آماده سازی و ویژگی های لومینسنس یک فسفر با پستاب طولانی $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu^{2+}, Dy^{3+}$

علی اصغر صباغ الوانی [۱۱] و فتح الله مضطرزاده [۲] و علی اصغر سرابی [۱]

۱. دانشگاه صنعتی امیرکبیر ، دانشکده مهندسی پلیمر ، ایران ، تهران ، خیابان حافظ ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲. دانشگاه صنعتی امیرکبیر ، دانشکده مهندسی پزشکی ، ایران ، تهران ، خیابان حافظ ، شماره ۴۲۴

sabbagh_alvani@cic.aut.ac.ir

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

میزبان $2SrO - MgO - 2SiO_2$ تلقیح شده با یونهای عناصر نادر خاکی یورپیوم و دیسپروسیوم که دارای روشنایی بالا و پستاب دراز مدت است از طریق زینتر شدن در دمای بالا و آتمسفر کاهنده ضعیف بدست آمد. خواص لومینسنس این رنگدانه لومینسنت به طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار گرفته است، نتایج تجزیه و تحلیل بر این مطلب دلالت دارد که پیکهای اصلی گسیل در ۴۷۰ نانومتر ظاهر می شوند و متعلق به گسیل پهن می باشند،که مربوط به انتقال 4f 5d ® 4f در یون یورپیوم دوبار مثبت در قالب رنگدانه می باشد. رنگدانه ای که فقط با یون یورپیوم تلقیح شده بود ،پستاب طولانی را از خود نشان نمی داد،اما وقتی یون دیسپروسیوم سه بار مثبت در کنار آن در قالب رنگدانه قرار داده شد،پستاب طولانی واضحی مشاهده گردید که مرحله زوال آن شامل مرحله های زوال سریع و زوال کند بود.در مکانیزم پستاب دراز مدت این رنگدانه فتولومینسنت،یونهای دیسپروسیوم سه بار مثبت به عنوان سطوح به دام اندازی عمل می کنند.

کلمات کلیدی : حداقل فشار امتراج، ترکیب بحرانی، خط بست بحرانی

مقدمه

فسفر سولفید روی تلقیح شده با مس به عنوان یک فسفر شب نمای طویل مشهور است و از زمان این قرن در انواع کاربردها به کار می رود و این فسفر پرتو سبزی را نشان می دهد که در ۵۳۰ نانومتر پیک می دهد و برای درک بینایی چشم انسان بسیار مناسب است.

هر چند که این ماده برای بسیاری از کاربردها به اندازه کافی درخشش ندارد و پستاب خود را برای بسیاری از کاربردها تنها برای چند ساعت حفظ می کند، بنابر این برای حفظ درخشش فسفر، رادیو ایزوتوپهایی مثل تریتیم و پرومتیم بایستی به رنگ های شب نما که شامل این نوع فسفر هم می شود، اضافه شوند. این گونه رنگها برای بعضی از کاربردها مانند ساعت های مچی و انواع دیگر ساعت ها استفاده می شوند. هر چند که به خاطر مسائل زیست محیطی نیاز جدی و اساسی برای توسعه رنگ های شب نما عاری از مواد رادیواکتیو در این دوران وجود دارد.

ضمن اینکه فسفر $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ به عنوان فسفری با پرتو سبز با پیکی در ۵۲۰ نانومتر شناخته می شود. مطالعات بر روی این نوع فسفر بیشتر در دهه های ۱۹۶۰و اوایل ۱۹۷۰ میلادی و اساساً برای لامپ ها و کاربرد در تیوپ و اشعه کاتدی (CRT) انجام شد[۱و۳].

پالیلا و همکارانش (Palilla et al.) نشان دادند که این فسفر ابتدا زوال سریعی از خود نشان می دهد پس ماده فسفر $Sr_2Al_2O_4 : Eu^{2+}$ غیر استوکیومتری (آلومینا اضافی) را تهیه کرد، و نشان داد که پرتو درخشان تری را از خود ساطع می نماید که در مقایسه با فسفر $Sr_2Al_2O_4 : Eu^{2+}$ استوکیومتری استمرار سطح بالاتری که برای چند ثانیه طول می کشد را دارا می باشد،که پیشنهاد شد استمرار درخشش فسفر در نتیجه مکانیزم جذب است که مستلزم انتقال از طریق چاله های انرژی است و جای خالی یون استرانسیوم دو بار مثبت به عنوان یک چاله تله در ساختار بلوری فسفر فرض شد.

می دانیم که در فسفرهای مشخص که در مکانیسم جذب شرکت دارند، مثل فسفرهای شب نما، فسفرهای گرمایی و فسفرهای مادون قرمز که برانگیخته شدن آنان و خصوصیات نوری آنها به مقدار زیادی از تشکیل فعال کننده های کمکی اثر می پذیرد. برای مثال همراهی کمپلکس کبالت به ترکیب سولفیدروی تلقیح شده با مس باعث می شود که زوال فسفر را به تاخیر اندازد[۴] ویا همراهی Sm^{3+} به ترکیب سولفید استرانسیوم تلقیح شده با یون یورپیوم دو بار مثبت باعث افزایش پرتو مادون قرمز می شود[۵]. در حالی که تلقیح مس به ترکیب LiF:Mg شدت ترمو لومینسنس را افزایش می دهد[۶].

برای بهبود رنگهای فسفرسنس که در آن از فسفرسنت های با پستاب طولانی استفاده می شود و به مواد رادیواکتیو نیاز ندارد، بررسی هایی برای یافتن روش هایی برای بهبود خصوصیات فسفرسنس $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ به وسیله استفاده از کمک فعال کننده هاانجام شده است، به خصوص یونهای سه بار مثبت خاکهای کمیاب (لانتانیدها) به عنوان یک نتیجه، موفق به استفاده از نوع جدید فسفر شده اند.

عموماً اکثر فسفرهایی که با یون یورپیوم دو بار مثبت تلقیح شده اند دارای خاصیت فوتولومینسنس هستند، زمان پستاب در این فسفرها بسیار کوتاه در حد چندین ثانیه هستند.گسیل نور از مرکز روشنی زا یورپیوم به نوع شبکه بلوری و عناصر همجوار آن بستگی دارد.

این پدیده به علت انتقال الکترون $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ می باشد. اگر چه الکترون های تراز 4f در یون یورپیوم دو بار مثبت به تغییرات شبکه کریستالی زیاد حساس نیستند، اما الکترونهای تراز 5d به سادگی تحت تاثیرات شبکه قرار می گیرند[۷].

فسفرهایی که با این عنصر فعال شده اند، می توانند طول موجهای آبی تا قرمز را بسته به نوع فسفر و نیز محیط یون یورپیوم دو بار مثبت از خود گسیل دارند.

نکته جالب توجه که می بایستی به آن اشاره داشت این است که عناصر کمک فعال کننده که معمولا" از عناصر نادر خاکی هستند، تاثیر زیادی بر روی طول موج گسیل نمی گذارند،این امر بیانگر این موضوع است که این عناصر تاثیر بسیار اندکی بر محیط اطراف مراکز روشنی زا یورپیوم دارند[۸].

در جریان این مطالعات یک فسفر (SMS-ED $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu, Dy$ با پستاب طولانی گسیل نور آبی سنتز شده که متفاوت از انواع مشابه آلومیناتی است.

چگونگی آماده سازی و تاثیر عناصر کمک فعال کننده بر روی خواص لومینسنسی فسفر SMS-ED بررسی شد.

مواد و روش کار

در این مطالعه، کلرید آمونیوم، اکسید دیسپروسیوم، اکسید یورپیوم، دی اکسید سیلیسیم، کربنات منیزیم و کربنات استرانسیوم به عنوان مواد خام به کار برده شدند (همگی این مواد از طبقه معرف ها می باشند). مواد اولیه را با fast mill به مدت ۴ ساعت آسیاب و هموژن نموده و سپس با روش سنتی سنتز سرامیک در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت و در آتمسفر کاهنده ظرفیت ضعیف (احیا) که حاوی جریان گاز ازت ۹۶ درصد و هیدروژن ۴ درصد،یک پیگمنت فسفرسنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات که دارای پستاب طولانی آبی رنگ است تهیه گردید.

ترکیب بندی فازی و خواص نوری کاملا" توصیف شدند. پودرهای فسفر تهیه شده توسط تجزیه اشعه ایکس(XRD) با استفاده از دستگاه siemensD5 با استفاده از تابش CuK_α و $1.540510\ A^o$: k_a وتابش ولتاژ 30kV و25mA تجزیه و تحلیل شدند. یک اسپکتروفتومتر با مارک Luminescence spectrometers LS5/5B میزان دریافت طیف گسیل و برانگیختگی محصولات را تفسیر کرد. منحنی زوال پستاب توسط همان دستگاه بالا اندازه گیری شد و نمونه های پودر به مدت ۱۵ دقیقه در معرض تابش لامپهای استاندارد قرار گرفتند. تمام اندازه گیری ها در دمای اتاق صورت گرفت.

بحث و نتایج

دو نوع پیگمنت لومینسنت با فرمول $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu$ و $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu, Dy$ با تکنولوژی ذکر شده در بالا سنتز شدند.

شکل ۱-a) طیف XRD a برای ماده فسفرسنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات که تلقیح شده با عنصر نادر خاکی یورپیوم و b) طیف XRD برای ماده فسفرسنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات که تلقیح شده با عناصر

نادر خاکی یورپیوم و دیسپروسیوم زینتر شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد بـه مـدت ۳ سـاعت و محـیط شرایط احیایی است را نشان می دهد، که دال بر این است که یون دیسپروسیوم سه بار مثبت کـه بـه عنـوان یک عنصر کمک فعال کننده استفاده گردیده است تاثیری بر روی فاز و طول موج گسیل نمـی گـذارد و فـاز پدید آمده همان فاز استرانسیوم منیزیم سیلیکات می باشد.

طیف گسیل و برانگیختگی SMS-E و SMS-ED در شکل ۲ و شکل ۳ نشان داده شده اند.

نتایج نشان می دهد که هر دوی آنها طیف نوار پهن هستند و دو پیک برانگیختگـی اصـلی در ۳۶۵ نـانومتر و ۳۹۵ نانومتر مشاهده می شود.پیک گسیل مشاهده شده در ۴۷۰ نانومتر به انتقال $4f \rightarrow 4f\ 5d$ یون یورپیـوم دو بار مثبت نسبت داده می شود، اما هیچ گسیل خاصی که مربوط به یون دیسپروسیوم سه بـار مثبـت و یـا یون یورپیوم سه بار مثبت باشد در طیف دیده نمی شود. طبق محاسبه زیر به عبارت دیگر مواد تلقیح شـونده در این پژوهش عناصر نادر خاکی با یون ۳ ظرفیتی می باشد(Eu^{3+}, Dy^{3+}) در نتیجه برای بدست آوردن یون یورپیوم دو بار مثبت باید یک مرحله فرآیند احیا انجام داد.

با استفاده از روابط ترمودینامیکی و با فرض اینکه در فرآیند احیا اکسیدهای عناصر نادر خـاکی بـا هیـدروژن واکنش داده و احیا می شوند می توان روابط زیر را نوشت:

1. $Eu_2O_3 + H_2 \rightarrow 2EuO + H_2O$
2. $Dy_2O_3 + H_2 \rightarrow 2DyO + H_2O$

با انجام محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از رابطه آزاد گیبس خواهیم داشت:

3. $\Delta G = \Delta G^{o} + RT\ LnK$

کـه K مربـوط بـه یورپیـوم در دمـای ۱۲۰۰ درجـه سـانتیگراد مـساوی 2.16×10^{-8} اسـت و K مربـوط بـه دیسپروسیوم در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تقریبا" مساوی صفر است که ملاحظه می شود که در مورد یون دیسپروسیوم سه بار مثبت عملا" احیا آن ممکن نیست و پس از انجام فرآیند می توان فرض کرد کـه تقریبـا" این عنصر به حالت سه ظرفیتی وجود دارد.

اما در مورد یون یورپیوم سه بار مثبت با وجود اینکه ثابت تعادل آن بسیار پایین است اما امکان تشکیل یـون یورپیوم دو بار مثبت وجود دارد.

که به این مطلب اشاره دارد که یونهای یورپیوم سه بار مثبت همگی به صـورت یـون یورپیـوم دو بـار مثبـت کاهش یافته اند و یون دیسپروسیوم سه بار مثبت به کار رفته شده نیز گسل نمی کند و انرژی جذب شـده را به یونهای یورپیوم دو بار مثبت موجود در شبکه کریستالی قالب استرانسیوم منیـزیم سـیلیکات منتقـل مـی کند.

پیک گسیل اصلی در ۴۷۰ نانومتر به گسیل پهن تعلق دارد که به انتقال $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ مربوط می باشد، اگر چه الکترون های تراز 4f در یون یورپیوم دو بار مثبت به تغییرات شبکه کریستالی زیاد حساس نیستند اما الکترونهای تراز 5d به سادگی تحت تاثیرات شبکه قرار می گیرند .

پیگمنتی که فقط با یونهای یورپیوم دو بار مثبت تلقیح شده بود پستاب طولانی مدت را نشان نمی داد اما هنگامی که به همراه یونهای دیسپروسیوم سه بار مثبت به کار برده می شود پستاب دراز مدت واضحی مشاهده گردید که مرحله زوال آن شامل زوال سریع و زوال کند بود.

منحنی زوال لومینسنت فسفر استرانسیوم منیزیم سیلیکات تلقیح شده با یورپیوم با حضور یون دیسپروسیوم سه بار مثبت و بدون حضور آن در دمای اتاق در شکل ۴ نشان داده شده است.

پیگمنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات تلقیح شده با عناصر نادر خاکی یورپیوم و دیسپروسیوم یک زوال سریع و سپس یک ماده فسفر سنت طولانی را نشان می دهد اما این پدیده را در مورد پیگمنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات تلقیح شده فقط با عناصر نادر خاکی یورپیوم نمی توان مشاهده نمود.

زمان پستاب که از طریق بینایی مورد شناسایی قرار می گیرد می تواند بیش از ۱۰ ساعت در یک مکان تاریک پس از برداشتن منبع نور برانگیخته ادامه پیدا می کند.

احتمالاً یونهای عنصر دیسپروسیوم سه بار مثبت نقش مهمی را در مکانیسم لومینسنت پیگمنت بر اساس نتایج نمودارهای زوال پیگمنت SMS-ED و SMS-E استرانسیوم منیزیم سیلیکات تلقیح شده با عناصر نادر خاکی یورپیوم و دیسپروسیوم ایفا می کنند زیرا یون دیسپروسیوم سه بار مثبت در نقش سطوح به دام اندازی ظاهر می شوند و حفره های خالی را اشغال کرده و لذا منجر به طولانی شدن مدت تابش می شوند[۹].

با توجه به شکل ۴ ما فکر می کنیم که یون دیسپروسیوم سه بار مثبت در نقش سطوح به دام انداز حفره هستند و زمان پستاب را طولانی تر می کنند. و بنابر این همانگونه که عنوان گردید علت اصلی گسیل نور در این فسفرها وجود یون یورپیوم دو بار مثبت می باشد. در این یون ترازهای 4f و 5d بسیار به هم نزدیک بوده و احتمال جهش الکترون بین این ترازها بسیار محتمل است و با توجه به این خاصیت در بسیاری از مواد فلورسنس و فسفرسنس از این ماده استفاده می شود. در حالت عادی یونهای یورپیوم دو بار مثبت و دیسپروسیوم سه بار مثبت هر یک در تراز انرژی مشخصی در باند ممنوعه و پیوند باندهای ظرفیت و هدایت قرار دارند و با توجه به تئوری نیمه هادی ها، فعال کننده ها به عنوان دهنده الکترون و کمک فعال کننده ها به عنوان پذیرنده در نظر گرفته شدند و در هنگام برانگیزش به واسطه انرژیی که به سیستم داده می شود در محل یون یورپیوم دو بار مثبت یک جفت الکترون و حفره پدید می آید. و یون دیسپروسیوم سه بار مثبت در نقش سطوح تله نیز ظاهر می شوند.

مکانیسم شماتیک لومینسنت در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس این نمودار شماتیک، فرآیند پستاب طولانی را می توان به بخشهای زیر تقسیم کرد: (۱) سطوح فعال کننده برانگیخته می شوند و جفت الکترونهای حفره آزاد تشکیل می شوند. (۲) الکترونهای آزاد دوباره با حفره های آزاد ترکیب می شوند و منجر به لومینسنس می شوند(فلورسنس). (۳) برخی از حفره های آزاد به درون باند ظرفیت حرکت می کنند. (۴) این حفره های منتقل شده در باند ظرفیت توسط سطوح تله (محل های وجود یون دیسپروسیوم سه بار مثبت) به دام می افتند، این امر به آن علت است که یونهای دیسپروسیوم سه بار مثبت در نز دیکی باند

ظرفیت قرار گرفته و می توانند به عنوان پذیرنده عمل نمایند و در نتیجه می توان یونهای دیسپروسیوم سه بار مثبت را به عنوان ذخیره کننده حفره در نظر گرفت. (۵) سطوح تله، حفره های به دام افتاده را در اثر توزیع حرارتی و ناپایدار بودن آنان آزاد می کنند یعنی پس از قطع برانگیزش، به دلیل انتقال حفره ها به مکانهای یون دیسپروسیوم سه بار مثبت غلظت الکترونهای برانگیخته بسیار بیشتر از حفره های موجود در باند ظرفیت می باشند که با حل شدن دیسپروسیوم در داخل ساختار کریستالی یک الکترون در مکانهای حل شدن دیسپروسیوم وجود دارد که بسیار سست بوده و می تواند به راحتی از محل خود جدا شود. (۶) حفره های آزاد شده به باند ظرفیت منتقل شده و پس از مهاجرت در باند ظرفیت با الکترونهای آزاد دوباره ترکیب می شوند و بنابراین دوباره لومینسنس ایجاد می شود(پستاب طولانی).

نتیجه

در این مقاله،ابتدا پیگمنت فتولومینسنت با میزبان $2SrO-MgO-2SiO_2$ تلقیح شده با عناصر نادر خاکی یورپیوم و دیسپروسیوم تهیه شد که خواص پستاب دراز مدتی را بروز می داد. پیک برانگیختگی اصلی در ۳۶۵ نانومتر و ۳۹۵ نانومتر و پیک گسیل اصلی در ۴۷۰ نانومتر همگی مربوط به انتقال $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ در یون دیسپروسیوم ۳ بار مثبت موجود در قالب پیگمنت می باشد.

پستاب دراز مدت را می توان در پیگمنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات که تلقیح شده با عناصر نادر خاکی یورپیوم و دیسپروسیوم است مشاهده کرد در حالیکه در مورد پیگمنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات که فقط با عنصر نادر خاکی یورپیوم تلقیح شده این طور نیست.

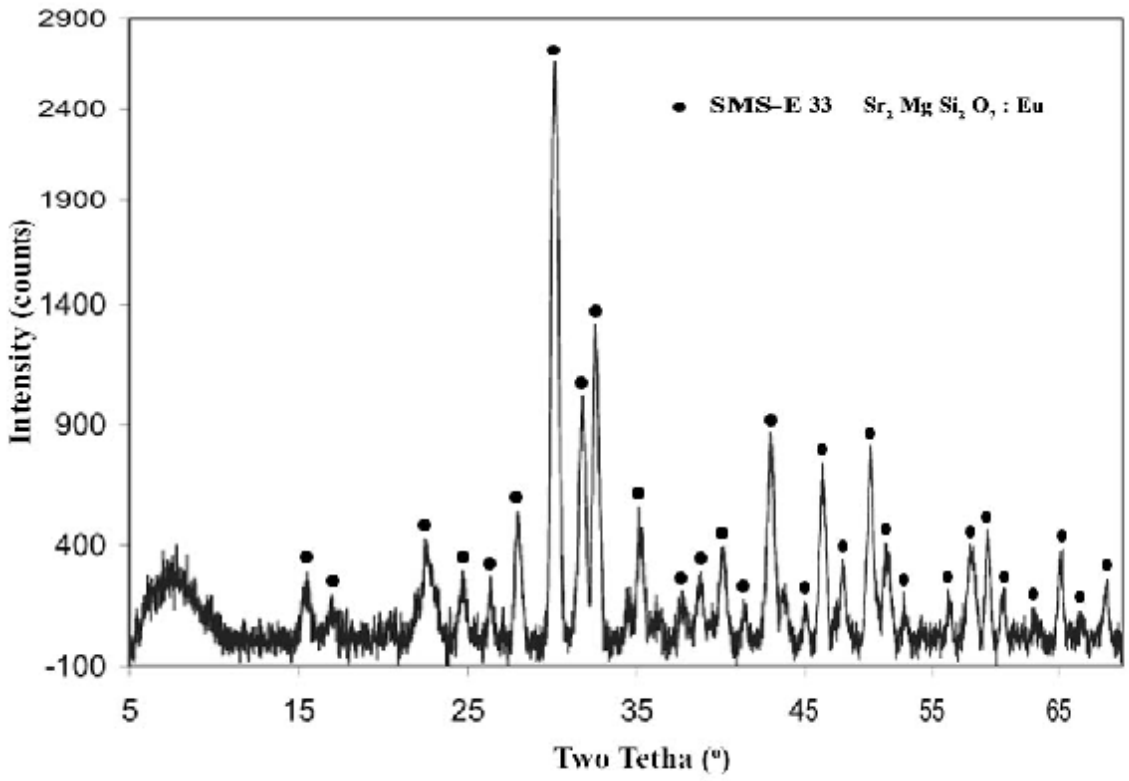
در مکانیسم لومینسنت پیگمنت استرانسیوم منیزیم سیلیکات تلقیح شده با عناصر نادر خاکی یورپیوم و دیسپروسیوم یونهای دیسپروسیوم سه بار مثبت استفاده شده نقش مهمی را ایفا می کنند،زیرا در نقش سطوح به دام اندازی ظاهر می شوند و حفره های آزاد را اشغال کرده و لذا منجر به طولانی شدن مدت پستاب می شوند.

سپاسگزاری

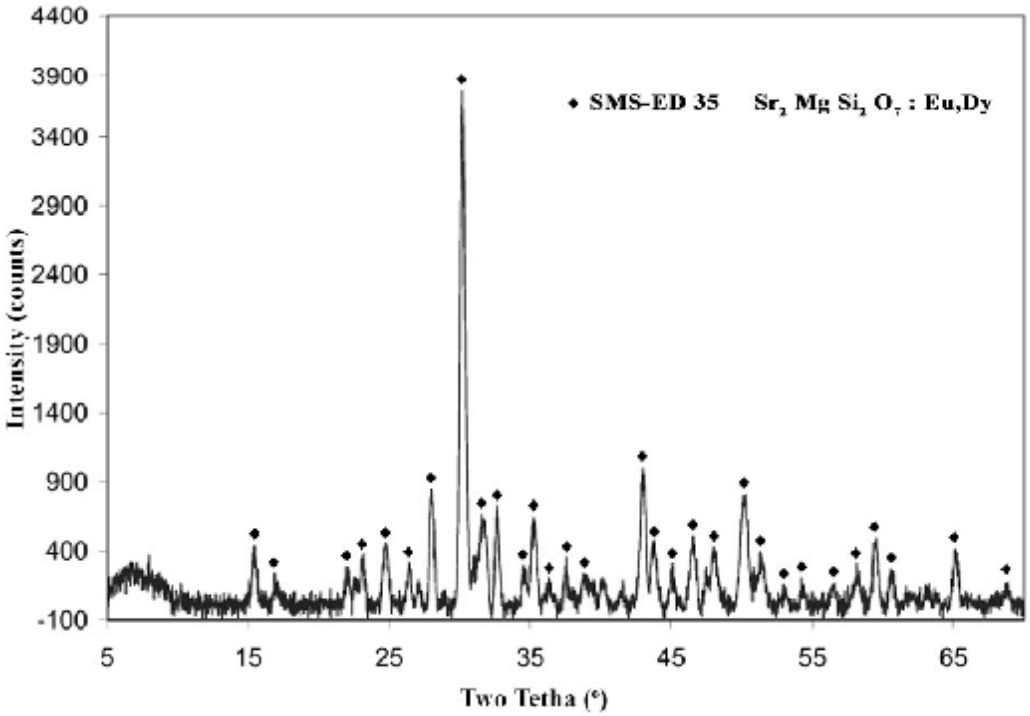
تمامی تحقیقات این مجموعه در دانشگاه صنعتی امیرکبیر،دانشکده مهندسی پلیمر،دانشکده مهندسی پزشکی و پژوهشگاه مواد و انرژی ایران صورت گرفته که از ایشان کمال تقدیر و تشکر را داریم.

منابع و مراجع

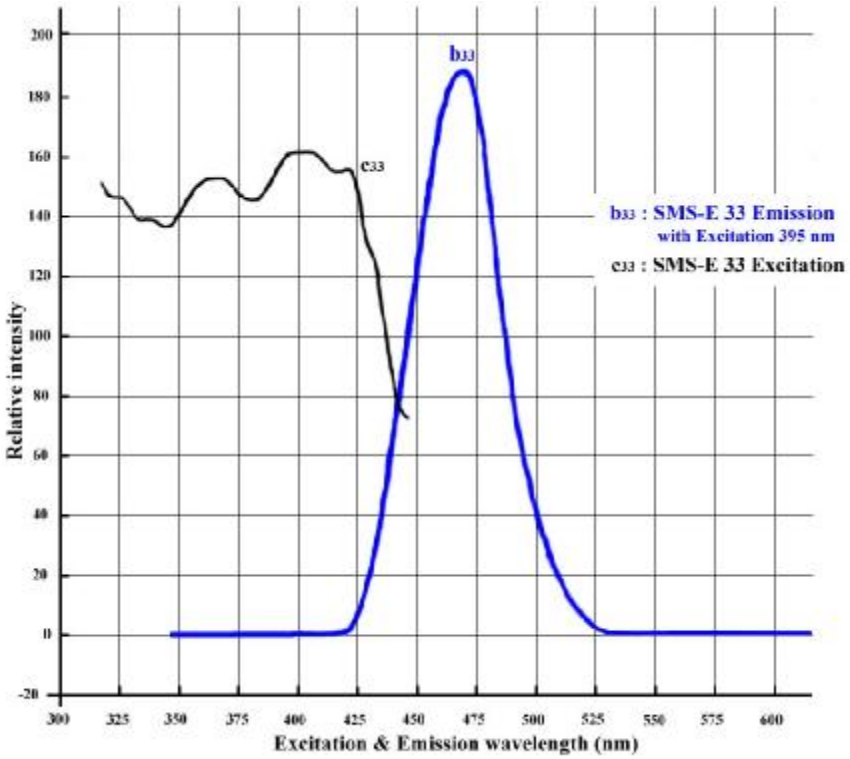
1. G. Blasse and A. bril, Philips Res. Reps. , 23, 201(1968)
2. F. C. Palilla, A. K. Levine, and M. R. Tomkus, J. Electrochem. Soc. , 115, 642 (1968)
3. V. Abbruscato, ibid., 118, 93 (1971)
4. W. Hoogenstraaten, Philips Res. Reps., 13, 515 (1958)
5. F. Urbach, D. Pearlman, and H. Hemmendinger, J. opt. Soc. Am., 36, 372 (1946)
6. T. Nakajima, Y. Murayama, T. Matsuzawa, and A. Koyano, Nucl. Instrum. Methods, 157, 155 (1978)
7. R. Sakai, T. Katsumata, "Effect of composition on the phosphorscence from $\mathbf{BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}}$ crystals", J. Lumin., 85, 149 (1999)
8. Yuanhua Lin, Zilong Tang, et al. "Influence of co-doping different rare earth ions on the luminescence of $\mathbf{CaAl_2O_4}$ based phosphors", J. Eur. Ceram. Soc. 23, 175 (2003)
9. Y. Lin, Z. T. Zhang, Z. L. Tang, et al., Mater. Chem. Phys. 70, 156 (2001)



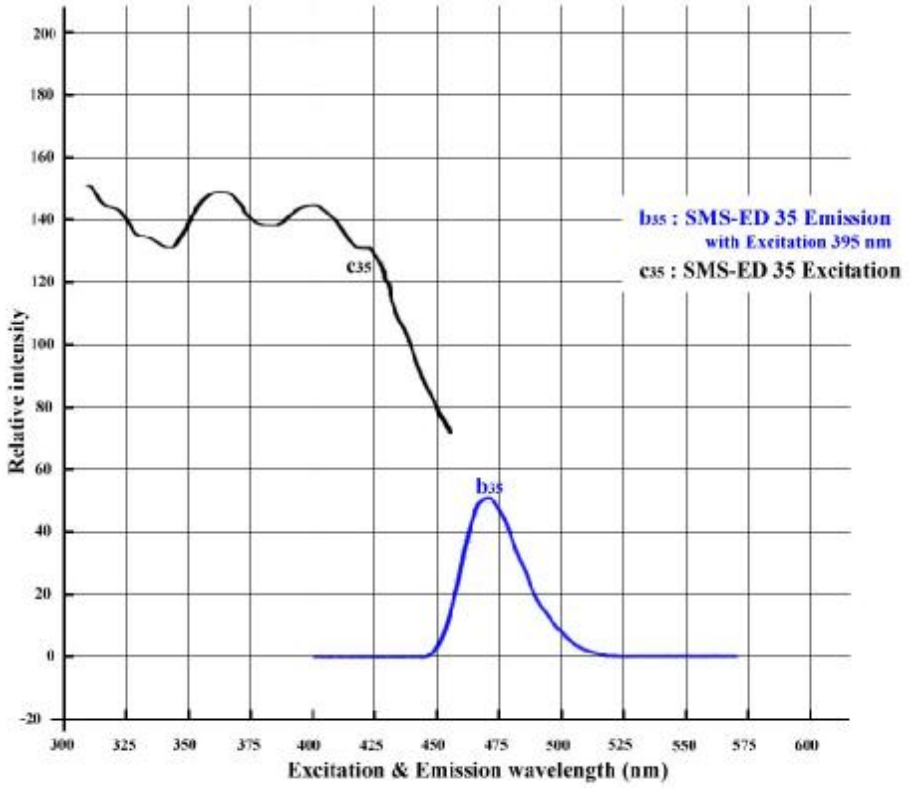
شکل۱-a) طیف XRD فسفرسنت $\mathbf{Sr_2MgSi_2O_7:Eu}$



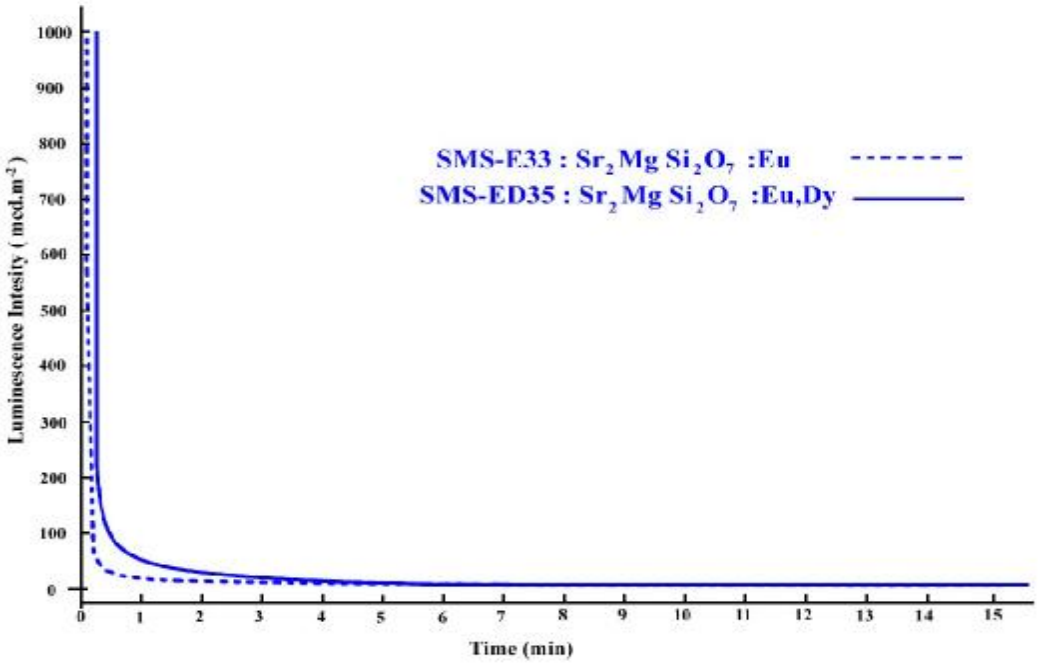
شکل۱-b) طیف **XRD** فسفرسنت $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu, Dy$



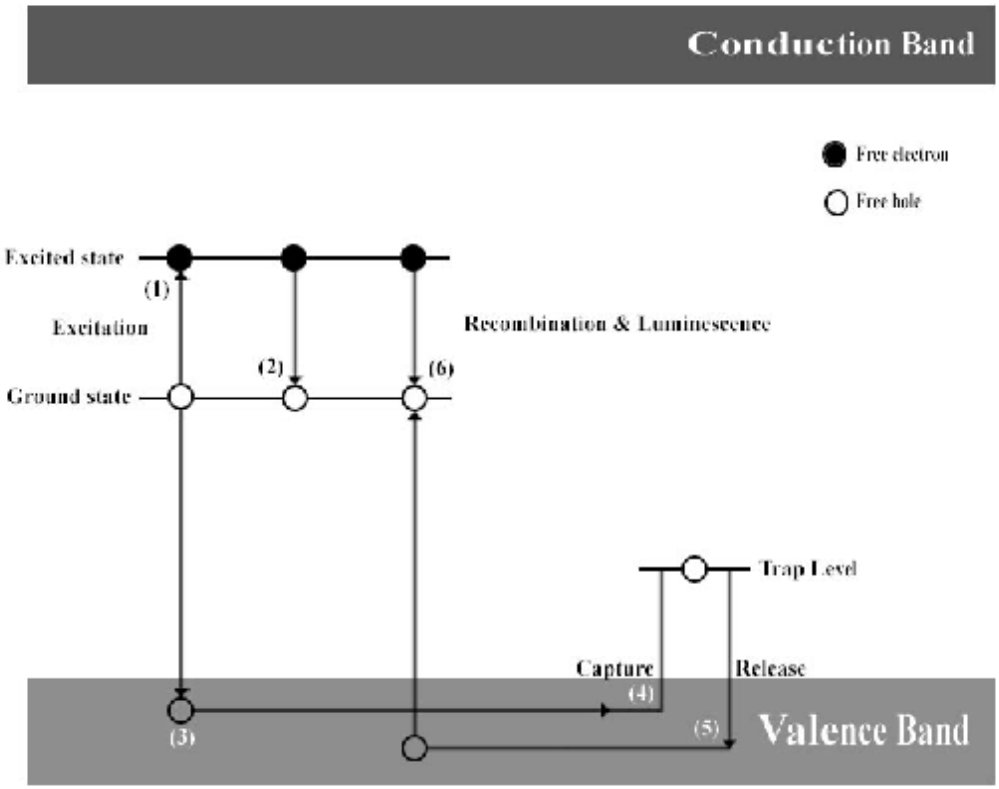
شکل ۲) طیف گسیل و برانگیختگی ماده فسفرسنت $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu$



شکل ۳) طیف گسیل و برانگیختگی ماده فسفرسنت $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu, Dy$



شکل ۴) منحنی زوال ماده فسفرسنت $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu$ و $Sr_2MgSi_2O_7 : Eu, Dy$



شکل ۵) نمودار شماتیک مکانیزم رنگدانه لومینسنت SMS-ED