

اثر افزودن استرانسیم بر نانوساختار، فوتولومینسانس و خلوص رنگی ترکیب ایتریم اکسید آلاییده شده با یورومیم

یداله گنج خانلو^۱، محمود کاظم زاد^۱، فریدون حصاری^۱، حبیبه حداد دباغی^۲
yadolah1@gmail.com

^۱ Materials and Energy Research Center, ^۲ Karaj branch Islamic Azad University

چکیده:

در این کار نمونه‌های مختلف Y_2O_3 ، $Y_2O_3:Eu(1.5\%)$ ، $Y_2O_3:Eu(2.5\%)Sr$ ، $Y_2O_3:Eu(1.5\%)$ ، $Y_2O_3:Eu(3\%)$ نانوسازین، توسط تکنیک سنتز احتراقی محلول آماده شدند و توسط XRD، طیف سنجی فوتولومینسانس و عکسبرداری با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شدند. نتایج XRD نشان داد که نمونه‌های سنتزی همگی دارای ساختار مکعبی با گروه فضایی Ia-3 می‌باشند و اندازه بلورکها با افزایش میزان درصد مولی Eu و Sr کاهش می‌یابد. نتایج طیف سنجی فوتولومینسانس نیز نشان داد که افزودن Sr باعث بهبود خلوص رنگی و همچنین شدت فوتولومینسانس $Y_2O_3:Eu$ می‌شود. همچنین عکس TEM نشان داد که ذرات تا حدی آگلومره شده‌اند. تصویر با کیفیت بالای میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) از نمونه $Y_2O_3:Eu(3\%)$ نشان داد که بلورینگی مناسبی با استفاده از روش سنتز احتراقی و سپس عملیات حرارتی در $600^\circ C$ بدست آمده است. همچنین مشاهده شد که فواصل بین اتمی نیز با فاز Ytria همخوانی دارد.

کلیدواژه:

فوتولومینسانس، $Y_2O_3:Eu$ ، استرانسیم، خلوص رنگی (Chromaticity)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).

۱- مقدمه

$Y_2O_3:Eu$ یکی از ترکیبات فسفر ارزشمند می‌باشد که پایداری شیمیایی و حرارتی بالاتری در مقایسه با فسفرهای پایه سولفیدی (مانند $Y_2O_2SO_4:Eu$) دارد. [۱-۶] همچنین در دانسیته جریان‌های بالا تجزیه نمی‌شود و بازده کوانتومی بالایی نیز دارد [۲]. این ترکیب به عنوان بهترین رنگ قرمز برای کاربرد در لامپ‌های فلورسان سه رنگی شناخته شده است همچنین در نمایشگرهای مختلف مانند نمایشگرهای نشر میدانی FED، در نمایشگرهای پلاسما PDP و CRT. همچنین در مدارهای مجتمع نوری و رنگ‌های ترفیکی کاربرد دارد. یکی از مواردی که کاربرد این ترکیب را محدود می‌کند خلوص رنگی (Chromaticity) نامطلوب این ترکیب در مقایسه با فسفرهای سولفیدی می‌باشد [۲]. از سوی دیگر برای دستیابی به رزولوشن بالا در نمایشگرها و افزایش بازده کوانتومی و دستیابی به زمان پاسخ (response time) کوتاهتر لازم است که از فسفرهای نانو سایز استفاده شود [۷]. این موارد اهمیت استفاده از فسفرهای نانو سایز را نشان می‌دهد یکی از روش‌های ارزان، آسان و سریع برای سنتز فسفرهای نانو سایز، روش سنتز احتراقی می‌باشد که دمای سنتز نیز در این روش نسبتاً پایین می‌باشد و مخلوط شدن در ابعاد مولکولی بدست می‌آید با این روش می‌توان فسفرهای نانو سایز با اندازه بلورک‌های ۲۰-۱۰ نانومتر بدست آورد [۱، ۳-۶].

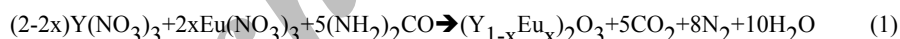
۲- مرور منابع مطالعاتی

پیش از این اثر افزودن آلاییدن همزمان Y_2O_3 با Eu و Zn را روی شدت نورتایی و نورتایی کاتدی $Y_2O_3:Eu$ بررسی شده است [۲]. همچنین Ekambaram و همکارانش [۵] اثر افزودن پاره‌های از یون‌های ۲، ۳ و ۴ ظرفیتی روی شدت طیف

فوتولومینسانس $Y_2O_3:Eu$ بررسی کرده‌اند. ولی تاکنون بنا بر دانسته‌های ما اثر افزودن Sr بعنوان آلاینده (Dopant) روی شدت فوتولومینسانس و خلوص رنگی $Y_2O_3:Eu$ نانو سائز گزارش نشده است از سوی دیگر با توجه به کار Ekambaram که اعتقاد دارند یون‌های دو ظرفیتی شدت نورتایی را بهبود می‌بخشند می‌توان انتظار داشت که Sr نیز شدت نورتایی را بهبود بخشد از این رو ما در این کار اثر افزودن Sr بعنوان Co-dopant بررسی کردیم.

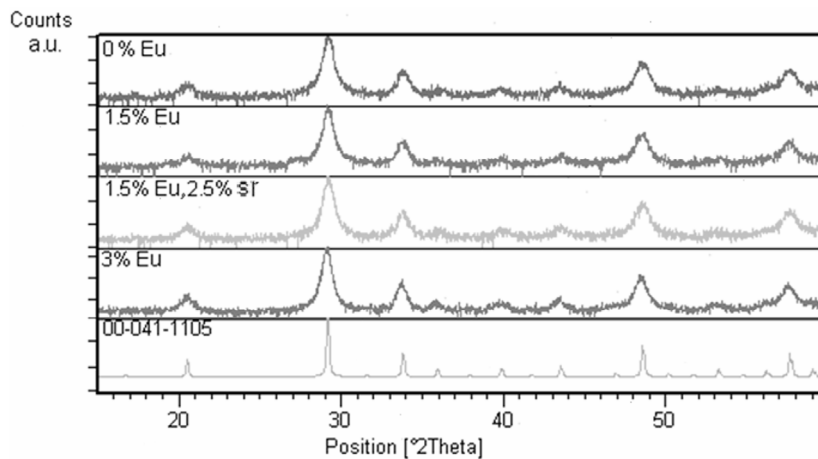
۳- فعالیت‌های تجربی

نیترات یوروپیم و ایتريم با حل کردن اکسید این مواد در اسید نیتريك و سپس خشک کردن محلول تهیه شد. سپس محلول با نسبت‌های مولی مختلف یوروپیم و ایتريم آماده شد. برای اضافه کردن استرانسیم به محلول نیز از نیترات استرانسیم استفاده گردید. کلیه مواد اولیه استفاده شده همگی محصول شرکت مرک می‌باشد. پس از آن اوره نیز به عنوان سوخت با نسبت ۲/۵ برابر مول کل کاتیون‌ها (واکنش شماره ۱) به همراه مقداری آب مقطر به محلول اضافه گردید. محلول حاصل در کوره در دمای $500^{\circ}C$ گرم گردید تا پس از بخار شدن آب احتراق صورت گیرد و پس از آن نمونه در $600^{\circ}C$ بمدت یکساعت عملیات حرارتی شد [۱، ۴]. در این نمونه‌های Y_2O_3 ، $Y_2O_3:Eu(1.5\%)$ ، $Y_2O_3:Eu(1.5\%),Sr(2.5\%)$ ، $Y_2O_3:Eu(3\%)$ آماده شده و توسط تفرق اشعه X و طیف سنجی فوتولومینسانس بررسی شدند. تفرق اشعه X با استفاده از تفرق سنج Philips DW3710 با تابش Cu K α و ولتاژ و آمپراژ بترتیب 50 KV و 250mA و در محدوده 20، 5-70 گرفته شد. طیف فوتولومینسانس نیز توسط اسپکترومتر PerkinElmer LS-6 با سرعت 60 nm/min گرفته شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با کیفیت بالا HRTEM نیز توسط دستگاه Philips CM-200 گرفته شد. برای تعیین مختصات رنگی CIE (CIE color Chromaticity coordinate) با استفاده از مقدار تحریک سه گانه (tristimulus values) (Z و Y، X) و روش ارائه شده در مرجع [۷] از طیف فوتولومینسانس محاسبه گردید.

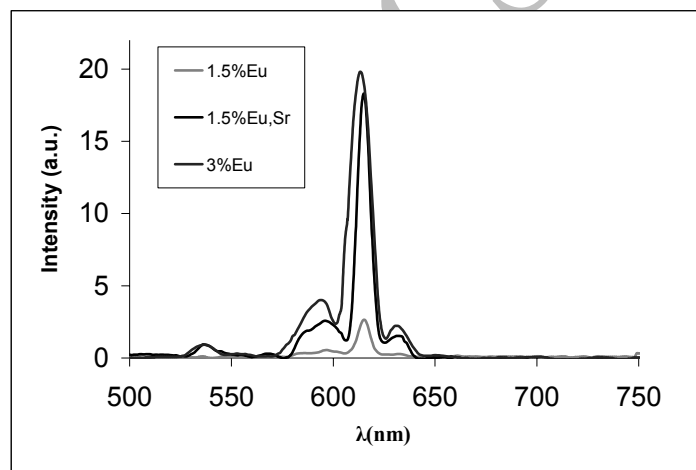


۴- نتایج و بحث

نتایج XRD نمونه‌های مختلف در شکل ۱ آورده شده است همانطور که از شکل بر می‌آید نمونه‌های سنتزی همگی دارای ساختار مکعبی با گروه فضایی Ia-3 مشابه ساختار Ytria با شماره کارت ۱۱۰۵-۴۱ می‌باشند و اندازه بلورک‌ها نیز برای همه نمونه‌ها از رابطه شرر [۸] برای پیک ۲۲۲ (پیک اصلی) حدود ۲۰۰/۲۵/۱ و ۱۶/۳ و ۱۴/۴ نانومتر بترتیب برای نمونه‌های Y_2O_3 ، $Y_2O_3:Eu(1.5\%)$ ، $Y_2O_3:Eu(1.5\%),Sr(2.5\%)$ و $Y_2O_3:Eu(3\%)$ تخمین زده شد. این تغییرات را می‌توان از روی شعاع یونی یون‌های ۳ ظرفیتی Y و Eu و شعاع یون دو ظرفیتی Sr (بترتیب برابر با ۰/۹۰۰، ۰/۹۴۷ و $1/13 \text{ \AA}$) توجیه نمود. جایگزین شدن Y با کاتیون‌های با شعاع بزرگتر یعنی Eu و Sr باعث افزایش تنش در بلورک‌ها و در نتیجه کاهش اندازه بلورک‌ها می‌شود. هیچ گونه فاز مونوکلینیک که پلی مورف دیگر Y_2O_3 می‌باشد مشاهده نمی‌شود این نتیجه با عقیده Zhang و همکارانش [۹] که اعتقاد دارند Y_2O_3 مونوکلینیک در سایزهای کوچک $7 \pm 6 \text{ nm}$ بسته به میزان رطوبت به فاز پایدار تبدیل می‌شود و در سایزهای بالاتر احتمال تشکیل Y_2O_3 مونوکلینیک با توجه به آنتالپی سطحی و انرژی سطحی بالای آن امکان‌پذیر نمی‌باشد همخوانی دارد.



شکل ۱- طیف XRD نمونه‌های مختلف.



شکل ۲- طیف تابش فوتولومینسانس نمونه‌های مختلف با تهییج 230nm

شکل ۲ طیف فوتولومینسانس را برای نمونه‌های مختلف با تهییج (برانگیختگی) 230nm می‌دهد پیک‌های در محدوده ۷۰۰-۷۵۰nm به انتقالات ${}^5D_0 \rightarrow \sum {}^7F_J$ ($J=0,1,2,3$) نسبت داده می‌شوند و پیک در محدوده ۵۳۰-۵۷۰nm به انتقال ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ نسبت داده می‌شود. پیک مربوط به انتقال ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ بخاطر انتقال دوقطبی الکتریکی می‌باشد و مختص یوروپیم‌هایی است که در جایگاه C_2 (اکسید ایتريم مکعبی دو نوع جایگاه کاتیونی دارد که جایگاه C_2 در مقایسه با دیگری نظم کمتری دارد) وارد شده‌اند در حالی که پیک ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ مربوط به انتقال دو قطبی مغناطیسی می‌باشد و Eu در هر موقعیتی که باشد این انتقال را از خود نشان می‌دهد [۷].

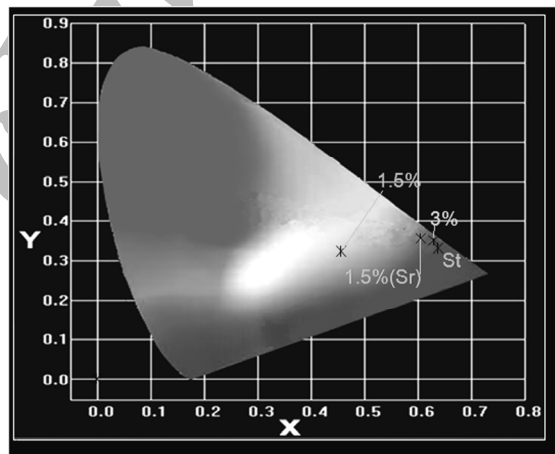
مقایسه بین شدت پیک‌ها در طیف فوتولومینسانس چندان دقیق نیست زیرا که ممکن است خطاهای دستگاهی و فردی (بعنوان مثال خطا حین پر کردن نگهدارنده نمونه) در شدت پیک‌ها اثر بگذارند از این رو تعدادی از محققین توصیه می‌کنند که از نسبت بین پیک‌ها برای مقایسه و نتیجه‌گیری استفاده شود با این کار خطا به حداقل می‌رسد [۷]. نسبت پیک ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ به پیک مربوط به انتقال ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ در ترکیب $Y_2O_3:Eu$ به asymmetric ratio معروف است و معمولاً برای مقایسه شدت نورتابی استفاده می‌شود. جدول ۱ میزان این نسبت به‌مراه ماکزیمم شدت پیک و مختصات رنگی را برای هر سه نمونه نشان

می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه حاوی 2.5%Sr و 1.5%Eu بالاترین میزان asymmetric ratio را دارد و میزان شدت پیک ماکزیمم آن یعنی پیک حدود 612nm نیز نزدیک به نمونه نمونه حاوی 3%Eu می‌باشد و بسیار بیشتر از نمونه با مقدار مشابه Eu و بدون Sr می‌باشد. همچنین در این جدول میزان مختصات رنگی نمونه‌های مختلف آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مختصات رنگی نمونه حاوی استرانسیم مشابه نمونه حاوی 3%Eu بدون استرانسیم می‌باشد. که نشان می‌دهد استرانسیم می‌تواند کروماتیسیتی (خلوص رنگی) و شدت نورتابی را بهبود ببخشد. Ekambaram و همکارانش [۸] عقیده دارند که یون‌های دو ظرفیتی بطور کلی شدت نورتابی را بهبود می‌بخشند این نتیجه با این نظریه همخوانی دارد.

جدول ۱- مختصات رنگی و ماکزیمم شدت پیک و نسبت asymmetric (as) برای نمونه‌های مختلف

sample	Eu %	X	Y	Z	max I	as Ratio
B	1.5 %	0.46	0.32	0.22	2.57	5.07
C	1.5%+(Sr)	0.61	0.35	0.04	18.05	6.92
D	3%	0.63	0.35	0.02	20.07	5.08

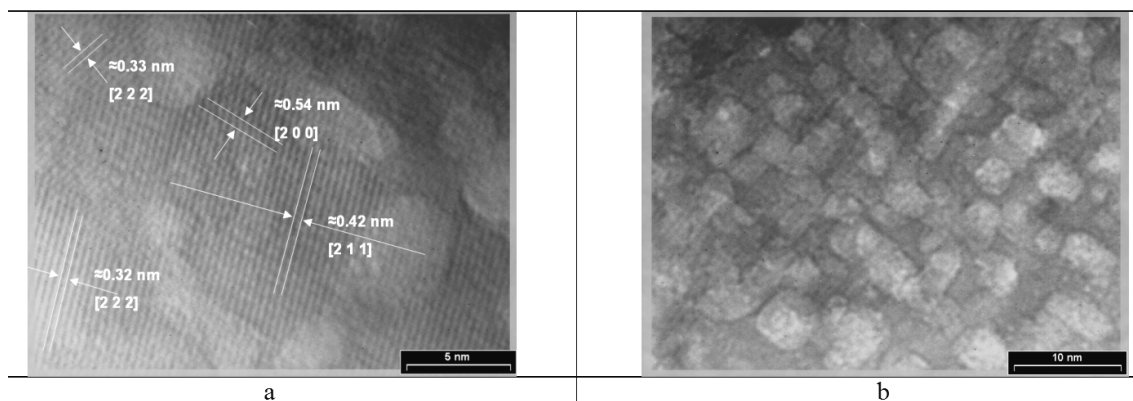
شکل ۳ تغییرات مختصات رنگی را برای ترکیبات مختلف نشان می‌دهد مختصات رنگی CIE رنگ قرمز استاندارد در نمایشگرهای مدرن نقطه (۰,۳۳ و ۰,۶۴) می‌باشد [۷]. همانطور که مشاهده می‌شود مختصات رنگی نمونه حاوی استرانسیم مشابه نمونه حاوی 3%Eu بدون استرانسیم می‌باشد و مختصات رنگی این دو به مختصات رنگی استاندارد (در شکل ۳ با St نشان داده شده است) نزدیک می‌باشد با توجه به این نتایج می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزودن Sr می‌توان در غلظت کمتری از Eu به شدت فوتولومینسانس و کروماتیسیتی مطلوب دست یافت از این رو می‌توان مقدار زیادی در مصرف Eu که جزء عناصر نادر خاکی گرانبه‌ای است صرفه‌جویی کرد.



شکل ۳- تغییرات مختصات CIE بر حسب درصد Eu.

شکل ۴a نیز عکس TEM را از نمونه 3% Y₂O₃:Eu نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل بر می‌آید اندازه دانه‌ها و زیردانه‌ها (Sub grain's) حدود ۵-۱۵ نانومتر می‌باشد این مقدار از نتایج تخمینی توسط رابطه شرر برای پیک ۲۲۲ XRD کمتر می‌باشد عکس TEM نشان می‌دهد که توزیع اندازه دانه‌ها نسبتاً پهن می‌باشد در حالی که رابطه شرر وقتی تخمینی درستی از اندازه بلورک‌ها را می‌دهد که بلورک‌ها تک‌سایز باشد و وقتی ما توزیعی از اندازه‌های مختلف بلورک‌ها داریم همیشه رابطه شرر اندازه متوسط کریستالیت‌ها را بیشتر از مقدار واقعی تخمین می‌زند [۸]. همچنین عکس TEM نشان

می‌دهد که ذرات تا حدی آگلومره شده‌اند. شکل ۴b نیز تصویر با کیفیت بالای میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) از نمونه $Y_2O_3:Eu$ (3%) نشان می‌دهد همانطور که مشاهده می‌شود بلورینگی مناسبی با استفاده از روش سنتز احتراقی و سپس عملیات حرارتی در $600^\circ C$ بدست می‌آید. همچنین مشاهده می‌شود که فواصل بین اتمی نیز با فاز Yttria همخوانی دارد.



شکل ۴- (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (b) تصویر با کیفیت بالای میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) از نمونه $Y_2O_3:Eu$ (3%)

۵- نتیجه گیری

اثر افزودن Sr روی ترکیب لومینسانس $Y_2O_3:Eu$ بررسی گردید نتایج نشان داد که افزودن Sr خلوص رنگی و شدت نورتابی ترکیب $Y_2O_3:Eu$ را بهبود می‌بخشد درحالی که اندازه بلورکها را کاهش می‌دهد همچنین عکس TEM نشان داد که ذرات تا حدی آگلومره شده‌اند. تصویر با کیفیت بالای میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) از نمونه $Y_2O_3:Eu$ (3%) نشان داد که بلورینگی مناسبی با استفاده از روش سنتز احتراقی و سپس عملیات حرارتی در $600^\circ C$ بدست آمده است. همچنین مشاهده شد که فواصل بین اتمی نیز با فاز Yttria همخوانی دارد.

مراجع

1. Y.Ganjkhanelou, F.A.Hessari, M.kazemzad and H.Hadad Dabaghi, "Combustion synthesis of doped and undoped yttrium oxide", Iran-India joint conference on Nano-technology (IICN), (27-29 April 2008).
2. S. Sakuma, H. Kominami, Y. Neo, T. Aoki, Y. Nakanishi, H. Mimura, "Effect of La and Zn addition on $Y_2O_3:Eu$ phosphors", Applied Surface Science, 244:458-460 (2005).
3. J.W.Wang, Y.M.Chang, H.C.Chang, S.H.Lin, L.CL.Huang, X.L.Kong, M.W.Kang, "Local structure dependence of the charge transfer band in nanocrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ", Chemical Physics Letters, 405:314-318 (2005).
4. N.Vu, T.K.Anh, G.C.Yi, W.Strek, "Photoluminescence and Cathodoluminescence properties of $Y_2O_3:Eu$ nanophosphors prepared by combustion synthesis". Journal of Luminescence 122-123:776-779 (2007).
5. S.Ekambaram, K.C.Patil, M.Maaza, "Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach", Journal of Alloys and Compounds 393:81-92 (2005).
6. J.G.Mahakhode, S.J.Dhoble, C.P.Joshi, S.V.Moharil. "Combustion synthesis of phosphors for plasma display panels", Journal of Alloys and Compounds 438:293-297 (2007).
7. S.Shionoya, W.M.Yen, "Phosphor Handbook" (Tokyo: Phosphor research society, 1998).
8. M.Birkholz, "Thin Film Analysis by X-Ray Scattering". (Weinheim: Wiley-VCH, 2006).
9. P.Zhang, A.Navrotsky, B.Guo, I.Kennedy, A.N.Clark, C.Lesher, Q.Liu, "Energetics of Cubic and Monoclinic Yttrium Oxide Polymorphs: Phase Transitions, Surface Enthalpies, and Stability at the Nanoscale", J. Phys. Chem.C. 112:932-936 (2008).