerare, precum i tratamentul termic la 70°C timp de maxim 24 h conduce la formarea lan urilor polimerice în jurul particulelor de fosfor. Pentru caracterizare, compozitul lichid a fost etalat i reticulat pe substrat de siliciu, cuar i PET.

5.1.3. Caracterizarea compozitelor de fosfor-polimer și interpretarea rezultatelor

<u>Caracterizarea compozitelor de fosfor-polimer prin spectrometrie FTIR – Studiul influenței</u> polimerului asupra structurii fosforului:

Spectrometria vibra ional s-a folosit pentru studiul modalit ii de reticulare a probelor compozite. Pentru probele optimizate s-a observat încorporarea total a fosforului în matricele polimerice. De asemenea, din punct de vedere structural nu s-a observat o influen semnificativ a solventului asupra modalit ii de reticulare a probelor de compozit. Spectrul probei martor a fost descris pe larg în capitolul 4, fiind caracterizat prin benzi în domeniul spectral 800-370 cm⁻¹ ce pot fi atribuite leg turilor M-O din structura cristalin a granatului.



Figura 5.5: Spectrele ATR-FTIR pentru probe de YAG:Ce,Gd, PDMS și YAG:Ce,Gd-PDMS

Figura 5.5 prezint comparativ spectrele FTIR pentru pulberea de YAG:Ce,Gd, polimerul de PDMS i compozitul YAG:Ce,Gd-PDMS. Spectrele compozitului de YAG:Ce,Gd-PDMS i polimerului reticulat sunt identice fiind caracterizate prin benzi ce pot fi atribuite modalit ii de vibra ie a unor leg turi definitorii pentru PDMS. Vibra iile de deformare i întindere ale leg turilor C-H din grup rile -Si(CH₃) se pot observa prin indexarea picurilor care se reg sesc la 2962 i 2905 cm⁻¹ (_{as}), 1446 i 1412 cm⁻¹ (_{as}), 1258 cm⁻¹ (w) (band considerat a fi

amprent pentru PDMS) i 864 cm⁻¹ (). Existen a leg turilor Si-C din grup rile –Si-CH₃ este confirmat prin apari ia picurile centrate la 843 (), 789 (–Si-C i C-H,), 756 (Si-CH=CH₂) i 689 cm⁻¹ (w). Leg turile Si-H_x s-au g sit prin maximele de absorb ie de la 2357, 2145, 910 i 663 cm⁻¹. Maximul centrat la 1011 cm⁻¹ apare datorit modalit ii de întindere a leg turilor Si-O din grup rile -(CH₃)₂Si-O-Si(CH₃)₂-.

Rezultate similare s-au ob inut i în cazul compozitelor pe baz de PMMA i r in epoxidic .

<u>Caracterizarea compozitelor de fosfor-polimer prin difracție de raze X – Studiul influenței polimerilor asupra structurii fosforului:</u>

În figura 5.8 sunt redate comparativ micrograficele XRD pentru compozite i pulberea de fosfor. Difractogramele compozitelor pot fi împ r ite în dou regiuni: una înainte de 21, unde se pot observa una sau dou benzi largi care sugereaz prezen a unei componente amorfe, i una dup 21 se constat prezen a componentei cristaline de intensitate mai mic ce define te cristalul de granat.



Figura 5.8: Micrograficele XRD pentru pulberea de YAG:Ce,Gd și compozitele de YAG:Ce,Gd-PDMS, YAG:Ce,Gd-PMMA, și YAG:Ce,Gd-RE

<u>Caracterizarea compozitelor de fosfor-polimer prin microscopie – Studiul influenței polimerilor</u> <u>asupra morfologiei fosforului:</u>



Figura 5.15: Imaginei SEM pentru o probă de compozit YAG:Ce,Gd-PDMS

Figura 5.16: Imaginea SEM pentru o probă de compozit YAG:Ce,Gd-PMMA

Figura 5.17: Imaginea SEM pentru o probă de compozit YAG:Ce,Gd-RE

Micrograficele SEM pentru compozite (figura 5.15-5.17) confirm dispersia particulelor de fosfor în matricea polimeric, cu o sc dere a tendin ei de aglomerare, dat în principal de dispersia în solventul aferent. Nu s-au observat goluri de aer în jurul particulelor de fosfor,



polimerul înconjurând perfect particulele de YAG:Ce,Gd. De asemenea, s-au reg sit dimensiunile nanometrice i forma sferic , f r defecte de suprafa pentru particulele de fosfor.

Imaginile AFM pentru probele compozite (figura 5.19-5.21) vin s confirme gradul de dispersie ridicat, g sind o distribu ie relativ uniform a fosforului atât în interiorul polimerului cât i în straturile superioare.



Figura 5.19.: Imagini AFM pentru o probă de compozit YAG:Ce,Gd-PDMS



Figura 5.20.: Imagini AFM pentru o probă de compozit YAG:Ce,Gd-PMMA



Figura 5.21.: Imagini AFM pentru o probă de compozit YAG:Ce,Gd-RE

<u>Caracterizarea compozitelor de fosfor-polimer prin determinarea unghiului de contact –</u> <u>Studiul gradului de hidrofobicitate:</u>

Pentru determinarea capacit ii de udare i implicit caracterul hidrofob a unui film de compozit de tip fosfor-polimer s-a determinat unghiul de contact folosind ap distilat .



Figura 5.22: Distribuția picăturii de apă la suprafața filmului de compozit YAG:Ce,Gd-PDMS



Figura 5.23: Distribuția picăturii de apă la suprafața filmului de compozit YAG:Ce,Gd-PMMA



Figura 5.24: Distribuția picăturii de apă la suprafața filmului de compozit YAG:Ce,Gd-RE

<u>Caracterizarea compozitelor de fosfor-polimer prin spectrometria de fluorescență –</u> <u>Demonstrarea utilității și posibilității folosirii în optoelectronica emisivă:</u>

Spectrele de excitare (înregistrate la $_{em} = 560$ nm) ale compozitelor de YAG:Ce,Gdpolimer (PDMS, PMMA, RE) sunt prezentate în figura 5.25. În spectrele PL de excitare nu s-a g sit nici o varia ie de pozi ie, spectrele compozitelor sunt formate din câte dou benzi centrate la circa 340 nm i respectiv 460 nm, polimerii nu influen eaz capacitatea de excitare a compozitului confirmând c spectrele acestora, ca i spectrul fosforului sunt determinat de ionul de Ce³⁺ din fosfor i au la baz tranzi iile electronice de absorb ie de tip 4f¹ 4f⁰5d¹.

Emisiile de fluorescen pentru diferitele probe de compozite au fost înregistrate la diverse lungimi de und de excitare în domeniul 300-800 nm i sunt redate în diferite configura ii în figurile 5.26-5.28.





Figura 5.25: Spectrele PL de excitare pentru probele de compozite, înregistrate la $\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$



Figura 5.26: Spectrele de emisie comparative pentru pulberile de fosfori (YAG:Ce și YAG:Ce, Gd) și filmele de compozite (YAG:Ce,Gd-PMMA, YAG:Ce,Gd-PDMS și YAG:Ce,Gd-RE), obținute prin excitare la 460 nm

În studiile din capitolele anterioare s-a g sit c fosforii de YAG:Ce ob inu i prin precipitare sunt caracteriza i printr-un maxim de emisie centrat la 529 nm, iar prin codoparea cu ioni de Gd^{3+} s-a reu it deplasarea în spectru c tre lungimi de und mai mari (556 nm) concomitent cu cre terea intensit ii de emisie. Pentru compozite s-au ob inut benzi de emisie centrate la circa 570 nm, confirmând men inerea propriet ilor optice ale fosforului în matricea polimeric .



Figura 5.27: Variația intensității de emisie a probelor de compozite în funcție de grosimea stratului



Efectul hipocrom observat pentru compozite se poate explica prin indicele de refrac ie mai mic al polimerului cât i prin folosirea substratului pentru studiul propriet ilor optice. Prin înglobarea fosforului de YAG:Ce,Gd în matrice polimerice s-a observat o pierdere a intensit ii de emisie de aproximativ 9% prin înglobarea în matricea de PMMA, 13% în matricea de RE i de 23% în matricea de PDMS. De asemenea, s-a observat o sc dere a intensit ii de emisie direct propor ional cu cre terea grosimii stratului i s-a atins un maxim de emisie pentru o concentra ie de 5% de fosfor în compozite [122].

A a cum s-a men ionat în capitolul anterior randamentul cuantic pentru nanoparticulele de YAG:Ce,Gd este de 70%. Prin încorporarea particulelor de fosfor în matrice polimeric s-a g sit o îmbun t ire semnificativ a propriet ilor luminiscente, lucru dovedit i de cre terea randamentului cuantic pân la 78,5% pentru proba de YAG:Ce,Gd-PMMA, 75% pentru proba de YAG:Ce,Gd-RE i 72% pentru proba de YAG:Ce,Gd-PDMS.



5.1.4. Alte nanocompozite pe bază de itriu

În continuare sunt redate rezultatele preliminare ob inute pentru compozite de tipul: APTES-YAG:Ce-RE, YAG:Ce+YAG:Ce,Eu-RE i Au-YAG:Ce-PEDOT-PSS (figurile 5.30 i 5.31)



Figura 5.30: Spectrele de emisie pentru fosforii de YAG:Ce și APTES-YAG:Ce, filme de compozit de APTES-YAG:Ce-RE ($\lambda_{ex} = 460 \text{ nm}$) și YAG:Ce+YAG:Ce,Eu-RE ($\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$)



Figura 5.31: Spectrele de emisie pentru fosforii de Au-YAG:Ce și compozitele de Au-YAG:Ce-PEDOT-PSS ($\lambda_{ex} = 460 \text{ nm}$)

5.2. Aplicații ale nanomaterialelor pe bază de itriu în optoelectronică

5.2.2. Realizarea dispozitivului cu emisie de lumină albă

S-a realizat un circuit imprimat conținând paduri pe care se pot monta 12 structuri electroluminiscente de InGaN, cu emisie de lumină albastră. După sudura structurilor și conectare, folosind fir de aur s-au depus prin injecție nanocompozite pe bază de YAG:Ce,Gd și s-a realizat un tratament termic pentru reticularea compozitului.

Având în vedere spectrele PL de excitare ob inute i prezentate în capitolele anterioare pentru fosforii i compozitele dezvoltate în prezenta tez s-au folosit structuri albastre de GaN, achizi ionate de la fima CREE pentru care emisia se produce la circa 457,5 - 459,9 nm.

Depunerea propriu-zis a nanomaterialelor s-a realizat prin injectarea compozitului pe baz de itriu, urmat de vidare i un tratament termic la 60 C. Din punct de vedere aplicativ s-au folosit compozite de tipul YAG:Ce,Gd-PDMS, YAG:Ce,Gd-PMMA i YAG:Ce,Gd-RE.

5.2.3. Caracterizarea fotometrică a dispozitivului cu emisie de lumină albă

Metodologia de caracterizare a dispozitivului semiconductor a urm rit (i) testarea din punct de vedere vizual dup fiecare etap , (ii) testarea din punct de vedere electric urm rind r spunsul dispozitivului la varia ia tensiunii aplicate; (iii) testarea din punct de vedere optic i spectral folosind m sur tori fotometrice realizate cu ajutorul unei sfere integratoare, studiind "nuan a de alb" prin determinarea coordonatelor de culoare i a indicelui de culoare (CRI), distribu ia spectral pe domeniul 350-800 nm i existen a celor dou picuri caracteristice emisiei structurii electroluminiscente albastre i respectiv a fosforului. Condi iile de testare au



presupus folosirea unei surse de alimentare cu o tensiune de curent necesar func ion rii dispozitivului de 10-13V (testele fotometrice au fost realizate prin alimentarea la 12V).



Figura 5.39: Spectrele de emisie pentru dispozitivele cu emisie de lumină albă obținute prin sudura a 12 structuri albastre și injecția compozitelor pe bază de YAG, pentru dispozitivul cu emisie albastră și un LED alb comercial

Tabelul 5.5: Parametrii de emisie					misie		
per	pentru disozitivele cu emisie de lumină albă						
Dispozitiv	λ _{em1} [nm]	λ _{em2} [nm]	X	у	CCT [K]	CRI	
LED alb comercial	446	550	0.302	0.298	7645	74	
Dispozitiv 12 structuri albastre CREE	455	-	0.146	0.036	1713	-58	
Dispozitiv 12 structuri i YAG:Ce,Gd- RE	452	570	0.365	0.376	4379	84	
Dispozitiv 12 structuri i YAG:Ce,Gd- PMMA	454	566	0.318	0.300	6401	81	
Dispozitiv 12 structuri i YAG:Ce,Gd- PDMS	454	569	0.324	0.294	6029	81	





Figura 5.40: Imagine foto și diagrama CIE 1931 pentru dispozitivul formate prin sudura a 12 structuri albastre și injecția compozitului de YAG:Ce,Gd-RE



Figura 5.41: Imagine foto și diagrama CIE 1931 pentru dispozitivul formate prin sudura a 12 structuri albastre și injecția compozitului de YAG:Ce,Gd-PMMA





Figura 5.42: Imagine foto și diagrama CIE 1931 pentru dispozitivul formate prin sudarea a 12 structuri albastre și injecția compozitului de YAG:Ce,Gd-PDMS

În figura 5.39 sunt prezentate spectrele de emisie pentru cele trei tipuri de dispozitive dezvoltate (figura 5.40-5.42) în vederea demonstr rii capacit ii aplicative a nanomaterialelor pe baz de itriu.



Pentru o mai bun analiz comparativ graficul din figura 5.39 con ine i spectrul de emisie pentru o matrice format doar din 12 structuri albastre protejate cu un film de r in epoxidic, dar i spectrul de emisie al unui LED alb comercial. În tabelul 5.5 sunt prezenta i parametrii de emisie pentru cele mai relevante dispozitive cu emisie de lumin alb, iar pentru comparare s-au ad ugat i parametrii unui LED alb comercial.

Caracterizarea fotometric a scos în eviden ob inerea unor spectre de emisie cu maxime centrate la 450-460 nm, corespunz toare emisiei structurii comerciale i un al doilea maxim ce poate fi atribuit modului de emisie a fosforului în urma excit rii la circa 460 nm.

Pentru dispozitivul pe baz de fosfor-RE s-au g sit coordonatele de culoare situate în interiorul triunghiului u or deplasate spre galben fa de centrul ideal, coordonate ce pot fi atribuite unei temperaturi de culoare de 4379K corespunz toare unei emisii de lumin cald ("warm white") necesar aplica iilor de interior. Folosirea PMMA-ului i PDMS-ului ca matice pentru înglobarea fosforului permite ob inerea unor dispozitive cu emisie de lumin rece ("cold white") necesare în aplica iile de exterior.

Un alt parametru luat în calcul când se vorbe te de lumina alb emis este indicele de redare a culorii pentru care se dore te atingerea unor valori mai mari de 80. Pentru toate cele trei dispozitive s-a reu it dep irea acestei valori, un plus de valoare s-a reg sit în cazul folosirii r inii epoxidice pentru care CRI este 84.

5.2.4. Alte dispositive cu emisie de lumină albă

În încheierea descrierilor experimentale sunt prezentate în imagini i alte tipuri de dispozitive care au la baz o singur structur electroluminiscent (similar unui LED) (figura 5.48) sau mai multe structuri (39) împreun cu un compozit pe baz de YAG:Ce,Gd (figura 5.49).









Figura 5.47 : Ambază pe care s-a montat o structură albastră și depus un compozit de YAG:Ce,Gd-RE

Figura 5.48: Dispozitiv realizat prin montarea a 39 structuri albastre și injecția compozitului de YAG:Ce,Gd-PMMA



Figura 5.49: Generarea luminii albe folosind filme compozite depuse pe substrat PET



5.3. Concluzii capitol 5

Experimentele asociate capitolului al 5-lea vin s dea un caracter aplicativ nanoparticulelor de fosfor prin înglobarea în matrice polimerice. În acest sens s-a urm rit posibilitatea încorpor rii fosforilor de YAG:Ce,Gd prin sintez ex-situ în matrice de PDMS, PMMA i respectiv r in epoxidic . În tabelul de mai jos este prezentat pe scurt o fi tehnic con inând principalii parametrii, avantajele i dezavantajele fiec rui tip de compozit dezvoltat.

Nanomaterial YAG:Ce,Go		YAG:Ce,Gd- PDMS	YAG:Ce,Gd- PMMA	YAG:Ce,Gd-RE
T _{max.} (° C) 1100		60-120	60-120	60-120
QY (%)	70	72	78,5	75
λem (nm) 556		571.14	572.12	571.08
CIE (x ; y) (0,467; 0,514)		(0.447; 0.530)	(0.428; 0.532)	(0.443; 0.531)
CCT (K)	3268	3610	3882	3669
Dispozitiv - "N	uanța de alb"	cold white	cold white	warm white
	$\lambda_{em1} [nm]$	454	454	452
	$\lambda_{em2} [nm]$	569	566	570
Di	spozitiv - CRI	81	81	84
Dispozitiv - CIE (x;y)		(0.324; 0.294)	(0.318; 0.300)	(0.365; 0.376)
Dispozitiv - CCT (K)		6029	6401	4379
Avantaje		Posibilitatea dezvolt rii unor aplica ii cu emisie de lumin alb pentru iluminat exterior	Posibilitatea dezvolt rii unor aplica ii cu emisie de lumin alb pentru iluminat exterior	Posibilitatea dezvolt rii unor aplica ii cu emisie de lumin alb pentru iluminat interior. Este polimerul folosit pentru încapsularea LED-urilor.
Dezavantaje		Sc derea intensit ii de emisie prin încorporarea fosforului în PDMS	Sc derea intensit ii de emisie prin încorporarea fosforului în PMMA	Sc derea intensit ii de emisie prin încorporarea fosforului în RE

- ✓ Randamentul de fluorescen i calitatea dispozitivelor dezvoltate au condus la concluzia c toate cele trei tipuri de compozite prezint alternative viabile pentru dezvoltarea de dispozitive cu emisie de lumin alb ;
- ✓ S-au realizat experimente prelimiare pentru dezvoltarea de dispozitive cu num r variabil de structuri cât i prin folosirea de ecrane pe substrat PET;
- ✓ Folosind acela i protocol s-a reu it realizarea unor experimente preliminare pentru dezvoltarea unor alte tipuri de nanomateriale pe baz de itriu. Concret s-au ob inut date cu privire la propriet ile emisive ale unor compozite de tipul YAG:Ce+YAG:Ce:Eu-RE, APTES-YAG:Ce-RE i Au-YAG:Ce-PEDOT-PSS.



Capitolul 6

Concluzii finale. Contribuții originale. Valorificarea și impactul rezultatelor cercetării în domeniul științei și ingineriei materialelor

6.1. Concluzii generale finale

Prezenta teză de doctorat și-a propus proiectarea și dezvoltarea proceselor tehnologice inovative pentru obținerea fosforilor nanostructurați pe bază de itriu dopați cu pământuri rare, îmbunătățirea proprietăților emisive, înglobarea în matrice polimerice și caracterizarea acestor materiale în vederea implementării în aplicații cu un consum energetic cât mai scăzut în domeniul optoelectronicii emisive. Pentru îndeplinirea acestui obiectiv în cadrul prezentei teze s-a realizat:

Studiul de literatur care a avut ca scop principal sintetizarea informa iilor cu privire la tipurile de nanomateriale cu aplicabilitate în domeniul gener rii luminii albe într-un sistem semiconductor;

> Pe baza studiului de literatur s-a stabilit metodologia i etapele de lucru urm rite pentru dezvoltarea de fosfori prin: (i) sinteza nanoparticulelor de YAG:Ce; (ii) îmbun t irea propriet ilor fosforilor de YAG:Ce; (iii) sinteza compozitelor polimerice pe baz de itriu. S-au evaluat i selectat tehnicile de sintez , i s-au stabilit principalele protocoale pentru caracterizarea materialelor dezvoltate;

Primele experimente tehnologice realizate au urm rit sinteza particulelor de YAG:Ce \geq nanostructurate, studiindu-se influen a tipului de metod i a parametrilor de proces asupra propriet ilor fosforilor de YAG:Ce. În acest sens s-a folosit: (i) procedeul sol-gel în cadrul c ruia s-a realizat complexarea ionilor metalici cu ajutorul unui agent de chelare în prezen a unui stabilizator, etape de hidroliz, condensare i polimerizare în vederea form rii precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C; (ii) procedeul în faz solid pentru formarea unui amestec între principalii constituien i, Y2O3, CeO2 nanostructura i i înlocuirea Al₂O₃ cu Al metalic, ultrason ri în prezen a unui amestec de solven i i tratament termic final la 1400°C; (iii) procedeul de coprecipitare care s-a bazat pe formarea unui precipitat gelatinos între s rurile cationilor i un agent de precipitare în mediu bazic, etape de maturare, filtrare, sp lare, uscare în vederea form rii precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C. În urma corel rii datelor de caracterizare se poate concluziona c toate cele trei protocoale optimizate de lucru permit sinteza unor fosfori de YAG:Ce cu aplicabilitate în optoelectronica emisiv, dar procedeul de co-precipitare reprezint varianta tehnologic optim ce se preteaz unui transfer tehnologic pentru sinteza la scar industrial a fosforilor nanostructura i.

> S-a urm rit îmbun t irea propriet ilor morfo-structurale i emisive ale fosforului de YAG:Ce prin modific ri interne ce presupun ad ugarea de codopan i, cât i externe care se bazeaz pe modificarea fizic (prin ancorarea nanopaticulelor de Au) i chimic (prin ancorarea moleculelor de APTES) a suprafe ei nanoparticulelor de YAG:Ce. În cadrul acestor experimente s-a folosit fosforul nanostructurat de YAG:Ce ob inut prin co-precipitare i tratamentul termic final la 1100 sau protocolul dezvoltat pentru sinteza acestuia (în cazul



codop rii). În urma corel rii datelor de caracterizare se poate concluziona c toate cele trei protocoale optimizate permit îmbun t irea propriet ilor emisive ale YAG:Ce, dar procedeul de codopare reprezint varianta tehnologic optim ce se preteaz unui transfer tehnologic pentru sinteza la scar industrial a fosforilor nanostructura i.

> Pentru a conferi un caracter aplicativ particulelor nanostructurate de fosfor s-a realizat înglobarea YAG:Ce,Gd în diferite matrice polimerice în vederea depunerii pe structuri electroluminiscente albastre cu scopul gener rii luminii albe. Metoda ex-situ se bazeaz pe formarea unui amestec omogen între fosfor i matricea polimeric aleas. Fosforul de YAG:Ce,Gd este dispersat în prealabil într-un solvent adecvat pentru cre terea gradului de compatibilitate cu matricea polimeric . În urma corel rii datelor de caracterizare se poate concluziona c toate cele trei protocoale optimizate permit folosirea compozitelor i posibilitatea unui transfer tehnologic.

➢ Posibilitatea folosirii celor 3 compozite a fost demonstrat i prin dezvoltarea unui dispozitiv pentru care calitatea luminii emise a fost studiat din punct de vedere vizual i fotometric g sindu-se o îmbun t ire a parametrului CRI comparativ cu un LED alb comercial. S-au studiat coordonatele de cromaticitate i s-a g sit generarea unei lumini "warm white" pentru compozitul de YAG:Ce,Gd-RE i "cold white" pentru compozitele de YAG:Ce,Gd-PDMS;

Prin corelarea morfologic, structural i optic s-a dorit demonstrarea aspectului aplicativ al nanomaterialelor dezvoltate. S-a urm rit ob inerea de compu i pe baz de itriu cu:

- Dimensiuni nanometrice: s-a reu it ob inerea de fosfori nanostructura i indiferent de protocolul dezvoltat în cadrul tezei;
- Puritatea de faz : s-a g sit c un fosfor poate fi folosit pentru aplica ii optice numai în cazul în care faza de granat este faz preponderent . S-au ob inut fosfori cu puritate de 100% pentru procedeele sol-gel i de coprecipitare i men inerea acestei faze indiferent de prelucr rile ulterioare. Pentru fosforii dezvolta i prin procedeul în faz solid s-a observat coexisten a fazei de YAG cu circa 4% YAP f r îns a fi afectate propriet ile emisive;
- Propriet i optice necesare conversiei luminii albastre emise de structurile comerciale, propriet i ce se traduc prin capacitatea de excitare în domeniul 450-470 nm i de emisie în domeniul galben-verde, cu o band spectral larg centrat la circa 530-570 nm i un efect batocrom corelat cu un efect hipercrom, ca urmare a îmbun t irii propriet ilor emisive sau hipocrom observat prin încorporarea în matrice polimerice;

S-au prezentat studiile preliminare care deschid calea unor viitoare teme de cercetare cu privire la posibilitatea realiz rii de noi tipuri de fosfori i materiale nanostructurate pe baza proceselor dezvoltate i extinderea gamei de aplica ii.

➢ Finalul tezei vine s scoat în eviden contribu iile proprii ale autoarei, valorificarea rezultatelor cercet rii i impactul tiin ific al acestora, precum i perspectiva continu rii cercet rii în domeniul tezei.

Ca o concluzie finală se redă în tabelul 6.1 principalii parametrii emisivi pentru fosforii nanostructurați pe bază de YAG:Ce demonstrându-se caracterul aplicativ al nanomaterialelor pe bază de itriu în domeniul optoelectronicii emisive.



Tabel 6.1: Parametrii de emisie ai nanomaterialelor pe bază de YAG:Ce					
Fosfori pe bază de itriu și aplicațiile acestora	λem (nm)	QY (%)	CIE (x;y)	CCT (K)	CRI
YAG:Ce (sol-gel)	526	46	(0.396; 0.560)	4447	-
YAG:Ce (solid state)	535	69	(0.393; 0.566)	4501	-
YAG:Ce (coprecipitare)	529	59,6	(0.469; 0.513)	3240	-
YAG:Ce,Gd (coprecipitare)	556	70	(0,467; 0,514)	3268	-
APTES-YAG:Ce	539	64,3	(0,470; 0,518)	3257	-
Au-YAG:Ce	550	68.5	(0,478; 0,504)	3080	-
YAG:Ce,Gd-PDMS	571.14	72	(0.447; 0.530)	3610	-
YAG:Ce,Gd-PMMA	572.12	78,5	(0.428; 0.532)	3882	-
YAG:Ce,Gd-RE	571.08	75	(0.443; 0.531)	3669	-
LED alb comercial	446 i 550	-	(0.302; 0.298)	7645	74
Dispozitiv pe baz de 12 structuri LED i YAG:Ce,Gd-PDMS	454 i 569	-	(0.324; 0.294)	6029	81
Dispozitiv pe baz de 12 structuri LED i YAG:Ce,Gd-PMMA	454 i 566	-	(0.318; 0.300)	6401	81
Dispozitiv pe baz de 12 structuri LED i YAG:Ce,Gd-RE	452 i 570	-	(0.365; 0.376)	4379	84

6.2. Contribuții originale

Din analiza rezultatelor cercet rii asociate tezei se pot reg si contribu iile originale la fiecare etap experimental care a urm rit sinteza de nanomateriale pe baz de itriu cu aplicabilitate în optoelectronica emisiv . Ce aduce nou aceast tez i contribu ia proprie se poate rezuma astfel:

> Dezvoltarea unei metode sol-gel ce a permis sinteza fosforului de YAG:Ce cu un randament cuantic de 46% pe baza unui procedeu original optimizat, neîntâlnind corespondent în literatur pentru sinteza unui fosfor de YAG:Ce pe baza complex rii ionilor metalici cu ajutorul unui agent de chelare de tipul acetilacetonei în prezen a unui stabilizator de etilenglicol, etape de hidroliz, condensare i polimerizare în vederea form rii precursorului, urmate de tratamentul termic final la 1100°C;

▷ Dezvoltarea unei metode în faz solid ce a permis sinteza fosforului de YAG:Ce cu un randament de cuantic de 69%. Conceptul teoretic i experimental de înlocuire a Al₂O₃ cu al i deriva i pe baz de Al a fost întâlnit în literatur , contribu ia personal presupune: optimizarea raportului dintre materiile prime, folosirea Al metalic împreun cu Y₂O₃ i CeO₂ nanostructura i, folosirea unui exces de Al metalic fa de stochiometria reac iei chimice, înlocuirea etapei intermediare de mojarare în mori cu bile (introduc toare de defecte prin distrugerea suprafe ei particulelor) cu etape mai blânde de ultrasonare în prezen a unui amestec de solven i (DMSO:Etanol), urmat de tratament termic final la 1400 folosind ca agent de combustie un amestec de compu i organici i anorganici (EGG:NH4F) pentru asigurarea unei surse de energie din interior, în vederea îmbun t irii propriet ilor morfo-structurale la temperaturi net inferioare procedeelor clasice de sintez în faz solid (1600-1900);



➤ Dezvoltarea unei metode de co-precipitare ce a permis sinteza fosforului de YAG:Ce cu un randament de cuantic de ~60%. Conceptul teoretic i experimental de co-precipitare a azota ilor folosind uree a fost întâlnit în literatur, contribu ia personal deriv din optimizarea procesului tehnologic prin folosirea unor concentra ii de materii prime inferioare celor întâlnite în literatur ce permite nanostructurarea fosforului, a unui exces de azotat de aluminiu, ad ugarea simultan a solu iilor de azota i i uree într-un mediu bazic complex pentru diminuarea efectului gradientului de pH asupra precipit rii simultane a cationilor i implicit asupra structurii i morfologiei. Complexitatea mediului deriv i din necesitatea înlocuirii par iale a apei pentru diminuarea tensiunii superficiale, în acest sens contribu ia proprie a presupus ad ugarea de DMSO i de surfactan i (PEG sau CTAB) ce i-au dovedit influen a favorabil asupra morfologiei i gradului de cristalinitate care s-a tradus prin îmbun t irea propriet ilor emisive. Ca i în cazul procesului în faz solid am considerat oportun folosirea de agen i de combustie EGG:NH4F. Prin modificarea procesului clasic s-a reu it sinteza YAG:Ce la temperatur mai sc zut , de 1100 ;

➤ Dezvoltarea unei metode de co-precipitare ce a permis sinteza fosforului de YAG:Ce,Gd cu un randament cuantic de 70% prin excitarea la 460 nm. Procedeul original de co-precipitare dezvoltat pentru sinteza YAG:Ce s-a folosit pentru îmbun t irea propriet ilor emisive prin codopare, la acesta se poate ad uga ca o contribu ie original optimizarea concentra iei de codopant;

▷ Dezvoltarea unei metode in-situ de ancorare a moleculelor de APTES la suprafa a fosforilor de YAG:Ce ce a permis îmbun t irea randamentului cuantic de pân la 64,3%. Conceptul teoretic i experimental de silanizare a suprafe ei fosforului, de i pu in exploatat, a fost întâlnit i în literatur . Procedeul original optimizat presupune silanizarea suprafe ei fosforului în urma unei reac ii chimice între agentul de silanizare i particulele de YAG:Ce, în cataliz acid cu formarea unui core-shell. Având în vedere c mecanismul de silanizare urm re te hidrolizarea grup rilor trietoxi, etap urmat de policondensarea grup rilor hidroxil cu grup rile hidroxil de la suprafa a nanoparticulelor, originalitatea metodei propuse în prezenta tez deriv în principal din folosirea unui mediu de activare a suprafe ei (H₂O₂:H₂O:NH₃) în vederea introducerii de grup ri hidroxil la suprafa a fosforului, grup ri care împreun cu catalizatorul acid (CH₃COOH, contribu ie original) favorizeaz ancorarea moleculelor de APTES. De asemenea, stabilirea raportului dintre principalii constituen i reprezint o contribu ie proprie important ;

> Dezvoltarea unei metode in-situ de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafa a fosforilor de YAG:Ce (*Cerere de brevet de invenție Nr.A/00260/13.04.2018*) ce a permis îmbun t irea randament cuantic de pân la 68,5%. Conceptul teoretic i experimental de ancorare a nanoparticulelor de aur la suprafa a fosforului, de i pu in exploatat, a fost întâlnit i în literatur . Originalitatea protocolului dezvoltat deriv din modificarea suprafe ei fosforului cu nanoparticule de aur pe baza interac iilor de tip electrostatic între nanoparticulele de aur i particulele de fosfor. Contribu ia original se reg se te de la modelarea teoretic , pân la stabilirea raportului, contribu ia reactan ior i a parametrilor de proces;

> Dezvoltarea de protocoale ex-situ pentru sinteza nanocompozitelor prin încorporarea fosforilor în matrice polimerice. Contribu ia original deriv din etapa de dispersie într-un



solvent adecvat pentru sc derea tendin ei de aglomerare a nanoparticulelor de fosfor în matricea polimeric i optimizarea raportului dintre compu ii chimici implica i;

➢ Conceperea unui lay-out pe baz de 12 structuri semiconductoare comerciale cu emisie de lumin albastr pentru demonstrarea caracterului aplicativ al nanomaterialelor pe baz de YAG:Ce.

> Studii preliminare cu privire la depunerea nanocompozitelor pe structurile electroluminiscente în vederea demonstr rii caracterului aplicativ;

➢ Nu în ultimul rând, originalitatea tezei deriv i din prelucrarea, interpretarea i corelarea datelor de caracterizare a nanomaterialelor pe baz de itriu.

➢ Contribu iile originale se reg sesc i în lucr rile tiin ifice publicate în perioada studiilor doctorale, lucr ri detaliate în capitolul urm tor.

6.3. Valorificarea și impactul rezultatelor cercetării

Diseminarea rezultatelor cercetării:

Din punct de vedere statistic, valorificarea rezultatelor cercetării din domeniul ingineriei materialelor s-a realizat prin diseminarea în:

 \blacktriangleright Articole indexate ISI = 10

(Σ factor de impact = 26,949 ; Σ scor relativ de influență = 16,354)

- > Lucr ri în evaluare la jurnale indexate ISI = 3;
- > Articole în proceeding indexat ISI = 12;
- > Articole indexate BDI = 3;
- \blacktriangleright Cereri de brevete = 3;
- > Capitole de c r i i alte reviste f r indexare = 5;
- Comunic ri în cadrul unor conferin e na ionale i interna ionale = 58.
 Total lucrări



Tal	oel 6.2: Articole apărute în reviste indexate ISI-WOS			
Nr crt	Lucrări Științifice	Citări	IF	SRI
5.	S. Palade, A. Pantazi, S. Vulpe, C. Berbecaru, <u>V. Tucureanu</u> , O. Oprea, R. F. Negrea, D. Dragoman, "Tunable Dielectric Properties in Polyacrylonitrile/Multiwall Carbon Nanotube Composites", Polymer Composites, 38(8):1741-1748 [2017], DOI: 10.1002/pc.23744, WOS:000407275500028	6	2.324 (2017)	1.444 (2017)
6.	T. A. Burinaru, M. Avram, A. Avram, C. M rculescu, B. încu, <u>V. Tucureanu</u> , A.Matei, M. Militaru, "Detection of circulating tumor cells using microfluidics", ACS Combinatorial Science, ACS Comb. Sci., 20(3):107–126 [2018] DOI: 10.1021/acscombsci.7b00146, WOS:000427539800001	5	3.500 (2018)	2.103 (2017)
7.	M. C. Popescu, B.I.Bita, <u>V. Tucureanu</u> , D. Vasilache, M. A. Banu, A. M. Avram, R. A. Giurescu Dumitrescu, "Superficial and inner examination of a microwave- irradiated dental acrylic resin and its metal-polymer interface", Microscopy and Microanalysis, 24(1):49-59 [2018], DOI: 10.1017/S1431927618000089, WOS: 000426559700006	1	2.124 (2018)	1.517 (2017)
8.	<u>V. Tucureanu</u> , D. Munteanu, "Enhanced optical properties of YAG:Ce yellow phosphor by modification with gold nanoparticles", Ceramics International 45:7641–7648 [2019], doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.061, WOS:000460492200132.	0	3.057 (2018)	2.497 (2018)
9.	A. Matei, <u>V. Tucureanu</u> , M. C. Popescu, C. Romani an, I. Mihalache "Influence of Cu dopant on the morpho-structural and optical properties ZnO nanoparticles", Ceramics International 45:10826-10833 [2019], doi:10.1016/j.ceramint.2019.02.158.	0	3.057 (2018)	2.497 (2018)
10.	M.C. Popescu, C. Ungureanu, E. Buse, F. Nastase, <u>V. Tucureanue</u> , M. Sucheaf, S. Draga, M.A. Popescu, "Antibacterial efficiency of cellulose-based fibers covered with ZnO and Al_2O_3 by Atomic Layer Deposition", Applied Surface Science, 481:1287-1298 [2019], doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.268.	0	4.439 (2018)	1.713 (2018)
11.	<u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, M. C. Popescu, I. Mihalache, C. Romaniţan, A. Avram, B. C. Adiaconiţă, M.Avram, C. Mărculescu, T. Burinaru, D. Munteanu, "Spectroscopic techniques for the characterization of the YAG:Ce,Gd phosphors and PDMS-YAG:Ce,Gd composites" - lucrare trimisă spre evaluare la Journal of Optoelectronics and Advanced Materials	-	0.390	0.133
12.	A. Matei, <u>V. Tucureanu</u> , B. C. Ţîncu, M. C. Popescu, C. Romanițan, M. Avram, "Enhancement of nanocomposite materials properties based on Y_2O_3 filler and PVDF matrix" - lucrare trimisă spre evaluare la Journal of Optoelectronics and Advanced Materials	-	0.390	0.133
13.	A. Matei, <u>V. Tucureanu</u> , O. Tutunaru, B. C. încu, M. Avram, "Investigation of the surface treatment of aluminum alloys for various coatings" - lucrare trimis spre evaluare la Applied Surface Science	-	4.439	1.713

Tabel 6.3: Articole apărute în proceeding indexat ISI-WOS

Nr	I nerări Stiintifice					
crt	Luci ali ştimçilice					
1.	A. Matei, V. Tucureanu, P. Vlazan, I. Cernica, M. Popescu, C.Romanita, "Study of piezoceramic filler on					
	the properties of PZT-PVDF composites", AIP Conference Proceedings, Vol.1916, pp.030006 (1-6)					
	[2017]), DOI:10.1063/1.5017439, WOS: 000423868800019.					
2.	A.Matei, <u>V. Tucureanu</u> , M.Popescu, C. Romani an, B. Bita, I. Cernica, "Synthesis and characterization of various surfactants stabilized CuO powder", Powder Metallurgy and Advanced Materials – RoPM&AM 2017, Materials Research Forum LLC, Materials Research Proceedings 8:52-60 [2018], doi: 10.21741/9781945291999-6, WOS: 000452925200006.					
3.	<u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, M. Popescu, A. Avram, B. Tîncu, M. Avram, D.Munteanu, "Embedding of yttrium-based phosphors into polymeric matrix", Proc. SPIE vol. 10977, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 109770A [2018]; doi: 10.1117/12.2323386, WOS: 000452925200006.					
4.	A.Matei, <u>V. Tucurea</u> nu, M. Popescu, C. Romanitan, I. Mihalache, B. încu, M. Avram, "Interaction of oxide nanoparticles with surface-active agents", Proc. SPIE vol. 10977, Advanced Topics in					



Tab	Tabel 6.3: Articole apărute în proceeding indexat ISI-WOS				
Nr crt	Lucrări Științifice				
	Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 109770B [2018]; doi: 10.1117/12.2323386, WOS: 000452925200006.				
5.	B. Tincu, A. Avram, M. Avram, <u>V.Tucureanu</u> , A. Matei, C. Marculescu, T. Burinaru, F. Comanescu, I.Mihalache, M. Popescu, I. Demetrescu, "Spectroscopic investigation of CVD graphene", Proc. SPIE vol. 10977, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 109770B [2018]; doi: 10.1117/12.2323386, WOS: 000452925200006.				
6.	M.C. Popescu, F. Nastase, I. Mihalache, M.A. Banu, <u>V. Tucureanu</u> , C. Ungureanu, B.C. Tincu, R.M. Tomescu, "UV Protection of Ultra-Thin ZnO Film on Viscose", Proc. SPIE vol. 10977, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 1097709 [2018]; doi: 10.1117/12.2324261, WOS: 000452925200006.				
7.	<u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, M. C.Popescu, I. Mihalache, C. Romanițan, A. Avram, B. Țîncu, M. Avram, C. Mărculescu, T. Burinaru, D. Munteanu, "Modified solid-state process for yellow yttrium aluminum garnet synthesis", AIP Conference Proceedings 2071:030001 (6pp) [2019], doi:10.1063/1.5090062, WOS: 000452925200006.				
8.	A. Matei, <u>V. Tucureanu</u> , B. C. încu, C. V. Mărculescu, T. A. Burinaru, M. Avram, "Polymer nanocomposites materials for aerospace applications", AIP Conference Proceedings 2071:030003 (7pp) [2019]; doi:10.1063/1.5090064, WOS: 000452925200006.				
9.	T. A. Burinaru, M. Avram, A. Avram, C. M rculescu, B. încu, <u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, R. Marinescu, M. Militaru, "Microfluidic device for circulating tumor cell quantification and capture" AIP Conference Proceedings 2071:040006 (9pp) [2019]; doi:10.1063/1.5090073, WOS: 000452925200006.				
10.	B. încu, A.Avram, M. Avram, <u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, C. M rculescu, T. Burinaru, F.Com nescu, I.Mihalache, M. Popescu, I. Demetrescu, "Investigation of graphene on quartz substrate", AIP Conference Proceedings 2071: 040007 (7pp) [2019]; doi:10.1063/1.5090074, WOS: 000452925200006.				
11.	T. A. Burinaru, M. Volmer, M. Avram, <u>V. Tucureanu</u> , A. Avram, B. încu, C. M rculescu, A. Matei, R. Marinescu, M. Militaru, "Antibody functionalized magnetic nanoparticles for circulating tumor cells detection and capture using magnetophoresis", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 485: 012005 [2019], doi: 10.1088/1757-899X/485/1/012005				
12.	B. Tincu, A. Avram, <u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, C. Marculescu, T. Burinaru, F. Comanescu, M. Popescu, M. Avram, "Graphene Post-Processing", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 485: 012027 [2019], doi: 10.1088/1757-899X/485/1/012027				

Tab	Tabel 6.4: Articole apărute în jurnale indexate BDI/B+				
Nr	I norări Stiintifico				
crt	Ductari Şunişince				
1.	V. Jucureanu, A.Matei, A. Avram, M. C. Popescu, M. Dãnila, M. Avram, C.V. Mãrculescu, B. C. Ţîncu, T.				
	Burinaru, Daniel Munteanu, "Influence of sintering temperature on the structure of the yttrium based				
	phosphor", The Annals of "Dunărea de Jos" University of Galati, Fascicle IX. Metallurgy and Materials				
	Science, vol.1, pag.31-36, ISSN 1453-083X [2017]				
2.	A. Matei, V. Tucureanu, B. C. Ţîncu, M. Popescu, C. Romanițan, I.a Cernica, L. G.Dumitrescu,				
	"Experimental aspects for CeO_2 nanoparticles synthesis and characterization", The Annals of "Dunărea de				
	Jos" University of Galati, Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science, vol.1, pag.37-41, ISSN 1453-				

083X [2017].
3. M.R. Marinescu, M. Avram, C. Pârvulescu, C. Voi incu, <u>V. Tucureanu</u>, A. Matei, "Considerations regarding the use of SU-8 photoresist in MEMS technique", The Nonconventional Technologies Review (Revista de Tehnologii Neconven ionale), nr.3, pag.10-14 ISSN: 2359 – 8646 [2018]

Tabel 6.5: Cereri de brevet

 Nr
 Cereri de brevet

 1.
 CBI Nr.A/00486/18.07.2017 - "Procedeu chimic de transfer a grafenei de pe un substrat pe altul", autori: Tucureanu Vasilica, Matei Alina, încu Bianca C t lina, Avram Marius Andrei, M rculescu C t lin Valentin, Burinaru Tiberiu Alecu, Avram Marioara, publicata in Buletinul Oficial de Proprietate Intelectuala, sectiunea Brevete de Inventie, RO-BOPI 1/ian.2019, pag. 21, 133042 A2 (51)C01B



Tabel 6.5: Cereri de brevet

Nr	Cereri de brevet			
	32/182(2017.01); B05D 5/12			
2.	CBI Nr.A/00260/13.04.2018: <u>Tucureanu Vasilica</u> , Matei Alina, Ţîncu Bianca Cătălina, Avram Marioara,			
	"Procedeu de sinteză a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu și modificat cu nanoparticule de aur"			
3.	CBI Nr. A/100494/2018: Avram Marius Andrei, Avram Marioara, încu Bianca C t lina, Voi incu			

5. CBI Nr. A/100494/2018: Avram Marius Andrei, Avram Marioara, incu Bianca C t lina, voi incu Corneliu, <u>**Tucureanu Vasilica**</u>, Matei Alina, Burinaru Tiberiu Alecu, M rculescu C t lin Valentin, "Procedeu de realizare a senzorului de presiune bazat pe emisie în câmp"

Nr Lucrări Științifice

- L. Sirbu, L. Mihai, M. Danila, <u>V. Schiopu</u>, A. Matei, F. Comanescu, A. Baracu, A. Stefan, T. Dascalu, R. Muller, "Integrating THz sensors/structures through Electrowetting in Dielectrics (EWOD) for Security Applications" Title of Book: THz for CBRN and Explosives's Detection and Diagnosis, Series Title: NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Editors: Pereira, Mauro, Shulika, Oleksiy, Publisher Springer Netherlands, ISBN 978-94-024-1092-1, eBook ISBN 978-94-024-1093-8, DOI:10.1007/978-94-024-1093-8, [2017]-capitol de carte indexat Scopus
- M. Savin, C.M. Mihailescu, D. Stan, E. Bordei, M. Avram, T. Burinar, <u>V. Schiopu</u>, "Point-of-care microfluidic biochip for detection of CD4+ T lymphocytes", Revista Român de Medicin de Laborator. Supliment la Vol. 25, Nr. 2, ISSN:1841-6624 [2017] supliment al unui jurnal indexat ISI, cu IF=0.325
- **3.** D. Stan, C.M. Mihailescu, F. P tra cu, H. C. R dulescu, M. Stav r, M. Avram, T. Burinaru, <u>V. Schiopu</u>, "Functionalized interdigitated surfaces for electrochemical detection of CD4+ lymphocytes count", Revista Român de Medicin De Laborator, Supliment la Vol. 26, Nr. 2,S111-S112, C15 [2018] – supliment al unui jurnal indexat ISI, cu IF=0.325
- **4.** B. încu, A.Avram, F.Com nescu, <u>V.Tucureanu</u>, A.Dinescu, "CVD growth of single layer graphene", Nanotehnologies and Nanomaterial in Various Applications, Series in "Micro and Nanoengineering", Editura Academiei Romane, Bucuresti, pp. 170-179 [2018]– capitol de carte
- 5. A.C. Obreja, S. Iord nescu, R.Gavril, <u>V.Tucureanu</u>, F.Com nescu, B.Bi, M.Dragoman, "Graphene nanocomposite aerogels with applications in hydrocarbon absorption and electromagnetic shielding efficiency", Nanotehnologies and Nanomaterial in Various Applications, Series in "Micro and Nanoengineering", Editura Academiei Romane, Bucuresti, pp. 179-194 [2018]– capitol de carte

Tabel 6.7: Comunicări științifice prezentate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale (*selecție*)

Nr crt	Lucrări Științifice
1.	<u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, C. A. Danes, B. Bita, M. Popescu, I. Mihalache, A. M. Avram, B. Tincu, "Spectroscopic characterisation of YAG:Ce,Eu prepared by (co)precipitation method", EMRS 2016, E
	P1.1 [2016]
2.	<u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, A. M. Avram, I.Mihalache, M. Popescu, B. Bita, B. Tincu, M. Danila, "Synthesis and characterization of garnet-PVDF nanocomposites for optoelectronic applications", EMRS 2016, AA.P1 [2016]
3.	<u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, A. Avram, M.C. Popescu, I. Mihalache, M.Danila, M. Avram, C.V. Marculescu, B.C. Tincu, T. Burinaru, M.Volmer, D. Munteanu, "Properties of the yellow emitting phosphors for white
	LED manufacturing", BRAMAT 2017, Nanomaterials, Book of Abstracts, V.PO.24, p. 221 [2017]
4.	A. Matei, V. Tucureanu, B. Tincu, B. Bita, C. Romanita, L. Dumitrescu "Influence of surfactants on the
	chemical synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles", BRAMAT 2017, Nanomaterials, Book of Abstracts,
_	V.PO.10, p.207 [2017]
5.	B. încu, A. Avram, <u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, C. M rculescu, T. Burinaru, B. Bitza, M. Avram, "Importance of post-processing for CVD graphene" BRAMAT 2017, Surface Engineering, Book of
	Abstracts, IV.PO.12, p.173, [2017]
6.	<u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, C.V. Marculescu, I. Mihalache, A.M. Avram, B.C. Tincu, M. Avram, R. Marinescu, T. Burinaru, M.Volmer, D. Munteanu, "Spectrometry study of the YAG:Ce-PMMA hybrid
	materials for light conversion in optoelectronic applications", EMRS 2017, Session R: Nanoparticles in
	dielectric matrix: from synthesis to device applications for photonics, electronics, and bio sensing, R.P-2.22 [2017]
7.	A. Matei, V. Tucureanu, B. Bita, C. Romanita, R. Marinescu, I. Cernica, "Effect of surfactants on the

Tabel 6.7: Comunicări științifice prezentate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale (*selecție*)

Nr crt	Lucrări Științifice
ere	synthesis of CeO ₂ nanoparticles by co-precipitation method", EMRS 2017, Session T: Synthesis,
	processing and characterization of nanoscale multi functional oxide films VI, T.II.25, [2017]
8.	V. Tucureanu, A. Matei, M. C. Popescu, I. Mihalache, A. Boldeiu, C. Romanițan, A. Avram, M.Avram, D.
	Munteanu, "Synthesis and surface modification with gold nanoparticles of yellow phosphor based on vttrium" ROPM-AM2017 Poster Session – Advanced Materials AM-P22 [2017]
9.	M.C. Popescu, C. Ungureanu, F. Nastase, M.A. Banu, V. Tucureanu , B.C. Tincu, "Antibacterial
	properties of cotton coated with ZnO by Atomic Layer Deposition", BioNanoMed 2018, Session A -
	Nanomaterials for Medicine [2018]
10.	A.C. Obreja, S. Iordanescu, M. Popescu, R. Gavrila, <u>V. Schiopu</u> , F. Comanescu, M. Dragoman, "Thin film graphene papocomposite aerogels" WOCSDICE 2018 [2018]
11.	M. A. Avram, F. Com, nescu, S. Vulpe, O. Simionescu, F. N. stase, R. Gavril, A. Dinescu, M. D. nil, V.
	<u>Tucureanu</u> , A. Matei, B. încu, M. Veca, C. Pachiu, O. Buiu, R. Popa, "Experimental investigations on Ni-catalyzed graphitization of PECVD deposited nanocrystalline graphene". WOCSDICE 2018, [2018]
12.	V. Tucureanu, A. Matei, A. Avram, I. Mihalache, M.C.Popescu, C. Romanitan, B.C. Tincu, M. Avram,
	C.V. Marculescu, T. Burinaru, D. Munteanu, "Improving the properties of yttrium aluminum garnet
	materials", EMRS Spring 2018, Session C-Substitution and recycling of critical raw materials in
10	optoelectronic, magnetic and energy devices - II, Poster C.P.4 [2018]
13.	A. Matei, <u>V. Jucureanu</u> , M. C. Popescu, C. Romani an, C. V. Marculescu, B. C. Incu, A. Avram, I. A. Burinaru, M. Avram, Synthesis and characterization of composites materials for unconventional
	substrates coating". EMRS Spring 2018. Session Functional Materials. T-Engineering of functional
	materials with chemical coating methods, Nanoporous Structures, Nanocomposites and Colloids, Poster
	T.P2.1 [2018]
14.	A. Matei, <u>V. Tucureanu</u> , M. C. Popescu, C. Romanițan, C. V. Mãrculescu, B. C. Ţîncu, A.Avram, Tiberiu
	Alecu Burinaru, Marioara Avram, "Synthesis and characterization of yttrium oxide based
	nanocomposite, Session M (Organizea nanostructures and nano-objects: jabrication, characterization and applications FMRS Fall 2018, Poster M P 1, p. 268 [2018]
15.	V. Tucureanu, A. Matei, A.Avram, M. C.Popescu, I. Mihalache, B. Tîncu, M. Avram, D.Munteanu,
	"Influence of dopant concentration on the properties of the yttrium aluminum garnet", EMRS Fall 2018,
	Session L (Nanomaterials, Advances in nanoparticles: synthesis, characterization, theoretical modelling,
16	and applications), Poster L.P.1, p.250 [2018]
10.	A. Matei, <u>V. Jucureanu</u> , B. C. Incu, C.V. M reulescu, I.A. Burinaru, M. Avram, "Selection of various alloys for aerospace applications" 8th Conference On Material Science & Engineering (UgalMat 2018)
	Book of Abstract, p. 21-22, Section I: Advanced Materials And Technologies (TMA 2018) [2018]
17.	V. Tucureanu, A. Matei, M. C. Popescu, I.Mihalache, C. Romanițan, A. Avram, B. C. Adiaconiță, M.
	Avram, R. Marinescu, C. Mărculescu, T. Burinaru, D. Munteanu, "Modification of YAG: Ce phosphor
	properties by Gd codoping and silanized with APTES", 8th Conference On Material Science &
18	Engineering (UgalMat 2018), Book of Abstract, p. 30, Section III: UGALMat Nano/ [2018]
10.	nanocomposite materials properties based on Y ₂ O ₃ filler and PVDF matrix". 1 st International Conference
	on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, Additive manufacturing of metallic and
	composite materials, Book of Abstracts, No1/2018, p. 65 [2018]
19.	V. Tucureanu, A. Matei, M. C.Popescu, I. Mihalache, C. Romanițan, A. Avram, B. C. Adiaconiță,
	M.Avram, C. Mărculescu, T. Burinaru, D.Munteanu, "Spectroscopic techniques for the characterization of
	the IAG:Ce,Ga phosphors and PDMS-IAG:Ce,Ga composites, 1 st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT Additive manufacturing of metallic and
	composite materials. Book of Abstracts. No1/2018. p. 73 [2018]
20.	V. Tucureanu, A. Matei, I. Mihalache, C. Romanițan, M. Avram, B. Tîncu, D. Munteanu "Enhanced
	photoluminescence property of YAG: Ce by codoping and surface modification", BRAMAT 2019,
	Ceramics, polymers and composite materials, Book of abstract, p. 129 Poster III.PO.09 [2019]
21.	A. Matei, <u>V. Jucureanu</u> , O. Tutunaru, B. C. incu, M. Avram, "Investigation of the surface treatment of aluminum alloys for various contings" PRAMAT 2010. Metallic metaricle, Reals of obstract a 55 Proton
	I PO 19 [2019]
22.	B. încu, A. Avram, V. Tucureanu, A. Matei, M. rculescu, T. Burinaru, F. Comanescu, M. Avram.
-	"Graphene based on separation membrane" BRAMAT 2019, Surface engineering, Book of abstract, p. 55
	Poster IV.PO.07 [2019]



Impactul diseminării rezultatelor cercetării:

Impactul diseminării rezultatelor cercetării în perioada studiilor doctorale poate fi descris prin:

- ✓ Premii = 12;
- \checkmark Cit ri ale articolelor ap rute în perioada 2016-2019 = mai mult de 100;
- ✓ Revizor tiintific pentru: Critical Reviews in Analytical Chemistry (IF = 4,000), Ceramics International (IF = 2,88), Journal of Material Science (IF = 2,302), Plasmonics (IF = 2,146), Journal of Physics and Chemistry of Solids (IF =1.94), Journal of Electrical Engineering Elektrotechnický asopis (IF =0.524).

Tab	Tabel 6.8: Premii obținute în perioada 2016-2019 (selecție)						
Nr crt	Lucrarea Științifică Premiată	Acordat de/la = Premiul					
1.	V. Tucureanu, A. Matei, A. Avram, M. C. Popescu, M. Dãnila, M. Avram, C. V.Mãrculescu, B. C.Ţîncu, T. Burinaru, D. Munteanu, "Influence of sintering temperature on the structure of the yttrium based phosphor", Book Of Abstracts, P3.1, p.122-123 [2017]	SCDS-UDJG 2017 = First price award					
2.	B. Tincu, A. Avram, M.Avram, <u>V. Tucureanu</u> , A. Matei, C. Marculescu, T.Burinaru, F. Comanescu, I.Mihalache, M. Popescu, I. Demetrescu, "Spectroscopic investigation of CVD graphene", ATOM-N 2018, Session Biomedical optoelectronics, Poster PS2-21,OMN100-52, [2018]	ATOM-N 2018 = "Excellent Paper Award"					
3.	A.Matei, <u>V. Tucureanu</u> , B. C. Ţincu, M. C. Popescu, C. Romaniţan, M. Avram, "Enhancement of nanocomposite materials properties based on Y_2O_3 filler and PVDF matrix", 1 st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, Book of Abstracts, No1/2018, p. 65 [2018]	EmergeMAT 2018 = "Premiul 2 Secțiunea de Poster"					
4.	<u>CBI Nr.A/00486/18.07.2017</u> - "Procedeu chimic de transfer a grafenei de pe un substrat pe altul", autori: Tucureanu Vasilica ,	Editia 47 a Salonului International de Inven ii de la Geneva 2019 = Medalie de aur					
5.	Matei Alina, încu Bianca C t lina, Avram Marius Andrei, M rculescu C t lin Valentin, Burinaru Tiberiu Alecu, Avram	Europe France Inventeurs = "pour l'avenir de l'Europe"					
6.	Marioara, publicata in Buletinul Oficial de Proprietate Intelectuala, sectiunea Brevete de Inventie, RO-BOPI 1/ian.2019, pag. 21,	Delega ia Chinei = "Honorable Mention"					
7.	133042 A2 (51)C01B 32/182(2017.01); B05D 5/12	Ministerul Cercet rii i inov rii = Diplom de merit					

În perioada studiilor doctorale am fost/sunt membru în echipa de cercetare a 9 proiecte na ionale.

Tabel 6.9: Proiecte CDI în perioada 2016-2019		
Nr crt	Proiecte CDI (membru în echipa de cercetare)	
1.	"Cercet ri avansate privind dezvoltarea de metode i tehnici rapide pentru detec ia pesticidelor din lan ul alimentar"/ PESTI-SENZ /PN-II-PT-PCCA- 2013-4-0826	
2.	"Lab-on-a-chip pentru testarea imunologic a apoptozei celulare"/ CELLIMMUNOCHIP /PN-II-PT-PCCA-2011-3.1-0052	
3.	"Laborator de analiz pe un cip pentru detectia activit ii celulelor tumorale"/CANCELLAB/ PN-II- PT-PCCA-2013-4	
4.	"Tehnologii generice esen iale pentru priorit i ale specializ rii inteligente"/ TEHNOSPEC/Nucleu 16-32	
5.	"Grafena sintetizat prin CVD termic i integrat în dispozitive microfluidice pentru aplica ii biomedicale"/ INTEGRAPH/PN-III-P2-2.1-PED-2016-0123	
6.	"Biochip Microfluidic portabil pentru determinarea num rului de Limfocite T"/ BIOLIMF/ PN-III-P2-2.1- PTE-2016-0145	
7.	"Nanocompozite multifunc ionale bazate pe oxizi ai metalelor tranzi ionale cu aplicabilitate în	



Tabel 6.9: Proiecte CDI în perioada 2016-2019

	•
Nr crt	Proiecte CDI (membru în echipa de cercetare)
	domeniul aerospa ial"/ OXITRANS/STAR, No. 639/2017
8.	"Platforma microfluidic pentru detec ia celulelor tumorale circulante (CTC) concentrate prin dielectroforez -magnetoforez i analizate prin spectroscopie dielectric i de impedan electrochimic "/uCellDetect/PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0214
9.	"Abord ri tehnologice innovative pentru dezvoltarea nanosistemelor multifunc ionale în vederea integr rii în platforme "theranostics"/ MICRO-NANO-SIS PLUS/Nucleu/2019

6.4. Direcții viitoare de cercetare

inând cont de vastitatea domeniului abordat în prezenta tem de cercetare nu am preten ia c s-a atins decât o infim parte din necunoscutele domeniului care st la baza dezvolt rii unor nanomateriale destinate ob inerii surselor de iluminat prietenoase mediului. Cercetarea întreprins în cadrul tezei deschide calea c tre noi direc ii de cercetare. Perspectivele întrez rite sunt legate de:

✓ Sinteza nanomaterialelor:

- > Fosfori:
 - Extinderea cercet rii pentru ob inerea fosforilor studia i în prezenta tez i prin alte metode de sintez în vederea îmbun t irii propriet ilor emisive (prin identificarea altor proceduri sau modificarea celor deja optimizate, selectarea altor agen i de func ionalizare, utilizarea de noi tipuri de matrice etc) i pentru depunerea pe structurile electroluminiscente (ex: depunerea nanocompozitelor pe substraturi flexibile);
 - Extinderea cercet rii pentru sinteza altor tipuri de fosfori cu scopul gener rii lumii albe pe baza procedeelor optimizate în prezenta tez pentru ob inerea nanomaterialelor pe baz de YAG:Ce (ex: sinteza unui fosfor ro u de Y₂O₃:Eu);
- Alte tipuri de nanomateriale dezvoltate pe baza procedeelor optimizate în prezenta tez (ex: sinteza de Y₂O₃:Cr, func ionalizarea cu APTES a Y₂O₃ etc);
- ✓ Dezvoltarea de aplicații:
 - Aprofundarea cercetărilor pentru optimizarea procesului de depunere a nanomaterialelor pe structura electroluminiscentă, corelarea parametrilor de emisie cu parametrii de depunere şi standardele din domeniu;
 - Domeniul optoelectronic: extinderea cercet rii pentru dezvoltarea unor noi dispozitive de iluminat cu configura ie adaptabil nevoilor;
 - Domeniul aerospațial și de securitate: extinderea cercet rii pentru dezvoltarea unor aplica ii tip scut de protec ie folosind nanomaterialele pe baz de itriu ce prezint puncte de topire ridicate (peste 1500);
 - Domeniul biomaterialelor: extinderea cercet rii pentru dezvoltarea unor marc ri fluorescen i pe baz de fosfori i integrarea în dispozitive pentru dezvoltarea de sisteme teranostice.



Bibliografie (selecție)

- **32.** N. Pradal, G. Chadeyron, A. Potdevin, J. Deschamps, R. Mahioub, "*Elaboration and optimization of Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ nanopowder dispersions*", J. Eur. Ceram. Soc., 33: 1935–1945, [2013] http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.004
- **38.** C. Q. Li, H. B. Zuo, M. F. Zhang, J. C. Han, S. H. Meng, "Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method", T. Nonferr. Metal. Soc. China, 17: 148-153 [2007] doi: 10.1016/S1003-6326(07)60064-8
- **114.** J.Meyer, F. Tappe "*Photoluminescent materials for solid-state lighting: state of the art and future challenges*", Adv. Optical Mater, [2014] doi: 10.1002/adom.201400511
- **122.** L. Zhang, B. Sun, L. Gu, W. Bu, X. Fu, R. Sun, T. Zhou, F.A. Selim, C. Wong, H. Chen, "*Enhanced light extraction of single-surface textured YAG:Ce transparent ceramics for high power white LEDs*", Appl. Surf. Sci., 455: 425-432 [2018] doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.133
- 145. M. Borlaf, M. Frankowska, W. W. Kubiak, T. Graule, "Strong photoluminescence emission at low dopant amount in YAG:Ce and YAG:Eu phosphors", Mater. Res. Bull., 100: 413–419 [2018]
- **146.** T. Ghrib, A. L. Al-Otaibi, M. A. Almessiere, A. Ashahri, I. Masoudi., "*Structural, optical and thermal properties of the Ce doped YAG synthesized by solid state reaction method*", Thermochim. Acta, 654: 35–39 [2017] doi: 10.1016/j.tca.2017.04.010
- 147. P. Palmero, R. Traverso, "Co-precipitation of YAG powders for transparent materials: Effect of the synthesis parameters on processing and microstructure", Materials, 7: 7145–7156 [2014]
- **149.** M. A. Sibeko, A. S. Luyt, M. L. Saladino, "Thermomechanical properties and thermal degradation kinetics of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polycarbonate (PC) filled with cerium-doped yttrium aluminium garnet (Ce:YAG) prepared by melt compounding", Polym. Bull., 74(7): 2841-2859 [2017]
- **157.** X. He, X. Liu, R. Li, B. Yang, K. Yu, M. Zeng, R.Yu, "*Effects of local structure of Ce*³⁺ *ions on luminescent properties of Y*₃*Al*₅*O*₁₂: *Ce nanoparticles*", Sci. Rep., 6 (22238): 1-11 [2016]
- **170.** J. Xu, B. Liu, Z. Liu, Y. Gong, B. Hu, J. Wang, H. Li, X. Wang, B. Du, "Design of laser-driven SiO₂-YAG:Ce composite thick film: Facile synthesis, robust thermal performance, and application in solidstate laser lighting", Opt. Mater., 75:508-512 [2018] doi:10.1016/j.optmat.2017.10.049
- **178.** P. Sengar, G.A. Hirata, M. H. Farias, F. Castillón, "Morphological optimization and (3-aminopropyl) trimethoxy silane surface modification of Y₃Al₅O₁₂:Pr nanoscintillator for biomedical applications", Mater. Res. Bull., 77:236–242 [2016] doi: 10.1016/j.materresbull.2016.01.045
- 180. F. Armetta, D. Hreniak, L. Marciniak, E. Caponetti, M. L. Saladino, "Synthesis of yttrium aluminum garnet nanoparticles in confined environment III: Cerium doping effect", Opt. Mater., 85:275–280 [2018]
- **181.** C. Ji, Q. Gao, P. Dai, L. Shen, X. Zhang, N. Bao, "Synthesis of high quality Ce:YAG nanopowders by graphene oxide nanosheet-assisted co-precipitation method", J. Rare Earth, 36:130-134 [2018]
- **188.** L. Tang, H. Ye, D. Xiao, "Photo-induced luminescence degradation in Ce,Yb co-doped yttrium aluminum garnet phosphors", Appl. Optics, 57(26): 7627-7632 [2018] doi: 10.1364/AO.57.007627
- **189.** Q. Qiu, M. Huang, W. Zheng, C. Xuan, Y. Wan, B. Zhang, Z. Luo, W. Lv, "Impact of molar ratio of total metal ions to precipitant on YAG:Ce nanophosphors synthesized by reverse titration coprecipitation", Ceram. Int., 143:8730–8734 [2017] doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.004
- **190.** V. A. Chernyshev, A. V. Serdcev, V. P. Petrov1, A E. Nikiforov, C. N. Avram, N. M. Avram, "*The crystal structure of rare earth impurity centers R*³⁺ *in Y*₃*Al*₅*O*₁₂: *Ab initio calculations*", TIM17 Physics Conference, AIP Conf. Proc. 1916, 030005-1–030005-5 [2017] doi: 10.1063/1.5017438
- 192. J. S. Lee, "Molten salt synthesis of YAlO₃ powders", Mater. Sci. Poland, 31(2): 240-245 [2013]
- **194.** J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne, B. Lent, "An investigation of phase stability in the Y₂O₃ –Al₂O₃ system", J. Mater. Sci., 9:527-537 [1974] doi: 10.1007/BF00551870
- **195.** H. Yasuda, I. Ohnaka, Y. Mizutani, Y. Waku, "*Selection of eutectic systems in AI*₂O₃–Y₂O₃ ceramics", Sci. Technol. Adv. Mater., 2(1):67-71 [2001] doi: 10.1016/S1468-6996(01)00027-4
- **202.** T. Guner, D. Koseoglu, M. M. Demir, "*Multilayer design of hybrid phosphor film for application in LEDs*", Opt. Mater., 60: 422e430 [2016] doi:10.1016/j.optmat.2016.08.023
- **203.** X. Zhou, X. Luo, B. Wu, S. Jiang, L. Li, X. Luo, Y. Pang, "*The broad emission at 785 nm in YAG:Ce*³⁺, *Cr*³⁺ *phosphor*", Spectrochim. Acta Part A, 190:76–80, [2018]
- **204.** P. J. Yadav, N. D. Meshram, C. P. Joshi, S. V. Moharil, "*Phosphor converted white led with improved CRI*", J. Appl. Math. Phys., 6: 657-662 [2018] doi: 10.4236/jamp.2018.64058
- **205.** C. Shen, C. Zhong, J. Ming, "YAG: Ce^{3+} , Gd^{3+} nano-phosphor for white light emitting diodes", J. Exp.



Nanosc., 8(21): 54-60 [2013] doi: 10.1080/17458080.2011.559589

- **207.** C. Tao, P. Li, N. Zhang, Z. Yang, Z. Wang, "Improvement the luminescent property of *Y*₃*Al*₅*O*₁₂: *Ce*³⁺ by adding the different fluxing agents for white LEDs", Optik [2018] doi: 10.1016/j.ijleo.2018.10.169
- **208.** U.S. Department of Energy (DOE) "2018 DOE Solid-State Lighting Project Portfolio" [2018]
- **212.** A. Jain, P. Sengar, G. A. Hirata, "*Rare-earth-doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nanophosphors: synthesis, surface functionalization, and applications in thermoluminescence dosimetry and nanomedicine*", J. Phys. D: Appl. Phys. 51: 303002 (22pp) [2018] doi: 10.1088/1361-6463/aaca49
- **213.** R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu, Y. Wang, "A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺:YAG phosphor-in-glass", Laser Photonics Rev., 8(1): 158-163 [2014]
- **214.** T. Guner, U. Senturk, M. M. Demir, "*Optical enhancement of phosphor-converted wLEDs using glass beads*", Opt. Mater., 72: 769-774 [2017] doi: 10.1016/j.optmat.2017.07.033
- **219.** A. Satoh, M. Kitaura, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, *"Time-resolved photoluminescence spectroscopy of Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals", JPN J. Appl. Phys., 53(5S1): 05FK01[2014].*
- **228.** M. L. Saladino, E. Caponetti, D. C. Martino, G. Ibba , "*Effect of the dopant selection (Er, Eu, Nd or Ce) and its quantity on the formation of yttrium aluminum garnet nanopowders*", Opt. Mater., 31: 261–267 [2008]
- **231.** C. Yang, G. Gu, X. Zhao, X. Liang, W. Xiang, "The growth and luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}$: Ce³⁺ single crystal by doping Gd³⁺ for W-LEDs", Mater. Lett., 170: 58–61 [2016]
- 241. P. Palmero, G. Pulci, F. Marra, T. Valente, L. Montanaro, "Al₂O₃/ZrO₂/Y₃Al₅O₁₂ composites: A hightemperature mechanical characterization", Mater., 8: 611-624 [2015] doi:10.3390/ma8020611
- **252.** M. Rejman, V. Babin, R. Kucerkova, M. Nikl, "Temperature dependence of CIE-x,y color coordinates in YAG: Ce single crystal phosphor", J. Lumin., 187: 20–25 [2017] doi: 10.1016/j.jlumin.2017.02.047
- **253.** M. Marius, E. J. Popovici, L. Barbu-Tudoran, E. Indrea, A. Mesaros, "Cerium-doped yttrium aluminate-based phosphors prepared by wet-chemical synthesis route: Modulation of the luminescence color by changing the host-lattice composition", Ceram. Int., 40: 6233–6239 [2014]
- **261.** F. Armetta, M. L. Saladino, D. F. C. Martino, P. Livreri, M. Berrettoni, E. Caponetti "Synthesis of yttrium aluminum garnet nanoparticles in confined environment II: Role of the thermal treatment on the composition and microstructural evolution", J. Alloy Compd., 719: 264-270 [2017]
- **262.** F. Armetta, D. F. C. Martino, R. Lombardo, M. L. Saladino, M. Berrettoni, E. Caponetti, "Synthesis of *Yttrium Aluminum Garnet nanoparticles in confined environment, and their characterization*", Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 511 [2016] doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.073
- **274.** W. T. Hong, J. H. Lee, J. W. Son, Z. Lee, H. J. Park, H. S.Kim, J. S. Lee, H. K. Yang, "Color rendering improvement of the YAG:Ce³⁺ phosphors by co-doping with Gd³⁺ ions", Ceram. Int., 42: 2204–2208 [2016]
- **284.** B. Wang, H. Qi, H. Han, Z. Song, J. Chen, J. Shao1, "Structural, luminescent properties and chemical state analysis of YAG: Ce nanoparticle-based films", Opt. Mater. Express, 6(1): 155-165 [2016]
- **287.** Y. H. Kim, N. S. M. Viswanath, S. Unithrattil, H. J. Kim, W. B. Im "*Review—Phosphor plates for high-power LED applications: Challenges and opportunities toward perfect lighting*", ECS J. Solid State Sc., 7 (1): R3134-R3147 [2018] doi: 10.1149/2.0181801jss
- **294.** X. Liu, X. Qian, Z. Hu, X. Chen, Y. Shi, J. Zou, Jiang Li "*Al*₂*O*₃-*Ce*:*GdYAG composite ceramic phosphors for high-power white light emitting-diode applications*" J. Eur. Ceram. Soc. 39:2149–2154 [2019]
- **295.** B. Sun , L. Zhang, G. Huang, T. Zhou, C. Shao, K. Wang, H. Chen, "Surface texture induced light extraction of novel Ce:YAG ceramic tubes for outdoor lighting", J.Mat. Sci., 5(1): 159–171 [2019].
- **327.** N. H.K. Nhan, T. H. Q. Minh, H. V. Van, P. T. Tran, T. N. Nguyen, M.Voznakc "*Improvingoptical performance of multi-chip white LEDsbybi-layers remote-packaging phosphors*", J.Optoelectron. Adv. Mat, 20(3-4):93-97 [2018]
- **330.** Z. Hassan, Husnen R. Abd, Forat H. Alsultany, A.F. Omar, Naser M. Ahmed, "Investigation of sintering temperature and Ce³⁺ concentration in YAG:Ce phosphor powder prepared by microwave combustion for white-light-emitting diode luminance applications", Mat. Chem. Phys. [2019]
- **331.** P. C. Korir, F. B. Dejene, "The effect of oxygen pressure on the structural and photoluminescence properties of pulsed laser deposited (Y-Gd)₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ thin films", J.Mat. Sci.: Mat. Electronics [2019]
- **336.** <u>V.Tucureanu</u>, A. Matei, A. Avram, M. Popescu, I. Mihalache, M. Avram, C. Mãrculescu, B. încu, M. Volmer, D. Munteanu, "*Structural and luminescence roperties of yellow phosphors prepared by a modified sol–gel method*", MRS Com., 7(3):721-727 [2017], doi:10.1557/mrc.2017.84
- **340.** <u>**Tucureanu V.</u>**, Matei A., încu B. C., Avram M., "Procedeu de sinteză a granatului de itriu și aluminiu dopat cu ceriu și modificat cu nanoparticule de aur", CBI Nr.A/00260/13.04.2018</u>
- **346.** <u>V. Tucureanu</u>, D.Munteanu, *"Enhanced optical properties of YAG:Ce yellow phosphor by modification with gold nanoparticles"*, Ceram. Int., [2019]. doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.061



Curriculum Vitae

Informații personale

Nume/Prenume Vasilica ȚUCUREANU (ȘCHIOPU)

Telefon E-mail vasilica.tucureanu@imt.ro;

Cet enia Data na terii Sex Feminin

Român

Experiență profesională

Nume i adresa angajatorului Perioda	Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie, IMT-București 2004 - prezent
Func ia sau postul ocupat	Cercetator tiintific grad III/Chimist
Principalele activit i i responsabilit i	<i>Responsabilități tehnico-știintifice:</i> executarea i întocmirea de rapoarte tiintifice în aria de competen : sinteza materialelor anorganice nanostructurate (ex. YAG, ZnO, TiO ₂ , SiAION - pulberi i filme sub iri), studiul nanocompozite hibride i al materialelor carbonice (grafen , GO, CNT, CON cu aplicabilitate în dezvoltarea de dispozitive în domeniile optoelectronic , biotehnologie i aerospatial; electrochimie (depunere straturi metalice – ex: Cu, Ni, Ag, Sn), chimie analitic (spectrometrie FTIR, Raman i UV-VIS, gravimetrie i volumetrie), configurare substrat (Si, piezoelectroice, flexibil), procese termice; <i>Managementul de proiect din punct de vedere economico-financiar si</i> <i>administrativ:</i> întocmirea de rapoarte economice, achizi ii, realizarea de materiale necesare transferului tehnologic, materiale promo ionale, organizarea de expozi ii
	i seminare.
Nume i adresa angajatorului	S.C. MICROELECTRONICA S.A.
Perioda	2000 - 2003

Func ia sau postul ocupat ef atelier galvanizare/Chimist

Educație și Formare

Perioda	2016-2019
Calificarea / diploma	Doctorand
obtinuta	Tez : "Nanomateriale pe bază de itriu și aplicațiile acestora în
	optoelectronică"
Institutia de înv mânt	Universitatea Transilvania, Facultatea de Știința și Ingineria
	Materialelor
Perioda	1998 –2000
Calificarea / diploma	Studii postuniversitare, Master
obtinuta	Controlul Calit ii Mediului
	Tez "Metode de determinare a monoxidului de carbon"
Institutia de înv mânt	Universitatea București, Facultatea de Chimie
Perioda	1993-1997
Calificarea / diploma	Studii Universitare
obtinuta	Licen în Chimie, Specializare in Chimie Analitic
	Tez : "Caracterizarea și aplicațiile electrozilor ion-selectivi clorură"
Institutia de înv mânt	Universitatea București, Facultatea de Chimie



Curriculum Vitae

Personal Information

Name/First Name	Vasilica ȚUCUREANU (ȘCHIOPU)
Phone	
E-mail	vasilica.tucureanu@imt.ro;

Nationality Român Date of birth

Professional experience

Employer's name and locality Period	National Institute for Research and Development in Microtechnologies, IMT-Bucharest 2004 - present
Occupation or position held	Chemist, Scientific researcher III
Main activities and responsibilities	<i>Technical and scientific responsibilities</i> : execution and elaboration of scientific reports in the area of competence: nanostructures inorganic materials synthesis (i.e. YAG, ZnO, TiO ₂ , SiAlON etc – powder and films), hybrid nanocomposites and carbon materials (graphene, GO, CNT, CON etc) for application in the fields of optoelectronics, biotechnology and aerospace; electrochemistry (metal layer deposition – i.e: Cu, Ni, Ag, Sn), analytical chemistry (FTIR, Raman and UV-VIS spectrometry, gravimetry and volumetry) substrate configuration (Si, piezoelectric, flexible etc), thermal processes; <i>Project management from an economic, financial and administrative point of view</i> : economic reports, acquisitions, production of materials for technological transfer, promotional materials, organization of exhibitions and seminars.
Employer's name and locality	S.C. MICROELECTRONICA S.A.
Period	2000 - 2003
Occupation or position held	Chemist, Head of Galvanization Department
Education and Training	
Period Qualification awarded	2016-2019 PhD Student Thesis: "Nanomaterials based on yttrium and their applications in ontoelectronics"
Education or training organisation's name	Transilvania University, Materials Science and Engineering Faculty
Period Qualification awarded	1998 –2000 M.Sc. in Control of Environment Quality Thesis: " <i>Methods for determination of carbon monoxide</i> "
Education or training organisation's name	University of Bucharest, Chemistry Faculty
Period Qualification awarded	1993-1997 and 1998-2000 Chemist; Analytical chemistry Thesis: "Characterization and applications for chloride ion-selective electrodes"
Education or training organisation's name	University of Bucharest, Chemistry Faculty