بررسی خواص لومینسنت $CaSnO_3:Sr^{2+}$ تهیه شده توسط روش میکروامولسیون با استفاده ازفعال کننده سطحی تریتون X-100

شهدخت شجاعی [۱]، سید علی حسن زاده تبریزی [۲]*

۱- کارشناس ارشد، مرکزتحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، مرکزتحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

*tabrizi1980@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۸/۲۵، تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۰۷)

چکیده

در این پژوهش استانات کلسیم آلائیده شده با استرانسیوم توسط روش میکروامولسیون تهیه گردید. بررسی فازی و مورفولوژی و خواص نوری $CaSnO_3:Sr^{2+}$ توسط تفرق اشعه ایکس و میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و دستگاه فوتولومینسنت انجام شد. سنتز توسط روش میکروامولسیون معکوس با استفاده از فعال کننده سطحی غیر یونی تریتون X-100 باعث تشکیل ساختار مکعبی استانات کلسیم در ابعاد میکرومتری شد. خاصیت لومینسانس $CaSnO_3:Sr^{2+}$ مورد بررسی قرار گرفت که تحت برانگیختگی در طول موج ۲۵۰ نانومتر، نشر در محدوده طول موج ۳۰۰-۵۰۰ نانومتر مشاهده گردید.

کلمات کلیدی:

استانات کلسیم، استرانسیوم، میکروامولسیون، لومینسنت، تریتون x-100.

۱-مقدمه

پیشرفت نمایشگرهای صفحه ای تخت نظیر نمایشگرهای گسیل میدانی[۱]، صفحات نمایش پلاسما[۲] و قطعات لایه نازک الکترولومینسانس[۳] به دلیل توسعه استفاده از مواد جدید لومینسانس و فسفرسانس بوده است. استانات های قلیایی خاکی در سالهای اخیر توجه زیادی را در این زمینه به خود جلب کرده اند، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالای استانات های قلیایی خاکی، باعث شده تا این مواد به عنوان مواد لومینسانس دهنده میزبان(زمینه) پذیرفته شوند. خواص لومینسنت برای استانات ($MSnO_3:Eu^{3+},Tb^{3+},Pr^{3+}$ M=Ca,Sr,Ba) بررسی شده است. چائو[۴] [۱] خواص فسفرسانس $Sr_2SnO_4:Eu^{3+}$ وکیم[۵] [۲] خواص لومینسنت مطلوبی را برای $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ به منظور استفاده در صفحات نمایشگر پلاسما گزارش کرده

اند. فو[۶] و همکاران [۳] در سال ۲۰۰۹ خواص لومینسنت $Ca_2SnO_4:Eu^{3+}$ سنتز شده با استفاده از روش سل-ژل در دمای پایین را مورد بررسی قرار دادند، و گزارش دادند خواص مطلوب لومینسنت $Ca_2SnO_4:Eu^{3+}$، سبب کاندید شدن این ماده برای استفاده در صفحه نمایشگر پلاسما گردیده است. لیو[۷] وهمکاران [۴] در سال ۲۰۰۵ سنتز وخواص لومینسنت $CaSnO_3:Tb^{3+}$ سنتز شده با استفاده از روش واکنش حالت جامد را مورد بررسی قرار دادند. با بررسی خواص لومینسنت و ترمولومینسنت این ماده، در طول موج برانگیختگی ۲۵۴ نانومتر نشر در طول موج ۵۴۵ نانومتر (محدوده رنگ سبز) مشاهده گردید. همچنین لی[۸] و همکاران [۵] در سال۲۰۱۱ خواص لومینسنت $Ca_2SnO_4:Sm^{3+}$ سنتز شده به روش واکنش حالت جامد در دمای بالا را گزارش کردند و نشان دادند در طول موج برانگیختگی ۲۵۲ نانومتر نشر در طول موج ۶۱۱ نانومتر(محدوده رنگ نارنجی) ایجاد می شود. لی و همکاران [۶] در سال ۲۰۰۷ خواص لومینسنت $CaSnO_3:Sm^{3+}$ را گزارش کردند. با برانگیختگی در طول موج های ۲۵۴ یا ۴۰۸ نانومتر پیکهای نشر در طول موج‌های ۵۶۶، ۶۰۱، ۶۴۹ و ۷۱۶ نانومتر مشاهده شد. اگرچه مقالات متعددی درمورد انواع روشهای سنتزاستانات کلسیم به چاپ رسیده است ولی تاکنون سنتز $CaSnO_3$ به روش میکروامولسیون گزارش نشده است. روش میکروامولسیون به طور کلی به دو نوع روغن در آب و آب در روغن (میسل معکوس) طبقه‌بندی می‌شود. در پژوهش حاضر سنتز استانات کلسیم به روش میکروامولسیون آب در روغن بررسی شده است. روش میکروامولسیون (میسل معکوس)، یکی از جدیدترین روشها برای ساخت مواد نانو بلوری است. تحقیقات بر این نکته تاکید دارند که این روش یک گزینه مناسب برای سنتز پودرهای اکسید فلزی نانو بلوری با خواص کنترل‌شده می باشد. با اعمال یک کنترل دقیق بر روی پارامترهای واکنش، این تکنیک قادر است ذراتی با شکل و ابعاد دقیق را تولید کند [۷]. در این پژوهش سنتز و بررسی خاصیت لومینسنت $CaSnO_3:Sr^{2+}$ برای نخستین بار با استفاده از روش میکروامولسیون معکوس انجام شده است.

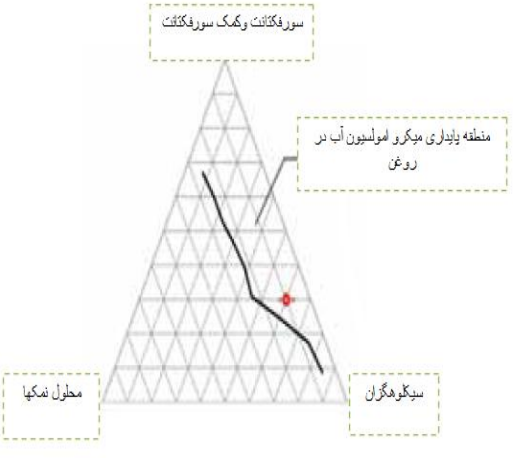
۲- مواد و روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد

در این پژوهش از کلرید قلع و کلرید کلسیم وکلرید استرانسیوم وفعال کننده سطحی تریتون X-100 و بوتانول به عنوان فعال کننده سطح کمکی و سیکلوهگزان به عنوان محیط آلی و آمونیاک نیز به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد.کلیه مواد استفاده شده دارای خلوص بالا و محصول شرکت Merck می‌باشند.

۲-۱- روش انجام آزمایشات

روش سنتز انتخاب شده، روش مایسل معکوس یا روش میکروامولسیون آب/آلی ((Water/Organic (W/O)) می‌باشد. در شکل ۱ نمودار فازی شبه سه‌تایی سیستم میکروامولسیون Cyclohexan/Aqueous Solution/Triton X-100/n-Butanol و منطقه پایداری میکروامولسیون رسم شده است. نقطه قرمز رنگ، ترکیب امولسیون انتخاب شده برای سنتز می-باشد.



شکل(۱): نمودار فازی شبه سه‌تایی سیستم میکروامولسیون Cyclohexan/Aqueous Solution/Triton X-100/1-Butanol و منطقه پایداری میکروامولسیون[۸]

با توجه به روش سنتز انتخاب شده دو سیستم میکروامولسیون الف و ب انتخاب شده و آماده گردید. مشخصات این دو سیستم در جدول ۱ آورده شده است.

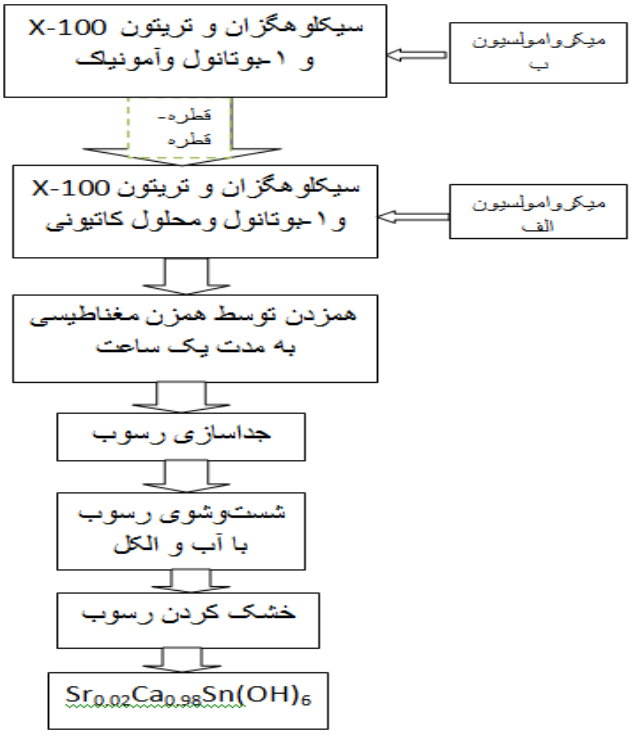
جدول (۱): مشخصات میکروامولسیون‌های الف و ب

میکروامولسیون الف	فازآلی (سیکلوهگزان)	Triton X-100	۱-بوتانول	فازآبی (محلول کاتیونی)
درصد وزنی	۶۰	۱۵	۱۵	۱۰
میکروامولسیون ب	فاز آلی (سیکلو هگزان)	Triton X-100	۱-بوتانول	آمونیاک
درصد وزنی	۶۰	۱۵	۱۵	۱۰

تهیه میکروامولسیون الف و ب طبق طرحواره شکل ۲ صورت گرفت. بدین ترتیب که ابتدا برای تهیه میکروامولسیون الف سیکلوهگزان توزین و در داخل بشر قرار گرفت. سپس بشر بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در حال همزدن قرار داده شد. سپس Triton X-100 توزین و قطره- قطره به محتویات بشر به‌گونه‌ای اضافه می‌شد که در هر مرحله با همزدن محلول شفاف ویکنواخت حاصل شود. سپس بوتانول توزین شده مطابق مرحله قبل به سیستم اضافه شد. محلول آبی آماده شده از نمکهای کاتیونی مطابق قبل به صورت قطره- قطره به سیستم اضافه شد.

تهیه میکروامولسیون ب نیز دقیقا مطابق با میکروامولسیون الف انجام شد با این تفاوت که در مرحله آخر بجای محلول کاتیونی، محلول آمونیاک اضافه شد.

پس از تهیه هر دو سیستم، میکروامولسیون ب به صورت قطره- قطره به الف اضافه شد و پس از اختلاط کامل دو سیستم، به مجموعه زمان داده شد تا در طی یک ساعت همزده شود. سپس با فیلتر کردن رسوب جدا شد. رسوب حاصله در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت کلسینه گردید.



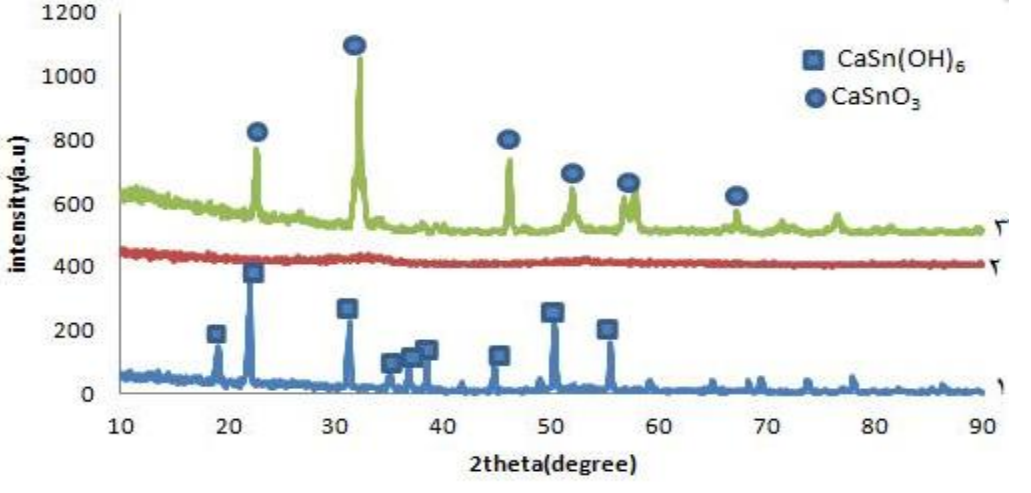
شکل(۲): مسیر انجام سنتز استانات کلسیم آلائیده شده با استرانسیوم به روش میکروامولسیون

ارزیابی فازی محصول بدست آمده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) ساخت شرکت Philips کشور هلند مدل XPERT انجام شد. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۴۰ kv و جریان اعمال ۳۰mA بود. در تمام آزمایش‌ها از اشعه‌ی تک طول موج Cu kα با طول موج ۱/۵۵۴ °A استفاده شد. اندازه‌ی گام روبش ۰/۰۵ درجه و محدوده‌ی روبش ۱۰ تا ۹۰ درجه انتخاب شد.

بررسی مورفولوژی توسط میکروسکپ الکترنی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) شرکت Hitachi کشور ژاپن مدل S 416002 و نیز بررسی خواص نوری با استفاده از دستگاه فوتولومینسنت مدل LS 55 ساخت کشور انگلیس انجام شد.

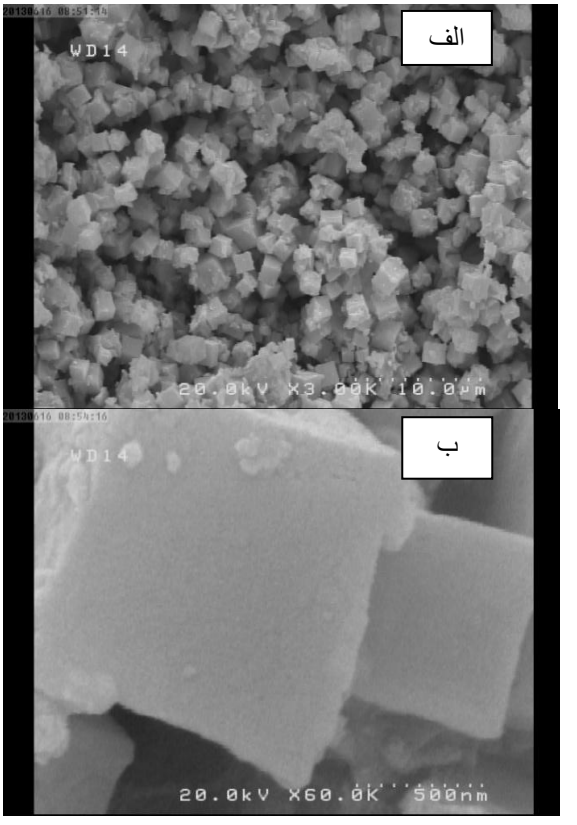
۳- نتایج وبحث

شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های سنتز شده۱، ۲، ۳ (که به ترتیب نمونه کلسینه نشده، نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نمونه کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس می‌باشند) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه ۱ ($Sr_{0.02}Ca_{0.98}Sn(OH)_6$) که کلسینه نشده است پیک‌های مشاهده شده مربوط به تشکیل فاز هیدراته $CaSn(OH)_6$ می‌باشند (JCPDS 090030). باتوجه به تشکیل فاز هیدراته کلسیناسیون در دماهای بالاتر انجام شد که در نمونه۲ ($Sr_{0.02}Ca_{0.98}SnO_3$) کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت انجام شد و الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه دلالت بر آمورف بودن این نمونه دارد که ممکن است به دلیل تغییر ساختاری از حالت هیدراته باشد. به نظر رسید که دمای کلسیناسیون برای کریستاله شدن کافی نمی‌باشد، به همین دلیل نمونه ۳ ($Sr_{0.02}Ca_{0.98}SnO_3$) در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت کلسینه شد و الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه کریستالی شدن این نمونه را تایید می‌کند و پیک‌های مشاهده شده در الگوی پراش اشعه ایکس تغییر فازی به استانات کلسیم اورترومبیک با ساختار پروسکایت را نشان می‌دهد(JCPDS 310312). در روش واکنش حالت جامد دمای کلسیناسیون سنتز ۱۲۰۰ درجه سلسیوس گزارش شده است [۹] که در این پژوهش همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای کلسیناسیون به شدت کاهش یافته است.



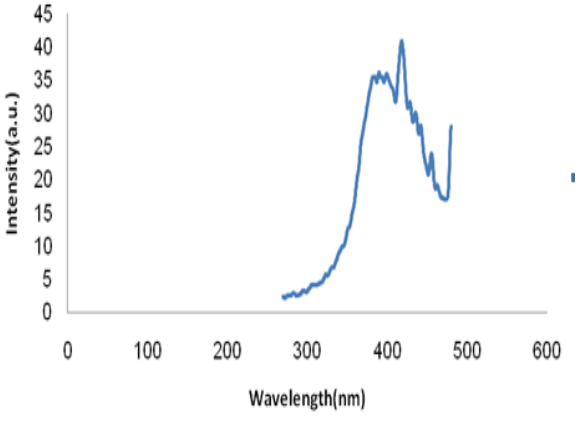
شکل(۳): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱:($Sr_{0.02}Ca_{0.98}Sn(OH)_6$)، نمونه ۲ :($Sr_{0.02}Ca_{0.98}SnO_3$کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس) و نمونه۳: ($Sr_{0.02}Ca_{0.98}SnO_3$ کلسینه شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس)

شکل۴ تصاویر (FE-SEM) نمونه ۳ (استانات کلسیم آلائیده شده با استرانسیوم که در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه شده است) را در بزرگنمایی ۳۰۰۰ و ۶۰۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود مورفولوژی مکعبی و متوسط اندازه یالهای مکعب در مقیاس میکرومتری می‌باشد. لو و همکاران [۱۰] و وانگ و همکارانش [۱۱] مورفولوژی مکعبی را از طریق سنتز هیدروترمال گزارش کردند، که در این پژوهش با استفاده از سنتز میکروامولسیون وبا استفاده از فعال کننده سطحی غیر یونی Triton X-100 مورفولوژی مکعبی به‌دست آمده است. فعال کننده سطحی تریتون X-100 دارای یک جفت الکترون غیر پیوندی است که با کاتیونهای SN^{4+} یا Ca^{2+} پیوند داتیو(کئوردینانسیونی) ایجاد می‌کند، به نظر می‌رسد جفت الکترون فعال کننده سطحی TritonX-100 که با کاتیونهای Sn^{4+} و یا Ca^{2+} کئوردینه شد، به جهت‌گیری ذرات کمک کرده و در نتیجه ساختار مکعبی تشکیل شده است.



شکل (۴): تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه ۳ (الف): بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر و (ب): بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر)

در شکل ۵ طیف نشری نمونه ۳ نشان داده شده است. طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر و نشر در محدوده ۳۰۰–۵۰۰ نانومتر مشاهده می شود. وجود پیک نشر خاصیت لومینسنت این نمونه را تایید می‌کند.



شکل(۵): طیف نشر نمونه ۳ ($Sr_{0.02}Ca_{0.98}SnO_3$) کلسینه در ۷۰۰ درجه سلسیوس

روش برانگیختگی فوتولومینسنت یک روش رایج برای به‌دست آوردن اطلاعاتی راجع به ماهیت ساختارهای نیمه رسانا می‌باشد. یک نیمه رسانا به وسیله ساختار الکترونی توصیف می‌شود که بالاترین باند انرژی اشغال شده آن باند ظرفیت و پایین‌ترین باند انرژی اشغال نشده باند هدایت است. این دو تراز به وسیله یک نوار شکاف از هم جدا می‌شوند. در فرآیند تهییج با نور ابتدا الکترون‌ها از باند ظرفیت به ترازهای انرژی بالاتر (حالات برانگیخته) می‌روند. همزمان با این تهییج، حفره‌ها، در تراز ظرفیت مورد تابش قرار گرفته ایجاد می‌شوند. الکترون‌های تهییج شده در ترازهای بر انگیخته پس از یک آسایش تابشی به باند هدایت می‌روند. این الکترون‌ها بسیار ناپایدارند و از طریق نشر لومینسانس به تراز ظرفیت می‌روند تا با حفرات بازترکیب شوند[۱۲].

وارد کردن استرانسیوم در ساختار استانات کلسیم سبب ایجاد ناهنجاری در شبکه می‌شود که انرژی ناشی از این ناهنجاری

شبکه، ترازهایی را در نوار ممنوعه ایجاد می‌کند. هر ناهنجاری، ترازهای ویژه خود را دارد.همچنین مکان این ترازها به اندازه و ساختار سطحی وابسته است. وضعیت ترازهای ایجاد شده در گاف نواری برای آلاینده‌های مختلف، متفاوت است بسته به نوع آلاینده ای که در ساختار نیمه‌رسانا وارد می‌شود، تعداد و جایگاه ترازها و در نتیجه طول موج نشر یافته متفاوت خواهد بود که با وارد کردن استرانسیوم در ساختار استانات کلسیم محدوده طول موج نشر یافته ۳۰۰-۵۰۰ نانومتر تحت برانگیختگی با طول موج ۲۵۰ نانومترمی‌باشد. تاکنون استفاده از استرانسیوم به عنوان آلاینده در استانات کلسیم گزارش نشده است وغالبا عناصر واسطه به عنوان آلاینده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله این عناصر می‌توان به ساماریوم (Sm^{3+}) و ایروپیوم (Eu^{3+}) و تربیوم (Tb^{3+}) اشاره کرد. با افزودن این عناصر به استانات کلسیم، محدوده طیف نشر در طول موج برانگیختگی مشابه، متفاوت بوده است. استانات کلسیم آلائیده با تربیوم تحت برانگیختگی در طول موج۲۵۲ نانومتر نشر در محدوده ۵۴۵ نانومتر را از خود نشان داده است[۴] و آلائیدن استانات کلسیم با ساماریوم طیف نشری در محدوده ۶۱۱ نانومتر را تحت برانگیختگی طول موج ۲۵۲ نانومتر بوجود آورده است.

٤- نتیجه‌گیری

سنتز استانات کلسیم آلائیده شده با استرانسیوم با فعال کننده سطحی تریتون X-100 انجام شد. نمونه سنتز شده در دمای پایین (۷۰۰ درجه سلسیوس) کلسینه گردید و فاز مورد نظر $Sr_{0.02}Ca_{0.98}SnO_3$ به‌دست آمد. با استفاده از فعال کننده سطحی تریتون X-100 ساختار مکعبی برای استانات کلسیم حادث گردیدکه با توجه به مشاهدات میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ساختار مکعبی در ابعاد میکرومتری تایید می‌شود. از نمونه استانات کلسیم آلائیده شده با استرانسیوم آزمون فوتولومینسانس به عمل آمد که با برانگیختگی در طول موج ۲۵۰ نانومتر نشر در محدوده ۳۰۰-۵۰۰ نانومتر اتفاق افتاد که موید خاصیت لومینسانس استانات کلسیم می‌باشد.

۵- مراجع

[1] K. Y. Kim, H. K. Jung, H. D. Park & D. Kim, "High luminance of new green emitting phosphor, Mg2SnO4: Mn" journal of Lumin, Vol. 99, pp. 169, 2002.

[2] P. T. M. Chau, K. H. Ryu & C. H. Yo, "Synthesis and photoluminescent properties of europium-activated M2SnO4 (M = Ca, Sr, Zn) phosphors", journal of Mater. Sci, Vol. 33, pp. 1299, 1998

[3] Z. Fu, H. Kyoyng, B. Kee Moon, B. Chun & J. Hyun Jeong, "Synthesis and luminescent properties of europium-activated Ca2SnO4 phosphors by sol–gel method", journal of Luminescent, Vol. 129, pp. 1669-1672, 2009.

[4] Zh. Liu & Y. Liu, "Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO3: Tb", Materials Chemistry and Physics, Vol. 93, pp. 129–132, 2005.

[5] B. Lei, H. Zhang, W. Mai, S. Yue, Y. Liu & Sh. qing Man, "Luminescent properties of orange-emitting long-lasting phosphorescencephosphor Ca2SnO4:Sm3+ ", Solid State Sciences, Vol. 13, pp. 525-528, 2011.

[6] B. Lei, B. Li, H. Zhang & W. Li," Preparation and luminescence properties of CaSnO3:Sm3+ phosphor emitting in the reddish orange region", Optical Materials, Vol. 29, pp. 1491–1494, 2007.

[7] C. Francoise, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon, Vol. 4, pp. 225-221, 2003.

[۸] ح. ابراهیم‌نیا، ا. کشاورز علمداری، م. کاظم‌زاده و ی. گنج خانلو، " سنتز نانو ذرات اسپینل فریت کبالت به روش میکروامولسیون"، مجله تحقیقات مواد نانوکامپوزیتی، شماره.۴، صفحه ۲۶۱-۲۶۶، اسفند ۱۳۸۸.

[9] M. Mouyane, M. Womes, J. C. Jumas, J.Olivier-Fourcade & P. E.Lippens, "Original Electrochemical Mechanisms of $CaSnO_3$ and $CaSnSiO_5$ as Anode Materials for Li-ion Batteries", Solid State Chemistry, Vol. 184, pp. 2877–2886, 2011.

٦- پی نوشت

[1] (FEDS) Field Emission Displays
[2] (PDP_S) Plasma Display Panels
[3] (TFEL) Thin Film Electro-Luminescent
[4] Chau
[5] Kim
[6] Fu
[7] Liu
[8] Lie

[10] Zh. Lo & H. Cheng, “Synthesis and gas-sensing properties of CaSnO3 microcubes”, Solid State Sciences, Vol. 10, pp. 1042–1048, 2008.

[11] W. Wang, J. Bi, L. Wu, Zh.Li & X. Fu, “Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO3 with microcube morphology”, Scripta Materialia, Vol. 60, pp. 186–189, 2009.

[۱۲] م. صلواتی نیاسری، م. رنجبر، ح. عمادی و ا. سبحانی، "عوامل موثر در طیف‌سنجی فوتولومینسانس نانومواد نیمه‌هادی"، ماهنامه فناوری نانو، شماره.۱۱، صفحه. ۱۰-۱۳، بهمن ۱۳۹۰.