



رنگ‌سنجی و مشخصه‌یابی نانو بلور فسفر ساخته‌شده به روش سل ژل، جهت استفاده در دیودهای ساطع‌کننده نور

حسن سامعی^۱، رضا سلیمی^۱، علی‌اصغر صباغ الوانی^{۲*}، علی‌اصغر سرابی^۳، حسین عیوض محمدلو^۱

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۳- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۹۰/۵/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۰/۷/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، فسفر نانوکریستال $SrZn_2Si_2O_7$ تلقیح یافته با عنصر Eu به روش سل-ژل در اتمسفرهای احیایی و اکسیدی تهیه گردید. به منظور بررسی رفتار حرارتی و پیش‌بینی واکنش‌ها در حین فرآیند پخت پیش‌ساز، از آزمون حرارتی گرماوزنی-تفاضلی (TG-DTA) استفاده شد. همچنین خواص فازی، نوری و ریزساختار فسفرهای به دست آمده به کمک آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، اسپکتروفتومتر فلورسنس (PL) و میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی نشان می‌دهد که فسفر سنتز شده در شرایط احیایی به وضوح در محدوده طول موج $350-390\text{nm}$ تهییج می‌شود که این تهییج الکترونی در محدوده امواج فرابنفش نزدیک (NUV)، قابلیت استفاده از نانومواد ساخته شده را در دیودهای ساطع‌کننده نور نشان می‌دهد. فسفرهای به دست آمده پس از تهییج، قادر به گسیل نور آبی با مختصات رنگی $(x=0.176, y=0.193)$ و $\lambda=481\text{nm}$ در طول موج 481nm نانومتر به دلیل انتقال الکترونی $4f^6 5d^1 (2D) \rightarrow 4f^7 (8S^{7/2})$ یون‌های یورپیوم (Eu^{2+}) می‌باشند. ضمناً طیف گسیل فسفر ساخته شده در شرایط اکسیدی نیز دارای دو پیک در طول موج‌های حدود 480 و 600 نانومتر است که به ترتیب به انتقال الکترونی $f-d$ یون‌های Eu^{2+} و انتقال الکترونی $f-f$ یون‌های Eu^{3+} مربوط می‌شود. در نهایت، اندازه بلورک‌های محصول نهایی با به کارگیری معادله "شرر" حدود 30nm محاسبه شد که با مشاهدات TEM هم‌خوانی داشت.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، نورتابی، فسفر، رنگ‌سنجی، یون فعال‌کننده.

Colorimetry and Characterization of The Sol-gel Derived Nanocrystalline Phosphor for Using in UV-LEDs

H. Sameie¹, R. Salimi¹, A. A. Sabbagh Alvani^{2*}, A. A. Sarabi¹, H. Eivaz Mohammadloo¹

¹ Department of Polymer Engineering & Color Tech., Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

² Color and Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 03-08-2011

Accepted: 03-10-2011

Available online: 10-09-2012

Abstract

In this research, the europium Eu -activated $SrZn_2Si_2O_7$ phosphors were successfully prepared by sol-gel method in reductive and oxidative atmospheres. Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) and photoluminescence (PL) spectra were used to characterize the resulting products. Obtained phosphor in reductive atmosphere is efficiently excited in the wavelength range of $350-390\text{nm}$ which matches to a near UV (NUV) emitting InGaN chip and emits strong band blue light peaking at 481nm with color coordination $x=0.176, y=0.193$ due to $4f^6 5d^1 (2D) \rightarrow 4f^7 (8S^{7/2})$ transition of Eu^{2+} ions. Also, synthesized phosphor in oxidative atmosphere emits at approximately 480 and 600nm that attributed to $f-d$ transitions of Eu^{2+} and $f-f$ electronic transitions of Eu^{3+} , respectively. Finally, the crystallite size of the products was estimated about 30nm by using Scherrer's equation that this measurement was consistent with TEM observations. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 95-101 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Sol-gel, Luminescence, Phosphor, Colorimetry, Activator ion.

۱- مقدمه

در بین روش‌های مختلف برای آماده‌سازی پیش‌سازها، روش سل-ژل به عنوان یکی از کاراترین روش‌ها جهت تهیه مواد نوری مطرح شده است، چرا که این روش مزایای زیادی را از قبیل یکنواختی بالاتر در توزیع اندازه ذرات، عدم تجمع، اختلاط مناسب مواد واکنش‌دهنده و دمای واکنش نسبتاً پایین، در مقایسه با روش مرسوم حالت جامد به دنبال دارد. به علاوه سطح ویژه پودرهای حاصل از روش سل-ژل بسیار بالا بوده و فسفرهای با سطح ویژه بالاتر، رسانایی حرارتی بهتری به هنگام تهییج با فوتون‌های پرنانرژی از خود نشان می‌دهند [۲۰، ۱۹] که همین امر سبب افزایش طول عمر فسفرهای مورد استفاده در LEDها می‌گردد.

در پژوهش حاضر، ابتدا پیش‌ساز یک فسفر جدید با ساختار $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ تلقیح یافته با یون یورپیوم به روش سل-ژل با قابلیت استفاده در دیودهای ساطع‌کننده نور تهیه گردید. سپس در ادامه به منظور بررسی تأثیر نوع اتمسفر در فرآیند کلسیناسیون به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل فرآیندی مؤثر در خواص رنگی و نوری محصول نهایی، پیش‌سازها در محیط‌های احیایی و اکسیدی پخت گردیدند. به علاوه در خلال این پژوهش ویژگی‌های مختلف حرارتی، نورتایی، رنگ‌سنجی و ریزساختاری فسفرهای به دست آمده به کمک آزمون‌های مرتبط مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در تهیه فسفرها، از مواد اولیه تهیه شده از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی استفاده گردید. به این منظور در تهیه پیش‌ساز فسفرها از نمک‌های معدنی استرانسیوم نیترات $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ ، روی نیترات $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ و یورپیوم نیترات $[(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})]$ در کنار تترا اتیل ارتو سیلیکات $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 (\text{SiO}_2:28.4\%)]$ به عنوان آلکوکساید فلزی مورد استفاده در روش سل-ژل و اتانول بهره برده شد.

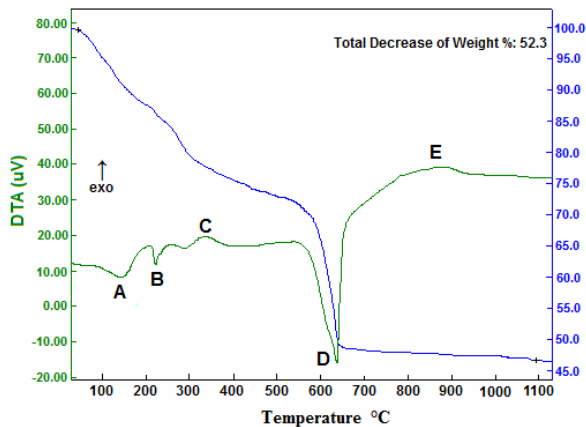
۲-۲- روش کار

جهت سنتز نمونه‌ها به روش سل-ژل، در ابتدا، مقادیر استوکیومتری از استرانسیوم نیترات و روی نیترات در آب و اتانول حل شدند، سپس تترا اتیل ارتو سیلیکات طی ۳۰ دقیقه تحت اختلاط شدید به مخلوط اول اضافه گردید. نسبت مولی آلکوکساید، الکل و آب به ترتیب ۸:۳:۱ اختیار شد. در ادامه، مقدار مورد نظر از یورپیوم نیترات به محلول پیش‌ساز اضافه و pH در حدود ۳ تنظیم شد. بعد از هم‌زدن محلول به مدت ۲ ساعت، سل سفید رنگی به دست آمد. سل به دست آمده پس از تخییر حلال در 60°C به ژل نیمه شفاف گرانبه تبدیل شد. ژل حاصله در 120°C به مدت ۴۸ ساعت خشک و نهایتاً در 1100°C به مدت یک ساعت در اتمسفرهای اکسیدی و احیایی به ترتیب در حضور هوا و جریان N_2 ۹۵٪- H_2 ۵٪ پخت گردید.

امروزه، دیودهای ساطع‌کننده نور (LEDs) به‌عنوان یکی از کارآمدترین منابع نوری مطرح شده و انتظار می‌رود تا با توجه به ویژگی‌های مطلوب آنها نظیر طول عمر بالا، مصرف انرژی کمتر، روشنایی بیشتر، انعطاف‌پذیری در فرآیند طراحی و زیست‌سازگاری، در آینده‌ای نه چندان دور جایگزین منابع نوری مرسوم از قبیل لامپ‌های فلورسنت و ال‌تھایی گردند [۵-۱]. در ابتدا، LEDهای رنگی به بازار عرضه شدند اما امروزه، تحقیقات بر روی دیودهای ساطع‌کننده نور سفید متمرکز شده است. روش‌های مختلفی برای تولید نور سفید از LEDها پیشنهاد شده است که از جمله اولین پیشنهادات می‌توان به استفاده از یک تراشه آبی LED به همراه یک فسفر گسیل‌کننده نور زرد اشاره کرد که با ترکیب نورهای مکمل، نور سفید تولید می‌کند. اما LEDهای سفید ساخته شده با این سازوکار مشکلاتی از قبیل تغییر رنگ نور سفید با توان ورودی و شاخص بازگردانی رنگی^۱ پایین به دلیل کمبود نور قرمز در نور سفید ساطع شده، دارند. جهت حل مشکلات موجود در روش ذکر شده، پیشنهاد دیگری ارائه شد که در آن از تراشه‌های LED فرابنفش نزدیک (در محدوده طول موج ۴۰۰-۳۵۰ nm) به همراه فسفرهای سه رنگ قرمز/آبی/سبز، جهت تولید نور سفید استفاده گردید [۷، ۶].

در سال‌های اخیر، فسفرهای بر پایه سیلیکات به دلیل مزایایی چون ساختار بلوری پایدار و همچنین پایداری حرارتی بالا، توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند [۱۰-۸]. به علاوه، فسفرهای سیلیکات در برابر تابش‌های پرنانرژی، دما و محیط رزین، پایدار بوده و به صورت تجاری در LEDهای سفید استفاده می‌شوند [۱۲، ۱۱] که در میان آن‌ها، فسفرهای تلقیح شده با یون‌های کمیاب خاکی (از جمله Dy^{3+} ، Pr^{3+} ، Sm^{2+} و Eu^{2+}) پتانسیل بیشتری را جهت به کارگیری در تجهیزات نوری مختلف دارا می‌باشند [۱۶-۱۳]. لومینسنس حاصل از تلقیح یون‌های یورپیوم در میزبان‌های مختلف، توجه زیادی را به خود جلب کرده است که این مسئله به طیف تهییج و گسیل آن به دلیل انتقالات الکترونی بین حالت پایه 4f و مؤلفه‌های میدان بلوری آرایش فضایی حالت تهییج شده 4f-5d مربوط می‌شود [۱۷، ۱۸]. علی‌رغم تلاش‌های گسترده محققان [۲۴-۱۹] در زمینه ساخت و بررسی ویژگی‌های منحصر به فرد یون‌های یورپیوم دو و سه ظرفیتی در ترکیبات مختلف سیلیکاتی، همچنان نیاز به مطالعات و تحقیقات بیشتر جهت بهبود و ارتقای ویژگی‌های این نوع از مواد نوری پیشرفته احساس می‌شود. این درحالی است که در بین عوامل تأثیرگذار، مشاهده شده است که تغییر در نوع اتمسفر فرآیند پخت، به دلیل تأثیرات الکترونی بر روی مراکز نوری، تا حد زیادی می‌تواند خواص رنگی و نوری محصولات را دستخوش تغییر قرار دهد [۲۷-۲۵].

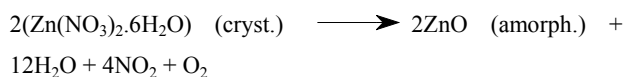
1- Color Rendering Index



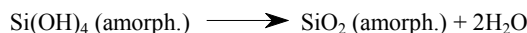
شکل ۱: نمودار آنالیز حرارتی DTA/TG برای پیش ساز تهیه شده به روش سل-ژل.

منحنی TG نشان می‌دهد که با افزایش دما از دمای محیط تا 1150°C ، کاهش وزنی معادل ۵۲٫۳ درصد از پیش‌ساز رخ می‌دهد که این پدیده به حذف آب هیدراسیون یا مولکول‌های آب باقی‌مانده و تجزیه نیترات‌ها و هیدروکسید سیلیسیوم مربوط می‌شود. ضمناً در نمودار DTA از همان شکل، سه پیک گرماگیر و دو پیک گرمازا مشاهده می‌شود. پیک گرماگیر اول (A) به حذف آب هیدراسیون و تجزیه نیترات روی نسبت داده می‌شود. همچنین پیک گرماگیر دوم (B) به سیلیکای هیدراته شده تعلق دارد [۲۸]. بلوری کردن اکسید روی منجر به پدیدار شدن پیک گرمازای (C) در نمودار شده است و پیک گرماگیر شدید (D) در 620°C مربوط به تجزیه استرانسیوم نیترات است [۲۹]. در نهایت نیز، پیک گرمازای (E) به دلیل تشکیل فاز بلوری نهایی ($\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) ظاهر شده است. با توجه به توضیحات ارائه شده، می‌توان واکنش‌های شیمیایی در حین فرآیند حرارت‌دهی پیش‌ساز را به صورت زیر پیشنهاد نمود:

Reaction A:



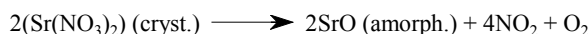
Reaction B:



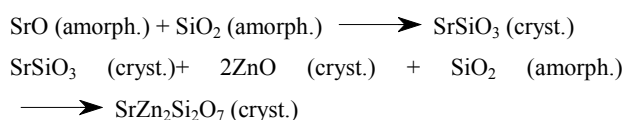
Reaction C:



Reaction D:



Reaction E:



۳-۲- تجهیزات شناسایی

۳-۲-۱- آنالیز فازی

پودرهای حاصله توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Bruker AXS:P8) تحت آنالیز فازی قرار گرفتند. این دستگاه از ولتاژ ۴۰ Kv و تحت جریان ۳۰ mA با تشعشع $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (1.5405 \AA) بهره می‌برد. برای تجزیه کیفی، نمودارهای XRD در بازه‌های $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ با نرخ پویش $2^{\circ}/\text{min}$ ثبت شدند.

۳-۲-۲- آنالیز حرارتی

رفتار حرارتی پیش‌ساز در حین فرآیند پخت، به کمک آزمون حرارتی هم‌زمان (STA; PL-STA 1640) در اتمسفر خنثی مطالعه شد که در آن، بازه دمایی از دمای محیط تا دمای 1150°C با نرخ حرارت‌دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ اختیار گردید.

۳-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

پودرها با یک لایه نازک از طلا (Au) توسط روش پوشش (اسپاتر) (EMITECHK450X) پوشش داده شدند و سپس میکروساختار آن‌ها به کمک یک میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM; Stereoscan S 360 (Cambridge) که در ولتاژ شتاب ۱۰ Kv کار می‌کرد، مشاهده گردید.

۴-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری

ریزساختار بلورک‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (Hitachi H-800 electron microscope) مورد بررسی قرار گرفت. شبکه‌های مسی پوشیده شده توسط کربن با مش 200 در یک سوسپانسیون رقیق از پودرها غوطه‌ور شدند. ذرات، توسط رسوب از یک سوسپانسیون رقیق در استون یا اتانول روی شبکه‌های نگهدارنده قرار گرفتند.

۵-۳-۲- طیف‌سنجی فلورسنت

طیف تهییج و گسیل و همچنین رنگ‌سنجی نمونه‌ها توسط یک طیف‌سنج فلورسنس Perkin-Elmer LS-55 صورت پذیرفت. این طیف‌ها با استفاده از مخلوط‌های واکنش دهنده اصلی در دمای محیط با یک مونوکروماتور اندازه‌گیری شدند. عامل‌های مؤثر دستگاه بر شدت فوتولومینسنسی عبارتند از: نوع اندازه‌گیری: پویش طول موج، حالت پویش: تحریک/پس‌تاب، حالت داده: فلورسنس، شکاف تهییج: ۵ nm، شکاف گسیل: ۵ nm، ولتاژ PMT: 950 V .

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی

جهت تعیین رفتار گرماکافت نمونه‌ها و تعیین حداقل دمای تشکیل فاز نهایی از آنالیز حرارتی هم‌زمان پیش‌ساز تهیه شده به روش سل-ژل استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱ آورده شده است.

۲-۳- آنالیز فازی

از آزمون XRD جهت تأیید تشکیل فاز بلوری مورد نظر $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ و همچنین محاسبه اندازه بلورکها استفاده شد. شکل ۲ الگوی XRD پودرهای حاصل از پخت پیش‌ساز به دست آمده از فرآیند سل-ژل را نشان می‌دهد که متعاقباً در دمای 1100°C پخت شده‌اند. با بررسی پیک‌های اصلی الگوی به دست آمده، مطابقت مناسبی بین الگوی به دست آمده و الگوی معرف فاز مورد نظر دیده شد. همچنین براساس الگوی XRD، اندازه بلورک‌ها به کمک معادله شرر قابل محاسبه می‌باشد.

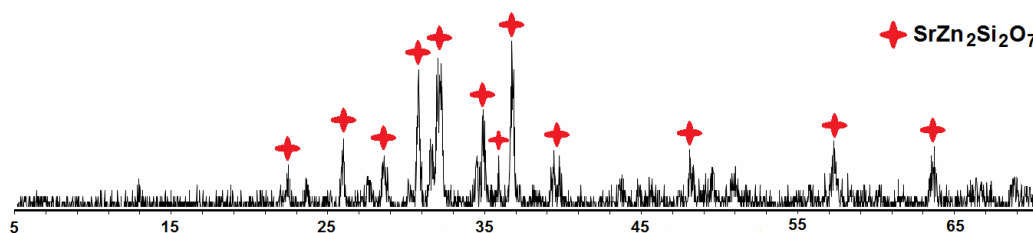
$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

که در رابطه ۱، D میانگین اندازه بلورک‌ها، λ طول موج پرتو ایکس (Cu K α radiation, $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$)، θ زاویه براگ و β عرض پیک در نصف ارتفاع بیشینه می‌باشد. بدین منظور، شدیدترین پیک‌های انتشار براگ برای محاسبه اندازه بلورک‌های نمونه در نظر گرفته شد که بر این اساس، میانگین اندازه بلورک‌ها حدود 31.6 نانومتر محاسبه گردید که علت کوچک بودن بلورک‌ها به ماهیت روش سنتز مربوط می‌شود؛ چرا که روش سل-ژل، یک روش پایین به بالا در تهیه مواد محسوب می‌شود و در آن، مواد اولیه در مقیاس مولکولی و اتمی در

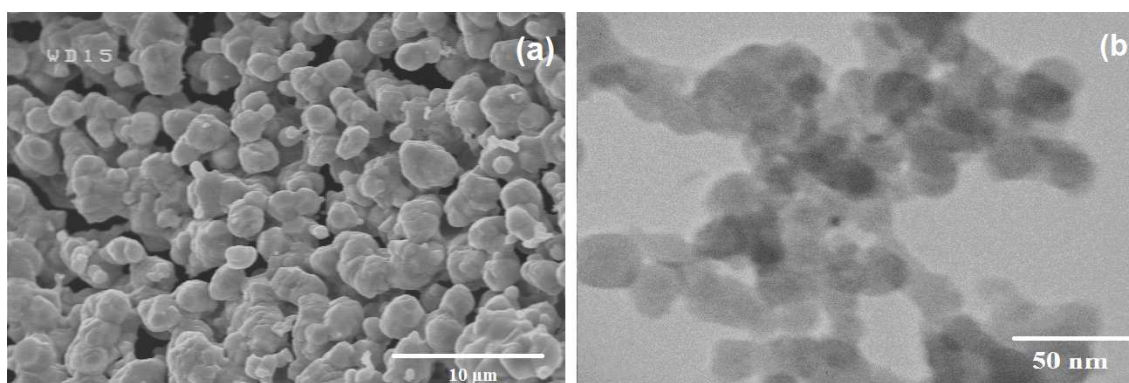
محیط الکل و آب با یکدیگر واکنش داده و به مرور با رشد بلورک‌ها، اندازه آنها نیز بزرگ‌تر می‌شود.

۳-۳- مشاهدات SEM و TEM

آزمون SEM به منظور مطالعه ریزساختار پودر نهایی سنتز شده در شرایط احیایی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳a تصویر SEM فسفر بدست آمده به روش سل-ژل را نشان می‌دهد که بر اساس آن، ذرات به دست آمده متمایل به کره بوده و ریزساختار یکنواخت و منظمی دارند. بعلاوه با توجه به عدم مشاهده پدیده زینترینگ از یک سو، و همچنین خلوص فازی کافی که از الگوی پراش پرتو ایکس قابل تشخیص است، می‌توان اذعان داشت که انتخاب دمای 1100°C برای فرآیند کلسیناسیون، انتخابی مناسب محسوب می‌شود. شکل ۳b نیز تصویر TEM را برای پودرهای نهایی به دست آمده نشان می‌دهد. در این تصویر بلورک‌ها با یک توزیع نسبتاً یکنواخت و به شکل دانه‌های کروی در کنار یکدیگر قابل مشاهده می‌باشند. ضمناً، دیده می‌شود که اندازه بلورک‌ها در حدود $25-40 \text{ nm}$ است که این مشاهده سازگاری مناسبی با نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک‌ها به کمک الگوی پراش پرتو ایکس دارد.



شکل ۲: آزمون پراش پرتو ایکس، برای پیش‌ساز پخت شده در 1100°C .



شکل ۳: تصاویر SEM (a) و TEM (b) از نمونه نهایی سنتز شده.

۴-۴- خواص فوتوفیزیکی

شکل ۴ طیف تهییج و گسیل نمونه‌های نهایی سنتز شده به روش سل-ژل را در شرایط احیایی و اکسیدی نشان می‌دهد. شکل (I) ۴a طیف تهییج فسفرهای سنتز شده را در شرایط احیایی نشان می‌دهد که بر اساس آن، محدوده تهییج نمونه ۳۵۰ تا ۳۹۰ نانومتر می‌باشد که این طیف تهییج قوی و پهن سبب می‌شود تا فسفر آبی سنتز شده، پتانسیل استفاده در LEDهایی که از تراشه‌های فرابنفش نزدیک به همراه سه فسفر رنگی ساخته شده اند، را داشته باشد. پیک قوی nm ۳۵۵ در طیف تهییج مربوط به انتقال الکترونی 5d-4f یون‌های Eu^{2+} می‌باشد که به صورت ناخالصی در شبکه فاز میزبان قرار گرفته‌اند و به عنوان مراکز روشنی‌زا عمل می‌کنند. شکل (I) ۴b طیف گسیل نمونه‌ای را که در ۳۵۵ nm تهییج شده است، نشان می‌دهد. بر این اساس، فسفر تهیه شده، از خود نور آبی گسیل می‌سازد که پیک اصلی آن در طول موج ۴۸۱ nm بخاطر انتقال $4f^7(8S^{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(2D)$ یون‌های تلقیح شده Eu^{2+} در شبکه بلوری فاز میزبان، قابل مشاهده است. اما، گسیل ویژه‌ای از Eu^{3+} در این طیف مشاهده نمی‌شود، که نشان می‌دهد یون‌های Eu^{3+} در اتمسفر احیایی کاملاً به Eu^{2+} کاهش یافته‌اند.

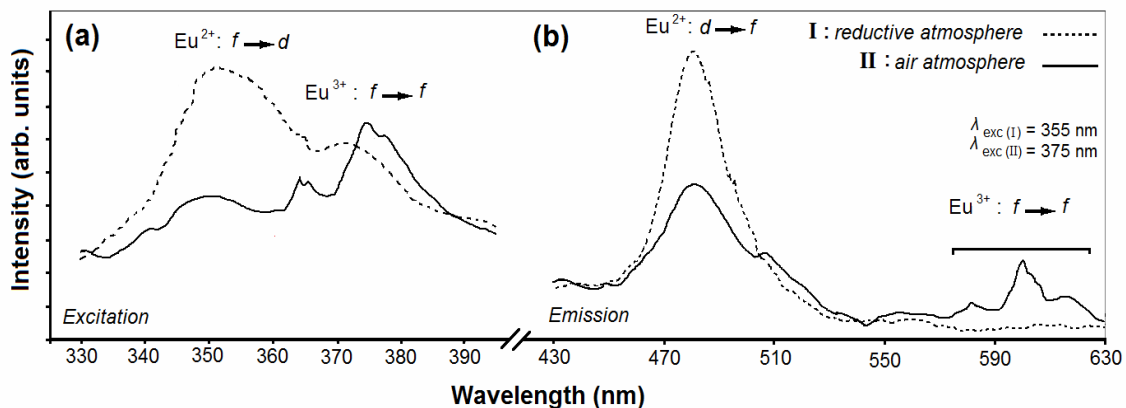
یون‌های دوگانه و سه‌گانه یورپیوم می‌توانند در جامدهای یونی حضور یابند. برای یون‌های سه ظرفیتی، تمام اوربیتال‌های الکترونی 5d و 6s خالی و اوربیتال‌های 4f به صورت نیمه پر می‌باشند. بنابراین، الکترون‌های 4f توسط پوسته‌های 5s و 5p خارجی پوشیده می‌شوند که این عامل سبب می‌شود تا لیگاندهای همسایه تاثیر خیلی کمی بر روی الکترون‌های 4f داشته باشند. اما برای یون‌های یورپیوم دو ظرفیتی، جدایش انرژی میان آرایش‌های فضایی $4f^7$ و $4f^65d^1$ قابل توجه بوده و این گذارها، دو قطبی مجاز محسوب می‌شوند که تقریباً 10^6 برابر قوی‌تر از گذارهای مرسوم $4f \rightarrow 4f$ در یون‌های یورپیوم سه ظرفیتی هستند [۳۰]. بنابراین، اتمسفر احیایی کمک می‌کند تا Eu^{3+}

به Eu^{2+} احیا شود و خواص نوری بهبود یابد. یون‌های Eu^{2+} که به عنوان مراکز روشنی‌زا در شبکه میزبان $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ عمل می‌کنند، انتظار می‌رود تا جایگزین یون‌های Sr^{2+} شوند، زیرا شعاع یونی Eu^{2+} (۱,۲۵Å) با Sr^{2+} (۱,۲۶Å) سازگاری بیشتری در مقایسه با سایر یون‌های موجود در شبکه دارد. در ضمن، از شکل (II) ۴b که طیف گسیل فسفر سنتز شده در شرایط اکسیدی را نشان می‌دهد می‌توان مشاهده کرد که شدت پیک مربوط به یون دو ظرفیتی یورپیوم دچار کاهش چشم‌گیری شده و همچنین یک سری پیک‌های جدید در محدوده ۶۲۰-۵۹۰ نانومتر ظاهر شده است که مربوط به گذارهای الکترونی f-f یون‌های یورپیوم سه ظرفیتی (Eu^{3+}) می‌باشد. علت حضور پیک‌های مربوط به یورپیوم دو ظرفیتی در طیف گسیل فسفر سنتز شده در شرایط اکسیدی را می‌توان به این صورت توضیح داد که وقتی یون‌های Eu^{3+} به شبکه میزبان $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ تلقیح می‌شوند، این یون‌ها، جایگزین یون‌های Sr^{2+} می‌گردند. به منظور رعایت اصل توازن بار، دو یون Eu^{3+} می‌بایستی جایگزین سه یون Sr^{2+} شوند. بنابراین، یک فضای خالی با دو بار منفی و دو نقص شبکه با یک بار مثبت خواهیم داشت، به طوریکه هر فضای خالی با بار منفی به عنوان دهنده الکترون و هر فضای مثبت مربوط به یون‌های Eu^{3+} به عنوان پذیرنده الکترون در ساختار شبکه عمل می‌کنند.

در نتیجه، این امکان وجود خواهد داشت تا الکترون‌ها از نقص‌های شبکه مربوط به Sr^{2+} به فضاهای مربوط به Eu^{3+} منتقل شده و منجر به احیای جزئی آنها گردند. از این رو حتی در شرایط اکسیدی نیز، می‌توان پیک‌های مربوط به یون‌های Eu^{2+} را با شدت کم مشاهده نمود.

۵-۳- رنگ‌سنجی

شکل ۵ موقعیت رنگی دو نمونه پخت‌شده در شرایط احیایی و اکسیدی را در طیف رنگی لوکاس نشان می‌دهد.

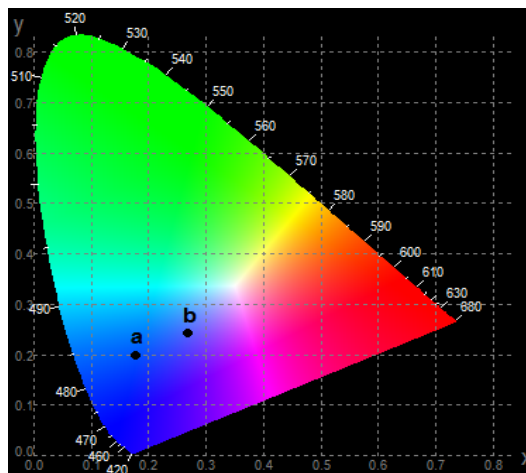


شکل ۴: طیف تهییج (a) و گسیل (b) فسفرهای به دست آمده در دو اتمسفر احیایی (I) و اکسیدی (II).

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، ابتدا پیش‌ساز فسفر $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ به روش سل-ژل به عنوان یکی از روش‌های شیمیایی تر تهیه و سپس در دو محیط احیایی و اکسیدی کلسینه شد. واکنش‌های شیمیایی در حین فرآیند حرارت‌دهی پیش‌ساز به کمک آزمون‌های حرارتی و فازی پیشنهاد گردید. بررسی‌ها نشان داد که استفاده از اتمسفر احیایی منجر به احیای یون‌های فعال‌کننده در ساختار بلوری و در نتیجه تغییر در خواص نهایی محصولات بدست آمده، می‌گردد. اتمسفر احیایی با احیای مراکز نوری یورپیوم سه ظرفیتی به دو ظرفیتی، انتقالات الکترونی $4f \rightarrow 5d$ را محتمل ساخته که این مسئله به بهبود خواص نوری و رنگی فسفرهای بدست آمده کمک می‌کند. تهییج الکترونی یون‌های یورپیوم دو ظرفیتی در محدوده امواج فرابنفش نزدیک، و همچنین گسیل نور آبی در طول موج 481 nm با مختصات رنگی $(x=0.176, y=0.193)$ امکان استفاده از این فسفر را در دیودهای ساطع کننده نور نشان می‌دهد. در نهایت نیز مطالعات ریزساختاری حاکی از آن بود که اندازه بلورک‌های فسفر بدست آمده در محدوده $25-40 \text{ nm}$ بوده که این مسئله می‌تواند به نوع روش تهیه پیش‌سازها نسبت داده شود.

مشاهده می‌شود که انتقالات الکترونی $f-f$ مربوط به فعال‌کننده سه ظرفیتی، در شرایطی که پیش‌ساز در اتمسفر اکسیدی تهیه گردیده است، منجر شده است تا مختصات رنگی این نمونه از نمونه به دست آمده در محیط احیایی متمایز گردد، به نحوی که مختصات رنگی نمونه‌های تهیه شده در شرایط احیایی و اکسیدی به ترتیب $(x=0.176, y=0.193)$ و $(x=0.176, y=0.193)$ تعیین گردید. به علاوه، خلوص رنگی فسفرهای به دست آمده در این دو محیط به ترتیب 67 و 31 درصد محاسبه شد.



شکل ۵: موقعیت رنگی نمونه‌های تهیه شده در شرایط احیایی (a) و اکسیدی (b) در طیف لوکاس.

۵- مراجع

1. Y. Q. Li, J. E. J. Van Steen, J. W. H. Van Kervel, G. Botty, A. C. A. Delsing, H. T. Hintzen, Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors. *J. Alloys. Compd.* 417(2006), 273-279.
2. X. Y. Sun, J. H. Zhang, X. Zhang, Y. S. Luo, X. J. Wang, A green-yellow emitting $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for near ultraviolet chip white-light-emitting diode. *J. Rare. Earths.* 26(2008), 421-424.
3. K. Sakuma, N. Hirotsaki, R. Xie, Red-shift of emission wavelength caused by reabsorption mechanism of europium activated $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}$ ceramic phosphors. *J. Lumin.* 126(2007), 843-852.
4. S. Yao, D. Chen, Combustion synthesis and luminescent properties of a new material $\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{SiO}_4:\text{B}^{3+}$ for ultraviolet light emitting diodes. *J. Opt. Laser Technol.* 40(2008), 466-471.
5. F. Xiao, Y. N. Xue, Q. Y. Zhang, $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$: A potential tunable yellow-white-blue-emitting phosphors for white light-emitting diodes. *Physica B.* 404(2009), 3743-3747.
6. Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Huang, Preparation and luminescent properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor for white LED. *J. Lumin.* 111(2005), 139-145.
7. S. H. M. Poort, W. Janssen, G. Blasse, Optical properties of Eu^{2+} -activated orthosilicates and orthophosphates. *J. Alloys Compd.* 260(1997), 93-97.
8. V. Jee, J. K. Park, S. H. Lee, Photoluminescence properties of Eu^{2+} -activated Sr_3SiO_5 phosphors. *J. Mater. Sci.* 41(2006), 3139-3141.
9. J. S. Kim, A. K. Kwon, Y. H. Park, J. C. Choi, H. L. Park, G. C. Kim, Luminescent and thermal properties of full-color emitting $\text{X}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphors for white LED. *J. Lumin.* 122(2008), 583-586.
10. W. H. Hsu, M. H. Sheng, M. S. Tsai, Preparation of Eu-activated strontium orthosilicate ($\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.05}$) phosphor by a sol-gel method and its luminescent properties. *J. Alloys Compd.* 467(2009), 491-495.
11. G. Blasse, Thermal quenching of characteristic fluorescence. *J. Chem. Phys.* 51(1969), 3529-3530.
12. J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, Emission color variation of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphors for light-emitting diode. *Solid state Commun.* 13(2005), 187-190.
13. N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju, Luminescence and afterglow in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ [$\text{RE} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Dy] phosphors-role of co-dopants in search for afterglow.

- Mater. Res. Bull.* 43(2008), 2946-2953.
14. J. H. Lee, Y. J. Kim, Photoluminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared by solid-state reaction method. *Mater. Sci. Eng. B.* 146(2008), 99-102.
 15. J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, H. D. Park, J. T. Park, S. Y. Choi, White light-emitting diodes of GaN-based $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ and the luminescent properties. *Appl. Phys. Lett.* 82(2003), 683-685.
 16. L. Zhang, X. M. Zhou, H. H. Zeng, H. Q. Chen, X. P. Dong, White-light long-lasting phosphor $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$. *Mater. Lett.* 62(2008), 2539-2541.
 17. S. H. M. Poort, G. Blasse, The influence of the host lattice on the luminescence of divalent europium. *J. Lumin.* 72(1997), 247-249.
 18. G. Blasse, W. L. Wanmaker, J. W. Tervrugt, A. Bril, Fluorescence of Eu^{2+} -activated silicates. *Philip. Res. Rep.* 23(1968), 189-200.
 19. M. Pang, X. Liu, J. Lin, Luminescence properties of $\text{R}_2\text{MoO}_7:\text{Eu}$ (R= Gd, Y, La) phosphors prepared by Pechini sol-gel process. *J. Mater. Res.* 20(2005), 2676-2681.
 20. R. P. Rao, Preparation and characterization of fine-grain yttrium-based phosphors by sol-gel process. *J. Electrochem. Soc.* 143(1996), 189-197.
 21. H. He, R. Fu, X. Song, D. Wang, J. Chen, White light-emitting $\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.9}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors. *J. Lumin.* 128(2008), 489-493.
 22. R. Salimi, H. Sameie, A. A. Sabbagh Alvani, A. A. Sarabi, M. Tahiri, Investigation of phase and luminescence properties of $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ nanocrystalline pigment and colorimetry of final phosphors. *J. Color Sci. Technol.* 3(2010), 251-256.
 23. A. A. Sabbagh Alvani, F. Moztaarzadeh, A. A. Sarabi, Effects of dopant concentrations on phosphorescence properties of Eu/Dy-doped $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. *J. Lumin.* 114(2005), 131-136.
 24. W. J. Park, Y. H. Song, D. H. Yoon, Synthesis and luminescent characteristics of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ as a potential green-emitting phosphor for near UV-white LED applications. *Mater. Sci. Eng. B.* 173(2010), 76-79.
 25. C. Zhang, J. Yang, C. Lin, C. Li, J. Lin, Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Ca, Sr, Ba) in air condition. *J. Solid State Chem.* 182(2009), 1673-1678.
 26. M. P. Saradhi, S. Boudin, U. V. Varadaraju, B. Raveau, A new $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor-Synthesis. *J. Solid State Chem.* 183(2010), 2496-2500.
 27. M. Peng, G. Hong, Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$. *J. Lumin.* 127(2007), 735-740.
 28. G. A. El-Shobaky, A. S. Ahmed, G. A. Fagal, M. Mokhtar, Solid-solid interaction in $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system under varying conditions. *Thermochim. Acta.* 319(1998), 67-74.
 29. P. V. Ravindran, B. B. Kalekar, K. V. Rajagopalan, G. S. Pillaic, P. K. Mathur, Thermophysical studies on the binary system $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. *J. Nucl. Mater.* 317(2003), 109-116.
 30. G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent materials. Springer-Verlag, Berlin. 1994, 40-42.