



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΚΟΝΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ
ΣΤΡΟΝΤΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ Eu^{2+} ΓΙΑ
ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φωτεινή Σταματάκη

Επιβλέπων: Αθηνά Τσετσέκου

Ιδιότητα : Διδακτικό και Ερευνητικό Προσωπικό

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΚΟΝΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ
ΣΤΡΟΝΤΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ Eu^{2+} ΓΙΑ
ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φωτεινή Σταματάκη

Επιβλέπων: Αθηνά Τσετσέκου

Ιδιότητα : Διδακτικό και Ερευνητικό Προσωπικό

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 22/10/2019

Ηλιάννα Χαλικιά, Διδακτικό και Ερευνητικό Προσωπικό, (Υπογραφή)

Αθηνά Τσετσέκου, Διδακτικό και Ερευνητικό Προσωπικό,.....(Υπογραφή)

Δημήτριος Πάνιας, Διδακτικό και Ερευνητικό Προσωπικό(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε κατά την θερινή περίοδο του Ακαδημαϊκού Έτους 2018-2019. Το πειραματικό της μέρος πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο της Σιλεσίας μέσω της δυνατότητας που προσέφερε το πρόγραμμα Erasmus+.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό την καθοδήγηση του Επίκουρου Καθηγητή κ. Tomasz Pawlik, με υπεύθυνη καθηγήτρια την κ. Malgorzata Sopicka-Lizer. Η εκπόνηση της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο με υπεύθυνη καθηγήτρια την κ. Αθηνά Τσετσέκου.

Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη του φαινομένου της φωταύγειας σε δύο υλικά, τα οποία είναι το πυριτικό άλας του στροντίου με πρόσμειξη Eu^{2+} και το αργιλικό άλας του στροντίου με πρόσμειξη Eu^{2+} .

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες, προς την επιβλέπουσα της εργασίας κ. Α. Τσετσέκου για την πολύτιμη βοήθεια της σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της εργασίας, καθώς και την κ. Malgorzata Sopicka-Lizer για την καθοδήγηση της στο πειραματικό μέρος. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Tomasz Pawlik για την συνεχή του υποστήριξη σε όλα τα στάδια των πειραμάτων.

Περίληψη

Το θέμα που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική είναι η διαδικασία με την οποία συνθέτουμε τις κεραμικές σκόνες πυριτικού άλατος του στροντίου με γενικό χημικό τύπο $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ και αργιλικού άλατος του στροντίου με γενικό χημικό τύπο $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ με διαφορετικές περιεκτικότητες Eu^{2+} , οι οποίες εκδηλώνουν το φαινόμενο της φωταύγειας έπειτα από διέγερσή τους υπό την επήρεια του υπεριώδους φωτός, καθώς και ο χαρακτηρισμός τους. Ο χαρακτηρισμός τους περιλαμβάνει όλες τις διαδικασίες με τις οποίες προσπαθήσαμε να περιγράψουμε τις ιδιότητες των σκονών που σχετίζονται με το αποτέλεσμα της φωταύγειας. Για τον χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy), ο αναλυτής για την κατανομή μεγέθους σωματιδίων των σκονών (Particle Size Distribution-PSD), η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction XRD), το φασματοφωτόμετρο φθορισμού. Με τον παραπάνω εξοπλισμό προέκυψαν φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για τα δείγματα των σκονών, διαγράμματα που δείχνουν την κατανομή μεγέθους σωματιδίων τους, διαγράμματα XRD που δείχνουν τις φάσεις τους, διαγράμματα με τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής ακτινοβολίας τους, τα ποσοστά κβαντικής αποδοτικότητάς τους που δείχνουν πόσο αποδοτικό και αποτελεσματικό είναι το φως της ακτινοβολίας που εκπέμπουν, τα διαγράμματα χρόνου εξασθένισης της φωταύγειας των σκονών και τέλος τα χρωματικά διαγράμματα CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) που δείχνουν το χρώμα του φωτός που εκπέμπουν στο ορατό φάσμα.

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται η ιστορική αναδρομή της μελέτης του φαινομένου της φωταύγειας από τους αρχαίους χρόνους μέχρι τους νεότερους. Ακολουθεί η ανάλυση της δημιουργίας του φωτός από διάφορες πηγές με αυτόματη εκπομπή ή εκπομπή προκαλούμενη από διέγερση και το αποτέλεσμα της φωταύγειας αυτών. Επίσης περιγράφεται η διαδικασία μέτρησης των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής με το φασματοφωτόμετρο φθορισμού. Γίνεται μια πιο εκτενής αναφορά για την παραγωγή φωτός από τις φωτοδιόδους LEDs και δίνεται ο τυπικός τρόπος κατασκευής τους. Έπειτα αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των μπλε και λευκών LEDs. Στο επόμενο κεφάλαιο δίνεται ο ορισμός των λανθανίδων, και παρουσιάζονται οι εφαρμογές τους και συγκεκριμένα του Eu^{2+} μαζί με την διαδικασία διέγερσης και εκπομπής του μέσω των μεταβάσεων μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεών του. Περιγράφονται ακόμα οι διάφορες εφαρμογές των υλικών που παρουσιάζουν την ιδιότητα της διαρκούς φωταύγειας δίνοντας μεγαλύτερη σημασία σε αυτήν των πυριτικών και αργιλικών υλικών και γίνεται συνοπτική συζήτηση της φύσης των ελαττωμάτων στην μικροδομή αυτών των υλικών που προκαλούν την φωταύγεια και της

διαδικασίας μεταβάσεων μεταξύ των διαμορφώσεων f-f και f-d των ιόντων Eu^{2+} . Στη συνέχεια ακολουθεί η θεωρία του πειραματικού μέρους και το πειραματικό μέρος στο οποίο περιγράφονται λεπτομερώς οι διαδικασίες προετοιμασίας των σκονών με τη μέθοδο της στερεάς κατάστασης και ο χαρακτηρισμός τους. Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αναφέρθηκαν παραπάνω με σχόλια. Τα αποτελέσματα της εργασίας παρουσιάζονται στο τελευταίο μέρος της εργασίας.

Abstract

The subject that is examined in this diploma thesis is the process by which we can synthesize the strontium silicate ceramic powders with the chemical formula $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ and the strontium aluminate with the chemical formula $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, which show the effect of luminescence after their excitation under the influence of ultraviolet light, as well as their characterization. Their characterization encompasses all the processes by which we tried to describe the properties of powders associated with the effect of luminescence. SEM (scanning electron microscopy), particle size analyzer, X-ray diffraction (XRD), Edinburgh FS5 spectrofluorometer were used for the characterization. From the previous equipment were obtained SEM's photos for powder samples, diagrams showing their particle sizes, XRD diagrams showing their phases, diagrams with excitation and emission spectra of their radiation, quantum efficiency rates which show how much effective their emitting light is, the diagrams of decay time of the powder's luminescence and finally the color schemes CIE (International Commission on Education) which show the color of emitting light in the visible spectrum.

The first chapter refers to the historical overview of the study of the luminescence phenomenon from ancient times to the younger. The following is an analysis of the generation of light from various sources with spontaneous emission or emission induced from excitation and the result of their luminescence. Also the procedure for measuring the excitation and emission spectra with the spectrofluorometer is described. More extensive reference has been done for the generation of light by LEDs and the typical way of producing them. Then the characteristics of the blue and white LEDs are mentioned. The next chapter gives the definition of lanthanides, their applications and in particular this of Eu^{2+} , along with the process of excitation and emission through transitions between its energy states. Different applications of materials are given that exhibit the properties of permanent luminescence with the most important this of silicate and aluminous materials, the nature of defects in the microstructure of these luminescent materials and the process of transitions between the f-f and f-d configurations of Eu^{2+} ions. Following is the theory correlated with the experimental part and after is the experimental part which describe in detail the processes for preparing the powders by the solid state method and their characterization. At the experimental part the diagrams mentioned above are presented with comments. The results are presented in the last part of the thesis.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1. ΠΑΡΑΜΕΝΟΥΣΑ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ	11
1.1. Ιστορία από τους αρχαίους μέχρι τους νεότερους χρόνους.....	11
1.2. Παραγωγή φωτός.....	16
1.3. Φωταύγεια.....	19
1.4. Δίοδοι εκπομπής φωτός (LED)	22
1.4.1. Διαδικασία παραγωγής φωτός	22
1.4.2. Αντίστροφη κατεύθυνση	24
1.4.3. Κατασκευή και λειτουργία των LED	25
1.4.4. Φωσφορίζοντα υλικά για λευκές διόδους εκπομπής φωτός.....	29
1.4.5. Σύντομο ιστορικό ανάπτυξης φωσφορικού λευκού LED	29
1.4.6. Λευκά LED που βασίζονται σε λυχνίες LED και εκπέμπουν UV ή σχεδόν UV.	33
1.4.7. Λευκή εκπομπή που λαμβάνεται από τρεις βασικές χρωματικές λυχνίες LED	34
1.4.8. Προκλήσεις λευκών LED στο μέλλον.....	35
1.4.9. Οι Stokes και Anti-Stokes Μετατοπίσεις.....	36
1.5. ΛΑΝΘΑΝΙΔΕΣ.....	38
Σπάνιες γαίες.....	38
2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ	40
2.1. Εφαρμογές των λανθανίδων	40
2.2. Δισθενές ευρώπιο (Eu ²⁺).....	42
2.2. Ενεργοποιημένα υλικά με Eu ²⁺ διαρκούς φωταύγειας	43
2.3. Αργιλικά ενεργοποιημένα με Eu ²⁺	44
2.4. Πυριτικά ενεργοποιημένα με Eu ²⁺	45
2.4.1. Άλλα φωσφορίζοντα υλικά που ενεργοποιούνται με Eu ²⁺	46
2.5. Άλλα φωσφορίζοντα υλικά που ενεργοποιούνται με Eu ²⁺	47

2.6.	Περιοχές εφαρμογής υλικών διαρκούς φωταύγειας	48
2.6.1.	Οι ενδοδιαμορφωτικές μεταβάσεις f - f	51
2.6.2.	Οι ενδοδιαμορφωτικές μεταβάσεις f - d.....	51
2.6.3.	Η φύση των ελαττωμάτων	52
3.	ΘΕΩΡΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΕΡΓΑΣΙΑ	
3.1.	Sr₂SiO₄:Eu²⁺	54
3.2.	SrAl₂O₄:Eu²⁺	58
4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
4.1.	Προετοιμασία σκονών	63
4.2.	Χαρακτηρισμός	70
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	77
5.1	Μετρήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων.....	77
5.1.	Αναλύσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)	83
5.2.	Αναλύσεις Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)	87
5.3.	Φάσματα διέγερσης και εκπομπής	104
5.4.	Χρωματικά CIE διαγράμματα.....	111
5.5.	Κβαντική αποδοτικότητα.....	115
5.6.	Χρόνος εξασθένησης φωταύγειας	117
6.	ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	122
6.1.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	126
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	128

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι λευκές δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs) κατασκευάζονται με συνδυασμό των LED που εκπέμπουν μπλε και των φωσφορίζουσών ενώσεων με κίτρινο φως για εφαρμογές φωτισμού. Το σύστημα φωτισμού με LED έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των λαμπτήρων πυρακτώσεως και λαμπτήρων φθορισμού, όπως χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, χαμηλή τάση λειτουργίας, μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή αξιοπιστία και φιλικά προς το περιβάλλον χαρακτηριστικά. Η απόδοση των λευκών LED έχει ξεπεράσει ήδη την απόδοση των λαμπτήρων πυρακτώσεως και λαμπτήρων φθορισμού. Τα φωσφορίζοντα υλικά τύπου YAG (γρανάτης υτρίου-αργιλίου) είναι διαθέσιμα στο εμπόριο σε λευκές λυχνίες LED. Ωστόσο, αρκετές αδυναμίες όπως η χαμηλή χρωματική σταθερότητα με αυξανόμενο εφαρμοζόμενο ρεύμα, ο χαμηλός δείκτης απόδοσης χρωμάτων (CRI) και η χαμηλή αναπαραγωγικότητα χρώματος περιορίζουν το πεδίο για συνεχή εφαρμογή. Η υπέρβαση αυτών των μειονεκτημάτων φαίνεται να αποτελεί το κίνητρο των ερευνητών που εργάζονται πάνω σε υλικά φωταύγειας και αναζητούν εναλλακτικές λύσεις.

Τα τελευταία χρόνια, τα φωσφορίζοντα υλικά με βάση το πυριτικό άλας στροντίου προσέλκυσαν την προσοχή των ερευνητών λόγω των πλεονεκτημάτων της σταθερής κρυσταλλικής δομής και της υψηλής θερμικής σταθερότητας. Μεταξύ αυτών φαίνεται ότι το στρώμα πυριτικού άλατος στροντίου που έχει προσμείξεις ιόντων σπάνιων γαιών (όπως Dy^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} και Eu^{2+}) έχει πιθανότητα εφαρμογής σε διάφορες οπτικές συσκευές. Ο συνδυασμός των $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ φωσφορίζόντων υλικών και λείζερ βασισμένο σε InGaN που εκπέμπει μπλε φως, δίνει υψηλή φωτεινή απόδοση, υψηλή χρωματική απόδοση CRI και υψηλή σταθερότητα χρώματος. Επιπλέον, τα $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ φωσφορίζοντα υλικά είναι επίσης κατάλληλα για εφαρμογές σε υπεριώδη (UV) LEDs λόγω του ευρέος φάσματος απορρόφησής τους (από περιοχή UV μέχρι μπλε).

Αυτά τα πλεονεκτήματα υποδεικνύουν ότι τα $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ φωσφορίζοντα υλικά έχουν τη δυνατότητα για εφαρμογές σε λευκά LED. Οι φωσφορίζουσες σκόρες $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ παρασκευάστηκαν μέσω της συμβατικής αντίδρασης στερεάς κατάστασης και μελετήθηκε ο χαρακτηρισμός τους.

Πριν από το $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ και την τεχνολογία φωταύγειας με προσθήκη σπάνιων γαιών υπήρχαν πολλές επιλογές από τις χρωστικές με λάμψη στο σκοτάδι όπως ραδιενεργά τριτίου και ραδίου, σουλφίδια χαλκού και ψευδαργύρου και τα λαμπερά φώτα χημειοφωταύγειας.

Τα ραδιενεργά προϊόντα είναι επικίνδυνα για τις ανθρώπινες και άλλες μορφές ζωής. Η μόλυνση του ύδατος είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη.

Το $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, ένα νέο είδος υλικού μακρόχρονης φωταύγειας, έχει εξαιρετικές ιδιότητες φωταύγειας, όπως υψηλή φωτεινότητα, υψηλή κβαντική αποδοτικότητα, καμία ακτινοβολία, μεγάλη χημική σταθερότητα. Η φωτεινότητα και ο χρόνος φωταύγειας των νέων φωσφορίζοντων υλικών είναι περισσότερο από 10 φορές μεγαλύτερα από τα παραδοσιακά φωσφορίζοντα υλικά. Λόγω των πιθανών ευρέων εφαρμογών, τα υλικά $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον.

Τα φωσφορίζοντα υλικά μακρόχρονης φωταύγειας απορροφούν και παγιδεύουν ορατή ή υπεριώδη ακτινοβολία και τότε απελευθερώνουν ενέργεια, η οποία παράγει ορατό φως, με αποτέλεσμα τη διαρκή φωταύγεια. Χρησιμοποιούνται ευρέως για διάφορες εφαρμογές, π.χ. για την λάμψη σε ρολόγια, δείκτες ασφαλείας, σήματα κινδύνου φωτισμού έκτακτης ανάγκης, αυτοκίνητα, ηλιακά κύτταρα κλπ. Η προσθήκη των ιόντων Dy^{3+} και Nd^{3+} στο πλέγμα $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ βελτιώνει την διαρκή φωταύγεια λόγω του σχηματισμού εξαιρετικά πυκνών επιπέδων παγίδευσης που βρίσκονται σε κατάλληλο βάθος.

1. ΠΑΡΑΜΕΝΟΥΣΑ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

1.1. Ιστορία από τους αρχαίους μέχρι τους νεότερους χρόνους

Τα φωτεινά φαινόμενα έχουν γοητεύσει τον άνθρωπο εδώ και αιώνες. Το φως από το βόρειο σέλας, τα λαμπερά σκουλήκια, το ξύλο που φωτοβολεί, το φως που εκπέμπει το σάπιο ψάρι και κρέας είναι όλα παραδείγματα της εκ φύσεως υπάρχουσας φωταύγειας.

Η παλαιότερη γραπτή αναφορά ενός στερεού υλικού με την ιδιότητα της φωταύγειας περιέχεται σε ένα κινέζικο κείμενο. Στις σημειώσεις του μοναχού Tsan-Ning, από τον 11ο αιώνα, υπάρχει μια ιστορία για μια ασυνήθιστη ζωγραφική που παρουσιάστηκε στον πίνακα του αυτοκράτορα Tsi Tsung (976-998) της δυναστείας Sung. Στον πίνακα υπήρχε μια αγελάδα που, κατά τη διάρκεια της μέρας, φαινόταν να τρώει γρασίδι έξω από το μαντρί, αλλά, κατά τη διάρκεια της νύχτας, φαινόταν να αναπαύεται μέσα σ' αυτό. Το μελάνι, που ήταν ορατό τη νύχτα, αναμίχθηκε με σταγόνες από ένα ειδικό είδος οστρακοειδούς με μαργαριτάρι, σύμφωνα με τις σημειώσεις. Ενώ το μελάνι, που ήταν ορατό τη μέρα, φτιάχτηκε από ένα βράχο ηφαιστείου που είχε πέσει στην ακτή. (Harvey, 1957)

Το βουδιστικό ιερό κόσμημα, που ονομάζεται "hashi-no-tama" στην Ιαπωνία και θεωρείται ένας από τους επτά θησαυρούς, φαίνεται να εκπέμπει ένα λαμπερό φως στο περιβάλλον. (Harvey, 1957)

Στο Svetasvatara Upanishad, που κατά πάσα πιθανότητα καταγράφηκε κάποια στιγμή πριν από τον 6ο αιώνα π.Χ., βρίσκουμε μια αναφορά των πυγολαμπίδων ως μία από τις εκδηλώσεις του Brahma, Θεού των Ινδουιστών. (Virk, 2015)

Στην αρχαία Ινδία υπάρχει ένας θρύλος για τη φωτεινή πέτρα της κόμπρας της Ινδίας και της Κεϋλάνης. Λέγεται ότι μία κόμπρα μεταφέρει στο στόμα της μια μικρή φωτεινή πέτρα που τοποθετεί στο έδαφος τη νύχτα για να προσελκύσει τις πυγολαμπίδες, τις οποίες τρώει. Ο καθηγητής H.Hensoldt κατάφερε μετά από πενήντα αποτυχημένες προσπάθειες να κλέψει την πέτρα, που ονομάζεται "Naja-Kallu", από μια κόμπρα κατά τη διάρκεια παραμονής του στην Κεϋλάνη. Η πέτρα ήταν ημιδιαφανής με κίτρινο χρώμα, περίπου στο μέγεθος ενός μικρού μπιζελιού, η οποία στο σκοτάδι, ειδικά όταν έχει προηγουμένως ζεσταθεί, εκπέμπει ένα πρασινωπό φως. (Harvey, 1957)

Ωστόσο, οι Έλληνες ήταν αυτοί που έδειξαν για πρώτη φορά στοιχεία ψυχρού φωτός (Harvey, 1957). Ο Αριστοτέλης γνώριζε την φωταύγεια των νεκρών ψαριών και της σάρκας, που προέρχεται από τα φωτεινά βακτήρια, αλλά και των μυκήτων. Στα κείμενα του Έλληνα

γεωγράφου Στράβωνα γίνεται αναφορά στα ψάρια του Νείλου, των οποίων ο σκελετός λαμπαυρίζει.

Τα φυσικά ορυκτά με διαρκή φωταύγεια είναι γνωστά πολύ πριν από την έλευση ανθρωπογενών φωσφοριζόντων υλικών. Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν μερικά αρχαία των "μαγικών" ορυκτών που λάμπουν στο σκοτάδι. Το 1568, ο Cellini Benvenuto στο βιβλίο "Due Trattati dell'Orifiteera" (Harvey, 1957) περιέγραψε το διαμάντι που λάμπει μετά την έκθεση στο φως ημέρας. Ένα άλλο παράδειγμα φυσικού υλικού με διαρκή φωταύγεια είναι η πέτρα πυριτίου του van Helmont. Η ιστορία του Jan Baptista van Helmont που βρήκε ένα κομμάτι πυρίτιο που διατηρεί το φως του ήλιου για δύο έως τρεις ώρες περιγράφηκε από λίγους συγγραφείς. από τον Priestley το 1772, από τον Beccaria το 1744 και από τον B. Wilson το 1775.

Ένα υλικό που έδειξε διαρκή φωταύγεια ήταν η πέτρα της Μπολόνια (Bolognian Stone) με ιδιαίτερη κρυσταλλική μορφή βαρύτη. Το 1603, ένας Ιταλός αλχημιστής και τσαγκάρης Vincenzo Cascariolo βρήκε, προφανώς τυχαία, ότι ένα ορυκτό που ελήφθη από το Monte Paterno κοντά στη Μπολόνια, λάμπει στο σκοτάδι μετά από φρύξη (Liceti, 1640). Δεδομένου ότι η αιτία της διαρκούς φωταύγειας σε αυτό το υλικό παρέμεινε ένα μυστήριο, η πέτρα ονομαζόταν επίσης "μαγική πέτρα". Η φήμη της μαγικής πέτρας εξαπλώθηκε γρήγορα, αλλά η μέθοδος προετοιμασίας διατηρήθηκε μυστική. Αρχικά οι αλχημιστές είχαν ελπίδες για την ανακάλυψη της φιλοσοφικής λίθου, μιας θρυλικής αλχημικής ουσίας που λέγεται ότι είναι ικανή να μετατρέψει τα βασικά μέταλλα σε χρυσό ή ασήμι. Πίστευαν ότι η κατάλληλα προετοιμασμένη Bolognian Stone θα προσέλκυε το "χρυσό φως του ήλιου" και επομένως φαινόταν να είναι το κατάλληλο υλικό για να μετατρέψει τα "αληθινά μέταλλα" σε χρυσό. Η έρευνα για την Bolognian Stone διήρκεσε πολλές δεκαετίες. (Kricka & Stanley , 2002). Η πέτρα της Μπολόνια ήταν μια βαριά σφαίρα από φυσικό θειικό βάριο ($BaSO_4$), πλούσια σε θείο. Η διαρκής φωταύγεια της προέρχεται από την αναγωγή του $BaSO_4$, δηλαδή από το προϊόν του που είναι το σουλφίδιο του βαρίου (BaS). Λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή καθαρότητα του φυσικού βαρύτη στον οποίο έγινε αναγωγή, υπάρχουν πολλές διαφορετικές προσμείξεις στο υλικό που μπορεί να προκάλεσαν τη διαρκή φωταύγεια. Αυτές οι φυσικά υπάρχουσες προσμείξεις ήταν επίσης υπεύθυνες για το μεταβαλλόμενο χρώμα στην μετέπειτα λάμψη της Bolognian Stone. Ο Vincenzo Cascariolo, θέρμανε ένα μείγμα θειικού βαρίου (με τη μορφή βαρύτη) και άνθρακα. Η σκόνη που προέκυψε μετά την ψύξη έδειξε γαλαζοπράσινη λάμψη τη νύχτα και ο Cascariolo παρατήρησε ότι αυτή η λάμψη θα μπορούσε να αποκατασταθεί με έκθεση της σκόνης στο ηλιακό φως. Το όνομα lapis

solaris ή "sunstone" δόθηκε στο υλικό, επειδή φαινόταν να αποθηκεύει την ηλιακή ενέργεια, με το σύμβολο για τον χρυσό να αναπαριστά τον ήλιο κατά τους αλχημιστές, οι οποίοι ήλπιζαν να μετατρέψουν τα βασικά μέταλλα σε χρυσό. Ακόμη και ο Galileo Galilei συμμετείχε σε επιστημονική συζήτηση σχετικά με την πέτρα, αν και ποτέ δεν έγραψε τίποτα για το θέμα αυτό. Πίστευε ότι η διαρκής φωταύγεια της Bolognian Stone ήταν μια αντανάκλαση του ηλιακού φωτός από τη Γη στη Σελήνη. Οι εξηγήσεις της διαρκούς φωταύγειας της Bolognian Stone εξελίχθηκαν μαζί με τη γενική γνώση των υλικών και της φύσης του φωτός. Πριν από την ιδέα των ηλεκτρονίων, οι εξηγήσεις της διαρκούς φωταύγειας πέρασαν από μια σειρά από πεποιθήσεις και μύθους.

Η πρώτη καταγεγραμμένη ανακάλυψη της μηχανοφωταύγειας έγινε από τον Francis Bacon το 1605, ο οποίος έσπασε τη σκληρή ζάχαρη με το μαχαίρι και έδωσε ένα λαμπερό φως. Ο Robert Boyle παρατήρησε, το 1663, ένα είδος λαμπερού φωτός, παίρνοντας ένα φυσικό διαμάντι στο κρεβάτι μαζί του και κρατώντας το καλά σε ένα ζεστό μέρος του γυμνού σώματος του. Μία από τις πρώτες επιστημονικές έρευνες της φωταύγειας πραγματοποιήθηκε το 1672 από τον Robert Boyle, Άγγλο επιστήμονα, ο οποίος, αν και δεν γνώριζε τη βιοχημική προέλευση αυτού του φωτός που παραγόταν, ανακάλυψε μερικές από τις βασικές ιδιότητες των συστημάτων βιοφωταύγειας: ότι το φως είναι ψυχρό, ότι μπορεί να παρεμποδιστεί από χημικούς παράγοντες όπως αλκοόλη, υδροχλωρικό οξύ και αμμωνία, και ότι η εκπομπή φωτός εξαρτάται από τον αέρα και συγκεκριμένα όπως ανακαλύφθηκε αργότερα από το οξυγόνο. Οι κύριες μελέτες φωταύγειας του Robert Boyle ξεκίνησαν με διαμάντια, επεκτάθηκαν στο λαμπερό ξύλο, τα ψάρια και τη σάρκα και τελείωσαν με το στοιχείο φωσφόρου. Ο Boyle ήταν ίσως ο πρώτος που περιγράφει τη φωτοφωταύγεια, θερμοφωταύγεια, ηλεκτροφωταύγεια και φωταύγεια λόγω τριβής σε μια ενιαία ουσία ή ένα διαμάντι. (Virk, 2015)

Η λέξη φωταύγεια χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από έναν Γερμανό φυσικό, τον Eilhardt Wiedemann, το 1888. Στη λατινική γλώσσα, «Lumen» σημαίνει «φως». Τα υλικά που εκδηλώνουν αυτό το φαινόμενο είναι γνωστά ως «Φωσφορίζοντα υλικά» ή «Φωσφορείς» που σημαίνει «ελαφρύς φορέας» στα ελληνικά. Ο όρος φώσφορος εφευρέθηκε τον 17ο αιώνα από τον Vincenzo Casciarolo της Μπολόνια. Ο Eilhardt Wiedemann (1888) ήταν ο πρώτος που ταξινόμησε διαφορετικές κατηγορίες φωσφορίζοντων υλικών σύμφωνα με τον τύπο της διέγερσης. Ο Oldenberg (1705) περιέγραψε το φαινόμενο της θερμοφωταύγειας στο ορυκτό, φθορίτη. Αλλά η πραγματική ώθηση στην έρευνα δόθηκε από το πρωτοποριακό έργο του Farrington Daniels και της

ομάδας του (1940-50) στο Πανεπιστήμιο του Wisconsin (ΗΠΑ), τον ερευνητή CV Raman και την ομάδα του και τον καθηγητή S.N. Bose και την ομάδα του στο εργαστήριο Khaira, στο Πανεπιστήμιο της Καλκούτα. (Virk, 2015)

Σήμερα, το όνομα φώσφορος χρησιμοποιείται μόνο για το χημικό στοιχείο, ενώ ορισμένα μικροκρυσταλλικά υλικά με την ιδιότητα της φωταύγειας ονομάζονται φωσφορίζοντα, τα οποία εξακολουθούν να φωτοβολούν και μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας. Το πρώτο εμπορικό διαθέσιμο φωσφορίζον υλικό (1870) ήταν το "βαμίνιο Balmain", ένα παρασκεύασμα θειούχου ασβεστίου. Το 1866 περιγράφηκε το πρώτο σταθερό φωσφορίζον υλικό, σουλφίδιο του ψευδαργύρου. Είναι ένα από τα σημαντικότερα φωσφορίζοντα υλικά στη σύγχρονη τεχνολογία.

Στις αρχές του 20ου αιώνα, το σουλφίδιο του ψευδαργύρου με τη βοήθεια του χαλκού ανέπτυξε μακρόχρονη φωταύγεια (Yen, Shionoya , & Yamamoto, 2007). Η διαρκής φωταύγεια του $ZnS:Cu^+$ παρατηρείται οπτικά για περίπου 40 λεπτά. Τα φωσφορίζοντα υλικά με βάση το σουλφίδιο του ψευδαργύρου έχουν βρει εφαρμογές ως υλικά νυχτερινής όρασης. Ωστόσο, η απόδοσή τους δεν ήταν ικανοποιητική. Είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στην υγρασία και συνεπώς χημικώς ασταθή. Η διαρκής φωταύγεια του ZnS , στο οποίο έχει προστεθεί χαλκός και πρόσμειξη κοβαλτίου είναι αρχικά ισχυρή, αλλά η χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειάς του είναι μικρή και επομένως η μετέπειτα λάμψη περιορίζεται σε σύντομο χρονικό διάστημα. Για να παραταθεί η φωταύγεια αυτού του φωσφορίζοντος υλικού, χρειάζεται μια πρόσθετη πηγή διέγερσης. Πολύ συχνά προστέθηκαν ίχνη μη ασφαλών ραδιοϊσοτόπων όπως το προμήθειο, το τρίτιο ή το ράδιο. Οι επόμενες γενιές φωσφορίζοντων υλικών διαρκούς φωταύγειας ήταν σουλφίδια αλκαλικών γαιών όπως το CaS και το SrS (Encyclopaedia Britannica, n.d.). Αυτά, γνωστά ως φωσφορίζοντα του Lenard, μελετήθηκαν από τη δεκαετία του 1930 και ανακαλύφθηκαν εκ νέου από τους Lehmann et al. στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Το κύριο πλεονέκτημα των σουλφιδίων αλκαλικών γαιών είναι ότι μπορούν να διεγείρονται από το φως του ήλιου, αλλά έχουν το ίδιο μειονέκτημα με το $ZnS:Cu^+$. Είναι χημικά ασταθή: όταν εκτίθενται σε υγρασία, απελευθερώνεται H_2S . Το 1996 αποδείχθηκε ότι ήταν ένα πολύ σημαντικό έτος για τη διαρκή φωταύγεια, με το $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ να είναι ένας νέος τύπος με την ιδιότητα αυτής, ο οποίος αναφέρθηκε από τους T. Matsuzawa et al. (Matsuzawa, Aoki, Takeuchi, & Murayam, 1996). Αυτή η ανακάλυψη ξεκίνησε ένα νέο κύμα έρευνας για τη φωταύγεια. Ταυτόχρονα, οι Takasaki et al. παρατήρησαν μακρόχρονη φωταύγεια του $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (Takasaki, Tanabe, & Hanada, 1996). Η πρόσφατα μακρόχρονη φωσφορίζουσα ουσία

που έχει ανακαλυφθεί, έχει αναπτυχθεί από $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Zukauskas, Shur, & Gaska, 2001). Αυτό το υλικό ήταν ήδη γνωστό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι εντατικές μελέτες σχετικά με αυτό το υλικό πραγματοποιήθηκαν στη δεκαετία του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970, κυρίως για εφαρμογές λαμπτήρων και καθοδικών ακτίνων. Το 1968, ο F.C. Palilla et al. παρατήρησε ότι το $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ εμφανίζει ταχεία αρχική εξασθένιση της φωταύγειας που ακολουθείται από μακρόχρονη διάρκειά της σε πολύ χαμηλό επίπεδο φωτός (Palilla, Levine, & Tomkus, 1968). Το 1971 ο Abbruscato et al. ανέφερε ότι οι οπτικές ιδιότητες του $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ εξαρτώνται από τη σύνθεσή του (Abbruscato, 1971). Μεγαλύτερη και πιο αποτελεσματική διάρκεια φωταύγειας αποκτήθηκε σε $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ συντιθέμενο με περίσσεια αλουμίνιας, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κέντρων παγίδευσης που πιστεύεται ότι συνδέονται με κενές θέσεις Sr^{2+} . Ωστόσο, η διαρκής φωταύγεια του $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ που έλαβαν οι Palilla και Abbruscato ήταν μάλλον αδύναμη. Ήταν η ανακάλυψη του Matsuzawa που έφερε μια σημαντική ανακάλυψη στην έρευνα για την φωταύγεια των υλικών. Ο Matsuzawa ενίσχυσε σημαντικά τη φωτεινότητα και τον χρόνο διάρκειας φωταύγειας του $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ με επιπρόσθετη πρόσμειξη επιλεγμένων τρισθενών ιόντων σπανίων γαιών. Το καλύτερο αποτέλεσμα αποκτήθηκε με πρόσμειξη Dy^{3+} ή Nd^{3+} . Διεξήχθη εκτεταμένη έρευνα για διάφορα υλικά μετά από ανάμειξή τους. Διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης, διάφορες προσμείξεις ουσιών και ροές ερευνήθηκαν προκειμένου να συντονιστεί το χρώμα εκπομπής και να παραταθεί η διάρκεια φωταύγειας.

Μέχρι τώρα, τα πιο αποτελεσματικά φωσφορίζοντα υλικά που εκπέμπουν μπλε-πράσινη ακτινοβολία είναι τα αργιλικά και πυριτικά άλατα με προσμείξεις Eu^{2+} , δηλ. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Υπάρχουν επίσης μερικά φωσφορίζοντα υλικά που μετά την εκπομπή κίτρινου και κόκκινου φωτός, π.χ. $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Ti^{2+} , Mn^{4+} , $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, Tm^{3+} παρουσιάζουν σύντομη και ασθενή φωταύγεια. Πρόσφατα, η έρευνα για τη διαρκή φωταύγεια έχει επικεντρωθεί κυρίως σε δύο κατευθύνσεις. Το πρώτο είναι να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός της παραμένουσας λάμψης. Η δεύτερη κατεύθυνση είναι η ανάπτυξη νέων φωσφορίζοντων υλικών διαρκούς φωταύγειας για να καλυφθεί ολόκληρο το ορατό φάσμα. Τέλος τα φωσφορίζοντα υλικά με την εκοπή κόκκινου φωτός έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της πιθανής βιοϊατρικής εφαρμογής τους, π.χ. για απεικόνιση in-vivo, καθώς το κόκκινο φως απορροφάται λιγότερο από το μπλε ή το πράσινο φως σε βιολογικό ιστό.

1.2. Παραγωγή φωτός

Λαμβάνοντας την πιο γενική άποψη, υπάρχει μόνο ένας τρόπος που μπορεί να παραχθεί το φως (Dutton, 1998): Με την ταχεία αλλαγή της κατάστασης ενός ηλεκτρονίου από μια κατάσταση σχετικά υψηλής ενέργειας σε μια (πιο σταθερή) κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Όταν συμβαίνει αυτό, η ενέργεια πρέπει να πάει κάπου και συχνά εκπέμπεται με τη μορφή φωτός. Φυσικά, αυτό σχεδόν πάντα συμβαίνει στο πλαίσιο ενός συγκεκριμένου υλικού και δομής. Το σχετικό ηλεκτρόνιο θα μπορούσε να συνδεθεί μέσα σε ένα μόριο (αν και χαλαρά) ή θα μπορούσε να είναι σχετικά ελεύθερο εντός του υλικού.

Η εκπομπή φωτός (με τη μορφή φωτονίων) μπορεί να λάβει χώρα είτε αυτόματα είτε μπορεί να "διεγερθεί" από την παρουσία ενός άλλου φωτονίου του σωστού επιπέδου ενέργειας. Η αυτόματη εκπομπή είναι πραγματικά η συνηθισμένη περίπτωση. Όταν ένα ηλεκτρόνιο είναι ανυψωμένο σε κατάσταση υψηλής ενέργειας, αυτή η κατάσταση είναι συνήθως ασταθής και το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει αυθόρμητα σε μια πιο σταθερή κατάσταση πολύ γρήγορα (μέσα σε λίγα picoseconds) εκπέμποντας ένα φωτόνιο. Όταν το φως εκπέμπεται αυθόρμητα, η κατεύθυνση και η φάση του θα είναι τυχαία αλλά το μήκος κύματος θα καθοριστεί από την ποσότητα ενέργειας που πρέπει να δώσει το ηλεκτρόνιο εκπομπής.

Η προκαλούμενη από διέγερση εκπομπή είναι αυτό που συμβαίνει στη λειτουργία ενός λέιζερ. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν ένα ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε μια κατάσταση υψηλής ενέργειας (διεγερμένο), μπορεί να παραμείνει εκεί για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα (λίγα μικροδευτερόλεπτα) προτού αλλάξει κατάσταση αυθόρμητα. Όταν ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε αυτή την ημισταθερή κατάσταση υψηλής ενέργειας, μπορεί να "διεγερθεί" από την παρουσία ενός φωτονίου για να εκπέμψει την ενέργειά του με τη μορφή ενός άλλου φωτονίου. Σε αυτή την περίπτωση το προσπίπτον φωτόνιο πρέπει να έχει τη σωστή ενέργεια (μήκος κύματος) μέσα σε πολύ μικρά όρια. Είναι θεμελιώδους σημασίας να κατανοήσουμε ότι το εκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ακριβώς το ίδιο μήκος κύματος, φάση και κατεύθυνση με εκείνη του φωτονίου που το διέγειρε.

Για να συμβεί αυτόματη εκπομπή ή εκπομπή λόγω διέγερσης, απαιτείται παροχή ενέργειας για να ωθήσει το ηλεκτρόνιο από τη χαμηλή ενεργειακή του κατάσταση σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η ενέργεια μπορεί να προέρχεται από πολλές πηγές όπως: θερμότητα, ηλεκτρικό ρεύμα, ηλεκτρική εκκένωση που προκαλεί φθορίζον φως, χημικές αντιδράσεις, βιολογικές αντιδράσεις, κάποιες ουσίες που απορροφούν φως και ακτινοβολίες

με ακτίνες α , β και γ . Στη συγκεκριμένη περίπτωση θα αναφερθούμε στις πηγές που έχουν εφαρμογή στα LEDs (Light Emitting Diodes) και στα φωσφορίζοντα υλικά καθώς και στις χημικές αντιδράσεις που δίνουν φωσφορίζοντα υλικά.

Ηλεκτρικό ρεύμα

Αυτή είναι η αρχή που εμπλέκεται στα ημιαγώγιμα λέιζερ και τα LEDs. Σε ένα ηλεκτρικό ρεύμα που εφαρμόζεται σε μια επαφή p-n ημιαγωγού, τα ηλεκτρόνια και οι οπές ανασυνδυάζονται στην επαφή. Αυτός ο ανασυνδυασμός καταλήγει σε ηλεκτρόνια που πηγαίνουν από τη ζώνη υψηλής ενέργειας "αγωγιμότητας" στη χαμηλότερη πιο σταθερή ζώνη "σθένους". Αυτό μπορεί να οδηγήσει είτε σε αυτόματη εκπομπή είτε σε εκπομπή λέιζερ ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής της συσκευής.

Απορρόφηση του φωτός

Πολλές ουσίες που απορροφούν το φως ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος, μπορούν να κινηθούν σε μια υψηλότερη (διεγερμένη) ενεργειακή κατάσταση και στη συνέχεια (είτε αυθόρμητα είτε μέσω διέγερσης) εκπέμπουν φως σε διαφορετικό μήκος κύματος. Φυσικά, οι περισσότερες ουσίες απορροφούν το φως αλλά δεν εκπέμπουν φως.

Χημικές αντιδράσεις

Υπάρχουν πολλές χημικές αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός, το οποίο δεν προκαλείται απαραίτητα μέσω θερμότητας. Κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης τα άτομα και τα μόρια αναδιαρθρώνονται. Συχνά ως αποτέλεσμα της αναδιάρθρωσης τα ηλεκτρόνια παραμένουν σε κατάσταση υψηλής ενέργειας (ασταθής). Αυτή η υπερβολική ενέργεια δίνεται συχνά ως θερμότητα, αλλά εκτός από θερμότητα μπορεί επίσης να δοθεί και με τη μορφή του φωτός.

Αυτόματη Εκπομπή

Χρησιμοποιούμε διαφορετικούς όρους για να περιγράψουμε το αυθόρμητα εκπεμπόμενο φως ανάλογα με τον τρόπο παροχής της ενέργειας:

- Το φως πυρακτώσεως είναι οποιοδήποτε φως που παράγεται ως αποτέλεσμα της θέρμανσης του υλικού.
- Το φως φθορισμού είναι φως που παράγεται από την αυτόματη εκπομπή από μια πηγή ενέργειας που δεν είναι θερμότητα. Ο όρος φθορισμός χρησιμοποιείται όταν η εκπομπή σταματά την στιγμή που αφαιρεθεί η εξωτερική πηγή ενέργειας (ή πολύ σύντομα μετά).
- Το φωσφορίζον φως παράγεται επίσης από μια πηγή ενέργειας που δεν είναι θερμότητα αλλά όπου η εκπομπή συνεχίζεται για κάποιο χρονικό διάστημα μετά την αφαίρεση της εξωτερικής πηγής ενέργειας.

Μερικές φορές χρησιμοποιούμε τον όρο λανθασμένα για να υποδηλώσουμε το φως που παράγεται από την αυθόρμητη εκπομπή όταν η εξωτερική πηγή ενέργειας δεν είναι άμεσα εμφανής. Για παράδειγμα, για τη βαφή που χρησιμοποιήθηκε για τους αριθμούς του ρολογιού νωρίτερα τον προηγούμενο αιώνα χρησιμοποιήθηκε μια μικρή ποσότητα ραδίου που αναμείχθηκε στο χρώμα ως πηγή ενέργειας. Την εποχή αυτή αυτό ονομάστηκε φωσφορισμός όταν ήταν πραγματικά φθορισμός. Αυτό δεν είναι πλέον νόμιμο, καθώς αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για την υγεία. Το ίδιο ισχύει και για το φως που παράγεται σε βιολογικά συστήματα (για παράδειγμα από τα βακτήρια).

Είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσουμε ότι οι τρόποι με τους οποίους μια ουσία απορροφά ενέργεια και οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να εκπέμπει αυθόρμητα ενέργεια είναι πολύ περίπλοκοι. Είναι συχνά πιο απλό να σκεφτόμαστε τα άτομα απομονωμένα και τις καταστάσεις των τροχιών των ηλεκτρονίων τους χωρίς την επιρροή των γειτονικών ατόμων μέσα σε ένα υλικό. Ωστόσο, η δομή του υλικού στο οποίο βρίσκεται το άτομο είναι κρίσιμη για τα χαρακτηριστικά εκπομπής του φωτός.

Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να πάρουν αυθαίρετες τροχιές ή καταστάσεις μέσα σε ένα μόριο. Μπορούν να πάρουν μόνο έναν πολύ μικρό (πεπερασμένο) αριθμό καταστάσεων (τροχιές). Όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από μια τροχιά υψηλής ενέργειας σε μια χαμηλότερης ενέργειας (εκπέμπει ένα φωτόνιο στη διαδικασία), το εκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ένα επίπεδο ενέργειας που αντιπροσωπεύει τη διαφορά μεταξύ των υψηλότερων και κατώτερων ενεργειακών καταστάσεων της μετάβασης του ηλεκτρονίου. Έτσι οι

περισσότερες ουσίες έχουν χαρακτηριστικά φάσματα (τις φωτεινές ενέργειες που θα εκπέμπουν όταν θερμαίνονται). Το σημαντικό πράγμα που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η ποσότητα ενέργειας που μεταφέρεται από ένα φωτόνιο είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος του φωτονίου. Όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια.

1.3. Φωταύγεια

Η φωταύγεια είναι, κατά κάποιο τρόπο, η αντίστροφη διαδικασία απορρόφησης. Γενικά, η φωταύγεια είναι η εκπομπή φωτός από ένα σύστημα που διεγείρεται με κάποια μορφή ενέργειας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα απλό δύο επιπέδων ατομικό σύστημα μετατοπίζεται στην κατάσταση διέγερσης αφού απορροφήσει φωτόνια κατάλληλης συχνότητας. Αυτό το ατομικό σύστημα μπορεί να επιστρέψει στην βασική κατάσταση με εκπομπή φωτονίων αυθόρμητα. Αυτή η διαδικασία αποδιέγερσης ονομάζεται φωταύγεια. Ωστόσο, η απορρόφηση του φωτός είναι μόνο ένας από τους πολλαπλούς μηχανισμούς από τους οποίους ένα σύστημα μπορεί να διεγερθεί (Garcia Sole, Bausa, & Jaque, 2005).

Ο όρος *φωταύγεια* (luminescence) ή "ψυχρή ακτινοβολία" περιλαμβάνει όλους τους τύπους ακτινοβολίας εκτός από τη θερμική ακτινοβολία, ή ακτινοβολία μέλανος σώματος (incandescence), που εκπέμπουν τα πυρακτωμένα σώματα λόγω της υψηλής τους θερμοκρασίας.

Ένα σύστημα, το οποίο εκπέμπει φωταύγεια, χάνει συνεχώς ενέργεια με συνέπεια να απαιτείται για τη συνέχιση του φαινομένου η παροχή κάποιας μορφής ενέργειας. Οι κατηγορίες φωταύγειας σχετίζονται με την πηγή της ενέργειας διέγερσης. Στον πίνακα 1 συνοψίζονται τα κυριότερα είδη φωταύγειας.

ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (LUMINESCENCE)	
ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	ΕΙΔΟΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ	ΗΛΕΚΤΡΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (ELECTROLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	ΡΑΔΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (RADIOLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΧΗΜΕΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (CHEMILUMINESCENCE)
ΣΕ ΖΩΝΤΑΝΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ	ΒΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (BIOLUMINESCENCE)
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ	ΘΕΡΜΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (THERMOLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΡΙΒΗΣ	ΤΡΙΒΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (TRIBOLUMINESCENCE)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΦΩΤΟΝΙΩΝ	ΦΩΤΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (PHOTOLUMINESCENCE)
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $10^{-6} - 10^{-9} \text{ s}$ ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ (FLUORESCENCE) </div> <div style="text-align: center;"> $1 - 10^{-4} \text{ s}$ ΦΩΣΦΟΡΙΣΜΟΣ (PHOSPHORESCENCE) </div> <div style="text-align: center;"> $1 - 10^{-4} \text{ s}$ ΕΠΙΒΡΑΔ. ΦΘΟΡ. (DELAYED FLUORESCENCE) </div> </div>

Εικόνα 1: Πηγές Ενέργειας και κυριότερα είδη φωταύγειας

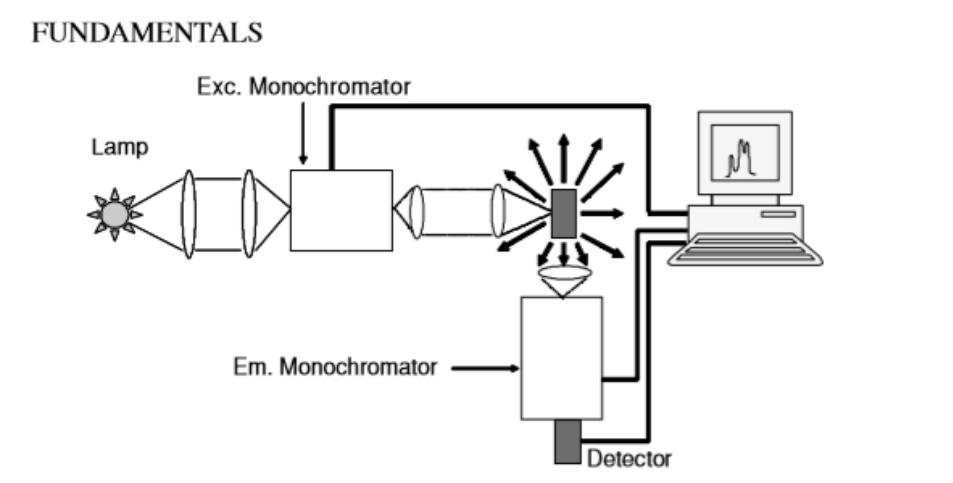
Το πιο αξιοποιημένο είδος φωταύγειας είναι η φωτοφωταύγεια, διότι επιτρέπει σε μεγαλύτερο βαθμό από τα άλλα είδη φωταύγειας τον πειραματικό έλεγχο της διέγερσης με κατάλληλη επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας μετά από διέγερση.

Η φωτοφωταύγεια συμβαίνει μετά τη διέγερση με φωτισμό (δηλαδή, ακτινοβολία εντός του οπτικού φάσματος). Η φωταύγεια μπορεί επίσης να παραχθεί υπό διέγερση με δέσμη ηλεκτρονίων και σε αυτή την περίπτωση αποκαλείται **καθοδική φωταύγεια**. Η τεχνική αυτή συμβατικά χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση ορισμένων χαρακτηριστικών των δειγμάτων, όπως ιχνοστοιχείων και ελαττωμάτων πλέγματος, καθώς επίσης και για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής διάθλασης. Η εκπομπή έπειτα από τη διέγερση με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (μερικώς μεταβαλλόμενη ιοντίζουσα ακτινοβολία) όπως ακτίνες X, α-ακτίνες (πυρήνες ηλίου), β-ακτίνες (ηλεκτρόνια) ή ακτίνες γ οδηγεί σε έναν τύπο φωτοφωταύγειας που ονομάζεται **ραδιοφωταύγεια**. **Σπινθηροβολία** έχουμε όταν ένας κρύσταλλος διεγείρεται από την ενέργεια ακτίνων (ραδιενεργή

ακτινοβολία) και παράγει μια φωταύγεια που ανιχνεύεται από ένα φωτοπολλαπλασιαστή. Η **θερμοφωταύγεια** συμβαίνει όταν μία ουσία εκπέμπει φως σαν ένα αποτέλεσμα της απελευθέρωσης της ενέργειας που ήταν αποθηκευμένη σε παγίδες με την παροχή θέρμανσης. Αυτός ο μηχανισμός είναι διαφορετικός από την θερμικά παραγόμενη ακτινοβολία μαύρου σώματος. Η θερμοφωταύγεια χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, για τη χρονολόγηση των ορυκτών και των αρχαίων κεραμικών. Η **ηλεκτροφωταύγεια** εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου ενός υλικού, όπως στα πάνελ νυχτερινής όρασης. **Φωταύγεια** λόγω τριβής είναι η παραγωγή φωτός από τη μηχανική διατάραξη, όπως το φως που αναδύεται όταν ξετυλίγονται κάποιες αυτοκόλλητες ταινίες. Ακουστικά κύματα (ήχος) που διέρχονται μέσω υγρού μπορούν να παράγουν **ηχοφωταύγεια**. Η **χημειοφωταύγεια** εμφανίζεται ως αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης. Χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, στις μετρήσεις ανίχνευσης και συγκέντρωσης ορισμένων ρύπων στην ατμόσφαιρα, όπως το NO₂ και το NO. Η **βιοφωταύγεια**, εμφανίζεται ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων μέσα σε έναν οργανισμό. Τα βακτήρια και άλλοι οργανισμοί, όπως τα ψάρια και τα καλαμάρια, είναι σε θέση να παράγουν φως με χημικά που έχουν αποθηκευτεί στο σώμα τους. Η βιοφωταύγεια είναι η κυρίαρχη πηγή φωτός στον βαθύ ωκεανό.

Η μέτρηση της φωτοφωταύγειας: το φασματομέτρο φθορισμού

Μια τυπική πειραματική διάταξη για τη μέτρηση των φασμάτων φωτοφωταύγειας παρουσιάζεται στην εικόνα 2.



Εικόνα 2: Σχήμα που παρουσιάζει τα κύρια στοιχεία για τη μέτρηση των φασμάτων φωτοφωταύγειας. Η διέγερση μπορεί επίσης να παραχθεί χρησιμοποιώντας ένα λέιζερ αντί για έναν λαμπτήρα και έναν μονοχρωμάτορα διέγερσης

Τα φάσματα φωτοφωταύγειας συχνά μετρούνται χρησιμοποιώντας φασματόμετρο φθορισμού. Τα κύρια στοιχεία τους φαίνονται στην Εικόνα 2. Το δείγμα διεγείρεται με λαμπτήρα, ο οποίος ακολουθείται από μονοχρωμάτορα (διέγερσης) ή ακτίνα λέιζερ. Το εκπεμπόμενο φως συλλέγεται από φακό εστίασης και αναλύεται με τη βοήθεια ενός δεύτερου μονοχρωμάτορα (εκπομπής), ακολουθούμενου από κατάλληλο ανιχνευτή που συνδέεται με τον υπολογιστή. Μπορούν να καταχωρηθούν δύο ειδών φάσματα, (i) τα φάσματα εκπομπής και (ii) τα φάσματα διέγερσης:

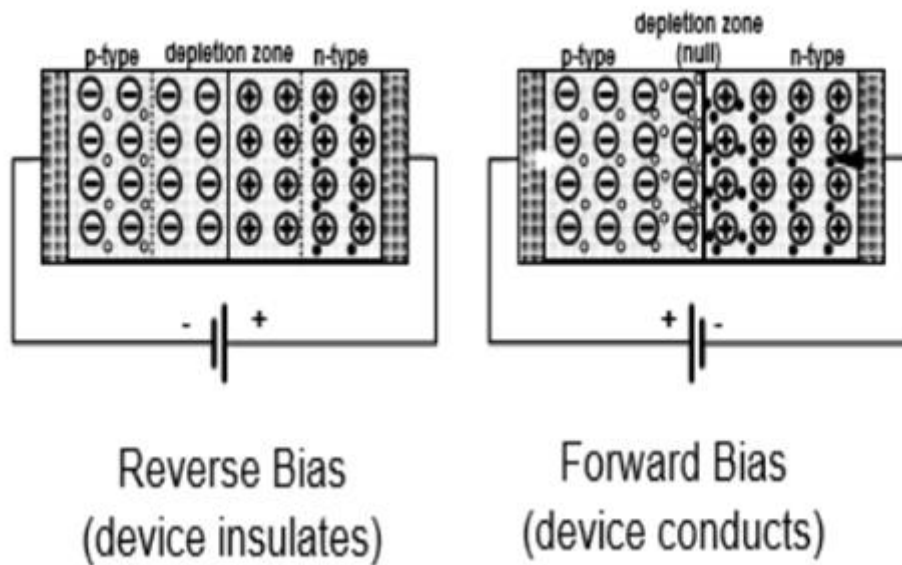
(i) Στα φάσματα εκπομπής, το μήκος κύματος διέγερσης είναι σταθερό και η ένταση του φωτός που εκπέμπεται μετράται σε διαφορετικά μήκη κύματος με τη βοήθεια του μονοχρωμάτορα εκπομπής. (ii) Στα φάσματα διέγερσης, ο μονοχρωμάτορας εκπομπής είναι σταθερός σε κάθε μήκος κύματος εκπομπής, ενώ το μήκος κύματος διέγερσης σαρώνεται σε ένα συγκεκριμένο φασματικό εύρος.

1.4. Δίοδοι εκπομπής φωτός (LED)

1.4.1. Διαδικασία παραγωγής φωτός

Σχεδόν όλες οι πηγές φωτός που χρησιμοποιούνται σήμερα κατασκευάζονται από ημιαγωγούς. Οι δίοδοι εκπομπής φωτός είναι απλούστερες από τα λέιζερ αλλά έχουν πολλά κοινά με αυτά.

Η παρακάτω εικόνα δείχνει μια επαφή p-n με ένα ηλεκτρικό δυναμικό που εφαρμόζεται σε αυτή (Dutton, 1998). Όταν το πεδίο εφαρμόζεται σε μία κατεύθυνση, η συσκευή προκαλεί κίνηση ηλεκτρικού ρεύματος (που ονομάζεται κατεύθυνση προς τα εμπρός), αλλά όταν το πεδίο εφαρμόζεται στην αντίθετη κατεύθυνση (αντίστροφη κατεύθυνση) δεν μπορεί το ρεύμα να ρεύσει.



Εικόνα 3: Ηλεκτρικά δυναμικά κατά μήκος μιας επαφής p-n

Όταν συνδέουμε ένα ηλεκτρικό δυναμικό κατά μήκος της επαφής με τον αρνητικό πόλο συνδεδεμένο με το υλικό τύπου n και τον θετικό πόλο συνδεδεμένο με το υλικό τύπου p, τότε υπάρχει ροή ηλεκτρικού ρεύματος .

Όταν η επαφή p - n είναι πολωμένη κατά την προς τα εμπρός κατεύθυνση, η προκύπτουσα ροή ρεύματος διαμέσου του οριακού στρώματος μεταξύ των περιοχών p και n έχει δύο συνιστώσες: οπές εγχέονται από την περιοχή p εντός της περιοχής n και ηλεκτρόνια εγχέονται από την n περιοχή στην περιοχή p. Αυτή η έγχυση διαταράσσει την κατανομή από την κατάσταση ισορροπίας. Οι οπές και τα ηλεκτρόνια αναδιατάσσονται έως ότου ολοκληρωθεί ο ανασυνδυασμός και αποκατασταθεί η ισορροπία. Όταν συμβαίνει αυτό, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια πρέπει να χάσουν ένα ποσό κβαντικής ενέργειας για να γεμίσουν τις διαθέσιμες οπές. Αυτό το ποσό της κβαντικής ενέργειας ακτινοβολείται ως ηλεκτρομαγνητική ενέργεια, με το μήκος κύματος να εξαρτάται από το μέγεθος "της κενής ενεργειακής ζώνης" που διασχίζει το ελεύθερο ηλεκτρόνιο όταν γεμίζει την οπή. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται έγχυση φωταύγειας(Injection Luminescence).

Όσο συνεχίζει να ρέει το ρεύμα, συνεχίζεται η έγχυση. Και στις δύο πλευρές της ένωσης, δημιουργείται μια νέα διανομή του φορέα σταθερής κατάστασης, έτσι ώστε ο ρυθμός αναδιάταξης να ισούται με τον ρυθμό έγχυσης.

Η αναδιάταξη αυτή δεν είναι στιγμιαία (Haitz, Craford, & Weissman, 1995). Οι εγχυόμενοι φορείς μειονότητας πρέπει να βρουν τις κατάλληλες συνθήκες πριν να γίνει η διαδικασία ανασυνδυασμού. Πρέπει να επιτευχθούν τόσο η εξοικονόμηση ενέργειας όσο και η διατήρηση της ορμής. Η εξοικονόμηση ενέργειας μπορεί εύκολα να επιτευχθεί αφού ένα φωτόνιο μπορεί να πάρει την ενέργεια του ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, αλλά το φωτόνιο δεν συμβάλλει πολύ στη διατήρηση της ορμής. Επομένως, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να συνδυαστεί μόνο με μία οπή πρακτικά όμοιας και αντίθετης ορμής. Τέτοιες κατάλληλες συνθήκες δεν πληρούνται άμεσα, με αποτέλεσμα μια καθυστέρηση.

Αν επιλεγούν σωστά υλικά, με το φαινόμενο της έγχυσης φωταύγειας εκπέμπεται ορατό φως και δημιουργείται μια λυχνία LED.

Το κλειδί στη λειτουργία όμως είναι ότι τα ηλεκτρόνια και οι οπές πρέπει να μπορούν να αφήνουν τις επαφές και να εισέρχονται στο πλέγμα πυριτίου. Αυτό είναι δυνατό λόγω των ιόντων που υπάρχουν στο υλικό. Στην πλευρά τύπου n, κοντά στην ένωση, το θετικά φορτισμένο ιόν παρέχει μια θέση για ένα ηλεκτρόνιο, που εκπέμπεται από την επαφή για να εισέλθει στο πλέγμα πυριτίου. Στην πλευρά τύπου p, τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα έχουν ένα ηλεκτρόνιο που κρατείται πολύ ασθενώς στο πλέγμα. Αυτό το ηλεκτρόνιο έλκεται εύκολα από τη θετική επαφή και φεύγει από το πλέγμα και πάει προς τη θετική επαφή και έτσι γεννιέται μια νέα οπή στο πλέγμα.

Έτσι, τα ηλεκτρόνια εισέρχονται στο υλικό τύπου n στην ένωση και ρέουν προς την επαφή. Οι οπές δημιουργούνται στην ένωση στο υλικό τύπου p (με απώλειες ηλεκτρονίων στη θετική ένωση) και ρέουν στην επαφή. Οπές και ηλεκτρόνια συνδυάζονται και εξαλείφονται στην επαφή εκγυθώντας φωταύγεια. Έτσι ρέει η ηλεκτρική ενέργεια μέσω της συσκευής και παράγεται φως.

1.4.2. Αντίστροφη κατεύθυνση

Όταν εφαρμόζεται τάση στην "αντίστροφη" κατεύθυνση, δεν υπάρχει ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Σε αυτή την περίπτωση, αρνητικό φορτίο εφαρμόζεται στην επαφή στην πλευρά του τύπου p και θετική φόρτιση στην επαφή στην πλευρά του τύπου n. Σε αυτή την περίπτωση, οι επαφές προσελκύουν τα κινητά φορτία. Από την πλευρά του τύπου n, τα κινητά ηλεκτρόνια έλκονται από τη θετική επαφή και από την πλευρά τύπου p, οι οπές έλκονται από την αρνητική επαφή. Έτσι η σταθερότητα του υλικού μεγεθύνεται και δεν υπάρχει αγωγιμότητα (Dutton, 1998).

Ωστόσο, υπάρχει ένα μικρό ρεύμα που προκαλείται από τον τυχαίο ιονισμό ομοιοπολικών δεσμών εντός της ζώνης εξάντλησης. Η θερμότητα προκαλεί τυχαία σπάσιμο ενός δεσμού δημιουργώντας τόσο μια οπή όσο και ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο έλκεται από το ηλεκτρικό πεδίο της θετικής επαφής και η οπή έλκεται προς την αρνητική επαφή. Οι ελεύθεροι φορείς μπορούν να διασχίσουν το υλικό εάν είναι απαραίτητο. Αυτή η διαδικασία είναι συνεχής σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, υπάρχει ένα μικρό ρεύμα. Αυτό το ρεύμα είναι ανεξάρτητο από την εφαρμοζόμενη τάση αλλά ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Αν η σύνδεση p-n με ανάστροφη πολικότητα εκτεθεί στο φως, το φως απορροφάται και προκαλεί ιονισμό και τη δημιουργία ενός ζεύγους μιας οπής και ενός ηλεκτρονίου. Αυτό στη συνέχεια δημιουργεί ένα ρεύμα και εκεί βασίζεται η λειτουργία ενός ανιχνευτή φωτός.

1.4.3. Κατασκευή και λειτουργία των LED

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στην πιο βασική του μορφή, ένα LED είναι απλώς μια προς τα εμπρός πολωμένη επαφή p-n. Όταν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια από τη ζώνη "αγωγιμότητας" ανασυνδυαστούν με οπές, εισέρχονται στη ζώνη "σθένους" (χαμηλότερης ενέργειας) και το φως εκπέμπεται (Dutton, 1998).

Το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται από το LED είναι αντιστρόφως ανάλογο με την ενέργεια του φωτονίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια τόσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος. Ο τύπος που σχετίζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων με το μήκος κύματος δίνεται παρακάτω:

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon_{ph}} = \frac{1,24}{\varepsilon_{ph}}$$

Όπου:

λ = μήκος κύματος σε microns

h =σταθερά του Planck= $6.63 \times 10^{-34} = 4.14 \times 10^{-15}$ eV / s

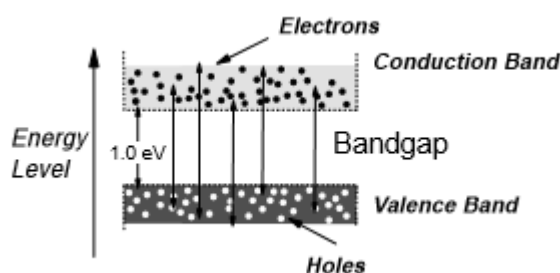
c = ταχύτητα του φωτός = 3×10^8 m/s

ε_{ph} = ενέργεια φωτονίων σε eV

Αυτό σημαίνει ότι τα υλικά από τα οποία παράγεται το LED καθορίζουν το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός.

Κάθε φορά που ανασυνδυάζεται ένα ηλεκτρόνιο με μια οπή εκπέμπεται ένα φωτόνιο. Αυτό σημαίνει ότι η ισχύς που παράγεται είναι ίση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που ανασυνδυάζονται πολλαπλασιασμένο με την ενέργεια του ηλεκτρονίου. Η ισχύς εξόδου είναι ανάλογη προς το ρεύμα (πολλαπλασιασμένη με κάποιο συντελεστή απόδοσης <1).

Λόγω της δράσης της θερμότητας, τα ηλεκτρόνια σε κάθε ζώνη (αγωγιμότητας και σθένους) μπορεί να έχουν πολλές διαφορετικές ενέργειες με την προϋπόθεση ότι οι ενέργειές τους δεν πρέπει να καταλαμβάνουν το ενεργειακό διάκενο(χάσμα) των ζωνών. Αν κοιτάξουμε τη κατανομή των ενεργειακών καταστάσεων πάνω από ένα τυπικό ενεργειακό διάκενο, θα έχουμε ένα σχήμα όπως παρακάτω.



Εικόνα 4:Ενεργειακές καταστάσεις(αγωγή ζώνη, ενεργειακό διάκενο ,ζώνη σθένους)

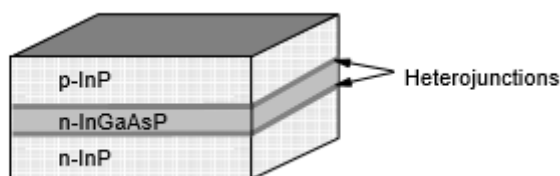
Στις συνηθισμένες θερμοκρασίες η πλειονότητα των ηλεκτρονίων και των οπών είναι κοντά στις άκρες του ενεργειακού χάσματος αλλά υπάρχει ομαλή κατανομή.

Οι μεταβάσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν από οποιαδήποτε ενεργειακή κατάσταση σε οποιαδήποτε ζώνη σε οποιαδήποτε κατάσταση στην άλλη ζώνη. Αυτό απεικονίζεται από τα διπλά βέλη. Όταν χρησιμοποιούμε σύνδεση διόδου η κυρίαρχη μετάβαση είναι από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους (χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση). Φυσικά η ενέργεια της θερμότητας μπορεί να κάνει τα ηλεκτρόνια να πάνε στην άλλη πλευρά - από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Λόγω του εύρους των καταστάσεων που είναι δυνατές και στις δύο ζώνες υπάρχει μια σειρά διαφορετικών ενεργειακών μεταβάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια σειρά διαφορετικών μηκών κύματος που παράγονται σε αυτή την αυθόρμητη εκπομπή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα LEDs παράγουν μια σειρά από μήκη κύματος. Τυπικά το εύρος είναι 80 nm περίπου.

Είναι αρκετά εύκολο να κατασκευάσουμε μια επαφή p-n που θα εκπέμπει φως του απαιτούμενου μήκους κύματος. Αυτό που δεν είναι εύκολο είναι να πάρουμε το φως από την επαφή σε μια οπτική ίνα.

Όπως απεικονίζεται στο σχήμα, οι επαφές p-n είναι απαραίτητα πολύ λεπτές, επίπεδες και πρέπει να καλύπτουν μια σχετικά μεγάλη περιοχή εάν πρόκειται να παράγουν οποιαδήποτε σημαντική ποσότητα φωτός.

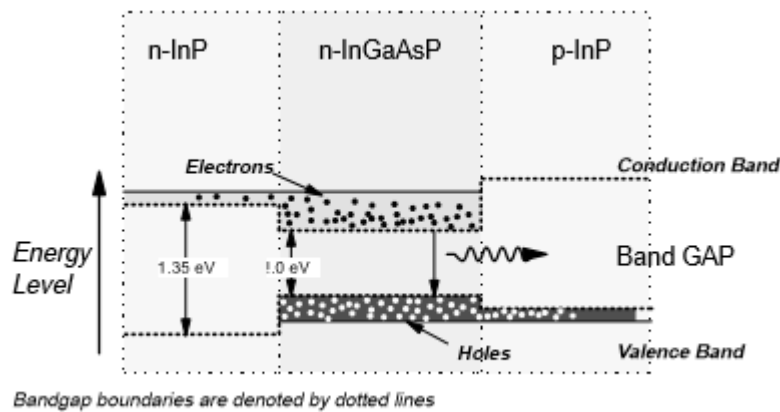


Εικόνα 5: Απλής επαφής p-n LED

Είναι πολύ δύσκολο να πάρουμε οποιαδήποτε σημαντική ποσότητα φωτός σε μια ίνα από μια κανονική επαφή p-n, διότι το φως διασκορπίζεται προς όλες τις κατευθύνσεις.

Αυτό που χρειάζεται είναι ένας τρόπος παραγωγής φωτός σε μια πιο τοπική περιοχή, με μεγαλύτερη ένταση και με κάποιο τρόπο να συγκρατήσουμε το παραγόμενο φως έτσι ώστε να μπορούμε να το πάρουμε σε ίνα. Η ετεροεπαφή είναι η απάντηση σε αυτό το πρόβλημα. Η ετεροεπαφή είναι η επαφή μεταξύ δύο διαφορετικών ημιαγωγών με διαφορετικές ενέργειες χάσματος. Μια ετεροεπαφή δεν είναι διαφορετική από μια συνήθη επαφή p-n. Η διαφορά των ενεργειακών διακένων δημιουργεί ένα φράγμα μονής κατεύθυνσης. Οι φορείς (ηλεκτρόνια ή οπές) προσελκύονται πάνω από το φράγμα από το υλικό με υψηλότερη ενέργεια χάσματος σε εκείνο της χαμηλότερης ενέργειας χάσματος. Όταν ένα στρώμα υλικού με ένα συγκεκριμένο ενεργειακό διάκενο συσφίγγεται ανάμεσα σε στρώσεις υλικού υψηλότερης ενέργειας χάσματος σχηματίζεται μία διπλή ετεροεπαφή. Αυτό ονομάζεται διπλή ετεροεπαφή, επειδή υπάρχουν δύο ετεροεπαφές παρούσες - μία σε κάθε πλευρά του ενεργού υλικού. Η διπλή ετεροεπαφή σχηματίζει ένα φράγμα το οποίο περιορίζει την περιοχή του ανασυνδυασμού οπών- ηλεκτρονίων στο χαμηλότερου χάσματος υλικό. Αυτή η περιοχή ονομάζεται τότε ενεργή περιοχή.

Ένα ενεργειακό διάγραμμα μιας διπλής ετεροεπαφής παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 6: Ενεργειακές ζώνες σε μια διπλή ετεροεπαφή

Το διάγραμμα δείχνει τα επίπεδα ενέργειας για τα τρία τμήματα της διπλής ετεροεπαφής.

Στα αριστερά υπάρχει n-InP. Η χαμηλότερη διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει το ενεργειακό επίπεδο της ζώνης σθένους σε αυτό το υλικό. Η άνω διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη χαμηλότερη ενέργεια στη ζώνη σθένους για το υλικό αυτό. Έτσι, υπάρχει διαφορά χάσματος 1,35 eV.

Στο μεσαίο τμήμα του διαγράμματος βλέπουμε n-InGaAsP. Εδώ η ζώνη σθένους είναι σε υψηλότερη ενέργεια από τη ζώνη σθένους του γειτονικού n-InP. Η ζώνη αγωγιμότητας βρίσκεται σε χαμηλότερο επίπεδο ενέργειας.

Στα δεξιά παρατηρούμε ότι το p-InP έχει υψηλότερα επίπεδα ενέργειας από το n-InP αλλά το ενεργειακό χάσμα είναι το ίδιο.

Τα ηλεκτρόνια έλκονται κατά μήκος της αριστερής επαφής από το n-InP στο n-InGaAsP. Οι οπές έλκονται σε όλη την δεξιά επαφή από το p-InP στο n-InGaAsP. Η ανασύνδεση λαμβάνει χώρα στο n-InGaAsP και συμβαίνει αυτόματη εκπομπή (ή ως λείζερ).

Όταν συζητάμε για συσκευές ημιαγωγών, είναι πολύ σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι αποτελούνται από μονοκρυστάλλους. Μια σύνδεση ετεροεπαφής είναι ένα μέρος της συσκευής και ο κρύσταλλος πρέπει να είναι συνεχής δια μέσου της επαφής. Αυτό σημαίνει ότι το φυσικό μέγεθος των κρυσταλλικών πλεγμάτων στην επαφή δεν πρέπει να είναι πολύ διαφορετικό. Αν είναι περισσότερο από λίγο τοις εκατό διαφορετικά, τότε είτε παίρνουμε μια χαοτική διεπαφή μεταξύ των στρωμάτων με πολλούς ατελείς δεσμούς ή η ένωση μπορεί να υποστεί ρωγμάτωση λόγω τάσης στα μεταγενέστερα στάδια επεξεργασίας όταν εφαρμόζεται θερμότητα.

Η ετεροεπαφή μας επιτρέπει να έχουμε μια μικρή ενεργή περιοχή όπου παράγεται το φως. Επιπλέον, το υλικό στην ενεργό περιοχή συνήθως έχει υψηλότερο δείκτη διαθλάσεως από αυτόν του υλικού που το περιβάλλει. Αυτό σημαίνει ότι δημιουργείται φαινόμενο επιφάνειας καθρέφτη στην επαφή, το οποίο συγκρατεί και κατευθύνει το εκπεμπόμενο φως.

1.4.4. Φωσφορίζοντα υλικά για λευκές διόδους εκπομπής φωτός

Πρόσφατα οι διόδοι εκπομπής φωτός (LED), ιδιαίτερα οι λευκές λυχνίες LED, έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή ως νέες και οικονομικά πιο συμφέρουσες από όλες τις πηγές φωτός στερεάς κατάστασης. Η ανάπτυξη των LEDs οδήγησε επίσης στην έρευνα για τα φωσφορίζοντα που χρησιμοποιούνται για τις λευκές λυχνίες LEDs. Αυτή η περιοχή είναι σήμερα η πιο δραστήρια στον τομέα τους.

1.4.5. Σύντομο ιστορικό ανάπτυξης φωσφορικού λευκού LED

Το 1991, η Nichia Corporation πρωτοστάτησε στην ανάπτυξη κυανών LEDs. Αυτή η εφεύρεση έθεσε ήδη την έννοια ενός LED σε συνδυασμό με ένα φωσφορίζον υλικό όπως φαίνεται σε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας που εκδόθηκε αυτή την περίοδο. Ήταν το 1996 όταν ένα λευκό LED που αποτελείται από ένα μπλε LED και ένα κίτρινο φωσφορίζον υλικό $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG), κυκλοφόρησε για πρώτη φορά στο εμπόριο. Ο συνδυασμός του μπλε και του κίτρινου φωτός δίνει την αίσθηση του λευκού χρώματος από την αρχή των συμπληρωματικών χρωμάτων. Από την εισαγωγή τους στο εμπόριο, αυτό το είδος λευκών LEDs, γνωστό ως "blue-YAG white", έχει καταγράψει μια σημαντική ζήτηση εξαιτίας των ελκυστικών ιδιοτήτων τους όπως το ελαφρύ βάρος και η γρήγορη απόκριση.

Αυτά τα πλεονεκτήματα ταιριάζουν πολύ με την ταχέως αυξανόμενη ζήτηση οπίσθιου φωτισμού μικρών διαστάσεων οθονών υγρών κρυστάλλων, που χρησιμοποιούνται συνήθως σε συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα και ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές. Από το 1998, αυτά τα LEDs έχουν παίξει ρόλο στην αυτοκινητοβιομηχανία, επειδή η υψηλή τους απόδοση, η υψηλή αξιοπιστία και η χαμηλή τάση (low driving voltage) ικανοποιούν τις απαιτήσεις για φωτισμό αυτοκινήτων. Προς το παρόν, τα λευκά LEDs έχουν αντικαταστήσει την πλειονότητα άλλων πηγών φωτός τόσο για τον εσωτερικό όσο και για τον εξωτερικό φωτισμό των αυτοκινήτων.

Από τις αρχές του εικοστού πρώτου αιώνα, τα LEDs υψηλής ισχύος, τα οποία μπορούν να λειτουργούν με ισχύ εισόδου 1-3 W, έχουν μπει στην αγορά. Αυτός ο τύπος LED έχει μια περιοχή εκπομπής περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών μπλε LED που είναι $350\mu\text{m}^2$. Με το μικρό μέγεθός τους, που είναι κατάλληλο για φορητή χρήση και την υψηλή αποδοτικότητά τους, αυτά τα LEDs χρησιμοποιούνται πλέον ως φακοί ή προβολείς. Αυτές οι πηγές φωτισμού αναμένεται να συνεχίσουν να αυξάνουν τη χρήση τους σε εφαρμογές όπως φωτισμός γενικής χρήσης, προβολείς και οπίσθιο φωτισμό για οθόνες υγρών κρυστάλλων.

Τα τελευταία χρόνια, LEDs υψηλής ισχύος έχουν αναπτυχθεί από πολλές εταιρείες και ιδρύματα. Αυτό έχει οδηγήσει στην έρευνα και στην ανάπτυξη φωσφορίζοντων υλικών, τα οποία μπορούν να διεγείρονται από τα UV-LEDs, εκπέμποντας τα τρία βασικά χρώματα: μπλε, πράσινο και κόκκινο. Λευκά LEDs καθώς και συσκευές που εκπέμπουν ενδιάμεσα χρώματα μπορούν στη συνέχεια να ληφθούν με την κατάλληλη ανάμιξη αυτών των τριχρωματικών φωσφορίζοντων υλικών. Τα λευκά LEDs που βασίζονται σε UV LEDs είναι ανώτερα από το "μπλε-YAG λευκό" από ορισμένες απόψεις. Η υψηλή απόδοση χρώματος σε γενικές εφαρμογές φωτισμού, η ομοιομορφία τους στο εκπεμπόμενο λευκό χρώμα και η ευρύτερη χρωματικότητα του οπίσθιου φωτισμού οθονών υγρών κρυστάλλων είναι μερικά από τα εμφανή πλεονεκτήματα. Ωστόσο, τέτοιες συσκευές δεν έχουν διατεθεί στην αγορά σε μεγάλη κλίμακα, λόγω των συνθηκών ζωής και αποτελεσματικότητας.

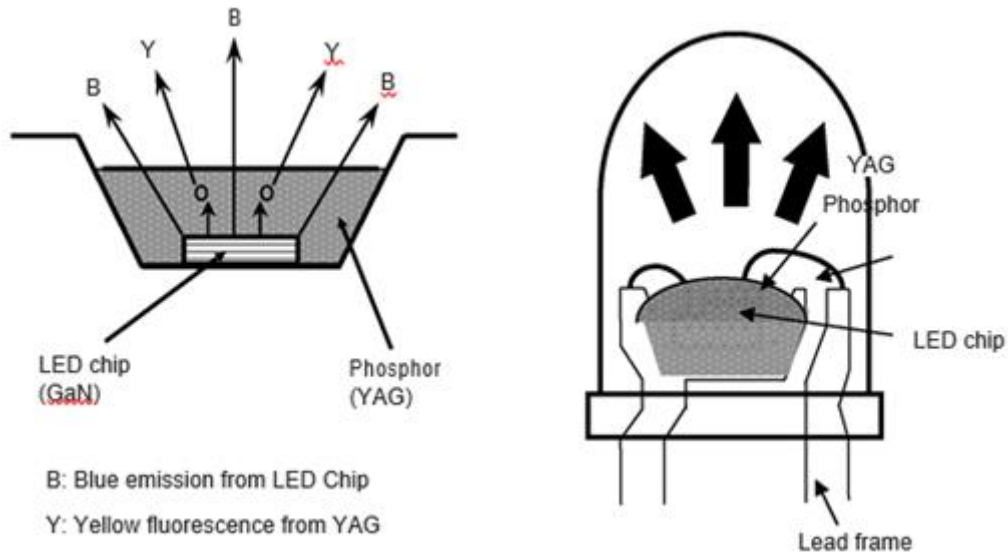
Πρόσφατα έχουν δημοσιευθεί πολλές αναφορές για κίτρινα φωσφορίζοντα υλικά εκτός από το YAG: Ce, όπως πυριτικά άλατα, ενώσεις SiAlON και οξυνιτρίδια ενεργοποιημένα κυρίως με Eu^{2+} . Όσον αφορά στο χρώμα εκπομπής εκτός από το κίτρινο, αναπτύχθηκε ένα φωσφορίζον νιτρίδιο $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ και θερμά λευκά LEDs που χρησιμοποιούσαν αυτήν την ένωση και το YAG:Ce που εμφανίστηκε σε μπλε LED κυκλοφόρησαν το 2003. Αυτή η τεχνολογία οδήγησε στην παραγωγή λευκών LEDs με υψηλό δείκτη χρωματικής απόδοσης, όπου ο μέσος δείκτης Ra είναι πάνω από 90, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία χρώματος. Αυτό επιτυγχάνεται γενικά με την προσθήκη ενός κόκκινου συστατικού (φωσφορίζον υλικό) στο φάσμα εκπομπών συμβατικού "blue-LED YAG". Η ανάπτυξη αυτών των ζεστών λευκών LEDs οδήγησε στις εφαρμογές τους σε φωτισμό γενικού σκοπού όπως η ικανοποίηση των οικιακών αναγκών φωτισμού. Από την ανάπτυξη του $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, έχουν αναπτυχθεί ποικίλα φωσφορίζοντα υλικά συμπεριλαμβανομένων άλλων νιτρίδιων, όπως φαίνεται στον πίνακα 3. (Yen, Shionoya, & Yamamoto, 2007)

Πίνακας 1: Φωσφορίζουσες ενώσεις με το αντίστοιχο χρώμα εκπεμπόμενου φωτός

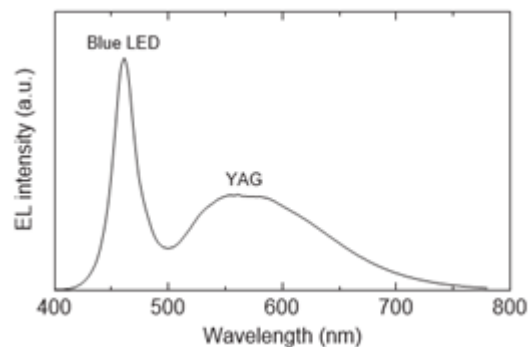
Type	Chemical composition	Luminescence color
Sulfide	$(Ca, Sr)_2S:Eu$ [5]	Red
	$ZnS:Cu, Al$ [6]	Green
Thiogallate	$CaGa_2S_4:Eu$ [5]	Yellow
	$SrGa_2S_4:Eu$ [5]	Green
Nitride	$(Ca, Sr)_2Si_3N_8:Eu$ [17]	Red
	$CaSiAlN_3:Eu$ [18]	Red
	$CaSiN_2:Eu$ [19]	Red
Oxynitride	$BaSi_2O_7N_2:Eu$ [11]	Blue-green
	$(Sr, Ca)_2Si_2O_7N_2:Eu$ [11]	Yellow-green
	$Ca_x(Si, Al)_{1-x}(O, N)_{1-x}:Eu$ [9, 10]	Orange
Silicate	$(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu$ [7]	Green
	$Sr_2SiO_4:Eu$ [8]	Yellow
	$Ca_2Sc_2Si_2O_{12}:Ce$ [20]	Green
Aluminate	$SrAl_2O_4:Eu$	Green
	$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$	Blue-green

Type	Chemical composition	Luminescence color
Apatite	$(Ca, Sr)_9(PO_4)_6Cl:Eu$	Blue
	$(Ca, Sr)_9(PO_4)_6Cl:Eu, Mn$	Blue-orange
Aluminate	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$	Blue
	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$	Blue-green
Oxysulfide	$Y_2O_3S:Eu$	Red
	$Gd_2O_3S:Eu$	Red
	$La_2O_3S:Eu$	Red
Silicate	$(Sr, Ba)_2MgSi_2O_8:Eu$	Blue
Others	$Ba_2MgSi_2O_7:Eu, Mn$ [26]	Red
	$Zn_2GeO_4:Mn$	Yellow-green
	$LiEuW_2O_8$ [25]	Red

Η δομή μιας τέτοιας συσκευής λευκού LED που περιέχει μπλε -YAG απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα 7 και το φάσμα εκπομπής της φαίνεται στην εικόνα 8. Όπως παρουσιάζεται σε ένα φάσμα εκπομπής και διέγερσης στην εικόνα 9, το YAG: Ce απορροφά αποτελεσματικά την εκπομπή από ένα μπλε LED στα 460 nm και το μετατρέπει σε μια ευρεία κίτρινη εκπομπή ζώνης. Η εσωτερική κβαντική απόδοση αυτού του φωσφοριστή έχει αναφερθεί ότι είναι υψηλότερη από 90% . Η μπλε εκπομπή, η οποία δεν χρησιμοποιείται στη διέγερση του κίτρινου φωτός, χρησιμοποιείται ως το μπλε συστατικό της λευκής εκπομπής, με αποτέλεσμα μικρή απώλεια ενέργειας. Αυτό είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα σε σύγκριση με τις λευκές λυχνίες LED που βασίζονται σε UV- LEDs και αποτελεί χαρακτηριστικό της δομής που παρατηρείται στα λευκά LED μπλε-YAG.



Εικόνα 7: Η δομή του μπλε YAG σε λευκό LED

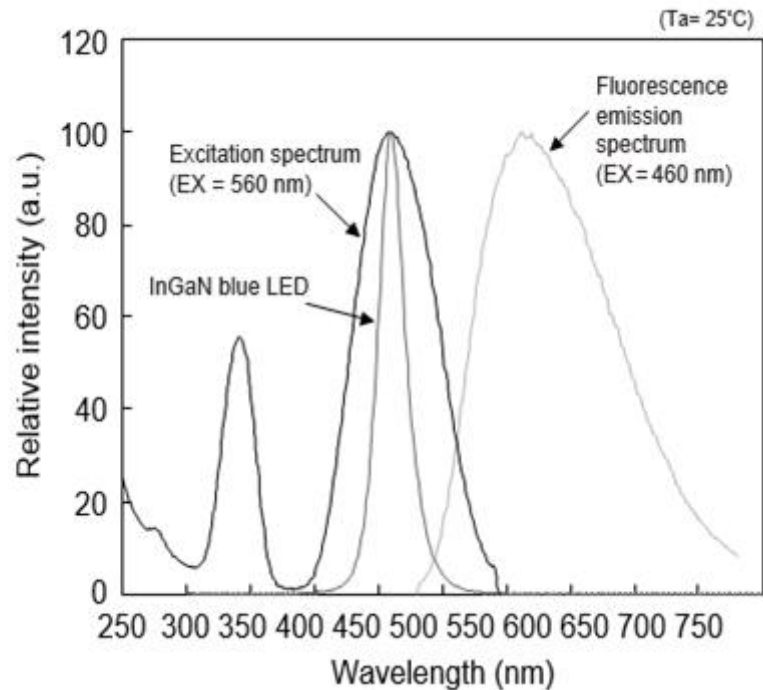


Εικόνα 8: Φάσμα εκπομπής του μπλε YAG

Το φωσφορίζον υλικό YAG: Ce έχει ορισμένα πλεονεκτήματα όπως αποδεικνύεται παρακάτω. Το χρώμα εκπομπής μπορεί να ρυθμιστεί σε ένα ευρύ φάσμα. Μερική υποκατάσταση του Y με Gd και Al με Ga μπορεί να μετατοπίσει το μήκος κύματος εκπομπής του Ce μεταξύ 510 και 590 nm χωρίς να μειώνεται αισθητά η απόδοση. Με τη χρήση μόνο μιας ένωσης YAG: Ce, μπορεί κανείς να αποκτήσει λευκή εκπομπή σχεδόν οποιασδήποτε θερμοκρασίας χρώματος, εκτός από το ζεστό λευκό που ισοδυναμεί με το χρώμα ενός λαμπτήρα πυρακτώσεως.

Η τραχιά κρυσταλλική δομή οδηγεί σε χημική σταθερότητα. Η ευρεία ζώνη φωταύγειας συμβάλλει στον υψηλό δείκτη απόδοσης χρώματος. Το φως της φωταύγειας αποτελείται από μια ζώνη με μισό πλάτος έως 130 nm. Αυτή η ευρεία ζώνη εκπομπών έχει ως

αποτέλεσμα υψηλό δείκτη απόδοσης χρωμάτων, ο οποίος είναι πολύ κατάλληλος για πηγές φωτός για φωτισμό γενικού σκοπού.



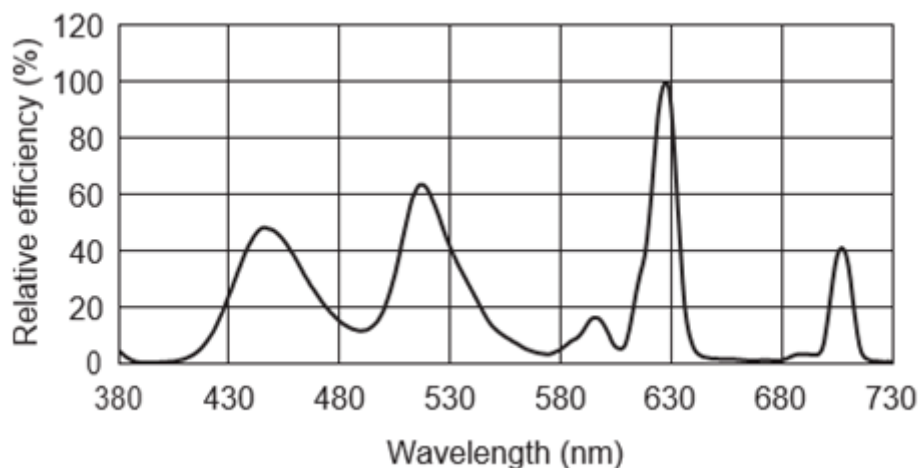
Εικόνα 9:Φάσματα διέγερσης και εκπομπής για YAG φωσφορίζον υλικό

1.4.6. Λευκά LED που βασίζονται σε λυχνίες LED και εκπέμπουν UV ή σχεδόν UV.

Οι λυχνίες LED αυτού του τύπου μετατρέπουν όλες τις εκπομπές από τις λυχνίες UV LED ή σχεδόν UV σε ορατό φως χρησιμοποιώντας φωσφορίζουσες σκόρες (Εικόνα 10). Το σύστημα έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι η χρωματική του εκπομπή εξαρτάται ελάχιστα από την ποσότητα των φωσφορίζοντων σκονών που είναι τοποθετημένα στο τσιπ του LED, επειδή κατ' αρχήν τα χρησιμοποιούμενα φωσφορίζοντα απορροφούν τις περισσότερες από τις εκπομπές UV ή σχεδόν UV. Συνεπώς, μπορεί να μειωθεί η μεταβολή του χρώματος των εκπομπών LED. Ωστόσο, αυτό το σύστημα έχει επίσης μερικά μειονεκτήματα, τα οποία αντισταθμίζουν τα παραπάνω πλεονεκτήματα όπως φαίνεται παρακάτω. Επί του παρόντος, τα μειονεκτήματα αυτά καθιστούν δύσκολο για το σύστημα αυτό να έχει μια αρκετά υψηλή ποιότητα για να εμπορευματοποιηθεί.

1. Η ρητίνη για συσκευασία ή χύτευση ακτινοβολείται από την υπεριώδη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη υποβάθμιση του φωτός εξόδου με την πάροδο του χρόνου.

2. Η απόδοση της φωταύγειας τείνει να μειώνεται σε σύγκριση με το λευκό-blue YAG σύστημα, επειδή το μεγαλύτερο μέρος του ορατού φωτός πρέπει να λαμβάνεται από την εκπομπή των φωσφορίζοντων. Προκειμένου τα φωσφορίζοντα να απορροφήσουν όσο το δυνατόν περισσότερο από το φως διέγερσης, το στρώμα του φωσφορίζοντος πρέπει να είναι αρκετά παχύ. Κατά συνέπεια, η φωταύγεια από αυτό διασκορπίζεται μέσα στο παχύ στρώμα σκόνης και το φως εξόδου μπορεί να επηρεαστεί δυσμενώς.
3. Για την παροχή λευκού χρώματος, είναι απαραίτητα δύο ή περισσότερα είδη φωσφορίζοντων υλικών.
4. Το υπεριώδες φως που χρησιμοποιείται για διέγερση μπορεί να είναι επικίνδυνο για τους χρήστες εάν διαρρεύσει έξω από τα LED.



Εικόνα 10:Φάσμα εκπομπής του φωσφορίζοντος του UV LED

1.4.7. Λευκή εκπομπή που λαμβάνεται από τρεις βασικές χρωματικές λυχνίες LED

Το σύστημα αυτό αποτελείται από τρία LED, κάθε ένα από τα οποία εκπέμπει κόκκινο, πράσινο ή μπλε φως, αντίστοιχα. Δεν χρησιμοποιούνται φωσφορίζουσες σκόνες σε αυτές τις συσκευές. Η εκπομπή των LEDs μπορεί να σχεδιαστεί σε ένα ευρύ φάσμα προσαρμοσμένων μηκών κύματος και είναι εφοδιασμένη με υψηλό δείκτη χρωματικής απόδοσης.

1.4.8. Προκλήσεις λευκών LED στο μέλλον

Οι λευκές δίοδοι εκπομπής φωτός (LED), η επόμενη γενιά φωτισμού στερεάς κατάστασης, έχουν προσελκύσει πρόσφατα σημαντική προσοχή λόγω της πιθανής εφαρμογής τους σε πολλούς τομείς, όπως δείκτες συσκευών, οπίσθιο φωτισμό οθονών υγρών κρυστάλλων, προβολείς αυτοκινήτων και γενικό φωτισμό κλπ. (Yao & Chen, Luminescent properties of $\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.99}, \text{Eu}_{0.01})\text{SiO}_4:\text{B}^{3+}$ particles as a potential bluish green phosphor for ultraviolet light-emitting diodes, 2007). Έδειξαν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των υφιστάμενων λαμπτήρων πυρακτώσεως και αλογόνου σε απόδοση, αξιοπιστία και μεγάλη διάρκεια ζωής. Επιπλέον, έδειξαν πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά όπως ότι είναι συμπαγή, φιλικά προς το περιβάλλον και απαιτούν λίγη συντήρηση (Xie, Hirosaki, & Mitomo, 2006) Υπάρχουν βασικά δύο προσεγγίσεις για τη δημιουργία λευκού φωτός χρησιμοποιώντας LED. Ο ένας είναι ο συνδυασμός φωτός τριών βασικών χρωμάτων (κόκκινο, πράσινο και μπλε) που εκπέμπονται από διάφορα τσιπ LED. Ένας άλλος είναι να μετατρέψουμε την εκπομπή του LED από ένα μπλε ή υπεριώδες σε ένα μεγαλύτερο μήκος κύματος φωτός με τη χρήση φωσφορίζοντων υλικών. (Jang & Jeon, 2007). Επί του παρόντος, ο κοινός τρόπος για τη δημιουργία λευκού φωτός είναι ο συνδυασμός μπλε LED με φωσφορίζοντα υλικά που εκπέμπουν κίτρινο χρώμα. Είναι πολύ σημαντικό να βρεθούν νέα φωσφορίζοντα υλικά μετατροπής φωτός για φωτισμό στερεάς κατάστασης, τα οποία μπορούν να διεγείρονται στην σχεδόν υπεριώδη (σχεδόν UV) και μπλε περιοχή (Yao & 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, 2008). Τα φωσφορίζοντα υλικά με πρόσμειξη ιόντων σπάνιων γαιών έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλα πεδία με βάση τους ηλεκτρονικούς και οπτικούς τους χαρακτήρες που προέρχονται από τα 4f ηλεκτρόνια τους. Μεταξύ των στοιχείων σπάνιων γαιών, το ευρώπιο είναι ένα ειδικό στοιχείο ως πρόσθετο, επειδή παρουσιάζει την ιδιότητα της διακύμανσης σθένους, δηλ. η κατάσταση σθένους είναι δισθενής ή τρισθενής με τη φωταύγεια να παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά ανάλογα με το σθένος. Η εκπομπή κόκκινου φωτός του Eu^{3+} γίνεται σε σχεδόν 612 nm, η οποία οφείλεται στην μετάβαση 4f-4f (Yang, και συν., 2009)

Αντίθετα, η εκπομπή Eu^{2+} λόγω της μετάβασης 5d-4f ποικίλλει σε ένα ευρύ φάσμα από κόκκινο σε υπεριώδες που εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή των υλικών ξενιστή. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι οπτικές ιδιότητες των ιόντων σπάνιων γαιών στα φωσφορίζοντα υλικά

επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το πλέγμα. Έχει αναφερθεί ότι τα ιόντα Eu^{2+} ή τα ιόντα Eu^{3+} εμφανίζουν ευνοϊκή συμπεριφορά φωταύγεια σε πολλές μήτρες (Yang, και συν., 2009). Πρόσφατα, το Sr_2SiO_4 έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας των ειδικών χαρακτηριστικών δομής του και της εξαιρετικής φυσικής και χημικής σταθερότητας. Εκτός αυτού, απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία και εκπέμπει λευκό φως όταν ενεργοποιείται από τα ιόντα Eu^{2+} (Yao & 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, 2008)

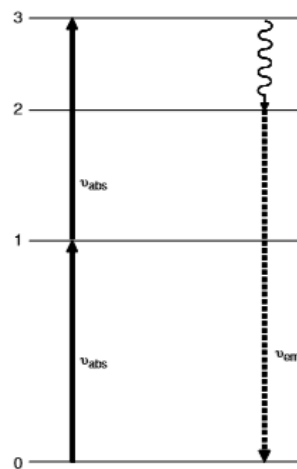
1.4.9. Οι Stokes και Anti-Stokes Μετατοπίσεις

Το φάσμα εκπομπών μετατοπίζεται σε χαμηλότερες ενέργειες σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης. Αυτή η μετατόπιση ονομάζεται Stokes shift και θα πρέπει να περιγράψουμε την κατάσταση ως προς την εξέλιξη.

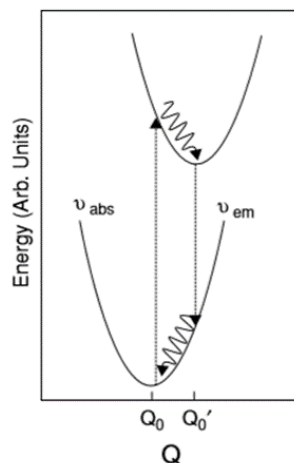
Οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις γίνονται όπως στην εικόνα 12. Τέσσερα βήματα μπορούν να θεωρηθούν. Κατ' αρχάς, ένα ηλεκτρόνιο στην βασική κατάσταση προωθείται στην κατάσταση διέγερσης χωρίς καμία αλλαγή στην Q_0 κατάσταση (η θέση ισορροπίας στην βασική κατάσταση). Μετά το ηλεκτρόνιο χαλαρώνει στη θέση ισορροπίας στη διεγερμένη κατάσταση. Αυτή η χαλάρωση είναι μη ραδιενεργή διαδικασία που συνοδεύεται από εκπομπές φωνονίων. Ο φθορισμός παράγεται από τη μετάβαση από την διεγερμένη κατάσταση στη βασική.

Τέλος, το ηλεκτρόνιο χαλαρώνει στην ηλεκτρονική κατάσταση στο ελάχιστο της βασικής κατάστασης, Q_0 . Ως αποτέλεσμα αυτών των τεσσάρων διεργασιών, η εκπομπή λαμβάνει χώρα σε μια συχνότητα ν_{em} , η οποία είναι μικρότερη από την τιμή ν_{abs} (συχνότητα απορρόφησης). Η διαφορά ενέργειας $\Delta = h\nu_{abs} - h\nu_{em}$ ($h\nu_{abs}$: ενέργεια απορρόφησης, $h\nu_{em}$: ενέργεια εκπομπής) είναι ένα μέτρο της μετατόπισης Stokes. Καθώς εισαγάγαμε την έννοια της μετατόπισης Stokes, μπορεί να γίνει κατανοητή η έννοια της κβαντικής αποδοτικότητας σε όρους απορροφούμενων και εκπεμπόμενων φωτονίων ανά δευτερόλεπτο και όχι σαν η απορροφούμενη και εκπεμπόμενη ένταση (η ενέργεια ανά δευτερόλεπτο ανά μονάδα επιφάνειας). Στην πραγματικότητα, είναι δυνατό να έχουμε ένα σύστημα για το οποίο $\eta = 1$ (η =κβαντική αποδοτικότητα) αλλά, λόγω της μετατόπισης Stokes, η εκπεμπόμενη από την ακτινοβολία ενέργεια μπορεί να είναι χαμηλότερη από την απορροφούμενη ενέργεια. Το κλάσμα της απορροφούμενης ενέργειας που δεν εκπέμπεται μεταφέρεται ως φωνόνια (και μετατρέπεται τελικώς σε θερμότητα) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Είναι επίσης δυνατό να αποκτήσουμε φωταύγεια σε ενέργεια φωτονίων υψηλότερη

από την απορροφούμενη ενέργεια φωτονίων. Αυτό ονομάζεται φωτισμός αντι-Stokes ή μετατροπής και συμβαίνει για συστήματα πολλαπλών επιπέδων, όπως στο παράδειγμα που φαίνεται στην εικόνα 10. Για αυτό το σύστημα δύο φωτόνια με συχνότητα ν_{abs} απορροφούνται διαδοχικά από την βασική κατάσταση 0 και στη συνέχεια από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση 1, προωθώντας έτσι ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση διέγερσης 3. Στη συνέχεια, το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει μη ραδιενεργά στην κατάσταση 2, από την οποία η αντι-Stokes φωταύγεια $2 \rightarrow 1$ παράγεται. Επομένως, παρατηρούμε πώς το $\nu_{abs} < \nu_{em}$ (η μετατόπιση anti-Stokes). Η φωταύγεια anti-Stokes είναι, γενικά, μια μη γραμμική διεργασία στην οποία η ένταση εκπομπής είναι ανάλογη της έντασης διέγερσης του φωτός.



Εικόνα 11: Οι ενέργειες διέγερσης και εκπομπής για ένα σύστημα δύο επιπέδων



Εικόνα 12: Οι ενέργειες απορρόφησης και εκπομπής δείχνοντας την μετατόπιση Stokes (δόνηση του πλέγματος)

1.5. ΛΑΝΘΑΝΙΔΕΣ

Οι λανθανίδες είναι η ομάδα στοιχείων για τα οποία τα εσωτερικά 4f τροχιακά γεμίζουν με προοδευτικό ατομικό αριθμό. Η σειρά των λανθανίδων περιλαμβάνει δεκαπέντε στοιχεία με ατομικούς αριθμούς από 57 (λανθάνιο, το οποίο έχει εξωτερική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ χωρίς f-ηλεκτρόνια) έως 71 (λουτήτιο, με εξωτερική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^1 6s^2$ με 14 f-ηλεκτρόνια) (Wybourne, 1965). Η ονομασία λανθανίδα προέρχεται από την ελληνική λέξη "λανθάνειν" που σημαίνει "να βρίσκεται κρυφά". Το όνομα προέρχεται από το γεγονός ότι το λανθάνιο ανακαλύφθηκε κρυμμένο ως ακαθαρσία στο οξείδιο του δημητρίου. Η σειρά λανθανίδων χαρακτηρίζεται από την παρουσία 4f τροχιακών που προστατεύονται από το περιβάλλον με εξωτερικά τροχιακά $5s^2$ και $5p^6$. Η θωράκιση των τροχιακών 4f οδηγεί σε πολύ παρόμοιες χημικές ιδιότητες όλων των λανθανίδων. Επομένως, χρειάστηκε περισσότερο από έναν αιώνα για να διαχωριστούν και να ανακαλυφθούν όλες οι λανθανίδες. Οι λανθανίδες μαζί με το ύτριο και το σκάνδιο είναι γνωστές ως στοιχεία σπάνιων γαιών, αλλά στην πραγματικότητα είναι αρκετά άφθονα στη φύση. Το θούλιο και το λουτήτιο είναι τα δύο στοιχεία σπάνιων γαιών με την ελάχιστη αφθονία - αλλά κάθε ένα από αυτά έχει μια μέση μαζική αφθονία η οποία είναι σχεδόν 200 φορές μεγαλύτερη από την αφθονία του χρυσού. Τα πιο άφθονα στοιχεία σπάνιων γαιών είναι το δημήτριο, το ύτριο, το λανθάνιο και το νεοδύμιο.

Σπάνιες γαίες

Τα εν λόγω άτομα συνήθως περιλαμβάνονται σε κρυστάλλους ως δισθενή ή τρισθενή κατιόντα. Στα τρισθενή ιόντα έχουν απομακρυνθεί τα 5d, 6s, και έτσι τα $(RE)^{3+}$ ιόντα σχετίζονται με μεταβάσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων της $4f^n$ ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης. Τα δισθενή ιόντα λανθανίδων περιέχουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο και, σε αντίθεση με τα τρισθενή ιόντα, χρησιμοποιούνται για να παρουσιάσουν οπτικές μεταβολές εσωτερικής διαμόρφωσης $f \rightarrow d$.

Σε αυτή την περίπτωση, όμως, αντίθετα με τα ιόντα $(RE)^{3+}$, η διεγερμένη διαμόρφωση των δισθενών ιόντων σπάνιων γαιών $4f^{(n-1)} 5d$ δεν απέχει πολύ από την $4f^n$ θεμελιώδη διαμόρφωση. Έτσι, οι μεταβάσεις $4fn \rightarrow 4f^{(n-1)} 5d$, οι οποίες εμφανίζονται στις δισθενείς λανθανίδες οδηγούν σε ευρείες ζώνες απορρόφησης και εκπομπής.

Οι σπάνιες γαίες οι οποίες έχουν έτσι μια εν μέρει γεμάτη εξωτερική διαμόρφωση 4f, έχουν όλες παρόμοιες αλλά όχι ταυτόσημες χημικές συμπεριφορές, έτσι ώστε να θεωρούνταν πολύ

δύσκολο να τις διαχωρίσουμε αρχικά. Είναι έντονα παραμαγνητικές, σε ορισμένες περιπτώσεις σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα τρισθενή τους άλατα έχουν φάσματα απορρόφησης και σε μερικές περιπτώσεις φάσματα φθορισμού με αιχμηρές κορυφές στις ορατές ή γειτονικές φασματικές περιοχές. Το δισθενές σαμάριο έχει επίσης έντονο φάσμα, ενώ το δισθενές ευρώπιο φαίνεται να παράγει κυρίως ένα συνεχές φάσμα. Τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι η καθαρότητα των σπάνιων γαιών πριν από τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο είχε συνήθως σοβαρά υπερεκτιμηθεί. Πιο πρόσφατα, ωστόσο, οι ανταλλαγές ιόντων και άλλες σύγχρονες μέθοδοι κατέστησαν δυνατή την απόκτηση όλων των σπάνιων γαιών σε πολύ μεγάλες καθαρότητες και σημαντικές ποσότητες και σε αρκετά λογικές τιμές. Δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί η καθαρότητα των διαθέσιμων προς το παρόν δειγμάτων σπάνιων γαιών. Οι εμπορικές επιχειρήσεις δηλώνουν συνήθως ότι η καθαρότητα είναι καλύτερη από 99,9%, και σε ορισμένες περιπτώσεις καλύτερη από 99,999%. Είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η πραγματική ποσότητα ακαθαρσιών σε ένα δεδομένο δείγμα. Όλες οι σπάνιες γαίες, με εξαίρεση το προμήθειο, μπορούν πλέον να ληφθούν εμπορικά ως οξειδία υψηλής καθαρότητας ή σε μεταλλικές μορφές και σε πολλές περιπτώσεις με τη μορφή διαφόρων αλάτων. Αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη κρυστάλλων με τις επιθυμητές ιδιότητες. Το προμήθειο είναι ένα τεχνητό στοιχείο και ιδιαίτερα ραδιενεργό και απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις για το χειρισμό του.

2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

Η ιστορία των λανθανίδων χρονολογείται από τα τέλη του 18ου αιώνα. Το 1787 ένας νεαρός Σουηδός υπολογαγός Carl Axel Arrhenius, βρήκε ένα νέο πυκνό μαύρο ορυκτό στο Ytterby, κοντά στη Στοκχόλμη (Σουηδία). Το ονόμασε υττερβίτη. Το ορυκτό διερευνήθηκε εντατικά από τον Φινλανδό καθηγητή Johan Gadolin. Το 1794 έλαβε την ύττρια, η οποία αργότερα αποδείχθηκε ότι είναι ένα μείγμα των οξειδίων έξι στοιχείων σπάνιων γαιών (Brock, 1993). Το 1803, οι Berzelius και Klaproth απομόνωσαν την πρώτη ένωση δημητρίου. Στις αρχές του 20ού αιώνα ο Moseley χρησιμοποίησε φασματοσκοπία ακτίνων X για να αποδείξει ότι υπήρχαν δεκατέσσερα στοιχεία μεταξύ του λανθανίου και του αφνίου. Αυτά τα στοιχεία απομονώθηκαν αργότερα από το ίδιο ορυκτό. Οι φασματικές κορυφές ευρωπαϊού παρατηρήθηκαν από τον Paul Emile Lecog de Boisbaudran το 1890 σε ένα μίγμα σαμαρίου-γαδολινίου για πρώτη φορά. Το ευρώπιο απομονώθηκε τελικά το 1901 από τον Γάλλο χημικό Eugène-Anatole Demarçay και πήρε το όνομά του από την ευρωπαϊκή ήπειρο. Με την ανακάλυψη του λουτητίου το 1907, οι φυσικές σπάνιες γαίες είχαν όλες απομονωθεί.

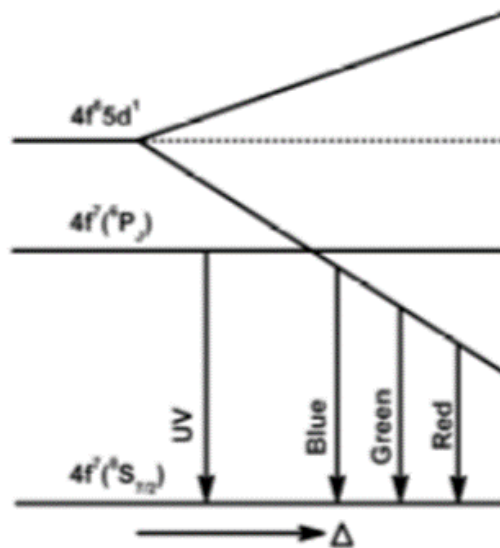
2.1. Εφαρμογές των λανθανίδων

Τα ιόντα λανθανίδων καθίστανται όλο και πιο σημαντικά, λόγω των πιθανών εφαρμογών τους στην υψηλή τεχνολογία. Το ατελώς γεμισμένο εξωτερικό τροχιακό 4f είναι υπεύθυνο για τις μοναδικές οπτικές και μαγνητικές ιδιότητές τους. Οι κυριότερες κατηγορίες εφαρμογής των ιόντων σπάνιων γαιών είναι οι μαγνήτες (Brown, Ma, & Chen, 2002), οι καταλύτες (Roesky, 2010), μεταλλικά κράματα/μπαταρίες (Adachi, Imanaka, & Kang, 2005), γυαλί, φωσφορίζοντα υλικά (Ronda C. R., 2008) και κεραμικά (Kilbourn, 1985). Πολλές πρόσφατες τεχνολογικές καινοτομίες δεν θα ήταν δυνατές χωρίς μαγνήτες σπάνιων γαιών. Τα κράματα, όπως το Nd₂Fe₁₄B και το Co₅Sm, που περιέχουν προσθήκες όπως το Gd, Dy ή Pr έχουν αναφερθεί στην τεχνολογία μαγνητών και έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη μικρών ελαφρών μαγνητών, υψηλής μαγνητικής διαπερατότητας που επέτρεψαν την κατασκευή πολλών ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται σε διάφορες συσκευές, υπολογιστές, εξοπλισμό ήχου και εικόνας, αυτοκίνητα, συστήματα επικοινωνιών και στρατιωτικά εργαλεία. Οι λανθανίδες διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη εθνική άμυνα. Τα γυαλιά νυχτερινής όρασης, τα όπλα με ακρίβεια καθοδήγησης και άλλη αμυντική τεχνολογία βασίζονται σε διάφορα μέταλλα σπάνιων γαιών (Humphries, 2011). Οι συνηθισμένοι τύποι επαναφορτιζόμενων μπαταριών που περιέχουν

κάδμιο ή μόλυβδο αντικαθίστανται σταδιακά από μπαταρίες λανθανίου-νικελίου-υδριδίου ή ιόντων λιθίου σε τεχνολογίες υπολογιστών και επικοινωνιών (Haxel, Hedrick, & Orris, 2002). Αυτός ο τύπος μπαταριών προσφέρει μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, καλύτερα χαρακτηριστικά φόρτισης-εκφόρτισης και χαμηλότερη τοξικότητα. Οι λανθανίδες διαδραματίζουν εξέχοντα ρόλο στις τεχνολογίες φωτισμού και μετατροπής φωτός, ως ενεργά συστατικά σε πολλά καινοτόμα υλικά. Εκτεταμένες μελέτες σχετικά με τις λανθανίδες οδήγησαν στην εφεύρεση τριχρωματικών φθορίζοντων σωλήνων, λευκών φωτοδιόδων LED, έγχρωμης τηλεόρασης, οπτικών ινών, φωσφορίζοντων μετατροπέων, στερεών λέιζερ ή φωσφορίζοντων ακτίνων X ή βελτίωσαν σημαντικά την απόδοσή τους (Haase & Schafer, 2011). Το μεγαλύτερο μέρος των σημερινών αποτελεσματικών πηγών φωτισμού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φωταύγεια του λανθανίου. Σε λαμπτήρες φθορισμού, εφαρμόζονται ιόντα λανθανίδων για την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV και την παραγωγή ορατού φωτός. Τα $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, Tb και $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ χρησιμοποιούνται συνήθως ως μπλε, πράσινα και κόκκινα φωσφορίζοντα αντίστοιχα (Ronda C. , 1995). Η ανάπτυξη πολύ αποδοτικών διόδων εκπομπής μπλε φωτός (LED) σηματοδοτεί μια σημαντική ανακάλυψη στην τεχνολογία φωτισμού στερεάς κατάστασης. Η πιο κοινή μέθοδος για την παραγωγή λευκού φωτός με LED είναι ο συνδυασμός μπλε LED InGaN-GaN με το κίτρινο που εκπέμπει η ένωση $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (Park, Park, Oh, Oh, & Do, 2012). Η τεχνολογία λέιζερ στερεάς κατάστασης βασίζεται επίσης σε μεγάλο βαθμό στη φωταύγεια ιόντων λανθανίδων. Ο ενισχυμένος γρανάτης αλουμινίου- υτρίου με πρόσμειξη νεοδυμίου ($\text{Nd}:\text{YAG}$) είναι ένας ευρέως διαδεδομένος τύπος μέσου λέιζερ στερεάς κατάστασης, λόγω του συνδυασμού ιδιοτήτων που είναι ευνοϊκές για τη χρήση λέιζερ (Koechner, 2006). Τα ιόντα λανθανίου χρησιμοποιούνται επίσης επιτυχώς σε σπινθηριστές, υλικά υψηλής φωτεινότητας, τα οποία μετατρέπουν ακτίνες X ή ακτίνες γ απευθείας σε ορατό φως. Οι σπινθηριστές με βάση τις σπάνιες γαίες βασίζονται στην εκπομπή $\text{Ce}^{3+} + 4f_{n-1}5d \rightarrow 4f_n$, που χαρακτηρίζεται από εκπομπή ευρείας ζώνης (Rotman, 1997). Οι σπινθηριστές με σπάνιες γαίες βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική απεικόνιση, π.χ. τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων και υπολογιστική τομογραφία.

2.2. Δισθενές ευρώπιο (Eu^{2+})

Το Eu^{2+} είναι το πιο πολυχρηστικό μεταξύ όλων των λανθανίδων. Εμφανίζεται συχνότερα στη δισθενή από την τρισθενή κατάσταση, η οποία βρίσκεται σε αντίθεση με όλες τις άλλες λανθανίδες. Η υψηλή σταθερότητα της δισθενούς καταστάσεως προέρχεται από την σταθερότητα της διαμόρφωσης του ημι-γεμισμένου εξωτερικού τροχιακού ($4f^7$) για το Eu^{2+} . Το σθένος του ευρωπαϊού έχει μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες φωταύγειάς του. Οι επιτρεπτές μεταβάσεις των εκπομπών Eu^{2+} είναι οι $5d-4f$, ενώ συναντώνται και κάποιες $4f-4f$ μεταβάσεις του Eu^{2+} , οι οποίες εκπέμπουν στο UV. Οι μεταβολές $4f-4f$ της εκπομπής Eu^{3+} είναι απαγορευμένες. Συνεπώς οι ιδιότητες φωταύγειας των ιόντων Eu^{3+} και Eu^{2+} διαφέρουν σημαντικά.



Εικόνα 13: Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακού επιπέδου του Eu^{2+} ως συνάρτηση της έντασης του πεδίου κρυστάλλου Δ .

Η φωταύγεια του δισθενούς ευρωπαϊού αποτελείται κυρίως από ευρεία έντονη ζώνη εκπομπής στο εύρος ορατού φάσματος. Η βασική κατάσταση της διαμόρφωσης $4f^7$ του Eu^{2+} είναι η $^8S_{7/2}$, ενώ η χαμηλότερη κατάσταση διέγερσης $4f^7$ είναι η κατάσταση 6P_1 στο UV (περίπου 360 nm). Στα περισσότερα ενεργοποιημένα φωσφορίζοντα με Eu^{2+} , το χαμηλότερο επίπεδο της διαμόρφωσης $4f^65d$ βρίσκεται κάτω από την κατάσταση 6P_1 , οδηγώντας σε ευρυζωνική φωταύγεια λόγω της ηλεκτρονικής μετάβασης $4f^65d - 4f^7$ ($^8S_{7/2}$). Οι αλληλεπιδράσεις των επιπέδων $4f$ με τα περιβάλλοντα ιόντα είναι αδύναμες και οι ενέργειες των επιπέδων $4f^7$ είναι ανεξάρτητες από το πλέγμα του ξενιστή. Τα $5d$ τροχιακά αλληλεπιδρούν έντονα με το περιβάλλον και επομένως οι μεταβάσεις $4f^7 - 4f^65d^1$ επηρεάζονται έντονα από το χημικό περιβάλλον του Eu^{2+} . Ο συνδυασμός της ισχύος κρυσταλλικού πεδίου και της ομοιομορφίας οδηγεί σε μια κόκκινη μετατόπιση της εκπομπής Eu^{2+} σε σύγκριση με την ελεύθερη μετάβαση ιόντων. Λόγω διακύμανσης της ισχύος του κρυσταλλικού πεδίου και της ομοιομορφίας, η εκπομπή Eu^{2+} μπορεί να ποικίλει από UV σε κόκκινο σε διαφορετικές μήτρες ξενιστή.

Για παράδειγμα, μπορεί να αναφερθεί η εκπομπή Eu^{2+} στους κρυστάλλους της οικογένειας των αργιλικών αλάτων στροντίου, όπου με την αύξηση της ισχύος του κρυσταλλικού πεδίου, οι ζώνες εκπομπής μετατοπίζονται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος (Yen, Shionoya, & Yamamoto, 2007).

2.2. Ενεργοποιημένα υλικά με Eu^{2+} διαρκούς φωταύγειας

Από την πάροδο μιας δεκαετίας, διεξάγονται εκτεταμένες μελέτες προκειμένου να βρεθούν νέα φωσφορίζοντα υλικά με την ιδιότητα της διαρκούς φωταύγειας και να παραταθεί η διάρκειά της. Ωστόσο, καθώς δεν υπάρχει πλήρης κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν σε αυτό το φαινόμενο, η ανάπτυξη νέων υλικών βασίζεται πολύ συχνά σε μεθόδους δοκιμών και σφαλμάτων. Κατά τα τελευταία χρόνια διερευνήθηκαν εντατικά διάφορα υλικά πρόσμειξης, διάφορες ροές και πολλές διεργασίες σύνθεσης. Αυτές οι μελέτες έχουν φέρει πολλά ενδιαφέροντα υλικά φωταύγειας που εκπέμπουν ως επί το πλείστον στο κυανοπράσινο φασματικό εύρος. Υπάρχουν επίσης μερικά κίτρινα και κόκκινα φωσφορίζοντα που εκπέμπουν κόκκινο, αλλά τα περισσότερα δείχνουν μάλλον βραχεία και αδύναμη παραμένουσα φωταύγεια. Αυτό οφείλεται στη μειωμένη ευαισθησία του ανθρώπινου οφθαλμού στην ερυθρή φασματική περιοχή και στον περιορισμένο αριθμό

υλικών ξενιστών με τα οποία το Eu^{2+} δημιουργεί αρκετά μεγάλο κρυσταλλικό πεδίο και / ή ομοιογένεια για την επίτευξη κόκκινων εκπομπών (Dorenbos, Energy of the first $4f7 \rightarrow 4f65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds, 2003). Επί του παρόντος, τα πλέον αποδοτικά ανθεκτικά υλικά φωταύγειας είναι τα αργιλικά και πυριτικά άλατα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} , με πρόσθετα επιλεγμένων τρισθενών ιόντων σπάνιων γαιών (Van den Heekhout, Smet, & Roelman, 2010). Παρατηρήθηκε ότι μόνο τα Dy^{3+} και Nd^{3+} ενισχύουν σημαντικά την διαρκή φωταύγεια των μητρών ξενιστή αργιλικού άλατος. (Yamamoto & Matsuzawa, 1997). Η φωταύγεια ενισχύεται έντονα με προσθετικά ιόντα Dy^{3+} και Nd^{3+} αλλά και με Tm^{3+} , Ho^{3+} ή Tb^{3+} για μερικά φωσφορίζοντα. Εκτός από τα γνωστά αλουμινοκρικά και πυριτικά άλατα, η ανθεκτική φωταύγεια βρέθηκε σε άλλα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} υλικά όπως: σουλφίδια, θειούχα άλατα του γαλλίου, νιτρίδιο-πυριτικά και χλωροαλουμινοκρικά.

Επιπλέον, το Eu^{2+} δεν είναι το μόνο ιόν σπάνιων γαιών που χρησιμοποιείται στην διαρκή φωταύγεια, αλλά είναι το πιο αποδοτικό μέχρι τώρα. Η συνεχής φωταύγεια έχει βρεθεί επίσης σε μερικά ενεργοποιημένα υλικά με Mn^{2+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} και Pr^{3+} . Τα πιο σημαντικά παραδείγματα είναι τα $\text{Zn}_{11}\text{Si}_4\text{B}_{10}\text{O}_{34}$: Mn^{2+} , CaSnO_3 : Tb^{3+} , CaAl_2O_4 : Ce^{3+} , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} και CaZrO_3 : Pr^{3+} , Li^+ . Τα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} υλικά είναι τα πιο αποδοτικά φωσφορίζοντα με φωταύγεια. Με την πρόοδο στην κατανόηση του μηχανισμού της μετέπειτα λάμψης, ο αριθμός των νέων υλικών αυξάνεται ταχέως. Σε αυτή την επισκόπηση η διάρκεια της φωταύγειας καθορίζεται ως ο χρόνος μετά τον οποίο το ανθρώπινο μάτι μπορεί ακόμα να δει το φως μετά από εκτεταμένη έκθεση του υλικού στο ηλιακό φως.

2.3. Αργιλικά ενεργοποιημένα με Eu^{2+}

Τα αργιλικά άλατα αλκαλικών γαιών με πρόσμειξη Eu^{2+} είναι η πιο ευρέως μελετημένη ομάδα διαρκούς φωταύγειας φωσφορίζόντων υλικών (Πίνακας 1). Οι περισσότερες από τις μελέτες σχετικά με το μηχανισμό διαρκούς φωταύγειας έχουν αφιερωθεί στα SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} και CaAl_2O_4 : Eu^{2+} , Nd^{3+} όπως φαίνεται από πολυάριθμες εργασίες. Τα αργιλικά άλατα αλκαλικών γαιών προσελκύουν μεγάλη προσοχή λόγω της χημικής τους σταθερότητας, της υψηλής κβαντικής απόδοσης και του μεγάλου χάσματος ζώνης περίπου 6 eV. Ως επακόλουθο, η μετέπειτα λάμψη που προκαλείται από το εγγύς UV ή το ορατό

φως περιλαμβάνει τις καταστάσεις των προσθετικών. Παρατηρήθηκε ότι πολλά αργιλικά άλατα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} εμφανίζουν διαρκή φωταύγεια και δεν χρειάζονται προσθήκη άλλων ιόντων. Ωστόσο, η μεγαλύτερη διαρκής φωταύγεια έχει βρεθεί στα $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ και $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$.

Ο επόμενος πίνακας δείχνει ορισμένα αργιλικά άλατα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} και με άλλες προσμείξεις στοιχείων ($\text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Co}^{3+}$). Δίπλα τους σημειώνονται πειραματικά δεδομένα για τα χαρακτηριστικά της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας τους (μέγιστα εκπομπής, διάρκεια της φωταύγειάς τους).

Πίνακας 2: Αργιλικά άλατα ενεργοποιημένα με Eu^{2+}

Host matrix	Luminescence center	Co-dopant	Emission maximum [nm]	Afterglow duration	Reference
MgAl_2O_4	Eu^{2+}	Dy^{3+}	480	> 1 min	[64, 65]
CaAl_2O_4	Eu^{2+}	Nd^{3+}	440	> 5 h	[66-70]
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Eu^{2+}	Nd^{3+}	440	> 5 min	[71]
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	400	> 2 h	[72, 73]
SrAl_4O_7	Eu^{2+}	Dy^{3+}	480	> 1 h	[72, 74, 75]
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	405, 490	> 10 h	[76-78]
SrAl_2O_4	Eu^{2+}	Dy^{3+}	445, 520	> 10 h	[17, 79-81]
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	535, 620	> 10 min	[72, 82-85]
BaAl_2O_4	Eu^{2+}	Dy^{3+}	505	> 2 h	[76, 86-88]
$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	460, 515	> 3 min	[89]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	Eu^{2+}	Co^{3+}	450	> 5 min	[90]
$\text{BaCa}_2\text{Al}_6\text{O}_{15}$	Eu^{2+}	Dy^{3+}	435	> 5 min	[91]

2.4. Πυριτικά ενεργοποιημένα με Eu^{2+}

Τα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} πυριτικά άλατα αλκαλικών γαιών είναι η δεύτερη περισσότερο μελετημένη ομάδα των φωσφορίζοντων υλικών και η μεγαλύτερη (Πίνακας 2). Παρόμοια με τα αργιλικά, τα πυριτικά με πρόσμιξη Eu^{2+} χαρακτηρίζονται από χημική σταθερότητα, υψηλή κβαντική απόδοση και μεγάλο διάκενο ζώνης. Έχουν επίσης καλή αντίσταση στο νερό και η θερμοκρασία πύρωσης είναι χαμηλότερη από αυτή των αργιλικών. Το 2001, ο Lin και άλλοι παρατήρησαν για πρώτη φορά διαρκή φωταύγεια από πυριτικό υλικό, συγκεκριμένα το $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (Lin Y. , Tang, Zhang, Wang, & Zhang, 2001). Από τότε έχουν αναπτυχθεί πολλά φωσφορίζοντα υλικά που βασίζονται σε πυριτικά άλατα αλκαλικών γαιών. Η μακρύτερη διαρκής φωταύγεια έχει βρεθεί σε διπλά πυριτικά, όπως $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ ή $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Ο επόμενος πίνακας δείχνει ορισμένα πυριτικά άλατα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} και με άλλες προσμείξεις στοιχείων ($\text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$). Δίπλα τους σημειώνονται πειραματικά

δεδομένα για την ακτινοβολία που εκπέμπουν (μέγιστα εκπομπής, διάρκεια της φωταύγειας τους)

Πίνακας 3: Πυριτικά άλατα ενεργοποιημένα με Eu²⁺

Host matrix	Luminescence center	Co-dopant	Emission maximum [nm]	Afterglow duration	Reference
CaMgSi ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺ , Nd ³⁺	447	> 4 h	[92-94]
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Tb ³⁺	545	> 5 h	[92, 95, 96]
Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺	470	> 6 h	[97, 98]
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺ /Pr ³⁺	440	> 2 h	[99-101]
Sr ₂ SiO ₄	Eu ²⁺	Dy ³⁺	470, 560	> 10 min	[36, 102]
Sr ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	470	> 10 h	[33, 103-105]
Sr ₃ MgSi ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺	460	> 7 h	[98, 106]
Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	484	> 1min	[107]
Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀	Eu ²⁺	Ho ³⁺	466	> 6 h	[108, 109]
Ba ₁₃ Al ₂₂ Si ₁₀ O ₆₆	Eu ²⁺	-	426, 471, 543	> 40 min	[110]
Ba ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Tm ³⁺	505	> 5 h	[111, 112]
Ba ₃ MgSi ₂ O ₈	Eu ²⁺	Dy ³⁺	440	> 20 min	[98]
Ba ₄ Si ₆ O ₁₆	Eu ²⁺	Dy ³⁺	506	> 24 h	[113]
CaSrAl ₂ SiO ₇	Eu ²⁺	-	444	> 20 min	[100]
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	-	528	> 2 h	[114]
Sr ₂ ZnSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Dy ³⁺	457	> 3 min	[115, 116]
Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	Eu ²⁺	Nd ³⁺	505	> 1 min	[117]

2.4.1. Άλλα φωσφορίζοντα υλικά που ενεργοποιούνται με Eu²⁺

Η κόκκινη διαρκής φωταύγεια μερικών σουλφιδίων καθιστά τα υλικά αυτά πολύ ενδιαφέροντα για πολλούς σκοπούς, αλλά είναι χημικά ασταθή και περιορίζει τις πρακτικές εφαρμογές τους. Πρόσφατα, τα νιτριδο-πυριτικά με πρόσμειξη Eu²⁺, M₂Si₅N₈:Eu²⁺ έχουν προσελκύσει ενδιαφέρον λόγω της θερμικής και χημικής τους σταθερότητας και της υψηλής κβαντικής αποδοτικότητάς τους. Τα νιτριδο-πυριτικά με πρόσμειξη Eu²⁺ εμφανίζουν πολύ αποδοτική κίτρινη (M = Ba), πορτοκαλί (M = Ca) ή πορτοκαλί-κόκκινη (M = Sr) εκπομπή. Το 2009 οι van den Eeckhout et al. και Miyamoto et al. ανεξάρτητα ανέφεραν την φωταύγεια σε αυτή την κατηγορία υλικών (Van den Eeckhout, Smet, & Poelman, 2010), (Miyamoto, Kato, Honna, Yamamoto, & Ohmi, 2009)]. Παρατηρήθηκε ότι το Ca₂Si₅N₈:Eu²⁺ παρουσιάζει μια ασθενή διαρκή φωταύγεια η οποία μπορεί να ενισχυθεί ισχυρά με

προσθήκη επιλεγμένων τρισθενών ιόντων σπάνιων γαιών. Η φωταύγεια μεγαλύτερης διάρκειας βρέθηκε στο $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ με Tm^{3+} .

Πίνακας 4: Άλλα φωσφορίζοντα υλικά, εκτός από τα πυριτικά και αργιλικά, που είναι ενεργοποιημένα με Eu^{2+}

Host matrix	Luminescence center	Co-dopant	Emission maximum [nm]	Afterglow duration	Reference
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	Eu^{2+}	Tm^{3+}	610	> 1 h	[38, 118-120]
$\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$	Eu^{2+}	Nd^{3+}	464	> 1 h	[121]
$\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4$	Eu^{2+}	-	520	> 2 h	[122]
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Eu^{2+}	Y^{3+}	415	> 6 h	[123]
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Eu^{2+}	Y^{3+}	420	> 8 h	[124]
$\text{SrMg}_2\text{P}_2\text{O}_8$	Eu^{2+}	$\text{Ce}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	400	> 2 h	[125]
CaS	Eu^{2+}	$\text{Tm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$	650	> 1 h	[126-128]
CaGa_2S_4	Eu^{2+}	Ho^{3+}	555	> 30 min	[129, 130]
Ca_2SiS_4	Eu^{2+}	Nd^{3+}	660	> 30 min	[131]
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	Eu^{2+}	$\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	620	> 5 min	[132]

2.5. Άλλα φωσφορίζοντα υλικά που ενεργοποιούνται με Eu^{2+}

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, πέραν των αργιλικών και πυριτικών αλάτων, η παραμένουσα φωταύγεια βρέθηκε επίσης σε ορισμένα άλλα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} υλικά, όπως σουλφίδια, βορικά, φωσφορικά, θειούχα άλατα του γαλλίου και πρόσφατα νιτριδο-πυριτικά και χλωροαλουμινικά. Ωστόσο, η διαρκής φωταύγεια αυτών των υλικών δεν είναι τόσο ισχυρή όσο για αργιλικά και πυριτικά άλατα. Η διαρκής φωταύγεια των βορικών και των φωσφορικών αλάτων βρίσκεται στην κυανό-πράσινη φασματική περιοχή, ενώ η διαρκής φωταύγεια των περισσότερο αλκαλικών σουλφιδίων, νιτριδο-πυριτικών και χλωροαλουμινικών μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αυτή η κόκκινη μετατόπιση προκαλείται από μια μεγαλύτερη ομοιογένεια των χημικών δεσμών μεταξύ Eu^{2+} και των σύμπλοκων ανιόντων, σε σύγκριση με υλικά οξειδίου. Η κόκκινη διαρκής φωταύγεια μερικών σουλφιδίων καθιστά τα υλικά αυτά πολύ ενδιαφέροντα για πολλούς σκοπούς, αλλά είναι χημικά ασταθή και περιορίζονται οι πρακτικές εφαρμογές τους. Σε αντίθεση με τα σουλφίδια, τα θειούχα άλατα του γαλλίου είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητα στην υγρασία και επομένως πολύ πιο σταθερά. Πρόσφατα, τα νιτριδο-πυριτικά με πρόσμειξη Eu^{2+} $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ έχουν προσελκύσει ενδιαφέρον λόγω της θερμικής και

χημικής τους σταθερότητας και της υψηλής κβαντικής απόδοσής τους. Τα νιτριδο-πυριτικά με πρόσμειξη Eu^{2+} εμφανίζουν πολύ αποδοτική κίτρινη ($M = \text{Ba}$), πορτοκαλί ($M = \text{Ca}$) ή πορτοκαλί-κόκκινη ($M = \text{Sr}$) εκπομπή. Το 2009 οι van den Eeckhout et al. (Van den Eeckhout, Smet, & Poelman, 2010) και Miyamoto et al. (Miyamoto, Kato, Honna, Yamamoto, & Ohmi, 2009) ανεξάρτητα ανέφεραν την διαρκή φωταύγεια σε αυτή την κατηγορία υλικών. Παρατηρήθηκε ότι το $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ παρουσιάζει μια ασθενή διαρκή φωταύγεια η οποία μπορεί να ενισχυθεί ισχυρά με προσθήκη τρισθενών ιόντων σπάνιων γαιών.

2.6. Περιοχές εφαρμογής υλικών διαρκούς φωταύγειας

Τα φωσφορίζοντα υλικά διαρκούς φωταύγειας έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω των πιθανών εφαρμογών τους. Παρόλο που πολλά φωσφορίζοντα έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, μόνο μερικά από αυτά έχουν οδηγήσει σε εμπορική επιτυχία. Τα πιο σημαντικά παραδείγματα είναι τα $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ και $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Όλα τους έχουν διάρκεια φωταύγειας μεγαλύτερη από 24 ώρες.

Ένα από τα πρώτα παραδείγματα χρήσης φωσφορίζόντων υλικών ήταν τα όργανα παρακολούθησης που περιείχαν θειούχο ψευδάργυρο με πρόσμειξη χαλκού (Kroger, 1948). Η συνεχής φωταύγεια του $\text{ZnS}: \text{Cu}^+$ είναι μάλλον σύντομη, οπότε για να παραταθεί έπρεπε να προστεθούν στις σκόνες ραδιοϊσότοπα όπως το προμήθειο, το τρίτιο ή το ράδιο. Ρυθμιζόμενα ρολόγια με $\text{ZnS}: \text{Cu}^+$ παράχθηκαν για μικρό χρονικό διάστημα γιατί το αέριο ραδίου που σχηματίστηκε στη διαδικασία ήταν επικίνδυνο για την υγεία, ενώ το προμήθειο και το τρίτιο εκπέμπουν μόνο β ακτινοβολία και συνεπώς ήταν ακίνδυνα. Εντούτοις, για λόγους ασφάλειας και προστασίας του περιβάλλοντος ο $\text{ZnS}: \text{Cu}^+$ αντικαθίσταται από το φωσφορίζον $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Η φωτεινή ακτινοβολία του Eu^{2+} στο $(\text{Sr}, \text{Mg})_2\text{P}_2\text{O}_7$ χρησιμοποιείται για λαμπτήρες σε φωτοτυπικές μηχανές που χρησιμοποιούν φωτοευαίσθητες βαφές. Η μπλε φωταύγεια στο $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ χρησιμοποιείται για λαμπτήρες φθορισμού τριών ζωνών. Το υλικό $\text{Ba}(\text{F}, \text{Br}): \text{Eu}^{2+}$ που δείχνει ιώδες φως χρησιμοποιείται για ανίχνευση ακτίνων X μέσω

φωτοδιέγερσης. Η κόκκινη φωταύγεια παρατηρείται σε ενεργοποιημένο με Eu^{2+} CaS_{36} . (Yen, Shionoya, & Yamamoto, 2007).

Τα φωσφορίζοντα υλικά διαρκούς φωταύγειας επίσης εφαρμόζονται ευρέως ως αυτοφορτιζόμενα υλικά νυχτερινής όρασης. Λόγω της μακρόχρονης φωταύγειάς του και της ικανότητάς του να φορτίζεται από το φως του ήλιου καθώς και από το τεχνητό φως, το $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ χρησιμοποιείται για την επισήμανση σημάτων ασφάλειας και έκτακτης ανάγκης που συνεχίζουν να εκπέμπουν φως σε περίπτωση διακοπής ρεύματος. Επιπλέον, το $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ αποδίδει μακρά διαρκή φωταύγεια στην περιοχή των πράσινων φασμάτων, η οποία ταιριάζει με τη μέγιστη απόκριση στην οπτική αντίληψη του ανθρώπινου ματιού (Dowling, 1987). Επιπλέον, τα φωσφορίζοντα υλικά φωταύγειας που επιδεικνύουν ορατό φώς χρησιμοποιούνται επίσης σε φωτιστικά χρώματα, διακοσμητικά κεραμικά και εκτυπώσεις υφασμάτων. Τα παιχνίδια που φωσφορίζουν στο σκοτάδι είναι ένα από τα πολλά παραδείγματα που χρησιμοποιούν φωσφορίζοντα υλικά φωταύγειας. Τα φωσφορίζοντα υλικά έχουν επίσης πιο εξελιγμένες εφαρμογές, π.χ. στην άμυνα του στρατού για την σήμανση, την παρακολούθηση και τον εντοπισμό των στόχων. Το $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ είναι ένα από τα πρόσφατα ανεπτυγμένα και πολύ ελπιδοφόρα φωσφορίζοντα (Pan, Lu, & Liu, 2011). Παρουσιάζει ισχυρή εκπομπή στα 650-1000 nm, χρόνο φωταύγειας μέχρι και μετά από 360 ώρες και μπορεί να φορτιστεί αποτελεσματικά και επανειλημμένα από το φυσικό ηλιακό φως. Σήμερα, τα φωσφορίζοντα που ανήκουν στην υπέρυθη ακτινοβολία παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της ενδεχόμενης εφαρμογής τους σε in-vivo βιο-απεικόνιση ιστών. (Maldiney, και συν., 2011). Τα νανοσωματίδια μπορούν να διεγερθούν πριν από την έγχυση και η κατανομή in vivo μπορεί να ανιχνευθεί χωρίς την ανάγκη οποιασδήποτε εξωτερικής διέγερσης. Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συσσώρευση σε όγκους, λόγω του διαφορετικού μεταβολισμού ή επιφανειακών ιδιοτήτων των καρκινικών κυττάρων σε σύγκριση με τα υγιή κύτταρα. Υπάρχουν επίσης μερικές μελέτες σχετικά με τη χρήση φωσφορίζόντων ουσιών για ανίχνευση ακτινοβολίας μετά από φωτισμό τους

(Kowatari, Koyama, Satoh, Iinuma, & Uchida, 2002) ή ανίχνευσης δομικής βλάβης (Poelman, Avci, & Smet, 2009).

Τα τελευταία 25 χρόνια η δίοδος εκπομπής φωτός (LED) έχει εξελιχθεί από εργαστηριακή περιέργεια σε μια ευρέως χρησιμοποιούμενη πηγή φωτός για εφαρμογές.

Ο διαχωρισμός των στοιχείων σπάνιων γαιών μεταξύ τους είναι πολύ δύσκολος λόγω των πολύ παρόμοιων χημικών ιδιοτήτων τους. Η απομόνωση ενός μεμονωμένου στοιχείου μπορεί να περιλαμβάνει εκατοντάδες κλασματικές κρυσταλλώσεις ή βήματα ιοντοανταλλαγής χρωματογραφίας. Ωστόσο, δεν είναι δυνατόν να ληφθούν 100% καθαρές ενώσεις. Περιέχουν πάντα ίχνη των παρακείμενων ιόντων των λανθανίδων. Τα στοιχεία σπάνιων γαιών είναι παρόντα σε σχετικώς χαμηλές συγκεντρώσεις σε εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα ορυκτών (που τυπικά έχουν 1-5% σπάνιες γαίες) τα οποία τα καθιστούν πολύ δύσκολο να εξορύσσονται. Το μεγαλύτερο μέρος της προσφοράς στον κόσμο προέρχεται από λίγες μόνο πηγές. Καθώς οι τεχνολογικές εφαρμογές των ιόντων σπανίων γαιών πολλαπλασιάστηκαν τις τελευταίες δεκαετίες, η ζήτηση για αυτά τα στοιχεία αυξήθηκε δραματικά επίσης. Προς το παρόν, η Κίνα είναι ο κυρίαρχος παραγωγός στοιχείων σπάνιων γαιών και είναι υπεύθυνος για πάνω από το 95% της παγκόσμιας παραγωγής (Schüler, Buchert, Liu, Dittrich, & Merz, 2011). Η κύρια πηγή κινεζικών στοιχείων σπάνιων γαιών είναι η περιοχή εξορύξεως Bayan Obo, η οποία βρίσκεται στα δυτικά της Εσωτερικής Μογγολίας (Yang & Le Bas, 2004). Η Κίνα κατέστη η κυρίαρχος παραγωγός στοιχείων σπανίων γαιών στις αρχές της δεκαετίας του 1990, όταν η παραγωγή στο ορυχείο Mountain Pass στην Καλιφόρνια μειώθηκε. Η κυριαρχία της Κίνας αυξήθηκε ραγδαία και το 2000 αντιπροσώπευε περίπου το 90% της παγκόσμιας παραγωγής σπάνιων γαιών (Schüler, Buchert, Liu, Dittrich, & Merz, 2011). Το 2010, η κινεζική κυβέρνηση ανακοίνωσε εξαγωγικούς περιορισμούς των στοιχείων σπάνιων γαιών τους για να εξασφαλίσουν επαρκή εφοδιασμό για την εγχώρια παραγωγή. Έκτοτε η Κίνα έχει αρχίσει να ελέγχει εκτεταμένα τις εξαγωγές ορυκτών σπάνιων γαιών. Αυτοί οι περιορισμοί στις εξαγωγές ορυκτών σπανίων γαιών έχουν προβληματίσει άλλες χώρες και γι' αυτό διερευνώνται εναλλακτικές πηγές σπάνιων μετάλλων, εκτός της Κίνας, καθώς και νέες τεχνολογίες ανακύκλωσης (Resende & Morais, 2010). Επιπλέον, η συνολική αναμενόμενη παραγωγή στοιχείων σπανίων γαιών στην Κίνα αναμένεται να είναι ανεπαρκής για τη μελλοντική παγκόσμια ζήτηση.

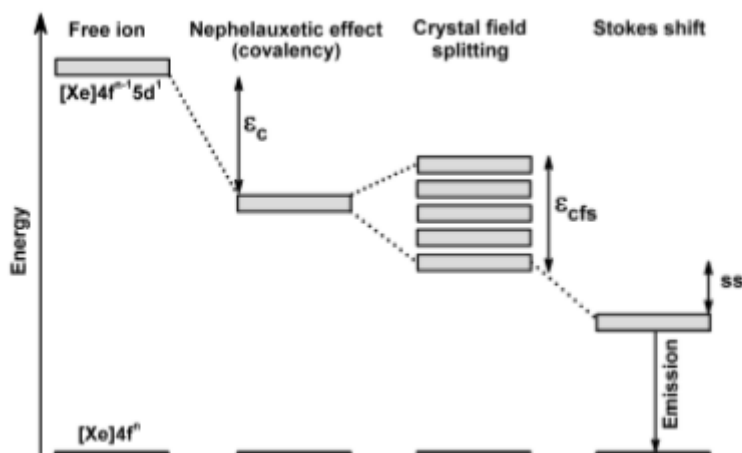
2.6.1. Οι ενδοδιαμορφωτικές μεταβάσεις f - f

Η χαρακτηριστική εκπομπή στενού φάσματος των τρισθενών λανθανιδών προέρχεται από μεταβατικές μεταβολές $[\text{Xe}] 4f^n - [\text{Xe}] 4f^n$. Οι αλληλεπιδράσεις των 4f ηλεκτρονίων (Coulomb και spin-orbit) προκαλούν μεγάλο αριθμό ενεργειακών επιπέδων μέσα στη διαμόρφωση $4f^n$. Τα επίπεδα ενέργειας έχουν μελετηθεί εκτενώς και καταγράφονται στο αποκαλούμενο διάγραμμα Dieke (Blasse & Grabmaier, Luminescent Materials, 1994). Η θωράκιση των τροχιακών 4f έχει ως αποτέλεσμα την απότομη εκπομπή ατομικής γραμμής, επειδή τα f-ηλεκτρόνια δύσκολα δέχονται αλληλεπίδραση από τα ηλεκτρόνια των συνδετών. Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις $4f^n-4f^n$ είναι απαγορευμένες από την ισοτιμία και χαρακτηρίζονται από αδύναμες δυνάμεις ταλάντωσης και μακρά διεγερμένη διάρκεια ζωής της τάξης των χιλιοδευτερόλεπτων. Οι μεταβάσεις $4f^n - 4f^n$ των τρισθενών λανθανιδών εμφανίζονται στη φασματική περιοχή NIR, VIS και UV. Η φωταύγεια Eu^{3+} αποτελείται από αιχμηρές κορυφές στην κόκκινη φασματική περιοχή μεταξύ 580 και 720 nm. Οι αιχμηρές κορυφές εκπομπής προκύπτουν από τις μεταβάσεις f – f της εσωτερικής διαμόρφωσης των ιόντων Eu^{3+} .

2.6.2. Οι ενδοδιαμορφωτικές μεταβάσεις f - d

Οι μετασχηματισμοί $[\text{Xe}] 4f^n - [\text{Xe}] 4f^{n-1}5d$ βρίσκονται σε δισθενείς λανθανίδες, οι οποίες εμφανίζουν σχετικά χαμηλή ηλεκτρονιακή έλξη (Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+} , Tm^{2+}) και σε τρισθενείς λανθανίδες, (Nd^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+}). Αυτές οι μεταβάσεις είναι επιτρεπόμενες από την ισότητα και επομένως πιο έντονες από τις $4f^n - 4f^n$ μεταβάσεις. Οι μεταβάσεις $4f^n - 4f^{n-1}5d$ χαρακτηρίζονται από μικρές διάρκειες ζωής και ευρείες ζώνες απορρόφησης και εκπομπής, αντί για απότομες κορυφές χαρακτηριστικές για μεταβάσεις $4f^n - 4f^n$. Οι θέσεις των 5d ενεργειακών επιπέδων επηρεάζονται έντονα από το περιβάλλον και εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες: το φαινόμενο nephelauxetic (ομοιογένεια στους χημικούς δεσμούς με τους συνδέτες ανιόντων), το κρυσταλλικό πεδίο που προκαλείται από τους συνδέτες και τη μετατόπιση του Stokes (Blasse & Grabmaier, Luminescent Materials, 1994). Ο όρος nephelauxetic σημαίνει "σύννεφο που επεκτείνεται" και με αυξανόμενη ομοιομορφία, η κυματοσυνάρτηση για το 5d ηλεκτρόνιο τείνει να απομακρύνεται από τους συνδέτες. Επομένως, η αύξηση της ομοιομορφίας μειώνει τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της βασικής κατάστασης $4f^7$ και της διεγερμένης κατάστασης $4f^65d^1$. Κατά συνέπεια, το χαμηλότερο διεγερμένο επίπεδο 5d βρίσκεται σε χαμηλότερη ενέργεια με αποτέλεσμα τις κόκκινες μετατοπισμένες ζώνες εκπομπών. Ο δεύτερος παράγοντας, ο διαχωρισμός πεδίου κρυστάλλου, είναι υπεύθυνος για τη διάσπαση των επιπέδων 5d και καθορίζεται από τον

αριθμό των συνδετών που περιβάλλουν το κεντρικό ιόν, την απόστασή τους, το φορτίό τους και τη γεωμετρία συντονισμού. Τα 5d τροχιακά στο ελεύθερο μεταλλικό ιόν εκφυλίζονται (όλα έχουν την ίδια ενέργεια), όταν δεν λαμβάνεται υπόψη η σύζευξη περιστροφής-τροχιάς. Οι συνδέτες αποτρέπουν τον εκφυλισμό μερικώς ή εντελώς και οδηγούν σε διάσπαση σε ένα μέγιστο των πέντε πεδίων κρυσταλλικού πεδίου 5d. Σε ένα εξαιρετικά συμμετρικό περιβάλλον (δωδεκαεδρικό, οκταεδρικό και τετραεδρικό) τα 5d τροχιακά χωρίζονται σε δύο ομάδες, ενώ μια χαμηλότερη συμμετρία οδηγεί στη διάσπαση σε περισσότερα επίπεδα πεδίου κρυστάλλου. Για έναν σχετικά χαμηλό αριθμό συντονισμού οι αποστάσεις μεταξύ του κεντρικού ιόντος και των συνδετών είναι μικρές και η ένταση του πεδίου κρυστάλλου είναι μεγάλη. Για υψηλότερους αριθμούς συντονισμού, οι εσωτερικές αποστάσεις αυξάνονται μειώνοντας την ένταση του πεδίου κρυστάλλου. Η μετατόπιση Stokes σχετίζεται με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της διέγερσης και του μέγιστου εκπομπής και προέρχεται από τη χαλάρωση του πλέγματος ως συνέπεια της οπτικής μετάβασης. Η επίδραση αυτών των τριών παραγόντων στις μεταβάσεις 5d-4f παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 1.



Εικόνα 14: Επιρροή της ομοιοπολικότητας, της διάσπασης κρυσταλλικού πεδίου και μετατόπισης Stokes στην θέση του 5d ενεργειακού επιπέδου και η εκπομπή d-f

2.6.3. Η φύση των ελαττωμάτων

Τα ελαττώματα του δικτύου και οι ακαθαρσίες εισάγουν εντοπισμένες καταστάσεις ελαττωμάτων στο διάκενο των ημιαγωγών ή των μονωτών, λόγω του ότι διακόπτουν τη συμμετρική μετατόπιση μεγάλου εύρους του τέλειου πλέγματος. Τα εγγενή ελαττώματα πλέγματος είναι π.χ. κενές θέσεις μεταλλικών ιόντων, ιόντα ενδιάμεσου μετάλλου και

ενδιάμεσα ανιόντα. Οι ακαθαρσίες είναι ξένα στοιχεία που ενσωματώνονται στο πλέγμα. Μια κενή θέση δισθενούς ιόντος μετάλλου, π.χ. μια θέση κενή στροντίου, θεωρείται συνήθως ως ένα ελαττωματικό σημείο που είναι διπλά αρνητικό σε σχέση με το τέλειο πλέγμα. Η κενή θέση του οξυγόνου θεωρείται με παρόμοιο τρόπο ένα ελαττωματικό σημείο διπλού θετικού σημείου. Στην περίπτωση που δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν την κενή θέση οξυγόνου, το φορτίο πλέγματος είναι το ίδιο με εκείνο του ιόντος οξυγόνου, δηλαδή η κενή θέση οξυγόνου δεν έχει καθαρό ενεργό φορτίο στο πλέγμα. Τα ελαττώματα που δημιουργούνται από τα ενδιάμεσα άτομα στροντίου στη μήτρα ξενιστή έχουν δύο ηλεκτρόνια και εισάγουν μια παγίδα διπλής σπής όταν το άτομο Sr οξειδώνεται στη σταθερή δισθενή κατάσταση ($\text{Sr} + 2h \rightarrow \text{Sr}^{2+}$). Τα ελαττώματα που δημιουργούνται από τα διάμεσα άτομα οξυγόνου εισάγουν μια διπλή δέσμη ηλεκτρονίων ($\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}$). Ιόντα προσμείξεων (σκόπιμα ή ακούσια προστιθέμενα) μπορούν επίσης να διαδραματίσουν κάποιο ρόλο στην παγίδευση των φορτίων. Για παράδειγμα, τοποθέτηση ενός ιόντος Dy^{3+} σε μια θέση Sr^{2+} (Dy) δίνει ένα αποτελεσματικό θετικό φορτίο και μπορεί να δράσει ως παγίδα ηλεκτρονίων για να επιτευχθεί η ουδετερότητα του φορτίου (Dy). Η ικανότητα να παγιδεύει ένα ηλεκτρόνιο εξαρτάται επίσης έντονα από το δυναμικό οξείδωσης και αναγωγής για το συγκεκριμένο ιόν πρόσμειξης. Οι άγνωστες ιδιότητες των ελαττωμάτων καθιστούν δύσκολη την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού που είναι υπεύθυνος για την απόσβεση. Σε αυτά τα υλικά τα ελαττώματα θα είναι πιο πολύπλοκα από ό,τι στα μοντέλα συστήματα, και λόγω επίσης της συσσωμάτωσης ελαττωμάτων. Η κατανόηση του ρόλου των ελαττωμάτων στις διαδικασίες φωταύγειας παραμένει μία από τις σημαντικές προκλήσεις στον τομέα. Όσον αφορά το δικό μας υλικό, μπορούν να σχηματιστούν κενές θέσεις στροντίου και οξυγόνου μαζί π.χ. ως αποτέλεσμα της εξάτμισης του SrO κατά τη διάρκεια της υψηλής θερμοκρασίας που λαμβάνει χώρα η αντίδραση στερεάς κατάστασης. Οι κενές θέσεις στροντίου μπορούν επίσης να δημιουργηθούν λόγω αντιστάθμισης του φορτίου όταν τρισθενείς λανθανίδες όπως το Dy^{3+} αντικαθιστούν τα Sr^{2+} ιόντα. Οι κενές θέσεις οξυγόνου μπορούν να δημιουργηθούν στη μήτρα ξενιστή λόγω των συνθηκών αναγωγής κατά την προετοιμασία. Πρέπει να σημειώσουμε ότι η μέθοδος σύνθεσης, η συγκέντρωση των προσμείξεων και η αναγωγική ατμόσφαιρα είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες για τον προσδιορισμό της δημιουργίας ελαττωμάτων.

3. ΘΕΩΡΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΕΡΓΑΣΙΑ

3.1. $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

Τα φωσφορίζοντα υλικά με την ιδιότητα της φωταύγειας βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως τα σήματα έκτακτης ανάγκης, παιχνίδια, βιντεοπροβολείς, εσωτερική διακόσμηση και οπτική αποθήκευση δεδομένων (Ronda C. R., 2008). Ειδικά από την ανακάλυψη του $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ υλικού στα μέσα της δεκαετίας του 1990 (Matsuzawa, Aoki, Takeuchi, & Murayam, 1996) διεξήχθη εκτεταμένη έρευνα σε διάφορα υλικά διαρκούς φωταύγειας για να συντονιστεί το χρώμα εκπομπής τους, να παραταθεί ο χρόνος της φωταύγειάς τους και να επιτευχθεί μια θεμελιώδης κατανόηση του μηχανισμού φωταύγειας. Έχουν διερευνηθεί διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης, διάφορες προσμείξεις και τρόποι ενσωμάτωσης (Chen, Wang, Hu, Hu, & Liu, 2008). Αυτές οι μελέτες έχουν φέρει νέα ενδιαφέροντα φωσφορίζοντα υλικά, τα οποία εκπέμπουν ως επί το πλείστον στην κυανή-πράσινη φασματική περιοχή. Μέχρι τώρα, τα πιο αποτελεσματικά φωσφορίζοντα με αργή εξασθένιση της φωταύγειας είναι τα αργιλικά άλατα που εκπέμπουν μπλε-πράσινο φως και τα πυριτικά με πρόσμειξη Eu^{2+} π.χ. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ (Lin Y., Tang, Zhang, Wang, & Zhang, 2001), $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ (Lin, Tang, & Zhang, 2001), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ (Clabau, et al., 2005). Υπάρχουν μάλλον λίγα φωσφορίζοντα με την εκπομπή κίτρινου και κόκκινου φωτός, π.χ. $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}, \text{Tm}$, και $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}, \text{Mn}$, αλλά τα περισσότερα από αυτά παρουσιάζουν βραχεία και ασθενή φωταύγεια. Έτσι, η ανάπτυξη αποτελεσματικών εκπομπών στο κίτρινο και κόκκινο φως εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση. Ένα από τα κίτρινα φωσφορίζοντα που εκπέμπουν στο κίτρινο είναι το ορθο-πυριτικό στροντίου (Sr_2SiO_4) με προσμείξεις Eu^{2+} .

Τα ενεργοποιημένα με Eu^{2+} ορθο-πυριτικά άλατα στροντίου αναφέρονται αρχικά από τους Barry (Barry, 1968) και Blasse et al (Blasse, Wanmaker, Ter Vrugt, & Brill, 1968) το 1968 και μελετήθηκαν εντατικά για τις έγχρωμες εκπομπές λευκού φωτός (LEDs). Η φωταύγεια των ορθο-πυριτικών με την προσθήκη δισθενούς ευρωπαϊού αποδίδεται στην μετάβαση $4f^65d^1-4f^7$ και επηρεάζεται έντονα από τον τοπικό συντονισμό στο πλέγμα του ξενιστή (Blasse & Grabmaier, Luminescent Materials, 1994). Το ορθο-πυριτικό άλας στροντίου υπάρχει σε δύο κρυσταλλογραφικές φάσεις: α' - Sr_2SiO_4 (ορθορομβική) και β - Sr_2SiO_4 (μονοκλινής). Η μετάβαση μεταξύ της β -φάσης και της α' -φάσης υψηλής θερμοκρασίας

συμβαίνει στα 358 K που συνεπάγεται την αναδιάταξη του τετραέδρου SiO₄ χωρίς την αποσύνδεση των δεσμών. Η φάση α'-Sr₂SiO₄ μπορεί να σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου με μερική αντικατάσταση ιόντων στροντίου από ευρώπιο ή βάριο (Lee & Kim, 2009).

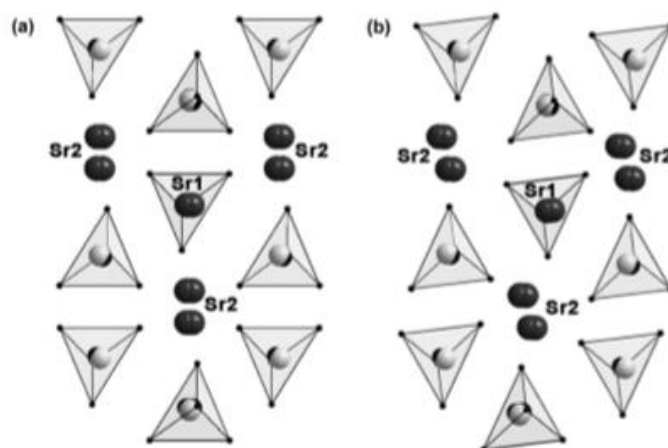
Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στη φωταύγεια του κίτρινου φωτός που εκπέμπει το Sr₂SiO₄:Eu²⁺ δίνοντας έμφαση στη συσχέτιση μεταξύ της φάσης και της φωταύγειας του. Η φωταύγεια που προσδίδει το Eu²⁺ στο ορθο-πυριτικό άλας στροντίου θα συζητηθεί με βάση την κρυσταλλική δομή, την ομοιοπολική αλληλεπίδραση και την ισχύ του πεδίου κρυστάλλου. Έχει διαπιστωθεί πώς οι διαφορετικοί μετασχηματισμοί κρυσταλλικών φάσεων (μονοκλινείς ή ορθορομβικές) του πυριτικού άλατος στροντίου μπορούν να ελεγχθούν από τις συνθήκες σύνθεσης ή την προσθήκη προσμείξεων όπως το Eu²⁺.

Οι φάσεις της σκόνης Sr₂SiO₄:Eu²⁺ είναι οι α'-Sr₂SiO₄ και β-Sr₂SiO₄. Για τα φωσφορίζοντα δείγματα Sr₂SiO₄:Eu²⁺, θεωρητικά η αναλογία των δύο φάσεων είναι σχεδόν ίση όπως έχει αποδειχθεί από διάφορες έρευνες.

Στη δομή των ιόντων α'-Sr₂SiO₄ και β-Sr₂SiO₄, τα Sr²⁺ βρίσκονται σε δύο διαφορετικά σημεία πλέγματος και οι αριθμοί συντονισμού τους είναι 9 και 10, αντίστοιχα. Όταν τα Eu²⁺ ιόντα εισάγονται στη μήτρα Sr₂SiO₄, παίρνουν τη θέση του Sr²⁺.

Η ισχύς ομοιοπολικής σύνδεσης και κρυσταλλικού πεδίου είναι ασθενέστερη για τη θέση με αριθμό συντονισμού 10 από ό, τι για την θέση με αριθμό συντονισμού 9 με αποτέλεσμα την εκπομπή μικρότερων μηκών κύματος για το Eu²⁺ στη θέση με αριθμό συντονισμού 10.

Η φάση β-Sr₂SiO₄:Eu²⁺ με ισχυρότερο δεσμό Si-O παράγει ισχυρότερο πεδίο κρυστάλλων και στη συνέχεια αποδίδει εκπομπή μικρότερου μήκους κύματος σε σύγκριση με το α'-Sr₂SiO₄:Eu²⁺.



Εικόνα 15:α) Κρυσταλλικό πεδίο του α' - Sr_2SiO_4 (ορθορομβικό) κατά μήκος του επιπέδου (010),
 β)Κρυσταλλικό πεδίο του β - Sr_2SiO_4 (μονοκλινές) κατά μήκος του επιπέδου (010)

Διαφορετική συγκέντρωση πρόσμειξεων

Όπως αναφέρθηκε από τους Park et al. (Park, et al., 2004) και X. Sun et al. (Sun, Zhang, Zhang, Luo, & Wang, 2008) η συγκέντρωση προσθήκης Eu^{2+} έχει ισχυρή επίδραση στον σχηματισμό των φάσεων του $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$. Εάν η συγκέντρωση του Eu^{2+} είναι πολύ χαμηλή, το $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ υπάρχει στη μονοκλινή β -φάση, ενώ η ορθορομβική α' φάση εμφανίζεται όταν η συγκέντρωση του Eu^{2+} είναι μεγαλύτερη από 0,5%.

Και στις δύο φάσεις, τα ιόντα Sr^{2+} καταλαμβάνουν δύο διαφορετικές θέσεις, Sr(I) και Sr(II), οι οποίες εμφανίζονται στο πλέγμα στην ίδια ποσότητα. Το Sr^{2+} ιόν συντονίζεται με δέκα οξυγόνα στη θέση Sr(I) και με εννέα οξυγόνα στη θέση Sr(II). Στη μετάβαση φάσης $\beta \rightarrow \alpha'$ μια μικρή περιστροφή του τετραέδρου SiO_4 προκαλεί εμφάνιση ενός επιπέδου συμμετρίας (1 0 0), το οποίο απουσιάζει από τη μορφή β , αλλά οι μέσες αποστάσεις Sr-O παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες: για τη θέση Sr(I) η μέση απόσταση είναι ίση με 2.852 Å στη φάση α' και 2.850 Å στη φάση β και για την θέση Sr(II) η μέση απόσταση Sr-O είναι ίση με 2.698 Å στη φάση α' και 2.709 Å στη φάση β (Catti et al., 1983a, 1983b, Sun et al., 2008, Yong and Sung, 2010).

Υπό διεγέρσεις με υπεριώδη ακτινοβολία, τα πυριτικά στροντίου με πρόσμειξη Eu^{2+} εμφανίζουν ισχυρή φωταύγεια λόγω μεταβάσεων από το χαμηλότερο κρυσταλλικό πεδίο της διαμόρφωσης $[\text{Xe}] 4f^6 5d^1$ του Eu^{2+} στη βασική κατάσταση $^8\text{S}_{7/2}$ ($[\text{Xe}] 4f^7$). Δεδομένου ότι τα ιόντα Eu^{2+} αντικαθιστούν τα ιόντα Sr^{2+} , είναι δυνατόν να αναμένονται δύο διαφορετικοί τύποι φωτεινών κέντρων και στις δύο φάσεις.

Σε χαμηλή θερμοκρασία διέγερσης και χαμηλή συγκέντρωση Eu^{2+} , η εκπομπή και από τα δύο κέντρα Eu^{2+} παρατηρείται σε δύο ζώνες εκπομπής. Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος παρατηρείται μία μόνο ζώνη εκπομπής.

Η ζώνη υψηλής εκπομπής ενέργειας του Eu^{2+} που εμφανίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία κάτω από αυτή του περιβάλλοντος, μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη (10) θέση συντονισμού και η ζώνη εκπομπής χαμηλής ενέργειας στην κατώτερη (9) θέση συντονισμού. Παρατηρείται γενικά ότι η εκπομπή των ιόντων Eu^{2+} κατά τις μεταβάσεις από την d στην f κατάσταση είναι σε υψηλότερες ενέργειες για ιόντα Eu^{2+} που βρίσκονται σε θέση μεγαλύτερης απόστασης σε σχέση με τα περιβάλλοντα ιόντα, έχοντας υψηλότερο αριθμό συντονισμού. Οι μεγαλύτερες αποστάσεις των ιόντων Eu^{2+} από τα γειτονικά ιόντα, μειώνουν τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις ενώ επίσης η επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου είναι μικρότερη. Τόσο η ομοιομορφία όσο και οι επιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου μετατοπίζουν τη χαμηλότερη κατάσταση 5d, από την οποία προκύπτει η εκπομπή, σε χαμηλότερες ενέργειες, με αποτέλεσμα, ένας υψηλότερος αριθμός συντονισμού δίνει μια μικρότερη μετατόπιση της κατάστασης εκπομπής 5d σε χαμηλότερες ενέργειες και υψηλότερη εκπομπή ενέργειας από την d στην f κατάσταση παρατηρείται. Γενικά τα φάσματα εκπομπής των ενισχυμένων με Eu^{2+} πυριτικών στροντίου μεταβάλλονται με το μήκος κύματος διέγερσης, τη συγκέντρωση προσμείξεων και τη θερμοκρασία .

Η μεγαλύτερης διάρκειας ζωής της φωταύγειας προκύπτει λόγω των επιφανειακών ιόντων Eu^{2+} που είναι τοποθετημένα σε θέσεις Sr με αριθμό συντονισμού 10 και η σύντομη διάρκεια ζωής προκύπτει λόγω του ιόντος Eu^{2+} σε θέσεις Sr με αριθμό συντονισμού 9.

Η μεγαλύτερη διάρκεια φωταύγειας παρατηρείται για τα δείγματα $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$, τα οποία αποτελούνται από μίγμα της ορθορομβικής όσο και της μονοκλινούς φάσης όπως προκύπτει από τις έρευνες, ενώ σημαντικά μικρότερης διάρκειας φωταύγεια έχει παρατηρηθεί για δείγματα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις προσμείξεων (κυρίως μονοκλινή φάση) ή υψηλότερες συγκεντρώσεις προσμείξεων (καθαρή ορθορομβική φάση).

Το $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ μπορεί να εφαρμοστεί για να συνδυαστεί με NUV-LED ή μπλε LED, ενώ επίσης υπάρχει η δυνατότητα χρήσης του $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ για λευκό LED, γεγονός που υποδηλώνει ότι το $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ έχει υψηλή αποδοτική μετατροπή φωτός για NUV και μπλε φως.

3.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$

Η εκπομπή ιόντων Eu^{2+} ποικίλλει σε ένα ευρύ φασματικό εύρος, από την υπεριώδη (UV) έως την κόκκινη, για τα δείγματα αργλικών με διαφορετικές περιεκτικότητες Eu^{2+} και σε διαφορετικές θερμοκρασίες σύνθεσης. Η διακύμανση του χρώματος εκπομπής μπορεί να σχετίζεται με τη διάσπαση που προκαλεί το πεδίο κρυστάλλου στα επίπεδα 5d και την ομοιοπολική αλληλεπίδραση με τα περιβάλλοντα ανιόντα οξυγόνου. Γενικά καταγράφεται στη βιβλιογραφία ότι με την αύξηση του λόγου Sr / Al η εκπομπή Eu^{2+} στα αργλικά άλατα στροντίου μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, δηλαδή όταν υπάρχει μικρότερη περιεκτικότητα Eu^{2+} (1% και 2%) εκπέμπονται μεγαλύτερα μήκη κύματος από ότι όταν η περιεκτικότητα σε αυτό είναι μεγαλύτερη (5%), όπως αναφέρεται και παρακάτω στον σχολιασμό των καμπυλών της σκόνης με το αργλικό άλας.

Τα τελευταία χρόνια η φωταύγεια του Eu^{2+} που έχει προστεθεί σε αργλικά άλατα στροντίου έχει λάβει αυξημένη προσοχή λόγω των πιθανών εφαρμογών σε λαμπτήρες φθορισμού, πίνακες απεικόνισης πλάσματος, διόδους εκπομπής φωτός. (Ronda C. R., 2008). Τα αργλικά άλατα στροντίου με δισθενή ευρώπιο παρουσιάζουν συνήθως ισχυρή φωταύγεια ευρείας ζώνης λόγω μεταβάσεων μεταξύ της κατώτερης διεγερμένης διαμόρφωσης $[\text{Xe}] 4f^6 5d^1$ του ιόντος Eu^{2+} και της βασικής κατάστασης $^8\text{S}_{7/2}$ ($[\text{Xe}] 4f^7$) (Blasse & Grabmaier, Luminescent Materials, 1994). Η αλληλεπίδραση των 4f τροχιακών με τα περιβάλλοντα ιόντα τους είναι αδύναμη, ενώ τα 5d τροχιακά εκτίθενται στο περιβάλλον και συνεπώς οι μεταβάσεις $4f^7-4f^6 5d^1$ επηρεάζονται έντονα από το χημικό περιβάλλον του Eu^{2+} . Ως αποτέλεσμα, η εκπομπή δισθενούς ευρωπαϊού μπορεί να κυμαίνεται από υπεριώδη έως κόκκινη, ανάλογα με το πλέγμα του ξενιστή (Van den Eeckhout, Smet, & Poelman, 2010). Η μετατόπιση αποδίδεται στις διαφορές στην ομοιογένεια των χημικών δεσμών μεταξύ του Eu^{2+} και των περιβαλλόντων ανιόντων, με αποτέλεσμα την μετατόπιση του κέντρου βάρους των 5d-τροχιακών (μετατόπιση του κεντρικού άξονα) (Blasse & Grabmaier, Luminescent Materials, 1994). Η ομοιοπολικότητα και ο διαχωρισμός των επιπέδων 5d που προκαλεί το

πεδίο των κρυστάλλων επηρεάζονται από τον λόγο Sr / Al. Γενικά, η ομοιομορφία αυξάνεται με τη μείωση της περιεκτικότητας σε Al (ή την αύξηση της αλκαλικότητας), ενώ ο διαχωρισμός από το κρυσταλλικό πεδίο καθορίζεται από τον αριθμό των ιόντων που περιβάλλουν το κεντρικό ιόν, την απόστασή τους, το φορτίο τους και τη γεωμετρία συντονισμού (Dorenbos, Crystal field splitting of lanthanide 4f_n-15d-levels in inorganic compounds, 2002). Σε ενώσεις με υψηλό αριθμό συντονισμού οι αποστάσεις μεταξύ του κεντρικού ιόντος και των περιβαλλόντων ιόντων είναι μεγάλες και έτσι η ισχύς του πεδίου κρυστάλλου είναι χαμηλή. Επιπλέον, ο διαχωρισμός λόγω κρυσταλλικού πεδίου τείνει να είναι μεγάλος για ένα οκταεδρικό περιβάλλον και μειώνεται με αυξανόμενο αριθμό συντονισμού. Στην περίπτωση των αργλικών αλάτων στροντίου, ο αριθμός συντονισμού Sr μειώνεται με τη μείωση της περιεκτικότητας σε Al.

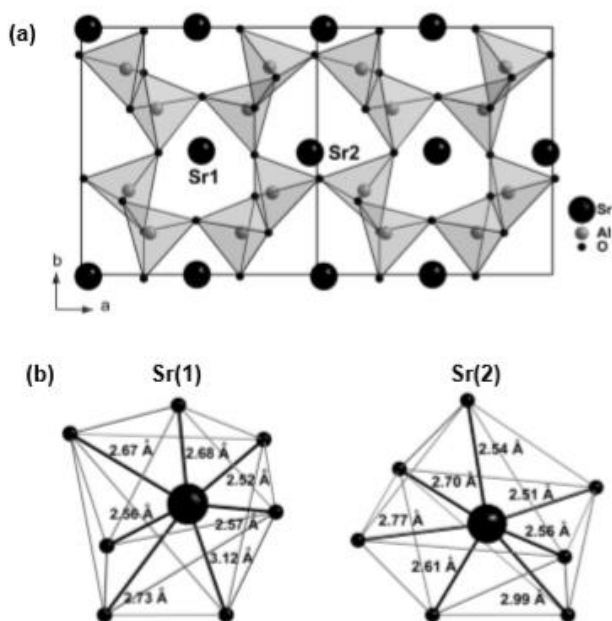
Ο ξενιστής SrAl₂O₄ κρυσταλλώνεται στον τύπο της πυκνής δομής τριδυμίτη (Schulze & Müller-Buschbaum, 1981).

Οι ιονικές ακτίνες των ιόντων του ενεργοποιητή Eu²⁺ (0,109 nm) είναι κοντά σε εκείνη του Sr²⁺ (0,112 nm), αλλά μεγαλύτερη από εκείνη του Al³⁺ (0,051 nm). Έτσι, τα ιόντα Sr²⁺ είναι πιθανώς πιο υποκατεστημένο από το Eu²⁺.

Η δομή αποτελείται από δακτυλίους που σχηματίζονται από έξι γωνιακά καταναμημένα τετράεδρα AlO₄ (Εικόνα 15). Τα ιόντα του στροντίου βρίσκονται μέσα στα δίκτυα που σχηματίζονται από τα τετράεδρα AlO₄ (Prodjosantoso & Kennedy, 2002). Στον υποδοχέα SrAl₂O₄, υπάρχουν δύο διαφορετικές θέσεις στροντίου Sr με τον ίδιο αριθμό συντονισμού και παρόμοιες μέσες αποστάσεις Sr-O. Διαφορά στις θέσεις εμφανίζεται μόνο με ελαφρά παραμόρφωση των τετράγωνων επιπέδων (Clabau, et al., 2005). Και οι δύο θέσεις στροντίου στο πλέγμα έχουν εννέα γειτονικά ιόντα οξυγόνου. Οι αποστάσεις δύο ιόντων οξυγόνου είναι σχετικά μεγάλες, επομένως ο αριθμός συντονισμού μπορεί να θεωρηθεί 7 ή 9. Οι μέσες αποστάσεις για αυτά τα ιόντα οξυγόνου (με αριθμό συντονισμού 7) είναι 2,69 Å και 2,67 Å για Sr1 και Sr2, αντίστοιχα. Λόγω των παρόμοιων τοπικών συντονισμών των ιόντων που περιβάλλουν τα ιόντα Eu²⁺ που αντικαθιστούν τα διαφορετικά ιόντα Sr²⁺, τα κέντρα Eu²⁺ αναμένεται να παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες φωταύγειας. Παρά την ομοιότητα στο συντονισμό σε χαμηλή θερμοκρασία (4K σύμφωνα με αναφορές) έχουν αναφερθεί για το Eu²⁺ διαφορετικές ζώνες εκπομπών από τις δύο διαφορετικές θέσεις Sr²⁺ στο SrAl₂O₄ (Poort, Blokpoel, & G.Blasse, 1995). Ωστόσο στη περίπτωση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, όπως είναι η δική μας, η ζώνη εκπομπής είναι μία. Τα φάσματα διέγερσης που καταγράφηκαν αποτελούνται από ευρείες ζώνες λόγω των μεταβάσεων 4^f7-4^f65^d1 των

ιόντων Eu^{2+} . Ιδιότητες φωτοφωταύγειας: τα φάσματα διέγερσης των φωσφορίζοντων σκονών που παρασκευάζονται με αντίδραση σε στερεή κατάσταση καταγράφονται με παρακολούθηση στα 520 nm.

Όταν τα δείγματα διεγείρονται στα 350nm, τα φωτεινότερα κέντρα φωταύγειας είναι περίπου στα 460-790 nm. Αυτές οι κορυφές εκπομπών είναι οι χαρακτηριστικές ηλεκτρονιακές μεταβάσεις των ιόντων Eu^{2+} από υψηλή ενεργειακή κατάσταση $4f^65d^1$ στην ηλεκτρονική διαμόρφωση $4f^7$ χαμηλής ενεργειακής κατάστασης. Είναι ενδιαφέρον ότι αυτά τα φάσματα εκπομπών είναι όλες οι ευρείες ζώνες που μπορούν και προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις από το κρυσταλλικό πεδίο λόγω των δεσμών (Katsumata, Sakaia, Komuroa, Morikawaa, & Kimura, 1999). Η ηλεκτρονική διαμόρφωση $4f^7$ μπορεί να αναμιχθεί με την κατάσταση διέγερσης $4f^65d^1$ του ιόντος Eu^{2+} . Την ίδια στιγμή, το κρυσταλλικό πεδίο στο περιβάλλον των φθορίζοντων ιόντων Eu^{2+} ή η ομοιοπολικότητα των ιόντων Eu^{2+} με τα περιβάλλοντα ιόντα O_2 μπορεί επίσης να επηρεάσει το εύρος ζώνης εκπομπής.



Εικόνα 16: α)Μοναδιαία κυψελίδα του SrAl_2O_4 κατά μήκος του άξονα c, β) Γεωμετρία τοπικού συντονισμού περιβάλλοντος του Sr^{2+}

Η επίδραση της θερμοκρασίας κατά τη διέγερση είναι σημαντική.

Σε θερμοκρασία δωματίου παρατηρείται μόνο μία ασύμμετρη εκπομπή (Matsuzawa, Aoki, Takeuchi, & Murayam, 1996), ενώ στα 4 K εμφανίζεται μια πρόσθετη ζώνη σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Chernov, et al., 2007). Σύμφωνα με μελέτες της εξάρτησης των ζωνών εκπομπής από τη θερμοκρασία, η ζώνη εκπομπής χαμηλής ενέργειας αρχίζει να σβήνει σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η ζώνη εκπομπής υψηλής ενέργειας σβήνεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία σβέσης κάτω από αυτή του περιβάλλοντος. Η προέλευση της ζώνης εκπομπής υψηλής ενέργειας είναι αμφιλεγόμενη στη βιβλιογραφία. Μερικοί ερευνητές προτείνουν ότι η ζώνη αυτή προκύπτει από τη μεταφορά φορτίου από το οξυγόνο στο υπολειμματικό Eu^{3+} που λαμβάνει χώρα κατά την ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία και συνδέεται με την παγίδευση οπών στις κενές θέσεις Sr^{2+} (Clabau, et al., 2005). Άλλοι ερευνητές αποδίδουν τις ζώνες εκπομπών στην εκπομπή του ιόντος Eu^{2+} που βρίσκεται σε δύο κρυσταλλογραφικές θέσεις στροντίου (Poort, Blokroel, & G.Blasse, 1995). Η εκπομπή λόγω μεταφοράς φορτίου του ιόντος δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ για Eu^{3+} , επομένως η δεύτερη είναι πιο πιθανή εξήγηση. Τέλος, μετρήσεις σε δείγματα διαφορετικής συγκέντρωσης στηρίζουν την εξήγηση ότι οι δύο ζώνες προέρχονται από τις δύο διαφορετικές κρυσταλλογραφικές θέσεις. Μπορεί να είναι περίεργο το γεγονός ότι η διαφορά στις ζώνες εκπομπών του Eu^{2+} για παρόμοιες γεωμετρίες συντονισμού είναι τόσο μεγάλη. Στην αναφορά (Poort, Blokroel, & G.Blasse, 1995) αυτή η διαφορά εξηγείται από διαφορές στον προσανατολισμό των d-τροχιακών σε γραμμικές αλυσίδες ιόντων Sr κατά μήκος του άξονα a του πλέγματος. Οι μεγαλύτερες αποστάσεις στα γειτονικά ιόντα οξυγόνου στις γραμμικές αλυσίδες ιόντων Sr για τη μία θέση θα οδηγήσουν σε προτμησιακό προσανατολισμό του d-τροχιακού, μειώνοντας έτσι την ενέργεια της d κατάστασης και οδηγώντας σε εκπομπή χαμηλότερης ενέργειας. Αυτό δείχνει ότι η επίδραση του τοπικού περιβάλλοντος στην ενέργεια της χαμηλότερης d κατάστασης είναι πιο ευαίσθητη από όσο αναμένεται και ότι για γεωμετρίες συντονισμού που μοιάζουν παρόμοιες, εξακολουθούν να παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στο μήκος κύματος εκπομπής για το Eu^{2+} . Αυτό καθιστά δύσκολο να προβλεφθούν τα μήκη κύματος εκπομπής για μεταπτώσεις d-f του Eu^{2+}

Στα φάσματα διέγερσης και εκπομπής του $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ που έχουν μετρηθεί σε θερμοκρασία δωματίου μετά από διέγερση με ιώδες φως, έχει παρατηρηθεί μια ευρεία ζώνη διέγερσης που κυμαίνεται από UV έως μωβ, πράγμα που σημαίνει ότι αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λευκές λυχνίες LED που διεγείρονται από το ιώδες φως. Το τυπικό φάσμα απορρόφησης του Eu^{2+} αποδίδεται στις μεταβάσεις από την κατάσταση $4f7$ στην κατάσταση διεγέρσεως $4f^65d^1$ (Wu, και συν., 2006). Η ευρεία ζώνη εκπομπών του $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ αποδίδεται σε μια τυπική μετάβαση $4f^65d^1 \rightarrow 4f7$ του Eu^{2+} .

Τα φάσματα εκπομπής της σκόνης $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ με διάφορες συγκεντρώσεις Eu^{2+} ($x = 0.01, 0.02, 0.05$) όταν διεγέρθηκαν με φως με σχεδόν ιώδες UV από 350 έως 430 nm, εμφανίζει φωτεινή πράσινη εκπομπή. (Wu, και συν., 2006)

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Προετοιμασία σκονών

Προετοιμάζουμε τρεις σκόνες, με σύνθεση $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{+2}$ (γενικού χημικού τύπου $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$) και ποσότητα 3g η κάθε μία, αλλά με διαφορετική περιεκτικότητα σε Eu^{+2} . Η πρώτη σκόνη αυτής της σύνθεσης έχει περιεκτικότητα 1 mol % Eu^{+2} και την ονομάζουμε M1_1450_2 (ο αριθμός 1450 υποδηλώνει τη θερμοκρασία σύνθεσης 1450°C, ο αριθμός 2 προέρχεται από τη δίωρη παραμονή του δείγματος της σκόνης στην θερμοκρασία σύνθεσης και πολλές φορές παραλείπεται όταν θέλουμε να αναφερθούμε σε αυτό στη συνέχεια). Η χημική σύνθεση της στοχευόμενης φάσης αντιστοιχούσε στο χημικό τύπο ($\text{Sr}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_4$). Η δεύτερη σκόνη αυτής της σύνθεσης έχει περιεκτικότητα 2 mol % Eu^{+2} ($\text{Sr}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_4$) και την ονομάζουμε M2_1450_2. Η τρίτη σκόνη αυτής της σύνθεσης έχει περιεκτικότητα 5 mol % Eu^{+2} και την ονομάζουμε M3_1450_2 ($\text{Sr}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{SiO}_4$). Ανάλογα με τις διαφορετικές θερμοκρασίες σύνθεσης στην ονομασία των σκονών γίνεται αντικατάσταση του αριθμού 1450 με αυτές.

Με την ίδια διαδικασία προετοιμάζουμε άλλες τρεις σκόνες, με διαφορετική σύνθεση, η οποία είναι $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ (γενικού χημικού τύπου $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$) και ποσότητα 3g η κάθε μία, αλλά επίσης με διαφορετική περιεκτικότητα σε Eu^{+2} . Η πρώτη σκόνη αυτής της σύνθεσης έχει αντίστοιχα όπως και η πρώτη σκόνη της σύνθεσης $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{+2}$ περιεκτικότητα 1 mol % Eu^{+2} και την ονομάζουμε M4_1450_2. Η χημική σύνθεση της στοχευόμενης φάσης αντιστοιχούσε στο χημικό τύπο $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4$. Η δεύτερη σκόνη αυτής της σύνθεσης έχει αντίστοιχα περιεκτικότητα 2 mol% Eu^{+2} και την ονομάζουμε M5_1450_2. Η χημική σύνθεση της στοχευόμενης φάσης αντιστοιχούσε στο χημικό τύπο $\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Al}_2\text{O}_4$. Η τρίτη σκόνη αυτής της σύνθεσης έχει αντίστοιχα περιεκτικότητα 5 mol % Eu^{+2} και την ονομάζουμε M6_1450_2. Η χημική σύνθεση της στοχευόμενης φάσης αντιστοιχούσε στο χημικό τύπο $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$. Ανάλογα με τις διαφορετικές θερμοκρασίες σύνθεσης στην ονομασία των σκονών γίνεται αντικατάσταση του αριθμού 1450 με αυτές. .

Για την παρασκευή των φωσφορίζουσών σκονών $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ χρησιμοποιούνται οι ενώσεις του ανθρακικού στροντίου (SrCO_3 με 99% καθαρότητα, 1% Ba, typically 1 micron powder, LOT:R05B016), του οξειδίου του ευρωπίου (Eu_2O_3 με 99,99% καθαρότητα, Lot:EUOX17002, 0,10kg net) και του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2 με 99,9% καθαρότητα).

Για την παρασκευή των φωσφοριζουσών σκονών $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ χρησιμοποιούνται οι ενώσεις του ανθρακικού στρόντιου (SrCO_3 με 99% καθαρότητα), του οξειδίου του ευρωπαϊού (Eu_2O_3 με 99,99% καθαρότητα) και της αλουμίνας-οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3 με 99,5% καθαρότητα, 40-50nm, LOT:E10Z039, 32-40 m^2/g).

Για τη δημιουργία μίγματος της σκόνης $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$, το ανθρακικό στρόντιο, το διοξείδιο του πυριτίου και το οξείδιο του ευρωπαϊού ζυγίζονται σε ζυγαριά ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων και αλέθονται μέσα σε γουδί με προσθήκη ακετόνης για ομογενοποίηση. Αντίστοιχη διαδικασία γίνεται για τη δημιουργία της σκόνης $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, μόνο αντί για το διοξείδιο του πυριτίου ζυγίζεται και προστίθεται οξείδιο του αλουμινίου.

Αρχικά δημιουργείται ένας πολτός που στη συνέχεια αφήνεται στην ατμόσφαιρα μέχρι να εξατμιστεί η ακετόνη και να ληφθεί το μη ξηρό μίγμα που επιθυμούμε. Η διαδικασία άλεσης του υπάρχοντος μίγματος με την επανάληψη προσθήκης ακετόνης γίνεται μέχρι να μην υφίστανται μεγάλα σωματίδια.

Στη συνέχεια τοποθετούμε το δείγμα σε ένα μικρό γυάλινο δοχείο και το εισάγουμε στον ξηραντήρα μέχρι να ξηρανθεί. Πριν την ανάμιξη των συστατικών της σκόνης και πριν τη μεταφέρουμε στο φούρνο, μετά την ξήρανση, η αποθήκευση του μίγματος της γίνεται σε γυάλινο δοχείο αντί της πλαστικής σακούλας δείγματος εξαιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων αυτής και της πιθανής συσσωμάτωσής του.

Πριν από την σύνθεση των σκονών ετοιμάζονται 4 μικρά δοχεία κατασκευασμένα από υλικό γραφίτη, με περίπου 1g (0.5-1.5) από κάθε σκόνη. Μετά την σύνθεση, ζυγίζεται η ολική μάζα του δοκιμίου με την σκόνη.

Η σύνθεση των φωσφοριζουσών σκονών $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_4$ και $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ έγινε με τη μέθοδο της αντίδρασης σε στερεά κατάσταση (solid state reaction).

Κατά την σύνθεση εισάγουμε τα δοκίμια με τις σκόνες μέσα στο φούρνο, ο θάλαμος του οποίου είναι από γραφίτη και δεν περιέχει οξυγόνο στο εσωτερικό του όταν θα θερμαίνεται.

Έτσι, τοποθετούμε προσεκτικά τα δείγματα σκόνης στον πυθμένα του θαλάμου και τον κουμπώνουμε σφίγγοντας τα 3 παξιμάδια που τον σταθεροποιούν.

Ελέγχουμε το φρεάτιο του εξαερισμού, το οποίο πρέπει αρχικά να είναι κλειστό.

Ανοίγουμε την αντλία κενού αέρος και ανοίγουμε επίσης την οπίσθια βαλβίδα που υπάρχει στον θάλαμο, ώστε η πίεση να μειωθεί πλήρως μέχρι το χαμηλότερο σημείο στο μετρητή

πίεσης και να αφαιρεθεί ο αέρας από τον θάλαμο. Όταν η πίεση είναι η χαμηλότερη, κλείνουμε τη βαλβίδα στο πίσω μέρος του φούρνου και κλείνουμε και την αντλία κενού.

Εισάγουμε αέριο αζώτου(καθαρότητας 99,999%) μέσα στο θάλαμο ανοίγοντας την κύρια βαλβίδα, ώστε να έχουμε μικρή ποσότητα οξυγόνου. Οπότε περιστρέφουμε το ροτόμετρο στην υψηλότερη ένδειξη ώστε να προκαλέσουμε την ροή αερίου. Έπειτα κλείνουμε την κύρια βαλβίδα.

Ξανανοίγουμε την αντλία κενού αέρος και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές.

Τελικά ανοίγουμε την αντλία κενού αέρος και θερμαίνουμε από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 300°C. Μετά τους 300°C ανοίγουμε το νερό για ψύξη, κλείνουμε την αντλία κενού αέρος και θερμαίνουμε μέχρι τους 1450°C, 1400°C, 1350°C, 1300°C για την σύνθεση των σκονών αντίστοιχα στους 1450°C, 1400°C, 1350°C, 1300°C . Αφήνουμε τα δείγματα σε αυτήν τη θερμοκρασία για 2h και στην συνέχεια με ρυθμό ψύξης 10°C/min ο φούρνος ψύχεται. Όταν έχει ψυχθεί πλήρως σε θερμοκρασία δωματίου, παίρνουμε τα δείγματα και στη συνέχεια τα αποθηκεύουμε σε μικρές αποθηκευτικές πλαστικές σακούλες.

Μέσα στον φούρνο κατά την σύνθεση πραγματοποιείται η χημική αντίδραση $(x/2)Eu_2O_3 + (2-x) SrCO_3 + SiO_2 \rightarrow Sr_{2-x}Eu_xSiO_4 + (2-x) CO_2$ για τις σκόνες πυριτικού άλατος του στροντίου και η χημική αντίδραση $(x/2) Eu_2O_3 + (1-x) SrCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4 + (1-x) CO_2$ για τις σκόνες αργλικού άλατος του στροντίου.

Παρακάτω δίνονται οι πίνακες με τη μάζα των συστατικών για την παρασκευή 3 g για κάθε μία από τις φωσφορίζουσες κεραμικές σκόνες $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$ και $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$ ($x=0.01,0.02,0.05$). Εξαιτίας του ότι δεν ήταν αρκετή η ποσότητα της σκόνης μετά την σύνθεση στους 1450°C,1400°C,1350°C για ακόμη μια διαδικασία σύνθεσης στους 1300°C, παρασκευάσαμε ξανά 3g κάθε μιας σκόνης. Οπότε δίνεται και ξεχωριστός πίνακας με τις μάζες των συστατικών των σκονών που προορίζονται για σύνθεση στους 1300°C.

Παρακάτω δίνονται οι πίνακες (5,6) με τη μάζα των συστατικών για την παρασκευή 3 g για κάθε μία από τις φωσφορίζουσες κεραμικές σκόνες $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$ και $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$ που προορίζονται για την σύνθεση των σκονών στους $1450^\circ C$, $1400^\circ C$, $1350^\circ C$, $1300^\circ C$.

Πίνακας 5: Μάζα των συστατικών για την παρασκευή 3 g για κάθε μία από τις φωσφορίζουσες κεραμικές σκόνες $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$ και $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$ που προορίζονται για σύνθεση των σκονών στους $1450^\circ C$, $1400^\circ C$, $1350^\circ C$.

	Μάζα (g) Eu ₂ O ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)Eu ₂ O ₃ (θεωρητική)	Μάζα (g) SiO ₂ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g) SiO ₂ (θεωρητική)	Μάζα (g) SrCO ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)SrCO ₃ (θεωρητική)
$Sr_{1.99}Eu_{0.01}SiO_4$	0.0394	0.0392	0.6755	0.6753	3.2859	3.2855
$Sr_{1.98}Eu_{0.02}SiO_4$	0.0782	0.0782	0.6744	0.6743	3.2475	3.2475
$Sr_{1.95}Eu_{0.05}SiO_4$	0.1948	0.1947	0.6715	0.6713	3.1343	3.134
	Μάζα (g) Eu ₂ O ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)Eu ₂ O ₃ (θεωρητική)	Μάζα(g) Al ₂ O ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)Al ₂ O ₃ (θεωρητική)	Μάζα(g) SrCO ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)SrCO ₃ (θεωρητική)
$Sr_{0.99}Eu_{0.01}Al_2O_4$	0.0282	0.0279	1.6323	1.6323	2.3400	2.3398
$Sr_{0.98}Eu_{0.02}Al_2O_4$	0.0559	0.0557	1.6309	1.6306	2.3140	2.3137
$Sr_{0.95}Eu_{0.05}Al_2O_4$	0.1392	0.1389	1.6257	1.6254	2.2357	2.2357

Πίνακας 6: Μάζα των συστατικών για την παρασκευή 3 g για κάθε μία από τις φωσφορίζουσες κεραμικές σκόνες Sr₂-xEu_xSiO₄ και Sr₁-xEu_xAl₂O₄ που προορίζονται για σύνθεση των σκονών στους 1300°C .

	Μάζα (g) Eu ₂ O ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)Eu ₂ O ₃ (θεωρητικ ή)	Μάζα (g)SiO ₂ (που μετρήθηκε)	Μάζα(g) SiO ₂ (θεωρητική)	Μάζα (g)SrCO ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα(g) SrCO ₃ (θεωρητική)
Sr _{1.99} Eu _{0.01} SiO ₄	0.0395	0.0392	0.6756	0.6753	3.2857	3.2855
Sr _{1.98} Eu _{0.02} SiO ₄	0.0786	0.0782	0.6745	0.6743	3.2476	3.2475
Sr _{1.95} Eu _{0.05} SiO ₄	0.1951	0.1947	0.6716	0.6713	3.1342	3.134
	Μάζα(g) Eu ₂ O ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)Eu ₂ O ₃ (θεωρητικ ή)	Μάζα (g) Al ₂ O ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα (g)Al ₂ O ₃ (θεωρητική)	Μάζα (g)SrCO ₃ (που μετρήθηκε)	Μάζα(g) SrCO ₃ (θεωρητική)
Sr _{0.99} Eu _{0.01} Al ₂ O ₄	0.0280	0.0279	1.6326	1.6323	2.3400	2.3398
Sr _{0.98} Eu _{0.02} Al ₂ O ₄	0.0559	0.0557	1.6310	1.6306	2.3140	2.3137
Sr _{0.95} Eu _{0.05} Al ₂ O ₄	0.1389	0.1389	1.6255	1.6254	2.2360	2.2357

Στους επόμενους πίνακες καταγράφεται η μάζα των δειγμάτων πριν και μετά την σύνθεση(σε όλες τις θερμοκρασίες). Τελικά υπολογίζεται το ποσοστό απώλειας της μάζας τους επί τοις εκατό (%) κατά την σύνθεση.

Πίνακας 7: Η μάζα των δειγμάτων πριν και μετά την σύνθεση στους 1450°C και το ποσοστό απώλειας της μάζας τους επί τοις εκατό (%) κατά την σύνθεση.

	Before synthesis at (1450°C)			After synthesis at(1450°C)		
	Mass of the crucible(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	[Mass%]loss of the powder
Sr1.99Eu0.01SiO4	10.0496	10.5385	0.4889	measurement with bag	0.3588	26.6107
Sr1.98Eu0.02SiO4	11.3242	12.0019	0.6777	11.8316	0.5074	25.1291
Sr1.95Eu0.05SiO4	10.8804	11.9166	1.0362	11.6573	0.7769	25.0241
Sr0.99Eu0.01Al2O4	10.5165	11.2057	0.6894	11.0779	0.5616	18.5578
Sr0.98Eu0.02Al2O4	10.5021	11.2204	0.7183	11.0882	0.5861	18.4045
Sr0.95Eu0.05Al2O4	10.4775	11.0631	0.5856	10.9576	0.4801	18.0157

Πίνακας 8: Η μάζα των δειγμάτων πριν και μετά την σύνθεση στους 1400°C και το ποσοστό απώλειας της μάζας τους επί τοις εκατό (%) κατά την σύνθεση

	Before synthesis at (1400°C)			After synthesis at(1400°C)		
	Mass of the crucible(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	[Mass%] loss of the powder
Sr1.99Eu0.01SiO4	10.0537	11.5469	1.4932	11.1711	1.1120	25.5290
Sr1.98Eu0.02SiO4	11.3287	12.7037	1.375	12.3579	1.0244	25.4881
Sr1.95Eu0.05SiO4	10.8835	12.3286	1.4451	11.9685	1.0817	25.1470
Sr0.99Eu0.01Al2O4	10.5188	12.2330	1.7142	11.9171	1.3837	18.7431
Sr0.98Eu0.02Al2O4	10.5048	12.2393	1.7345	11.9213	1.4094	18.1357
Sr0.95Eu0.05Al2O4	10.4790	12.3350	1.856	12.0028	1.5194	18.1357

Πίνακας 9: Η μάζα των δειγμάτων πριν και μετά την σύνθεση στους 1350°C και το ποσοστό απώλειας της μάζας τους επί τοις εκατό (%) κατά την σύνθεση.

	Before synthesis at (1350°C)			After synthesis at(1350°C)		
	Mass of the crucible(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	[Mass %] loss of the powder
Sr _{1.99} Eu _{0.01} SiO ₄	10.0576	11.5186	1.4610	11.1536	1.096	24.9828
Sr _{1.98} Eu _{0.02} SiO ₄	11.3311	12.8364	1.5053	12.4611	1.13	24.9319
Sr _{1.95} Eu _{0.05} SiO ₄	10.8854	12.3769	1.4915	12.0072	1.1218	24.7871
Sr _{0.99} Eu _{0.01} Al ₂ O ₄	10.5226	12.0936	1.571	11.8041	1.2815	18.4277
Sr _{0.98} Eu _{0.02} Al ₂ O ₄	10.5074	12.0085	1.5011	11.7406	1.2552	17.8469
Sr _{0.95} Eu _{0.05} Al ₂ O ₄	10.4803	11.9773	1.497	11.7040	1.2237	18.2565

Πίνακας 10: Η μάζα των δειγμάτων πριν και μετά την σύνθεση στους 1300°C και το ποσοστό απώλειας της μάζας τους επί τοις εκατό (%) κατά την σύνθεση.

	Before synthesis at 1300°C			After synthesis		
	Mass of the crucible(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	Mass of the crucible with powder(g)	Mass of the powder(g)	[Mass %] loss of the powder
Sr _{1.99} Eu _{0.01} SiO ₄	10.0544	11.0400	0.9856	measurement with bag	0.7306	25.8726
Sr _{1.98} Eu _{0.02} SiO ₄	11.3318	12.3086	0.9768	12.0659	0.7341	24.8464
Sr _{1.95} Eu _{0.05} SiO ₄	10.8888	11.8682	0.9794	11.6258	0.737	24.7498
Sr _{0.99} Eu _{0.01} Al ₂ O ₄	10.5228	11.5421	1.0193	11.344	0.8212	19.4349
Sr _{0.98} Eu _{0.02} Al ₂ O ₄	10.5084	11.5274	1.0190	11.3381	0.8297	18.5770
Sr _{0.95} Eu _{0.05} Al ₂ O ₄	10.4825	11.4449	0.9624	11.2733	0.7908	17.8304

4.2. Χαρακτηρισμός

Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) στις σκόνες που πραγματοποιήθηκαν στο XRD για λήψη των φάσεων τους

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X στις σκόνες πραγματοποιήθηκαν στο XRD, που λειτουργούσε με τη γεωμετρία Bragg-Brentano, με ανιχνευτή PIXcel και με μια πηγή ακτίνων X-ανόδου.

Τα πρότυπα XRD όλων των δειγμάτων που ελήφθησαν έδειξαν ότι ελήφθη μονοκλινές Sr₂SiO₄ (JPCDS 38-0271) ή ορθορομβικό Sr₂SiO₄ (JPCDS 39-1256) για την σκόνη Sr_{2-x}Eu_xSiO₄ και μονοκλινές SrAl₂O₄ (JPCDS 34-379) για την σκόνη Sr_{1-x}Eu_xAl₂O₄.

Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ, επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ, των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (n=1,2,3.. ή τάξης περίθλασης)

Κατά την πρόσπτωση ακτίνων X, συγκεκριμένου μήκους κύματος λ σε ένα κρυσταλλικό υλικό παράλληλων επιπέδων (hkl), υπάρχουν δύο περιπτώσεις :α)οι διάφορες ανακλώμενες

δέσμες να μην είναι ομοφασικές οπότε δεν παρατηρείται ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας ($n\theta \neq \lambda/2d$) και β) οι διάφορες ανακλώμενες για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ (γωνία Bragg) να είναι ομοφασικές και να συμβάλλουν με αποτέλεσμα την ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας ($n\theta = \lambda/2d$).

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία, δηλαδή γίνεται ποιοτική ανάλυση. Η ένταση της ακτινοβολίας περίθλασης σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .

Η πειραματική διάταξη XRD (περιθλασίμετρο ακτίνων X, γωνιόμετρο) αποτελείται από τη μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, τη λυχνία ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, τον απαριθμητή των ακτίνων-X (ανιχνευτής) με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος τη μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.

Μετρήσεις των φασμάτων διέγερσης-εκπομπής των κόνεων που μελετώνται

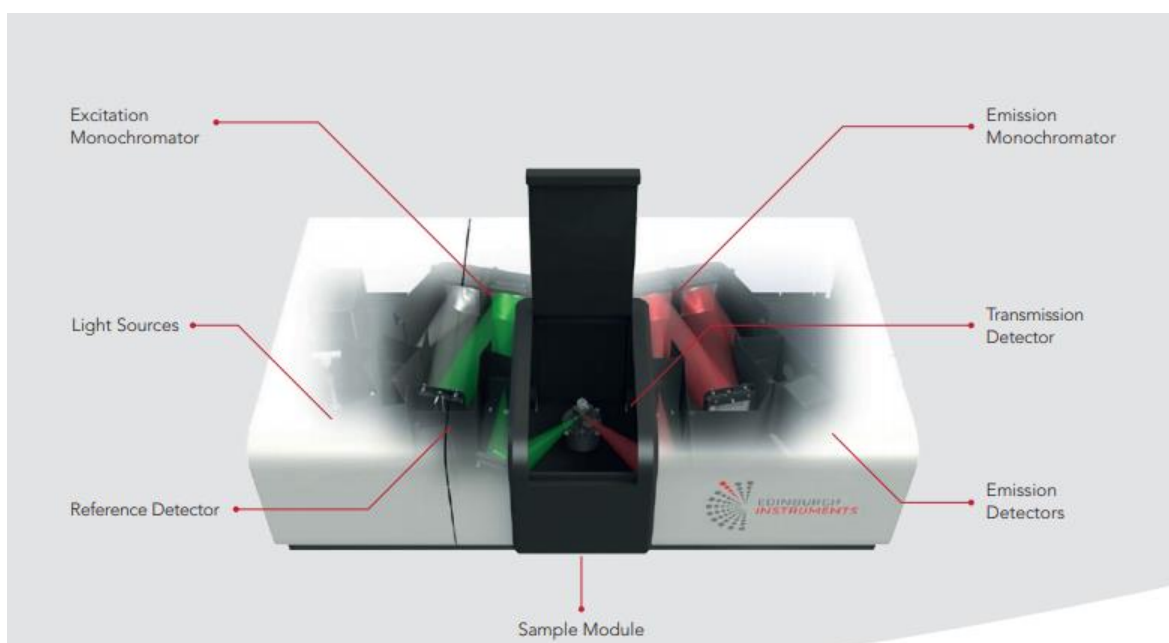
Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής σε υπεριώδες/ορατό φάσμα (UV / VIS), που καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο φθορισμού (Edinburgh Instruments FS5), εξοπλισμένο με λυχνία εκκένωσης Xenon.

Εισάγουμε τις καλύτερες παραμέτρους για τα μήκη κύματος των φασμάτων της διέγερσης και εκπομπής, οι οποίες είναι διαφορετικές για κάθε είδος σκόνης (διαφορετικές για τα δείγματα της σκόνης $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$ και διαφορετικές για αυτά της σκόνης $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$). Επίσης διαφορετικές τιμές σχισμών (slits) του μονοχρωμάτορα για διέλευση ακτινοβολίας της διέγερσης και εκπομπής, εισάγονται για κάθε δείγμα σκόνης, ανάλογα με το ποσό του φωτός που θέλουμε να διοχετεύσουμε στην σκόνη, το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει απαγορευτικές τιμές για την σωστή λειτουργία του μηχανήματος. Στην συνέχεια δίνονται οι τιμές των κατάλληλων παραμέτρων για όλα τα δείγματα κόνεων.

Πίνακας 11: Σχισμές μονοχρώματα και μήκη κύματος για λήψη φασμάτων διέγερσης και εκπομπής

	Slits- σχιμές	Emission wavelength(nm)	Slits- σχιμές	Excitation wavelength(nm)
M1_1450_2	0.3	555	0.6	370
M2_1450_2	0.3	555	0.6	370
M3_1450_2	0.3	555	0.6	370
M4_1450_2	0.3	520	0.6	350
M5_1450_2	0.3	520	0.6	350
M6_1450_2	0.3	520	0.6	350
M1_1400_2	0.25	555	0.5	370
M2_1400_2	0.25	555	0.5	370
M3_1400_2	0.25	555	0.5	370
M4_1400_2	0.25	520	0.5	350
M5_1400_2	0.25	520	0.5	350
M6_1400_2	0.25	520	0.5	350
M1_1350_2	0.23	555	0.46	370
M2_1350_2	0.23	555	0.46	370
M3_1350_2	0.23	555	0.46	370
M4_1350_2	0.25	520	0.5	350
M5_1350_2	0.25	520	0.5	350
M6_1350_2	0.25	520	0.5	350
M1_1300_2	0.25	555	0.5	370
M2_1300_2	0.25	555	0.5	370
M3_1300_2	0.25	555	0.5	370
M4_1300_2	0.25	520	0.5	350
M5_1300_2	0.25	520	0.5	350
M6_1300_2	0.25	520	0.5	350

Παρακάτω δίνεται η εικόνα του εσωτερικού του φασματοφωτομέτρου φθορισμού Endinburgh.



Εικόνα 17: Φασματοφωτόμετρο φθορισμού Endinburgh

Μετρήσεις χρόνου εξασθένησης της φωταύγειας (Luminescence Decay Time)

Οι μετρήσεις χρόνου ζωής φωταύγειας διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο φθορισμού (Edinburgh Instruments).

Αρχικά το δείγμα κάθε σκόνης, της οποίας πρέπει να μελετήσουμε τη διάρκεια φωταύγειας, πρέπει να παραμείνει στο σκοτάδι για κάποιο χρονικό διάστημα ώστε να μην εκτεθεί και διεγερθεί από το φως πριν τη διέγερση της από την πηγή ακτινοβολίας του μηχανήματος. Έτσι το αφήνουμε μέσα στο σκοτεινό θάλαμο του φασματοφωτομέτρου φθορισμού Edinburgh για κάποιο ικανοποιητικό χρονικό διάστημα, ώστε να μην υπάρχει κανένα ίχνος φωταύγειας σε αυτό. Για να γνωρίσουμε πως επηρεάζει την μέτρηση του χρόνου φωταύγειας το χρονικό διάστημα που παραμένει η σκόνη στο σκοτάδι πριν τη μέτρηση, αρχικά κάνουμε κάποιες δοκιμές με διάφορους χρόνους παραμονής της σκόνης στο σκοτάδι. Τελικά οι καμπύλες εξασθένησης της φωταύγειας της σκόνης δεν διαφέρουν, τουλάχιστον σημαντικά, σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής της στο σκοτάδι, πριν την έκθεσή της στην πηγή ακτινοβολίας του μηχανήματος. Έτσι κάποιες σκόνες μετρήθηκαν έπειτα από παραμονή τους στο σκοτάδι για 30min και άλλες έπειτα από ένα ολόκληρο βράδυ στο σκοτάδι. Συγκεκριμένα η μέτρηση του χρόνου μέχρι την εξασθένηση της φωταύγειας των σκονών M4,M5,M6 της θερμοκρασίας σύνθεσης 1300°C έγινε έπειτα από παραμονή τους στο σκοτάδι για 30min. Για τις σκόνες M4,M5,M6 της θερμοκρασίας σύνθεσης 1350 °C οι μετρήσεις έγιναν έπειτα από παραμονή τους στο σκοτάδι ένα ολόκληρο βράδυ, 30min και ένα ολόκληρο βράδυ αντίστοιχα. Οι σκόνες M4 των θερμοκρασιών σύνθεσης 1400 °C και 1450°C παρέμειναν στο σκοτάδι για ένα βράδυ και οι σκόνες M5,M6 αυτών των θερμοκρασιών σύνθεσης για 30min.

Πριν κατασκευαστούν τα διαγράμματα που δείχνουν τον χρόνο εξασθένησης της φωταύγειας κάθε σκόνης, έγιναν τρεις μετρήσεις αυτού του χρόνου σε κάθε σκόνη. Καθώς δεν παρατηρήθηκε καμία απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων, πήραμε τις πρώτες μετρήσεις για να κατασκευάσουμε τα διαγράμματα σε κάθε περίπτωση. Όμως για την περίπτωση των σκονών της θερμοκρασίας σύνθεσης 1300 °C, επιλέξαμε τις τελικές μετρήσεις κάθε σκόνης, διότι φαίνεται πολύ καλύτερα η ελάχιστη διαφορά των καμπυλών των σκονών M5 και M6.

Παρακάτω (Πίνακας 12) δίνονται οι σχισμές μονοχρωμάτορα και τα μήκη κύματος για λήψη του χρόνου εξασθένησης της φωταύγειας της σκόνης

Πίνακας 12: Σχισμές μονοχρωμάτορα και μήκη κύματος για λήψη του χρόνου εξασθένησης της φωταύγειας της σκόνης

	Slits- σχισμές	Emission wavelength(nm)	Slits- σχισμές	Excitation wavelength(nm)
M1_1450_2	0.55	555	1.10	370
M2_1450_2	0.55	555	1.10	370
M3_1450_2	0.55	555	1.10	370
M4_1450_2	0.6	520	1.20	350
M5_1450_2	0.6	520	1.20	350
M6_1450_2	0.6	520	1.20	350
M1_1400_2	0.55	555	1.10	370
M2_1400_2	0.55	555	1.10	370
M3_1400_2	0.55	555	1.10	370
M4_1400_2	0.55	520	1.10	370
M5_1400_2	0.55	520	1.10	370
M6_1400_2	0.55	520	1.10	370
M1_1350_2	0.23	555	0.46	370
M2_1350_2	0.23	555	0.46	370
M3_1350_2	0.23	555	0.46	370
M4_1350_2	0.25	520	0.5	350
M5_1350_2	0.25	520	0.5	350
M6_1350_2	0.25	520	0.5	350
M1_1300_2	0.55	555	1.10	370
M2_1300_2	0.55	555	1.10	370
M3_1300_2	0.55	555	1.10	370
M4_1300_2	0.55	520	1.10	350
M5_1300_2	0.55	520	1.10	350
M6_1300_2	0.55	520	1.10	350

Αρχικά οι σκόνης διεγείρονται στα μήκη κύματος που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα, μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένταση του φωτός που εκπέμπουν. Μόλις σταματήσει η διέγερση με ακτινοβολία, η ένταση του φωτός μειώνεται και μετράμε τον χρόνο μέχρι την απόσβεση της φωταύγειας. Λόγω του ότι μας ενδιαφέρει μόνο ο χρόνος εξασθένησης, κρατάμε το μέρος του διαγράμματος μετά τη διέγερση.

Μέτρηση Κβαντικής Αποδοτικότητας(Quantum efficiency)

Η "κβαντική αποδοτικότητα" (Q.E.) είναι η αναλογία του αριθμού των φορέων που συλλέγονται από το ηλιακό κύτταρο προς τον αριθμό των φωτονίων μιας δεδομένης ενέργειας που προσπίπτει στο ηλιακό κύτταρο. Η κβαντική απόδοση μπορεί να δοθεί είτε ως συνάρτηση του μήκους κύματος είτε της ενέργειας. Εάν όλα τα φωτόνια ενός

συγκεκριμένου μήκους κύματος απορροφηθούν και οι προκύπτοντες φορείς μειονότητας συγκεντρωθούν, τότε η κβαντική απόδοση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι μονάδα. Η κβαντική απόδοση για φωτόνια με ενέργεια κάτω από το χάσμα ζωνών είναι μηδέν.

Η "εξωτερική" κβαντική απόδοση ενός ηλιακού κυττάρου περιλαμβάνει την επίδραση των οπτικών απωλειών όπως η μετάδοση και η αντανάκλαση. Είναι συχνά χρήσιμο να εξετάσουμε την κβαντική απόδοση του φωτός που απομένει μετά την απώλεια του ανακλώμενου και μεταδιδόμενου φωτός. Η "εσωτερική" κβαντική απόδοση αναφέρεται στην αποτελεσματικότητα με την οποία τα φωτόνια που δεν ανακλώνται ή μεταδίδονται έξω από το κύτταρο μπορούν να παράγουν φορείς που συλλέγονται.

Η απόδοση φωσφορισμού (QY) των σκονών μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας το ενσωματωμένο τμήμα σφαίρας στο φασματοφωτόμετρο φθορισμού Edinburgh. Το τμήμα αποτελείται από μια κοίλη σφαίρα με την εσωτερική επιφάνεια κατεργασμένη από υλικό με βάση το PTFE για βέλτιστη ανάκλαση.

Διάφοροι υποδοχείς δειγμάτων μπορούν να τοποθετηθούν στο ενσωματωμένο τμήμα σφαίρας.

Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Ο αναλυτής μεγέθους σωματιδίων παρέχει ταχείες, ακριβείς κατανομές μεγέθους σωματιδίων για διασπορά των σωματιδίων της σκόνης σε υγρό. Με τη βοήθεια αυτού γίνεται η μέτρηση των μεγεθών των σωματιδίων της σκόνης σε νανόμετρα έως χιλιοστά κι έτσι παρέχονται τα διαγράμματα PSD (particle size distribution). Για κάθε δείγμα έγιναν 3 μετρήσεις και κάθε μέτρηση προέκυψε από τον μέσο όρο 5 διαδοχικών μετρήσεων με λέιζερ (λέιζερ μπλε χρώματος για σωματίδια <100nm και κόκκινου χρώματος για >100nm, συνδυασμός των δύο). Στη συνέχεια επιλέχθηκαν τα καλύτερα αντιπροσωπευτικά διαγράμματα της μίας μέτρησης από τις 3 μετρήσεις που έγιναν για κάθε δείγμα σε κάθε θερμοκρασία σύνθεσης.

Χρωματικά Διαγράμματα CIE (Commission internationale de l'éclairage)

Το σύστημα CIE χαρακτηρίζει τα χρώματα από μια παράμετρο φωτεινότητας Y και δύο χρωματικές συντεταγμένες x και y που καθορίζουν το σημείο στο διάγραμμα χρωματικότητας. Οι παράμετροι βασίζονται στη φασματική κατανομή ισχύος (SPD) του φωτός που εκπέμπεται από ένα έγχρωμο αντικείμενο και υπολογίζονται από καμπύλες ευαισθησίας που έχουν μετρηθεί για το ανθρώπινο μάτι .

Η απόκριση του οφθαλμού περιγράφεται καλύτερα με όρους τριών “τριχρωματικών” τιμών. Ωστόσο, μόλις ολοκληρωθεί αυτό, διαπιστώνεται ότι οποιοδήποτε χρώμα μπορεί να εκφραστεί με όρους των δύο χρωματικών συντεταγμένων x και y . Τα χρώματα που μπορούν να συνδυαστούν με ένα δεδομένο σύνολο τριών βασικών χρωμάτων (όπως το μπλε, το πράσινο και το κόκκινο μιας έγχρωμης τηλεοπτικής οθόνης) αναπαρίστανται στο διάγραμμα χρωματισμού με ένα τρίγωνο που ενώνει τις συντεταγμένες των τριών χρωμάτων.

Παρατήρηση της μικροδομής των σκονών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης - SEM(Scanning Electron Microscopy)

Για τη διερεύνηση της μικροδομής των σκονών χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Όλα τα δείγματα επικαλύφθηκαν με λεπτό αγωγίμο στρώμα πριν από τη σάρωση. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε μια μεταλλική βάση μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διερχόμενων ηλεκτρονίων συμβάλλει στην παρατήρηση επιφανειών. Με τη χρήση ηλεκτρονιακής δέσμης η οποία προσπίπτει στην προς εξέταση επιφάνεια δημιουργείται ένα είδωλο της επιφάνειας του αντικειμένου σε μια οθόνη.

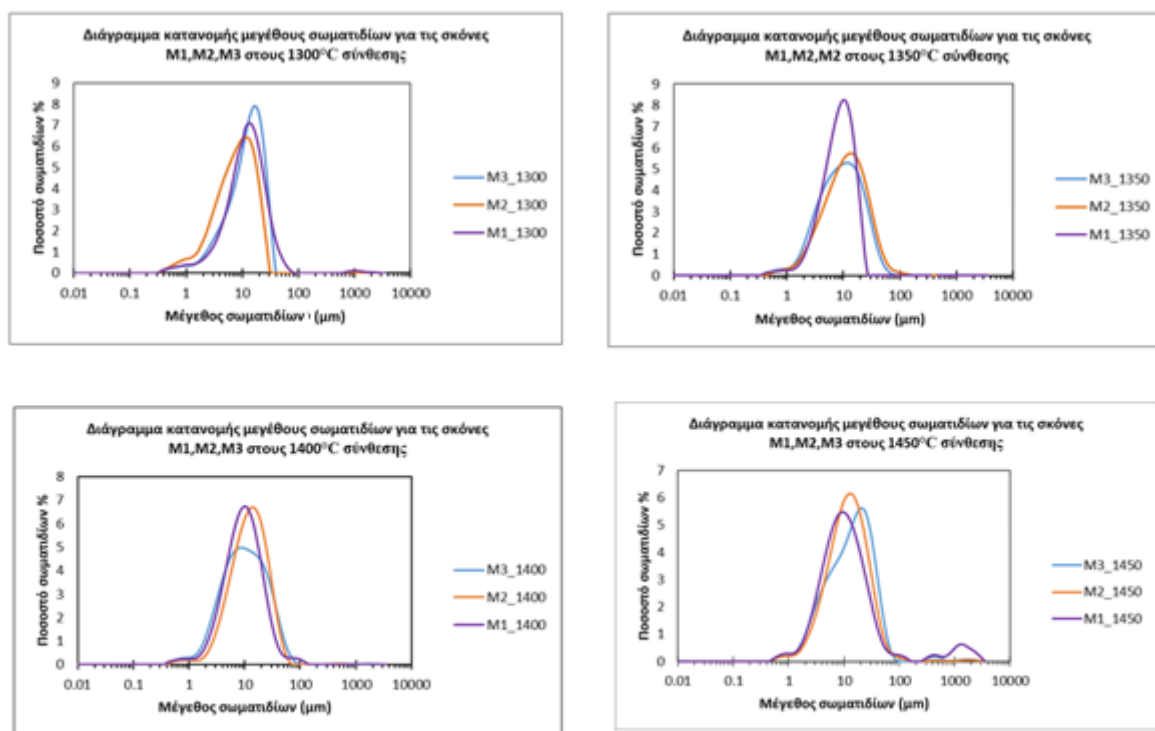
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου:

- Σχηματίζεται από την πηγή, μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρονίων η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Μετρήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων

Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα PSD, που το κάθε ένα περιλαμβάνει τις καμπύλες ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων των δειγμάτων ίδιου είδους σκόνης που έχουν διαφορετικές περιεκτικότητες Eu^{2+} στην ίδια θερμοκρασία σύνθεσης. Επομένως τα επόμενα τέσσερα διαγράμματα αντιστοιχούν στις σκόνες M1, M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300°C, 1350 °C, 1400 °C και 1450 °C.



Εικόνα 18: Διαγράμματα PSD(ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων των σκονών M1,M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300°C, 1350 °C,1400 °C και 1450 °C. |

Εικόνα 18: Διαγράμματα PSD(ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων των σκονών M1,M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300°C, 1350 °C,1400 °C και 1450 °C.

Οι σκόνες που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων που κυμαίνονταν ανάμεσα στα 0,4 έως 70 μέχρι 200 μm ανάλογα με τη θερμοκρασία της πύρωσης.

Σύμφωνα με τις συγκρίσεις των διαγραμμάτων κατανομής μεγέθους σωματιδίων διαπιστώνουμε ότι δεν έχουμε κάποια γραμμική μεταβολή του μεγέθους ως προς την

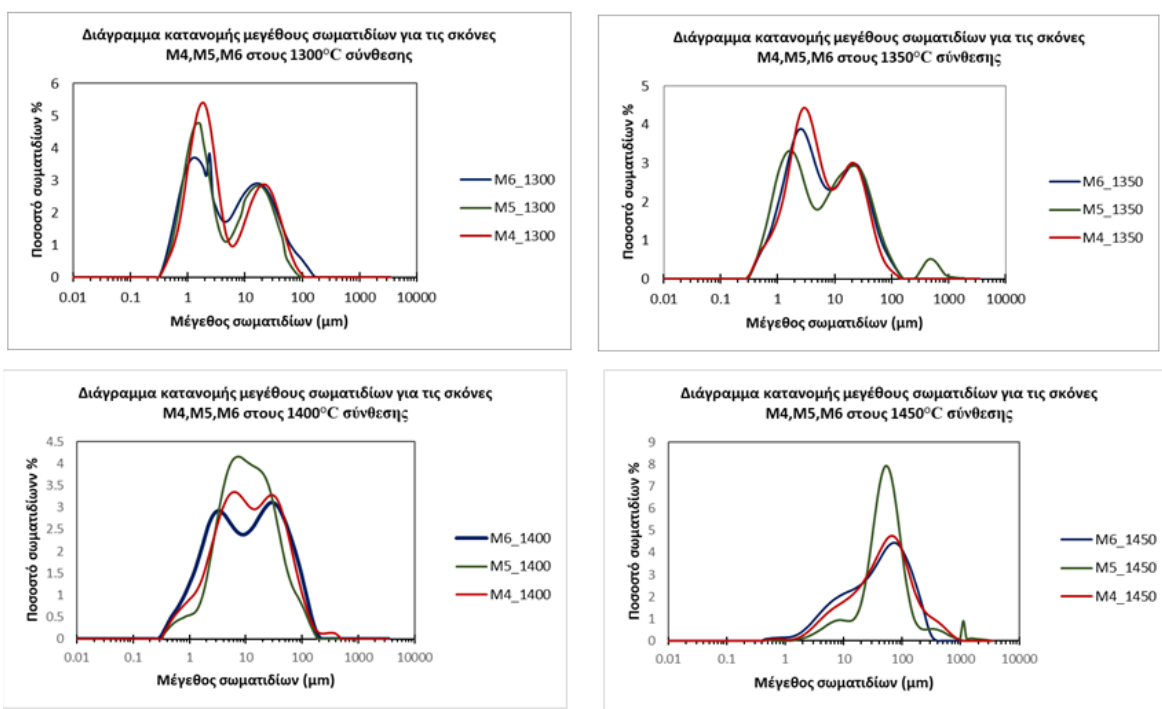
περιεκτικότητα σε Eu^{2+} και τη θερμοκρασία σύνθεσης : για τα M1_1300_2, M2_1300_2, M3_1300_2 ισχύει ότι στο M3_1300_2 έχουμε τη στενότερη κατανομή μεγέθους και στο M2_1300_2 την πιο ευρεία κατανομή καθώς και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων,

για τα M1_1350_2, M2_1350_2, M3_1350_2 ισχύει ότι στο M1_1350_2 έχουμε τη στενότερη κατανομή μεγέθους και μικρότερο μέγεθος σωματιδίων και στο M3_1300_2 την πιο ευρεία κατανομή,

για τα M1_1400_2, M2_1400_2, M3_1400_2 ισχύει ότι στο M1_1400_2 έχουμε στενότερη κατανομή μεγέθους και μικρότερο μέγεθος κόκκων και στο M3_1400_2 την πιο ευρεία κατανομή

για τα M1_1450_2, M2_1450_2, M3_1450_2 ισχύει ότι στο M2_1450_2 έχουμε τη στενότερη κατανομή μεγέθους και στο M1_1450_2 την πιο ευρεία κατανομή .

Τα επόμενα τέσσερα διαγράμματα ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων αντιστοιχούν στις σκόνες M4,M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300°C, 1350 °C,1400 °C και 1450 °C.



Εικόνα 19: Διαγράμματα PSD(ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων των σκονών M4,M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300°C, 1350 °C,1400 °C και 1450 °C.

Οι σκόνες που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων που κυμαινόταν ανάμεσα στα 0,3 μέχρι 500 μm ανάλογα με τη θερμοκρασία της πύρωσης στους 1400°C,1350°C,1300°C. Οι σκόνες μετά από σύνθεση στους 1450°C έχουν κατανομή μεγέθους που κυμαινόταν ανάμεσα στα 0.4 έως 20 μέχρι 1000μm.

Το διάγραμμα ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων για την σκόνη M4_1450_2 μας δείχνει μια κατανομή εύρους 0.4-1000 μm. Από την πειραματική διαδικασία φάνηκε ότι υπήρχε διασπορά σωματιδίων σκόνης μέσα στο μεταλλικό νερό μετά από ανάδευση. Το διάγραμμα αποτελείται από μία καμπύλη πλέον στην μεγαλύτερη θερμοκρασία σύνθεσης.

Το διάγραμμα ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων για την σκόνη M5_1450_2 μας δείχνει μια κατανομή εύρους 20-1000 μm. Από την πειραματική διαδικασία φάνηκε ότι

υπήρχε διασπορά σωματιδίων σκόνης μέσα στο μεταλλικό νερό μετά από ανάδευση. Το διάγραμμα αποτελείται από μία καμπύλη πλέον στην μεγαλύτερη θερμοκρασία σύνθεσης.

Το διάγραμμα ποσοστιαίας κατανομής μεγέθους σωματιδίων για την σκόνη M6_1450_2 μας δείχνει μια κατανομή εύρους 0.4-400 μm. Από την πειραματική διαδικασία φάνηκε ότι υπήρχε διασπορά σωματιδίων σκόνης μέσα στο μεταλλικό νερό μετά από ανάδευση. Το διάγραμμα αποτελείται από μία καμπύλη πλέον στην μεγαλύτερη θερμοκρασία σύνθεσης.

Σύμφωνα με συγκρίσεις των διαγραμμάτων κατανομής μεγέθους σωματιδίων διαπιστώνουμε ότι δεν έχουμε κάποια γραμμική μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων ως προς την περιεκτικότητα σε Eu^{2+} και τη θερμοκρασία σύνθεσης: για τα M4_1300_2, M5_1300_2, M6_1300_2 ισχύει ότι στο M4_1300_2 έχουμε τη στενότερη κατανομή μεγέθους και στο M6_1300_2 την πιο ευρεία κατανομή,

για τα M4_1350_2, M5_1350_2, M6_1350_2 ισχύει ότι στο M4_1350_2 έχουμε τη στενότερη κατανομή μεγέθους και στο M5_1350_2 την πιο ευρεία κατανομή,

για τα M4_1400_2, M5_1400_2, M6_1400_2 ισχύει ότι στο M5_1400_2 έχουμε τη στενότερη κατανομή μεγέθους και μικρότερο μέγεθος κόκκων και στο M6_1400_2 την πιο ευρεία κατανομή,

για τα M4_1450_2, M5_1450_2, M6_1450_2 ισχύει ότι στο M5_1450_2 έχουμε τη στενότερη κατανομή μεγέθους και στο M6_1450_2 την πιο ευρεία κατανομή.

Οι σκόνες M1, M2, M3 που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν σχετικά ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων που κυμαινόταν ανάμεσα στα 0,4 έως 70 μέχρι 200 μm ανάλογα με τη θερμοκρασία της κατεργασίας. Σε γενικές γραμμές με αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας παρατηρείται μικρή αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων. Όσον αφορά στις σκόνες M4, M5, M6 οι κατανομές είναι πολύ ευρύτερες και στις περισσότερες περιπτώσεις δίκκορες υποδηλώνοντας ανομοιογένεια και έντονη συσσωμάτωση. Τα μεγέθη σωματιδίων σε αυτή την περίπτωση κυμάνθηκαν ανάμεσα στα 0,3 έως 100 μέχρι 1000 μm ανάλογα με τη θερμοκρασία. Στους πίνακες 13 και 14 καταγράφονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη των αθροιστικών κατανομών μεγέθους των σωματιδίων για τις σκόνες M1-M3 και M4-M6 αντίστοιχα. Δηλαδή καταγράφονται οι τιμές μεγέθους κάτω από τις οποίες

βρίσκονται το 90 % των σωματιδίων (Dv(90)), το 50% αυτών (Dv(50)) και το 10 % αυτών (Dv(10)).

Παρακάτω δίνονται οι πίνακες (13,14) με τους μέσους όρους των μεγεθών των σωματιδίων, από τα οποία αποτελείται η κάθε σκόνη, που βρίσκονται στα ποσοστά 90%,50% και 10% του συνολικού δείγματος στο αιώρημα που εξετάζουμε με κάθε μέτρηση στο μηχάνημα ανάλυσης του PSD.

Πίνακας 13. : Μέσοι όροι μεγεθών των σωματιδίων στα ποσοστά 10%,50%,90% των δειγμάτων σκονών M1,M2,M3 των θερμοκρασιών σύνθεσης 1300°C,1350 °C,1400 °C και 1450 °C

	Dv(10) [μm]	Dv(50)[μm]	Dv(90) [μm]
M1_1450	3,41	10,8	45,2
M2_1450	4,04	12,6	34,0
M3_1450	3,53	14,8	40,5
M1_1400	3,57	10,0	25,3
M2_1400	3,96	11,3	27,1
M3_1400	3,11	10,4	33,4
M1_1350	3,43	8,94	17,6
M2_1350	3,38	11,9	32,8
M3_1350	2,86	9,77	28,4
M1_1300	3,94	12,8	30,6
M2_1300	2,43	8,56	19,9
M3_1300	3,65	13,3	26,7

Πίνακας 14. : Μέσα μεγέθη των σωματιδίων στα ποσοστά 10%,50%,90% των δειγμάτων σκονών M4,M5,M6 των θερμοκρασιών σύνθεσης 1300°C,1350 °C,1400 °C και 1450 °C

	Dv(10) [μm]	Dv(50)[μm]	Dv(90) [μm]
M4_1450	7,70	52,6	206
M5_1450	14,8	54,2	133
M6_1450	5,72	45,0	158
M4_1400	1,94	11,8	64,2
M5_1400	2,60	10,9	47,7
M6_1400	1,51	11,1	69,0
M4_1350	1,29	5,23	34,2
M5_1350	1,02	7,35	53,5
M6_1350	1,22	5,70	40,1
M4_1300	1,03	3,04	33,8
M5_1300	0,931	3,25	38,1
M6_1300	0,869	4,93	38,9

Όπως είναι γνωστό από γενικότερες μελέτες, η κατανομή μεγέθους και το σχήμα των σωματιδίων των φωσφοριζουσών σκονών έχουν σοβαρή επίδραση στην απόδοση των φωτοδιόδων LED, επομένως είναι σημαντικό στα w-LED να ελέγχονται το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων τους. Εν τούτοις, τα αποτελέσματα προηγούμενων αναφορών υποδεικνύουν ότι τα περισσότερα από τα ενεργοποιημένα με Eu²⁺ ορθοπυριτικά άλατα αλκαλικής γαίας συντέθηκαν με την συμβατική τεχνική αντίδρασης σε στερεή κατάσταση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα κατανομή με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων και ακανόνιστο σχήμα σωματιδίων.

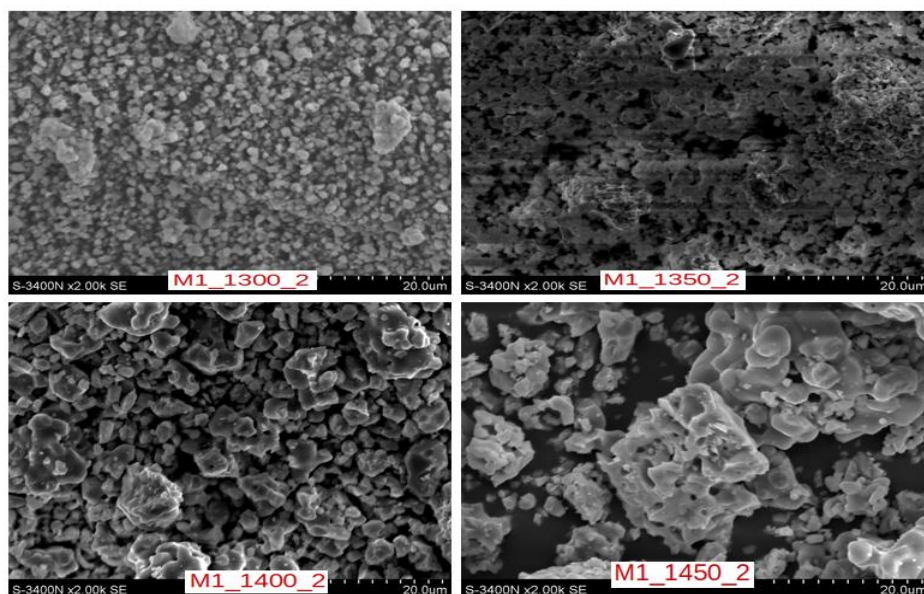
5.1. Αναλύσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Εκτός από την γνώση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων με την προηγούμενη μέθοδο που αναφέρθηκε, άλλες πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων μπορούμε να εξάγουμε από τις εικόνες μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Στη συνέχεια δίνονται οι εικόνες που λάβαμε από το SEM για κάθε δείγμα σκόνης και είναι ομαδοποιημένες με τέτοιο τρόπο ώστε σε ένα δείγμα σκόνης με συγκεκριμένη περιεκτικότητα Eu^{2+} να φαίνεται η αύξηση στο μέγεθος των κόκκων με αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης.

Δίνονται παρακάτω οι εικόνες που έχουν ληφθεί από το SEM για την σκόνη M1 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C , 1350°C , 1400°C και 1450°C (εικόνα 20). Οι εικόνες επιβεβαιώνουν τις μετρήσεις PSD δείχνοντας ότι οι κόκκοι έχουν αρκετή ανομοιογένεια ως προς το μέγεθος που αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας η οποία επίσης ευνοεί την αύξηση της συσσωμάτωσης.

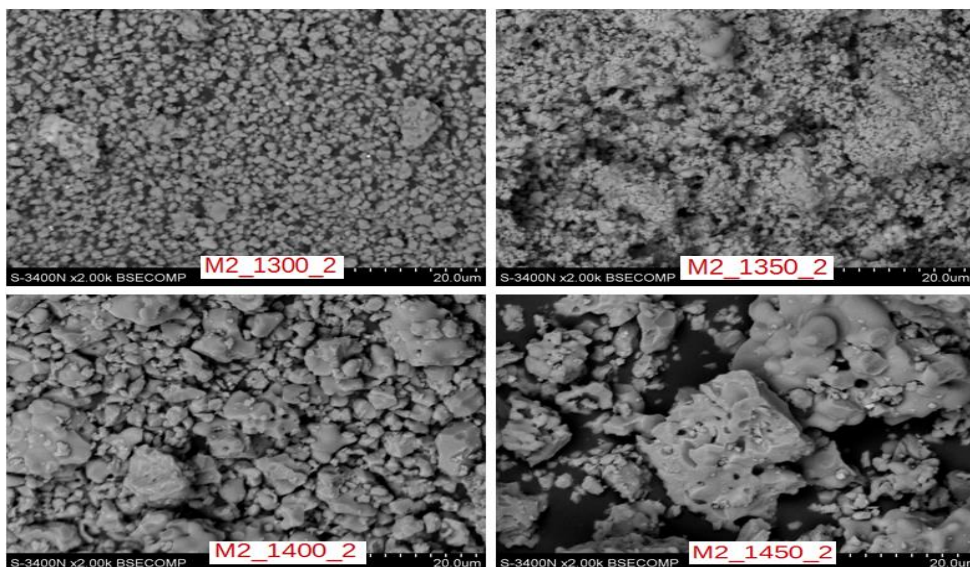
SEM IMAGES OF M1_1300_2,M1_1350_2,M1_1400_2,M1_1450_2



Εικόνα 20: Εικόνες από το SEM με το μέγεθος των σωματιδίων της σκόνης(x2000, 20.0 μm) M1 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°C

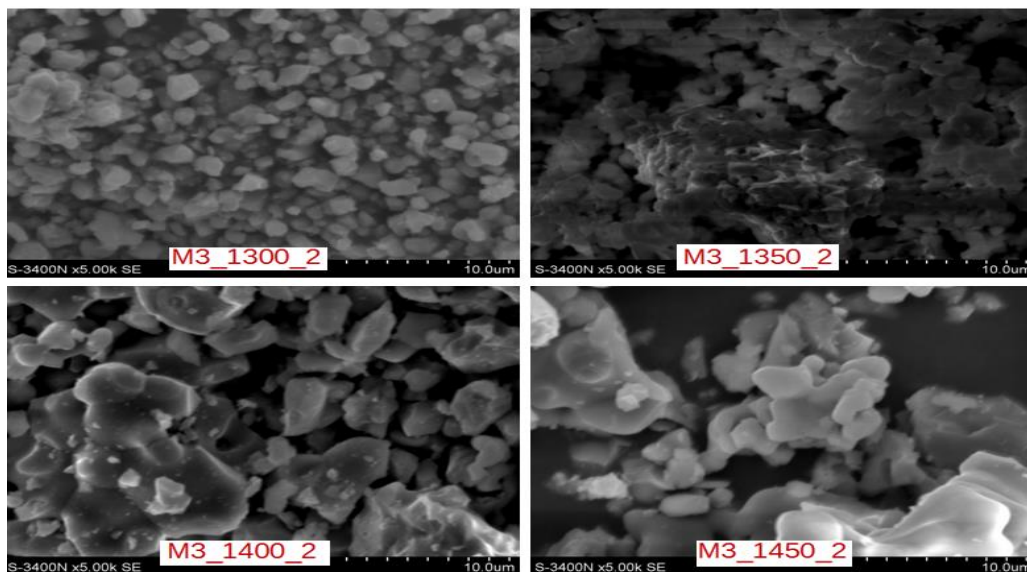
Στη συνέχεια δίνονται οι εικόνες που έχουν ληφθεί από το SEM για την σκόνη M2 και M3 (εικ. 21 και 22 αντίστοιχα) σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°C. Τα συμπεράσματα είναι ανάλογα με αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, δηλαδή με αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων αλλά και του βαθμού συσσωμάτωσης..

SEM IMAGES OF M2_1300_2,M2_1350_2,M2_1400_2,M2_1450_2



Εικόνα 21 :Εικόνες από το SEM με το μέγεθος σωματιδίων(x2000, 20.0 μm) της σκόνης M2σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°C

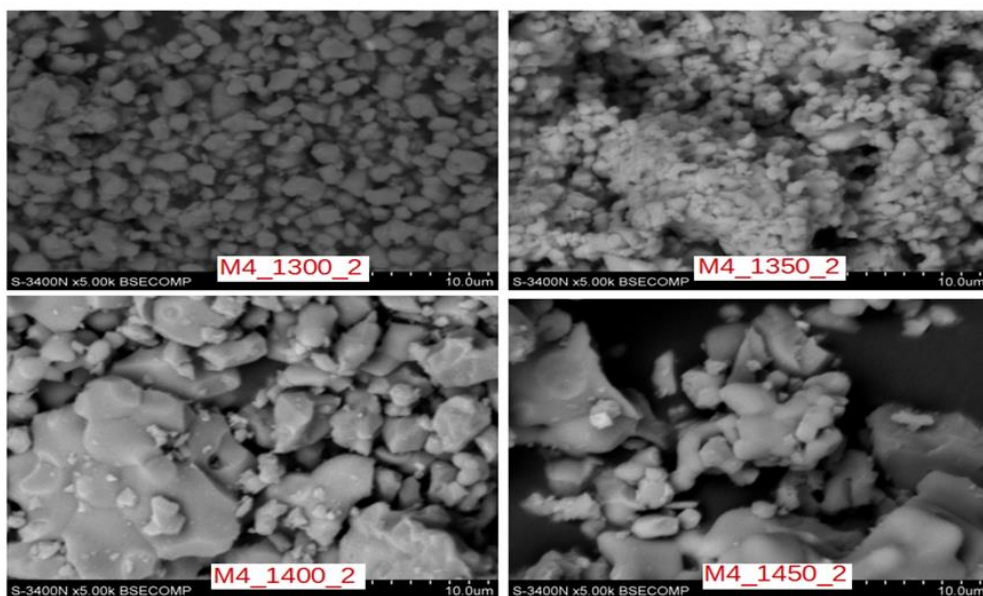
SEM IMAGES OF M3_1300_2,M3_1350_2,M3_1400_2,M3_1450_2



Εικόνα 22: Εικόνες από το SEM με το μέγεθος των σωματιδίων(x5000, 10.0 μm) της σκόνης M3 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°

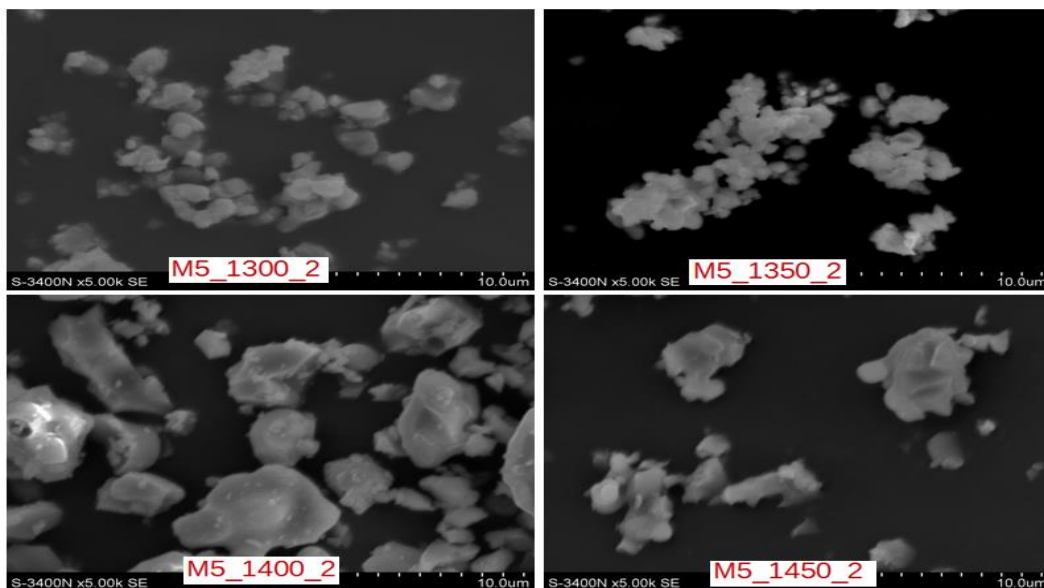
Ακολουθούν οι εικόνες που έχουν ληφθεί από το SEM για τις σκόνες M4, M5 και M6 (εικ. 23,24,25 αντίστοιχα) σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°C. Είναι εμφανείς η ανομοιογένεια στο μέγεθος και η αυξανόμενη συσσωμάτωση με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας

SEM IMAGES OF M4_1300_2,M4_1350_2,M4_1400_2,M4_1450_2



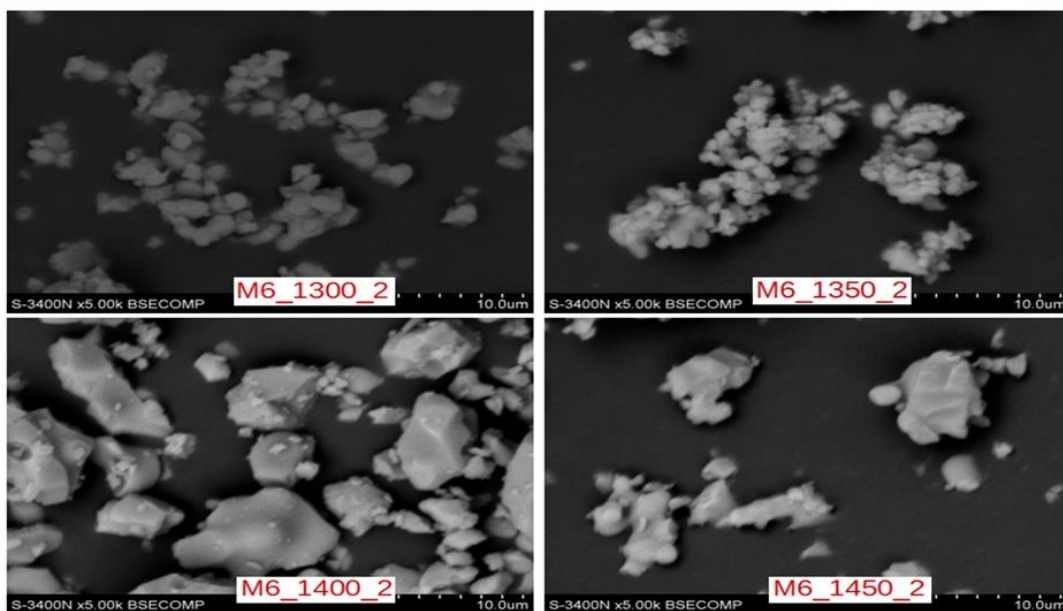
Εικόνα 23: Εικόνες από το SEM με το μέγεθος των σωματιδίων(x5000, 10.0 μm) της σκόνης M4 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°C

SEM IMAGES OF M5_1300_2,M5_1350_2,M5_1400_2,M5_1450_2



Εικόνα 24: Εικόνες από το SEM με το μέγεθος των σωματιδίων(x5000, 10.0 μm) της σκόνης M5 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°C

SEM IMAGES OF M6_1300_2,M6_1350_2,M6_1400_2,M6_1450_2

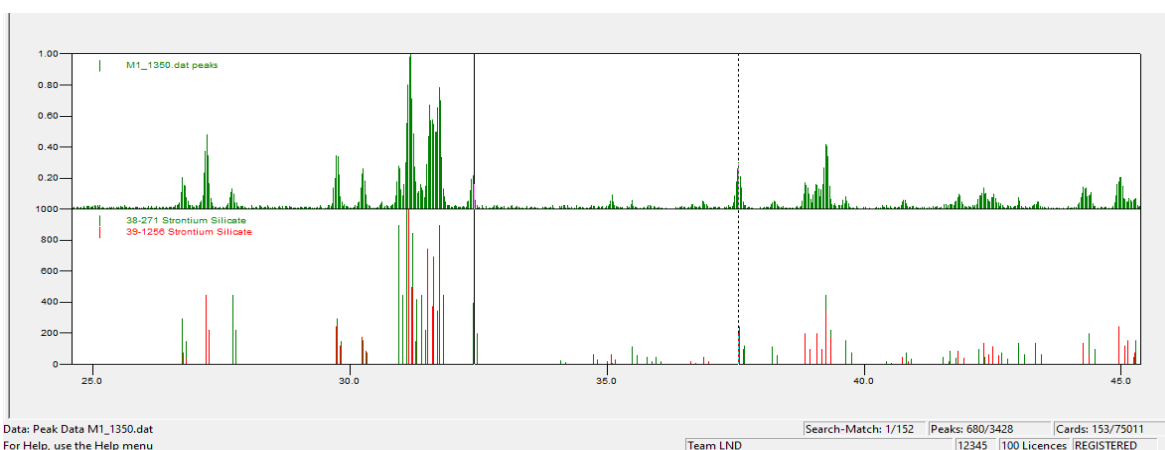


Εικόνα 25: Εικόνες από το SEM με το μέγεθος των σωματιδίων(x5000, 10.0 μm) της σκόνης M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C,1350°C,1400°C και 1450°C

5.2. Αναλύσεις Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

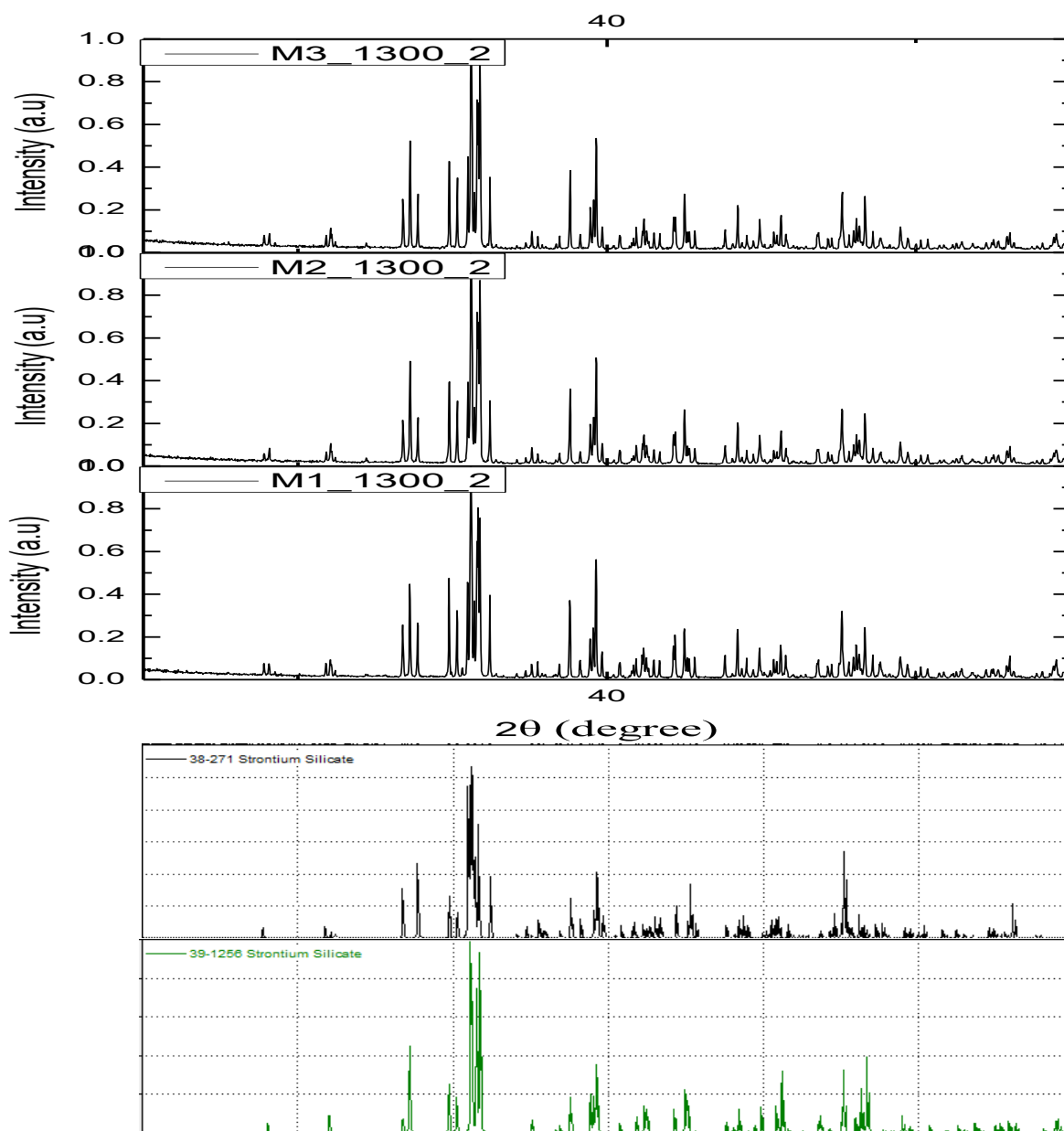
Κατασκευάστηκαν τα κανονικοποιημένα διαγράμματα XRD για όλα τα δείγματα σε όλες τις θερμοκρασίες σύνθεσης και περιεκτικότητας σε Eu^{2+} των δύο σκονών, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ και $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. Σε κάθε περίπτωση δίνεται το διάγραμμα XRD που προέκυψε από τις πειραματικές τιμές με το πρόγραμμα Origin 8. Επιπλέον με τη βοήθεια του προγράμματος Search-Match ταυτοποιήθηκαν οι υπάρχουσες φάσεις των υλικών, των οποίων τα πρότυπα φάσεων τοποθετούνται κάτω από κάθε διάγραμμα που δημιουργήθηκε από τις πειραματικές μετρήσεις.

Με το παρακάτω παράδειγμα φαίνεται η επιλεγμένη αντιστοίχιση δύο κορυφών του δείγματος M1_1350_2 με τις δύο κορυφές του προτύπου της μίας φάσης. Με τον ίδιο τρόπο γίνεται η ταυτοποίηση όλων των βασικών κορυφών του δείγματος M1_1350_2 και κατ' επέκταση όλων των υπολοίπων δειγμάτων είτε με την μία φάση, είτε με την άλλη, είτε και με τις δύο ταυτόχρονα όταν έχουν κοινές κορυφές.



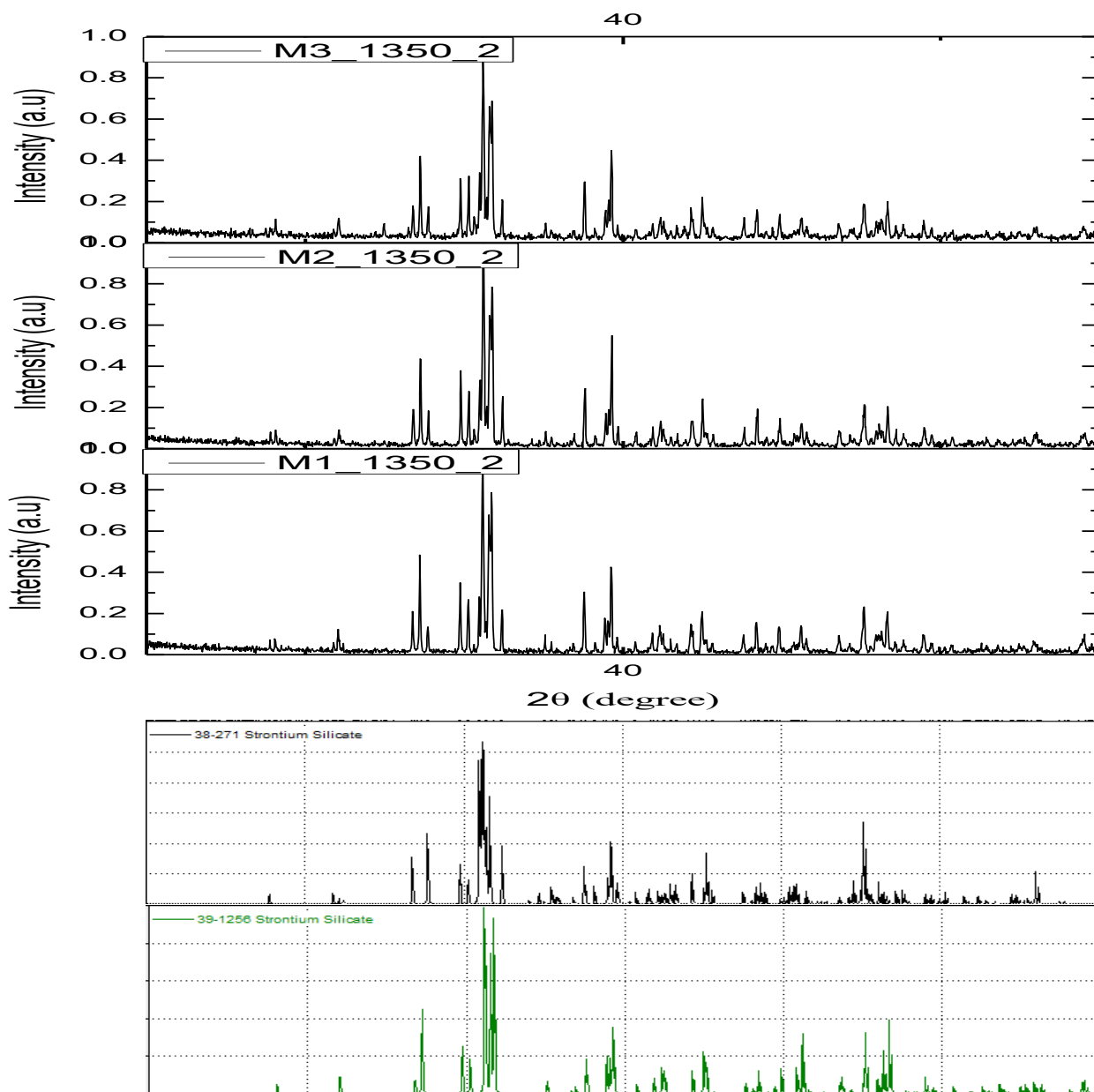
Εικόνα 26: Παράδειγμα τρόπου ταυτοποίησης της μίας φάσης της σκόνης M1_1350_2 που προέκυψε από τα αποτελέσματα, αντιστοιχίζοντας οπτικά τις κορυφές της με το πρότυπο φάσης που λήφθηκε από το πρόγραμμα Search-Match

Το παρακάτω διάγραμμα XRD (εικ. 27) αναφέρεται στις σκόνες M1,M2 και M3 της θερμοκρασίας σύνθεσης 1300°C. Οι φάσεις που εντοπίστηκαν στις σκόνες αυτές είναι δύο. Η μία φάση ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα α' -Sr₂SiO₄ και η άλλη φάση στο μονοκλινές σύστημα β -Sr₂SiO₄. Όπως φαίνεται παρακάτω, δεν υπάρχει διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Οι εντάσεις των κορυφών τους δεν μεταβάλλονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε Eu²⁺.



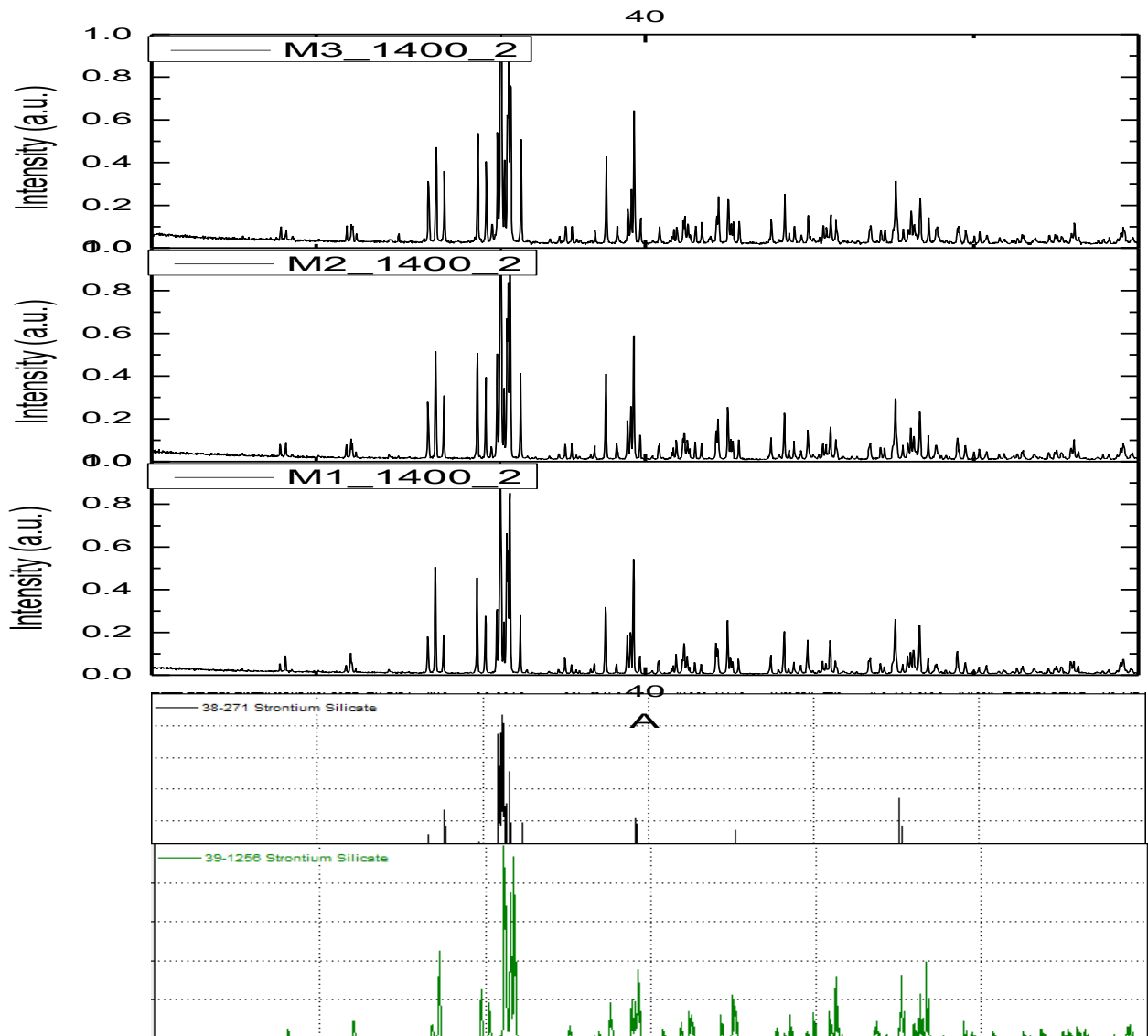
Εικόνα 27: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M1_1300_2, M2_1300_2, M3_1300_2

Το διάγραμμα XRD (εικ.28) που ακολουθεί αναφέρεται στις σκόνες M1,M2 και M3 της θερμοκρασίας σύνθεσης 1350°C. Παρομοίως, οι φάσεις των σκονών είναι η ορθορομβική α' -Sr₂SiO₄ και η μονοκλινή β -Sr₂SiO₄. Δεν υπάρχει διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Οι εντάσεις των κορυφών τους δεν μεταβάλλονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε Eu²⁺ όπως και στους 1300 °C.



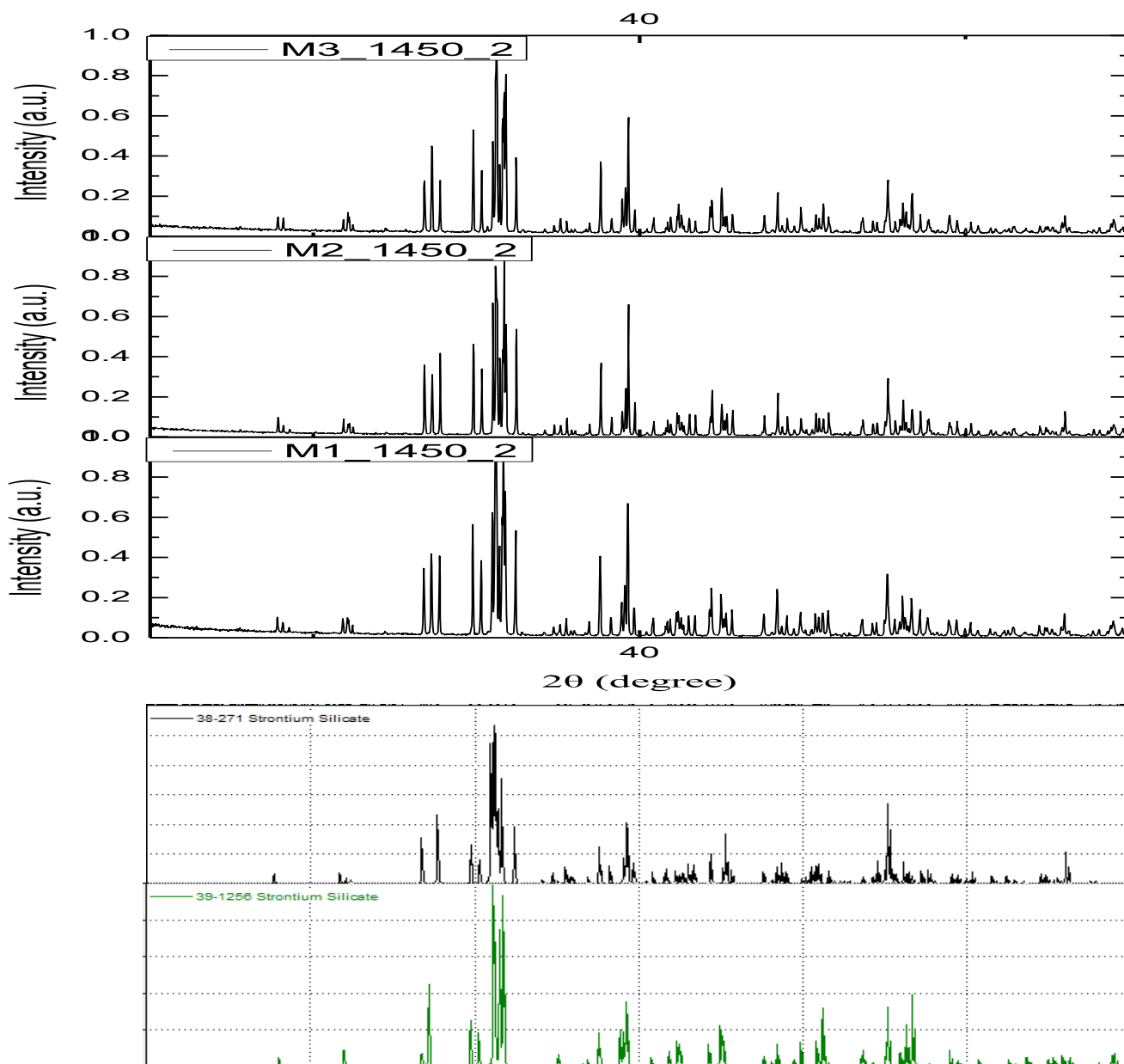
Εικόνα 28: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M1_1350_2, M2_1350_2, M3_1350_2

Το παρακάτω διάγραμμα XRD (εικ.29) αναφέρεται στις σκόνες M1,M2 και M3 της θερμοκρασίας σύνθεσης 1400°C. Οι φάσεις είναι η ορθορομβική α' -Sr₂SiO₄ και η μονοκλινής β -Sr₂SiO₄. Δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Οι εντάσεις ορισμένων μόνο κορυφών τους δείχνουν μία μικρή αύξηση με αύξηση της περιεκτικότητας σε Eu²⁺.



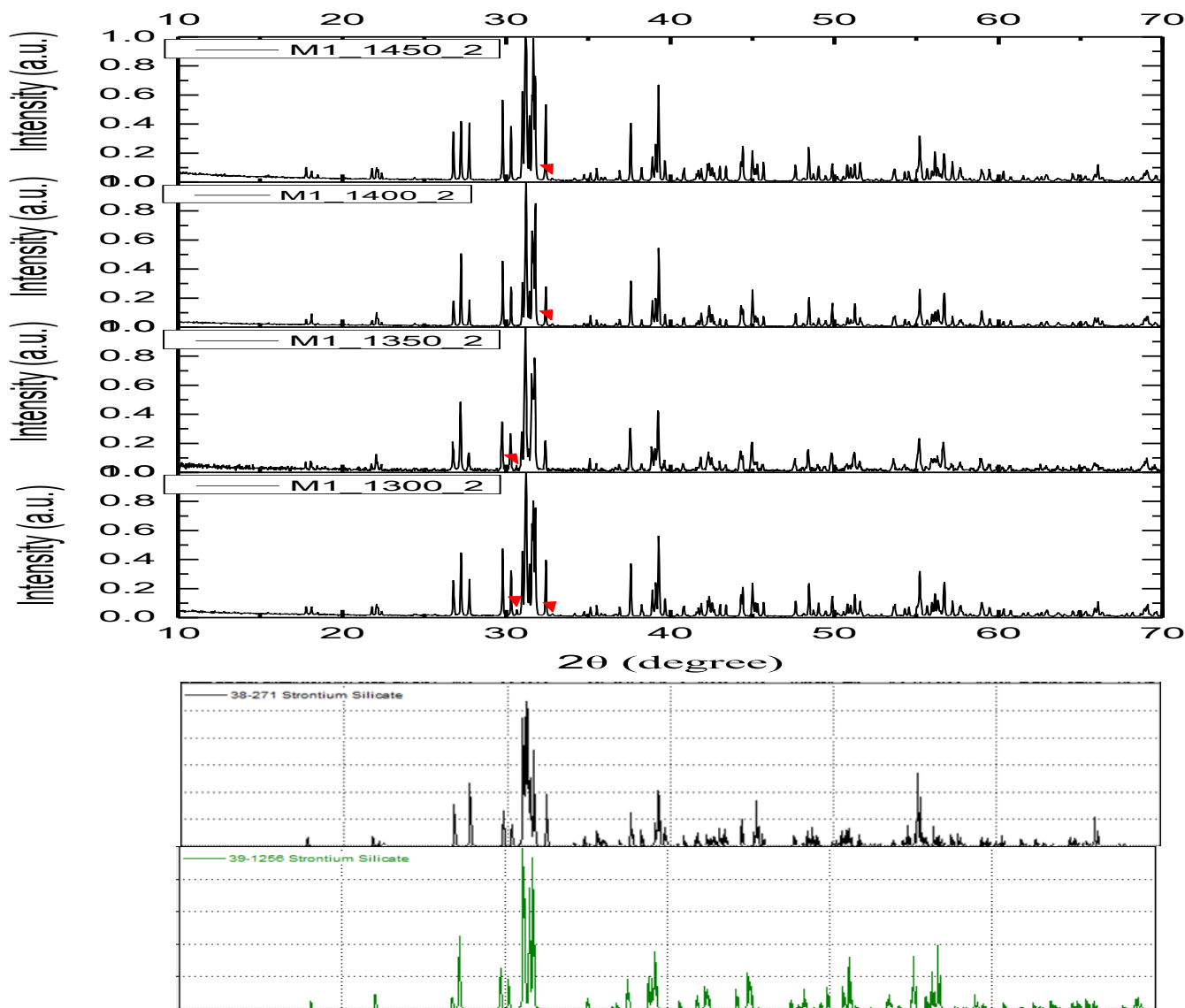
Εικόνα 29: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M1_1400_2, M2_1400_2, M3_1400_2

Το παρακάτω διάγραμμα XRD (εικ. 30) αναφέρεται στις σκόνες M1,M2 και M3 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1450°C. Οι φάσεις είναι η ορθορομβική α' -Sr₂SiO₄ και η μονοκλινής β -Sr₂SiO₄. Δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Υπάρχει μόνο μία ελάχιστη αυξομείωση των κορυφών τους με αύξηση της περιεκτικότητας σε Eu²⁺ όπως και στους 1300 °C.



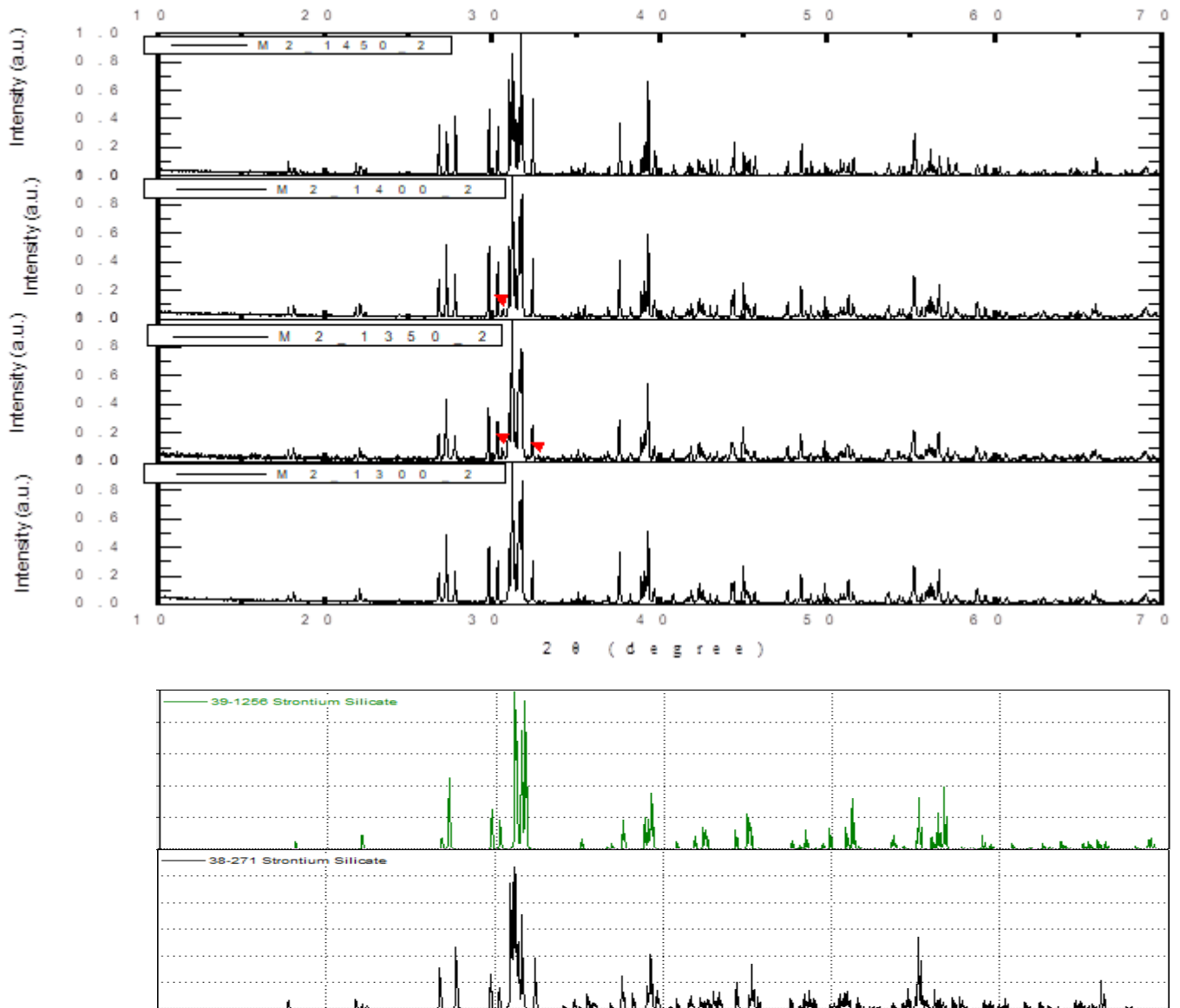
Εικόνα 30: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M1_1450_2, M2_1450_2, M3_1450_2

Το παρακάτω διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M1 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C. Σε αυτά παρατηρούνται με μεγέθυνση κάποιες επιπρόσθετες κορυφές, ορισμένες από τις οποίες σημειώνονται με κόκκινο βέλος πάνω στα διαγράμματα. Οι επιπρόσθετες κορυφές εξαφανίζονται σε κάποιες θερμοκρασίες.



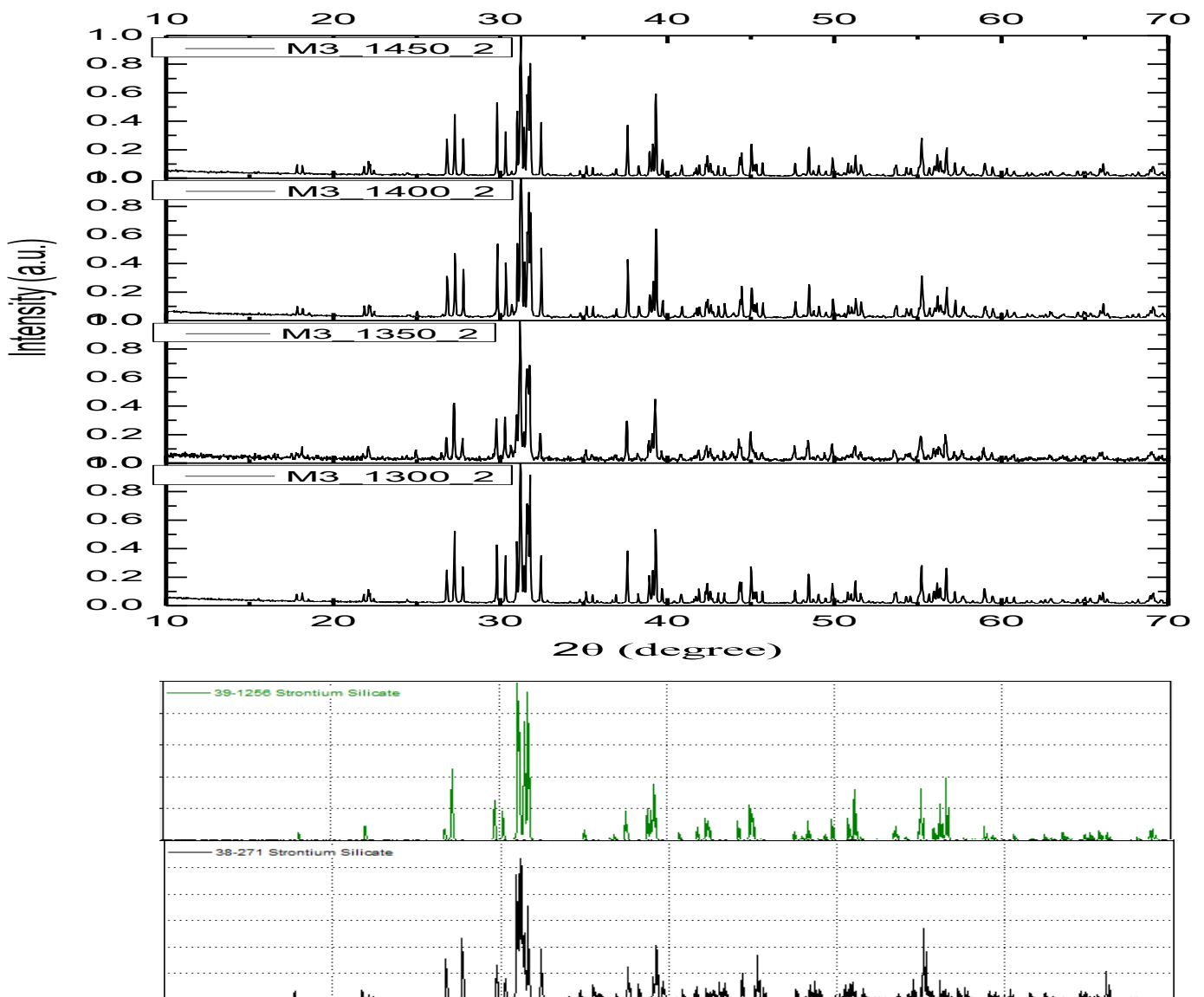
Εικόνα 31: Διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M1 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C

Το παρακάτω διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M2 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C. Κι εδώ παρατηρούνται με μεγέθυνση κάποιες επιπρόσθετες κορυφές, ορισμένες από τις οποίες σημειώνονται με κόκκινο βέλος πάνω στα διαγράμματα. Οι επιπρόσθετες κορυφές εξαφανίζονται σε κάποιες θερμοκρασίες.



Εικόνα 32: διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M2 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C

Το παρακάτω διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M3 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C. Παρομοίως σε αυτά παρατηρούνται με μεγέθυνση κάποιες επιπρόσθετες κορυφές. Οι επιπρόσθετες κορυφές εξαφανίζονται σε κάποιες θερμοκρασίες.



Εικόνα 33: διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M3 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C

Από τα ακτινοδιαγράμματα των M1,M2,M3 δεν μπορούμε να εξάγουμε κάποιο συμπέρασμα από τη μεταβολή της περιεκτικότητας σε Eu^{2+} . Εκτός από μία μικρή μεταβολή της έντασης των κορυφών, δεν παρατηρείται κάποια άλλη μεταβολή στα ακτινοδιαγράμματα. Γενικά από τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων M1, M2, M3 κατά αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης φαίνεται ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία, υπάρχει μία τάση να αυξάνει η ένταση κάποιων κορυφών. Επιπλέον παρατηρούνται με μεγέθυνση των διαγραμμάτων κάποιες επιπρόσθετες κορυφές(ενδεδειγμένα κάποιες από αυτές σημειώνονται με κόκκινο βέλος πάνω στα διαγράμματα) τις οποίες δεν μπορέσαμε να αντιστοιχήσουμε σε κάποια φάση. Πιθανώς να είναι ένα αποτέλεσμα των αντιδράσεων που συμβαίνουν και η θερμοκρασία σύνθεσης να επηρεάζει αυτό, διότι φαίνεται ότι σε κάποιες θερμοκρασίες εξαφανίζονται κάποιες από τις επιπρόσθετες αυτές κορυφές. Άλλο ενδεχόμενο είναι η κατά λάθος προσθήκη ανεπιθύμητης πρόσμειξης, που όμως δεν είναι αρκετά πιθανό.

Δεν είχαμε τη δυνατότητα με κάποιον τρόπο της μέτρησης των ποσοστών των δύο διαφορετικών φάσεων σε κάθε σκόνη.

Όπως μπορεί να φανεί από τα διαγράμματα XRD για την σκόνη $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, τα δείγματα της σκόνης $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ είναι μίγματα του ορθορομβικού συστήματος α' - Sr_2SiO_4 με την ομάδα χώρου Pnma και του μονοκλινούς συστήματος β - Sr_2SiO_4 με την ομάδα χώρου P21/n

Στη συνέχεια δίνονται οι πληροφορίες κάρτας προτύπων(Card Information)

Name:Strontium Silicate(άλας στροντίου), Formula: Sr_2SiO_4 ,PDF Number:39-1256

Πληροφορίες κυψελίδας και συμμετρίας

System:orthorhombic(ορθορομβικό), Space Group:Pnma (no. 62)

a: 7.079 b: 5.672 c: 9.743

Πληροφορίες κάρτας (Card Information)

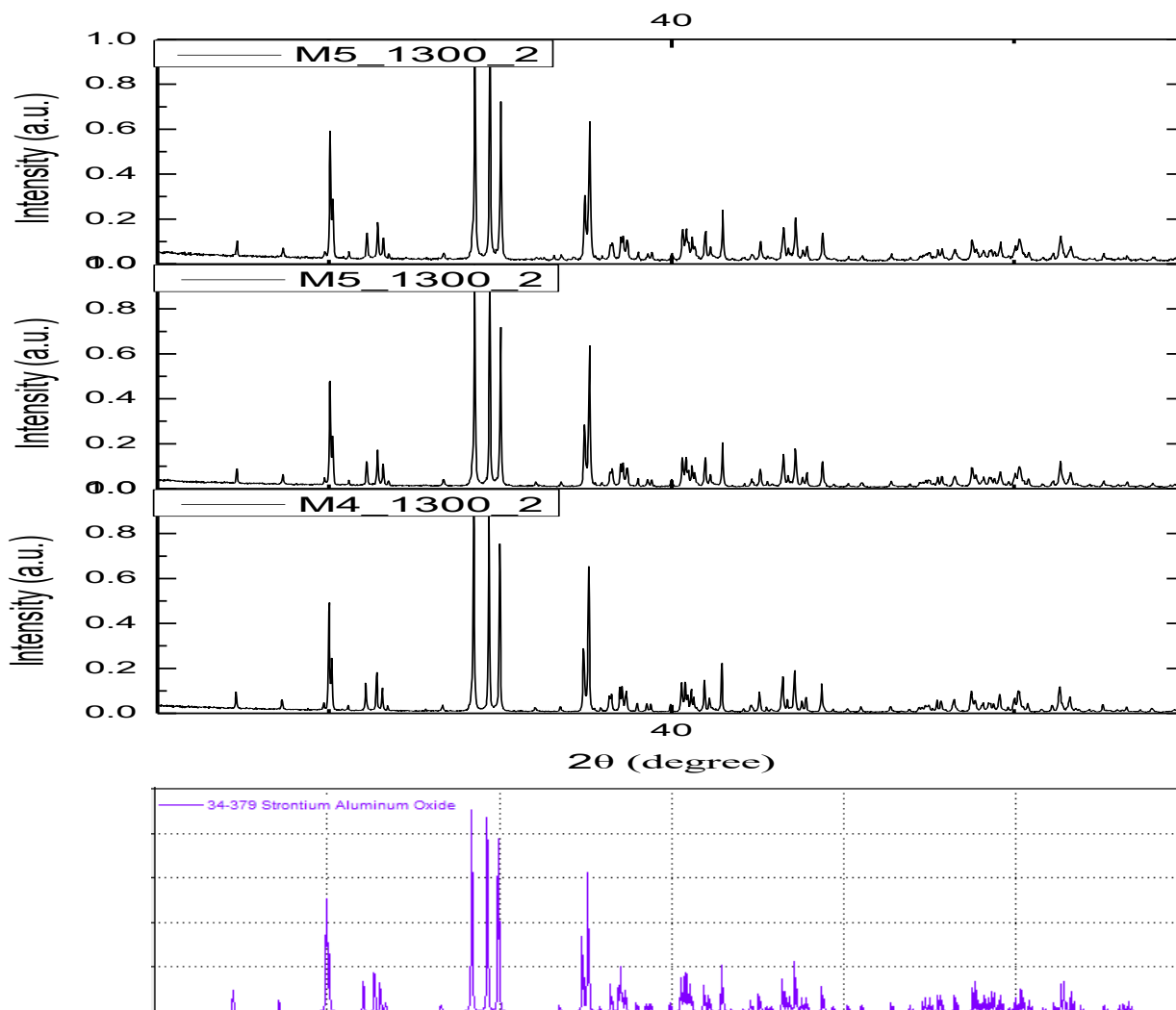
Name:Strontium Silicate(άλας στροντίου), Formula: Sr_2SiO_4 , PDF Number:38-271

Πληροφορίες κυψελίδας και συμμετρίας

System: monoclinic Space Group: P21/n (no. 14)

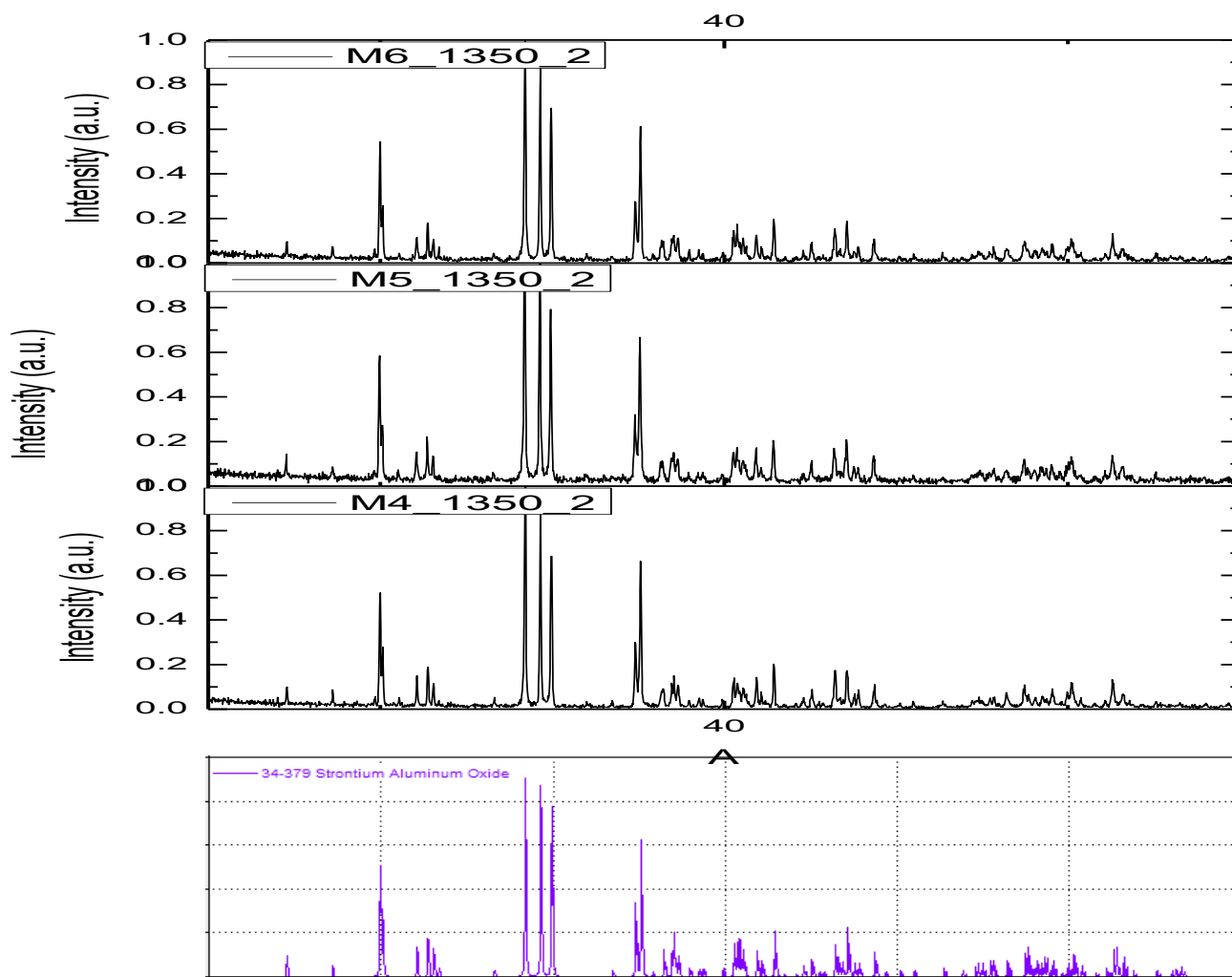
a: 9.753 b: 7.078 c: 5.661

Το παρακάτω διάγραμμα XRD (εικ. 34) αναφέρεται στις σκόνες M4,M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C. Η φάση που εντοπίζεται είναι η μονοκλινής φάση του SrAl₂O₄. Όπως φαίνεται παρακάτω, δεν υπάρχει διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Οι εντάσεις των κορυφών τους δεν μεταβάλλονται με αύξηση της περιεκτικότητας Eu²⁺.



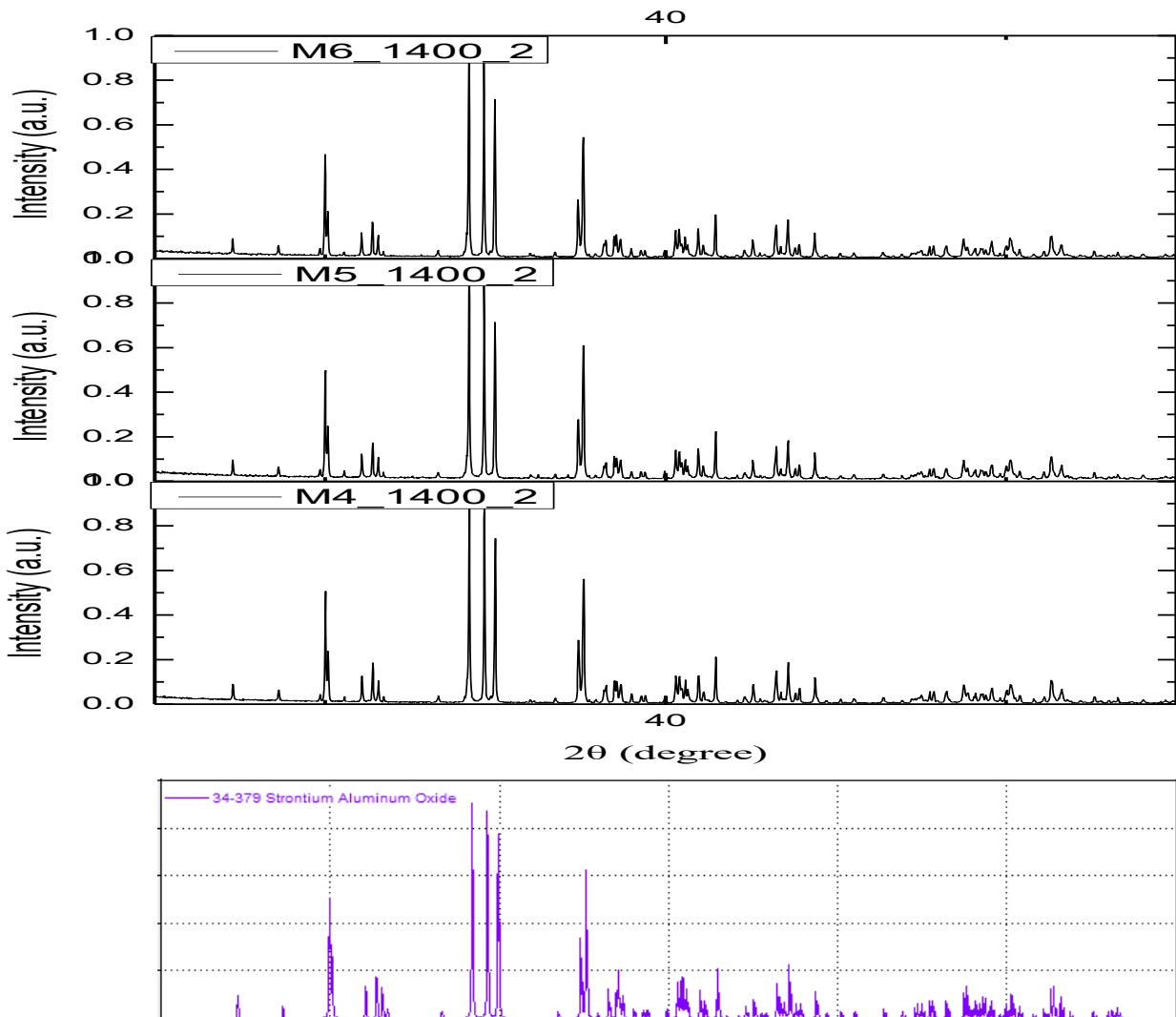
Εικόνα 34: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M4_1300_2, M5_1300_2, M6_1300_2

Το παρακάτω διάγραμμα XRD (εικ.35) αναφέρεται στις σκόνες M4,M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1350°C. Παρομοίως, η φάση που εντοπίζεται είναι η μονοκλινή φάση του SrAl₂O₄. Όπως φαίνεται παρακάτω, δεν υπάρχει διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Οι εντάσεις των κορυφών τους δεν μεταβάλλονται με αύξηση της περιεκτικότητας Eu²⁺.



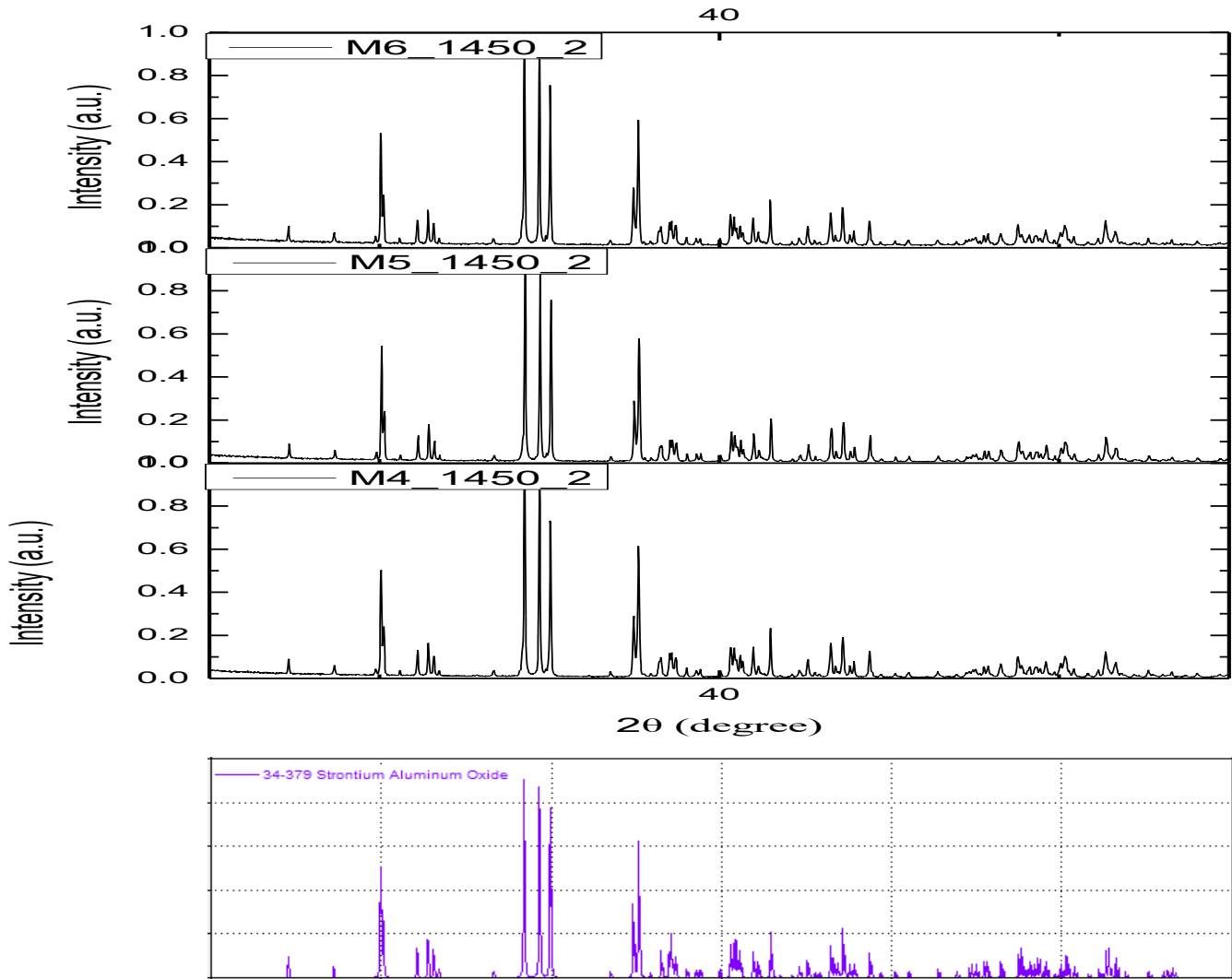
Εικόνα 35: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M4_1350_2, M5_1350_2, M6_1350_2

Ακολουθεί το διάγραμμα XRD (εικ.36) που αναφέρεται στις σκόνες M4,M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1400°C. Παρομοίως, η φάση που εντοπίζεται είναι η μονοκλινη φάση του SrAl₂O₄. Όπως φαίνεται παρακάτω, δεν υπάρχει διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Οι εντάσεις των κορυφών τους δεν μεταβάλλονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε Eu²⁺.



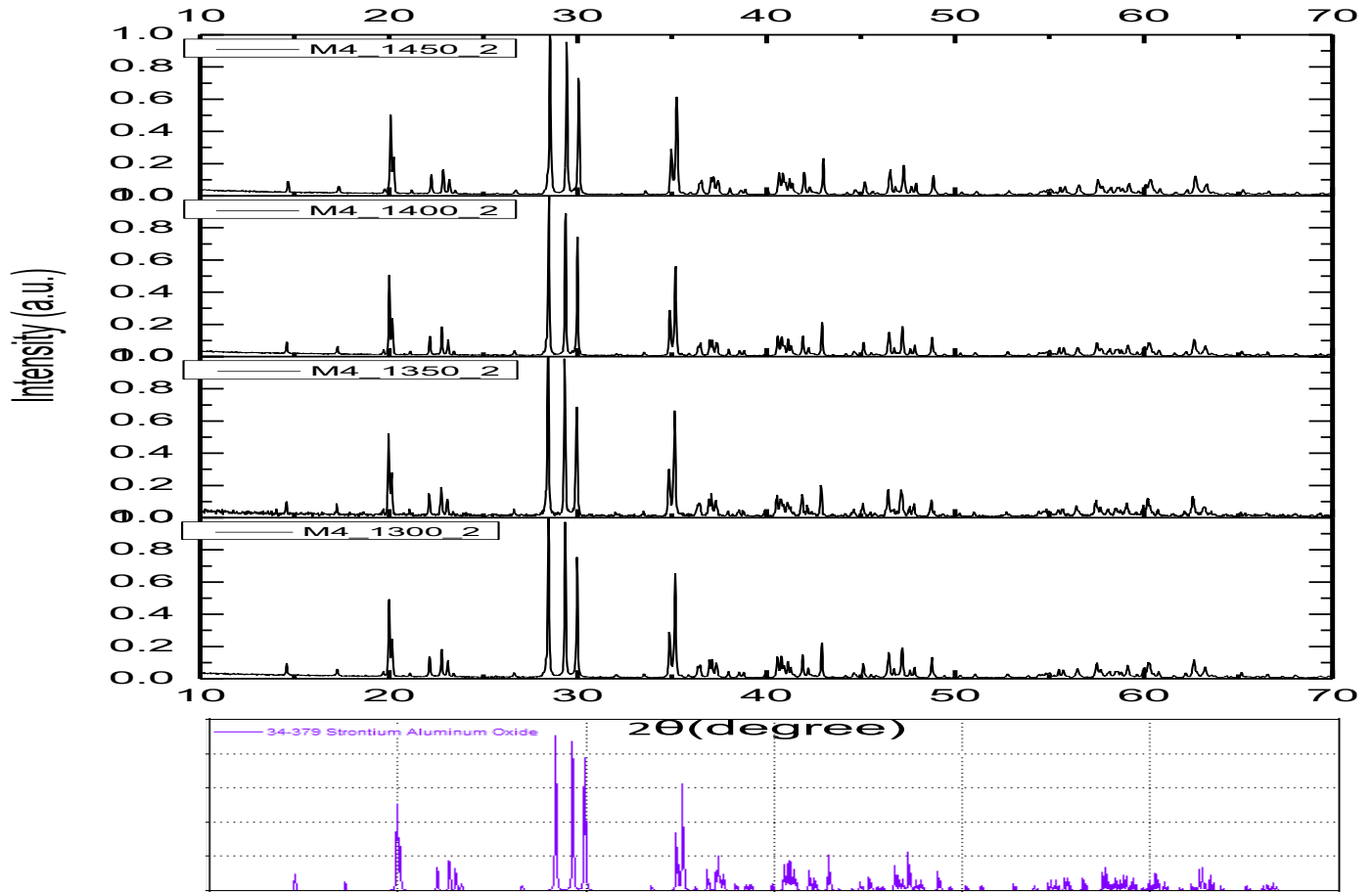
Εικόνα 36: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M4_1400_2, M5_1400_2, M6_1400_2

Το παρακάτω διάγραμμα XRD (εικ. 37) αναφέρεται στις σκόνες M4,M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1450°C. . Παρομοίως, η φάση που εντοπίζεται είναι η μονοκλινής φάση του SrAl₂O₄. Όπως φαίνεται παρακάτω, δεν υπάρχει διαφοροποίηση στα ακτινοδιαγράμματα ανάμεσα στα τρία δείγματα. Οι εντάσεις των κορυφών τους δεν μεταβάλλονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε Eu²⁺.



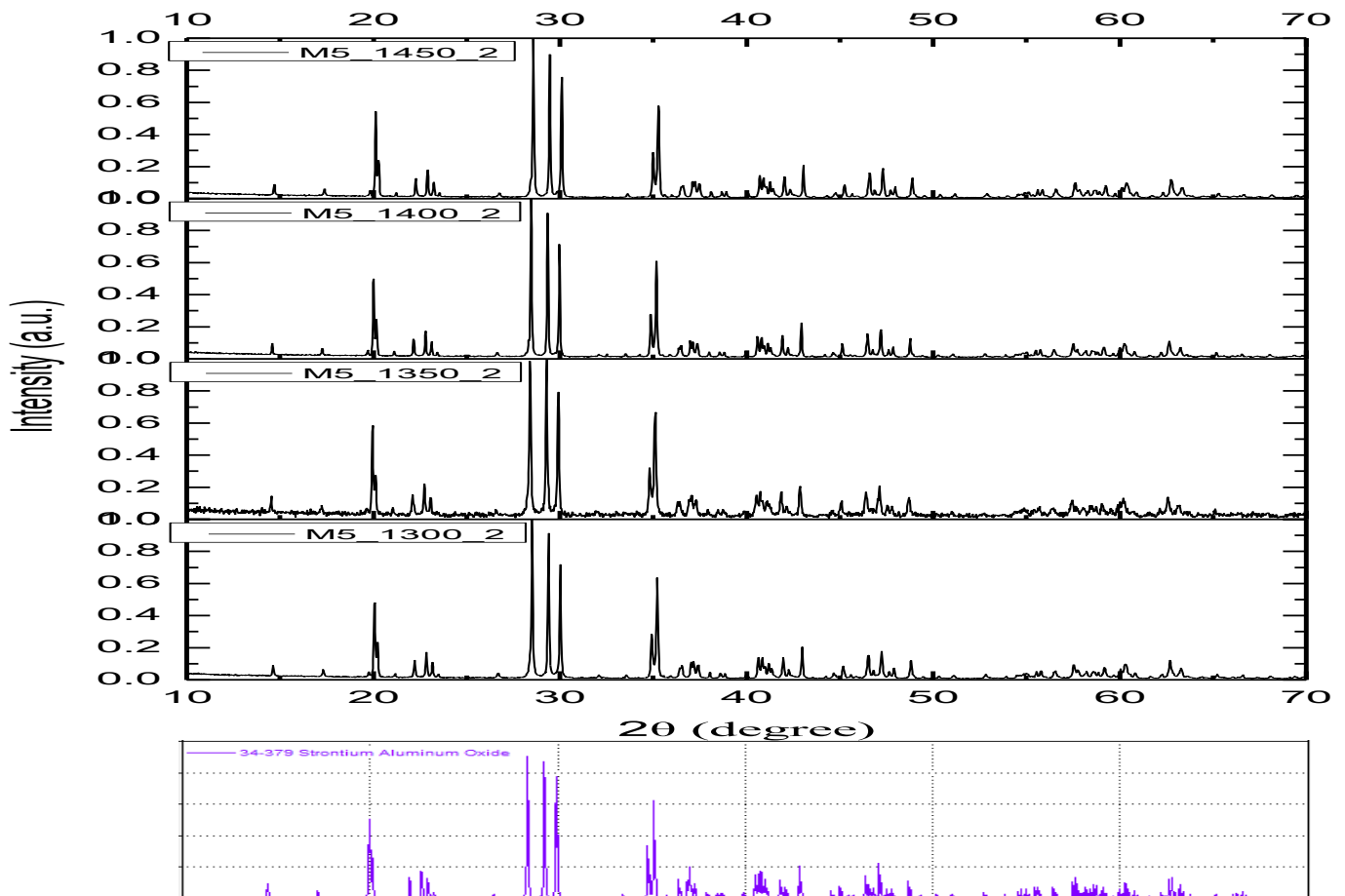
Εικόνα 37: Διάγραμμα XRD για τις σκόνες M4_1450_2, M5_1450_2, M6_1450_2

Το παρακάτω διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M4 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C. Δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στα ακτινοδιαγράμματα.



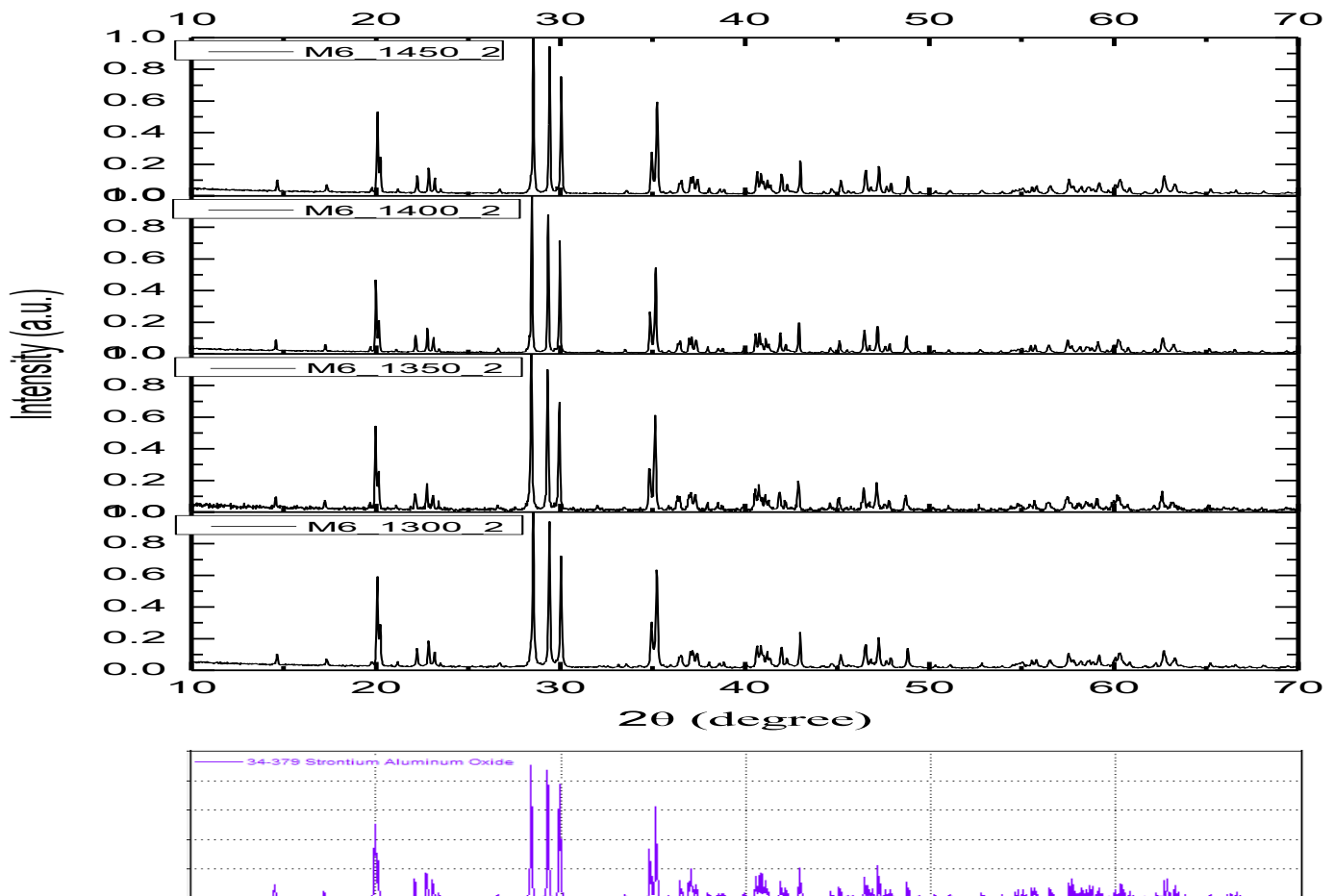
Εικόνα 38: Διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M4 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C

Το παρακάτω διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M5 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C. Δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στα ακτινοδιαγράμματα.



Εικόνα 39: Διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη M5 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C

Το παρακάτω διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη Μ6 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C. Δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στα ακτινοδιαγράμματα.



Εικόνα 40: Διάγραμμα XRD αναφέρεται στην σκόνη Μ6 σε αυξανόμενη θερμοκρασία σύνθεσης στους 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C

Το SrAl₂O₄ έχει δύο φάσεις, μία εξαγωνική φάση υψηλής θερμοκρασίας (β-φάση, πρότυπο PDF# 31-1336) και μία μονοκλινή φάση χαμηλής θερμοκρασίας (α-φάση, πρότυπο PDF# 34-0379).

Το σχήμα XRD δείχνει τα αποτελέσματα XRD των φωσφοριζουσών σκονών Sr_{1-x}Al₂O₄:Eu_x²⁺ (x = 0.01, 0.02, 0.05). Όπως μπορεί να φανεί, οι κορυφές μονοκλινούς φάσης του SrAl₂O₄ κυριαρχούν, τα οποία είναι σε άριστη συμφωνία με το πρότυπο (PDF#34-0379). Δεν παρατηρήθηκε κανένα άλλο προϊόν ή αρχικό υλικό, το οποίο υποδηλώνει ότι η φάση της σύνθεσης των δειγμάτων είναι η μονοκλινή, χαμηλής θερμοκρασίας (α-φάση). Κατά συνέπεια μικρή ποσότητα ιόντων Eu²⁺ ως πρόσμειξη δεν έχει προφανή επίδραση στη δομή του ξενιστή λόγω της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας Eu²⁺ (0.112 nm) και Sr²⁺ (0.114 nm).

Δεν παρατηρούμε κάποια μεταβολή στα διαγράμματα με μεταβολή της περιεκτικότητας των σκονών M4,M5,M6 σε Eu²⁺ ή με μεταβολή της θερμοκρασίας σύνθεσης τους.

Στη συνέχεια δίνονται οι πληροφορίες κάρτας προτύπου (Card Information)

Names:Strontium Aluminum Oxide,Formula:Sr Al₂ O₄,PDF Number:34-379

Πληροφορίες κυψελίδας και συμμετρίας

System: monoclinic Space Group: P^{*}/^{*} (no. 10)

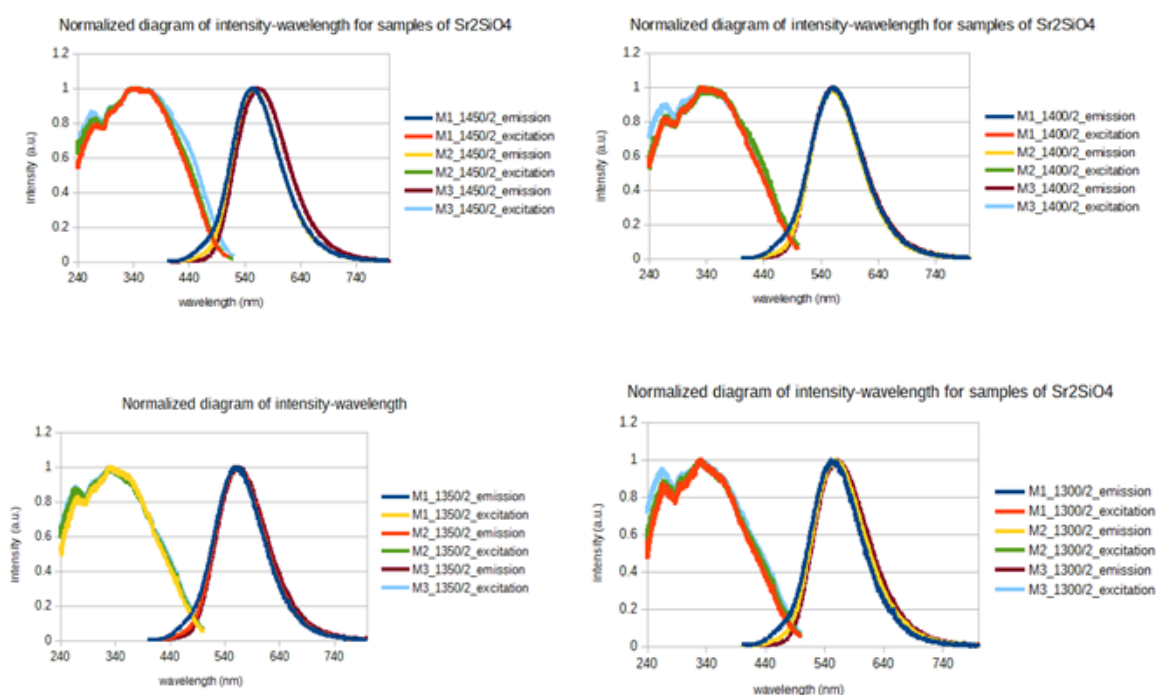
a: 8.4424 b: 8.822 c: 5.1607

5.3. Φάσματα διέγερσης και εκπομπής

Τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής UV / VIS θερμοκρασίας δωματίου καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και δίνονται παρακάτω με σχόλια των αποτελεσμάτων.

Κατασκευάστηκαν κανονικοποιημένα και μη κανονικοποιημένα διαγράμματα έντασης ακτινοβολίας –μήκους κύματος(nm). Τα κανονικοποιημένα διαγράμματα εξυπηρετούν περισσότερο στο να εντοπίσουμε τις πιθανές μετατοπίσεις των μεγίστων των καμπυλών και επομένως τις μετατοπίσεις των φασμάτων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τα μη κανονικοποιημένα διαγράμματα μας δείχνουν καθαρά τις εντάσεις της ακτινοβολίας που τα υλικά μας απορροφούν και εκπέμπουν.

Τα επόμενα κανονικοποιημένα διαγράμματα (εικ. 41) δείχνουν την ένταση της ακτινοβολίας (άξονας y) ως προς το μήκος κύματος (άξονας x) του φάσματος διέγερσης και εκπομπής των σκονών M1,M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300 °C,1350 °C,1400 °C και 1450 °C.



Εικόνα 41: Κανονικοποιημένα διαγράμματα έντασης ακτινοβολίας(a.u.)-μήκους κύματος(nm) διέγερσης και εκπομπής των σκονών M1,M2,M3σε όλες τις θερμοκρασίες σύνθεσης

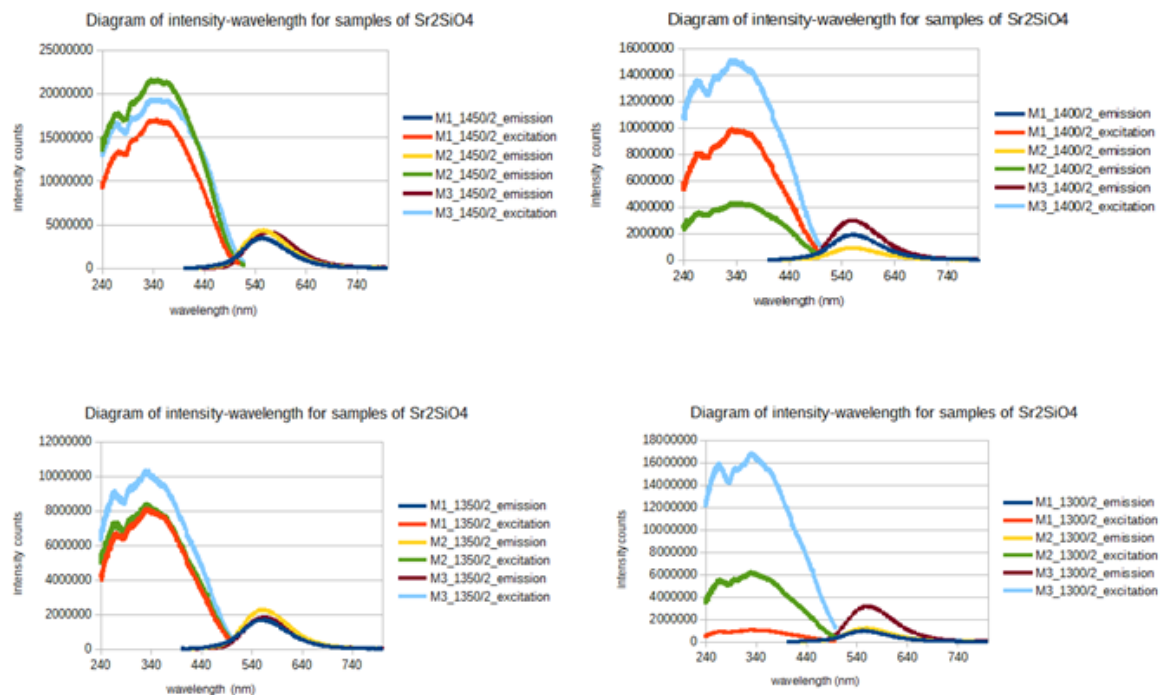
Σχολιασμός της μεταβολής των καμπυλών εκπομπής των προηγούμενων κανονικοποιημένων διαγραμμάτων

Στους 1450°C η καμπύλη της εκπομπής με την αύξηση της περιεκτικότητας των moles % του Eu^{+2} μετακινείται δεξιά όπως γίνεται αντιληπτό από την μορφή των διαγραμμάτων του φάσματος εκπομπής και από τα μέγιστα των κανονικών κατανομών της έντασης της ακτινοβολίας.

Στους 1400°C και στους 1350°C για περιεκτικότητες 1% και 5% moles του Eu^{+2} υπάρχει μια μικρή και ίδια μετατόπιση της τάξης του 1nm προς τα δεξιά της κανονικής κατανομής της έντασης ακτινοβολίας για την πρώτη θερμοκρασία και μια επίσης δεξιά μετατόπιση των 6nm για την δεύτερη θερμοκρασία.

Στους 1300 °C υπάρχει μία παρόμοια δεξιά μετατόπιση κατά 7 και 6nm της κατανομής της έντασης ακτινοβολίας αντίστοιχα για τις περιεκτικότητες 2% και 5% moles του Eu^{+2} (Sr_2SiO_4)

Τα επόμενα διαγράμματα (εικ. 42) δεν είναι κανονικοποιημένα και δείχνουν την ένταση της ακτινοβολίας (άξονας y) ως προς το μήκος κύματος (άξονας x) του φάσματος διέγερσης και εκπομπής των σκονών M1,M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300 °C,1350 °C,1400 °C και 1450 °C.



Εικόνα 42: Διαγράμματα έντασης ακτινοβολίας(counts)-μήκος κύματος (nm) των M1,M2,M3 σε όλες τις θερμοκρασίες σύνθεσης

Σχολιασμός της μεταβολής των καμπυλών εκπομπής των μη κανονικοποιημένων διαγραμμάτων

Στους 1450°C η καμπύλη της εκπομπής με περιεκτικότητα 2% moles του Eu^{+2} έχει την υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας και ακολουθούν με χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας σε σειρά οι καμπύλες με περιεκτικότητα 5% και 1% moles του Eu^{+2} .

Στους 1400°C η καμπύλη της εκπομπής με περιεκτικότητα 5% moles του Eu^{+2} έχει την υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας και ακολουθούν με χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας σε σειρά οι καμπύλες με περιεκτικότητα 1% και 2% moles του Eu^{+2} .

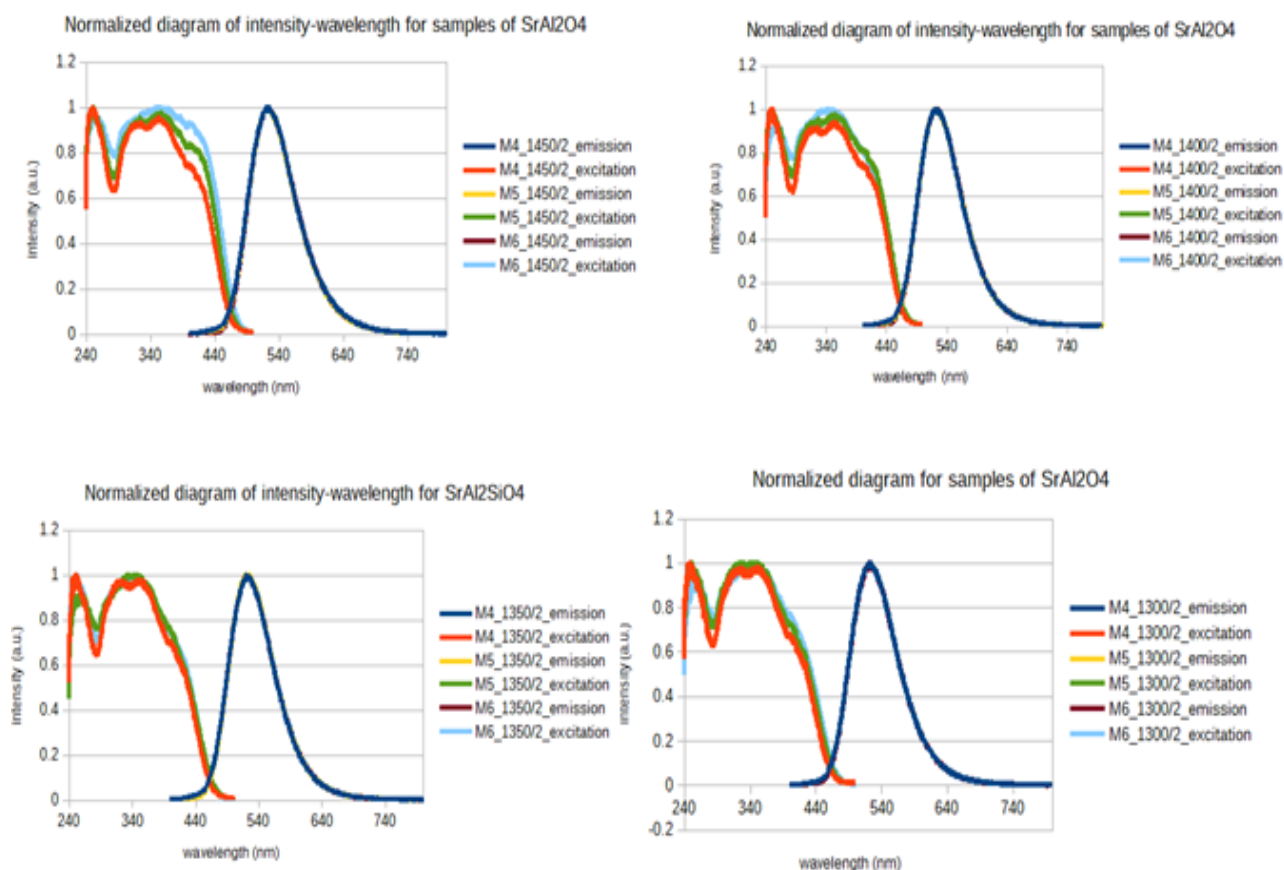
Στους 1350 °C η καμπύλη της εκπομπής με περιεκτικότητα των moles 2% του Eu^{+2} έχει την υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας και ακολουθούν με χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας σε σειρά οι καμπύλες με περιεκτικότητα 1% και 5% moles του Eu^{+2} με τις δύο τελευταίες σχεδόν να συμπίπτουν.

Στους 1300°C η καμπύλη της εκπομπής με περιεκτικότητα των moles 5% του Eu^{+2} έχει την υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας και ακολουθούν με χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας σε σειρά οι καμπύλες με περιεκτικότητα 2% και 1% moles του Eu^{+2} με τις δύο τελευταίες σχεδόν να συμπίπτουν.

Συμπερασματικά το δείγμα με περιεκτικότητα 5% σε Eu^{+2} στους 1400°C και 1300°C σύνθεσης και το δείγμα με περιεκτικότητα 2% σε Eu^{+2} στις άλλες θερμοκρασίες σύνθεσης παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας εκπομπής.

Παρομοίως, το ίδιο συμβαίνει με την ένταση ακτινοβολίας διέγερσης για το δείγμα με περιεκτικότητα 5% σε Eu^{+2} σε όλες τις θερμοκρασίες σύνθεσης, με εξαίρεση στους 1450°C στους οποίους το δείγμα με περιεκτικότητα 2% σε Eu^{+2} παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας.

Τα επόμενα κανονικοποιημένα διαγράμματα (εικ. 43) δείχνουν την ένταση της ακτινοβολίας(άξονας y) ως προς το μήκος κύματος (άξονας x) του φάσματος διέγερσης και εκπομπής των σκονών M4,M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300 °C,1350 °C,1400 °C και 1450 °C.



Εικόνα 43: Κανονικοποιημένα διαγράμματα έντασης ακτινοβολίας(a.u.)-μήκους κύματος(nm) των M4,M5,M6 σε όλες τις θερμοκρασίες σύνθεσης

Σχολιασμός της μεταβολής των καμπυλών εκπομπής των προηγούμενων κανονικοποιημένων διαγραμμάτων

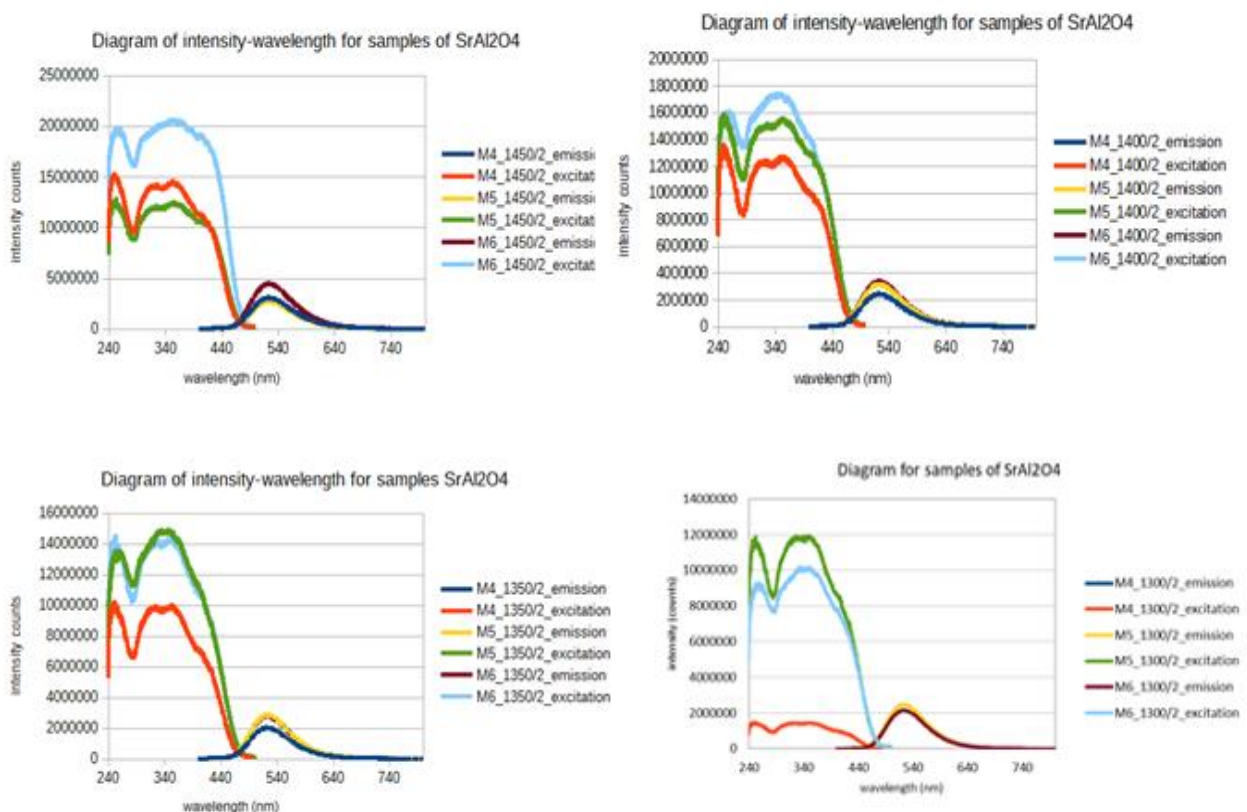
Στους 1450°C οι καμπύλες της εκπομπής με την αύξηση της περιεκτικότητας των moles 1% και 2% του Eu^{+2} μετακινούνται ελαφρώς δεξιά κατά 1 και 2 nm αντίστοιχα όπως γίνεται αντιληπτό από την μορφή των διαγραμμάτων του φάσματος εκπομπής και από τα μέγιστα των κατανομών της έντασης της ακτινοβολίας.

Στους 1400°C για περιεκτικότητες 1% και 5% moles του Eu^{+2} υπάρχει μια μικρή και ίδια περίπου μετατόπιση της τάξης των 3nm προς τα δεξιά της κατανομής της έντασης ακτινοβολίας.

Στους 1350°C για περιεκτικότητα 2% moles του Eu^{+2} υπάρχει μια μικρή μετατόπιση της κατανομής της έντασης ακτινοβολίας της τάξης των 2,5nm προς τα δεξιά. Στους 1300°C υπάρχει μία ίδια μετατόπιση της τάξης των 1,5nm της κατανομής της έντασης ακτινοβολίας για τις περιεκτικότητες 1% και 2% moles του Eu^{+2} .

Συμπερασματικά, η προσθήκη του ιόντος ευρωπίου μετατοπίζει το φάσμα κατά 1-3 nm ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής της σκόνης.

Τα επόμενα διαγράμματα (εικ. 44) δεν είναι κανονικοποιημένα και δείχνουν την ένταση της ακτινοβολίας (άξονας y) ως προς το μήκος (άξονας x) του φάσματος διέγερσης και εκπομπής των σκονών M4,M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300 °C,1350 °C,1400 °C και 1450 °C.



Εικόνα 44: Διαγράμματα έντασης ακτινοβολίας(counts)- μήκους κύματος(nm) των M4,M5,M6 σε όλες τις θερμοκρασίες σύνθεσης

Σχολιασμός της μεταβολής των καμπυλών εκπομπής των μη κανονικοποιημένων διαγραμμάτων

Στους 1450 °C η καμπύλη της εκπομπής με περιεκτικότητα των moles 5% του Eu^{+2} έχει την υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας και ακολουθούν με χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας σε σειρά οι καμπύλες με περιεκτικότητα 2% και 1% moles του Eu^{+2} με τις δύο τελευταίες σχεδόν να συμπίπτουν.

Στους 1400°C η καμπύλη της εκπομπής με περιεκτικότητα 5% moles του Eu^{+2} έχει την υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας και ακολουθούν με χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας σε σειρά οι καμπύλες με περιεκτικότητα 2% και 1% moles του Eu^{+2} .

Στους 1350 °C η καμπύλη της εκπομπής με περιεκτικότητα των moles 2% και 5% του Eu^{+2} έχει την υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας με τις δύο πρώτες σχεδόν να συμπίπτουν και ακολουθεί με χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας η καμπύλη με περιεκτικότητα 1% moles του Eu^{+} .

Στους 1300 °C του Eu^{+2} οι καμπύλες με περιεκτικότητα 5%, 2% και 1% moles του Eu^{+2} σχεδόν συμπίπτουν.

Συμπερασματικά, όπως και στις σκόνες M1, M2, M3, στις σκόνες M4,M5,M6 το φάσμα της σκόνης με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ευρώπιο έχει μεγαλύτερη ένταση εκπομπής.

Αντίστοιχα το ίδιο ισχύει και για την ένταση διέγερσης, με εξαίρεση στους 1300°C που τη μεγαλύτερη ένταση έχει η σκόνη με 2% Eu^{2+}

Στη συνέχεια στον Πίνακα 15 δίνονται οι κορυφές των καμπυλών διέγερσης και εκπομπής για όλες τις σκόνες σε όλες τις θερμοκρασίες σύνθεσης κι έτσι μπορούν να διαπιστωθούν ορισμένες μετατοπίσεις των καμπυλών, τις οποίες έχουμε σχολιάσει παραπάνω.

Πίνακας 15: Κορυφές των καμπυλών διέγερσης και εκπομπής για όλες τις σκόνες στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1450°C, 1400°C, 1350°C και 1300°C

Excitation and Emission maxima at 1450° C

1450 °C		
	Excitation Maxima(nm)	Emission maxima(nm)
M1	344.5	553.5
M2	336.4	556
M3	345.4	563
M4	250.4	524.5
M5	252.6	525.5
M6	355.6	523

Excitation and Emission maxima at 1400° C

1400 °C		
	Excitation Maxima(nm)	Emission maxima(nm)
M1	332.2	562.5
M2	328.2	561
M3	332.6	562
M4	249.4	523
M5	249.6	519.5
M6	346.2	522.5

Excitation and Emission maxima at 1350° C

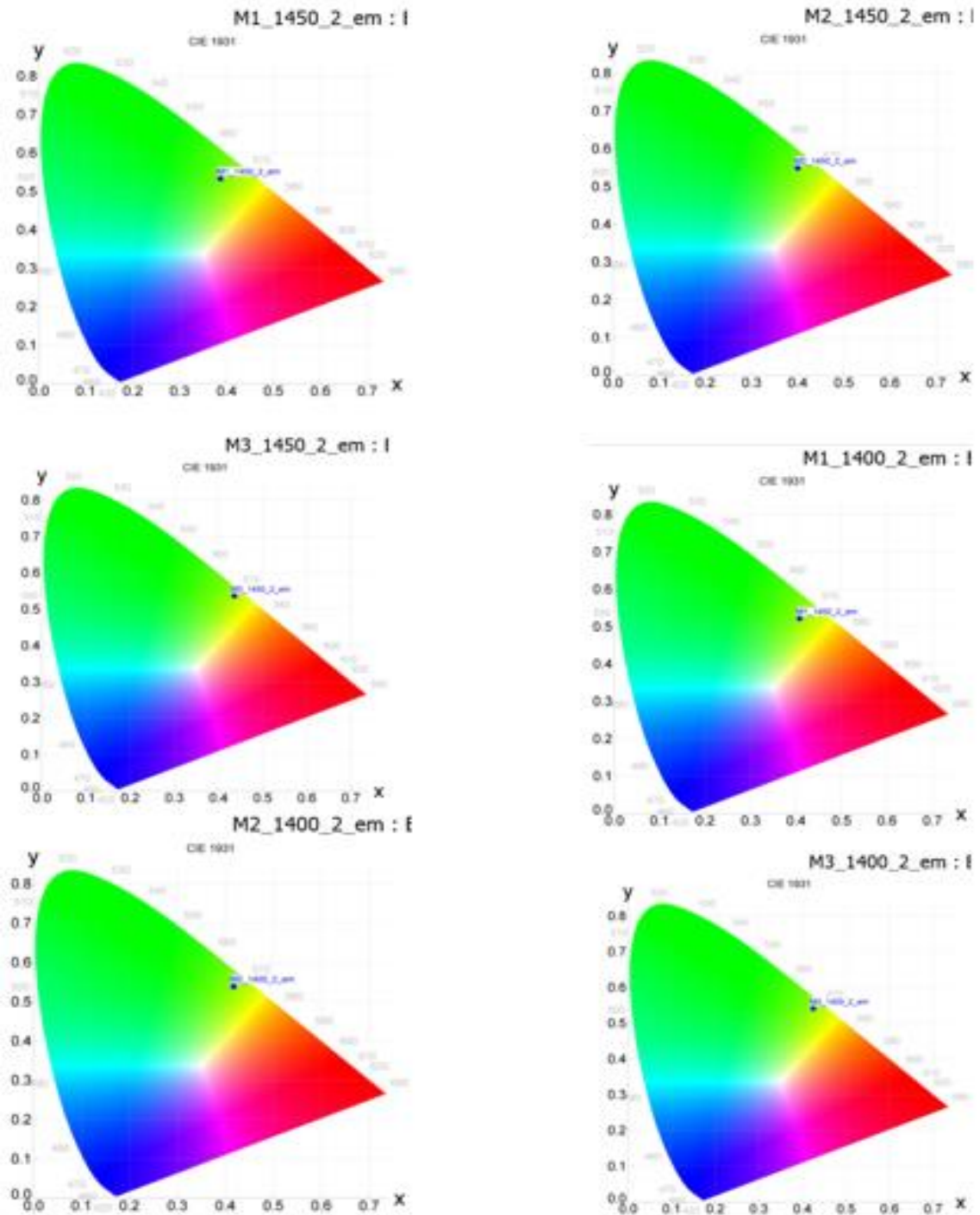
1350 °C		
	Excitation Maxima(nm)	Emission maxima(nm)
M1	329.6	566.5
M2	328.8	560
M3	331	566.5
M4	251.8	520.5
M5	336.2	523
M6	252.6	520.5

Excitation and Emission maxima at 1300° C

1300 °C		
	Excitation Maxima(nm)	Emission maxima(nm)
M1	332.2	552
M2	331.4	559
M3	333	558
M4	248.8	523
M5	348.6	523
M6	332.6	521.5

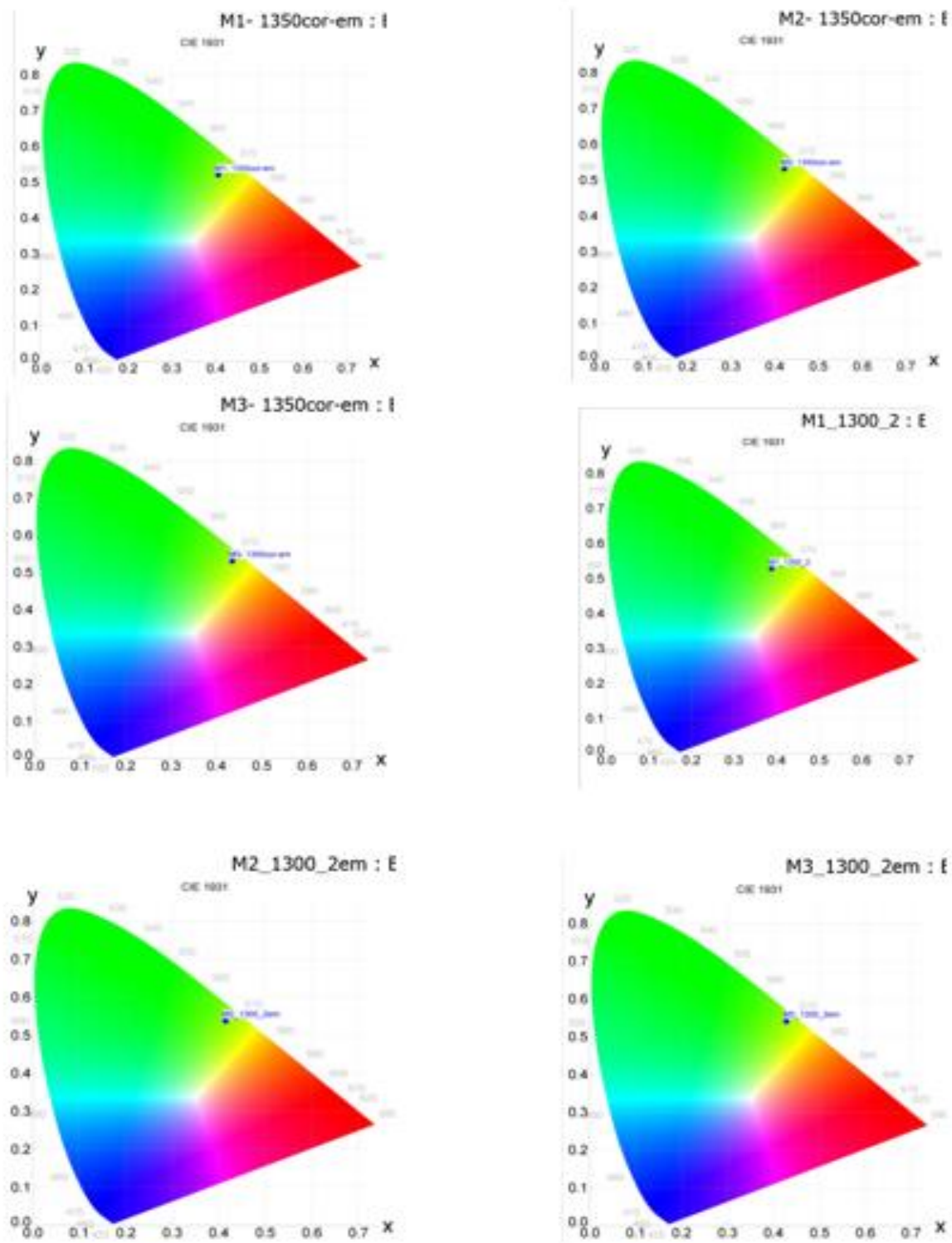
5.4. Χρωματικά CIE διαγράμματα

Στη συνέχεια (Εικόνα 45) δίνονται τα χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M1, M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1450° C και 1400°C



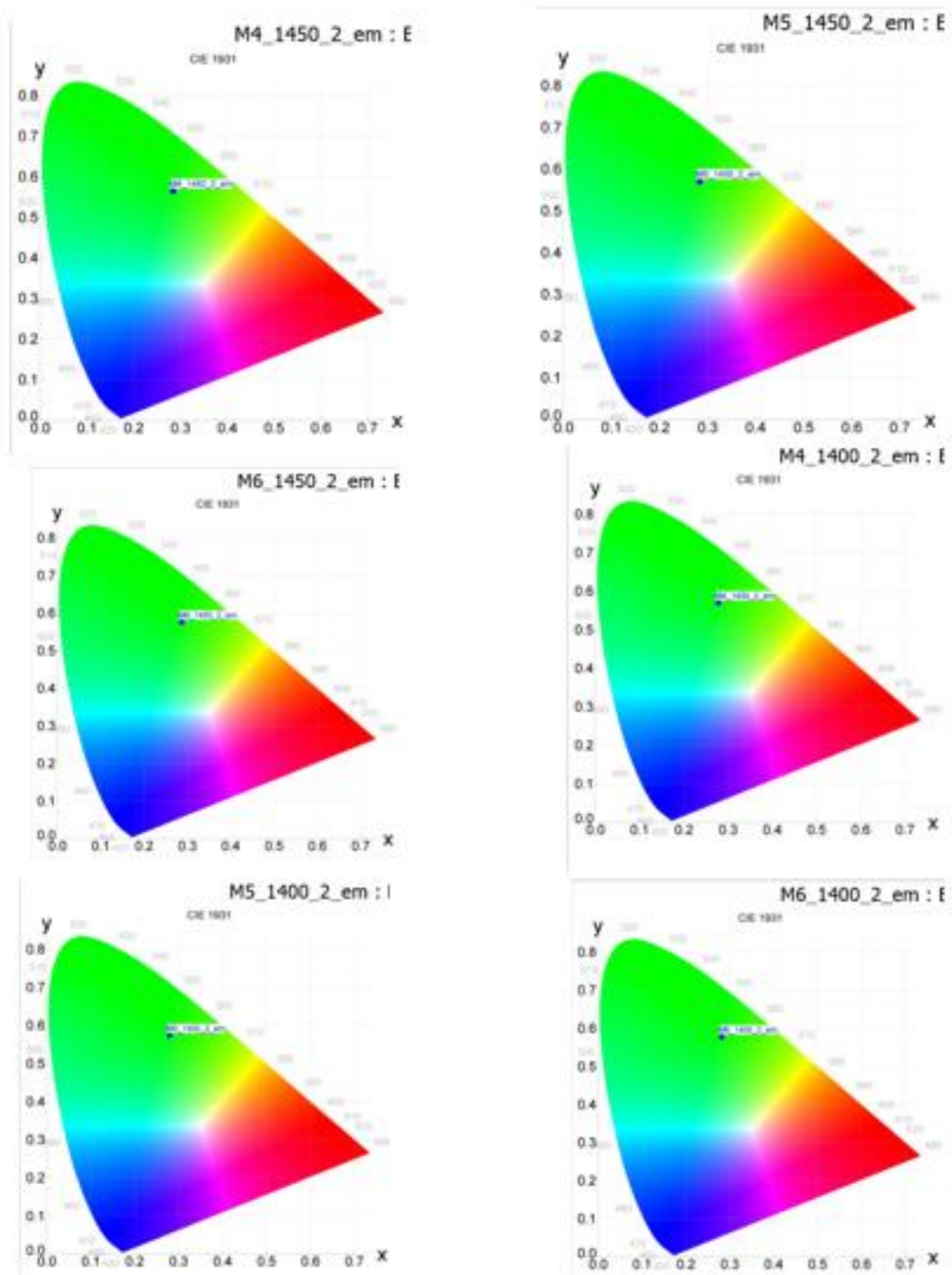
Εικόνα 45: Χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M1, M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1450° C και 1400°

Στη συνέχεια (Εικόνα 46) δίνονται τα χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M1, M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1350° C και 1300° C



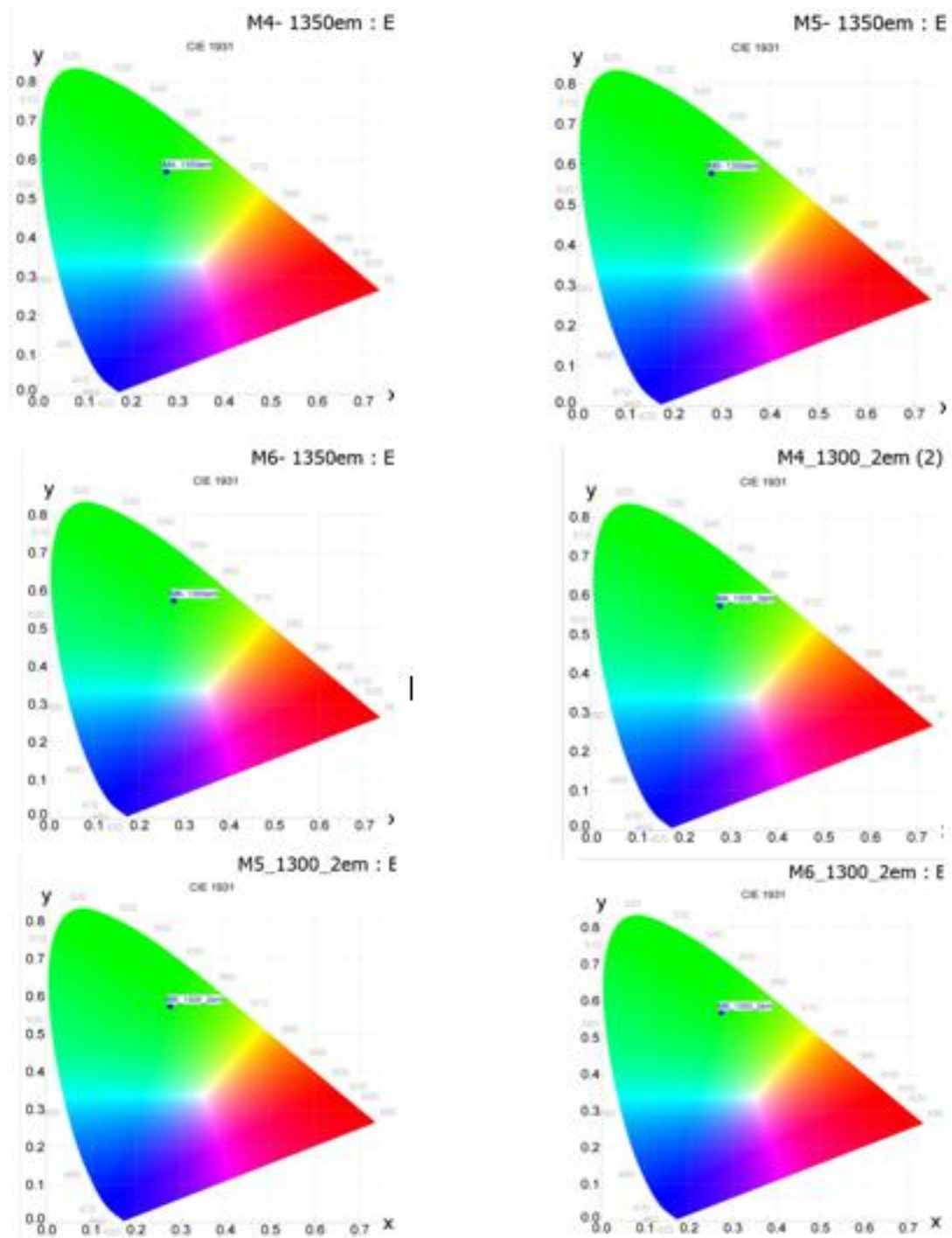
Εικόνα 46:Χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M1, M2 και M3 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1350° C και 1300 ° C

Στη συνέχεια (Εικόνα 47) δίνονται τα χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M4, M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1450° C και 1400° C



Εικόνα 47:Χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M4, M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1450° C και 1400 ° C

Στη συνέχεια (Εικόνα 48) δίνονται τα χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M4, M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1350° C και 1300° C



Εικόνα 48:Χρωματικά διαγράμματα CIE με τις συντεταγμένες(x,y) των χρωμάτων που εκπέμπουν οι σκόνες M4, M5 και M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1350° C και 1300 ° C

Από τα προηγούμενα χρωματικά διαγράμματα CIE προκύπτει ότι το χρώμα εκπομπής των M1,M2,M3 είναι στην πράσινη-κίτρινη περιοχή του ορατού φωτός, ενώ τα M4,M5,M6 στην πράσινη.

5.5. Κβαντική αποδοτικότητα

Παρακάτω στον Πίνακα 16 δίνονται οι παράμετροι(σχισμές-slits, μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής) για την μέτρηση της κβαντικής αποδοτικότητας

Πίνακας 16: Παράμετροι(σχισμές-slits, μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής) για την μέτρηση της κβαντικής αποδοτικότητας

Parameters for QE measurement

	Slits	λ_{ex} (nm)	Slits	λ_{em} (nm)
M1_1450_2	0.55	555	1.10	370
M2_1450_2	0.55	555	1.10	370
M3_1450_2	0.55	555	1.10	370
M4_1450_2	0.6	520	1.20	350
M5_1450_2	0.6	520	1.20	350
M6_1450_2	0.6	520	1.20	350
M1_1400_2	0.55	555	1.10	370
M2_1400_2	0.55	555	1.10	370
M3_1400_2	0.55	555	1.10	370
M4_1400_2	0.55	520	1.10	370
M5_1400_2	0.55	520	1.10	370
M6_1400_2	0.55	520	1.10	370
M1_1350_2	0.23	555	0.46	370
M2_1350_2	0.23	555	0.46	370
M3_1350_2	0.23	555	0.46	370
M4_1350_2	0.25	520	0.5	350
M5_1350_2	0.25	520	0.5	350
M6_1350_2	0.25	520	0.5	350
M1_1300_2	0.55	555	1.10	370
M2_1300_2	0.55	555	1.10	370
M3_1300_2	0.55	555	1.10	370
M4_1300_2	0.55	520	1.10	350
M5_1300_2	0.55	520	1.10	350
M6_1300_2	0.55	520	1.10	350

Στον πίνακα 17 που ακολουθεί καταγράφονται τα ποσοστά κβαντικής αποδοτικότητας % για τις σκόνες M1,M2,M3,M4,M5,M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300°C, 1350°C, 1400°C,1450°C.

Πίνακας 17: Ποσοστά κβαντικής αποδοτικότητας % για τις σκόνες M1,M2,M3,M4,M5,M6 στις θερμοκρασίες σύνθεσης 1300°C, 1350°C, 1400°C,1450°C.

Quantum efficiency

QE(quantum efficiency) +/- 3	1300 ° C	1350 ° C	1400 ° C	1450 ° C
M1	58%	56%	58%	56%
M2	65%	61%	56%	55%
M3	68%	53%	55%	54%
M4	38%	43%	42%	43%
M5	45%	53%	49%	50%
M6	48%	49%	52%	57%

Για την σκόνη $Sr_{2-x}Eu_xSiO_4$ υπάρχει μία τάση μείωσης της κβαντικής αποδοτικότητας όσο αυξάνεται η θερμοκρασία σύνθεσης, ενώ για την σκόνη $Sr_{1-x}Eu_xAl_2O_4$ υπάρχει μία τάση αύξησης της κβαντικής αποδοτικότητας όσο αυξάνεται η θερμοκρασία σύνθεσης. Λόγω του σφάλματος +/- 3 στην κβαντική αποδοτικότητα, η παραπάνω διαπίστωση μάλλον αφορά τις σκόνες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Eu^{2+} , αφού για τις σκόνες με μικρή περιεκτικότητα η διαφορά της αποδοτικότητας με βάση τη θερμοκρασία σύνθεσης είναι πολύ μικρή.

Μεγαλύτερη κβαντική αποδοτικότητα έχει η σκόνη M3 στους 1300°C, δηλαδή η σκόνη Sr_{2-x}Eu_xSiO₄ με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Eu²⁺ στη μικρότερη θερμοκρασία.

Επίσης, από τις σκόνες Sr_{1-x}Eu_xAl₂O₄ μεγαλύτερη κβαντική αποδοτικότητα έχει η σκόνη M6 στους 1450°C, δηλαδή η σκόνη με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Eu²⁺ στη μεγαλύτερη θερμοκρασία.

5.6. Χρόνος εξασθένησης φωταύγειας

Μπορεί να φανεί από τα διαγράμματα χρόνου παραμονής φωταύγειας ότι το υλικό SrAl₂O₄:Eu²⁺ έχει μακρόχρονη φωταύγεια. Η καμπύλη εξασθένησης της φωταύγειας υποδηλώνει ότι η διεργασία εξασθένησης περιλαμβάνει δύο καταστάσεις: η εξασθένηση της φωταύγειας του SrAl₂O₄:Eu²⁺ είναι πολύ γρήγορη στην αρχική κατάσταση και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά (Li , Imai , Yamada , Nishikubo , & Xu, 2007). Η αρχική ταχεία εξασθένηση της φωταύγειας που αντιστοιχεί στην εγγενή διάρκεια ζωής του Eu²⁺, ακολουθείται από τη μακρά εξασθένηση εξαιτίας της θερμικής παγίδευσης-αποπαγίδευσης των φορέων φορτίου (Xiao , Xiao , & Liu , 2011).

Σε γενικές γραμμές, η αργή διεργασία εξασθένησης της φωταύγειας είναι αυτή που καθορίζει την παραμονή του φωτός

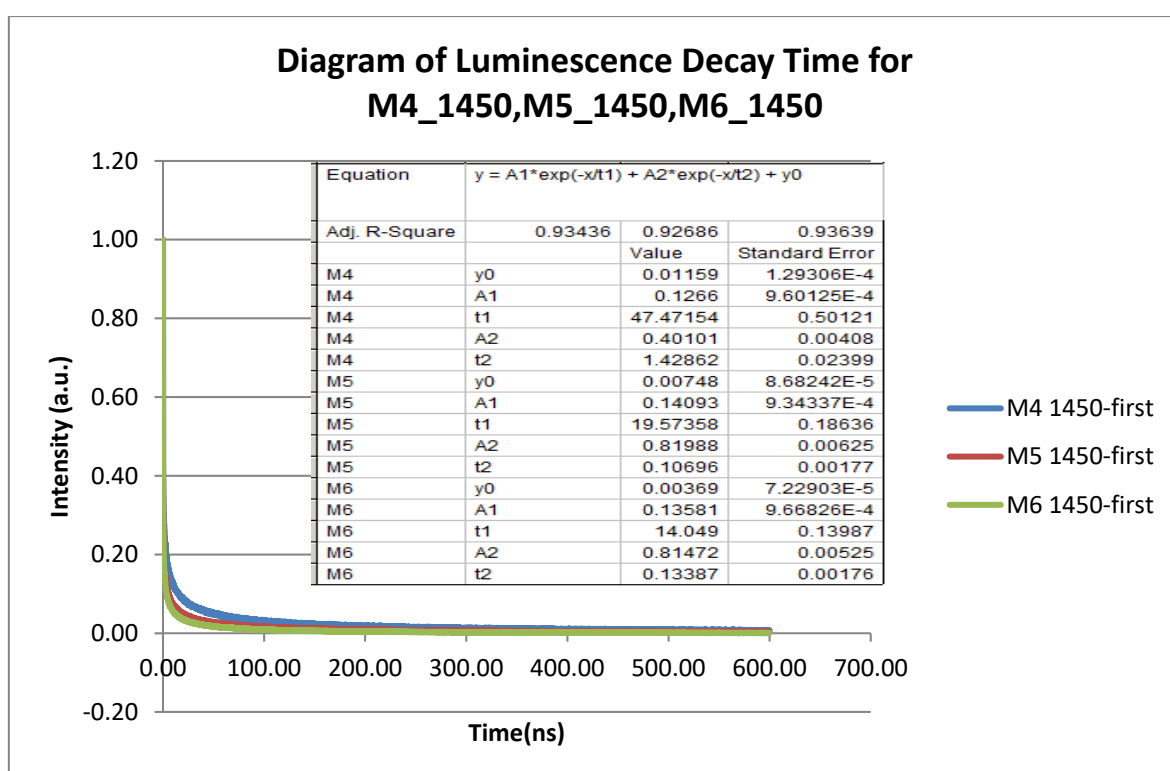
Είναι γνωστό ότι η καμπύλη αποσύνθεσης μπορεί να αναπαρασταθεί από την ακόλουθη εξίσωση (Xiao , Xiao , & Liu , 2011)

$$I = I_0 + A1 \exp (-t / \tau_1) + A2 \exp (-t / \tau_2)$$
 όπου I είναι η φωσφορίζουσα ένταση σε οποιαδήποτε στιγμή t μετά την απενεργοποίηση του φωτισμού διέγερσης, I₀ είναι η αρχική ένταση, A1 και A2 είναι σταθερές, t είναι ο χρόνος και τ₁ και τ₂ είναι οι χρόνοι εξασθένησης για τα εκθετικά συστατικά. Οι τιμές των τ₁ και τ₂ των φωσφοριζόντων μπορούν να ληφθούν από τις καμπύλες. Η υψηλότερη αρχική ένταση του SrAl₂O₄:Eu²⁺ μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία επαρκούς αριθμού ρηχών παγίδων, ενώ οι μεγαλύτεροι χρόνοι εξασθένησης μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία βαθύτερων παγίδων.

Κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα του χρόνου παραμονής της φωταύγειας(ένταση ακτινοβολίας(a.u.)-χρόνος εξασθένησης της(ns) μόνο για τις σκόνες με το αλουμίνιο M4,M5,M6, διότι μόνο αυτές παρουσιάζουν μακρόχρονη φωταύγεια, ενώ οι σκόνες με το πυρίτιο M1,M2,M3 έχουν βραχεία φωταύγεια και δεν είναι αρκετά σημαντικό να την μετρήσουμε στην παρούσα εργασία .

Επίσης είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι λόγω του περιορισμού του μηχανήματος όσον αφορά στον αριθμό των τιμών του άξονα x, οι μετρήσεις για την εξασθένιση της φωταύγειας έγιναν μέχρι τα 700(ns). Λόγω του ότι κανονικά η διάρκεια της φωταύγειας είναι μεγαλύτερη των 700 ns και δεν μπορούμε να ξέρουμε πότε σταματάει σε κάθε σκόνη, εξάγουμε συμπεράσματα για την διάρκεια της φωταύγειας τους μέσω των κλίσεων των καμπυλών.

Το διάγραμμα (Εικόνα 49) που ακολουθεί δείχνει την καμπύλη εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1450°C. Στον άξονα (x) δίνεται ο χρόνος (ns) και στον άξονα y η ένταση της ακτινοβολίας του φωτός (a.u.).

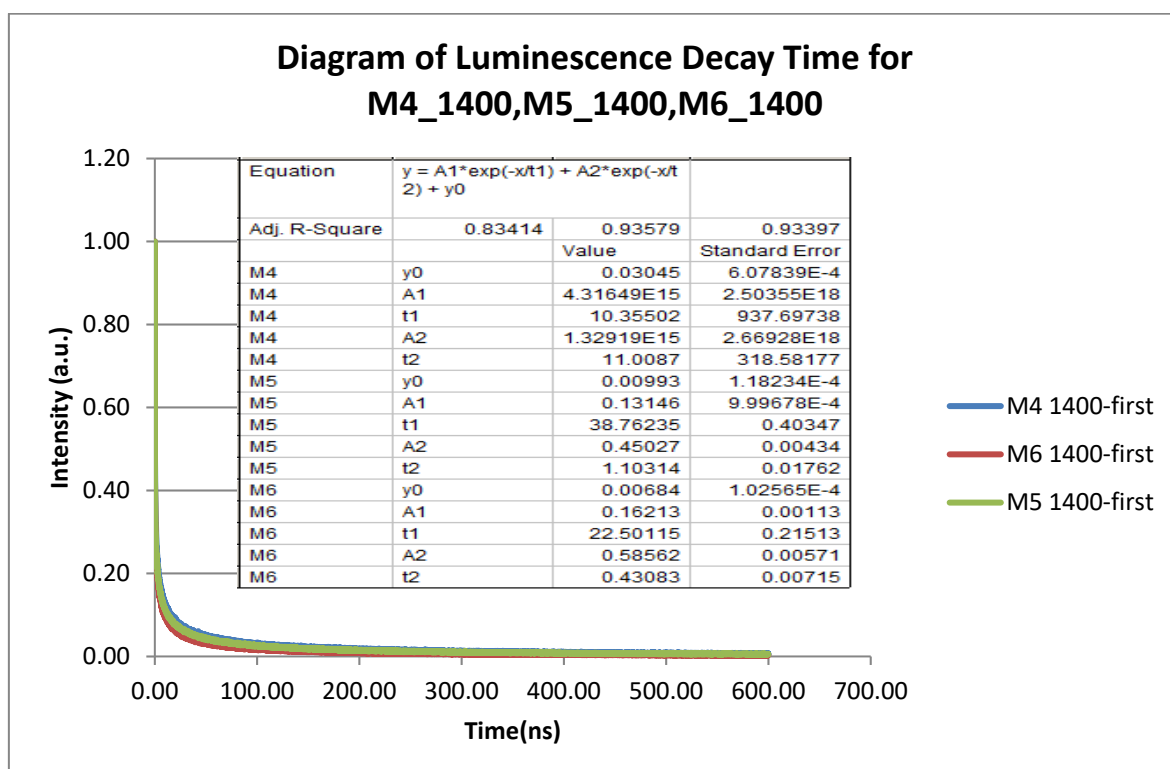


Εικόνα 49: Καμπύλη (χρόνου (ns)- έντασης της ακτινοβολίας του φωτός (a.u)) εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1450°C.

Από το διάγραμμα(χρόνου στον άξονα x(ns)-έντασης στον y(a.u) προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ένωση M6 έχει μεγαλύτερη διάρκεια χρόνου μέχρι την απόσβεση του φωτός γιατί η κλίση της καμπύλης ενώ αρχικά είναι μεγάλη, στη συνέχεια είναι μικρότερη για μεγάλες τιμές του χρόνου απόσβεσης, οπότε ο ρυθμός μείωσης της έντασης είναι μικρότερος. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η αργή διεργασία εξασθένισης της φωταύγειας καθορίζει την

παραμονή της φωταύγειας, άρα οι μεγάλες τιμές χρόνου καθορίζουν την παραμονή της φωταύγειας. Ακολουθούν με μικρότερη διάρκεια φωταύγειας οι ενώσεις M5 και M4 στη σειρά με μικρή μόνο διαφορά της μεταξύ τους διάρκειας φωταύγειας.

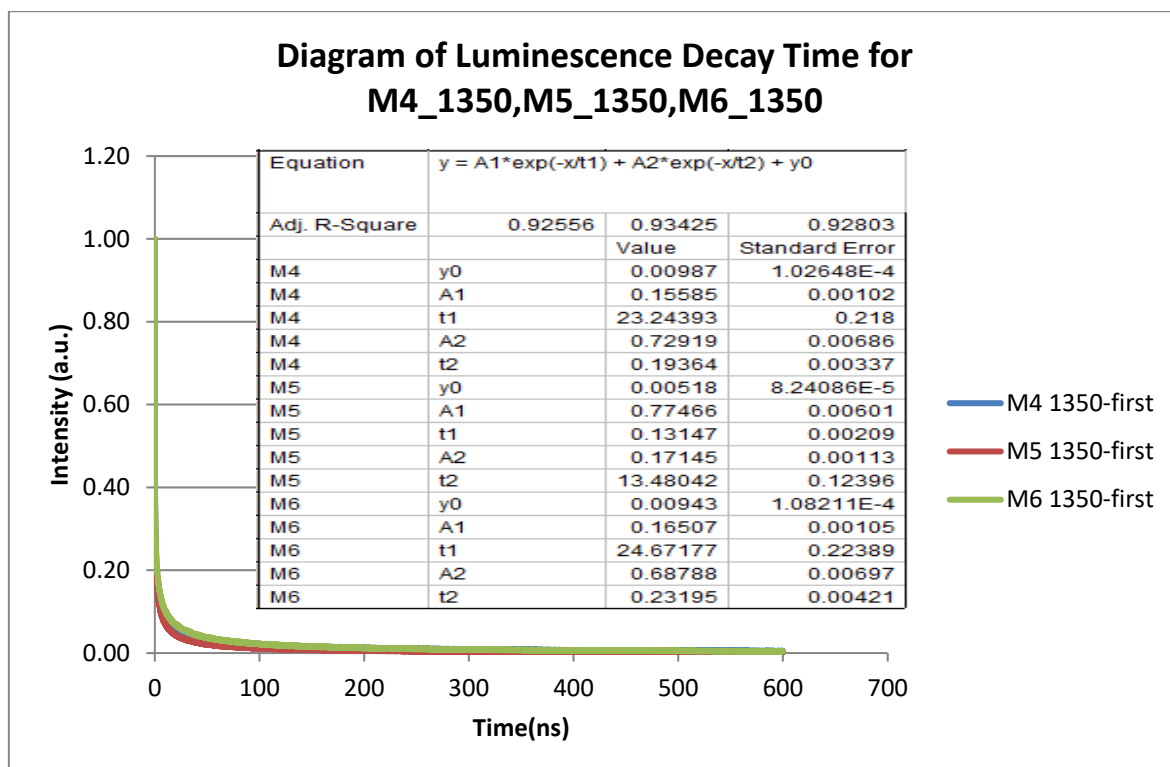
Το διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 50) δείχνει την καμπύλη εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1400°C. Στον άξονα (x) δίνεται ο χρόνος (ns) και στον άξονα y η ένταση της ακτινοβολίας του φωτός (a.u.).



Εικόνα 50: Καμπύλη (χρόνου (ns)- έντασης της ακτινοβολίας του φωτός (a.u)) εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1400°C.

Από το διάγραμμα σύμφωνα με τις κλίσεις των καμπυλών προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ένωση M6 έχει μεγαλύτερη διάρκεια χρόνου μέχρι την απόσβεση του φωτός. Ακολουθούν με μικρότερη διάρκεια φωταύγειας με πολύ μικρή διαφορά μεταξύ τους οι ενώσεις M5 και M4 στη σειρά.

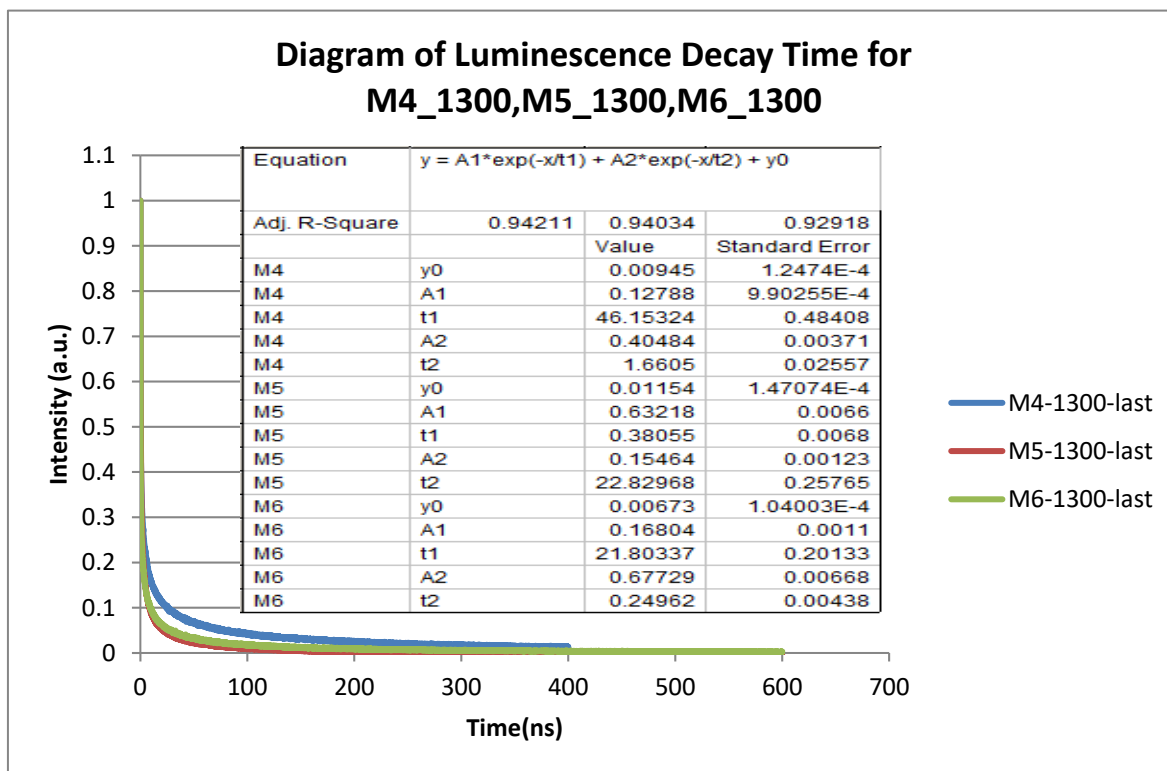
Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει την καμπύλη εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1350°C. Στον άξονα (x) δίνεται ο χρόνος (ns) και στον άξονα y η ένταση της ακτινοβολίας του φωτός (a.u).



Εικόνα 51: Καμπύλη (χρόνου (ns)- έντασης της ακτινοβολίας του φωτός (a.u)) εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1350°C.

Από το διάγραμμα σύμφωνα με τις κλίσεις των καμπυλών προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ένωση M5 έχει μεγαλύτερη διάρκεια χρόνου φωταύγειας μέχρι την απόσβεση του φωτός. Ακολουθούν με μικρότερη διάρκεια φωταύγειας οι ενώσεις M4 και M6 στη σειρά με τις καμπύλες των δύο τελευταίων ενώσεων να συμπίπτουν και να έχουν σχεδόν τους ίδιους χρόνους διάρκειας φωταύγειας.

Το διάγραμμα (Εικόνα 52) που ακολουθεί δείχνει την καμπύλη εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C. Στον άξονα (x) δίνεται ο χρόνος (ns) και στον άξονα y η ένταση της ακτινοβολίας του φωτός (a.u).



Εικόνα 52: Καμπύλη (χρόνου (ns)- έντασης της ακτινοβολίας του φωτός (a.u)) εξασθένισης της φωταύγειας για τις σκόνες M4, M5 και M6 σε θερμοκρασία σύνθεσης 1300°C.

Από το διάγραμμα σύμφωνα με τις κλίσεις των καμπυλών προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ενώσεις M5 και M6 έχουν μεγαλύτερη διάρκεια χρόνου με μικρή διαφορά μέχρι την απόσβεση του φωτός. Ακολουθεί με μικρότερη διάρκεια φωταύγειας η ένωση M4.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η πιο μακρά εξασθένιση της φωταύγειας συμβαίνει για τις σκόνες με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Eu^{2+} , δηλαδή για την M6 και την M5.

6. ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτή την εργασία διερευνήθηκε η σύνθεση με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης φωσφορίζουσών σκονών $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ και $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ και μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης σε συνδυασμό με την περιεκτικότητα στο ιόν ευρωπίου στις τελικές ιδιότητές τους. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν 4 θερμοκρασίες (1300°C, 1350°C, 1400°C και 1450°C) και 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις Eu^{2+} στον κρύσταλλο. Οι αναλύσεις περιλάμβαναν μετρήσεις της κοκκομετρικής κατανομής των σκονών, αναλύσεις με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Περίθλαση Ακτίνων Χ και οπτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

Πυριτικό άλας στροντίου

Οι σκόνες ορθοπυριτικού άλατος στροντίου ($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$) που έχουν ενεργοποιηθεί με προσθήκη Eu^{2+} χρησιμοποιούνται ως πράσινα ή κίτρινα φωσφορίζοντα υλικά για την κατασκευή λευκών LEDs επειδή είναι σταθερά κάτω από την υψηλή ισχύ ακτινοβολίας και την υψηλή θερμοκρασία αλλά και ανθεκτικά στη ρητίνη συσκευασίας.

Γενικά το $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ έχει υψηλή αποδοτική μετατροπή φωτός όταν διεγείρεται με NUV και μπλε φως. Το κέντρο της φωταύγειας στο πλέγμα του θεωρείται ότι είναι ότι είναι το ιόν του Eu^{2+} το οποίο εμφανίζει ηλεκτρονιακές μεταβάσεις f-d.

Τα αποτελέσματα μετρήσεων από την ανάλυση της κατανομής μεγέθους σωματιδίων (PSD) των διαφορετικών κόνεων που παρασκευάστηκαν έδειξαν ότι αυτές παρουσίασαν σχετικά ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων που κυμαινόταν ανάμεσα στα 0,4 έως 70 μέχρι 200 μm ανάλογα με τη θερμοκρασία της κατεργασίας. Σε γενικές γραμμές με αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας παρατηρείται μικρή αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων. Η κοκκομετρία μιας τέτοιας σκόνης είναι σημαντική παράμετρος αφού οι λεπτόκοκκες σκόνες επιδεικνύουν υψηλότερη ένταση εκπομπής. Οι αναλύσεις στο SEM έδειξαν ότι οι σκόνες που παρασκευάστηκαν είχαν ακανόνιστο σχήμα και σχετικά μεγάλο μέγεθος σωματιδίων που αύξαινε με τη θερμοκρασία κατεργασίας η οποία επίσης ευνοούσε τη συσσωμάτωση.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X έδειξε ότι τα δείγματα της σκόνης $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ είναι μίγματα του ορθορομβικού συστήματος $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ με την ομάδα χώρου $Pnma$ και μονοκλινούς συστήματος $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ με την ομάδα χώρου $P21/n$.

Η μελέτη των χρωματικών διαγραμμάτων CIE έδειξε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε Eu^{2+} το χρώμα εκπομπής της σκόνης γίνεται όλο και πιο κίτρινο από την πράσινη χρωματική περιοχή.

Η ανάλυση των φασμάτων εκπομπής οδήγησε στη διαπίστωση ότι όσο μεγαλώνει η περιεκτικότητα σε Eu^{2+} τόσο υπάρχει η τάση να μικραίνει η θερμοκρασία σύνθεσης του υλικού στην οποία παρουσιάζεται η μέγιστη ένταση ακτινοβολίας εκπομπής. Ωστόσο η μεγαλύτερη ένταση εκπομπής μετρήθηκε στα δείγματα που συντέθηκαν στους 1450°C . Όσον αφορά στην επίδραση της περιεκτικότητας σε ευρώπιο στην ένταση εκπομπής, οι μετρήσεις έδειξαν ότι τα δείγματα με 5 και 2% Ευρώπιο παρουσίαζαν την μεγαλύτερη ένταση. Την ίδια τάση ακολουθούσε και η αποδοτικότητα η οποία παρουσίαζε τις μέγιστες τιμές της στα δείγματα που περιείχαν 2 και 5% Ευρώπιο.

Αργλικό άλας στροντίου

Όλοι μηχανισμοί μεγάλης διάρκειας φωταύγειας που περιγράφονται στη βιβλιογραφία περιλαμβάνουν τη δημιουργία μεταναστευτικών φορέων φορτίου κατά τη διέγερση που εντοπίζονται στα κέντρα παγίδευσης (Matsuzawa, Aoki, Takeuchi, & Murayam, 1996) . Η αιτία της παραμονής φωταύγειας είναι η θερμική διέγερση και βαθμιαία απελευθέρωση φορτίου από τα κέντρα παγίδευσης με τον προκύπτοντα ανασυνδυασμό. (Cordoncillo , Julian-lopez, & Martínez , 2009)

Για τον μηχανισμό φωταύγειας του στο $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ γνωρίζουμε ότι το κέντρο της φωταύγειας είναι το Eu^{2+} , η μακρά διάρκεια φωταύγειας οφείλεται στη βαθμιαία απελευθέρωση φορέων φορτίου από τα κέντρα παγίδευσης και ότι το Eu^{2+} επαναφορτίζεται κατά τη διάρκεια της διέγερσης.

Παρόλα αυτά υπάρχουν ακόμη πολλά που πρέπει να ξεκαθαριστούν: το είδος των φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές), οι καταστάσεις σθένους των ενεργοποιητών κατά τη διάρκεια της διέγερσης και της φωταύγειας, η φύση των κέντρων παγίδευσης, εάν αποδίδουν μόνο οι διεργασίες με θερμική διέγερση ή υπάρχει ενδεχομένως και άλλος τρόπος.

Οι αναλύσεις που έγιναν στις σκόνες που παρασκευάστηκαν σε αυτό το σύστημα έδειξαν τα ακόλουθα:

Οι μετρήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων παρουσίασαν κατανομές πολύ ευρύτερες από τις κατανομές που είχαν οι αντίστοιχες σκόνες πυριτικού στροντίου. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι κατανομές που προέκυψαν ήταν δίκορφες υποδηλώνοντας ανομοιογένεια και έντονη συσσωμάτωση. Τα μεγέθη σωματιδίων σε αυτή την περίπτωση κυμάνθηκαν ανάμεσα στα 0,3 έως 100 μέχρι 1000 μm ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Οι αναλύσεις με το SEM έδειξαν ότι τα σωματίδια που παρασκευάστηκαν είχαν ακανόνιστο σχήμα σωματιδίων και ήταν αρκετά μεγάλα σε μέγεθος. Η αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης ευνοούσε την περαιτέρω αύξηση του μεγέθους αλλά και την ενίσχυση της συσσωμάτωσης.

Η ανάλυση XRD φανέρωσε ότι οι σκόνες αποτελούνται μόνο από την μονοκλινή β φάση του SrAl_2O_4 (πρότυπο (PDF# 34-0379)).

Τα χρωματικά διαγράμματα CIE έδειξαν ότι τα μήκη κύματος όλων των φασμάτων εκπομπής για όλες τις σκόνες αναξαρτήτως περιεκτικότητας σε Eu^{2+} σχεδόν συμπίπτουν, δηλαδή δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή ως προς το χρώμα εκπομπής ανάμεσα στις τρεις διαφορετικές σκόνες που παρασκευάστηκαν. Άλλωστε και τα διαγράμματα εκπομπής και η μέτρηση των ποσοστών κβαντικής αποδοτικότητας επιβεβαίωσαν ότι, όπως ήταν αναμενόμενο, όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα σε Eu^{2+} , ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας σύνθεσης, αυξανόταν και η ένταση της φωταύγειας και φυσικά το ίδιο ίσχυε και για το ποσοστό αποδοτικότητας.

Επίσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε δισθενές ιόν ευρωπαϊού, με την εξαίρεση κάποιων μικρών αποκλίσεων, μειωνόταν το μήκος κύματος της εκπομπής. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα (Luan, Guo, & Huang, 2009) σύμφωνα με τα οποία η αύξηση του λόγου Sr / Al σε αυτό το σύστημα και άρα η μείωση της περιεκτικότητας σε ευρώπιο, προκαλεί μετατόπιση της εκπομπής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Γενικά η βιβλιογραφία αναφέρει ότι αυτό το σύστημα παρουσιάζει μία ασύμμετρη εκπομπή σε θερμοκρασία δωματίου (Matsuzawa, Aoki, Takeuchi, & Murayam, 1996), ενώ στα 4 K εμφανίζεται μια πρόσθετη ζώνη (Chernov, Piters, Meléndrez, Yen, Cruz-Zaragoza, & Barboza-Flores, 2007).

Τέλος, η μέτρηση του χρόνου εξασθένισης της φωταύγειας απέδειξε ότι το υλικό $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ έχει μακρόχρονη φωταύγεια. Η καμπύλη εξασθένισης δείχνει μια πολύ γρήγορη αρχική εξασθένιση και στη συνέχεια σταδιακή μείωση της εξασθένισης σε απόλυτη συμφωνία με τη βιβλιογραφία.

Τη μεγαλύτερη διάρκεια του χρόνου εξασθένισης ανάμεσα στα δείγματα που παρασκευάστηκαν την παρουσίασαν οι σκόνες που είχαν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ευρώπιο.

Τελικά, συγκρίνοντας τα δύο συστήματα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για το σύστημα πυριτικού στροντίου η καταλληλότερη θερμοκρασία σύνθεσης είναι αυτή των 1300°C , ενώ για το σύστημα του αργλικού στροντίου αυτή των 1450°C .

Την μεγαλύτερη κβαντική αποδοτικότητα έχει η σκόνη πυριτικού στροντίου, Sr₂-xEu_xSiO₄, με 5% πρόσμειξη δισθενούς ευρωπίου μετά από σύνθεση στους 1300°C.

Επίσης, από τις σκόνες του συστήματος αργλικού στροντίου, Sr₁-xEu_xAl₂O₄, μεγαλύτερη κβαντική αποδοτικότητα έχει πάλι η σκόνη με την μεγαλύτερη πρόσμειξη, 5%, ευρωπίου, αλλά μετά από σύνθεση στους 1450°C.

Ωστόσο καμία από τις σκόνες δεν εκδηλώνει μεγάλο ποσοστό κβαντικής αποδοτικότητας, όπως άλλες εμπορικές σκόνες που εκδηλώνουν πάνω από 90% και αυτό θα πρέπει να αποδοθεί στην έντονη συσσωμάτωση των σωματιδίων και το σχετικά μεγάλο μέγεθός τους λόγω της μεθόδου σύνθεσης.

6.1. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Μελέτη της διεργασίας λειοτριβήσης των κόνεων ώστε να μειωθεί το συσσωμάτωμα και το μέγεθος των κόκκων.
- Παρασκευή των δύο συστημάτων από τις σκόνες με άλλες μεθόδους και κυρίως από πρόδρομα αντιδραστήρια.
- Σύνθεση των σωματιδίων στη νανοκλίμακα και αποτελεσματική διερεύνηση του τρόπου αποφυγής συσσωμάτωσης.



BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

(n.d.).

Cordoncillo , E., Julian-lopez, B., & Martínez , M. (2009). New insights in the structure–luminescence relationship of Eu:SrAl₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds*, σσ. 693–697.

Dutton, H. J. (1998). *Understanding Optical Communications*. IBM Corporation.

Kricka , L., & Stanley , P. (2002). *Bioluminescence And Chemiluminescence: Progress And Current Applications*. Singapore: World Scientific.

Lee, J., & Kim, Y. (2009). A correlation between a phase transition and luminescent properties of Sr₂SiO₄: Eu²⁺ prepared by a flux method. *Journal of Ceramic Processing Research*, σ. 81~84.

Liceti, F. (1640). *Light Eosphorus sive de lapide Bononiensi*. Bologna: Bologna University Library.

Lin, Y., Tang, Z., Zhang, Z., Wang, X., & Zhang, J. (2001, Αύγουστος). Preparation of a new long afterglow blue-emitting Sr₂MgSi₂O₇-based photoluminescent phosphor. *Journal of Materials Science Letters*, σσ. 1505–1506.

Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., & Murayam, Y. (1996). A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺. *J. Electrochem. Soc.*, 146(8), σσ. 2670 - 2673.

Palilla, F., Levine, A., & Tomkus, M. (1968). *J. Electrochem. Soc.*

Poort, S., Blokpoel, W., & G.Blasse. (1995). Luminescence of Eu²⁺ in barium and strontium aluminate and gallate. *Chemistry of materials*, σσ. 1547-1551.

Wybourne, B. (1965). *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publishers.

Yao, S., & Chen, D. (2007, Δεκέμβριος). Luminescent properties of Li₂ (Ca_{0.99}, Eu_{0.01}) SiO₄: B³⁺ particles as a potential bluish green phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. *Central European Journal of Physics*, σσ. 558–569.

Yen, W., Shionoya , S., & Yamamoto, H. (2007). *Phosphor Handbook*. Boca Raton: CRC Press.

Abbruscato, V. (1971). *J. Electrochem. Soc.*

-
- Adachi, G., Imanaka, N., & Kang, Z. (2005). *Binary Rare Earth Oxides*. Netherlands: Springer.
- Barry, T. (1968). Fluorescence of Eu²⁺-Activated Phases in Binary Alkaline Earth Orthosilicate Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, σσ. 1181-1184.
- Blasse, G., Wanmaker, W., Ter Vrugt, J., & Bril, A. (1968). Fluorescence of Eu²⁺-activated silicates. *Philips Research Reports*, σσ. 189–200.
- Blasse, G., & Grabmaier, B. (1994). *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag.
- Brock, W. (1993). *Norton History of Science*. W W Norton & Co Inc.
- Brown, D., Ma, B.-M., & Chen, Z. (2002, Απρίλιος 25). Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, σσ. 432–440.
- Chen, R., Wang, Y., Hu, Y., Hu, Z., & Liu, C. (2008). Modification on luminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor by Yb³⁺ ions doping. *Journal of Luminescence*, σσ. 1180–1184.
- Chernov, V., Pitors, T., Meléndrez, R., Yen, W., Cruz-Zaragoza, E., & Barboza-Flores, M. (2007). Photoluminescence, afterglow and thermoluminescence in irradiated with blue and UV light. *Radiation Measurements*, σσ. 668-671.
- Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M.-H., Garcia, A., & Le Mercier, T. (2005). Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺. *Chemistry of Materials*, σσ. 3904-3912.
- Dorenbos, P. (2002). Crystal field splitting of lanthanide 4fⁿ–15d-levels in inorganic compounds. *Alloys and Compounds*, σσ. 156-159.
- Dorenbos, P. (2003, Αύγουστος). Energy of the first 4f⁷→4f⁶5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, σσ. 239-260.
- Dowling, J. (1987). *The Retina: An Approachable Part of the Brain*. Belknap Press of Harvard University Press.
- Dutczak, D., Milbrat, A., Katelnikovas, A., Meijerink, A., Ronda, C., & Jüstel, T. (2012, Σεπτέμβριος). Yellow persistent luminescence of Sr₂SiO₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *Journal of Luminescence*, σ. 2398.

-
- Encyclopaedia Britannica*. (n.d.). Ανάκτηση Αύγουστος 23, 2019, από britannica.com:
<https://www.britannica.com/science/luminescence/Luminescence-excitation>
- Garcia Sole, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
- Geijer, B. (1788). *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre*.
- Haase, M., & Schafer, H. (2011, Μαΐου 30). Upconverting Nanoparticles. *Angewandte Chemie int ed*, σσ. 5808-5829.
- Haitz, R., Craford, M., & Weissman, R. (1995). Light-emitting diodes. Στο M. Bass, *Handbook of optics* (σσ. 463-501). McGraw-Hill , USA: Optical Society Of America.
- Harvey, E. (1957). *A HISTORY OF LUMINESCENCE*. Philadelphia: American Philosophical Society.
- Haxel, G., Hedrick, J., & Orris, G. (2002). Rare earth elements: critical resources for high technology. *USGS*.
- Holsa, J. (2009). Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence. *Electrochemical Society Interface*.
- Hsu, W., Wu, W., & Lu, C. (2003, Νοέμβριος). Synthesis and luminescent properties of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺ phosphors. *Materials Science and Engineering*, σσ. 40-44.
- Hu, Y., Zhuang, W., Hao, J., Huang, X., & He, H. (2012, Ιανουάριος). Preparation mechanism and luminescence of Sr₂SiO₄: Eu phosphor from (Sr, Eu)CO₃@SiO₂ core-shell precursor. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, σσ. 6-11.
- Humphries , M. (2011). Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. *JOUR*, σσ. 143-158.
- Jang, H., & Jeon, D. (2007, Ιανουάριος 23). Yellow-emitting Sr₃SiO₅:Ce³⁺,Li⁺ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*.
- Janotti , A., & Van de Walle, C. (2005). Oxygen vacancies in ZnO. *Physics Letters*, σσ. 122102-122103.

-
- Katsumata, T., Sakaia, R., Komuroa, S., Morikawaa, T., & Kimura, H. (1999). Growth and characteristics of long duration phosphor crystals. *Journal of Crystal Growth*, σσ. 869-871.
- Kilbourn, B. (1985). Lanthanides and Yttrium (Raw Materials for Advanced and Engineered Ceramics). Στο W. Smothers, *Conference on Raw Materials for Advanced and Engineered Ceramics*. The American Ceramics Society, Inc.
- Koechner, W. (2006). *Solid-State Laser Engineering*. Springer.
- Kowatari, M., Koyama, D., Satoh, Y., Iinuma, K., & Uchida, S. (2002, Μάρτιος 21). The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation. *Science Direct*, σσ. 431-439.
- Kroger, F. (1948). *Some Aspects of Luminescence of Solids*. Amsterdam: Elsevier.
- Li, C., Imai, Y., Yamada, H., Nishikubo, K., & Xu, C. (2007). One-Step Synthesis of Luminescent Nanoparticles of Complex Oxide, Strontium Aluminate. *American Ceramic Society*, σσ. 2273 - 2275.
- Lin, Y., Tang, Z., & Zhang, Z. (2001). Preparation of long-afterglow Sr₄Al₁₄O₂₅-based luminescent material and its optical properties. *Materials Letters*, σσ. 14-18.
- Lu, C., Chen, C., & Bhattacharjee, B. (2006, Οκτώβριος). Sol- Gel Preparation and Luminescence Properties of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Phosphors. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, σσ. 706 - 711.
- Luan, L., Guo, C., & Huang, D. (2009). Effect of Al/Sr Ratio on Properties of Strontium Aluminate Long Lasting Phosphor. *Journal of Inorganic Materials*.
- Maldiney, T., Richard, C., Seguin, J., Wattier, N., Bessodes, M., & Scherman, D. (2011, Φεβρουάριος 3). Effect of Core Diameter, Surface Coating, and PEG Chain Length on the Biodistribution of Persistent Luminescence Nanoparticles in Mice. *ACS Nano*, σσ. 854-862.
- Miyamoto, Y., Kato, H., Honna, Y., Yamamoto, H., & Ohmi, K. (2009). An orange-emitting, long-persistent phosphor, Ca₂Si₅N₈:Eu²⁺,Tm³⁺. *Journal of Electrochemical Society*, σσ. J235-J241.

-
- Pan, Z., Lu, Y.-Y., & Liu, F. (2011, Νοέμβριος 20). Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates. *Nature Materials*, σσ. 58-63.
- Park, J., Lim, M., Kim, C., Park, H., Park, J., & Cho, S. (2004). White light-emitting diodes of gan-based Sr₂PiO₄ : Eu and luminescent properties. *Applied Physics Letters*, σσ. 683-685.
- Park, B., Park, H., Oh, J., Oh, J., & Do, Y. (2012). Selecting Morphology of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ Phosphors for Minimizing Scattering Loss in the pc-LED Package. *J. Electrochem. Soc.*, σσ. J96-J106.
- Poelman, D., Avci, N., & Smet, P. (2009, Ιανουάριος 5). Measured luminance and visual appearance of multi-color persistent phosphors. *Optics Express*, σσ. 358-364 .
- Prodjosantoso, A., & Kennedy, B. (2002). Synthesis and Evolution of the Crystalline Phases in Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄. *Journal of Solid State Chemistry*, σσ. 229-236.
- Resende, L., & Morais, C. (2010). Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps – Leaching experiments. *Minerals Engeneering*, σσ. 277-280. Ανάκτηση από <https://www.slideshare.net/chelyta2010/recuperacion-tierras-raras-de-un-pc>
- Roesky, P. (2010). *Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ronda, C. (1995, Ιούλιος 15). Phosphors for lamps and displays: an applicational view. *Journal of Alloys and Compounds*, σσ. 534-538.
- Ronda, C. R. (2008). *Luminescence: From Theory to Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Rotman, S. R. (1997). *Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications*. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers.
- Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, G. S., & Merz, C. (2011). *Study on Rare Earths and Their Recycling*.
- Schulze, A., & Müller-Buschbaum, H. (1981). Zur Verbindungsbildung von MeO: M₂O₃. IV. Zur Struktur von monoklinem SrAl₂O₄†. *ZAAC-Journal of Inorganic and General Chemistry*, σσ. 205-210.

-
- Sun, X., Zhang, J., Zhang, X., Luo, Y., & Wang, X. (2008). A green-yellow emitting β -Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphor for near ultraviolet chip white-light-emitting diode. *Journal of Rare Earths*, σσ. 421-424.
- Suyver, J., & Meijerink, A. (2002). Europium safeguards the euro. *Chemisch Weekblad*, σσ. 12-13.
- Takasaki, H., Tanabe, S., & Hanada, T. (1996). Long-Lasting Afterglow Characteristics of Eu, Dy Codoped SrO-Al₂O₃ Phosphor. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, σσ. 322-326.
- Van den Eeckhout , K., Smet, P., & Poelman, D. (2010, Απρίλιος 6). Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* , σσ. 2536-2566.
- Van den Eeckhout , K., Smet, P., & Poelman, D. (2009). Persistent luminescence in rare-earth codoped Ca₂SisNs:Eu". *Journal of luminescence*, 1140–1143.
- Virk, H. S. (2015, Ιανουάριος). History of Luminescence from Ancient to Modern Times. *Defect and Diffusion Forum*(361), σσ. 1-13. Ανάκτηση από • https://www.researchgate.net/publication/270903351_History_of_Luminescence_from_Ancient_to_Modern_Times
- Vitola, V., Millers, D., Bite, I., Smits , K., & Spustaka, A. (2019, Αύγουστος 6). Recent progress in understanding the persistent luminescence in SrAl₂O₄:Eu,Dy. *Materials Science and Technology*.
- Wu, Z., Shi, J., Wang, J., Wu, H., Su, Q., & Gong, M. (2006, Δεκέμβριος). Synthesis and luminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺ green-emitting phosphor for white LEDs. *Materials Letters*, σσ. 3499-3501.
- Xiao , L., Xiao , Q., & Liu , Y. (2011, Ιανουάριος). Preparation and characterization of flower-like SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphors by sol-gel process. *Journal of Rare Earths*, σσ. 39-43.
- Xie, R., Hirosaki, N., & Mitomo, M. (2006, Δεκέμβριος 11). Wavelength-tunable and thermally stable Li- α -sialon:Eu²⁺ oxynitride phosphors for white light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*.
- Yamamoto, H., & Matsuzawa, T. (1997). Mechanism of long phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺ , Dy³⁺ and CaAl₂O₄:Eu²⁺ , Nd³⁺. *Journal of Luminescence*, σσ. 287–289.

-
- Yang, J., Yang, L., Liu, W., Zhang, Y., Fan, H., Wang, Y., . . . Wang, D. (2009, Απρίλιος). Luminescence behavior of Eu^{3+} in $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Bi}^{3+})$ and $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{Bi}^{3+})$. *Journal of Rare Earths*, σ. 323.
- Yang, X.-M., & Le Bas, M. (2004). Chemical compositions of carbonate minerals from Bayan Obo, Inner Mongolia, China: implications for petrogenesis. *Lithos*, σσ. 97 – 116.
- Yao, S., & Chen, D. (2008, Απρίλιος). 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. *Optics & Laser Technology*, σσ. 466-471.
- Zukauskas, A., Shur, M., & Gaska, R. (2001). *Introduction to Solid-State Lighting*. Troy NY.