



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA - SETTORE MATERIALI

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI  
INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI FOSFORI A  
BASE SILICATICA DA POLIMERI PRECERAMICI  
E NANO-FILLERS**

*Relatore: ING. ENRICO BERNARDO*

*Laureando: SAMUELE RUARO*

ANNO ACCADEMICO 2011/2012



# Sommario

<b>1. Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1 Fosfori: definizione.....	1
1.2 Fosfori silicatici.....	1
1.3 Tecnologia PDCs (Polymer Derived Ceramics).....	3
<b>2. Procedura sperimentale.....</b>	<b>5</b>
2.1 Materie prime.....	5
2.2 Formazione delle dispersioni.....	7
2.3 Trattamenti termici.....	8
2.4 Analisi cristallografica.....	10
2.5 Caratterizzazione ottica.....	12
<b>3. Silicati di ittrio.....</b>	<b>14</b>
3.1 Analisi XRD.....	15
3.1.1 Monosilicato di ittrio.....	15
3.1.2 Disilicato di ittrio.....	29
3.2 Analisi della luminescenza.....	29

<b>4. Silicato di zinco.....</b>	<b>34</b>
4.1 Analisi XRD.....	34
4.2 Analisi della luminescenza.....	35
<b>5. Meliliti.....</b>	<b>36</b>
5.1 Analisi XRD.....	37
5.1.1 Gehlenite.....	37
5.1.2 Akermanite.....	39
5.2 Analisi della luminescenza.....	40
<b>Conclusioni.....</b>	<b>42</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>43</b>

# 1. Introduzione

---

L'attività di tesi descritta nel presente elaborato ha avuto per oggetto la sintesi e la caratterizzazione di alcuni fosfori a base silicatica ottenuti da miscele di polimeri preceramici e fillers nanometrici, con l'aggiunta di un opportuno agente drogante. Verrà descritta la procedura sperimentale di sintesi e si confronteranno i risultati dell'analisi cristallografica e della caratterizzazione ottica.

## 1.1 Fosfori: definizione

Un fosforo è un materiale che, se eccitato da fasci di elettroni o da fotoni di appropriata lunghezza d'onda, emette radiazione elettromagnetica nel campo del visibile. Nel primo caso si parla di catodoluminescenza, nel secondo di fotoluminescenza.

L'attività di tesi ha riguardato la sintesi e caratterizzazione di fosfori fotoluminescenti in grado di emettere luce in seguito all'eccitazione con radiazione ultravioletta. Il fenomeno fisico alla base del loro funzionamento è la fluorescenza: la radiazione incidente eccita gli atomi del materiale (in questo caso quelli dell'elemento drogante), promuovendo un elettrone ad un livello energetico superiore ed entro poche decine di nanosecondi tale elettrone torna al livello di partenza emettendo luce a lunghezza d'onda maggiore rispetto alla radiazione incidente. L'effetto luminescente cessa al termine dell'esposizione del materiale alla sorgente eccitante.

## 1.2 Fosfori silicatici

Un silicato è un composto in cui il silicio dà luogo ad uno ione negativo, legandosi generalmente ad atomi di ossigeno. La carica dello ione negativo è bilanciata da uno o più cationi: esistono moltissimi anioni diversi, ciascuno dei quali può formare composti con vari cationi. Nella stragrande maggioranza dei silicati il silicio si trova al centro di una cella tetraedrica, i cui vertici sono occupati da 4 atomi di ossigeno. A volte questi tetraedri si presentano come gruppi  $\text{SiO}_4^{4-}$  isolati, ma più spesso condividono uno o più atomi di ossigeno legandosi tra loro e dando luogo a

particolari geometrie (planari, ad anello, a catena...). La parziale covalenza dei legami Si-O conferisce a questi composti un'elevata stabilità termica e chimica.

Alcuni tipi di silicati possono costituire la matrice ideale per determinati elementi (metalli di transizione o terre rare) in grado di fornire le proprietà luminescenti caratteristiche dei fosfori; ciò avviene grazie alla sostituzione di parte dei cationi del reticolo cristallino del composto silicatico con i cationi dell'agente drogante, le cui nuvole elettroniche, interagendo con quelle degli atomi circostanti, si deformano rendendo gli elettroni più esterni maggiormente suscettibili all'azione di una radiazione ultravioletta incidente, che fornendo loro energia li promuove ad un livello energetico superiore; tornando poi allo stato iniziale essi liberano energia sotto forma di luce visibile di lunghezza d'onda determinata.

Nell'attività di tesi sono stati presi in considerazione i seguenti silicati come matrici per la realizzazione di fosfori:

- Silicati di ittrio: monosilicato  $Y_2SiO_5$  (Y-MS) e disilicato  $Y_2Si_2O_7$  (Y-DS)
- Silicato di zinco  $Zn_2SiO_4$
- Gehlenite  $Ca_2Al_2SiO_7$  e akermanite  $Ca_2MgSi_2O_7$ , minerali isomorfi facenti parte del gruppo delle meliliti, le quali a loro volta sono costituite da soluzioni solide di questi due composti.

Come elementi droganti sono stati utilizzati l'eurobio per i silicati di ittrio e le meliliti e il manganese per il silicato di zinco.

Le caratteristiche di questi composti e dei fosfori da essi derivati verranno descritte in seguito.

Esistono diversi metodi per sintetizzare fosfori silicatici; il più semplice consiste in una reazione a stato solido in cui i reagenti in polvere vengono mescolati in quantità stechiometriche e quindi sottoposti a riscaldamento; tuttavia la limitata interdizione ionica caratteristica dei silicati rende difficoltoso il processo e generalmente per un buon risultato sono necessarie diverse ore e temperature elevate. Un altro metodo è la sintesi idrotermale, che consiste, in termini generali, nel riscaldamento di soluzioni (spesso acquose) di sali, ossidi, idrossidi o polveri metalliche a pressione e temperature elevate tramite l'utilizzo di un autoclave. Tecniche come lo spark plasma sintering o la deposizione chimica di vapore permettono di ottenere ceramici silicatici con limitate quantità di fasi vetrose secondarie, ma sono talmente complicate e costose da risultare sconvenienti per applicazioni su larga scala. Molto importante da considerare è anche il complesso metodo sol-gel, che utilizza come precursori il tetraetilortosilicato (TEOS) e, ad esempio, il nitrato di ittrio e l'acetato di zinco per i silicati di ittrio e il silicato di zinco rispettivamente.

Per la sintesi dei silicati nella nostra esperienza è stata utilizzata una tecnica innovativa denominata PDCs (Polymer Derived Ceramics), la quale fa uso di polimeri preceramici addizionati con filler nanometrici. Questo metodo verrà descritto nel paragrafo seguente.

### **1.3 Tecnologia PDCs (Polymer Derived Ceramics)**

In generale per polimeri preceramici si intendono tutti quei polimeri che, opportunamente riscaldati in atmosfera inerte o reattiva, si trasformano in materiali ceramici. Ad esempio i siliceni per temperature variabili all'incirca tra 500 e 800°C si decompongono, lasciando un ceramico contenente Si, O, C (a seconda dell'atmosfera di lavoro).

Questa tecnica viene detta PDCs (ovvero Polymer Derived Ceramics) e presenta indubbi vantaggi rispetto ad altre tecniche molto diffuse, come la tradizionale sinterizzazione di polveri: le temperature necessarie per ottenere gli stessi materiali sono notevolmente inferiori (con riduzione dei costi), inoltre è possibile produrre i componenti ceramici sfruttando le tradizionali tecniche di lavorazione delle materie plastiche, ottenendo così forme anche complesse (fibre, rivestimenti, ceramici porosi). Rispetto al metodo sol-gel, la tecnica PDCs si caratterizza per una resa ceramica generalmente superiore ed un miglior controllo della viscosità dei precursori, il quale a sua volta permette di limitare la contrazione globale dei materiali durante il processo.

In molti casi si usa aggiungere al polimero una seconda fase per:

- ridurre le contrazioni dimensionali e la formazione di cricche e pori in seguito al trattamento termico, che provoca la decomposizione del precursore polimerico con conseguente rilascio di gas e aumento di densità del materiale solido (filler passivo o riempitivo), e/o per
- sfruttare la reazione chimica tra i componenti, in modo tale da sintetizzare dei materiali ceramici con proprietà particolari (filler attivo).

I fillers passivi (costituiti da polveri ceramiche) semplicemente diluiscono il polimero preceramico, diminuendo la quantità di gas generato e la contrazione dimensionale ad esso associata, riducendo la probabilità che si formino cricche macroscopiche durante il processo; d'altronde i fillers attivi (costituiti da polveri metalliche o intermetalliche), a causa della loro reattività, formano fasi che si sviluppano con un significativo aumento di volume (dovuto alla variazione di densità da quella di un metallo a quella di un materiale ceramico) che contrasta la contrazione dimensionale; la presenza di particelle solide diminuisce la quantità di gas generato e la reazione in situ con il filler riduce la pressione locale di gas.

Il concetto di filler attivo è interessante: è chiaro infatti che variando semplicemente la natura e la quantità della seconda fase si possono ottenere con questa tecnica i ceramici più diversi, adoperando sempre lo stesso preceramico. Grazie alla moderna tecnologia è oggi disponibile sul mercato un vasto assortimento di nanopolveri (si tratta in particolare di ossidi), le quali offrono grandi potenzialità di interazione con materiali polimerici. Le particelle hanno dimensioni di poche decine di nanometri, perciò il rapporto superficie/volume e di conseguenza la reattività chimica sono molto elevati. Si possono creare facilmente delle sospensioni stabili di filler in soluzioni di polimero preceramico: quando quest'ultimo viene sciolto nel solvente si ottiene una dispersione a livello quasi-molecolare (cioè le catene polimeriche rimangono separate le une dalle altre), ne deriva un'ottima omogeneizzazione tra le fasi. In seguito è sufficiente essiccare le sospensioni per ottenere polveri nano-composite, destinate al trattamento termico (anche previa formatura).



## 2. Procedura sperimentale

---

In questa sezione verrà presentata la procedura sperimentale osservata durante l'attività di tesi. Verranno descritte le materie prime, la formazione delle dispersioni dei precursori, i trattamenti termici e gli strumenti per l'analisi cristallografica e la caratterizzazione ottica.

### 2.1 Materie prime

Come già descritto in precedenza la tecnica PDCs prevede l'utilizzo di un polimero preceramico che in questo caso funge da precursore della  $\text{SiO}_2$ . È stato scelto un silicone, ovvero un materiale nelle cui catene principali si alternano atomi di silicio e ossigeno: non vi sono atomi di carbonio, pertanto dalla sua decomposizione si ricava silice, necessaria alla reazione con il filler.

È stato utilizzato prevalentemente un polisilossano in polvere, il Silres MK prodotto dall'azienda Wacker (Monaco, Germania). Dalla sua scheda tecnica emerge che esso è ideale per la produzione di sospensioni, in quanto esibisce un'elevata reattività e resistenza al calore; inoltre presenta il più elevato contenuto di  $\text{SiO}_2$  di tutte le resine siliconiche prodotte dalla stessa azienda; si sa, grazie ad una precedente analisi termogravimetrica, che la resa del silicone MK (massa di silice finale/massa iniziale di polimero) vale circa 0,84.

Per la sintesi dell'akermanite è stato utilizzato anche un altro silicone, un Silres H62C (sempre della Wecker), che, essendo più reattivo del MK a parità di condizioni operative, ha permesso l'ottenimento di un composto di discreta qualità anche a temperatura più bassa rispetto a quella necessaria con il solo MK; si presenta sotto forma di liquido viscoso giallognolo, reticola velocemente già a  $150^\circ\text{C}$  e ha una resa che si aggira attorno allo 0,57.

Per quanto riguarda i fillers sono stati utilizzati i seguenti prodotti:

- Nanopolveri di  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  per i silicati di ittrio
- Nanopolveri di acetato diidrato di zinco e acetato tetraidrato di manganese per il silicato di zinco; in acqua distillata questi sali si dissociano in maniera pressoché completa, fornendo  $\text{ZnO}$  e  $\text{MnO}$  rispettivamente
- Nanopolveri di  $\text{CaCO}_3$  (che fornisce il reagente  $\text{CaO}$  durante il trattamento termico),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  per la gehlenite

- Nanopolveri di  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  per l'akermanite.

Le informazioni relative al grado di sostituzione dei cationi con gli ioni  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  sono state ricavate dalla letteratura.

I silicati di ittrio e le meliliti sono stati prima sintetizzati senza drogante per verificare l'efficacia della tecnica PDCs su questi composti ed evitare così l'eventuale spreco del costoso ossido di europio.

Nelle tabelle 1 e 2 sono riportate le frazioni in peso delle varie materie prime (colonna a sinistra) per ciascun composto da sintetizzare (riga in alto), calcolate in modo da avere i reagenti in quantità stechiometrica durante il processo di sintesi.

	Y-MS:Eu <sup>3+</sup>	Y-DS: Eu <sup>3+</sup>	Gehl.:Eu <sup>3+</sup>	Akerm.:Eu <sup>2+</sup>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>
Silres MK	0,2359	0,3824	0,1613	0,2054	0,1371
Silres H62C				0,2054	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7062	0,5717			
CaCO <sub>3</sub>			0,4881	0,4786	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,2860		
MgO				0,0978	
Acetato Zn					0,8153
Acetato Mn					0,0476
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0579	0,0459	0,0646	0,0128	

Tabella 1: frazioni ponderali delle materie prime per la sintesi dei silicati modificati con l'elemento drogante

	Y-MS	Y-DS	Gehlenite	Akermanite
Silres MK	0,2404	0,3876	0,1914	0,2066
Silres H62C				0,2066
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7596	0,6124		
CaCO <sub>3</sub>			0,5357	0,4885
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,2728	
MgO				0,0984

Tabella 2: frazioni ponderali delle materie prime per la sintesi dei silicati non modificati

## 2.2 Formazione delle dispersioni

Dopo aver calcolato le quantità in peso delle materie prime si è proceduto alla formazione delle dispersioni. Come solvente è stato usato prevalentemente l'isopropanolo (alcool isopropilico,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ), che è in grado di sciogliere efficacemente sia il silicone che i nano-fillers, ma ci si è serviti anche dell'acetone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ).

Per i silicati di ittrio e le meliliti si è proceduto nel modo seguente: per prima cosa si è preso un beaker graduato in vetro Pyrex, in cui si è versato dell'alcool isopropilico in una quantità compresa fra 10 e 20 millilitri per 5 grammi di polveri: non è necessario cercare un preciso rapporto polveri-solvente, in quanto quest'ultimo ha solamente lo scopo di facilitare l'omogeneizzazione tra polimero e filler, quindi in seguito viene fatto evaporare. La quantità è stata scelta perciò in modo da agevolare la dispersione delle polveri ed ottenere una sospensione finale sufficientemente stabile.

A questo punto nel beaker è stata introdotta un'ancoretta magnetica di dimensioni congrue, rivestita in teflon. Il contenitore è stato quindi collocato sopra ad un agitatore magnetico: questo strumento produce un campo magnetico rotante che induce la rotazione dell'ancoretta e di conseguenza il mescolamento della soluzione; un microprocessore a impulsi consente di ottenere un'ottima progressione della velocità di agitazione. Si è passati alla pesata del silicone e delle polveri tramite una bilancia analitica, con precisione di lettura di 0,1 mg. Il silicone è stato aggiunto per primo (nel caso dell'akermanite sono stati usati due tipi di silicone, il Silres MK e il Silres H62C), mantenendo sempre il solvente in agitazione; in seguito gli eventuali aggregati rimasti sono stati sciolti per mezzo di un sonicatore, cioè un apparecchio in grado di generare vibrazioni meccaniche con frequenze superiori ai 20 KHz (ultrasuoni). Queste vengono trasmesse in una vasca contenente acqua distillata, producendo il fenomeno della cavitazione: a causa di abbassamenti locali di pressione si formano delle bollicine di vapore all'interno del liquido, che poi implodono producendo un suono caratteristico. L'effetto energetico si propaga attraverso le pareti del beaker e favorisce la dissoluzione del soluto. Dopo l'aggiunta di ogni filler è stato necessario lasciare per 10-20 minuti il beaker nell'apparecchio ad ultrasuoni, in modo da ottenere alla fine una dispersione stabile di colore biancastro, simile al latte. In seguito essa è stata versata all'interno di un cristallizzatore in vetro dall'ampia superficie (recuperando l'ancoretta), quindi si è posto il contenitore in una stufa mantenuta alla temperatura costante di  $60^\circ\text{C}$ : si è così accelerata l'evaporazione del solvente, la cui temperatura di ebollizione a pressione atmosferica è di circa  $82^\circ\text{C}$ . Lentamente si sono formate delle crepe sulla superficie del materiale, che tendeva a staccarsi dal fondo del cristallizzatore sotto forma di scaglie: una volta che il solvente è completamente evaporato (non si avvertiva più l'odore dell'alcool) il contenitore è stato tolto dalla stufa e grattando

con una spatola sono state recuperate le polveri (contenenti silicone e nano-fillers intimamente mescolati), pronte per il trattamento termico finale.

Per il silicato di zinco si è dovuta utilizzare una procedura un po' più complicata e delicata: ad una soluzione di acetone e silicone è stata aggiunta una certa quantità (circa 0,7 grammi per 50 millilitri di solvente) di un tensioattivo, il Pluronic P-123, un copolimero a tre blocchi prodotto dalla BASF (Florham Park, New Jersey) avente formula  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  e che in acqua forma delle micelle in grado di incapsulare il silicone e i fillers favorendo l'omogeneizzazione della dispersione. In un altro beaker riempito di acqua distillata sono state versate le polveri di acetato diidrate di zinco e acetato tetraidrate di manganese, mantenendo nel frattempo mescolata la prima emulsione. Dopo aver lasciato entrambi i preparati nel bagno ad ultrasuoni per il tempo necessario, il primo con la resina siliconica è stato lentamente versato nel secondo mantenuto in agitazione. La dispersione ottenuta è stata sottoposta agli ultrasuoni per l'ultima volta prima di essere messa nella stufa per far evaporare i solventi. Il materiale ottenuto è stato infine macinato finemente e preparato così per il trattamento termico.

## 2.3 Trattamenti termici

Per i trattamenti in aria ci si è serviti di un forno elettrico ad induzione: esso presenta elementi riscaldanti in carburo di silicio ed è in grado di raggiungere temperature molto elevate (fino a  $1600^\circ\text{C}$ ), con la possibilità di impostare rampe di salita con velocità costante. Per contenere i materiali all'interno del forno sono stati scelti crogioli in allumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , materiale refrattario dall'ottima stabilità termica e chimica. È stata quindi impostata la temperatura d'arrivo e la velocità di salita (sempre di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). La temperatura finale è stata mantenuta costante per il tempo desiderato, quindi il forno è stato spento e lasciato raffreddare lentamente.

Durante la permanenza in forno hanno avuto luogo due reazioni chimiche molto importanti: per prima cosa il silicone contenuto nelle polveri ha subito una degradazione ossidativa ad opera dell'ossigeno presente nell'aria. Si sono sviluppati anidride carbonica e acqua, evaporati in forma gassosa; la decomposizione ha lasciato un materiale ceramico allo stato amorfo, la silice  $\text{SiO}_2$ . Progressivamente questa ha poi reagito con i fillers attivi, producendo così il silicato cercato.

Per alcune miscele preceramiche è stato eseguito anche un trattamento in azoto utilizzando un apposito forno tubolare Lindberg (Riverside, Michigan) in grado di funzionare in atmosfera controllata; in queste condizioni si può ottenere (almeno in teoria) una struttura con atomi di azoto

potanti invece che di ossigeno, causando il cosiddetto effetto nefelauxetico: gli orbitali atomici responsabili del fenomeno della fluorescenza caratteristico dei fosfori vengono deformati rispetto alle condizioni a seguito di un trattamento in aria, provocando un aumento dell'energia dell'onda elettromagnetica emessa dal materiale in seguito all'eccitazione dello stesso (ad esempio un fosforo ottenuto per trattamento in aria che emette luce rossa a seguito dell'eccitazione con UV potrebbe emettere luce azzurra se ottenuto per trattamento in N<sub>2</sub>). Nel nostro caso, ciò sarebbe dovuto al cambio dello stato di valenza dello ione europio drogante da +3 a +2.

La seguente tabella riassume i trattamenti eseguiti per le varie miscele preceramiche (i nomi dei composti rappresentano in questo caso le miscele preceramiche da cui derivano).

	Trattamento in aria (temperatura/tempo)	Trattamento in azoto (temperatura/tempo)
Y-MS (con e senza Eu)	1000°C / 1h, 3h 1200°C / 1h, 3h 1300°C / 1h, 3h	1300°C / 1h
Y-DS (con e senza Eu)	1300°C / 3h	1300°C / 1h
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	900°C / 1h 1000°C / 1h 1100°C / 1h	
Gehlenite (con e senza Eu)	1100°C / 1h 1200°C / 1h 1300°C / 1h, 3h	1300°C / 1h
Akermanite (senza Eu)	1100°C / 2h 1300°C / 3h	
Akermanite (con Eu)	1100°C / 2h (+ 5% in peso di nerofumo)  1100°C / 2h (+ 10% in peso di nerofumo)	

Tabella 3: trattamenti termici effettuati sulle miscele preceramiche

## 2.4 Analisi cristallografica

Per conoscere la qualità delle fasi presenti nel materiale dopo il trattamento termico ci si è serviti di un diffrattometro a raggi X (tecnica XRD, X-ray diffraction).

Il fatto che la lunghezza d'onda dei raggi X (tra 0,1 e 10 Å) sia confrontabile con la spaziatura degli atomi in un reticolo cristallino dà origine a fenomeni di diffrazione: Bragg assunse che la radiazione incidente fosse riflessa in modo speculare da parte di piani paralleli di atomi.

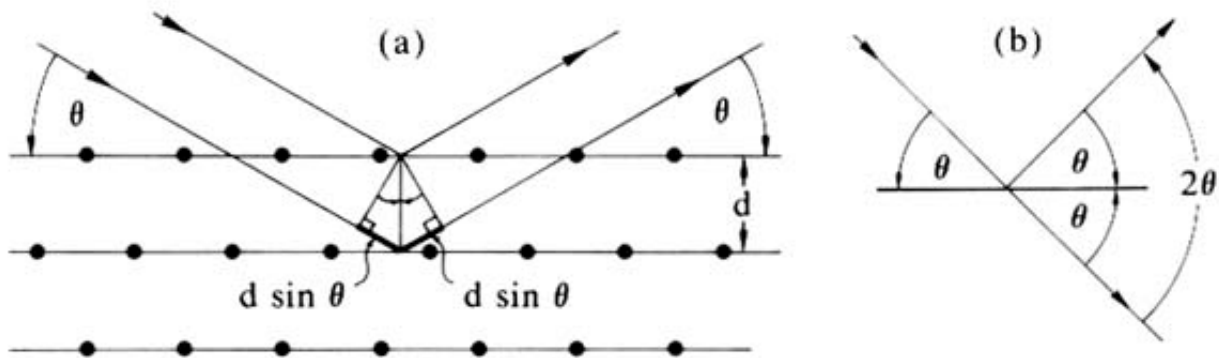


Figura 2.1: Diffrazione di raggi paralleli secondo Bragg

Come si può osservare in figura, la geometria del fenomeno comporta che la differenza di cammino tra raggi riflessi specularmente da due piani sia  $2d \sin \theta$ : solo quando questa differenza è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda  $\lambda$  si osserva un'interferenza costruttiva. La legge di Bragg si scrive quindi:

$$n\lambda = 2d \sin \theta ,$$

con  $d$  che rappresenta la distanza tra i piani in esame ed  $n$  l'ordine della riflessione.

Questa legge può quindi essere utilizzata per conoscere le distanze interplanari nel materiale in esame, variando la lunghezza d'onda dei raggi incidenti oppure l'angolo di incidenza.

Quando (come nel nostro caso) il campione da esaminare è policristallino ciascuna particella è orientata casualmente rispetto al fascio incidente, col risultato che ogni famiglia di piani cristallini è in grado di riflettere. Il metodo di diffrazione utilizza allora un diffrattometro per polveri, realizzato secondo la geometria Bragg-Brentano (vedi figura) e controllato elettronicamente.

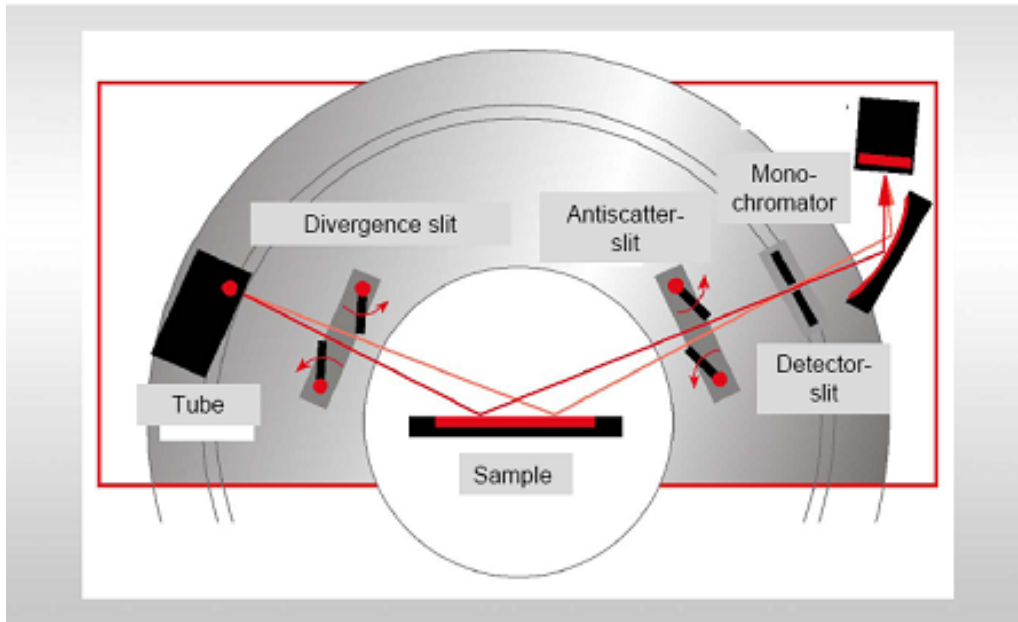


Figura 2.2: Schema di un diffrattometro con geometria Bragg-Brentano

Un generico diffrattometro è formato dai seguenti componenti:

- Tubo a raggi X (radiazione standard:  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,541874 \text{ \AA}$ )
- sistema di collimazione
- portacampione (in plastica, alluminio o vetro)
- monocromatizzatore della radiazione diffratta
- contatore di raggi X
- goniometro.

Il nostro strumento (D8 Advance, Bruker AXS) prevede moto di sorgente e rivelatore di fotoni con velocità angolari  $\theta$  coincidenti; essi descrivono un cerchio goniometrico di raggio fisso, al cui centro rimane fermo il campione. In questo modo il contatore va a raccogliere una ad una le intensità del segnale diffratto, che vengono infine riportate dal software in uno spettro in funzione dell'angolo  $2\theta$ .

Le informazioni ottenibili da un'analisi XRD sono molteplici:

- dalla posizione dei picchi si ricavano le distanze interplanari e quindi i parametri reticolari del materiale; inoltre è possibile identificare le fasi presenti attraverso l'archivio PDF (Powder Diffraction File, contenente informazioni cristallografiche per oltre 300000 fasi inorganiche ed organiche), consultabile
- dall'intensità dei picchi è possibile condurre un'analisi strutturale (posizione degli atomi nella cella elementare) e quantitativa (con degli standard di riferimento)

- dalla larghezza dei picchi si ricavano informazioni sulla dimensione dei cristalliti e sull'eventuale deformazione subita dagli stessi.

L'elaborazione delle informazioni fornite dallo spettro di diffrazione e l'identificazione delle fasi presenti nel materiale esaminato sono state effettuate tramite il software "Match!" dell'azienda Crystal Impact (Bonn, Germania).

## **2.5 Caratterizzazione ottica**

L'analisi dell'emissione luminosa è stata eseguita con uno spettrofluorimetro Jasco FP6300.

Il materiale da analizzare è stato setacciato in modo da ottenere una polvere finissima di particelle nanometriche; di questa, 10 milligrammi sono stati dispersi in una provetta contenente 10 millilitri di acqua distillata; la miscela è stata poi lasciata alcuni minuti nel sonicatore per disgregare eventuali agglomerati di particelle.

Con una pipetta usa e getta si è prelevato 1 millilitro di miscela, previa agitazione della stessa (è poco stabile), e lo si è trasferito all'interno di una cuvetta di quarzo da inserire nello strumento.

A basse concentrazioni (devono esserlo per garantire una buona sensibilità e accuratezza dello strumento) della sostanza fluorescente l'intensità della radiazione emessa è proporzionale alla concentrazione, quindi per poter confrontare i risultati è importante che questa sia la stessa per tutti i campioni da analizzare.

La figura 2.3 mostra in maniera schematica il funzionamento dello spettrofluorimetro: la luce emessa da una lampada ad arco di xeno (circa 150 W) viene scomposta da un monocromatore e una fenditura permette il passaggio della sola radiazione di lunghezza d'onda desiderata; questa colpisce il campione disperso nella cuvetta e la luce emessa dal materiale fluorescente viene scomposta da un secondo monocromatore; infine, tutte le componenti della radiazione emessa raggiungono progressivamente un fotomoltiplicatore, il quale consentirà ad un elaboratore elettronico di tracciare un grafico dell'intensità della radiazione emessa in funzione della lunghezza d'onda.



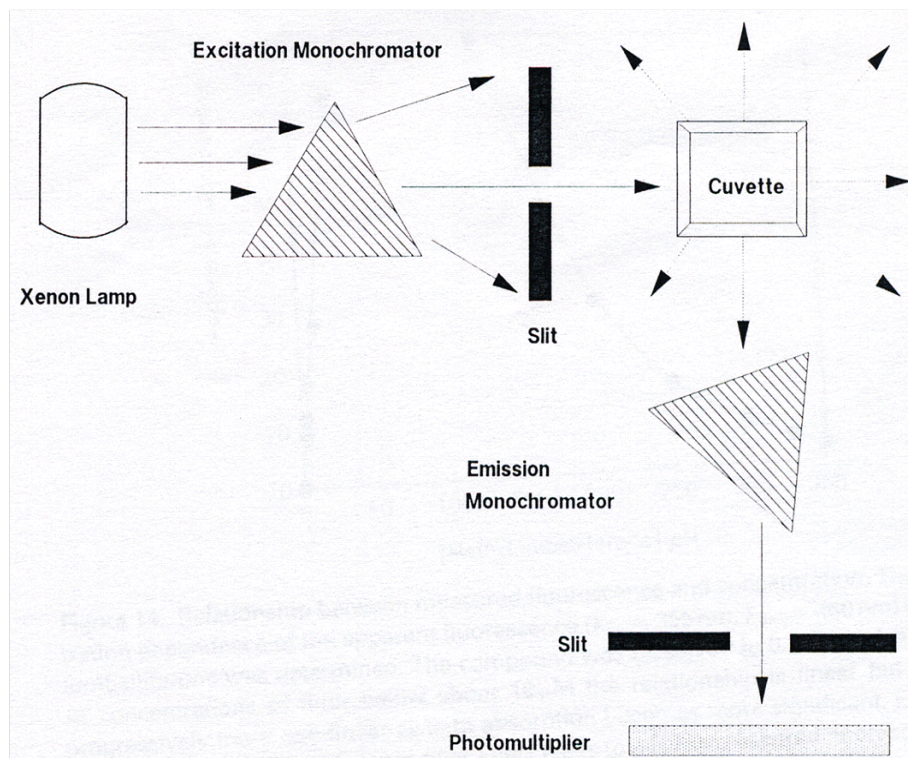


Figura 2.3: schema del funzionamento di uno spettrofluorimetro

### 3. Silicati di ittrio

Nell'attività di tesi sono stati presi in considerazione sia il monosilicato di ittrio  $Y_2SiO_5$  (Y-MS) che il disilicato di ittrio  $Y_2Si_2O_7$  (Y-DS), entrambi caratterizzati da un sistema cristallino monoclinico. In particolare nel primo i tetraedri caratteristici  $SiO_4^{4-}$  si mantengono separati l'uno dall'altro, debolmente legati da unità  $YO_6$  e  $YO_7$  (si tratta quindi di un nesosilicato); nel disilicato invece i tetraedri condividono a due a due un atomo di silicio, dando luogo a "tetraedri doppi"  $Si_2O_7^{6-}$  ancora legati da unità  $YO_6$  (appartiene perciò al gruppo dei sorosilicati).

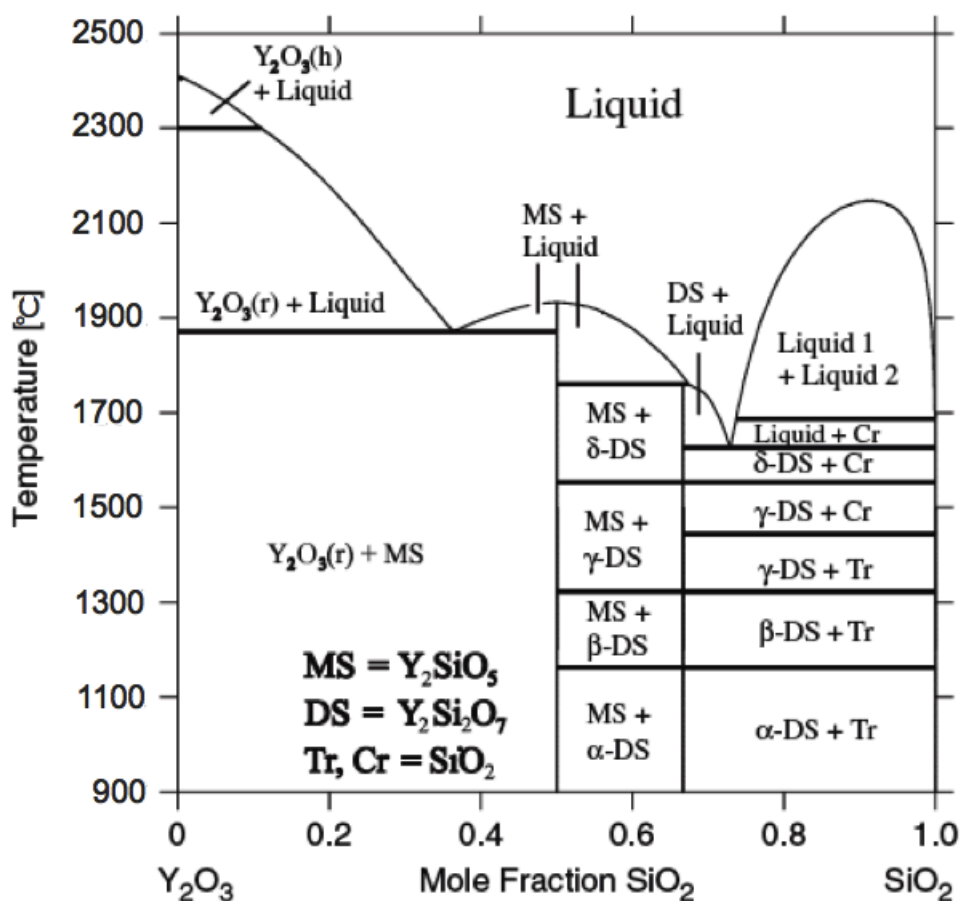


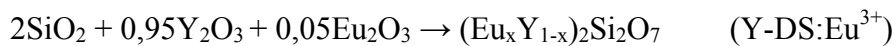
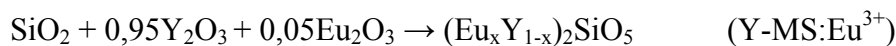
Figura 3.1: diagramma di fase del sistema  $Y_2O_3/SiO_2$ . Le frazioni molari di silice per il mono e il disilicato sono rispettivamente 0,5 e 0,666. "Tr" e "Cr" stanno rispettivamente per Tridimite e Cristobalite, due diverse forme cristalline della silice. Il DS esiste in quattro diverse forme allotropiche (chiamate  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  in ordine di temperatura crescente).

I fosfori derivati da questi silicati hanno formula rispettivamente:

- $(Eu_xY_{1-x})_2SiO_5$
- $(Eu_xY_{1-x})_2Si_2O_7$

Fra i valori di x suggeriti dalla letteratura è stato scelto 0,05.

Le reazioni sfruttate per la sintesi di questi composti sono:



### 3.1 Analisi XRD

#### 3.1.1 Monosilicato di ittrio

Confrontando gli spettri di diffrazione del monosilicato di ittrio si nota che quello relativo al trattamento a 1200 °C presenta un rapporto di altezza fra i picchi del silicato e dell'ittria ( $Y_2O_3$ ) leggermente maggiore rispetto a quello relativo al trattamento a 1000 °C: ciò significa che un aumento della temperatura di trattamento termico porta alla diminuzione della quantità di ittria non reagita residua.

Il trattamento a 1300 °C ha prodotto una fase (denominata X2) diversa da quella ottenuta alle temperature inferiori (denominata X1); i picchi si presentano piuttosto stretti e alti su di un fondo piatto: ciò sta a indicare che il materiale sintetizzato è altamente cristallino; è ancora presente una piccola quantità di ittria residua.

### Ittrio-monosilicato (Y-MS) - tempo trattamento: 1h

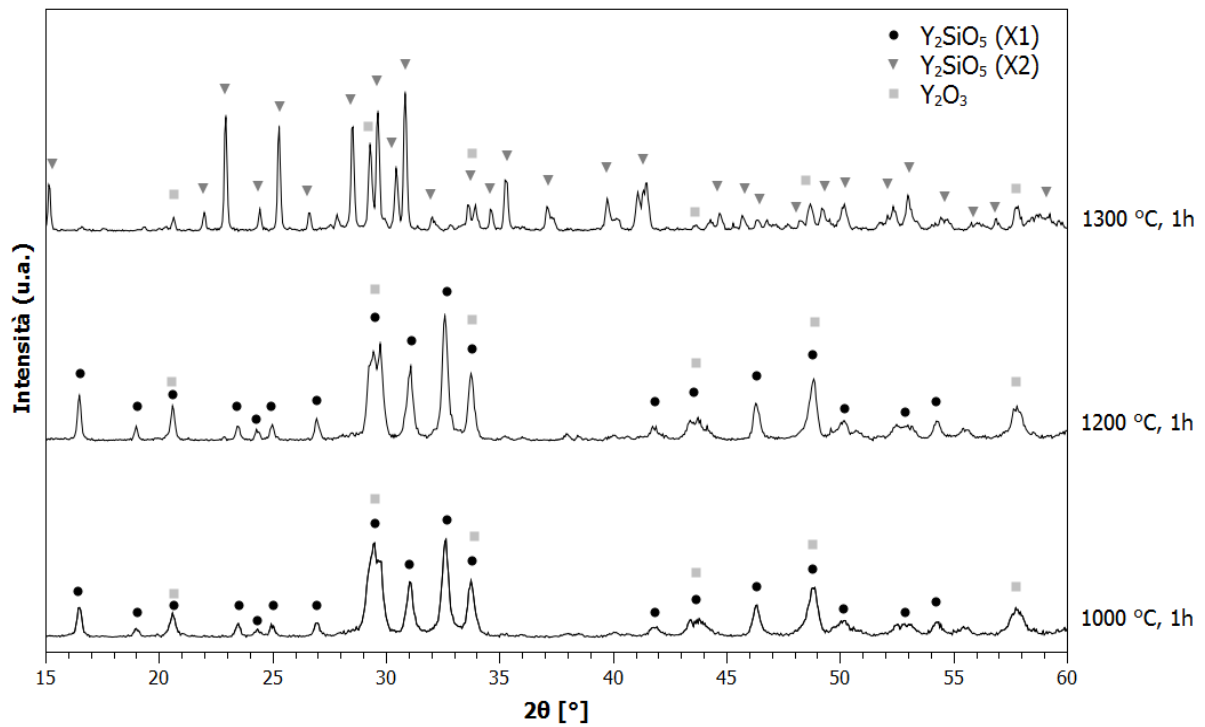


Figura 3.2: confronto fra gli spettri di diffrazione del monosilicato di ittrio sottoposto a trattamento termico di 1 ora

### Ittrio-monosilicato (Y-MS) - tempo trattamento: 3h

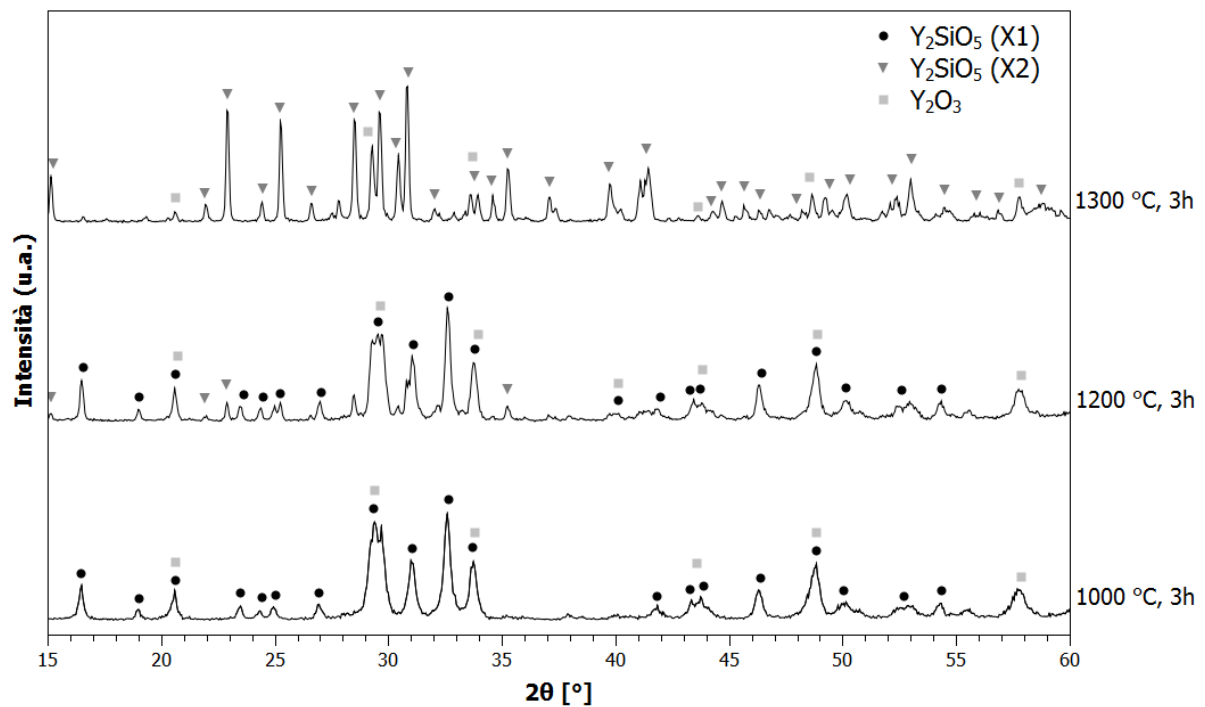


Figura 3.3: confronto fra gli spettri di diffrazione del monosilicato di ittrio sottoposto a trattamento termico di 3 ore

La figura 3.4 mostra che aumentando il tempo di permanenza in forno a 1000 °C da 1 a 3 ore i picchi del monosilicato di ittrio tendono ad restringersi (si notano punte leggermente più acuminate): ciò indica un aumento del grado di cristallinità (un restringimento dei picchi rappresenta un aumento della dimensione media dei cristalliti). Tale miglioramento non è apparentemente visibile nel caso di trattamento a 1300 °C (figura 3.6), tuttavia il tempo di permanenza in forno ha effetto evidente sulle proprietà ottiche, come si vedrà in seguito. Da notare infine che dopo 3 ore a 1200 °C si è formata anche una piccola quantità di fase X2 (figura 3.5). La quantità relativa di ittria residua non sembra diminuire significativamente all'aumentare del tempo di trattamento.

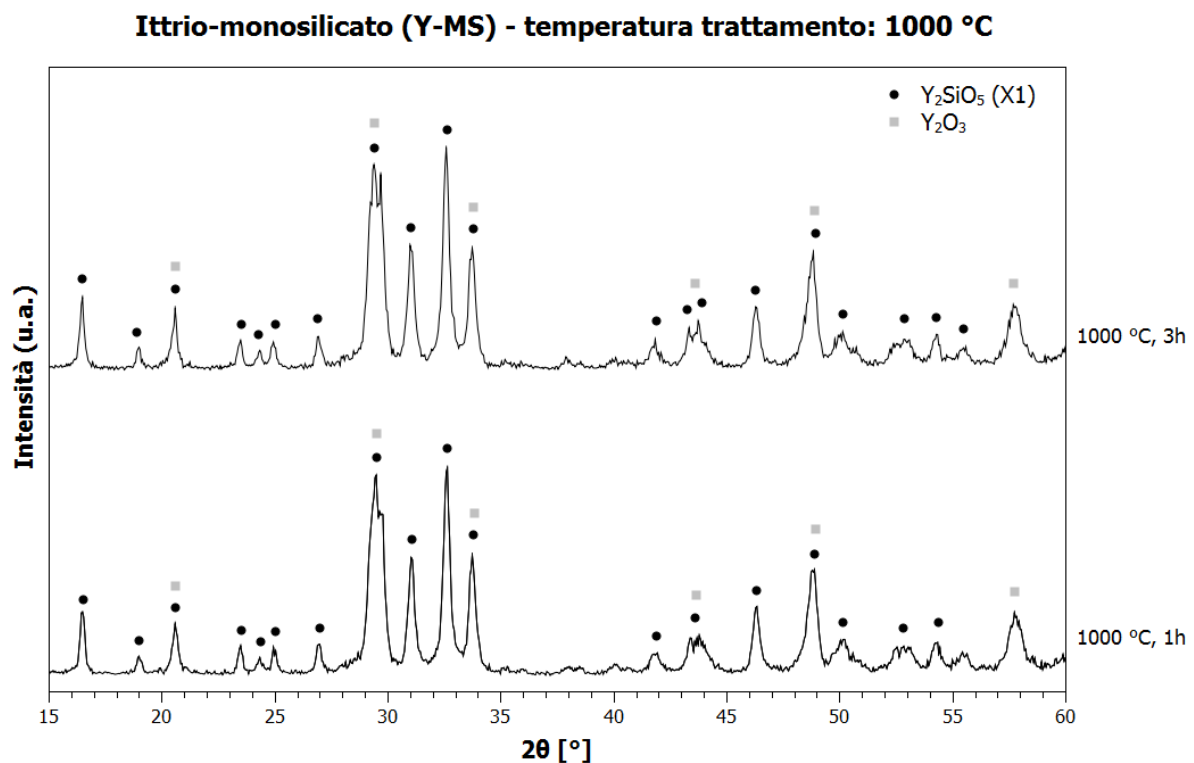


Figura 3.4: confronto fra gli spettri di diffrazione del monosilicato di ittrio sottoposto a trattamento termico di 1000 °C

**Ittrio-monosilicato (Y-MS) - temperatura trattamento: 1200 °C**

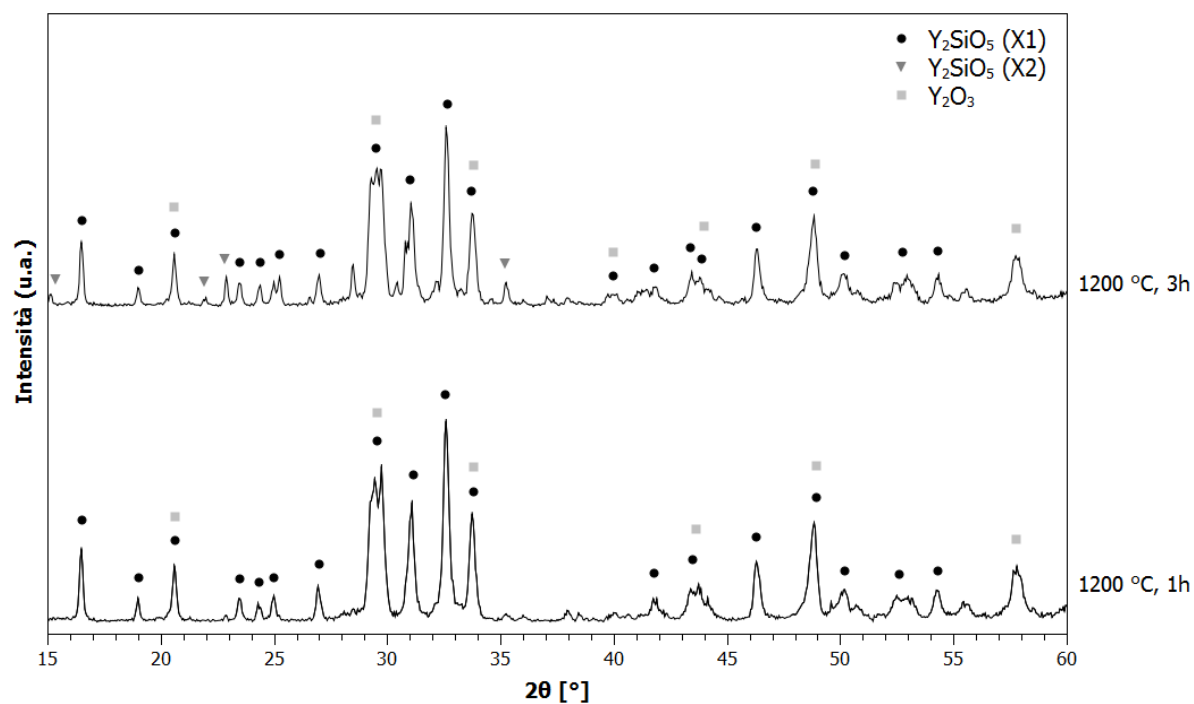


Figura 3.5: confronto fra gli spettri di diffrazione del monosilicato di ittrio sottoposto a trattamento termico di 1200 °C

**Ittrio-monosilicato (Y-MS) - temperatura trattamento: 1300 °C**

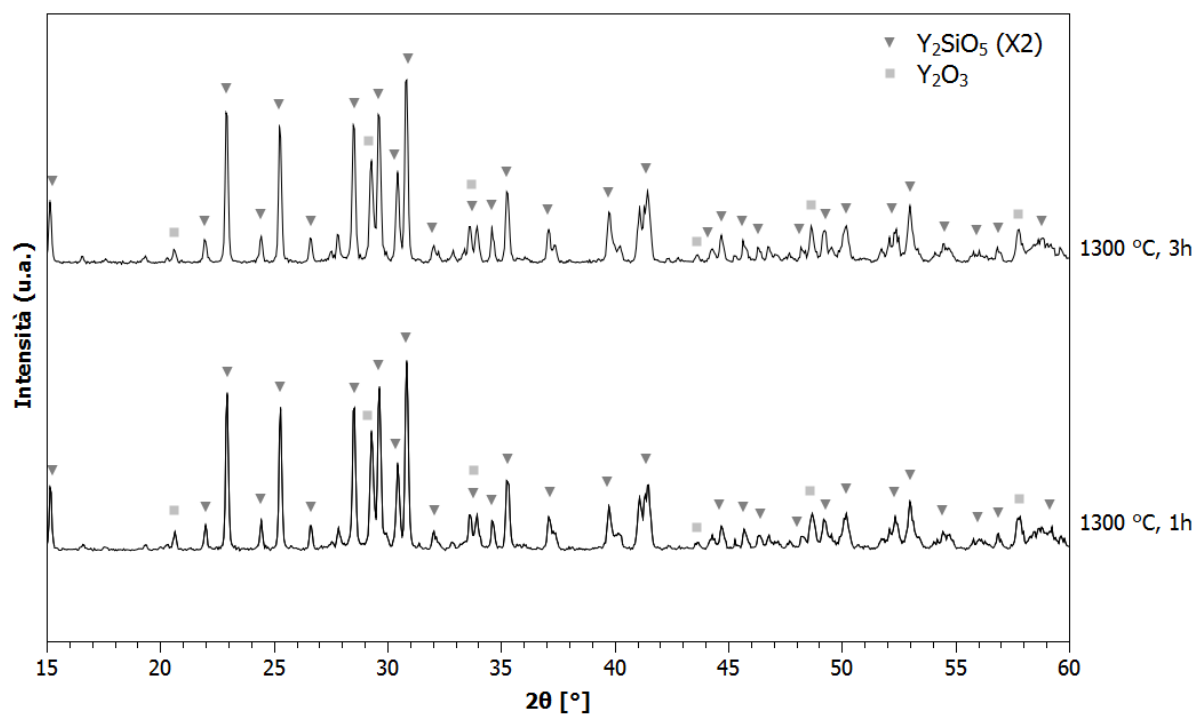


Figura 3.6: confronto fra gli spettri di diffrazione del monosilicato di ittrio sottoposto a trattamento termico di 1300 °C

Verificata l'efficacia della tecnica PDCs per sintetizzare il Y-MS, si è proceduto alla sintesi del silicato drogato con europio, ossia del fosforo vero e proprio.

Le figure che seguono (3.7-3.12) mettono a confronto gli spettri di diffrazione del Y-MS e del Y-MS drogato con europio a parità temperatura di trattamento e tempo di permanenza in forno. Si nota immediatamente che il composto drogato presenta picchi di ittria piuttosto alti rispetto a quelli del silicato, mostrando dunque di avere una maggior quantità relativa di ittria residua rispetto al composto puro, e questo vale per tutti i trattamenti effettuati. Si nota poi che a 1200 °C e 3 ore di trattamento termico non si sviluppa più alcuna quantità significativa di fase X2.

Se esposte a radiazione UV le polveri di Y-MS drogato assumono una colorazione rosa vivo (risultato della combinazione del bianco della polvere con il rosso emesso per fluorescenza), indice che il fosforo è stato sintetizzato con successo.

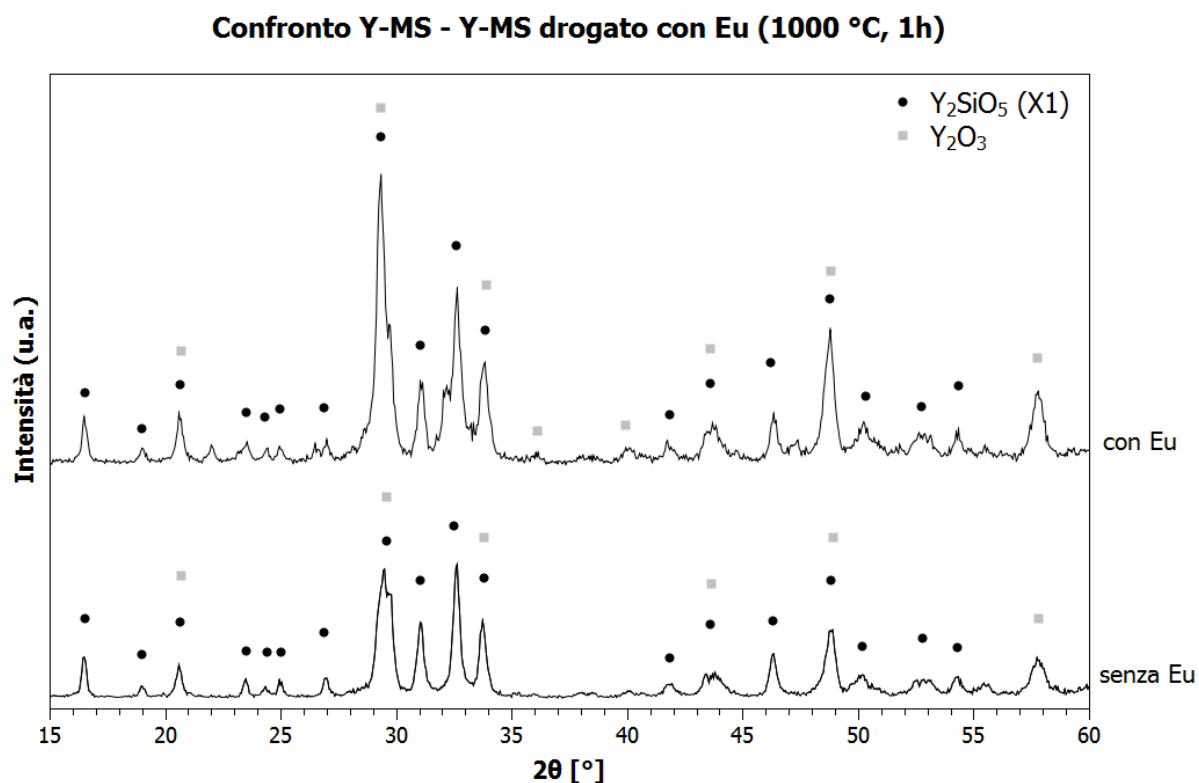


Figura 3.7: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio puro e drogato con europio trattati a 1000 °C per 1 ora

**Confronto Y-MS - Y-MS drogato con Eu (1000 °C, 3h)**

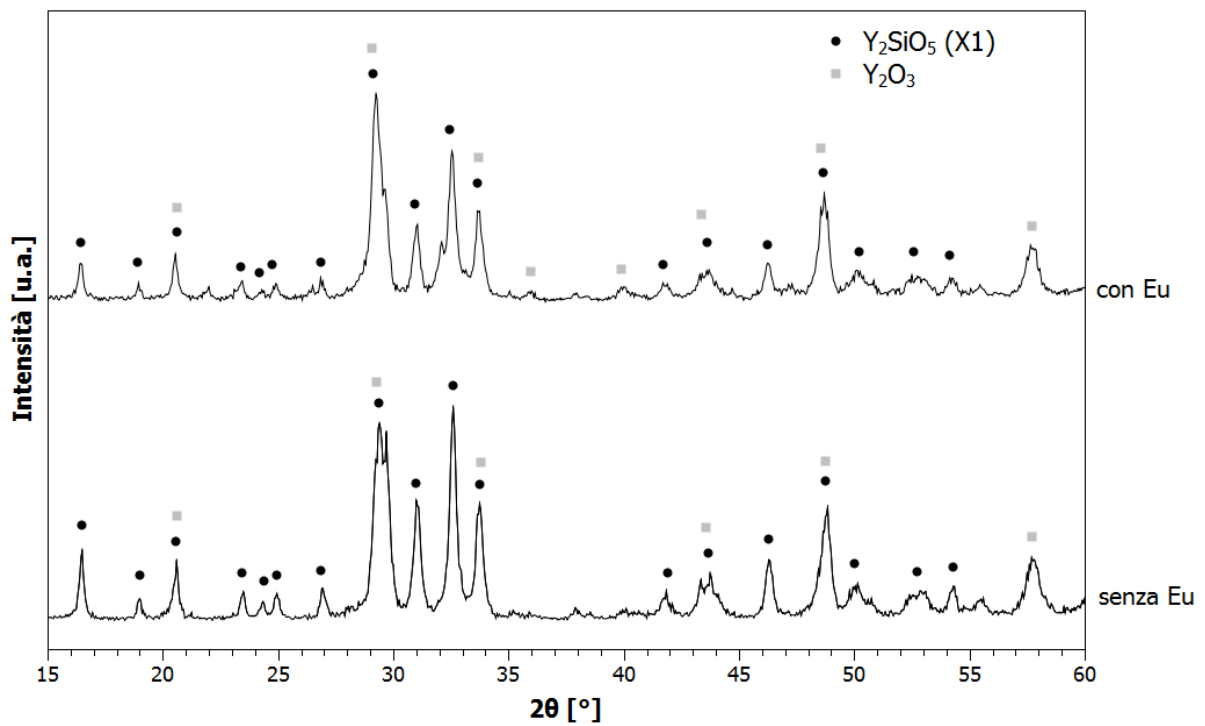


Figura 3.8: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio puro e drogato con europio trattati a 1000 °C per 3 ore

**Confronto Y-MS - Y-MS drogato con Eu (1200 °C, 1h)**

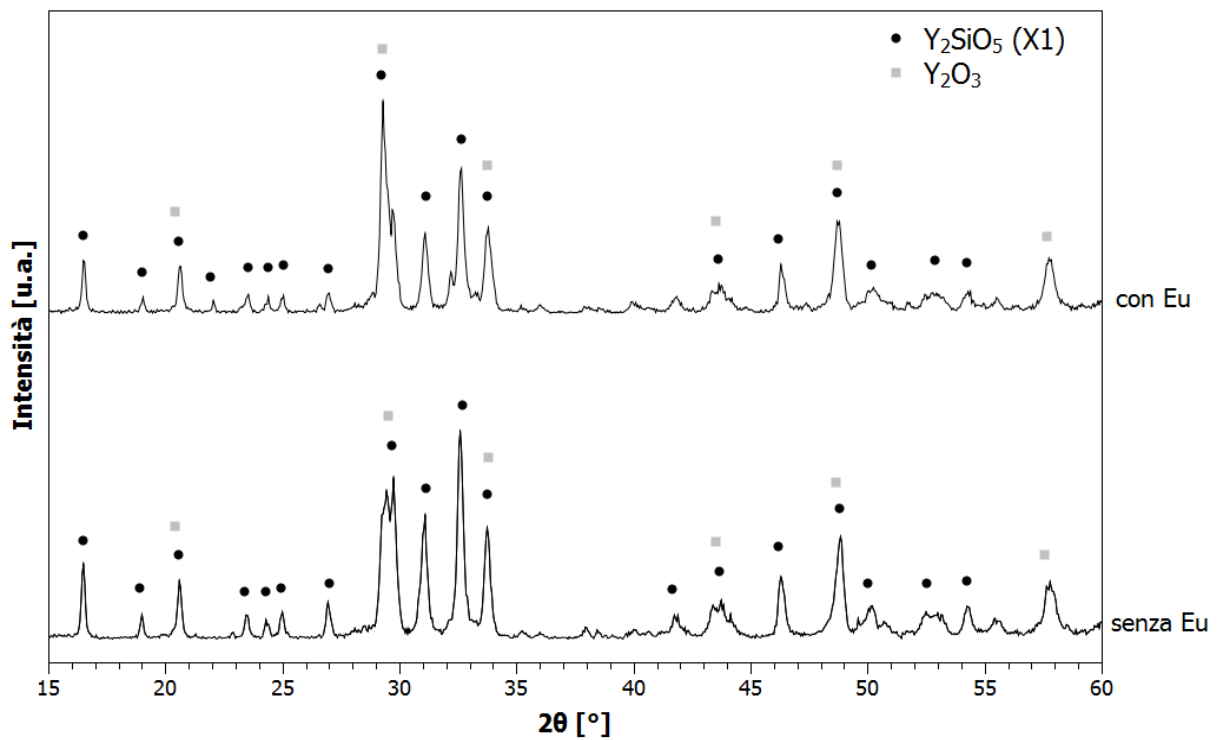


Figura 3.9: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio puro e drogato con europio trattati a 1200 °C per 1 ora



### Confronto Y-MS - Y-MS drogato con Eu (1200 °C, 3h)

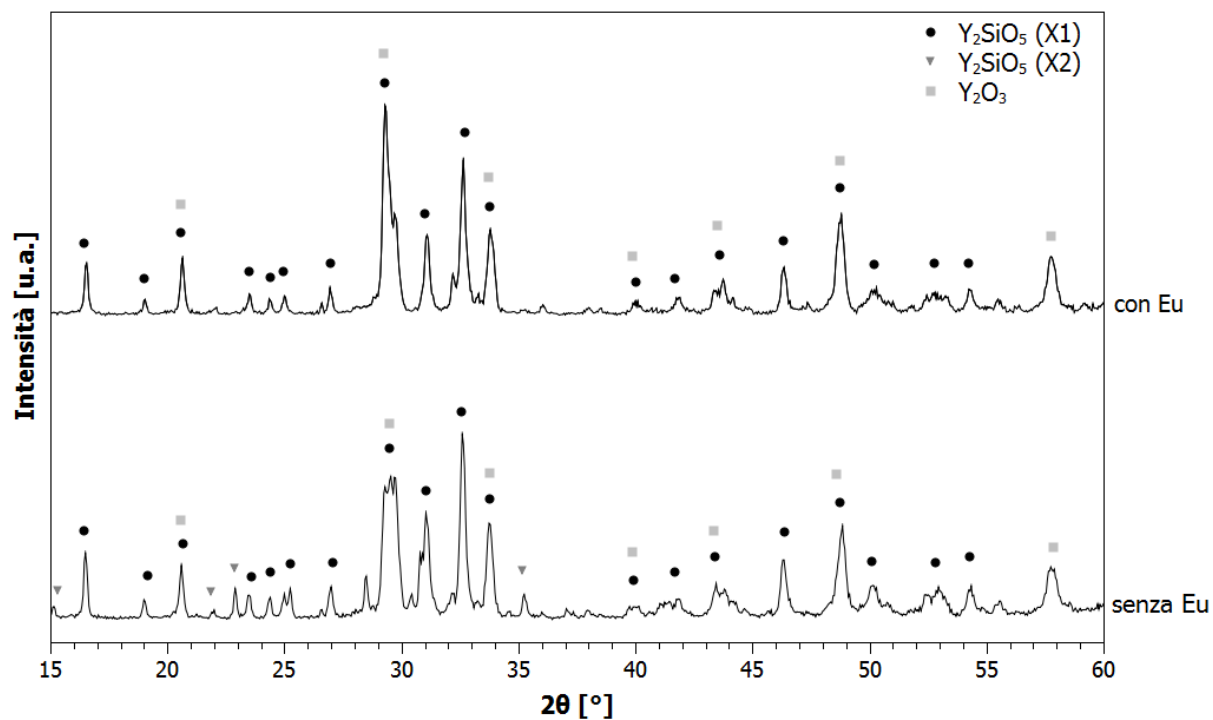


Figura 3.10: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio puro e drogato con europio trattati a 1200 °C per 3 ore

### Confronto Y-MS - Y-MS drogato con Eu (1300 °C, 1h)

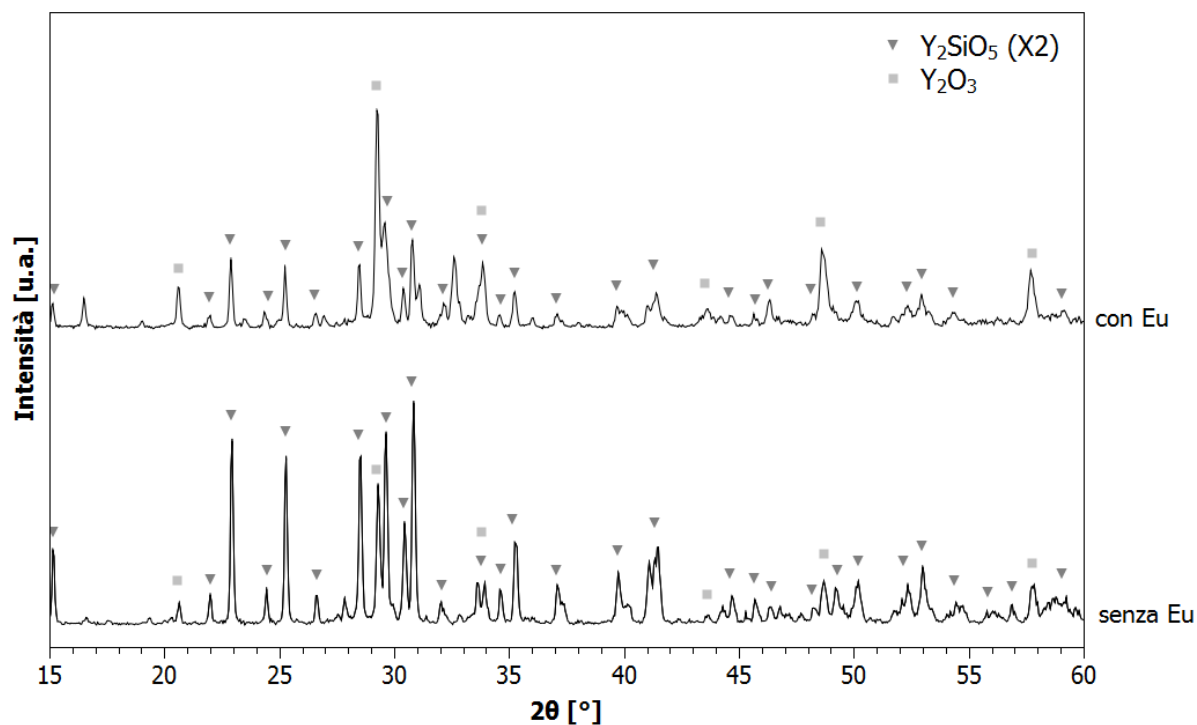


Figura 3.11: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio puro e drogato con europio trattati a 1300 °C per 1 ora

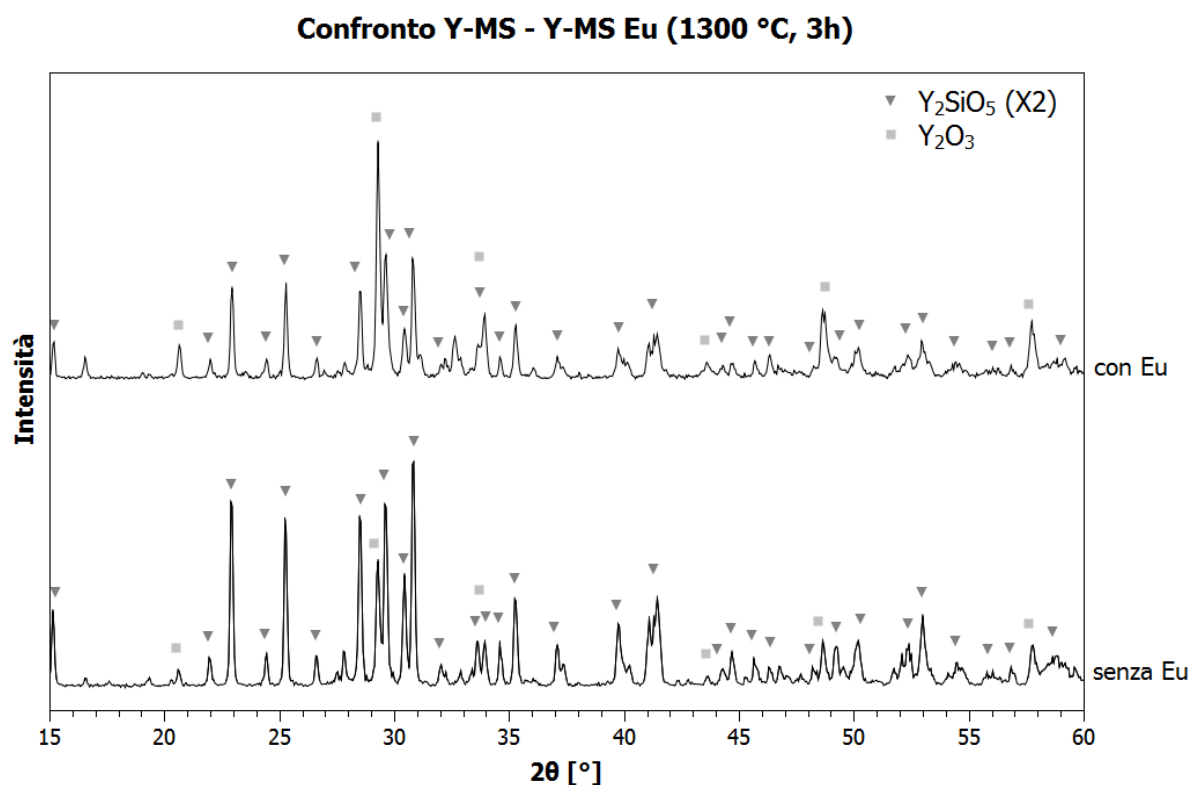


Figura 3.12: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio puro e drogato con europio trattati a 1300 °C per 3 ore

Per cercare di diminuire la quantità relativa di ittria residua non reagita rispetto al prodotto desiderato si ha provato a sintetizzare il silicato (e quindi il fosforo) partendo da una miscela preceramica contenente il 10% in peso di silicone MK in eccesso. Si può notare dal confronto degli spettri di diffrazione (figure 3.13-3.18) che non si sono verificati sostanziali miglioramenti per quanto riguarda il silicato puro. Neanche gli spettri del silicato drogato presentano variazioni significative, tranne che per il picco a circa 29,5° caratteristico dell'ittria: esso risulta visibilmente abbassato e ciò potrebbe essere dovuto proprio ad una diminuzione di ittria residua.

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK (1000 °C, 1h)**

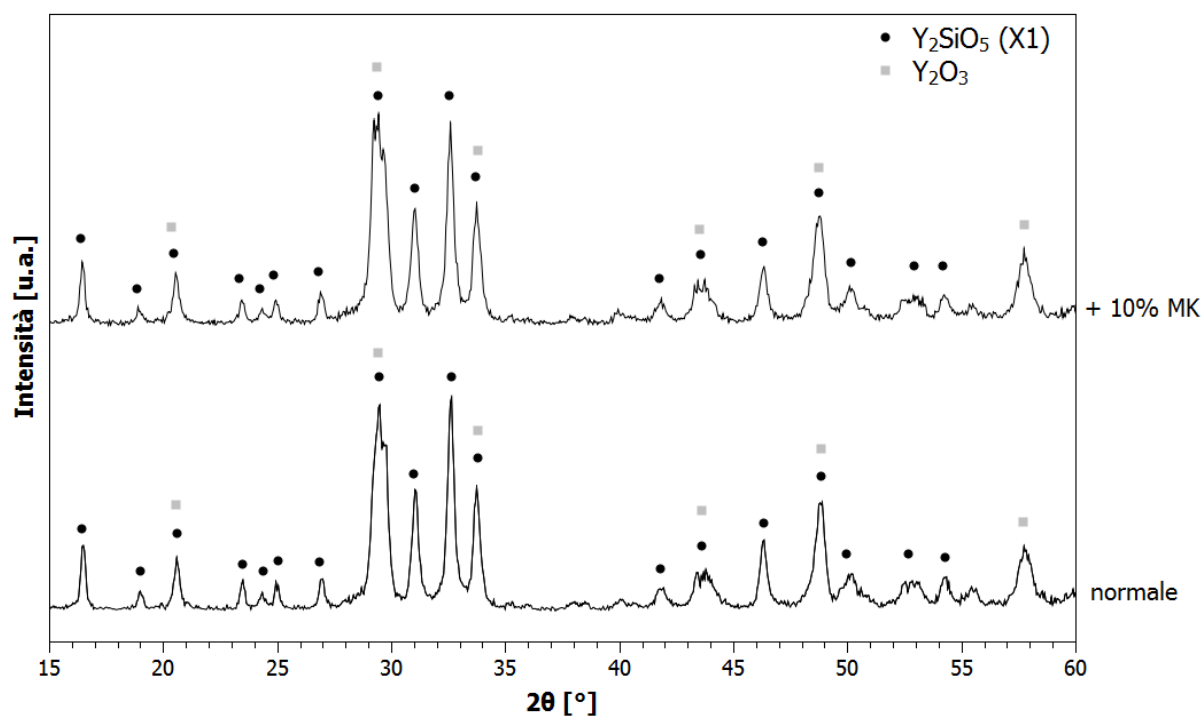


Figura 3.13: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1000 °C, 1 ora)

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK (1000 °C, 3h)**

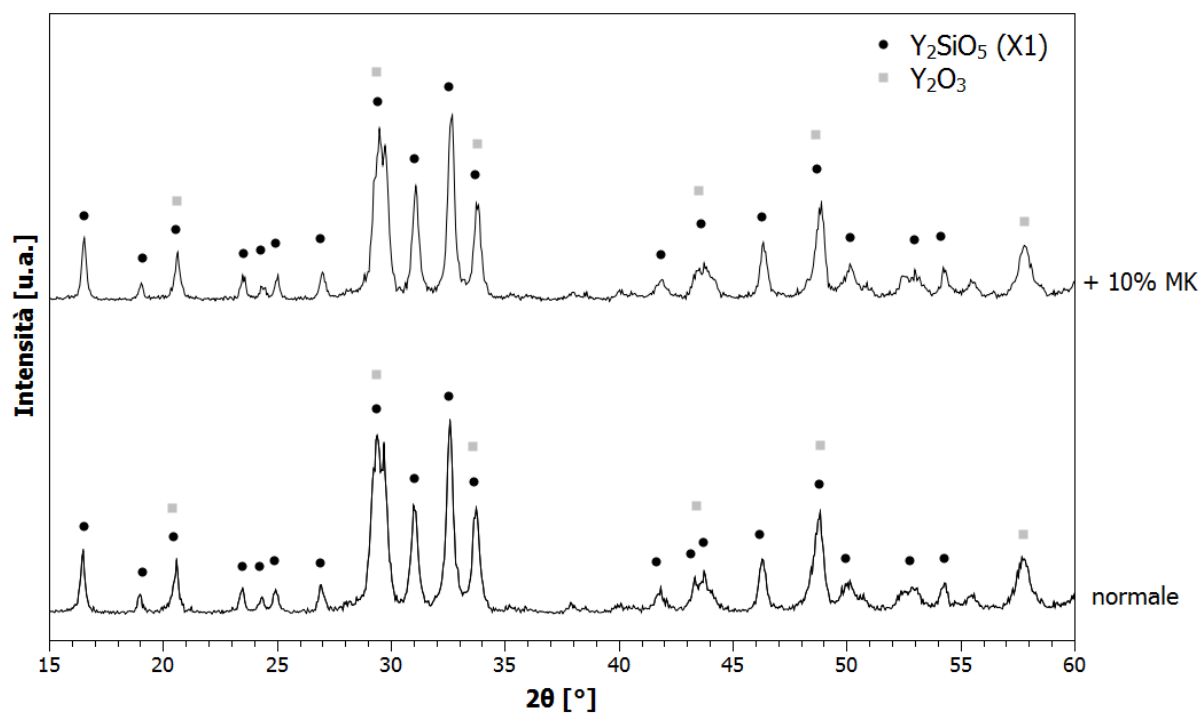


Figura 3.14: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1000 °C, 3 ore)

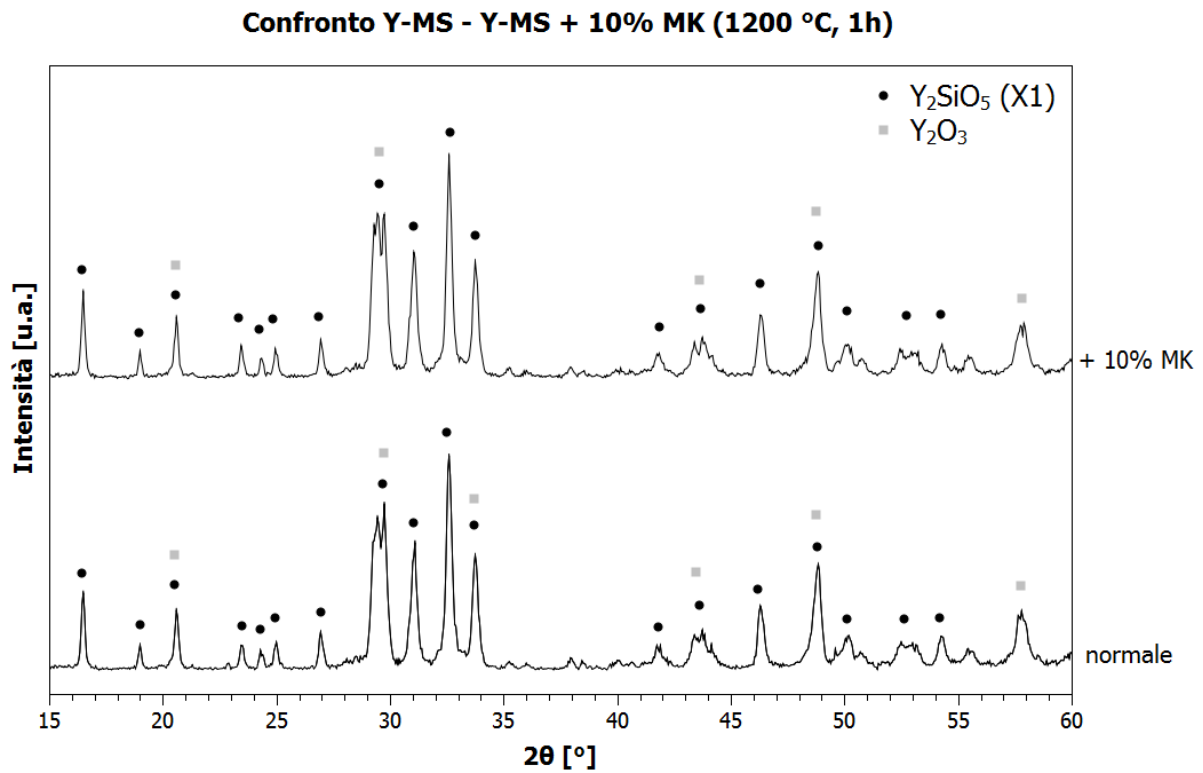


Figura 3.15: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1200 °C, 1 ora)

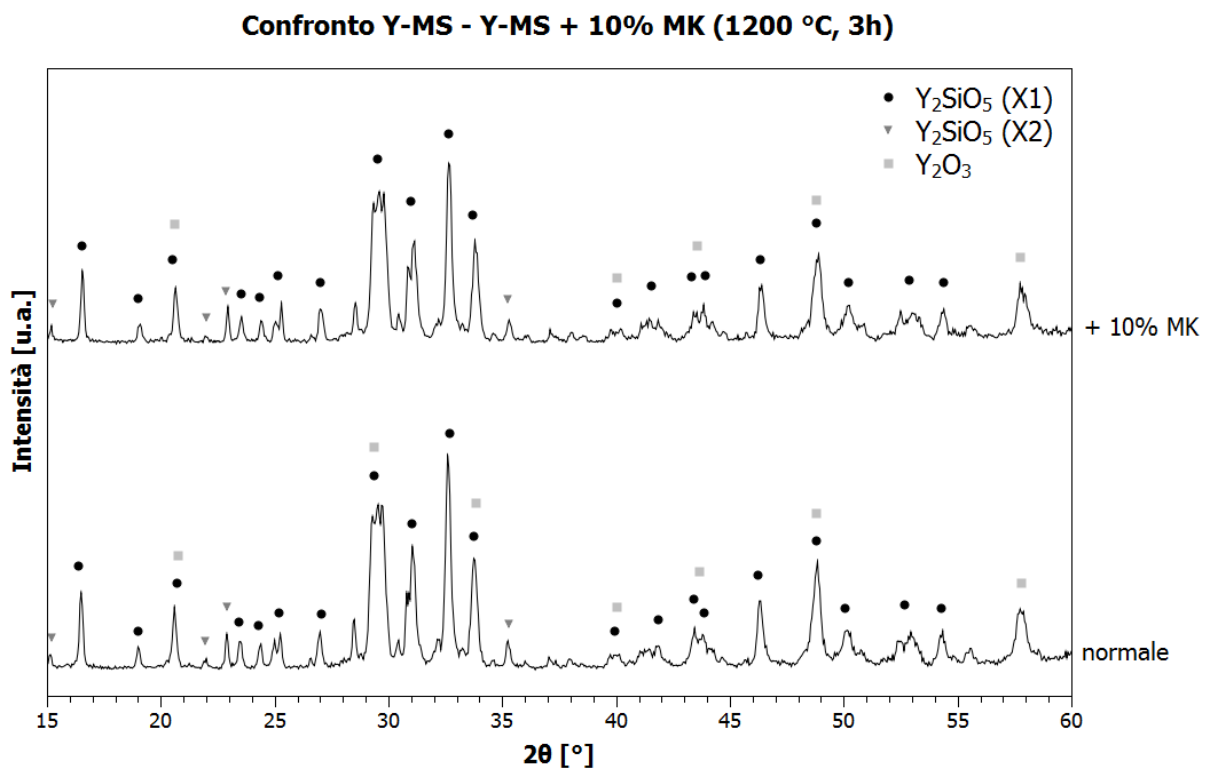


Figura 3.16: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1200 °C, 3 ore)

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK (1300 °C, 1h)**

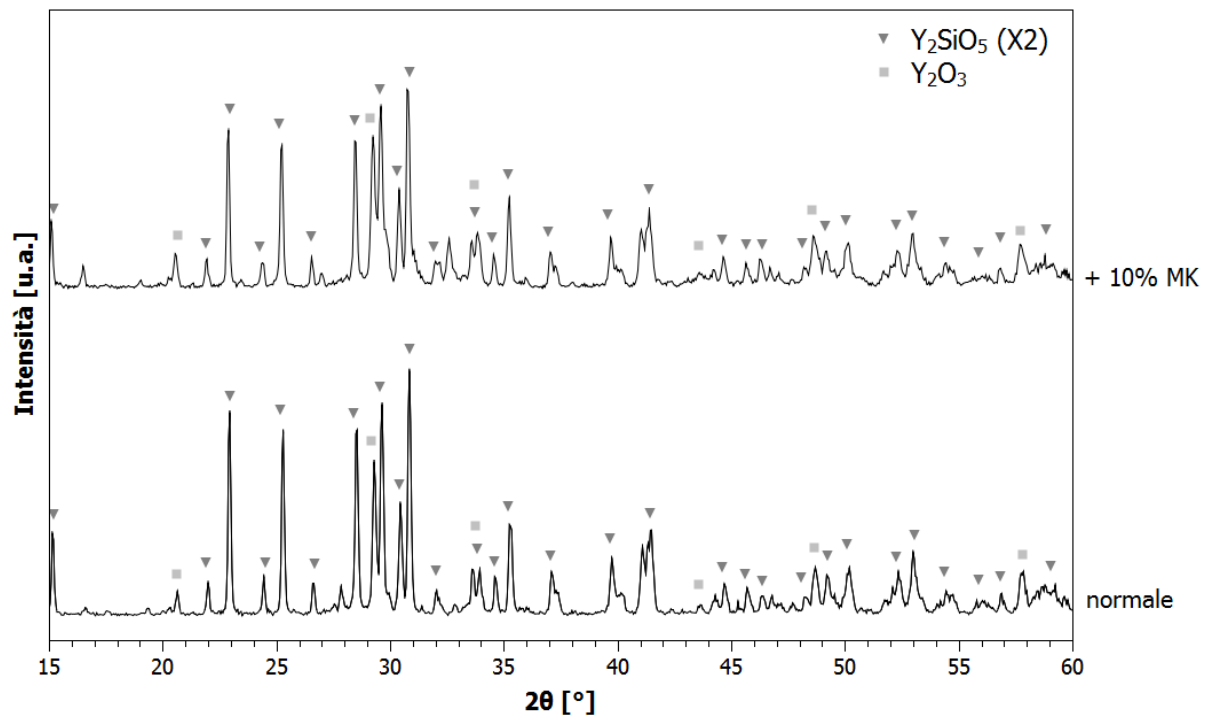


Figura 3.17: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1300 °C, 1 ora)

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK (1300 °C, 3h)**

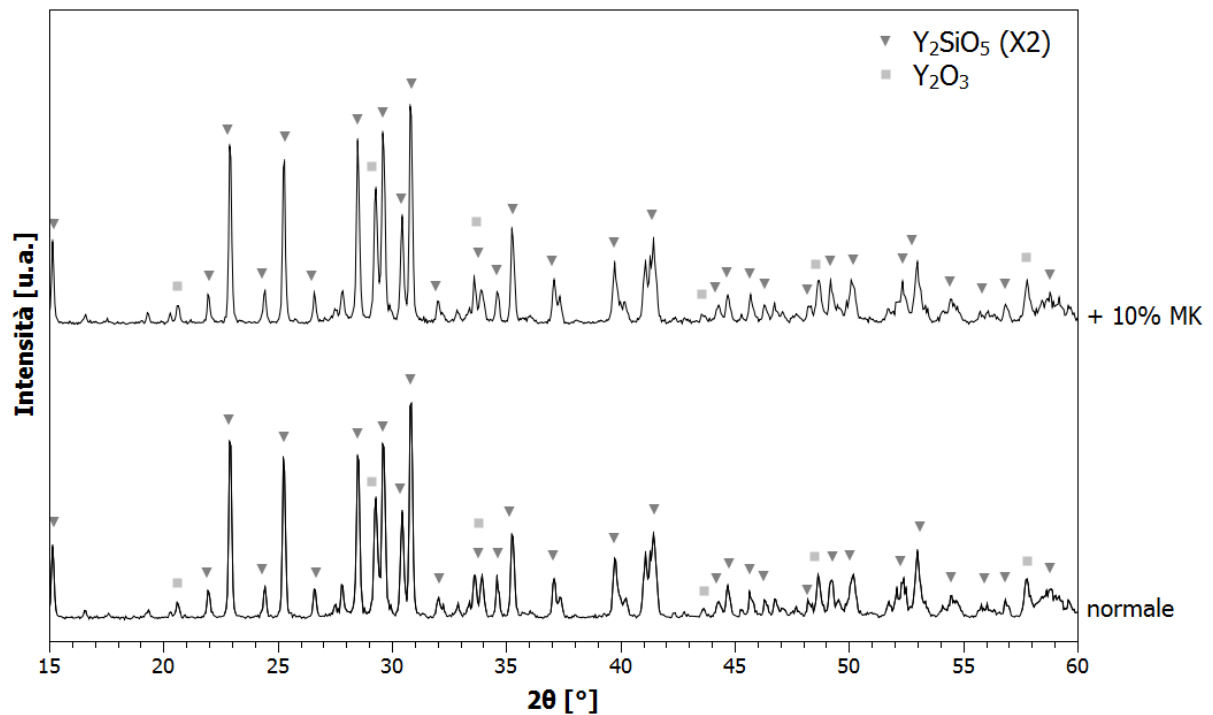


Figura 3.18: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1300 °C, 3 ore)

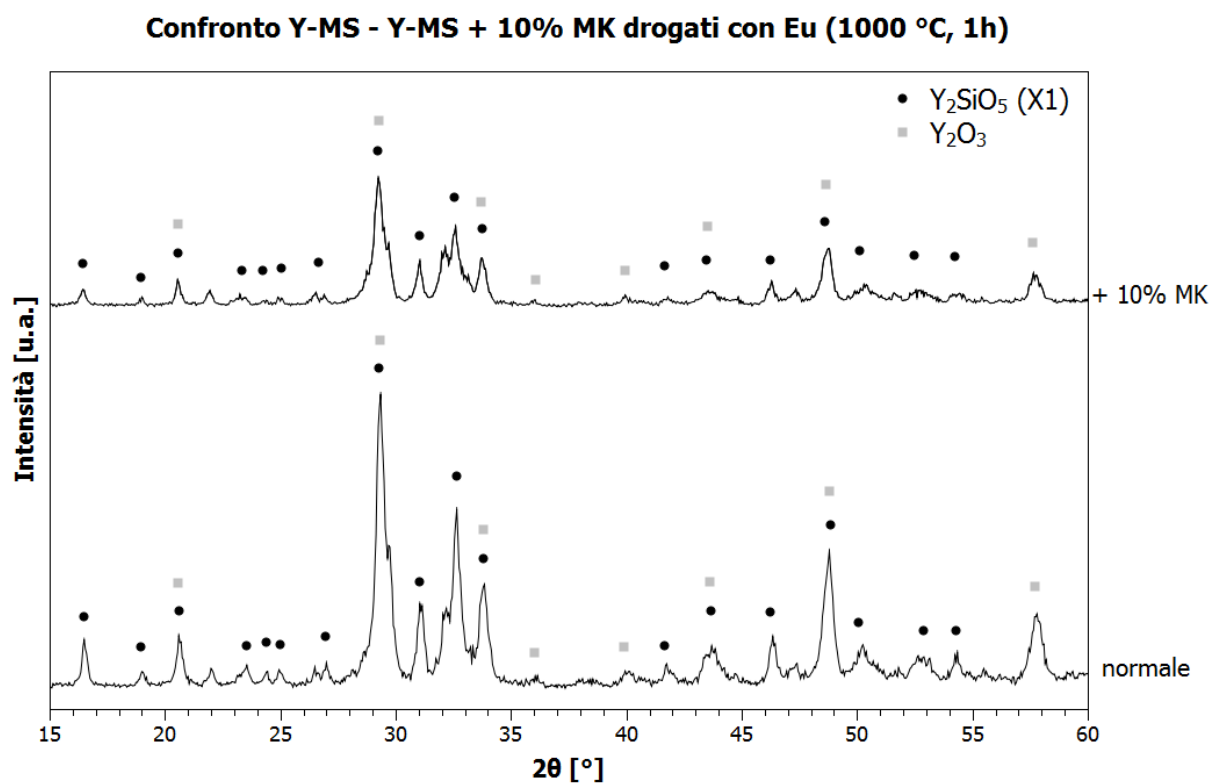


Figura 3.19: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio drogati con europio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1000 °C, 1 ora)

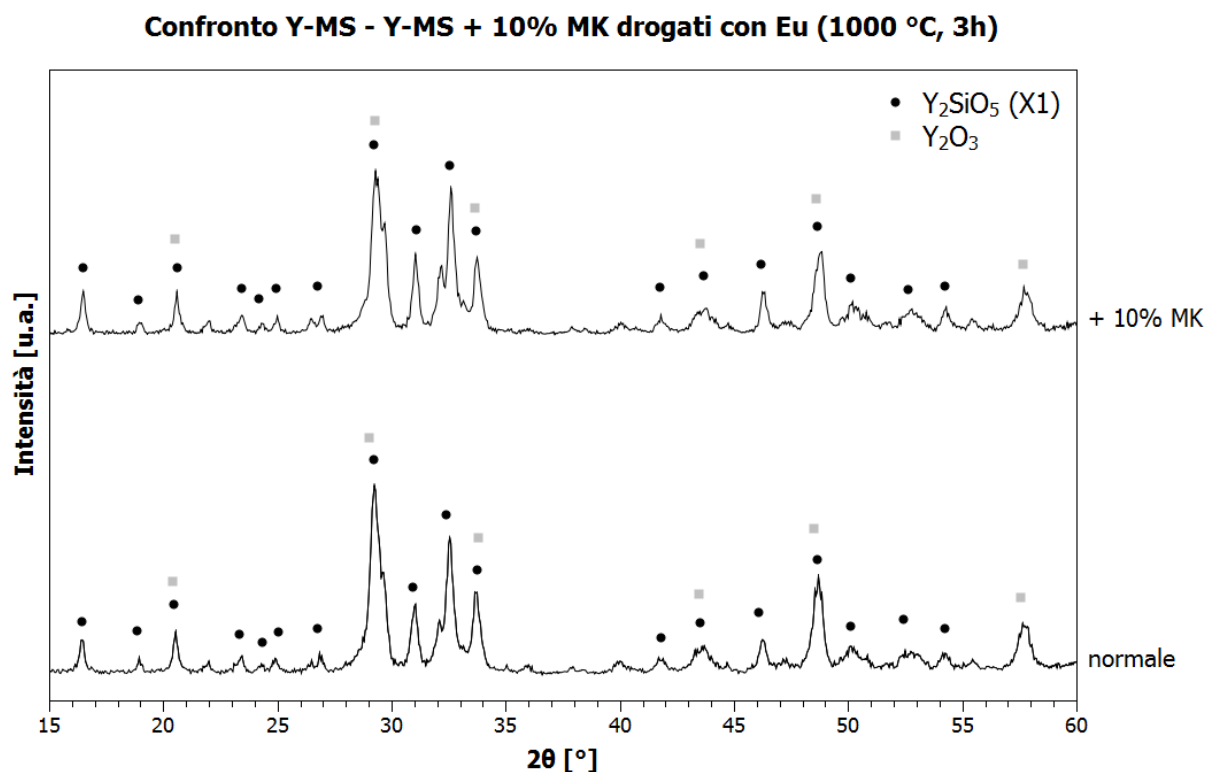


Figura 3.20: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio drogati con europio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1000 °C, 3 ore)

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK drogati con Eu (1200 °C, 1h)**

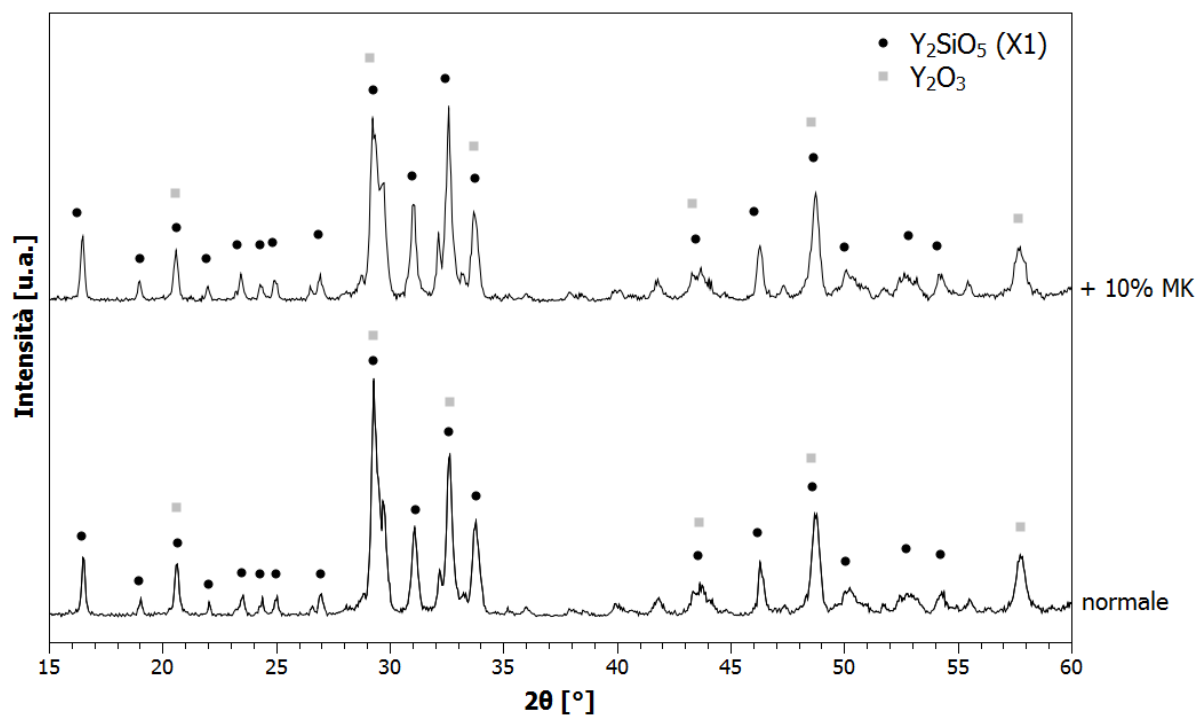


Figura 3.21: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio drogati con europio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1200 °C, 1 ora)

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK drogati con Eu (1200 °C, 3h)**

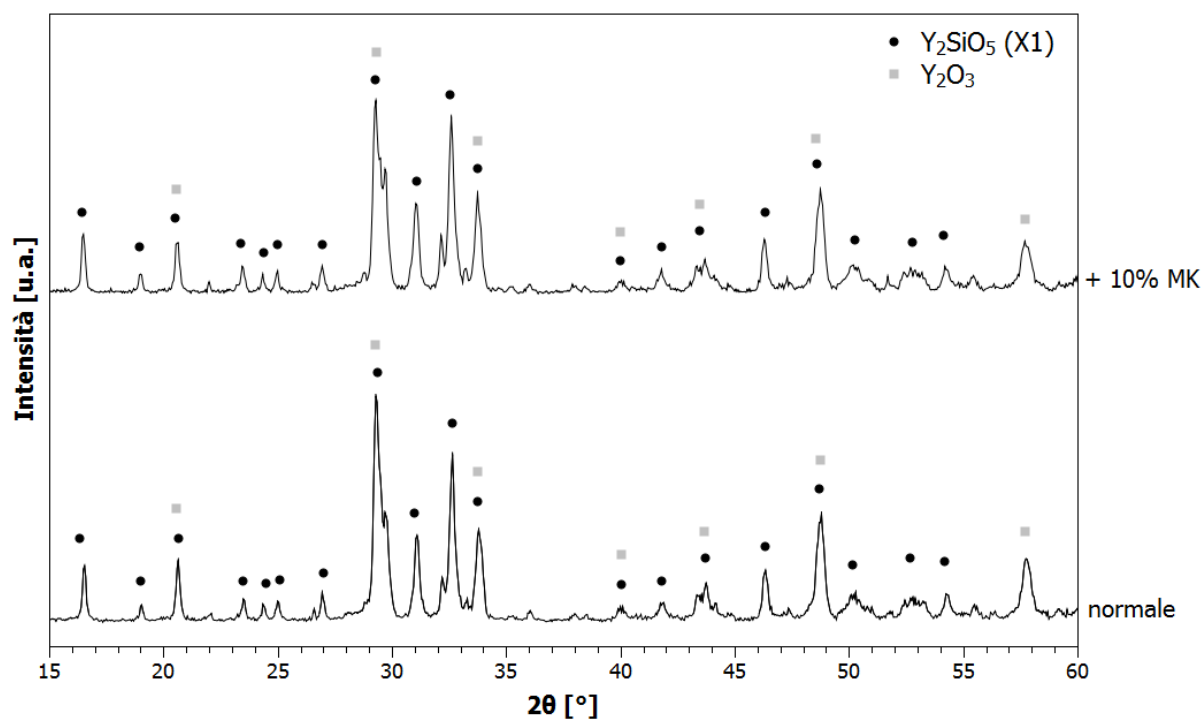


Figura 3.22: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio drogati con europio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1200 °C, 3 ore)

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK drogati con Eu (1300 °C, 1h)**

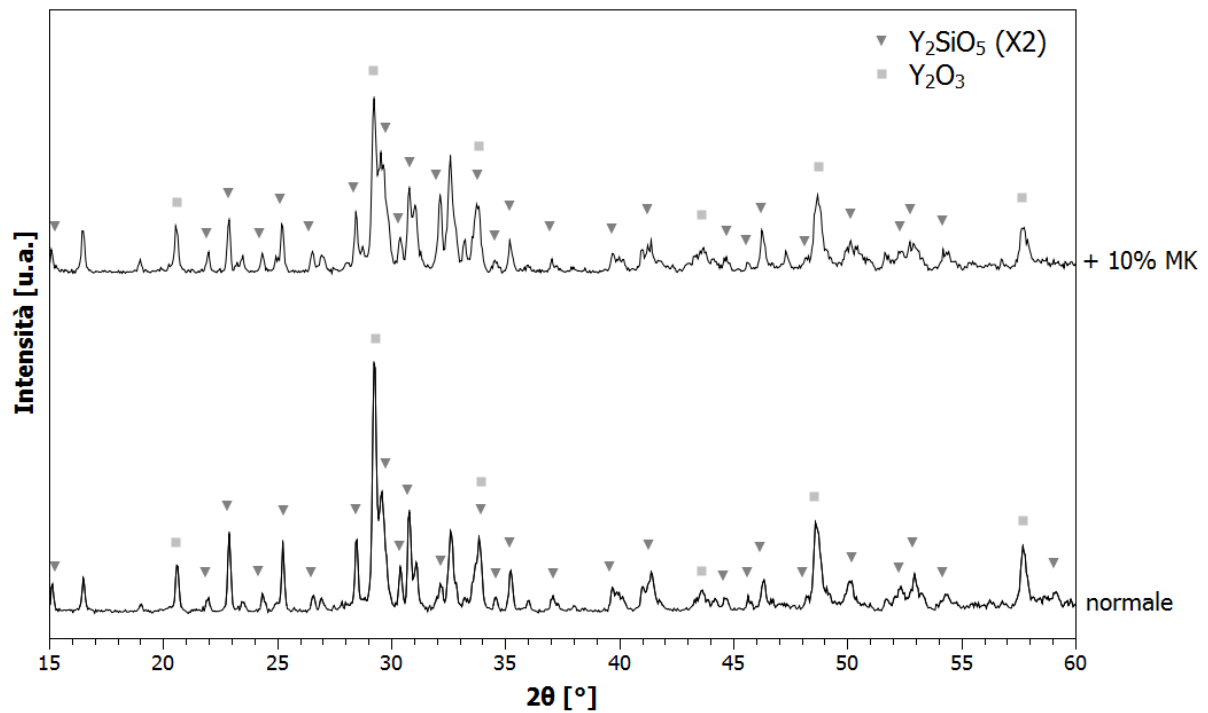


Figura 3.23: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio drogati con europio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1300 °C, 1 ora)

**Confronto Y-MS - Y-MS + 10% MK drogati con Eu (1300, 3h)**

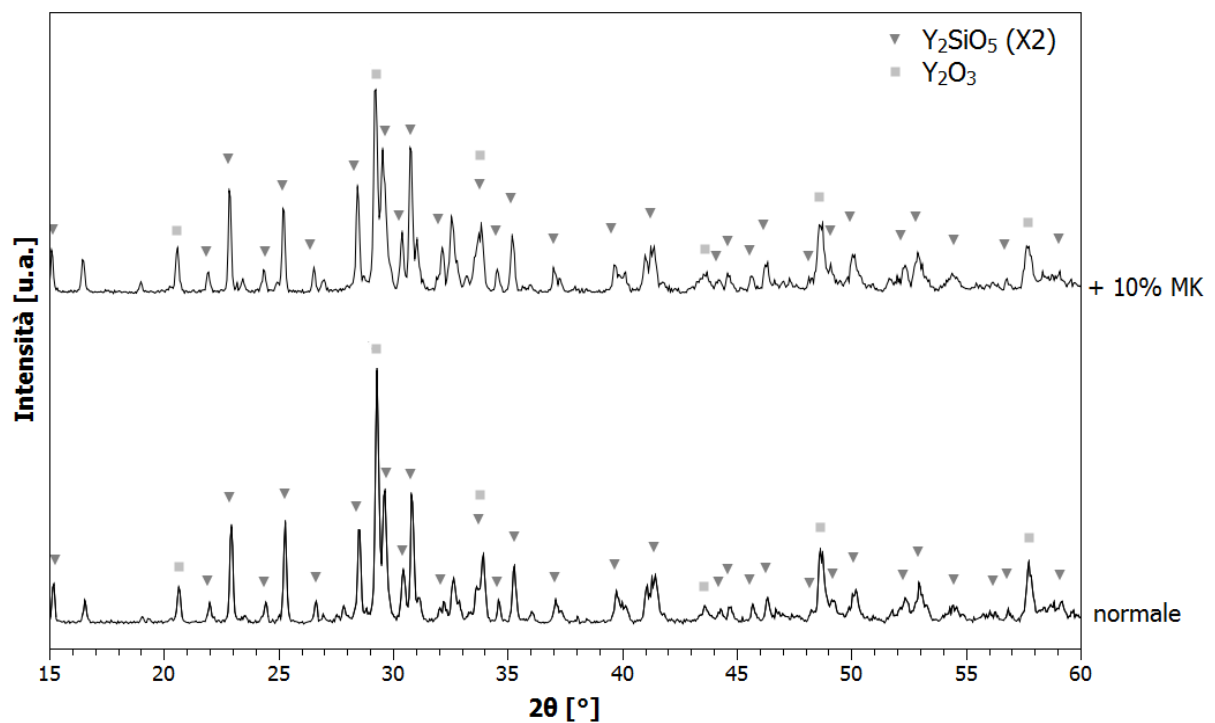


Figura 3.24: confronto fra gli spettri di diffrazione dei monosilicati di ittrio drogati con europio da miscela preceramica normale e con 10% in peso di MK in eccesso (1300 °C, 3 ore)



### 3.1.2 Disilicato di ittrio

Al disilicato di ittrio non è stata dedicata molta attenzione e lo si cita solo per completezza.

La sintesi dei composti senza e con europio ha portato all'ottenimento di due fasi diverse; la figura 3.25 ne illustra i rispettivi spettri di diffrazione.

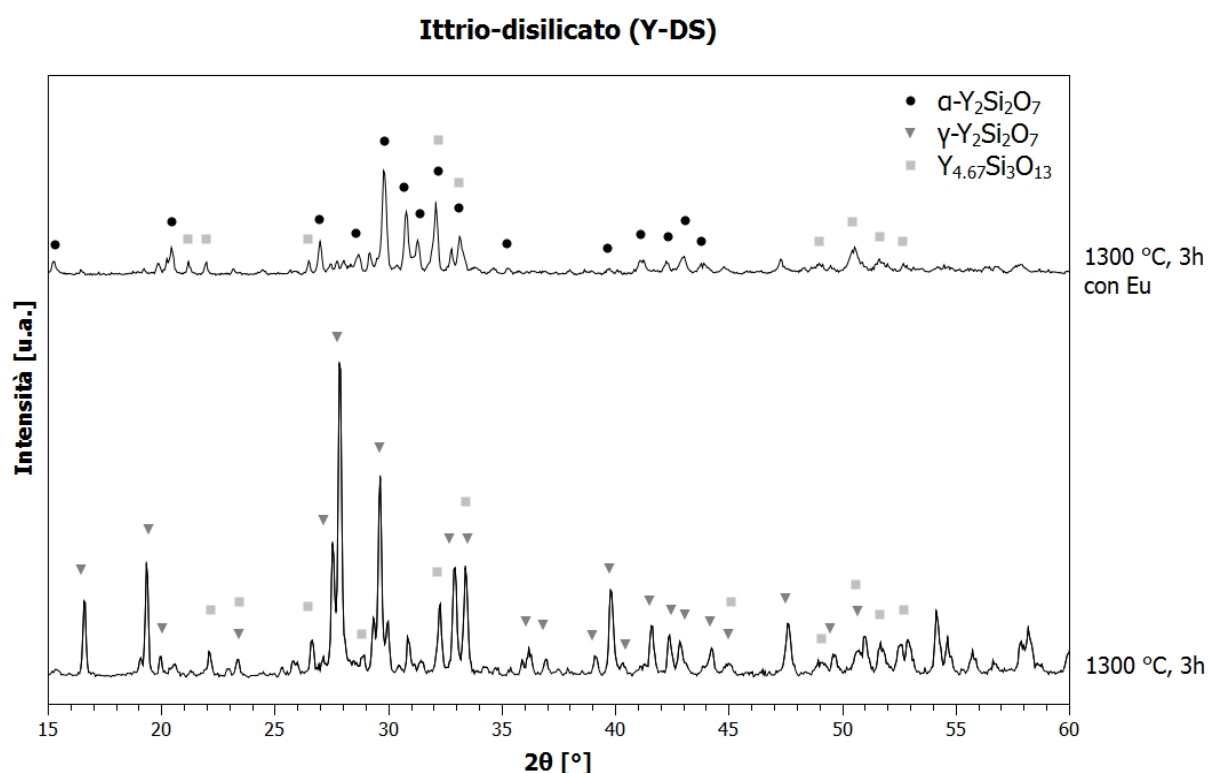


Figura 3.25: confronto fra gli spettri di diffrazione dei disilicati di ittrio puro e drogato con europio trattati a 1300 °C per 3 ore

## 3.2 Analisi della luminescenza

L'analisi della luminescenza dei fosfori a base di silicati di ittrio si è concentrata sul confronto dell'intensità della radiazione emessa a seguito dell'eccitazione con radiazione ultravioletta di lunghezza d'onda  $\lambda=394$  nm; infatti l'attivazione a valori di  $\lambda$  attorno a 400 nm (ossia al confine fra lo spettro visibile e l'UV vicino) si presta all'applicazione nei moderni dispositivi LED (Light Emitting Diode), dato che molti fosfori vengono accoppiati con un diodo emittente ad una

lunghezza d'onda appartenente a questa regione di spettro (394 nm è un valore nominale standard commerciale).

Le figure 3.26 e 3.27 mettono a confronto l'intensità della luminescenza al variare della temperatura di trattamento termico e del tempo per il monosilicato di ittrio drogato con europio, rispettivamente da miscela preceramica normale e con MK in eccesso. Come previsto, l'emissione è sul rosso, a circa 614 nm. L'intensità aumenta visibilmente all'aumentare della temperatura, ma si nota che a partire da 1200 °C il tempo di trattamento influisce maggiormente, tanto che il fosforo trattato a 1200 °C il tempo di trattamento influisce maggiormente, tanto che il fosforo trattato a 1200 °C per 3 ore emette di più di quello a 1300 °C per 1 ora.

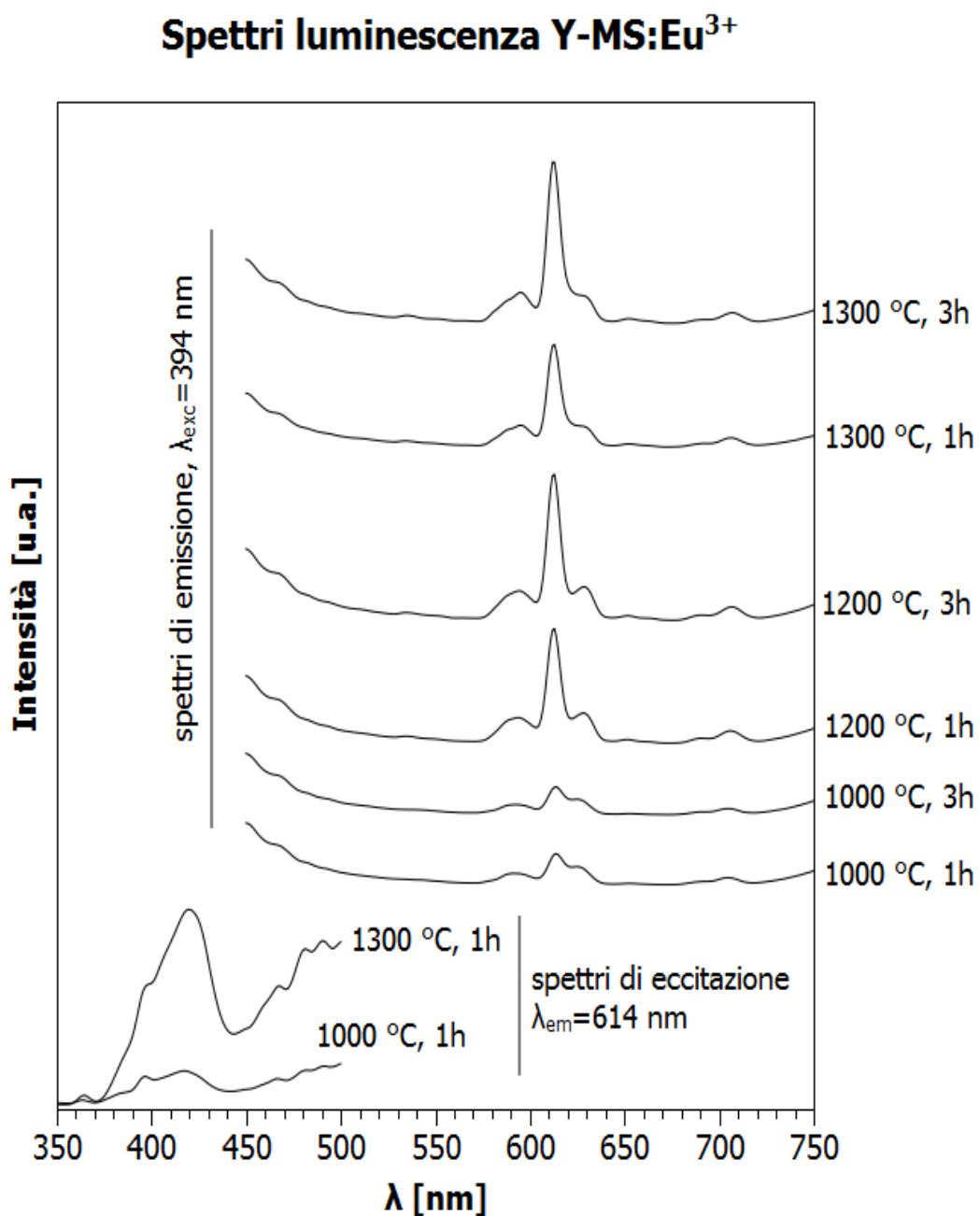


Figura 3.26: confronto fra gli spettri di fotoluminescenza del monosilicato di ittrio

drogato con europio alle varie temperature e tempi di trattamento termico

### Spettri luminescenza Y-MS:Eu<sup>3+</sup> + 10% MK

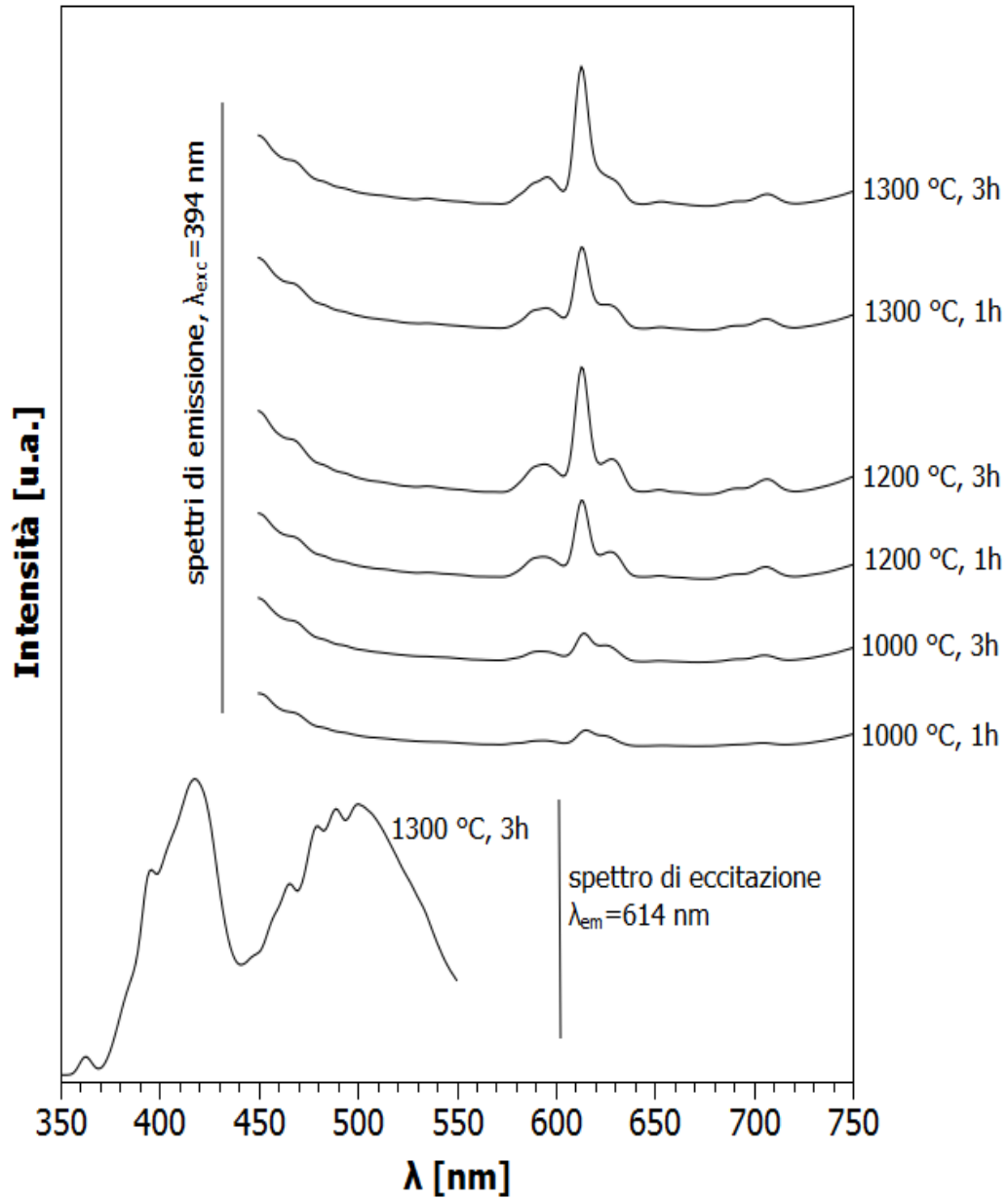


Figura 3.27: confronto fra gli spettri di fotoluminescenza del monosilicato di ittrio drogato con europio alle varie temperature e tempi di trattamento termico

Come è possibile vedere in figura 3.28 il fosforo a base di  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  è decisamente poco performante rispetto a quello a base di Y-MS.

### Confronto luminescenza silicati di ittrio (1300 °C, 3h)

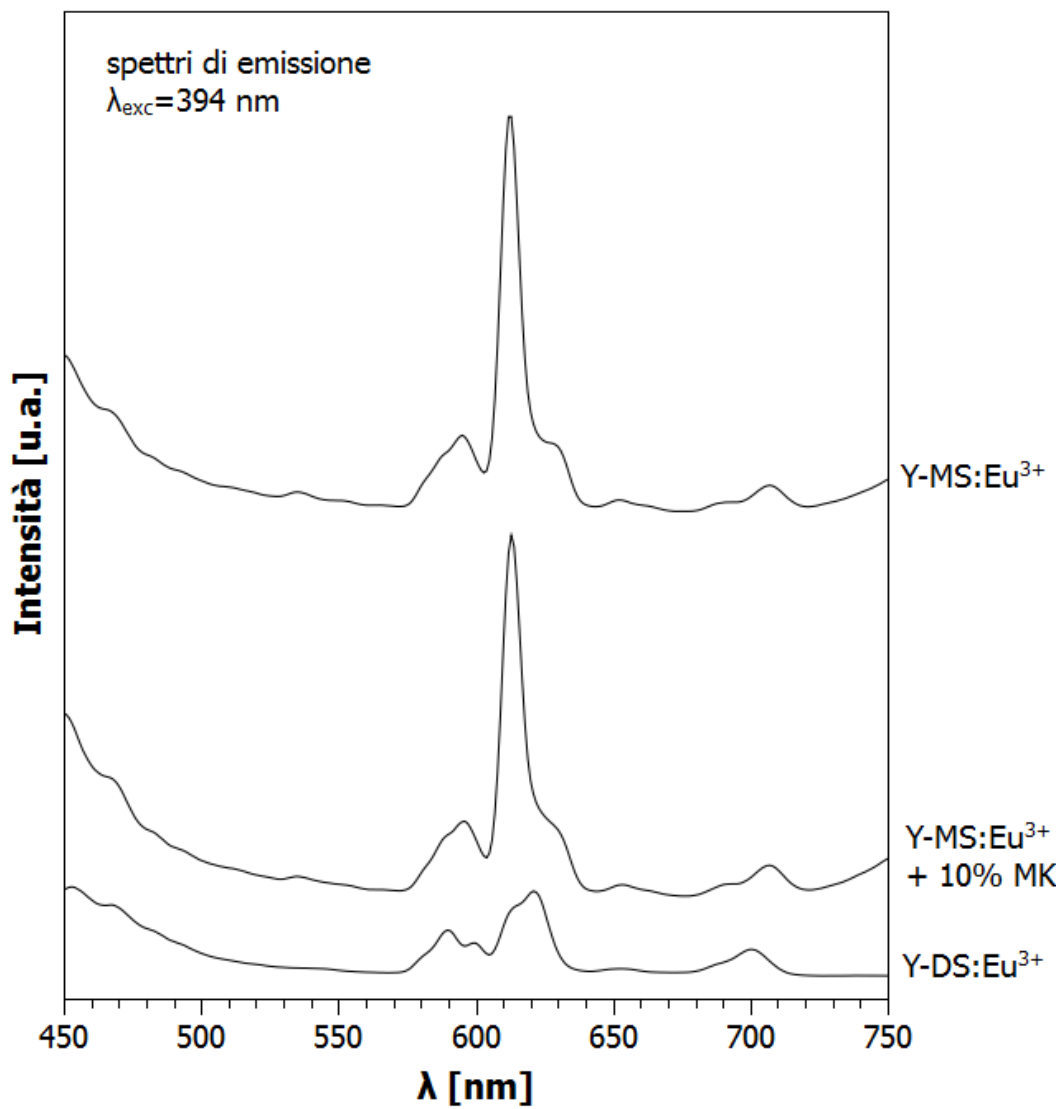


Figura 3.28: confronto fra gli spettri di fotoluminescenza del monosilicato e disilicato di ittrio drogati con europio (1300 °C, 3h)

È interessante infine notare come, a seguito del trattamento termico in atmosfera di azoto a 1300 °C per 1 ora, gli spettri di emissione non presentano più il picco del rosso a 614 nm, ma un nuovo picco a circa 450 nm (corrispondente al colore blu), proprio come auspicato. Tuttavia non è stato possibile verificare a occhio nudo la buona riuscita dell'esperimento, a causa della bassa intensità dell'emissione luminosa e del colore grigio scuro assunto dai composti al termine del trattamento.

### Confronto luminescenza silicati di ittrio dopo trattamenti in aria e azoto

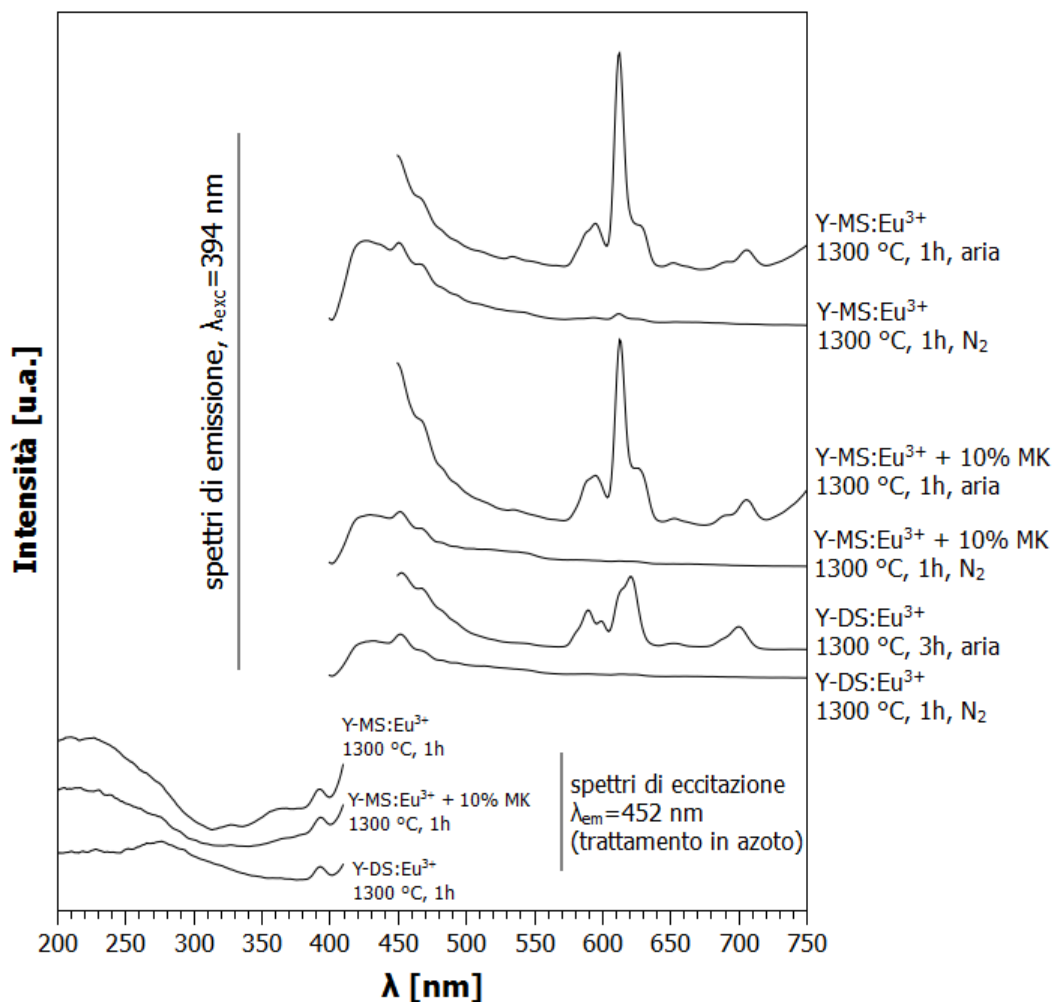


Figura 3.27: confronto degli spettri di fotoluminescenza del monosilicato e disilicato di ittrio drogati con europio trattati in aria con quelli degli stessi composti trattati in azoto (1300 °C, 1h)

## 4. Silicato di zinco

---

Come il monosilicato di ittrio, anche il silicato di zinco  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  appartiene al gruppo dei nesosilicati: i tetraedri  $\text{SiO}_4^{4-}$  si mantengono separati l'uno dall'altro, debolmente legati da ioni  $\text{Zn}^{2+}$ . È caratterizzato da un sistema cristallino trigonale.

Il fosforo derivato da questo silicato ha formula  $\text{Mn}_{0,1}\text{Zn}_{1,9}\text{SiO}_4$  e la sua sintesi segue la reazione:



### 4.1 Analisi XRD

Gli spettri di diffrazione presentano picchi alti e stretti su di un fondo piatto, ad indicare un elevato grado di cristallinità: questo aumenta all'aumentare della temperatura di trattamento termico, caratteristica deducibile dall'evidente innalzamento dei picchi del silicato. Permane una certa quantità di ZnO non reagita, quantità che non sembra diminuire significativamente con l'aumento della temperatura.

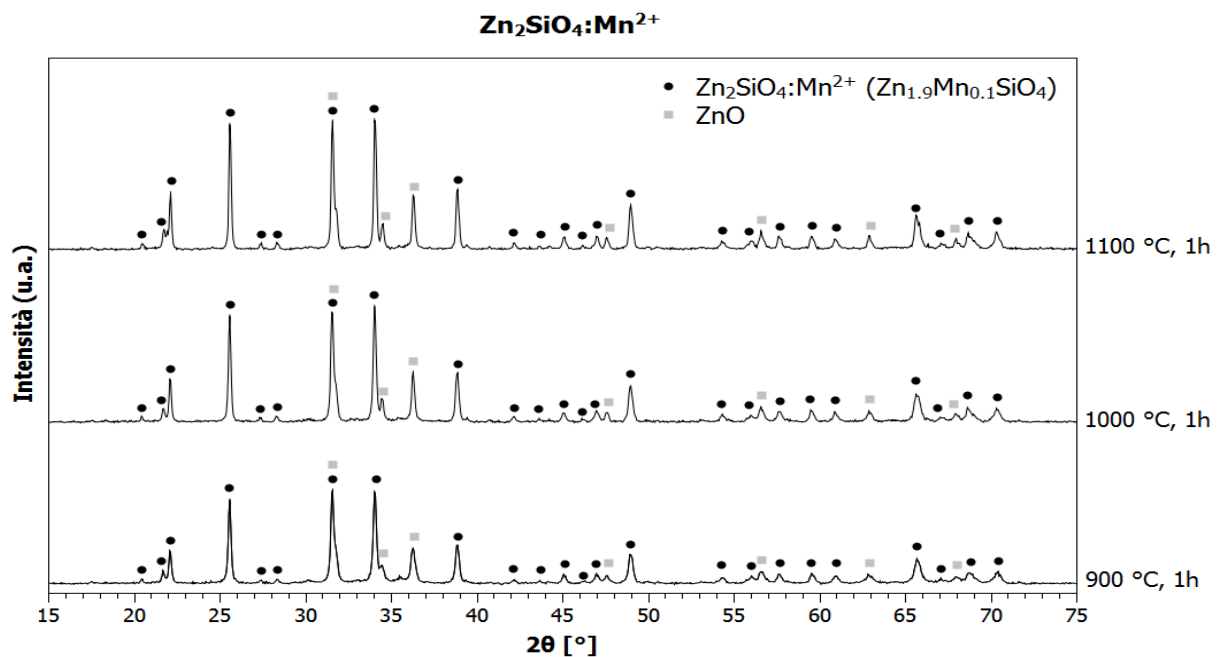


Figura 4.1: confronto fra gli spettri di diffrazione di  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  sottoposto a trattamento termico di 1 ora

## 4.2 Analisi della luminescenza

Il silicato di zinco drogato con manganese è conosciuto per la sua capacità di emettere un'intensa luce verde, tuttavia non può trovare applicazione nella tecnologia LED, in quanto la lunghezza d'onda necessaria per l'eccitazione del materiale ha valori intorno ai 250 nm (contro i 394 rappresentativi di un diodo emittente).

All'aumento del grado di cristallinità con la temperatura di trattamento termico visto nel paragrafo precedente corrisponde (figura 4.2) un forte aumento dell'intensità della radiazione emessa, la quale si presenta come un singolo picco avente vertice in  $\lambda=525$  nm ed esteso in larghezza per buona parte della regione del verde.

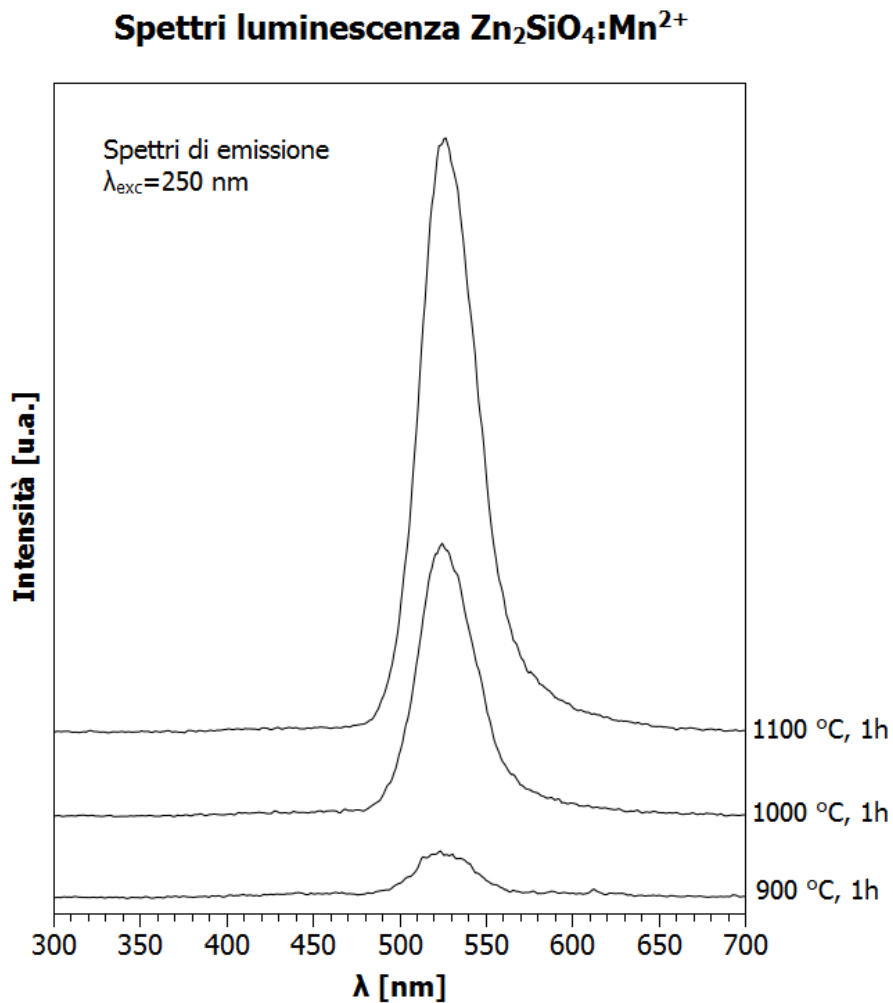
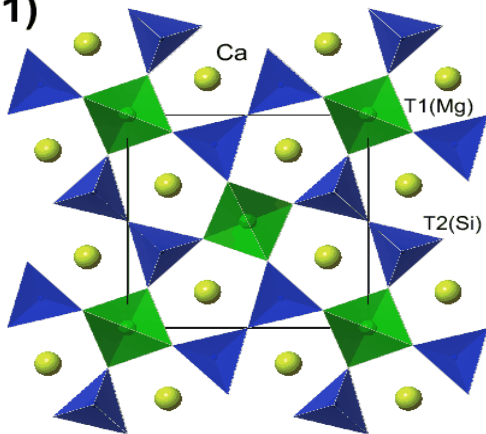


Figura 4.2: confronto fra gli spettri di fotoluminescenza di  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  sottoposto a trattamento termico di 1 ora

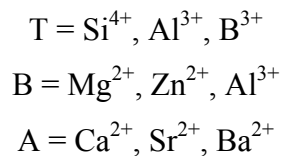
## 5. Meliliti

I minerali appartenenti al gruppo delle meliliti sono sorosilicati aventi struttura generale  $A_2B(T_2O_7)$ .

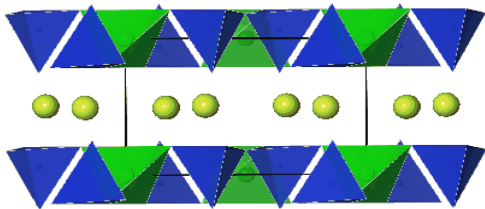
**(001)**



Le unità  $T_2O_7^{6-}$ , costituite da due tetraedri con un vertice in comune, si distribuiscono in fogli infiniti, collegate fra di loro da ioni  $B^{2+}$  aventi coordinazione tetraedrica. Fra i vari fogli sono situati ioni  $A^{2+}$  con coordinazione ottaedrica. T, B e A possono essere di diversa natura:



**(010)**



Gli ioni dell'elemento drogante possono accomodarsi nei siti degli ioni  $A^{2+}$  sostituendosi ad essi, essendo questi molto spaziosi.

Figura 5.1: struttura delle meliliti

Le meliliti sono costituite da soluzioni solide tra i termini puri akermanite ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ) e gehlenite ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ). Proprio questi due composti sono stati oggetto di analisi.

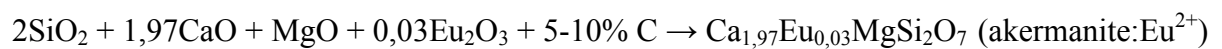
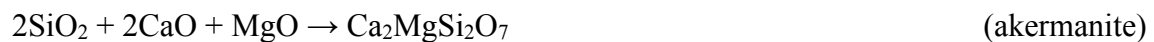
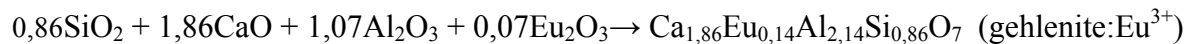
La struttura della gehlenite è un po' diversa da quella generale appena vista, dato che gli ioni  $Al^{3+}$  sostituiscono tutti gli ioni  $B^{2+}$  e parte degli ioni  $Si^{4+}$  nei siti T (le unità  $T_2O_7^{6-}$  sono  $AlSiO_7^{7-}$ ). Il fosforo ricavato da questo composto ha formula  $Ca_{(2-2x)}Eu_{2x}Al_{(2+2x)}Si_{(1-2x)}O_7$  e fra i valori di x suggeriti dalla letteratura è stato scelto 0,07; questa formulazione permette il drogaggio del materiale con ioni  $Eu^{3+}$  senza che si formino vacanze per compensazione di carica, che produrrebbero effetti negativi sulla luminescenza.

Per quanto riguarda l'akermanite si è cercato di sintetizzare il fosforo  $Ca_{1,97}Eu_{0,03}MgSi_2O_7$ , in cui l'eurobio ha valenza 2 anziché 3, aggiungendo alla polvere preceramica una certa quantità (5% e 10% in peso) di nerofumo, che si ipotizzava potesse agire da riducente. A differenza dei



silicati di ittrio e della gehlenite, il composto ottenuto non ha mostrato alcuna emissione luminosa visibile a occhio nudo a seguito di una prima esposizione a UV e non si è dunque proceduto con la caratterizzazione ottica. Verrà comunque presentata l'analisi XRD dell'akermanite non drogata, per completezza.

Le reazioni sfruttate per la sintesi di questi composti sono:



## 5.1 Analisi XRD

### 5.1.1 Gehlenite

Gli spettri di diffrazione della gehlenite presentano tutti dei picchi ben definiti su un fondo pressoché piatto, ad indicare un'elevata cristallinità. L'intensità dei picchi aumenta visibilmente all'aumentare della temperatura di trattamento termico, mentre risulta meno influente il tempo di permanenza in forno.

Il picco a circa 30° appartiene al  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , un composto facente parte del gruppo degli spinelli; la sua quantità in relazione a quella di gehlenite pare diminuire aumentando la temperatura di trattamento, poiché si riduce il rapporto fra l'intensità del suo picco e l'intensità media dei picchi del silicato.

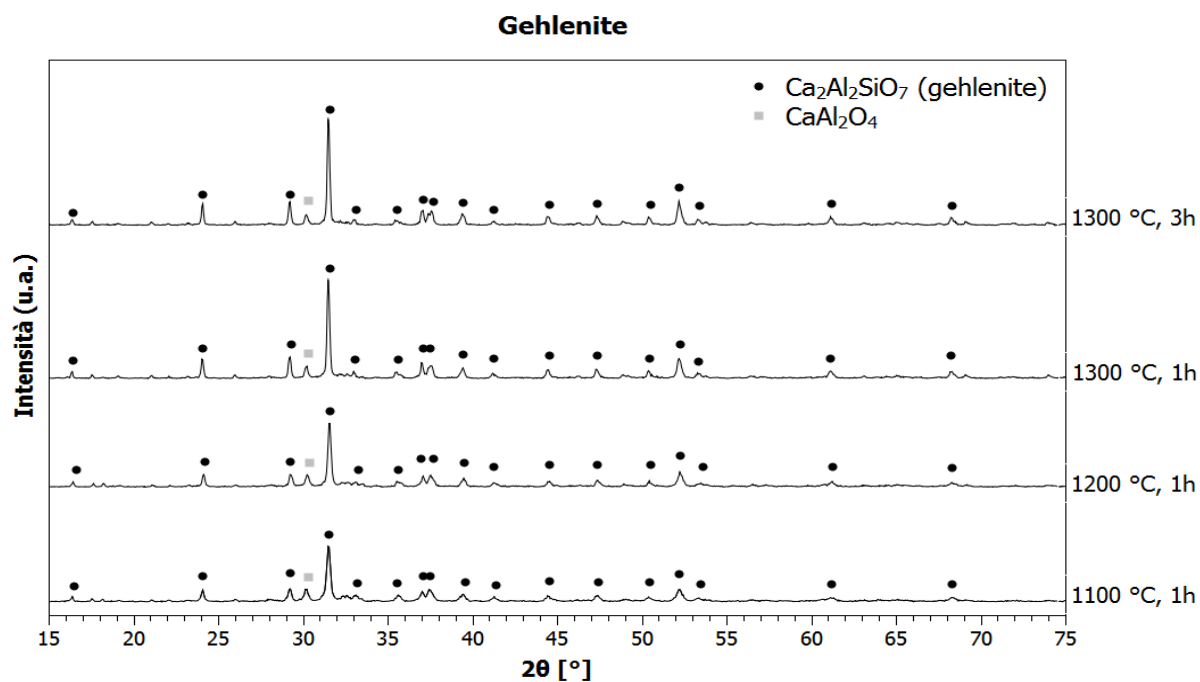


Figura 5.2: confronto fra gli spettri di diffrazione della gehlenite per diverse temperature e tempi di trattamento termico

È interessante notare (figura 5.3) che drogando la gehlenite con europio si elimina quasi completamente l'inquinamento da  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Ciò è dovuto probabilmente al fatto che nella formulazione del fosforo viene alterato il rapporto Al/Si, deformando il reticolo cristallino e favorendo così la diffusione dei vari ioni, normalmente non facilissima per i silicati.

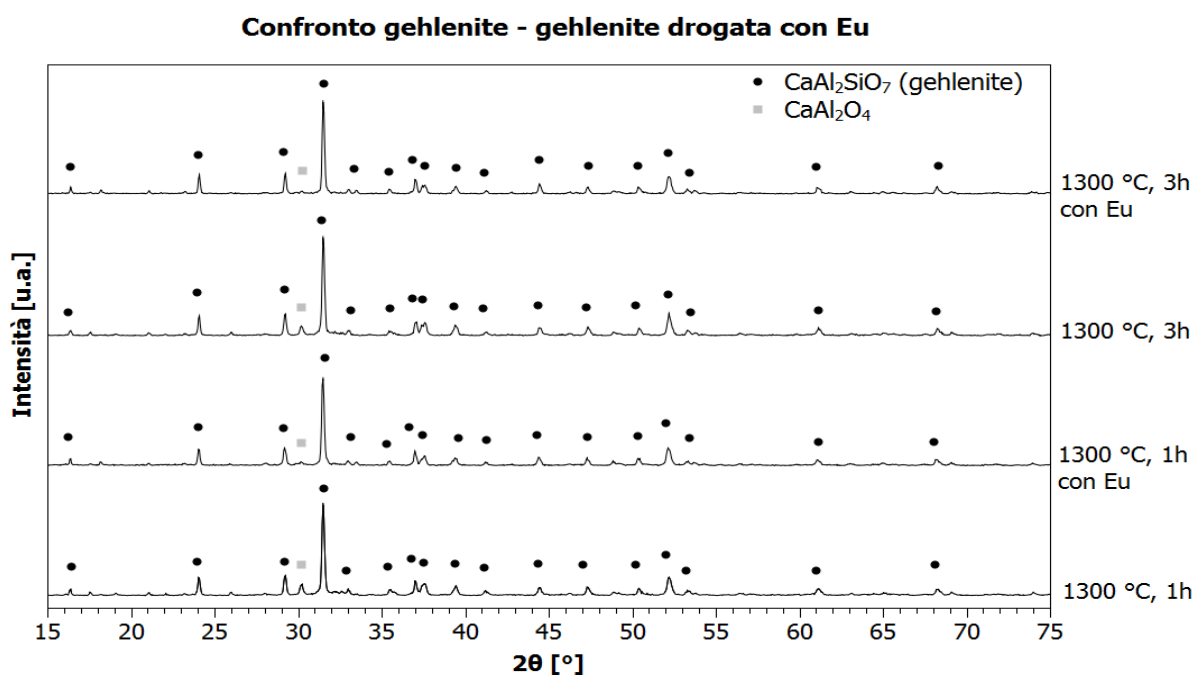


Figura 5.3: confronto fra gli spettri di diffrazione della gehlenite pura e drogata con europio per trattamento a 1300 °C

### 5.1.2 Akermanite

L'akermanite ottenuta utilizzando solo il Silres MK come precursore della silice ha raggiunto un grado di purezza accettabile soltanto dopo trattamento a 1300 °C per 3 ore; coadiuvando il citato polimero preceramico con un altro silicone, il Silres H62C (50% MK, 50% H62C), si è riusciti ad ottenere un silicato di qualità paragonabile già a 1100 °C, 2 ore. Oltre all'akermanite gli spettri di diffrazione individuano la presenza di altri due composti: la wollastonite 1-A ( $\text{CaSiO}_3$ ) e la merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ); quest'ultima in particolare si presenta in quantità rilevante dopo il trattamento a 1200 °C, 2 ore della miscela preceramica con il solo silicone MK (si veda il picco a  $33,5^\circ$  in figura 5.4), motivo per cui la qualità del silicato così ottenuto è stata ritenuta inaccettabile.

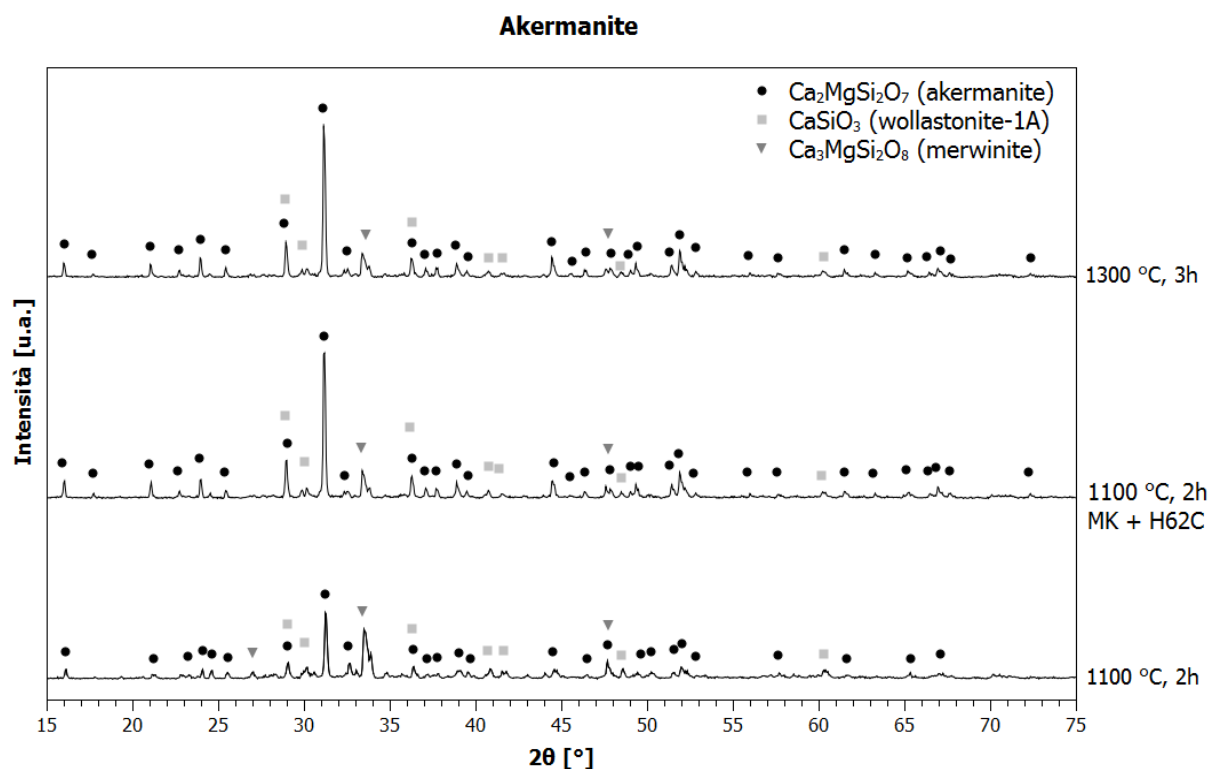


Figura 5.4: confronto fra gli spettri di diffrazione dell'akermanite pura e drogata con europio per trattamento a 1300 °C

Come già affermato in precedenza, il tentativo di realizzare il fosforo  $\text{Ca}_{1,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MgSi}_2\text{O}_7$  non ha avuto successo, perciò non sono state eseguite ulteriori analisi.

## 5.2 Analisi della luminescenza

L'eccitazione della gehlenite drogata con radiazione UV a  $\lambda=394$  nm provoca l'emissione di luce rossa: lo spettro di emissione presenta tre picchi principali a 619 nm (il principale e più intenso), 702 nm e a 589 nm. L'intensità del picco a 589 nm aumenta significativamente all'aumentare del tempo di trattamento termico, tuttavia l'emissione a 619 nm rimane preponderante.

Come il monosilicato di ittrio dunque, anche la gehlenite si presta ad applicazioni in dispositivi LED, tuttavia il primo risulta essere più performante a parità di condizioni di trattamento.

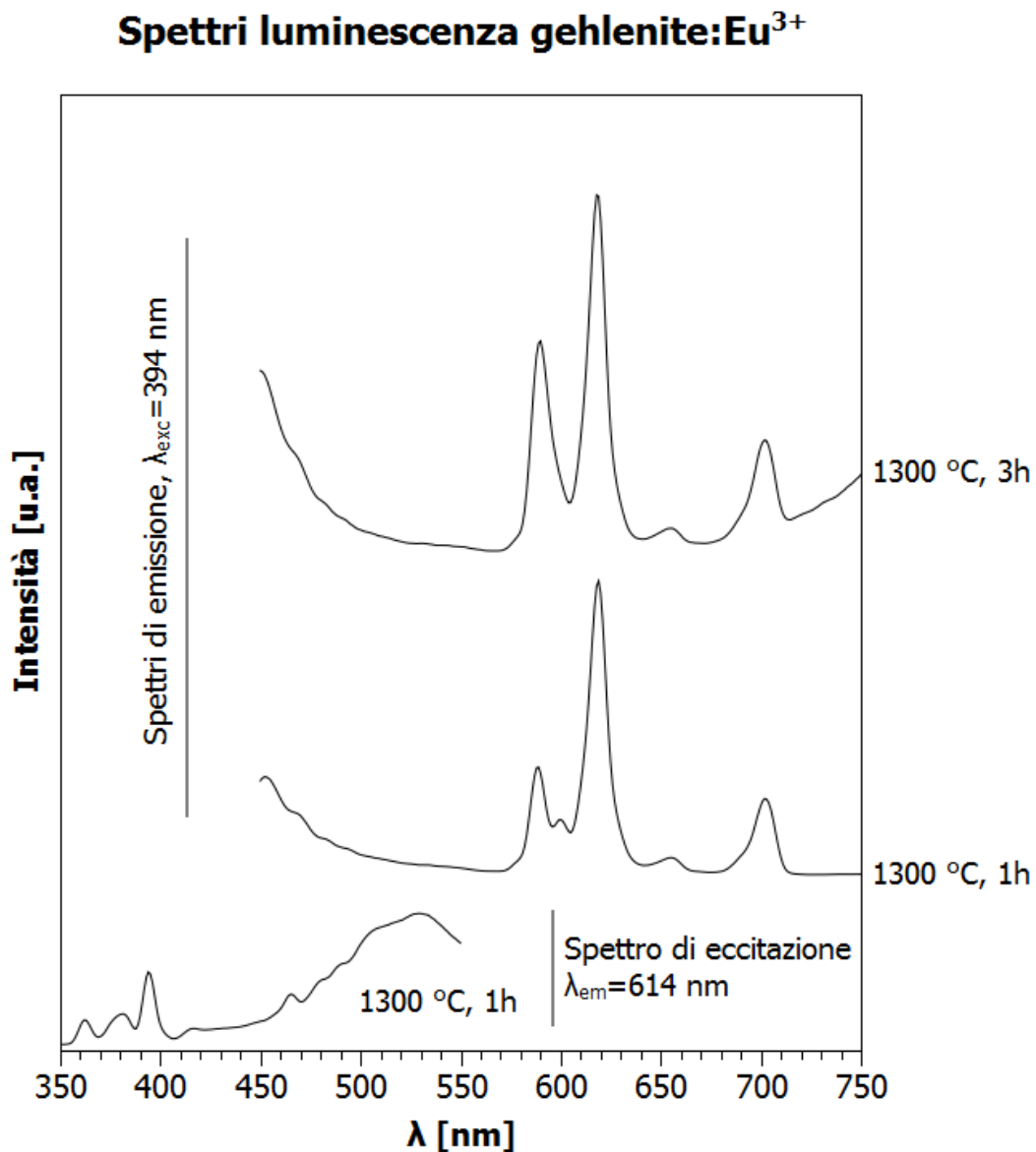


Figura 5.5: confronto fra gli spettri di fotoluminescenza della gehlenite drogata con europio

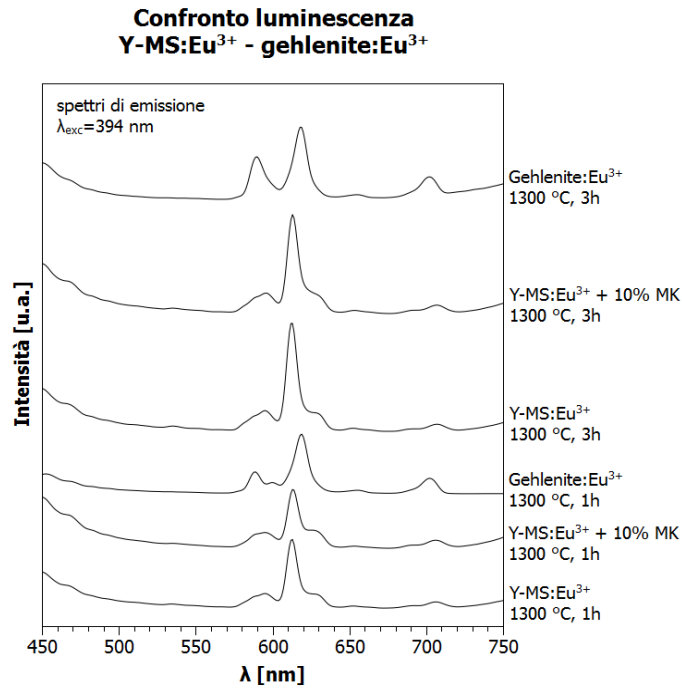


Figura 5.6: confronto fra gli spettri di fotoluminescenza della gehlenite e del monosilicato di ittrio

A seguito del trattamento termico in atmosfera di azoto a 1300 °C per 1 ora, lo spettro di emissione della gehlenite non presenta più i picchi del rosso, ma un nuovo picco a 500 nm (regione a cavallo fra ciano e verde).

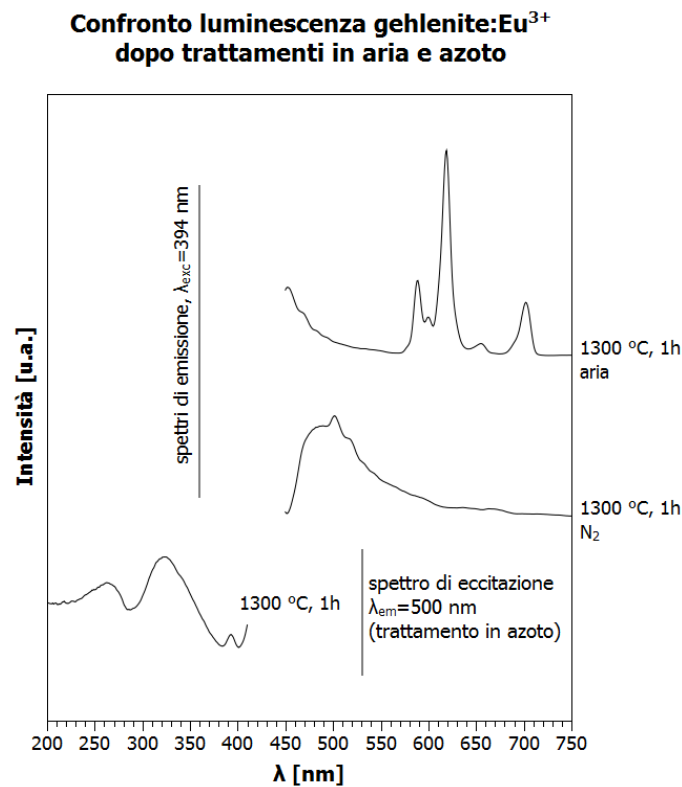


Figura 3.27: confronto degli spettri di fotoluminescenza della gehlenite drogata con europio a seguito di trattamenti in aria e azoto

## Conclusioni

Con questa esperienza si è verificata l'efficacia della tecnica PDCs nella sintesi di alcuni fosfori a base silicatica. Sono state realizzate delle dispersioni stabili, in cui la resina siliconica e i fillers attivi sono entrati intimamente in contatto: le polveri preceramiche sono state quindi sottoposte ad un trattamento termico per l'ottenimento del materiale ceramico finale. Si tratta di una tecnica piuttosto semplice dal punto di vista operativo e i tempi richiesti per il trattamento termico sono relativamente brevi, quindi anche i costi rimangono contenuti.

L'analisi diffrattometrica ai raggi X e la successiva analisi qualitativa hanno stabilito che i sistemi risultanti sono altamente cristallini e le fasi prevalenti sono proprio quelle cercate.

Dall'analisi della fotoluminescenza si è dedotto che i fosfori a base di monosilicato di ittrio (in particolare la fase X2) e di gehlenite ottenuti con questa tecnica possono trovare applicazione in dispositivi LED rossi; dei due composti il primo è risultato essere più performante a parità di parametri di trattamento termico della miscela preceramica, mentre il secondo si caratterizza per il fatto di essere stato prodotto in forma praticamente pura, quasi del tutto priva di fasi inquinanti.

Anche i trattamenti in azoto hanno avuto esito positivo, mostrando in tutti i casi considerati uno spostamento del picco principale dello spettro di emissione verso lunghezze d'onda minori; tuttavia l'intensità di queste emissioni è minore rispetto a quelle dei fosfori trattati in aria.

# Bibliografia

- Q.Y. Zang, K. Pita, W.Ye, W.X. Que, C.H. Kam, Effects of composition and structure on spectral properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped yttrium silicate transparent nanocrystalline films by metallorganic decomposition method, *Chemical Physics Letters*, 356 (2002) 161-167
- A. Patra, Gary A. Baker, Sheila N. Baker, Effects of dopant concentration and annealing temperature on the phosphorescence from  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 111 (2005) 105-111
- Q. Zhang, J. Wang, M. Zhang, W. Ding, Q. Su, Enhanced photoluminescence of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  by charge compensation method, *Applied Physics A*, 88, 805-809 (2007)
- M. Díaz, C. Pecharroman, F. del Monte, J. Sanz, J. E. Iglesias, José S. Moya, C. Yamagata, and S. Mello-Castanho, Synthesis, thermal evolution, and luminescence properties of yttrium disilicate host matrix, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 1774-1782
- E. Bernardo, G. Parcianello, P. Colombo, Novel synthesis and applications of yttrium silicates from a silicone resin containing oxide nano-particles fillers, *Ceramics International*, 38 (2012) 5469-5474
- P. Colombo, E. Bernardo and G. Parcianello, Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized fillers, 2012
- E. Storti, Sintesi e caratterizzazione di silicati ingegneristici da polimeri preceramici e nano-fillers, 2010, Tesi di laurea
- M. Guglielmi, Scienza e tecnologia dei materiali ceramici, 2012, Dispensa delle lezioni, pag. 46
- Chihara et al., *Astronomy&Astrophysics*, 464 (2007) 229-234
- Yao et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 1477-1482
- <http://www.alexstrekeisen.it/vulc/melilite.php>
- [biotecnologie.frm.uniroma1.it/didattica/att/2cc3.9167.file.ppt](http://biotecnologie.frm.uniroma1.it/didattica/att/2cc3.9167.file.ppt)