تهیه و بررسی خواص لومینسنس یک فسفر جدید $Sr_3MgSi_2O_8$ تلقیح شده با Eu^{2+} و Dy^{3+} همراه با پستاب طولانی

علی اصغر صباغ الوانی[1] و فتح الله مضطرزاده[2] و علی اصغر سرابی [1]
محمد جواد کمالی [3]
۱. دانشگاه صنعتی امیرکبیر ، دانشکده مهندسی پلیمر
۲. دانشگاه صنعتی امیرکبیر ، دانشکده مهندسی پزشکی
۳. دانشگاه علم و صنعت ، دانشکده مهندسی شیمی
sabbagh_alvani@cic.aut.ac.ir

نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

چکیده

میزبان $Sr_3MgSi_2O_8$ مورد عمل قرار داده شده با یونهای یورپیوم و دیسپروسیوم که دارای روشنایی بالا و پستاب طولانی از طریق زینتر شدن در دمای بالا و آتمسفر کاهنده ضعیف (شرایط احیایی) تهیه گردید. طیف های گسیل و برانگیختگی این فسفر به شکل پیکهای پهنی ظاهر شدند و به خاطر انتقال یورپیوم دو بار مثبت از تراز به یک پیک واضح گسیلی در ۴۸۲ نانومتر ظاهر شد که این رقم نزدیک به عدد ۴۷۰ نانومتر بدست آمده از طریق محاسبه توسط رابطه $E = Q[1-(\frac{V}{4})^{1/V}10^{-(n.ea.r)/8}]$ بود. این امر نشان می دهد که مراکز لومینسنسی یورپیوم دو بار مثبت به شکل کئوردینانسهای ۱۰ تائی استرانسیوم دوبار مثبت در میزبان $Sr_3MgSi_2O_8$ روی می دهد.

شکل زوال شامل فرآیندهای زوال سریع و زوال کند است که می تواند به مدت بیش از ده ساعت در محدوده ای که چشم انسان قادر به انطباق با تاریکی است وجود داشته باشد.

کلمات کلیدی: پستاب، $Sr_3MgSi_2O_8$، فسفر، لومینسنس، زوال، گسیل

مقدمه

عموماً این اتفاق نظر وجود دارد که فسفرهای یورپیوم دو بار مثبت در بیشتر میزبانها منجر به انتقالهای 4f به 5d می شوند، و موقعیت پیک در طیف گسیل وابستگی عمیقی به طبیعت یورپیوم های دوبار مثبت اطراف شبکه های میزبان دارد.

سیلیکاتهای قلیایی خاکی میزبانهای لومینسنس مفیدی هستند که دارای خواص پایداری فیزیکی و شیمیائی بالا و ساختار کریستالی مستحکم هستند[۱و۲] و بنابراین وظیفه عمده بر عهده فعالسازی یونهای نادر خاکی این میزبانهاست. باری (Barry) فسفر $Ca_3MgSi_2O_8 : Eu$ را در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و یک فلاکس به نام NH_4Cl تهیه کرد.

سپس آن را به مدت ۴ ساعت به دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در آتمسفری متشکل از ۴ درصد H_2 و ۹۶ درصد N_2 به شکل برافروخته نگه داشت و نشان داد که پیک گسیلی در دمای اتاق حدود ۴۷۵ نانومتر است[۳].

هوانگ و همکارانش (Huang et al) فسفر $Ca_3MgSi_2O_8 : Ce$ را تهیه کردند او کشف کرد که دو نوع مرکز گسیل در میزبان تهییج می شوند[۴]. در هر صورت پستاب طولانی در این فسفرها مشاهده نشد. در جریان این مطالعات یک فسفر (SMS-ED) $Sr_3MgSi_2O_8 : Eu, Dy$ با پستاب طولانی گسیل نور آبی سنتز شد که متفاوت از انواع مشابه آلومیناتی است.

چگونگی آماده سازی و تاثیر نسبت مولی یورپیوم به دیسپروسیوم روی خواص لومینسنسی فسفر SMS-ED بررسی شد.

مواد و روش

$SrCO_3$ و $4MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O$ و SiO_2 و Eu_2O_3 و Dy_2O_3 به عنوان مواد خام (اولیه) به کار رفتند. مقدار کمی NH_4Cl به عنوان فلاکس استفاده شد. این مواد اولیه به مدت ۶ ساعت به شکل همگن توسط fast mill آسیاب شدند. و فسفر SMS-ED در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در محیط شرایط احیایی ۹۶ درصد نیتروژن و ۴ درصد هیدروژن تهیه شد و ترکیب بندی فازی و خواص نوری کاملاً توصیف شدند. پودرهای فسفر تهیه شده توسط تجزیه اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه siemensD5 با استفاده از تابش CuK_α و $1.540510\,A^\circ$: k_a وتابش ولتاژ ۳۰kv و ۲۵ mA 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 گیریها در دمای اتاق صورت گرفت.

بحث و نتایج

شکل ۱- طیف XRD برای فسفر SMS-ED زینتر شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و۳ ساعت و محیط قلیایی با میزبان SMS را نشان می دهد که دال بر این است که یونهای یورپیوم ودیسپروسیوم دارای تاثیر اندکی روی ساختار مواد لومینسنس هستند و تمام پیک ها مربوط به فاز $Sr_3MgSi_2O_8$ می باشد.

تلقیح کردن یورپیوم دوبار مثبت به میزبان استرانسیوم منیزیم سیلیکات باعث افزایش گسیل آبی تحت تهییج با UV می شود.

شکل۲- طیف a گسیل و برانگیختگی SMS-ED با نسبت $Eu/Dy = 0.5$ در دمای اتاق و طیف b گسیل و برانگیختگی SMS-ED با نسبت $Eu/Dy = 1$ در دمای اتاق وطیف cگسیل وبرانگیختگی SMS-ED با نسبت $Eu/Dy = 1.5$ در دمای اتاق را نشان می دهد.

نتایج حاکی از آن است که دو پیک عریض برانگیختگی در ۳۵۶و۳۹۵ نانومتر متمرکز شده اند، و پیک اصلی گسیل مشاهده شده در ۴۸۲ نانومتر به عنوان پیک شاخص مربوط به انتقال یورپیوم دو بار مثبت از 4f به 5d است. در هر صورت هیچ پیک مشخص گسیل از یورپیوم سه بار مثبت در طیف مشاهده نشد،که اثبات می کند یورپیوم سه بار مثبت در شبکه کریستالی کاملا"به یورپیوم دو بار مثبت کاهش یافته است (احیا شده است)، وهیچ پیک مشخصی از گسیل دیسپروسیوم سه بار مثبت نیز موجود نمی باشد[۵]. همانطور که قبلا" گزارش شد انرژی برای ترازهای پایین تر باند d برای یون یورپیوم دو بار مثبت یا یون سریوم سه بار مثبت در ترکیبات مختلف توسط رابطه زیر داده می شود[۶].

$$E = Q[1-(\frac{V}{4})^{1/V}10^{-(n.ea.r)/8}]$$

Q موقعیت انرژی ترازهای پایین تر باند d برای یونهای آزاد که برای یون یورپیوم دوبار مثبت برابر ۳۴۰۰۰ بر سانتیمتر و V ظرفیت کاتیون فعال که در اینجا مساوی با ۲ می باشد و n تعداد آنیونهای پوسته ضروری البته در مورد یون یورپیوم دوبار مثبت و ea دوستدار الکترونی اتمها به شکل آنیونی و r شعاع کاتیون میزبان جانشین شده توسط کاتیونهای فعال در ساختار کریستالی SMS چهار عدد کئوردینانسی برای یون استرانسیوم دو بار مثبت (۶ و۸ و۱۰ و۱۲) وجود دارد. و بنابراین r به ترتیب برای n مساوی عدد شش برابر ۰/۱۱۸ نانومتر و n مساوی عدد ۸ برابر ۰/۱۲۶ نانومتر وn مساوی عدد ۱۰ برابر ۰/۱۳۶ نانومتر وn مساوی ۱۲ برابر ۰/۱۴۴ نانومتر است و برای یون منیزیم دوبار مثبت دو عدد کئوردینانسی (۶و۸) وجود دارد و بنابراین r به ترتیب برای n=6 برابر ۰/۰۷۲ نانومتر و n=8 برابر ۰/۰۸۹ نانومتر است[۷].

در جدول ۱ موقعیت انرژی ترازهای پایین تر باند d برای یون یورپیوم دو بار مثبت در مکانهای کریستالوگرافی مختلف به دست آمده است. همانطور که ملاحظه می شود زمانی که عدد کئوردینانسی یون استرانسیوم دو بار مثبت مساوی با عدد ۱۰ می باشد پیک گسیل بدست آمده از فرمول ۴۷۰ نانومتر است که دارای تطابق جذبی با ۴۸۲ نانومتر بدست آمده از آزمایش است. در طیف گسیل شکل ۲ پیکهای بدست آمده در جدول (۴۳۱ nmو۵۲۹nmو۶۰۰nm) دیده نمی شود. که نشان دهنده این مطلب است که یون یورپیوم دو بار مثبت احتمالا" در مکان عدد کئوردیناسیون ۱۰ قرار گرفته است.

جدول ۱- انرژی های محاسبه با استفاده از رابطه (۴) در مکانهای مختلف شبکه کریستالی

طول موج پستاب(نانومتر)	انرژی(CM^{-1})	شعاع(نانومتر)	تعداد آنیونهای پوسته ضروری	یونها
۶۰۰	۱۶۶۴۷	۰/۱۱۸	۶	Sr^{2+}
۵۲۹	۱۸۸۸۶	۰/۱۲۶	۸	
۴۷۰	۲۱۱۴۸	۰/۱۳۶	۱۰	
۴۳۱	۲۳۱۵۱	۰/۱۴۴	۱۲	
۶۹۹	۱۴۲۹۵	۰/۰۷۲	۶	Mg^{2+}
۵۹۹	۱۶۶۷۹	۰/۰۸۹	۸	

جدول ۲- شعاع یونی عناصر موجود در فسفر

تعداد آنیونها	Eu^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}	Dy^{3+}
۶	۱/۱۷	۱/۱۸	۰/۵۷	۰/۹۱
۸	۱/۲۵	۱/۲۶	۰/۷۲	۱/۰۳
۱۰	۱/۳۵	۱/۳۶	۰/۸۹	ــــ
۱۲	ــــ	۱/۴۴	ــــ	ــــ

مطابق ساختار کریستالی SMS چون شعاع یون یورپیوم دوبار مثبت برابر ۰/۱۳۶ نانومتر در حد شعاع یون استرانسیوم دو بار مثبت برابر با ده است لذا یون یورپیوم دو بار مثبت می تواند مکانهای یون استرانسیوم دو بار مثبت (n=10) را اشغال کند ولی یون منیزیم دو بار مثبت نمی تواند.

منحنی زوال لومینسنس برای فسفرهای تلقیح شده با مقادیر مختلف نسبت یون یورپیوم به یون دیسپروسیوم تحت تهییج با لامپهای استاندارد برای مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق در شکل ۳ نشان داده شده است. که در همه آنها سرعت زوال به نسبت آن ساختار بالاست. شدت گسیل ماده فسفرسنت در۴۸۲ نانومتر با افزایش نسبت یورپیوم به دیسپروسیوم از ۰/۵ تا ۱ افزایش یافته و شدت گسیل ماده فسفرسنت در ۴۸۲ نانومتر با افزایش نسبت یورپیوم به دیسپروسیوم از ۱ الی ۱/۵ کاهش می یابد که دال بر تغییر غلظت ناگهانی و کاهش اثر لومینسنس می باشد.

در گزارشات محققین فکر کردند که در فسفرهای استرانسیوم آلومینیومی مثل $SrAl_2O_4 : Eu, Dy$ یون دیسپروسیوم سه بار مثبت، به عنوان کمک فعال کننده که تلقیح شده، به عنوان ترازهای حفره های تله عمل می کند که منجر به پستاب می گردد. بنابراین در فسفر SMS-ED نیز مکانیزم عمل Dy^{3+} به همین شکل پیشنهاد می شود.

نتیجه گیری

۱. فسفر استرانسیوم منیزیم سیلیکات تلقیح شده با یورپیوم و دیسپروسیوم با پستاب طولانی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت در شرایط آتمسفری (احیا) ""گاز ۹۶ درصد نیتروژن و ۴ درصد هیدروژن"" تهیه شد.

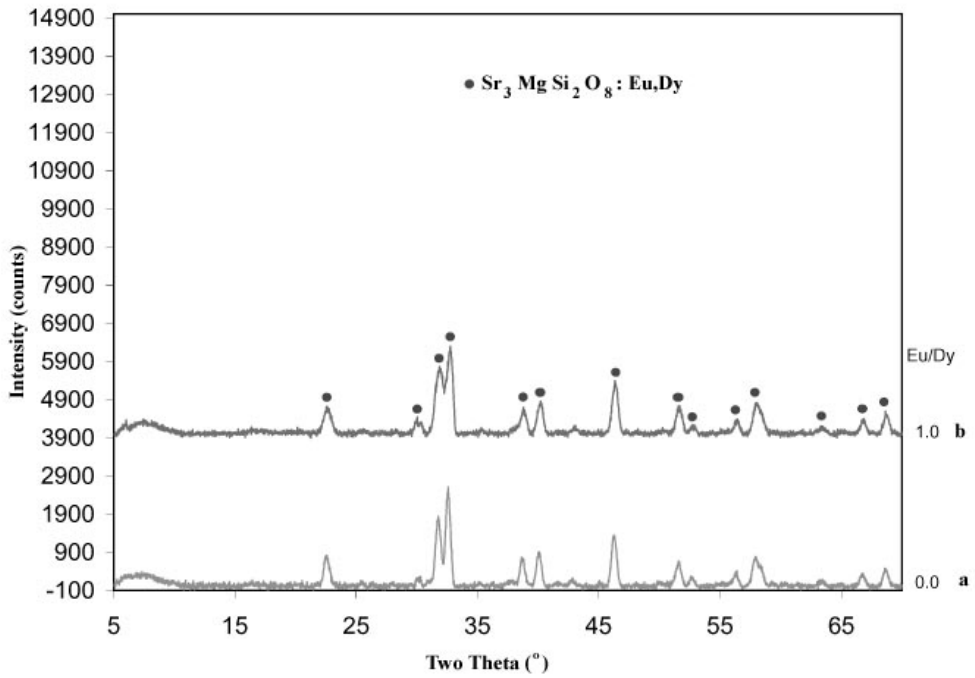
۲. این فرآیند منجر به ایجاد فسفری با شدت اولیه حدود $60\frac{mcd}{m^2}$ شد پستاب آن به مدت بیش از ۱۰ ساعت قابل رویت می باشد.

۳. طیف گسیل و انرژی محاسبه شده برای یون یورپیوم در ترازهای باند d پایین تر نشان می دهد که تنها یک نوع مرکز گسیل یون یورپیوم می تواند مکانهای کریستالوگرافی یون استرانسیوم دوبار مثبت (n=10) را در میزبان $Ca_3MgSi_2O_8$ اشغال کند .

۴. شدت طیف گسیل و برانگیختگی نسبت $Eu/Dy = 1$ بیشترین شدت را نسبت به دیگر نسبتها دارا می باشد.

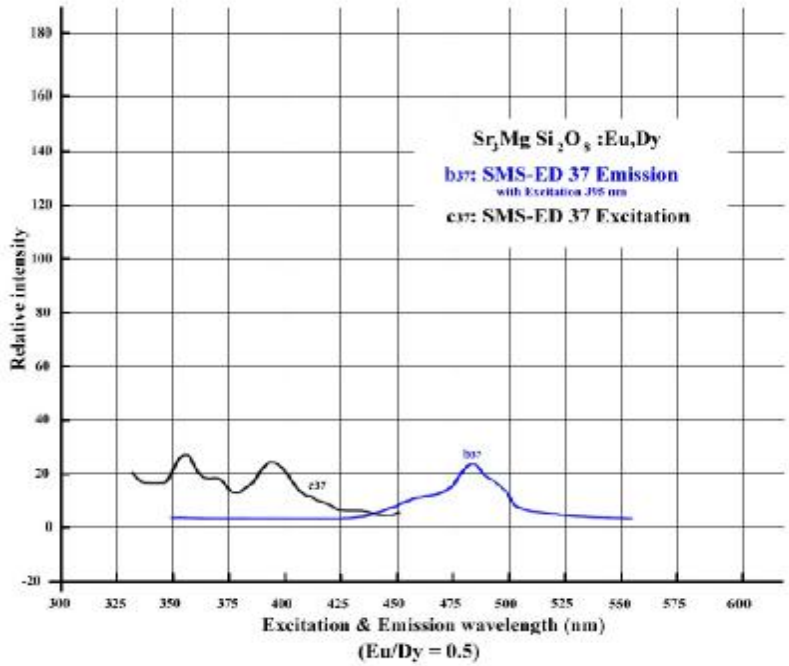
منابع و مراجع

1. G. Blasse and W. L. Wanamaker, et al., "Fluorescence of Eu^{+2} activated silicates" Philips Res. Repts., 23, 189, (1968).
2. K. Yamazaki, H. Nakabayashi, Y. Kotera and A. Ueno, "Fluorescence of Eu^{+2} activated binary alkaline earth silicates" J. Electrochem. Soc., 133, 657-660, (1986).
3. T. L. Barry, "Equilibria and E_u^{2+} luminescence of subsolidus phases bounded by $Ba_3MgSi_2O_8$, $Ca_3MgSi_2O_8$" J. Electrochem. Soc., 115, 733-738, (1968).
4. L. Huang, X. Zhang and X. Liu,"Studies on Luminescence Properties and Crystallographic sites of Ce^{3+} in $Ca_3M_gSi_2O_8$" J. Alloy.Comp., 305, 14-16, (2000).
5. Yuanhua Lin, Zilong Tang, et al. "Influence of co-doping different rare earth ions on the luminescence of ca Al_2O_4-based phosphors", J. Eur. Ceram. Soc., 23, 175, (2003).
6. L. G. Van Uitert,"An empirical relation fitting the position in energy of the lower d-band edge for Eu^{+2} or Ce^{3+} in various compounds" J. Lumin., 29, 1-9, (1984).
7. K. H .Butler,"Fluorescent lamp phosphors Technology and Theory" Pennsylvania state university press, P. 278, (1980).
8. M. Ohta, M. Maruyama and T. Hayakawa, "Role of dopant on Long-Lasting phosphor of strontium aluminate" J. Ceram. Soc. Jap., 108, 284-289, (2000).

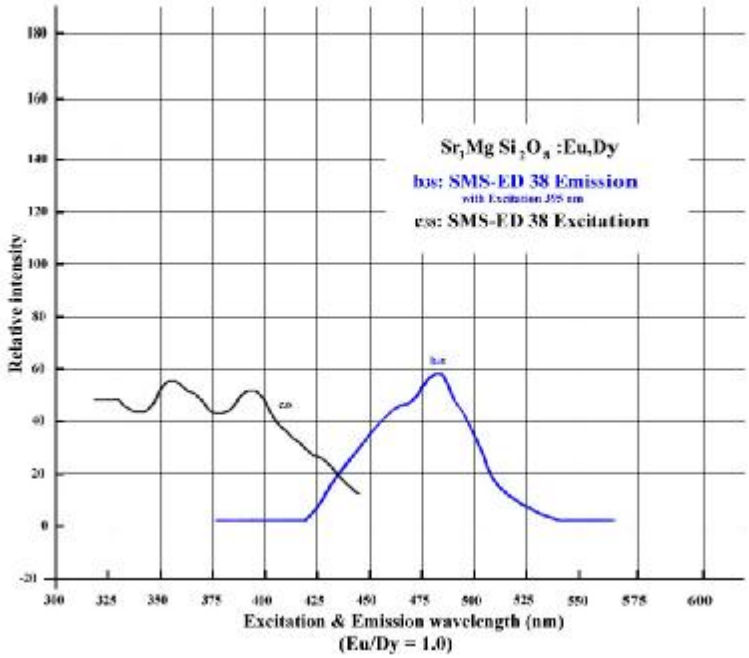


شکل ۱-a: طیف **XRD** میزبان $Sr_3MgSi_2O_8$

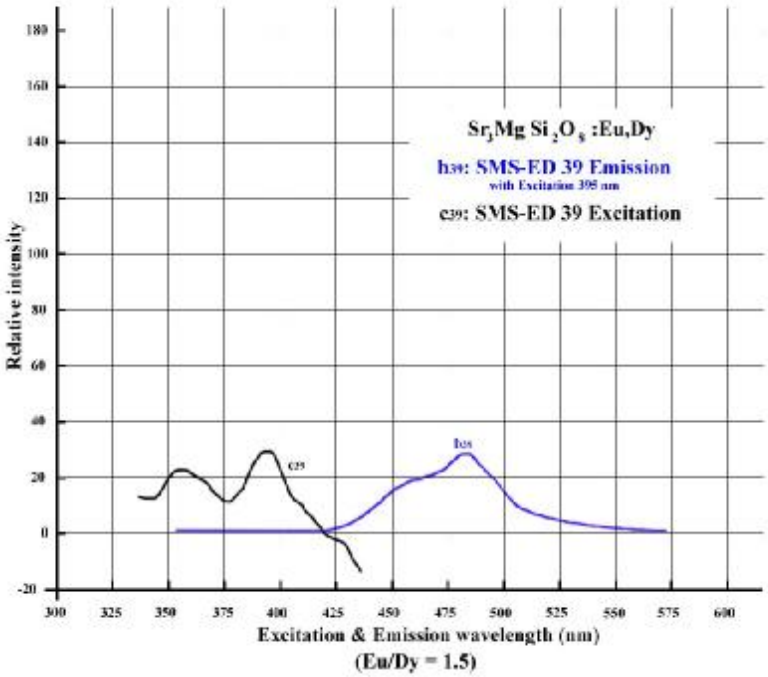
شکل ۱-b- طیف **XRD** فسفرسنت $Sr_3MgSi_2O_8 : Eu, Dy$



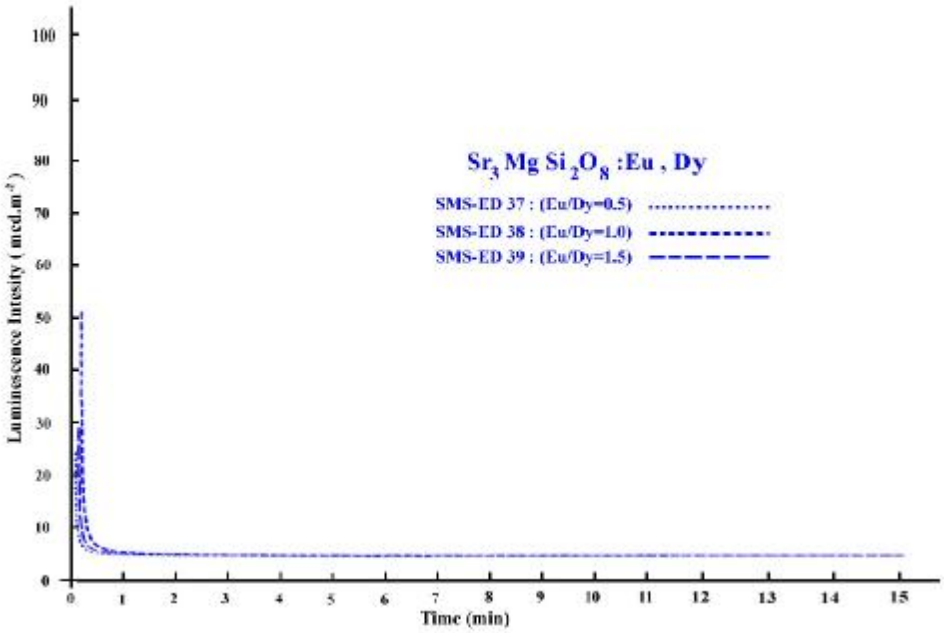
شکل ۲-a- طیف گسیل و برانگیختگی ماده فسفرسنت $Sr_3MgSi_2O_8 : Eu, Dy$ و $Eu/Dy = 0.5$



شکل ۲-**b** - طیف گسیل و برانگیختگی ماده فسفرسنت $Sr_3MgSi_2O_8 : Eu, Dy$ و $Eu/Dy = 1$



شکل ۲-**c**- طیف گسیل و برانگیختگی ماده فسفرسنت $Sr_3MgSi_2O_8 : Eu, Dy$ و $Eu/Dy = 1.5$



شکل ۳- منحنی زوال ماده فسفرسنت $Sr_3MgSi_2O_8 : Eu, Dy$ با $Eu/Dy = 0.5,1,1.5$