

Corso di Laurea magistrale in Scienza dei materiali

Tesi di Laurea

Sintesi e caratterizzazione di fosfori e nano fosfori a base di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ per LEDs a luce bianca.

Relatore

Ch.mo Prof. Pietro Riello

Relatore

Dr. Francesco Enrichi

Laureando

Andrea Gonizzi Barsanti

Matricola 810675

Anno Accademico

2012 / 2013

INDICE

CAPITOLO 1: I LED

1.1	Introduzione.....	3
1.2	Principi di funzionamento dei LEDs.....	5
1.3	Materiali utilizzati per costruire i chip LED.....	7
1.4	Metodi per ottenere luce bianca.....	8
1.5	Grandezze illuminotecniche.....	14
1.6	Scopo della tesi.....	17

CAPITOLO 2: I FOSFORI

2.1	La fotoluminescenza.....	18
2.2	La teoria del campo cristallino.....	20
2.3	Proprietà ottiche delle terre rare.....	22
2.4	Caratteristiche dei fosfori per luce bianca.....	25
2.5	Proprietà di luminescenza Eu^{3+} e Eu^{2+}	26

CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE

3.1	Introduzione.....	28
3.2	Reazione allo stato solido.....	28
3.3	Sintesi dei campioni.....	29
3.3.1	Materiali utilizzati.....	29
3.3.2	Procedura sperimentale.....	29
3.4	Sintesi nano fosfori.....	32
3.4.1	Sintesi Stober.....	32
3.4.2	Sintesi Pechini.....	35
3.4.3	Materiali utilizzati.....	36
3.4.4	Procedura sperimentale.....	36
3.5	Tecniche di caratterizzazione.....	38
3.5.1	Fotoluminescenza.....	38

CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1	Analisi dei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$ sintetizzati per reazione allo stato solido.....	40
4.1.1	PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:x\text{Eu}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti 4 ore.....	42
4.1.2	PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:x\text{Eu}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti 2 ore.....	46
4.1.3	PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:x\text{Eu}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti 1 ora.....	49
4.1.4	PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:x\text{Eu}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) in aria.....	52
4.1.5	Confronti.....	55
4.1.6	Tempi di vita.....	58
4.1.7	XRD.....	61
4.1.8	Punto di colore.....	64
4.2	Analisi dei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,1\text{EuyMn}$ sintetizzati per reazione allo stato solido.....	66
4.2.1	Risultati PL e PLE campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,1\text{EuyMn}$	66
4.2.2	Confronti.....	70
4.2.3	Tempi di vita.....	71
4.2.4	XRD.....	73
4.2.5	Punto di colore.....	74
4.3	Analisi dei nano fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$ ottenuti con la sintesi Sol-gel/Pechini.....	75
4.3.1	Misure SEM.....	76
4.3.2	Risultati PL e PLE dei $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$ nano fosfori.....	79
4.3.3	Confronti.....	82
4.3.4	Tempi di vita.....	84
4.3.5	XRD.....	86
4.3.6	Punto di colore.....	87
	CAPITOLO 5:CONCLUSIONI	88
	BIBLIOGRAFIA	91

CAPITOLO 1

I LED

1.1 Introduzione

Fin dallo sviluppo della lampade a incandescenza nel 1879, c'è sempre stata una forte spinta della ricerca per arrivare a lampade più luminose, più piccole, più economiche e più affidabili. E' stato stimato infatti che circa il 30% dell'energia elettrica prodotta nel mondo è utilizzata esclusivamente per l'illuminazione. Proprio per questo motivo un miglioramento dell'efficienza luminosa può avere un grande impatto sul consumo mondiale di elettricità. Sfortunatamente nessun tipo di lampada tradizionale (a incandescenza, alogene e fluorescenti) ha avuto dei significativi miglioramenti negli ultimi trent'anni; questo perché il 70% dell'energia utilizzato da queste sorgenti luminose è dissipato in calore. L'illuminazione allo stato solido basata sui diodi a emissione luminosa di semiconduttori inorganici (LEDs) invece ha il potenziale per cambiare la natura dell'illuminazione di cui abbiamo esperienza negli ultimi cento anni. Si è stimato che il risparmio potenziale di energia elettrica per i soli contribuenti degli Stati Uniti dovuto all'utilizzo dei LED sarebbe intorno ai 12 miliardi di dollari per non parlare dei vantaggi ambientali dovuti al fatto che le sorgenti LED rispetto alle lampade fluorescenti sono prive di mercurio.

Si pensa quindi che i LED potranno sostituire le classiche lampade a incandescenza nei prossimi anni mentre i LEDs organici o OLEDs potranno eventualmente sostituire le lampade fluorescenti. Sia i LEDs che gli OLEDs sono soggetti ad uno studio ampio e approfondito su diversi campi per cercare di raggiungere determinati obiettivi:

- 1) Aumentare i consensi industriali per trovare riscontro nelle maggiori applicazioni commerciali e industriali
- 2) Sviluppare le tecnologie necessarie a supportare e sviluppare questo tipo di applicazioni
- 3) Migliorare l'efficienza su tutte le lunghezze d'onda per arrivare a ottenere una sorgente di luce bianca di 200 lumen/watt
- 4) Ridurre i costi dei LED per essere competitivi con le altre lampade
- 5) Sviluppare nuove tecnologie ottenibili solo con i LED^[1].

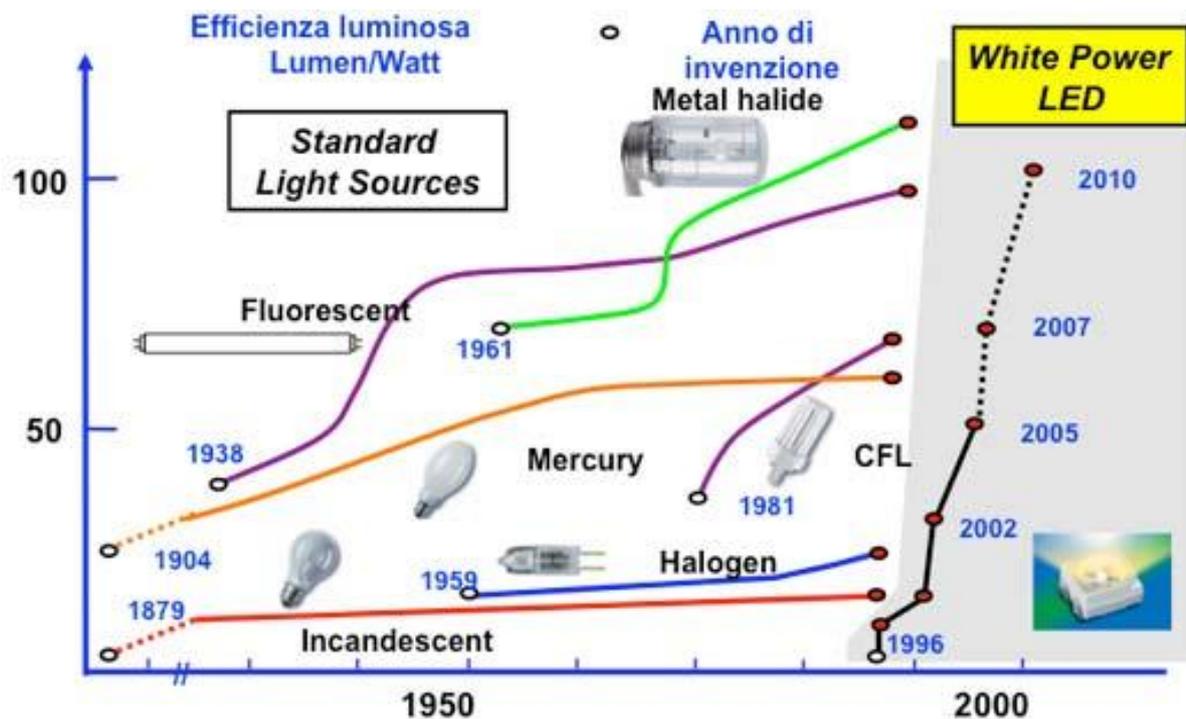


Figura 1.1: Sviluppo e progresso della tecnologia Led negli ultimi 20 anni.

In figura 1.1 sono riportati i progressi ottenuti negli ultimi anni dei vari tipi di lampade e si può notare come la crescita e lo sviluppo dei LED sia stata rapida e esponenziale negli ultimi vent'anni.

1.2 Principi di funzionamento dei led

I Led sono composti da un materiale semiconduttore dotato di particolari proprietà ottiche che è in grado di convertire l'energia elettrica in luce.

Il principio di funzionamento dei Led è tutto basato su una particolare struttura che prende il nome di giunzione PN; essa viene realizzata drogando la struttura cristallina di un wafer semiconduttore con delle impurità che vanno a variare la concentrazione degli atomi accettori N_A e donatori N_D all'interno del semiconduttore stesso. Drogando quindi il semiconduttore di partenza con sostanze trivalenti quali per esempio gallio, boro, alluminio, si ottiene un semiconduttore di tipo P, ovvero la concentrazione di atomi N_A è maggiore di quella di N_D . Drogando invece il materiale di partenza con sostanze pentavalenti quali fosforo, arsenico e antimonio, si ottiene un semiconduttore di tipo N caratterizzato da una maggior concentrazione di atomi N_A rispetto agli N_D .

Accoppiando le due parti dello stesso semiconduttore drogate in maniera differente (tipo N eccesso di elettroni, tipo P eccesso di lacune) gli elettroni del tipo N diffondono nel tipo P e viceversa le lacune del tipo P diffondono nel tipo N; in questo modo la zona nei pressi della giunzione si svuota di portatori liberi formando una regione che prende il nome di zona di deplezione all'interno della quale rimangono solo gli ioni donori e accettori legati però al reticolo cristallino.

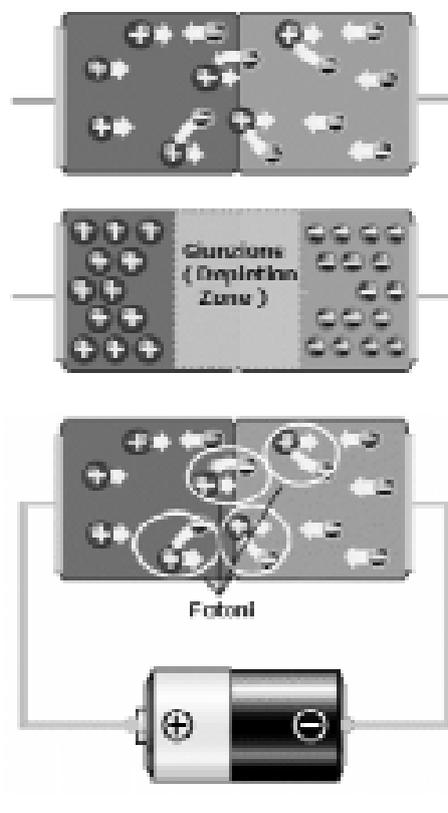


Figura 1.2: Schema di una giunzione PN.

Applicando alla giunzione una polarizzazione diretta ovvero connettendo la parte P al terminale positivo del generatore di tensione, mentre la parte del tipo N al terminale negativo; come mostrato in figura 1.2, tali fenomeni di generazione e di ricombinazione elettrone-lacuna avvengono in continuo. Gli elettroni che vengono generati sono promossi in banda di conduzione; si trovano pertanto ad un livello energetico superiore lasciando però a loro volta una lacuna nella banda di valenza.

Il fenomeno fisico dell'emissione luminosa è proprio la ricombinazione della coppia elettrone-lacuna. In questo caso l'elettrone torna dalla banda di valenza a quella di conduzione cedendo la sua energia sotto forma di fotone (figura 1.3). L'energia del fotone emesso ovviamente dipenderà dal materiale con cui il semiconduttore è stato realizzato e in particolare sarà strettamente legata al suo Energy gap motivo per cui i led idealmente emettono luce monocromatica di lunghezza d'onda costante. Nella realtà però l'efficienza è ridotta dal momento che non tutte le ricombinazioni generano un fotone e lo spettro inoltre è più ampio poiché non tutti gli elettroni che si ricombinano hanno la stessa energia.

$$E_f = h\nu = hc/\lambda$$

Dove h è la costante di Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), ν è la frequenza di radiazione, λ la lunghezza d'onda della radiazione e c la velocità della luce (3×10^8 m/s)^[2].

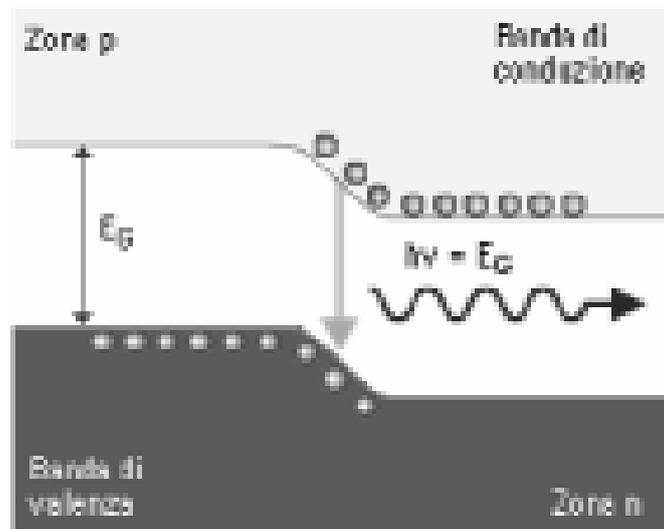


Figura 1.3 : fenomeno di ricombinazione elettrone lacuna.

1.3 Materiali utilizzati per costruire i chip LED

Come già accennato in precedenza, l'emissione della giunzione p-n dipende dal gap energetico del semiconduttore utilizzato, quindi per produrre LED di colori diversi è necessario utilizzare semiconduttori diversi.

Nella tabella seguente sono riportati materiali utilizzati per produrre i diversi colori.

MATERIALE	LUCE EMESSA	LUNGHEZZA D'ONDA (nm)
GaP, GaAlAs, GaAsP, InGaAlP, GaAs	Rosso	$\lambda=625-740$
InGaAlP, GaAs, GaAsP, GaP	Arancio	$\lambda=590-625$
InGaAlP, GaAs, GaAsP, GaP	Giallo	$\lambda=565-590$
InGaAlP, GaAs, GaP, InGaN	Verde	$\lambda=520-565$
InGaN	Blu	$\lambda=435-520$

Tabella 1.1: Materiali utilizzati per produrre i LEDs

Come si può notare nello spettro del visibile; λ tra 380 e 740 nm i tipici colori dei LED sono rosso, arancio, giallo e il verde. Dalla relazione vista in precedenza ricaviamo che $\lambda=hc/E$ e quindi si può notare che la lunghezza d'onda emessa è inversamente proporzionale all'energy gap del semiconduttore utilizzato. Quindi per Energy gap bassi (silicio, germanio) avremo lunghezze d'onda emesse molto alte ovvero nella zona dell'infrarosso; invece per Energy gap più alti avremo emissione nella zona dell'ultravioletto ovvero a lunghezze d'onda più basse^[3].

Per ottenere Led che emettono nel visibile sarà necessario realizzare giunzioni aventi giunzioni con un band gap opportuna. Fu introdotto così l'arseniuro di gallio, che fu il primo semiconduttore sintetico per produrre i primi LED rossi, questo semiconduttore è ottenuto dall'arsenico (pentavalente) e dal gallio (trivalente) che viene poi drogato da un lato con impurezze trivalenti per avere la zona P e dall'altro con impurezze pentavalenti per ottenere la zona N. Da qui in poi ci fu un processo di differenziazione della luce emessa grazie all'introduzione di miscele trivalenti e pentavalenti in proporzioni tali da determinare ognuna un certo colore.

1.4 Metodi per ottenere luce bianca

Come si è ampiamente visto in precedenza, tutti i LEDs emettono luce con spettri a bande molto strette, si può quindi parlare di emissione di luce monocromatica. La luce eterocromatica bianca necessaria per l'illuminazione degli ambienti la si può ottenere miscelando le radiazioni. Generalmente si usano tre tipi di approcci per generare luce bianca come riportato in figura:

- Utilizzando tre LED distinti che producono i tre colori fondamentali quali rosso, verde e blu (sistema RGB).
- Utilizzando un LED ultravioletto accoppiato ad una miscela di tre fosfori del tipo RGB oppure ad un fosforo con emissione spettrale estesa.
- Utilizzando un LED blu accoppiato ad un fosforo giallo, il suo colore complementare; ottenendo così dalla combinazione di luce blu e gialla un LED ad emissione bianca^[4].

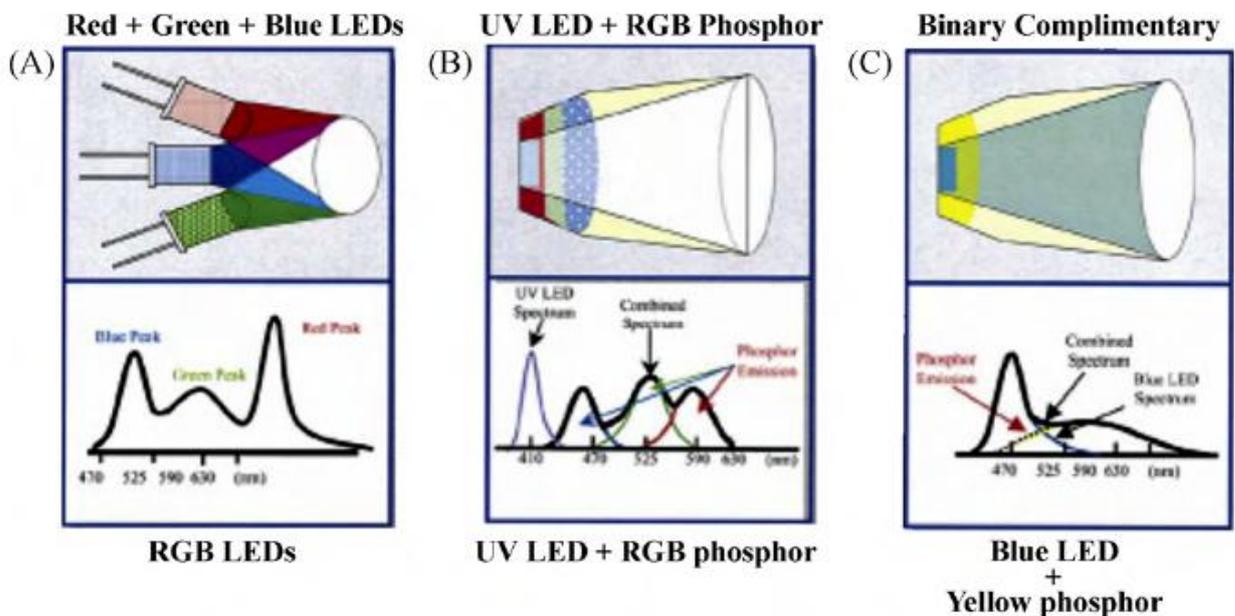
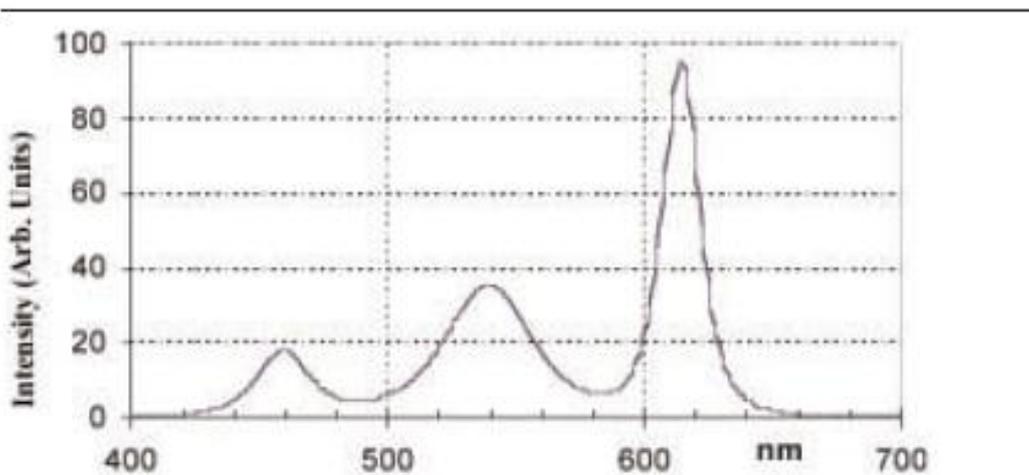


Figura 1.4: Metodi per ottenere luce bianca.

A. GENERAZIONE DI LUCE BIANCA DA FONTI TRICROMATICHE:

Come è risaputo i tre colori rosso, verde e blu possono essere mescolati insieme per generare luce bianca. Quindi è possibile ottenere una sorgente bianca semplicemente usando o tre LED che emettono questi colori fondamentali. Con i LEDs ora a disposizione, la luce bianca che può essere generata ha una efficienza luminosa massima di 30 lm/W (lumen/Watt). In figura 1.5 è riportato uno spettro prodotto da un chip multiplo a luce bianca.



. **Figura 1.5:** spettro prodotto da un chip multiplo a luce bianca.

Dallo spettro si può notare facilmente che l'intensità del LED a luce rossa deve essere maggiore rispetto alle altre due perché questo è dovuto al fatto che i recettori del nostro occhio sono meno sensibili alla radiazione rossa rispetto a quella blu e verde.

Questo tipo di tecnica per ottenere luce bianca presenta alcuni problemi:

- 1) Proprio a causa del fatto che la luce bianca è ottenuta dall'unione di tre lunghezze d'onda discrete e separate il colore della sorgente luminosa può cambiare molto a seconda dell'angolo con cui la si osserva.
- 2) I LED a chip multipli sono soggetti a significativi cambi di colore e di intensità con il variare della temperatura
- 3) I diversi LEDs che formano il chip hanno tempi di invecchiamento differenti e questo è un problema molto grave in quanto l'intensità, la temperatura e l'indice di colore sono strettamente dipendenti dalle intensità dei singoli colori rosso, blu e verde.
- 4) I costi per questo tipo di tecnica sono molto elevati, dovendo produrre e bilanciare la luce di tre LED invece che di uno solo
- 5) Sono necessarie diverse correnti di alimentazione a seconda del tipo diverso di LED^[5].

Va anche detto però che un vantaggio peculiare delle sorgenti a tre LED sta nella possibilità di ottenere qualsiasi colore nonché un bianco di qualsiasi temperatura di colore ad altissima resa cromatica.

B. GENERAZIONE DI LUCE BIANCA ACCOPPIANDO UN LED UV CON UN FOSFORO DEL TIPO RGB:

Un secondo metodo per produrre luce bianca che per alcuni versi segue la falsa riga dell'approccio precedente è accoppiare un LED UV con un singolo fosforo che emette luce bianca o con tre fosfori diversi con emissione nel rosso nel verde e nel blu (figura 1.6)

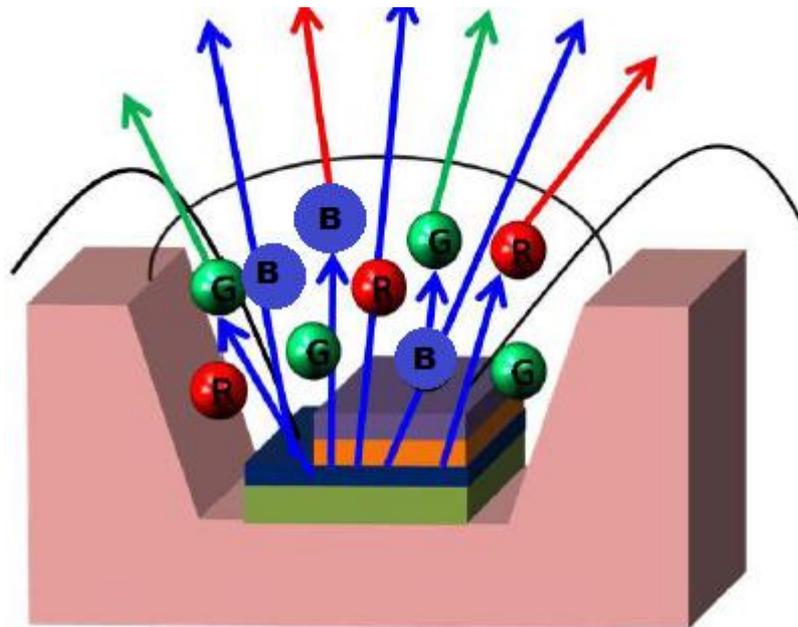


Figura 1.6: LED UV più fosfori RGB.

C. GENERAZIONE DI LUCE BIANCA PER COMBINAZIONE DI UN LED BLU CON FOSFORO GIALLO:

Un'alternativa ai metodi sopra descritti che è anche la tecnica più utilizzata correntemente è quella di generare luce bianca accoppiando un singolo LED che emette luce blu con uno o più fosfori (principalmente ad emissione gialla, complementare al blu).

I LED bianchi commerciali di questo tipo sono costituiti da un LED InGaN blu rivestito da un fosforo inorganico, solitamente ittrio alluminio granato (YAG) drogato con il Cerio (Ce) (Figura 1.6).

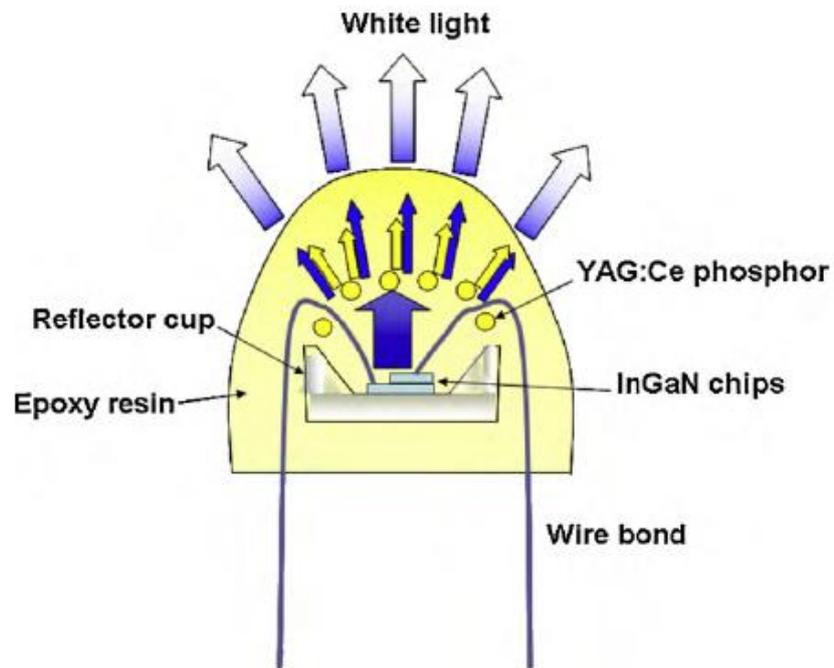


Figura 1.6: Struttura di un LED commerciale InGaN blu ricoperto da YAG:Ce

Il LED InGaN genera luce blu con un picco centrato ad una lunghezza d'onda di circa 460 nm il quale eccita il fosforo YAG:Ce³⁺ che emette una luce giallo pallido. Il risultato della combinazione della luce blu del LED con quella gialla del fosforo genera la luce bianca (figura 1.7).

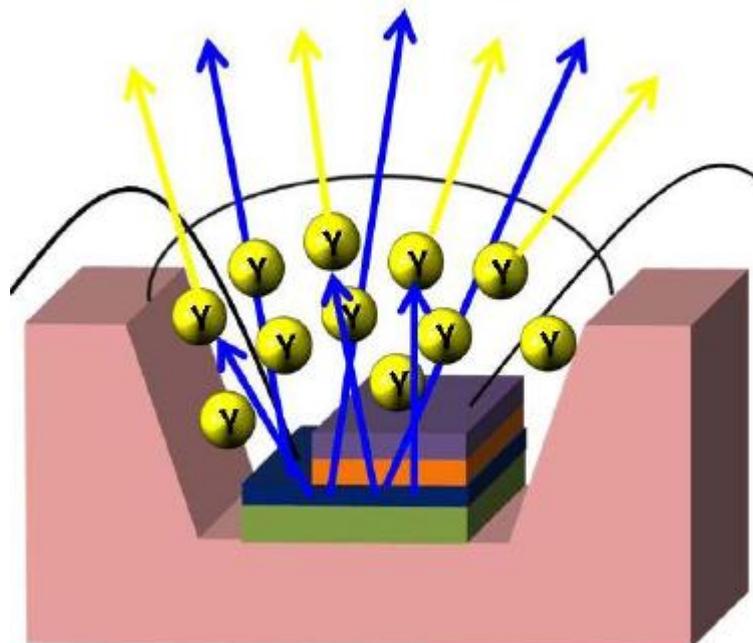


Figura 1.7: LED blu più fosfori gialli

Questo modo di operare risulta assai più vantaggioso, sia economicamente; grazie all'introduzione di metodi per la produzione dei fosfori poco costosi, sia dal punto di vista dell'efficienza, per ottenere una radiazione bianca rispetto alla combinazione di fosfori rossi verdi e blu come avveniva nei primi LEDs bianchi prodotti. L'attenzione rivolta in questi ultimi anni a questo tipo di sorgente deriva da molteplici fattori, quali l'alta efficienza di conversione di energia elettrica in luce, affidabilità e un lungo tempo di operatività stimato intorno alle 100000 ore. Tuttavia anche con questo tipo di tecnica si riscontrano una serie di problemi:

- 1) Un basso color- rendering (indice di resa colore)
- 2) Bassa stabilità della temperatura di colore.
- 3) Degradazione sia del chip LED che del fosforo che causa cambiamenti sensibili nell'emissione luminosa.
- 4) Degrado termico del fosforo dovuto al calore emesso dalla sorgente LED che causa il fenomeno del quenching termico il quale causa sensibili peggioramenti sulla qualità dell'emissione luminosa.

Va detto che un discreto miglioramento dell'indice di colore di questo tipo di LED (figura 1.8) può essere ottenuto introducendo all'interno del medesimo fosforo un secondo elemento ad esempio il Prasodimio (Pr) o l'Europio (Eu)^[6].

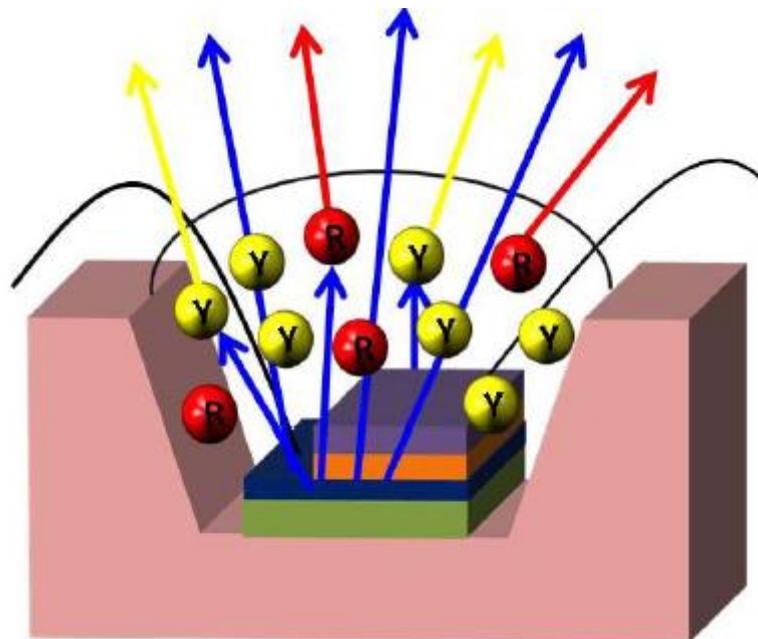


Figura 1.8: Led blu più fosforo giallo codopato con elementi a emissione nel rosso.

In tabella 1.1 riportiamo i vantaggi e gli svantaggi di queste due ultime tecniche per generare luce bianca.

Tipo di Led	Vantaggi	Svantaggi
LED blu + fosforo giallo	Facilità di produzione, minor costo.	Bassa efficienza, basso CRI, instabilità cromatica al variare delle correnti
LED UV + fosforo RGB.	Alto CRI, alta efficienza, alta stabilità cromatica al variare delle correnti, colore regolabile	Difficile miscelazione dei diversi fosfori, mancanza di fosfori rossi con alta efficienza

Tabella 1.1: Vantaggi e svantaggi delle due diverse tipologie per ottenere luce bianca.

1.5 GRANDEZZE ILLUMINOTECNICHE

L'occhio umano è sensibile alla radiazione luminosa soltanto in un intervallo di lunghezze d'onda che va dai 380 nm ai 750 nm. All'interno di questo intervallo però, a parità di potenza ottica le diverse lunghezze d'onda non sono percepite tutte allo stesso modo; infatti dalla figura 1.9 che rappresenta la curva di sensibilità dell'occhio in funzione della lunghezza d'onda λ emanato dal CIE (Commission International de l'Eclairage possiamo dire che l'andamento è approssimativamente a campana con picco intorno ai 555 nm (regione del verde). Questo andamento non costante della curva fa sì che si percepiscano maggiormente i colori della zona centrale rispetto ai colori ai bordi.

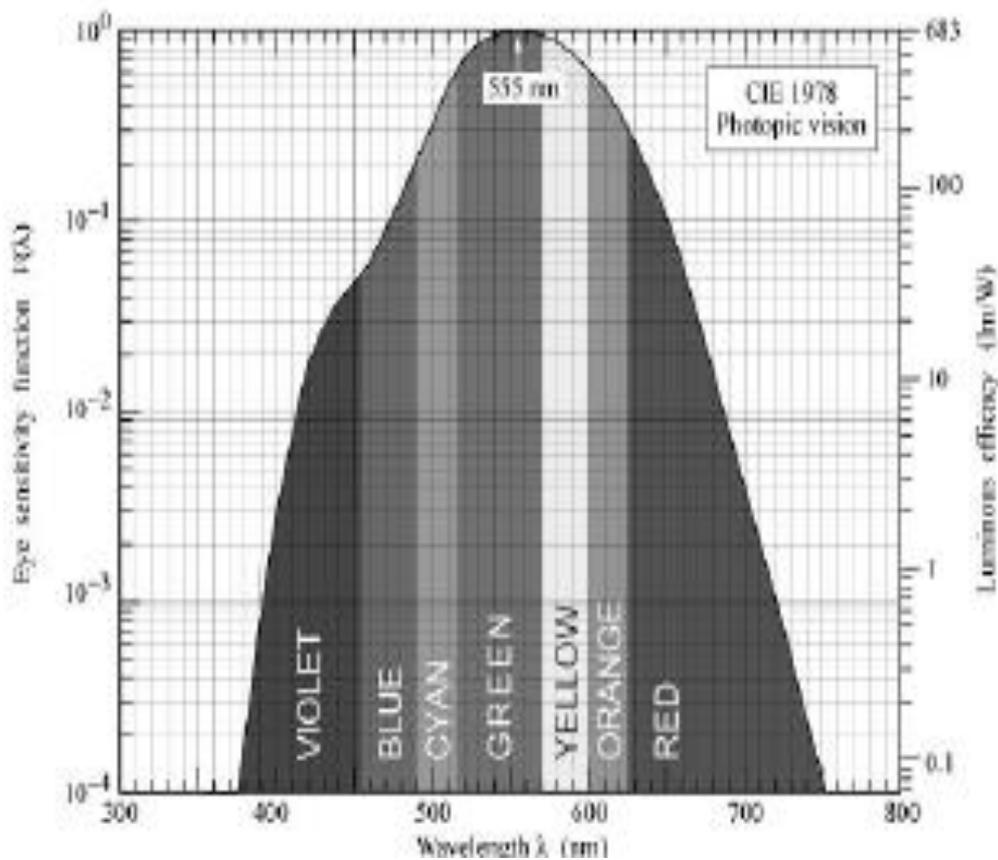


Figura 1.9: Curva della sensibilità dell'occhio in funzione della lunghezza d'onda

La CIE ha emanato inoltre uno standard (figura 1.10) che stabilisce le curve di sensibilità dei recettori presenti nel nostro occhio: uno più sensibile al rosso $x(\lambda)$, uno al verde $y(\lambda)$ e uno al blu $z(\lambda)$.

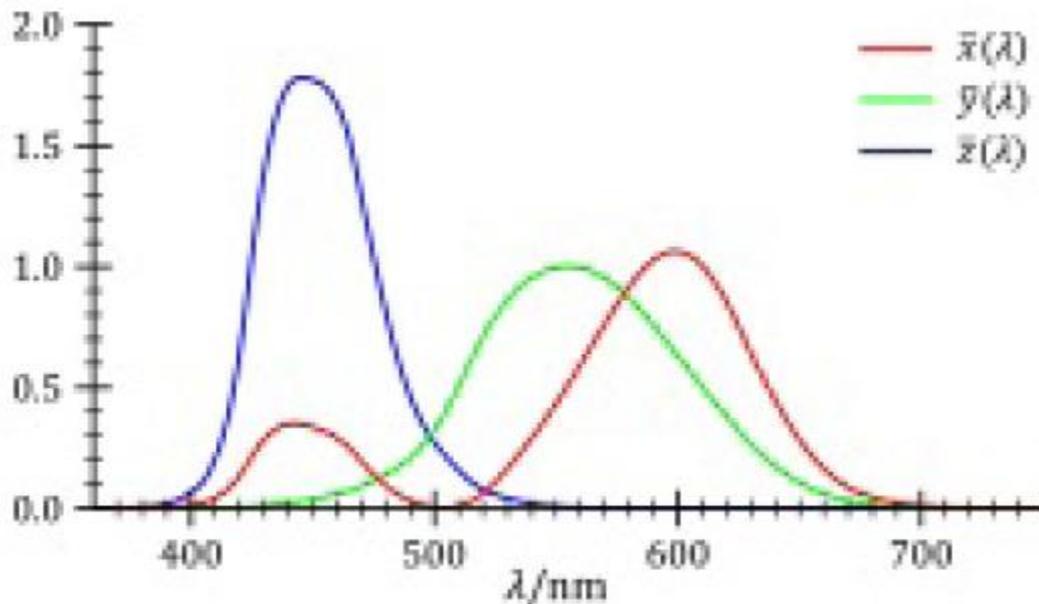


Figura 1.10: Funzioni colorimetriche per costruire lo spazio CIE.

Da questo grafico nota la potenza ottica possiamo ottenere i livelli di stimolo ai tre colori dei nostri recettori.

$$X = \int \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad Y = \int \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad Z = \int \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda$$

Dai quali si possono ricavare le coordinate cromatiche all'interno dello spazio dei colori. Lo spazio dei colori CIE è stato introdotto nel 1939 e poi modificato in seguito nel 1970 e 1976; si tratta di un grafico tridimensionale in cui le tre coordinate sono denominate: parametro di luminanza (Y) e due coordinate di colore (x e y)^[7]. Lo spazio bidimensionale generato dalle coordinate x e y è noto come diagramma di cromaticità. In figura 1.11 la superficie delle gradiazioni percepibili come combinazione di lunghezze d'onda differenti è delimitata dalla curva (nella quale stanno i colori puri) mentre i colori ottenibili da combinazioni RGB usuali stanno nel triangolo.

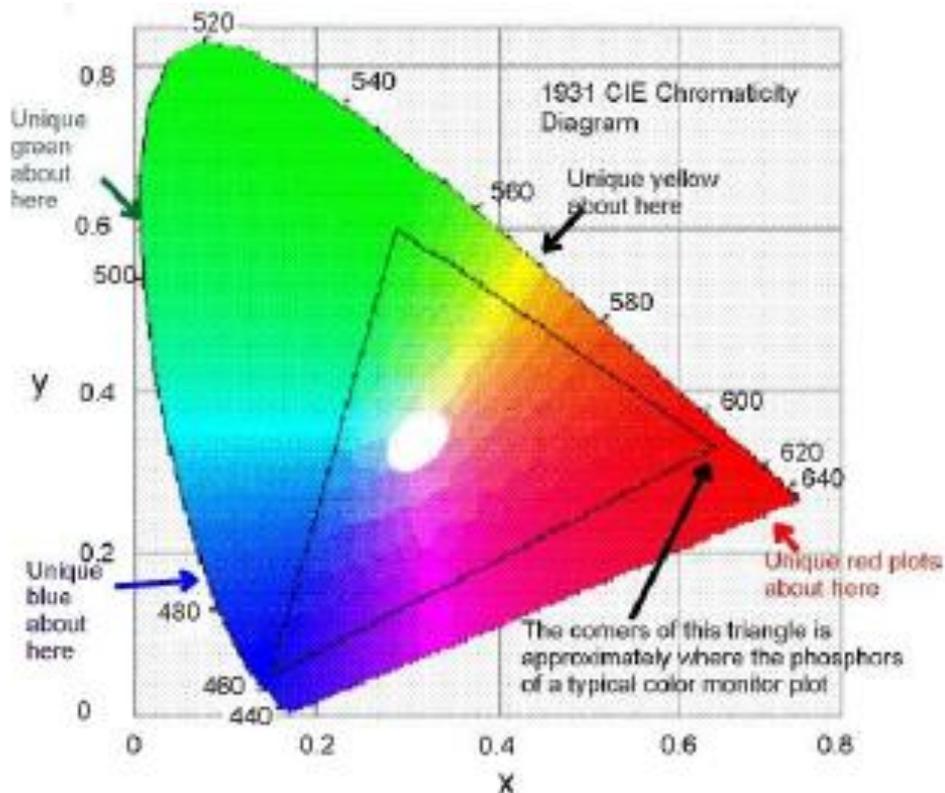


Figura 1.11: Diagramma di cromaticità CIE.

Infine per descrivere completamente il colore di un oggetto illuminato è necessario introdurre il concetto di CRI. Con questo acronimo s'intende la capacità di una sorgente di luce di rendere fedelmente il colore di un oggetto illuminato dalla sorgente in questione rispetto ad una di riferimento. Il range del CRI varia da 1 a 100^[8]. Ad esempio le lampade ad incandescenza e la luce del sole hanno un CRI pari a 100 in quanto restituiscono fedelmente tutti i colori del loro spettro egualmente. La misura di questo indice viene effettuata con test visivi, comparando la resa degli otto colori di figura da parte della sorgente in questione con quella di un riferimento che deve avere una Correlated Color Temperature (CCT) comparabile. Nonostante siano stati messi in luce come il CRI non sia un metro applicabile fedelmente alla tecnologia dei LED bianchi^[9], è comunque una buona approssimazione per determinare le possibilità di impiego di queste sorgenti.

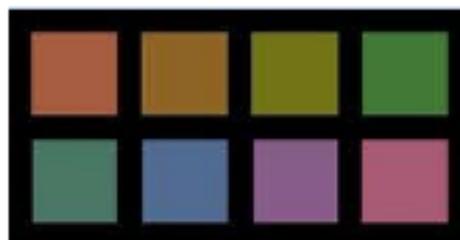


Figura 1.12: Gli otto colori utilizzati per la determinazione del CRI di una sorgente.

1.6 SCOPO DELLA TESI

Come anticipato nei precedenti paragrafi i diodi a luce bianca (w-LEDs) stanno avendo un grandissimo sviluppo e si pensa che sostituiranno nei prossimi 5-10 anni le tradizionali lampade a incandescenza e fluorescenza usate tutt'ora in ambito domestico. La strategia più seguita per la loro realizzazione è basata sull'utilizzo di una sorgente monocromatica blu oppure ultravioletta e dei fosfori inorganici in grado di convertire parte della radiazione primaria in altre componenti visibili. In particolare, mentre l'accoppiamento di un LED blu con un fosforo giallo è un concetto ampiamente studiato ed i corrispondenti LED bianchi sono i più diffusi sul mercato; l'impiego di un LED ultravioletto (UV) per eccitare un'opportuna combinazione di fosfori di diversi colori oppure un singolo fosforo ad emissione estesa su tutto il visibile è una strada ancora poco sviluppata e del tutto inutilizzata commercialmente. Tuttavia; il forte sviluppo che stanno avendo in questi ultimi tempi i LED UV in termini di aumento della loro efficienza e significativa riduzione dei costi spinge necessariamente anche la ricerca sui fosfori per la conversione di tale radiazione in luce bianca.

In particolare i silicati sono degli ottimi materiali per questo tipo di applicazioni grazie alla loro stabilità chimica, termica e le eccellenti proprietà di cristallizzazione. I fosfori di orto silicati dopati con Europio (Eu) sono dei possibili candidati per la conversione cromatica di luce UV nei W-LED.

In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà dell'ortosilicato di stronzio come fosforo per luce bianca per LED near-uv . La matrice di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4$ inizialmente è stata sintetizzata attraverso una reazione allo stato solido ad alta temperatura e sono state studiate le proprietà di luminescenza del sistema $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ al variare della concentrazione di Europio nella matrice e al variare dei tempi di riduzione dell'Europio $3+$. Successivamente la matrice è stata codopata con Eu e Mn e sono state studiate le proprietà di luminescenza di questo sistema; infine si è cercato di trovare una sintesi alternativa della matrice ed è stato messo appunto un nuovo metodo che prevede l'unione della sintesi Stober per ottenere la silice con la sintesi Pechini per ottenere la stessa matrice di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4$ però di dimensioni nanometriche, e sono state studiate le proprietà luminescenti di questo tipo di sistema dopato con Europio.

Capitolo 2

I Fosfori

2.1 La fotoluminescenza

Con il termine fotoluminescenza si vuole indicare un processo spontaneo di emissione di una radiazione in seguito ad una eccitazione ottica. Dal punto di vista della meccanica quantistica può essere spiegato considerando l'eccitazione ad uno stato energetico più alto con conseguente ritorno allo stato fondamentale provocato appunto dall'emissione di fotoni. Infatti i fotoni che vengono assorbiti quando il campione viene irradiato creano una distribuzione energetica che comporta una situazione di non equilibrio; il campione tenderà spontaneamente a tornare ad una configurazione energetica di equilibrio ovvero lo stato fondamentale. In questo processo l'energia assorbita viene restituita in due o modi:

- 1) sottoforma di calore
- 2) emettendo fotoni (luminescenza).

Riassumendo la fotoluminescenza è quindi un processo in cui una sostanza assorbe una certa radiazione elettromagnetica che poi viene riemessa sotto forma di un'altra radiazione elettromagnetica a lunghezza d'onda differente. Si possono distinguere diversi fenomeni di decadimento dalla stato eccitato a quello fondamentale che corrispondono a diverse forme di emissione dell'energia accumulata. L'emissione energetica causata dal rilassamento allo stato fondamentale infatti può avvenire in seguito a processi radiativi, non radiativi e intermolecolari.

I processi radiativi sono comprensivi del fenomeno di assorbimento:



e del fenomeno di emissione :



Per quanto riguarda la luminescenza vale la legge di Stokes ovvero che la lunghezza d'onda della radiazione emessa si presenta con una lunghezza d'onda maggiore di quella della radiazione assorbita.

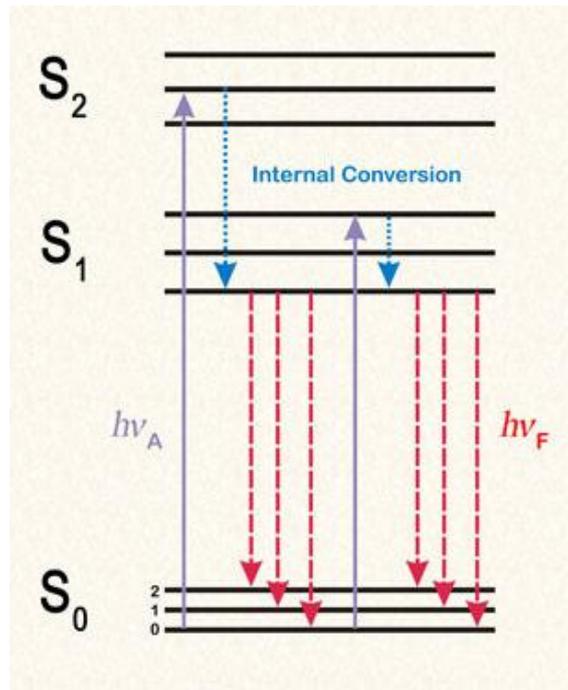


Figura 2.1:diagramma di Jablonsky

In figura 2.1 è riportato il diagramma di Jablonsky che permette di spiegare in maniera più chiara i fenomeni appena descritti. Dal grafico notiamo che le transizioni che rappresentano l'assorbimento sono indicate con le linee continue viola mentre le linee tratteggiate rosse indicano i fenomeni di emissione. In un fluoroforo l'assorbimento di una radiazione luminosa causa la promozione di un elettrone dallo stato fondamentale S₀ ad uno stato eccitato S₁ o S₂, successivamente l'atomo o la molecole si rilassa rapidamente attraverso processi non radiativi fino a raggiungere il livello vibrazionale più basso dello stato elettronico S₁. Questo fenomeno è rappresentato nel grafico dalle linee azzurre tratteggiate e prende il nome di internal conversion ed ha una durata dell'ordine dei 10⁻¹² s e si conclude prima dell'emissione di fluorescenza ($h\nu_f$). Dal diagramma si può vedere chiaramente che l'energia emessa $h\nu_f$ è molto minore di quella assorbita $h\nu_a$, pertanto l'emissione avviene a lunghezze d'onda maggiori. La causa comune di questo fenomeno denominato Stokes's Shift, dal nome del suo primo osservatore G.G.Stokes nel 1852, è il rapido rilassamento allo stato vibrazionale più basso dello stato elettronico S₁. Inoltre nel caso di fluorofori in soluzione, lo Stokes's Shift può essere dovuto al solvente, agli urti tra le molecole e alla temperatura. La fluorescenza non è l'unico fenomeno di decadimento ma si trova in competizione con altri fenomeni quali per esempio il quenching: processo attraverso il quale viene ridotta l'intensità della radiazione emessa a causa del rilassamento allo stato fondamentale per mezzo di processi non radiativi.

2.2 La teoria del campo cristallino

L'emissione luminosa nei fosfori inorganici è dovuta soltanto ad una piccola frazione di atomi detti appunto centri di emissione. Quindi affinché un fosforo sia attivo vengono inserite delle discontinuità nel reticolo cristallino della matrice inorganica aggiungendo piccole quantità di drogante che può essere o un metallo di transizione o una terra rara; questi elementi dopanti sono anche detti attivatori. Ci sono però anche dei casi particolari in cui i centri di emissione sono forniti al fosforo dalle dislocazioni e dai difetti del reticolo cristallino stesso. Quindi si può affermare che l'emissione luminosa dipende sia dall'atomo drogante sia dalla matrice che lo ospita infatti gli atomi di valenza della sostanza dopante sono influenzati anche dal campo elettrostatico non sferico provocato dagli atomi che li circondano, noto anche con il nome di crystal field.

Con la teoria del campo cristallino si vuole spiegare la rottura delle degenerazione degli orbitali d ed f a causa appunto di un campo elettrostatico prodotto da una distribuzione di carica non simmetrica. Ad esempio prendendo gli orbitali 3d di un metallo di transizione si possono verificare due casi:

- 1) Se lo ione è libero, quindi non legato a nessun atomo o immerso in un campo elettrostatico simmetrico, i 5 orbitali 3d sono degeneri ovvero si trovano tutti alla stessa energia.
- 2) Se invece lo ione viene inserito in un reticolo cristallino e quindi circondato da diversi ligandi (anioni considerati puntuali), a causa delle diverse funzioni angolari che caratterizzano gli orbitali d, le distanze tra gli elettroni dello ione e gli elettroni del ligando non restano sempre le stesse. Quindi, gli elettroni degli orbitali d più vicini al ligando subiranno una repulsione elettrostatica maggiore rispetto agli elettroni degli orbitali d più lontani; il risultato sarà quindi una separazione dei livelli energetici come si può vedere bene dalla figura 2.2.

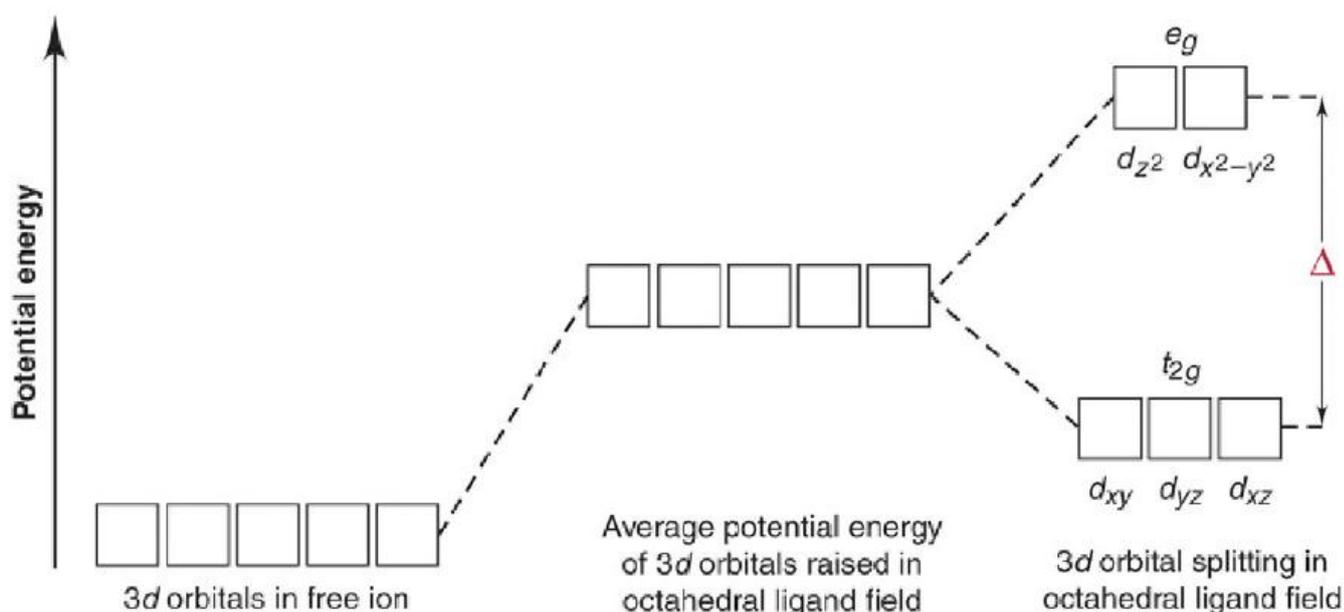


Figura 2.2: splitting degli orbitali 3d

In questa figura viene considerato il complesso di coordinazione più comune ovvero quello ottaedrico; con questa configurazione ogni ione metallico sarà circondato da sei ligandi. Si può vedere molto chiaramente come i 5 orbitali 3d si dividano in due gruppi: d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ che possiedono un'energia maggiore rispetto $d_{xy}d_{yz}d_{xz}$ e il Δ energetico tra questi due gruppi rappresenta il parametro di splitting ed è indicativo della forza del campo cristallino.

Riassumendo si può quindi affermare che la natura dello splitting degli orbitali dipende da più fattori:

- 1) dalla natura dello ione metallico e in particolare il suo stato di ossidazione; infatti più questo è alto più i ligandi saranno vicini e quindi lo splitting maggiore.
- 2) dalla configurazione spaziale dei ligandi attorno allo ione metallico.
- 3) Dalla carica dei ligandi infatti più questa è elevata più lo splitting sarà maggiore.

Nel caso di un singolo elettrone o lacuna è sufficiente tener conto del solo campo cristallino; vi è infatti un'unica transizione possibile e per tanto un'unica banda di assorbimento. Quando invece gli elettroni sono due o più bisogna tenere conto anche della repulsione elettrostatica che subiscono l'un l'altro, inoltre possono posizionarsi con diverse configurazioni nei cinque orbitali d e possono assumere spin parallelo o antiparallelo (stato di tripletto o singoletto). Di conseguenza il numero di possibili configurazioni aumenta così come aumenta il numero di transizioni possibili.

Infine è necessario considerare un ultimo fenomeno che esprime il fatto che la repulsione tra due elettroni d in un complesso è molto più debole della stessa identica repulsione che avviene però nello stesso ione ma libero. Tale fenomeno prende il nome di effetto nefelauxetico (espansione della nuvola) e dipende sia dal tipo di catione metallico edal suo stato di ossidazione sia dalla natura dei ligandi che lo circondano.

Gli orbitali f hanno una maggior ampiezza angolare rispetto agli orbitali d che comporta quindi una minore densità elettronica. Inoltre questi orbitali sono molto compatti radialmente e vengono schermati dagli orbitali più interni 5s e 5d interagendo poco con gli orbitali di legame e le vibrazioni molecolari. La conseguenza pratica di tutto ciò è data da bande spettrali molto strette e con energie ben definite poco influenzabili dal cristallo ospite. L'effetto nefelauxetico per gli ioni dei lantanidi è collegato al cosiddetto centroid shift, cioè alla diminuzione del valore dell'energia media degli orbitali 5d rispetto allo ione libero; di conseguenza si ha una riduzione dell'energia richiesta per le transizioni $4f \rightarrow 5d$ che risulteranno quindi facilitate^[10].

2.3 Proprietà ottiche delle terre rare

All'interno della tavola periodica si può notare facilmente che vi sono due serie staccate da tutto il resto. La prima di queste due serie è la cosiddetta serie dei lantanidi, gli elementi di questa prendono anche il nome di terre rare poiché si credeva che non fossero abbondanti in natura. La caratteristica principale dei lantanidi che li differenzia dai metalli di transizione è la possibilità di questi di utilizzare anche gli orbitali più interni come per esempio quelli del guscio 4f. Questa serie è composta da 15 elementi e in tutti si possono riscontrare delle caratteristiche chimiche molto simili; infatti possiedono tutti lo stato di ossidazione 3+; relativo alla configurazione $[Xe]4fn$ (con n compreso tra 0 e 14) molto stabile. I Lantanidi inoltre possono presentare anche lo stato di ossidazione 2+ e 4+, che corrispondono di solito alla configurazione con gusci f vuoti o semipieni. Gli orbitali 4f occupano una posizione più interna rispetto a quella degli orbitali 6s, 6p e 5d quindi non partecipano direttamente alla formazione del legante, poiché sono ben schermati dai gusci più interni. È proprio questa caratteristica che è determinante per le proprietà ottiche di questi elementi infatti i gusci 4f non essendo impegnati in legami chimici sono disponibili per effettuare le transizioni legate al fenomeno della fotoluminescenza. Inoltre essendo schermati dall'ambiente e dalle condizioni chimiche in cui si trova presentano delle caratteristiche di assorbimento e di emissione proprie delle terre rare e per tanto poco influenzabili dall'intorno chimico in cui si trovano. Questo isolamento permette di ottenere delle transizioni elettroniche perfettamente riproducibili, indipendentemente dal contro ione con cui il metallo è legato. Un'altra caratteristica importante che influenza le proprietà ottiche è la scissione dei livelli energetici dovuta al campo cristallino, questo porta a dei livelli molto definiti e quindi a anche una forte definizione delle caratteristiche d'assorbimento e di emissione con il risultato di ottenere spettri molto netti se confrontati con quelli dei metalli del blocco d (Figura 2.3)^[11].

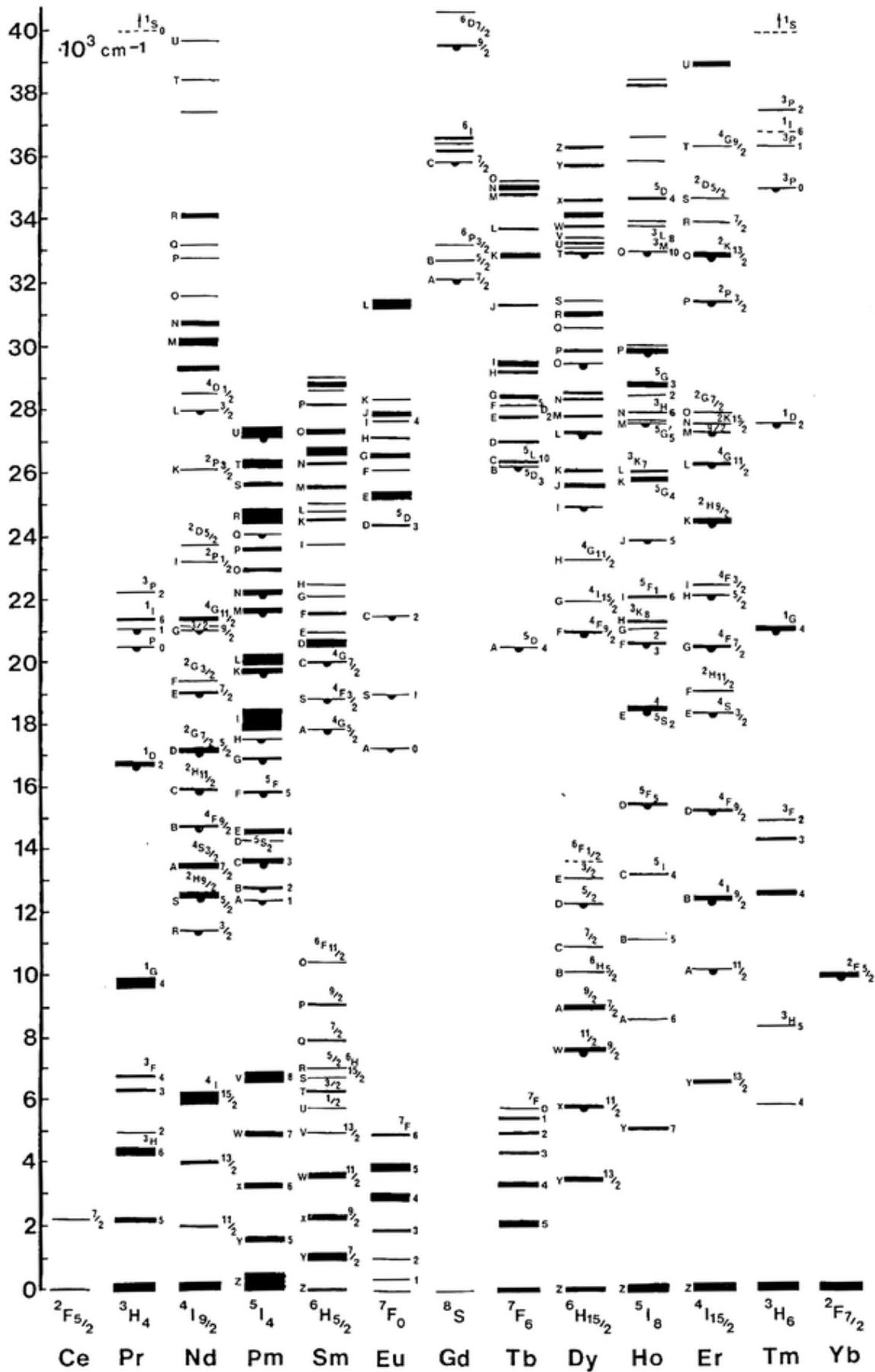


Figura 2.3: grafico dei livelli energetici nei lantanidi.

Infine un'altra caratteristica fondamentale per la produzione di un materiale luminescente è il fatto che le transizioni interne $4f \rightarrow 4f$ sono proibite dalla legge di Laporte; quindi i coefficienti di estinzione molare sono di gran lunga minori rispetto a quelli caratteristici delle transizioni che coinvolgono altri orbitali. Questo comporta a tempi di vita di luminescenza relativamente lunghi, che possono raggiungere anche decine di millisecondi.

2.4 Caratteristiche dei fosfori per luce bianca

Le proprietà dei fosfori per la realizzazione di sistemi di illuminazione a LED a luce bianca sono fondamentali per ottenere le caratteristiche desiderate di un impianto a illuminazione a LED; ovvero una elevata efficienza luminosa, un'ottima stabilità e resa cromatica e infine un prezzo competitivo con quello delle tradizionali lampade a incandescenza e fluorescenza. Innanzitutto quindi servono dei fosfori con un ottimo assorbimento nell'UV (tra i 360 e 410 nm) o nel campo del blu (tra i 420 e i 480 nm). I fosfori più diffusi usano come attivatori ottici soprattutto i metalli di transizione e i lantanidi; infatti come detto in precedenza, le transizioni 4f-4f danno come risultato emissioni di lunghezza d'onda ben definita e inoltre con una elevata efficienza. Quindi oltre al corretto range di assorbimento vi sono altre proprietà fondamentali che i fosfori devono avere cioè: un'alta efficienza di conversione della radiazione assorbita, alta stabilità chimica nei confronti di agenti ambientali quali l'ossigeno, l'anidride carbonica e l'umidità, un'ottima stabilità termica ed infine deve avere un colore di emissione appropriato.

La stabilità termica in particolare è un parametro fondamentale per un fosforo in quanto i chip LED che sono sottoposti ad alte densità di corrente dissipano molto calore e potrebbe verificarsi il fenomeno di quenching termico. L'aumento di temperatura ha infatti come conseguenza un aumento dell'energia vibrazionale del reticolo che va a favorire le transizioni non radiative con perdita di potenza ottica e variazione cromatica.

Tutti i fosfori inoltre sono sottoposti ad un degrado dovuto all'invecchiamento con conseguente perdita di efficienza; si possono infatti verificare fenomeni di ossidazione del drogante, di degradazione del reticolo cristallino, di diffusione attraverso il materiale degli attivatori ottici o reazioni chimiche superficiali che cambiano le caratteristiche di assorbimento del fosforo.

Il fosforo più comune per ottenere luce bianca monocromatica a partire da un LED blu è l'ossido di ittria granato dopato con Ce^{3+} (YAG: Ce^{3+}), che ha emissione nel campo del giallo. Tuttavia la maggior parte dei fosfori commerciali ha un scarso assorbimento nel visibile rendendo impossibile quindi l'accoppiamento con LEDs blu tipo InGaN. I fosfori a base di solfuri invece hanno il problema di avere una scarsa stabilità termica e di essere molto sensibili all'umidità infatti, se esposti in atmosfera senza uno strato protettivo degradano molto velocemente. Per risolvere questi problemi è necessario continuare e approfondire la ricerca di nuovi materiali e di nuove fasi ospiti per riuscire a ideare e sviluppare fosfori ad alte prestazioni.

Il fosforo che è stato scelto da analizzare in questo lavoro di tesi è un orto silicato di stronzio e magnesio dopato con l'eurobio. I fosfori a base di silicati di recente stanno avendo un grandissimo sviluppo per la loro stabilità sia termica che chimica e hanno iniziato a sostituire i più tradizionali fosfori YAG:Ce nella produzione dei W-LED.

2.5 Proprietà di luminescenza Eu^{3+} e Eu^{2+}

I fosfori a base di terre rare possono dividersi in due tipi: i primi caratterizzati da una emissione a banda larga dovuta alle transizioni degli orbitali $4f \rightarrow 5d$ come per esempio quella dell' Eu^{2+} ; i secondi invece caratterizzati da una emissione con picchi netti e ben definiti tipo quella dei cationi di Eu^{3+} dovute alle transizioni dei livelli $4f$.

Per quanto riguarda il catione di Eu^{2+} la posizione della lunghezza d'onda della banda di emissione dipende molto dalle caratteristiche dell'host cristallino e varia dal UV fino al rosso. Questo è dovuto dallo splitting degli orbitali $5d$ del campo cristallino come si può vedere dalla figura 2.4.

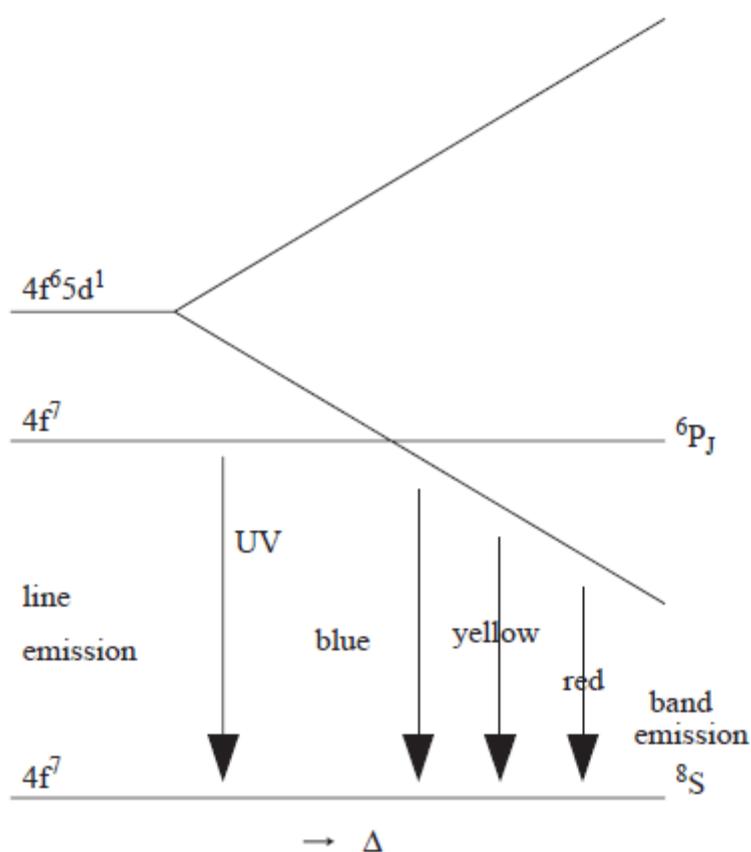


Figura 2.4: Diagramma schematico delle energie dei livelli $4f^7$ e $4f^6 5d^1$ nell' Eu^{2+} influenzati dal campo cristallino Δ .

In particolare osservando il grafico si può notare che con l'aumentare della forza del campo cristallino la banda di emissione si sposta a lunghezze d'onda maggiori.

Gli spettri di luminescenza del Eu^{3+} sono caratterizzati invece da picchi netti con emissione nel rosso, le cui posizioni spettrali sono indipendenti dal fatto che il lantanide sia inserito o meno in una matrice, ma la cui intensità e struttura fine possono cambiare. Questo è dovuto al fatto che gli elettroni del gruppo $4f$ sono schermati dai gusci pieni $5s$ e $5p$ e pertanto non intervenendo nel legame chimico tra lo ione lantanide e la matrice che lo

contiene l'influenza di questa sulle transizioni ottiche all'interno del guscio 4f sarà minima. Gli spettri che avranno origine saranno quindi simili a quelli degli ioni liberi. L'Eu³⁺ però possiede rispetto agli altri lantanidi uno spettro dalla forma semplice e riconoscibile^[12].

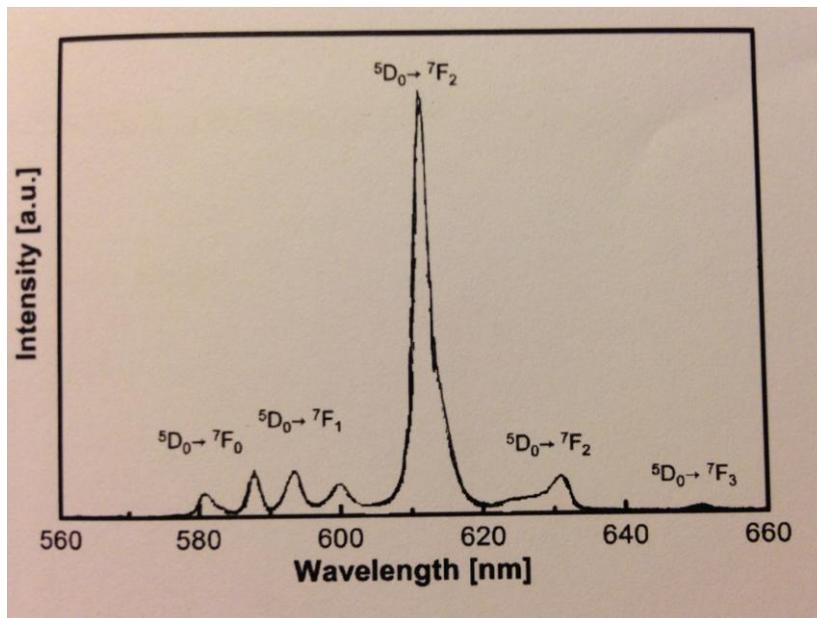


Figura 2.5: Spettro di emissione dell'Europio III eccitato a 394 nm.

Il picco intenso a 611nm ne permette una immediata identificazione. Le transizioni coinvolte nella determinazione dello spettro di emissione, rappresentate nello spettro di figura sono descritte in tabella 2.1.

Lunghezza d'onda	Transizione elettronica
580 nm	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
586-599 nm	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
611nm	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
630 nm	${}^5D_6 \rightarrow {}^7F_0$
650 nm	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$

Tabella 2.1: transizioni elettroniche coinvolte nel processo di emissione dell'Europio III

Capitolo 3

Parte sperimentale

3.1 Introduzione

In questo lavoro di tesi si sono volute studiare le proprietà di luminescenza del fosforo $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4$ dopato con europio per LED near-UV a luce bianca. Per la sintesi di questo tipo di fosforo sono state seguite due strade diverse: la prima secondo un sistema già noto in letteratura, ovvero tramite una classica reazione allo stato solido ad alta temperatura; la seconda strada invece prevede un metodo sperimentale che è stato sviluppato in laboratorio durante questo lavoro di tesi di cui in letteratura non vi è riscontro. Infatti con questo metodo sono state unite due diverse tipologie note di sintesi ovvero la sintesi di Stöber con la sintesi di Pechini con lo scopo di ottenere lo stesso tipo di fosforo ma questa volta su scala nanometrica.

3.2 Reazione allo stato solido

La tecnica di sintesi allo stato solido ad alta temperatura, è una delle tecniche più diffuse ed utilizzate per ottenere materiali cristallini e policristallini. Questo tipo di sintesi, come si può facilmente intuire dal nome stesso non prevede l'intervento di soluzioni liquide o di gas all'interno della reazione.

La procedura di sintesi è estremamente facile; i reagenti iniziali vengono mescolati e pestati insieme in un mortaio in agata. Quindi vengono posti in muffola dove vengono riscaldati. Questo tipo di reazione a causa della scarsa mobilità degli ioni nel reticolo avviene appunto ad altissime temperature di solito comprese tra i 1000 °C e i 1500°C. Il meccanismo si basa sulla diffusione degli ioni e degli atomi di un materiale su un altro; processo che nonostante le temperature elevate richiede diverse ore. Tale processo perciò caratterizza tutta la cinetica della reazione allo stato solido.

Questa tecnica presenta però alcune problematiche: l'impossibilità di ottenere dei materiali omogenei dalla combinazione diretta delle sostanze solide; infatti la reazione avvenendo tra i punti di contatto dei reagenti di partenza, per quanto essi a livello di particelle possano essere mescolati accuratamente, il prodotto risulterà sempre disomogeneo su scala atomica.

Un'altra problematica è che non vi è modo di conoscere lo stato di avanzamento della reazione e di capire quindi quando essa sia giunta al termine; è quindi necessario fare dei test per stabilire le condizioni ottimali di lavoro. Non è insolito pertanto che si ottengano delle miscele solide di reagenti e di prodotti.

3.3 Sintesi dei campioni

3.3.1 Materiali utilizzati

I materiali utilizzati per la sintesi dei fosfori con il metodo di sintesi allo stato solido sono i seguenti: stronzio carbonato SrCO_3 (99.9% Sigma Aldrich), magnesio carbonato, MgCO_3 (Sigma-Aldrich 99.9%), silice SiO_2 (Sigma-Aldrich 99.9%), europio ossido Eu_2O_3 (99.99% Sigma-Aldrich) e manganese carbonato MnCO_3 (Sigma-Aldrich 99.9%).

3.3.2 Procedura sperimentale

I campioni di polvere di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) sono stati preparati secondo una classica reazione allo stato solido ad alta temperatura. I materiali di partenza: SrCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 e Eu_2O_3 sono stati pesati in accordo con la stechiometria assegnata e quindi sono stati mescolati e pestati in un mortaio in agata.

Materiale di partenza	Peso molecolare	Quantità pesata	Numero di moli
SrCO_3	147.63	418 mg	2.83 mmol
MgCO_3	84.31	42.1 mg	0.49mmol
SiO_2	60.08	100 mg	1.66 mmol

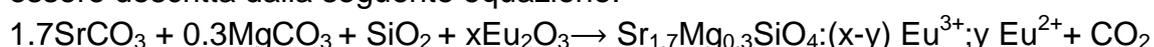
Tabella 3.1:Quantitativo dei reagenti per la matrice del fosforo.

Tutte le matrici del fosforo sono state preparate allo stesso modo, pesando sempre le stesse quantità riportate in tabella 3.1. A queste quantità; sempre nel mortaio con i reagenti di partenza è stato aggiunto Eu_2O_3 (PM 351.91), la concentrazione del quale è stata variare sempre in accordo con la stechiometria data.

Quantità di pesata Eu_2O_3	Numero di moli Eu_2O_3	Nome campione ottenuto
2.92 mg	0.0083 mmol	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.005\text{Eu}$
5.8 mg	0.016 mmol	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$
11.68 mg	0.033 mmol	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.02\text{Eu}$
23.3 mg	0.066	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$

Tabella 3.2:Quantità di europio inserita nella matrice del fosforo.

La reazione di formazione dell'ortosilicato di Stronzio e Magnesio dopato con l'eurobio può essere descritta dalla seguente equazione:



Dove x è la quantità di Eu_2O_3 inserita nella matrice; y è la quantità di Eu^{3+} che si è ridotta in Eu^{2+} e $(x-y)$ è la quantità di Eu^{3+} rimasta non ridotta nella matrice.

Sono state preparate quattro serie di campioni ognuna delle quali formata dai quattro campioni di fosforo con le diverse concentrazioni di europio appena viste in tabella 3.2. Ognuna di queste serie è stata messa in un forno tubolare per 4ore a 1250 °C. Il trattamento termico di 4ore è stato diviso in due step; il primo step prevede un trattamento termico a 1250 °C in aria con lo scopo di far procedere la reazione e il secondo che prevede invece un trattamento termico in atmosfera riducente (5% H₂ e 95% N₂) che ha lo scopo di ridurre gli ioni di Eu³⁺ in Eu²⁺. La durata relativa dei due step è stata fatta variare per ogni serie di campioni.

Serie	Campioni presenti nella serie	Durata trattamento termico	
		Aria	5% H ₂ e 95% N ₂
1	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.005Eu	0h	4h
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.02Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.04Eu		
2	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.005Eu	2h	2h
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.02Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.04Eu		
3	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.005Eu	3h	1h
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.02Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.04Eu		
4	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.005Eu	4h	0h
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.02Eu		
	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.04Eu		

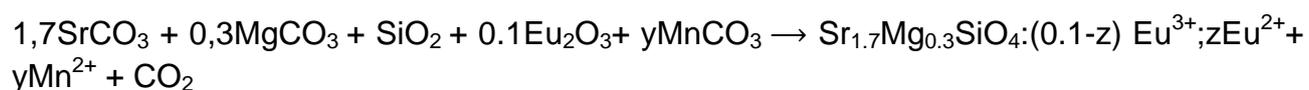
Tabella 3.3: Durata dei trattamenti termici e riducenti per i diversi campioni.

Successivamente è stato sintetizzato con la stessa tecnica lo stesso tipo di fosforo ma questa volta codopato con europio e manganese secondo la formula Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:xEu²⁺/Eu³⁺ yMn²⁺ dove la concentrazione dell'europio è stata tenuta fissa (x=0.01) mentre quella del manganese è stata fatta variare (y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08). Quindi nel mortaio in agata alle quantità già note di SrCO₃, MgCO₃, SiO₂ e Eu₂O₃ riportate in tabella 3.1 e 3.2 è stato aggiunto MnCO₃. Le quantità di quest'ultimo è stata fatta variare in accordo con la stechiometria data.

Quantità pesata MnCO ₃	Numero di moli MnCO ₃	Campione ottenuto
1.9 mg	0.016 mmol	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu0.01Mn
5.5 mg	0.050 mmol	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu0.03Mn
9.5 mg	0.082 mmol	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu0.05Mn
15.2 mg	0.128 mmol	Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu0.08Mn

Tabella 3.4: Quantità di manganese inserita nella matrice del fosforo.

La reazione di formazione del fosforo è la seguente:



Dove y è uguale alla concentrazione iniziale di MnCO_3 , z è la quantità di Eu^{3+} che si è ridotta in Eu^{2+} e $(0.1-z)$ la quantità di Eu^{3+} rimasta nella matrice.

I quattro campioni così ottenuti sono stati posti nel forno tubolare per quattro ore a 1250 °C in atmosfera riducente (5% H_2 e 95% N_2).

3.4 Sintesi nanofosfori

Per la sintesi dei nano fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) è stata utilizzata una tecnica di cui si trova riscontro in letteratura, infatti si è partiti dal lavoro svolto da J.K. Han^[13], il quale utilizza una particolare tecnica di sintesi; che prende il nome di Sol-Gel Pechini method, per sintetizzare il fosforo $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ che è stato riadattata per la sintesi di nano fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$. Questa tecnica di sintesi unisce il metodo di Stöber (utilizzato per ottenere le nano particelle di silice) e la tecnica di sintesi sol-gel sviluppata da Pechini.

3.4.1 Sintesi di Stober

Per la preparazione della soluzione colloidale contenente le particelle nanometriche di silice SiO_2 è stato utilizzato come precursore il TEOS (tetraetilortosilicato). Il TEOS è costituito da un atomo di Silicio in coordinazione tetraedrica con quattro gruppi etossi secondo la seguente formula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Dalla figura 3.1 possiamo vedere bene la sua struttura:



Fig. 3.1: Struttura tridimensionale del TEOS

Possiamo dividere il meccanismo della formazione della silice secondo due fasi principali:

- 1) Il TEOS reagisce con l'acqua e si idrolizza
- 2) Le unità monometriche formatesi con l'idrolisi polimerizzano con eliminazione di acqua (Condensazione)

Il meccanismo che regola l'idrolisi di un qualunque alcossido è stato spiegato facendolo reagire con l'acqua arricchita con l'isotopo ^{18}O :

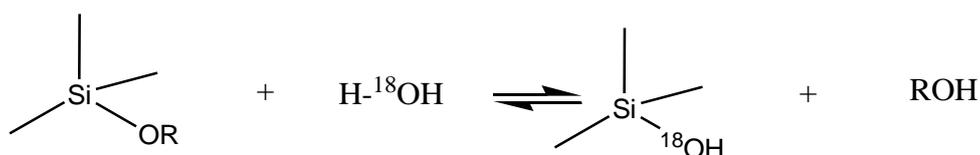


Fig. 3.2: Idrolisi di un alcossido generico di silicico con acqua contenente l'isotopo ^{18}O .

Dal meccanismo in figura 3.2 è chiaro che l'ossigeno precedentemente legato al silicio viene sostituito dall'ossigeno dell'acqua poiché l'alcol che viene a formarsi non contiene l'isotopo ^{18}O .

Le due fasi principali del meccanismo ovvero l'idrolisi e la polimerizzazione avvengono con velocità diverse al variare del pH delle soluzioni. Dal grafico in figura 3.3 appare chiaro come le costanti di velocità delle reazioni siano influenzate dal pH.

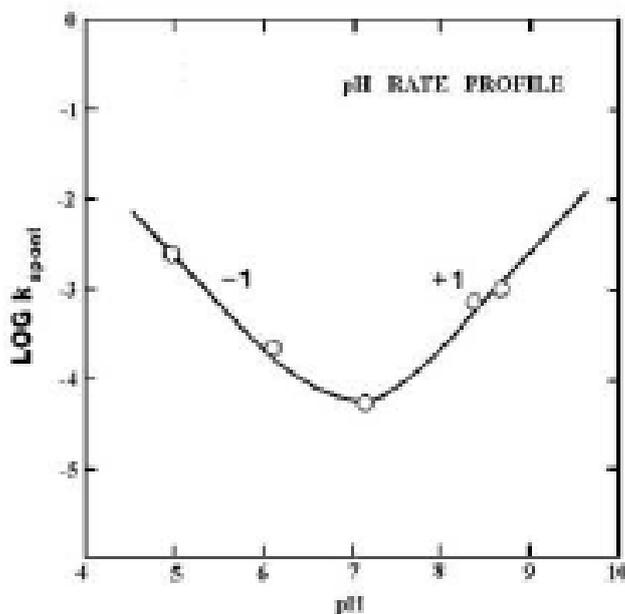


Figura 3.3:Variazione dei valori della costante cinetica con il pH

Si può notare come la reazione proceda più lentamente a pH neutri piuttosto che in condizioni di catalisi acida o basica. La sintesi di Stober ^[14] consiste appunto nell'idrolisi del TEOS in condizioni di catalisi basica. Il TEOS infatti viene fatto reagire in una soluzione ammoniacale (catalizzatore) di etanolo (solvente) sotto agitazione costante. In condizioni basiche la reazione procede molto lentamente in quanto l'ossigeno del TEOS tende a respingere l'attacco nucleofilo dello ione OH^- nei confronti dell'atomo di silicio. In seguito alla idrolisi iniziale e all'eliminazione del primo gruppo alcossido sottoforma di alcol le altre reazioni di sostituzione nucleofila procedono sempre più velocemente rispetto alla precedente.

Il meccanismo di idrolisi è il seguente: in soluzione si ha un eccesso di OH^- dovuti all'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua. Questi ioni possono effettuare l'attacco nucleofilo sull'atomo di silicio secondo la teoria SN_2 con sostituzione del gruppo R-O con lo ione OH^-

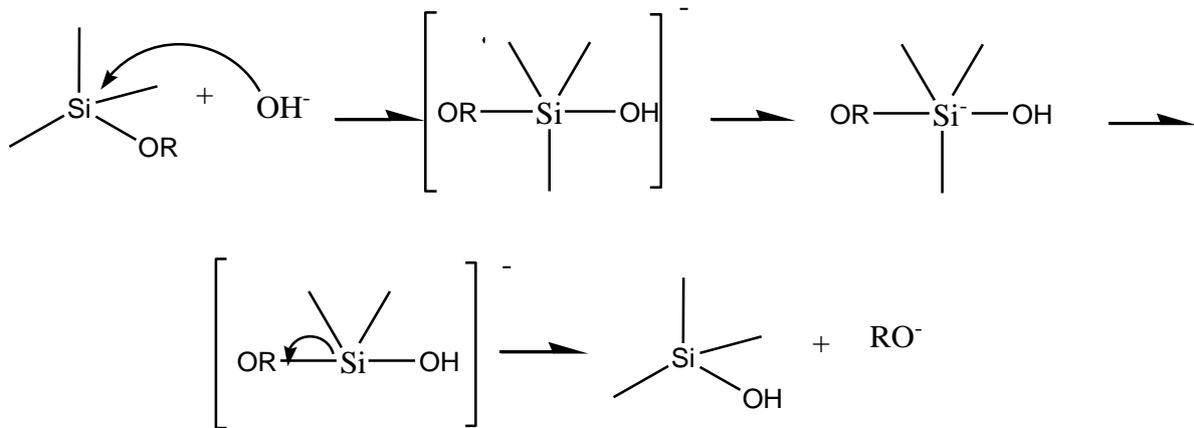


Figura 3.4: Meccanismo di idrolisi in ambiente alcalino

A seguire l'idrolisi avviene la condensazione con la formazione dei legami Si-O-Si. Questo è il passaggio conclusivo del meccanismo di reazione.

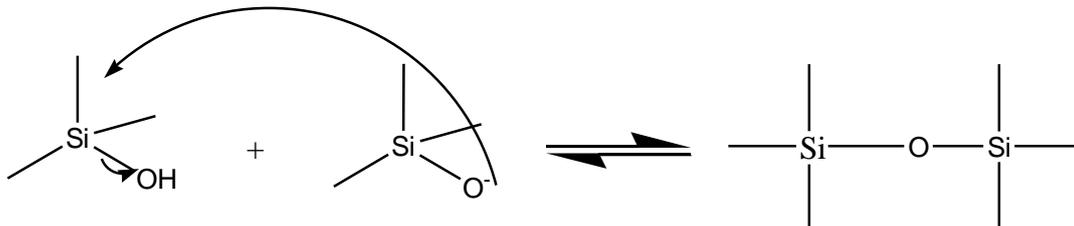


Figura 3.5: Condensazione dell'alcossido di silicio a silice con conseguente perdita di acqua

3.4.2 Sintesi Pechini

Il metodo di sintesi sviluppato dal Dottor Pechini è una tecnica molto semplice che permette di produrre nano sistemi cristallini^[15,16]. Per la sintesi dei nano fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ è stata scelto questo tipo di sintesi poiché garantisce una distribuzione uniforme del drogante nel reticolo cristallino ospite ed inoltre permette di ottenere materiali di dimensioni nanometriche dalla composizione molto precisa e accurata. Sostanzialmente il metodo di sintesi prevede che i sali dei metalli di partenza ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e le nano particelle di silice ottenute con la sintesi di Stober vengano disciolti in una soluzione di acqua e acido nitrico, dove l'acido ha esclusivamente il compito di rendere la solubilizzazione più efficace. Alla soluzione viene aggiunto l'acido citrico il quale ha la funzione di chelare i metalli. Quindi viene aggiunto anche l'etilenglicole e il sistema viene portato a 110°C ; l'acido e il glicole esterificano come si vede dalla figura 3.6 e così facendo formano un fitto intreccio di catene che intrappolano i cationi metallici all'interno del Gel.

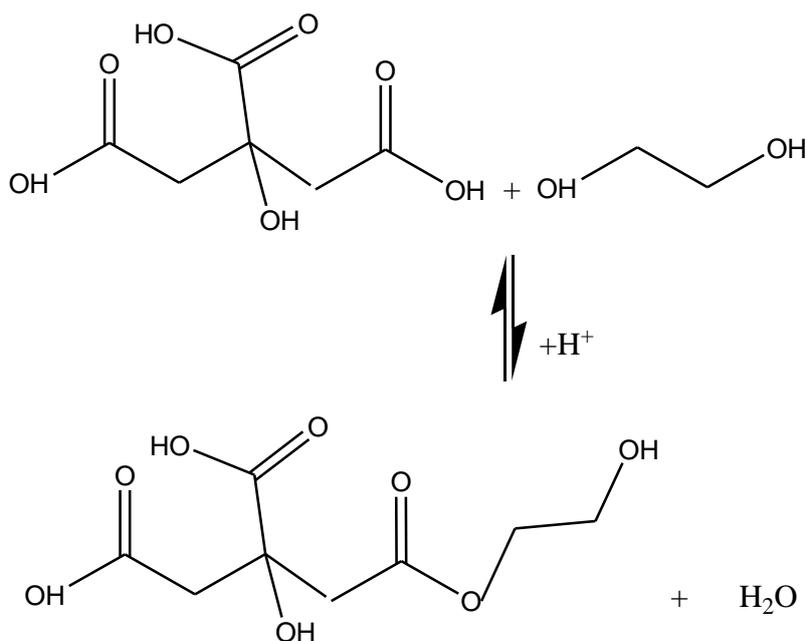


Figura 3.6: Esterificazione tra acido citrico ed etilenglicole.

I cationi in questa maniera rimangono ben separati fino alla cristallizzazione che viene effettuata in muffola a 800°C . Il gel a questa temperatura si riduce ad anidride carbonica e acqua lasciando nel crogiolo un sistema incoerente di cristalli di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4$ che all'interno del loro reticolo cristallino presentano gli atomi di europio usato per il drogaggio secondo i rapporti stechiometrici osservati durante la preparazione del gel.

3.4.3 Materiali utilizzati

Per la sintesi sono stati usati nitrato di stronzio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich 99.9%), magnesio nitrato $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.9%) , europio nitrato $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.9%), acido citrico (AcCit) $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (CarloErba99.5%), acido nitrico HNO_3 (Sigma-Aldrich 69%),etilenglicole (EG) $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Acros Organics 99.96%), etanolo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Acros Organics 99.8%) e TEOS tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Acros Organics 98 %).

3.4.4 Procedura sperimentale

Per la sintesi dei campioni prima di tutto si è proceduto alla formazione del gel di silice con la sintesi di Stober. Inizialmente infatti 2.18 ml di TEOS sono stati aggiunti a 20 ml di etanolo e in seguito a questa soluzione è stata aggiunta qualche goccia di acqua. Il tutto è stato lasciato sotto agitazione per 30 minuti. Quindi seguendo la tecnica di sintesi di pechini i sali metallici di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e di $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sono stati disciolti in una soluzione di HNO_3 al 60%/ H_2O 1:1 (20 ml di soluzione ogni 10 mmol dei sali nel loro complesso). Il tutto viene messo sotto agitazione e dopo che i sali sono stati completamente disciolti e la soluzione è diventata trasparente, viene aggiunta la quantità di sol di silice richiesta in accordo con la stechiometria assegnata. Successivamente quindi vengono aggiunti acido citrico e l'etilenglicole. Le proporzioni molari tra i sali, l'acido citrico e il glicole sono 1:3:4.5. La soluzione ottenuta viene riscaldata a 110 °C fino a che non gelifica con evoluzione di fumi rossastri di NO_x . Il prodotto ottenuto estremamente viscoso viene trasferito in un crogiolo e messo in muffola a 800°C per almeno 2h, ottenendo come risultato finale una polvere bianca. Quindi la polvere viene posta nel forno tubolare a 1250°C in atmosfera riducente (5% H_2 e 95% N_2) per 4h.

Per quanto riguarda i quantitativi utilizzati per lo svolgimento della reazione dalla prima soluzione contenete il gel di silice sono stati prelevati 12 ml corrispondenti a 5mmol di silice.;questi sono stati aggiunti alla soluzione di acido nitrico nella quale sono stati disciolti i sali riportati in tabella 3.5.

Materiale	Peso molecolare	Numero di moli	Quantità pesata
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.63	8.5 mmol	1.8 g
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	256.41	1.5 mmol	385 mg
AcCit	210.14	45 mmol	9.4 g
Glicole	62.07	67.5 mmol	4.189 g

Tabella 3.5:Quantità dei reagenti disciolti in acido nitrico.

Sono state preparate quattro soluzioni contenenti le quantità di reagenti riportate in tabella 3.5 ed in ognuna delle quali è stata fatta variare la quantità di $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Quantità di pesata $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	Numero di moli $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	Nome campione
10.7 mg	0.025 mmol	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.005\text{Eu}$
21 mg	0.05 mmol	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$
43 mg	0.1	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.02\text{Eu}$
85 mg	0.2	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.04\text{Eu}$

Tabella 3.6:Quantità di europio inserita nella matrice del fosforo

3.5 Tecniche di caratterizzazione

3.5.1 Fotoluminescenza

Per le analisi di fotoluminescenza in emissione (PL), di fotoluminescenza in eccitazione (PLE) e dei tempi di vita si è utilizzato uno spettrofluorimetro Fluorolog-21 Horiba Jobin Yvon. Questo strumento utilizza diverse sorgenti di luce per l'eccitazione del campione, diversi spettrometri per selezionare la lunghezza d'onda di eccitazione e di emissione e diversi detector per il rilevamento della luce nel visibile e nell'infrarosso. Il campione può essere eccitato da una lampada allo Xe da 450 W, la quale ha uno spettro di emissione che va dai 250 ai 850 nm, oppure grazie all'utilizzo di laser esterni o sorgenti LED a specifiche frequenze. L'emissione del campione può essere investigata dai 300 ai 1700 nm. Per quello che riguarda invece il tempo di vita dell'emissione ottica il limite di rilevazione va da un minimo di duecento picosecondi ad un massimo di decine di millisecondi.

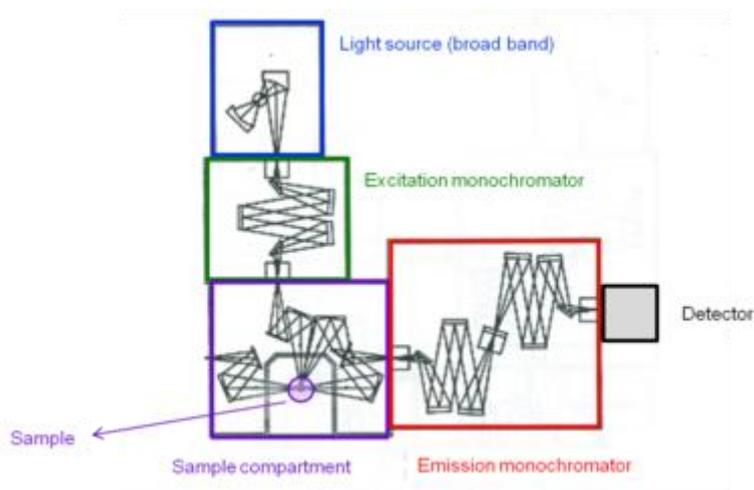


Figura 3.7: Schema di uno spettrofluorimetro

Gli spettri di emissione di fluorescenza (PL) vengono ottenuti tenendo fissa la lunghezza d'onda di eccitazione mentre si fa variare la lunghezza d'onda a cui viene misurata l'emissione facendone una scansione.

Gli spettri di eccitazione della fluorescenza (PLE) invece vengono misurati facendo variare la lunghezza d'onda con cui il campione viene eccitato mantenendo fissa la lunghezza d'onda a cui si misura l'emissione.

Nel primo caso quindi lo spettro dà informazioni sui possibili canali di ricombinazione radiativa che avvengono nel campione dopo che questo è stato eccitato ad una specifica lunghezza d'onda, dunque sulle transizioni elettroniche tra livelli energetici presenti nel campione. Nel secondo caso viceversa si studiano tutti i possibili contributi di energia di eccitazione che portano al popolamento di un determinato livello energetico, corrispondente ad una specifica lunghezza d'onda di emissione.

Con il termine tempo di decadimento o tempo di vita, si indica il tempo medio di una transizione, ovvero quanto tempo impiega uno stato eccitato a tornare nel suo stato fondamentale. Questo decadimento per i campioni analizzati segue una legge di tipo esponenziale che viene fittata con una equazione che solitamente utilizza due o tre esponenziali^[17,18].

$$I(t) = f + \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

Dove A_i sono delle costanti moltiplicative, τ_i sono i tempi di vita per approssimare la curva e f è il segnale di fondo. Da questa si può ricavare il tempo di decadimento medio come.

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i}$$

CAPITOLO 4

RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Analisi dei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$ sintetizzati per reazione allo stato solido

Di seguito sono riportate le misure di luminescenza, le analisi XRD e del punto di colore dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$). Questi fosfori sono stati ottenuti macinando direttamente in un mortaio i materiali di partenza (SrCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 e Eu_2O_3) e trattando termicamente la polvere così ottenuta in forno tubolare per 4 ore a 1250°C . Il trattamento termico di 4 ore è stato diviso in due step; il primo step prevede un trattamento termico a 1250°C in aria con lo scopo di far procedere la reazione e il secondo prevede invece un trattamento termico in atmosfera riducente (5% H_2 e 95% N_2) che ha lo scopo di ridurre gli ioni di Eu^{3+} in Eu^{2+} . La durata relativa dei due step è stata fatta variare. Inoltre è stata fatta variare la concentrazione di Eu^{3+} inserita nella matrice. Quindi nei fosfori ottenuti avremo la coesistenza dei due cationi di Europio; sia nella loro forma ossidata, sia nella forma ridotta; perciò sarà molto importante capire come questi interagiscono tra loro. In figura 4.1 è riportato lo schema dei livelli energetici dei due cationi.

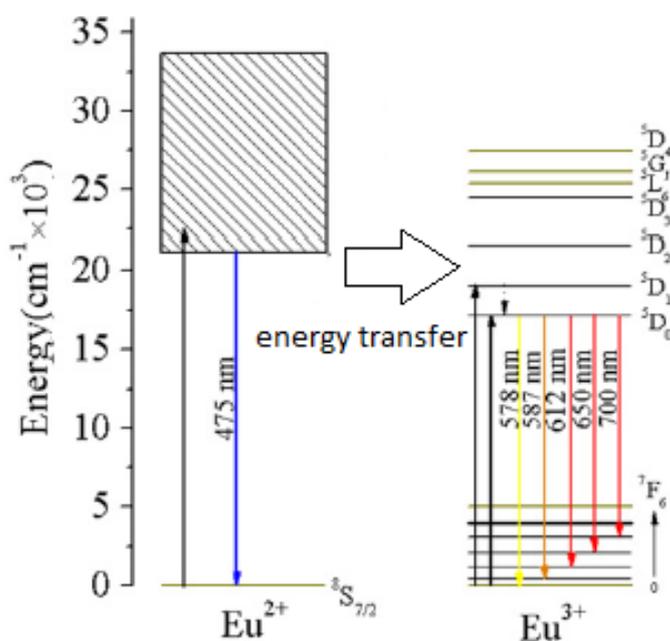


Figura 4.11: Schema dei livelli energetici del Eu^{2+} e del Eu^{3+} che illustrano il possibile meccanismo di Energy transfer.

Nello schema sono descritte le seguenti transizioni:

- 1) Le emissioni caratteristiche del Eu^{2+} nel blu a 475 nm riguardano le transizioni tra i livelli 5d eccitati e lo stato fondamentale $^8\text{S}_{7/2}$.
- 2) L' energy transfer avviene tra i livelli 5d eccitati del Eu^{2+} a quelli $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ del Eu^{3+} , in particolare la transizione $^5\text{D}_1$ non è radiativa mentre la transizione $^5\text{D}_0$ è radiativa.
- 3) Le emissioni caratteristiche del Eu^{3+} sono dovute alle transizioni tra il livello eccitato $^5\text{D}_0$ e il livello fondamentale $^7\text{F}_J$ in particolare si hanno le transizioni $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (578nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (587nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (650nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (700nm).

4.1.1 PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti 4 ore

Prima di tutto sono stati registrati gli spettri di emissione per i quattro campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) che hanno subito il trattamento in atmosfera riducente per 4 ore. In figura 4.2 sono riportati gli spettri PL con $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$.

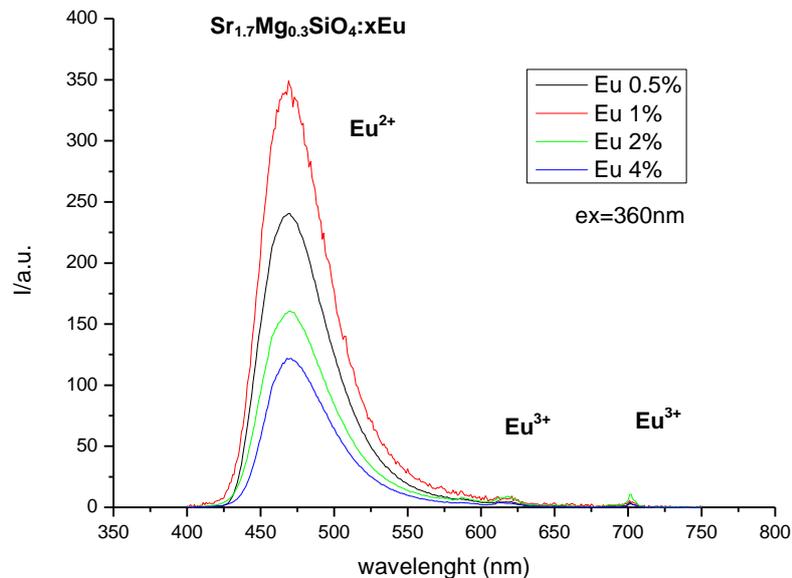


Figura 4.2: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti per 4 ore.

Si nota immediatamente una banda di emissione molto larga che va dai 425 nm ai 550 nm centrata attorno ai 470 nm attribuibile alle transizioni $5d \rightarrow 4f$ dell' Eu^{2+} ^[19]. I picchi caratteristici dell' Eu^{3+} intorno ai 600 nm sono invece difficilmente apprezzabili. Di seguito, in figura 4.3 è riportato lo spettro PL a $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$. Si è scelto di eccitare il sistema anche a $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$ perchè è la lunghezza d'onda caratteristica di eccitazione del Eu^{3+} ; quindi si è potuto verificare se il suo segnale poco intenso, ma visibile nello spettro PL di figura 4.2, sia dovuto alla sua scarsa presenza nella matrice oppure al fatto che a $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ l' Eu^{3+} sia debolmente eccitabile.

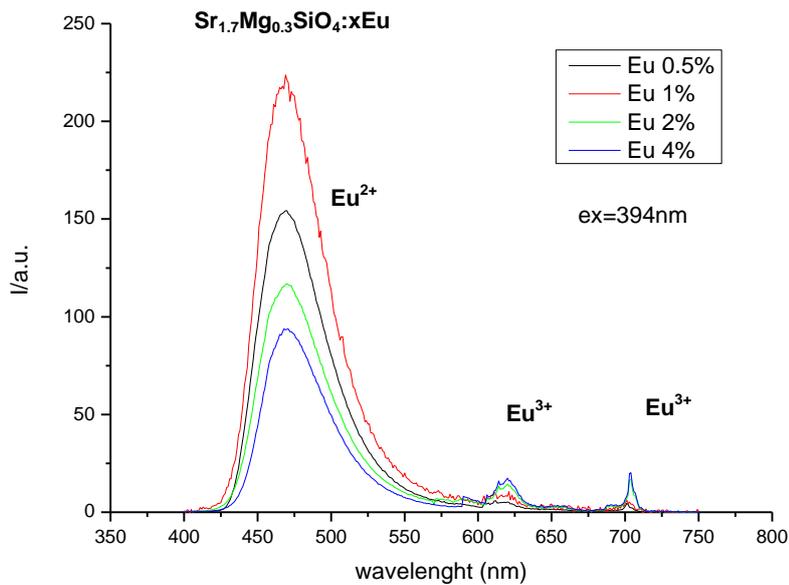


Figura 4.3: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 394$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti per 4 ore.

Anche da questo spettro l'emissione dell' Eu^{3+} risulta comunque piuttosto debole tranne che per i due campioni a concentrazione maggiore di Europio. Di conseguenza possiamo affermare che a seguito del trattamento riducente di quattro ore, quasi tutto l' Eu^{3+} inserito inizialmente nella matrice è stato ridotto in Eu^{2+} .

Per quanto riguarda l'intensità della banda di emissione dell' Eu^{2+} , entrambi i grafici mostrano lo stesso andamento, ovvero: l'intensità della banda di emissione aumenta all'aumentare della concentrazione dell'Europio fino a che raggiunge l'1%, dopo di che comincia a diminuire andando a concentrazioni più alte.

La causa di questo fenomeno può essere associata da un lato al fenomeno del quenching di concentrazione, dall'altro alla presenza dell' Eu^{3+} e quindi al trasferimento di energia dall' Eu^{2+} al Eu^{3+} .

Inoltre confrontando i due grafici di PL alle due diverse lunghezze d'onda di eccitazione si nota che l'intensità della banda a 470 nm cala lievemente passando dall'eccitazione a 360 nm a quella a 394.

Per capire quali siano i fenomeni responsabili di questi andamenti sono stati registrati gli spettri di eccitazione PLE con $\lambda_{em} = 520$ nm e $\lambda_{em} = 611$ nm riportati in figura 4.4 e 4.5.

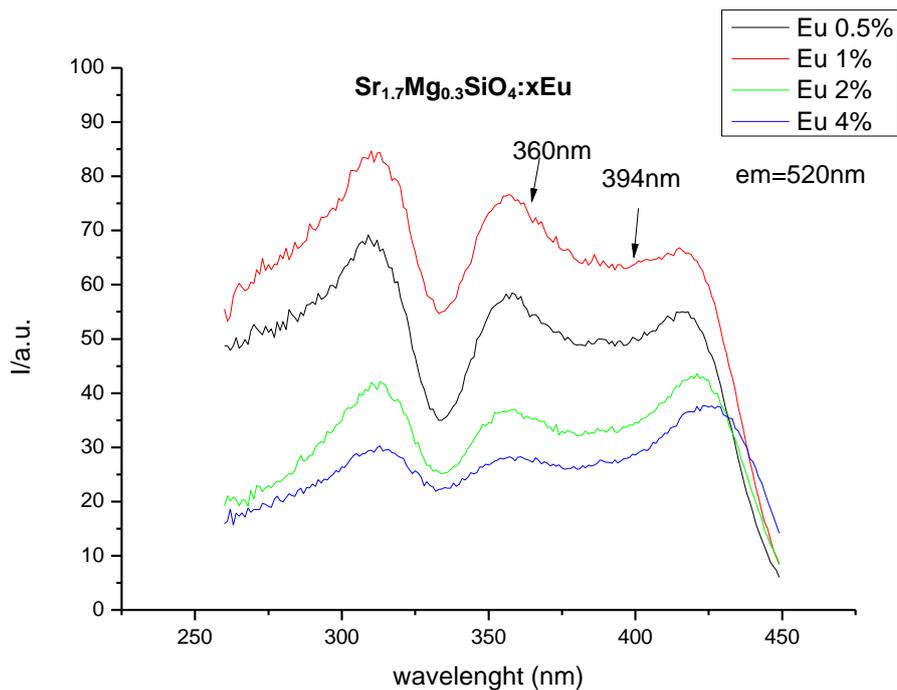


Figura 4.4: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 520$ nm dei campioni Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:xEu (x=0.005;0.01;0.02;0.04) ridotti per 4 ore.

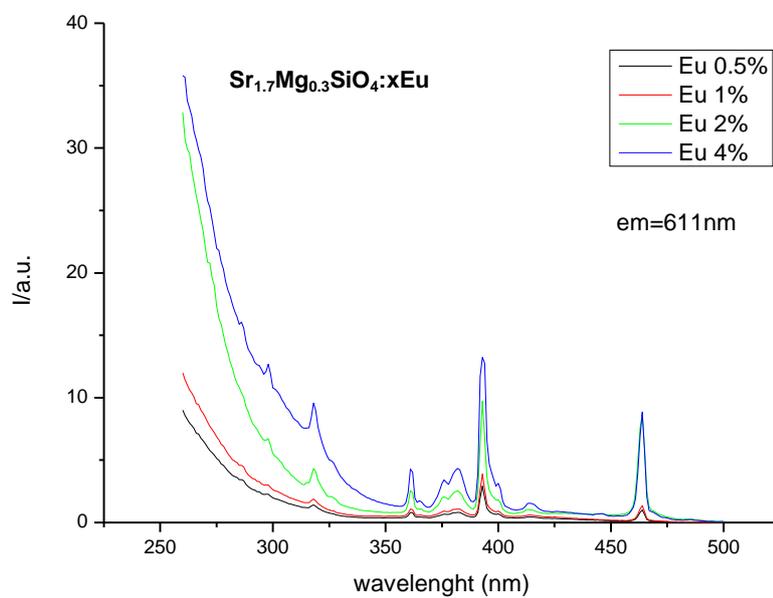


Figura 4.5: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 611$ nm dei campioni Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:xEu (x=0.005;0.01;0.02;0.04) ridotti per 4 ore.

Dallo spettro di emissione a 520 nm appare evidente come il fosforo risulti eccitabile in un ampio range di lunghezze d'onda che vanno dall'UV fino alla radiazione luminosa blu. Inoltre si nota come l'eccitazione a 360 nm è leggermente migliore di quella a 394 ed è proprio per questo motivo che l'intensità della banda a 470 nm diminuisce eccitando con $\lambda_{ex} = 394$ nm piuttosto che con $\lambda_{ex} = 360$ nm.

Osservando invece il grafico di eccitazione a 611 nm si vedono chiaramente i picchi che descrivono tutte le transizioni attraverso le quali avviene la promozione degli elettroni dal livello elettronico fondamentale verso i livelli eccitati tipici appunto dell' Eu^{3+} . In particolare sono visibili i picchi a 360 nm e 380 nm dovuti alle transizioni dallo stato fondamentale ai livelli eccitati $^5\text{D}_4$ e $^5\text{G}_3$. A 394 nm si individua la transizione che coinvolge il trasferimento di energia più alto di tutti e che avviene tra il livello fondamentale $^7\text{F}_{0,1}$ e il livello eccitato $^5\text{L}_6$. Infine a il picco a 460 nm dovuto alla transizione dei livelli $^7\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$. Quindi si può affermare che la debole emissione dell' Eu^{3+} riscontrata nei grafici di PL sia dovuta alla sua eccitazione diretta più che a fenomeni legati all'energy transfer, il che indica comunque, nonostante il trattamento riducente, una presenza significativa di Eu^{3+} nella matrice. Da questa considerazione possiamo quindi affermare che il calo della banda di emissione a 470 nm con l'aumentare della concentrazione dell'Europio nella matrice è causato in buona parte dal fenomeno del quenching di concentrazione.

4.1.2 PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti 2 ore

Successivamente sono state fatte lo stesso tipo di misure PL per la serie dei quattro campioni che sono stati trattati in atmosfera riducente per due ore. In figura 4.6 e 4.7 sono riportati gli spettri ottenuti.

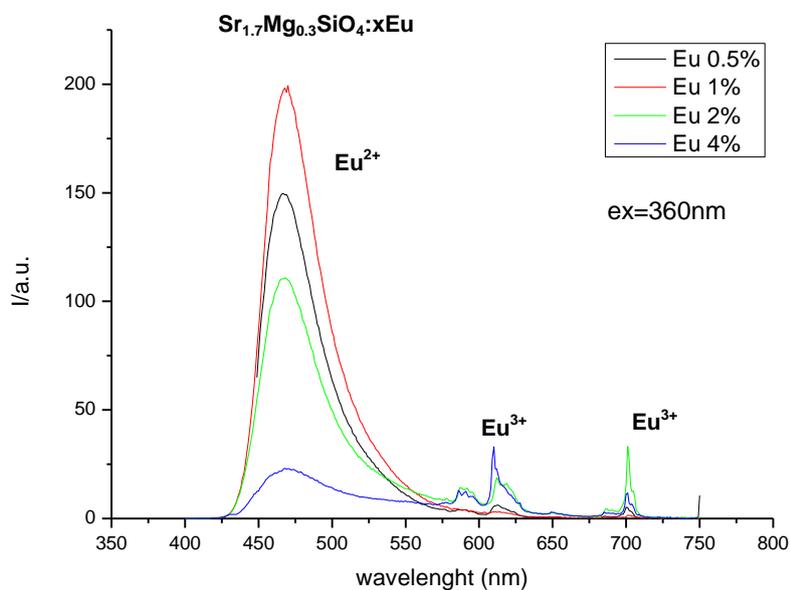


Figura 4.6: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 360$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti per 2 ore.

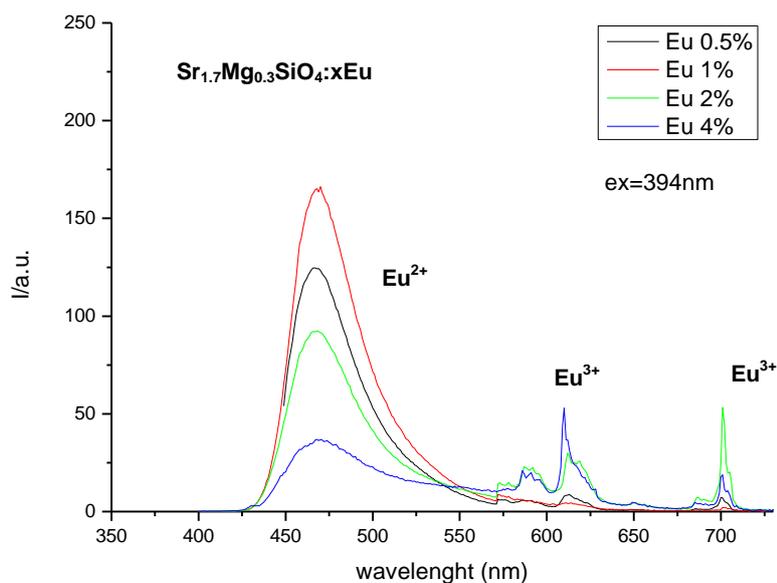


Figura 4.7: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 394$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti per 2 ore.

In questo caso sono immediatamente riscontrabili sia la banda molto ampia che va dai 425 nm ai 550 nm causata, come visto in precedenza dalle transizioni del Eu^{2+} ; sia nella zona dello spettro tra i 580 e i 650 nm i picchi dovuti alle transizioni ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J (J=1,2,4)$ caratteristici del Eu^{3+} [20]. Questi picchi sono intensi per i campioni a concentrazione maggiore di europio mentre per i campioni più scarsamente concentrati sono ancora difficilmente apprezzabili sia nella PL con $\lambda_{ex} = 360$ nm sia in quella con $\lambda_{ex} = 394$ nm; segno che anche in questi casi l'europio inserito nella matrice del fosforo è stato ridotto quasi completamente. E' possibile quindi utilizzare le intensità relative della banda del Eu^{2+} e dei picchi del Eu^{3+} per valutare l'avanzamento della reazione di riduzione. Sono stati misurati inoltre gli spettri di eccitazione PLE di figura 4.8 e 4.9.

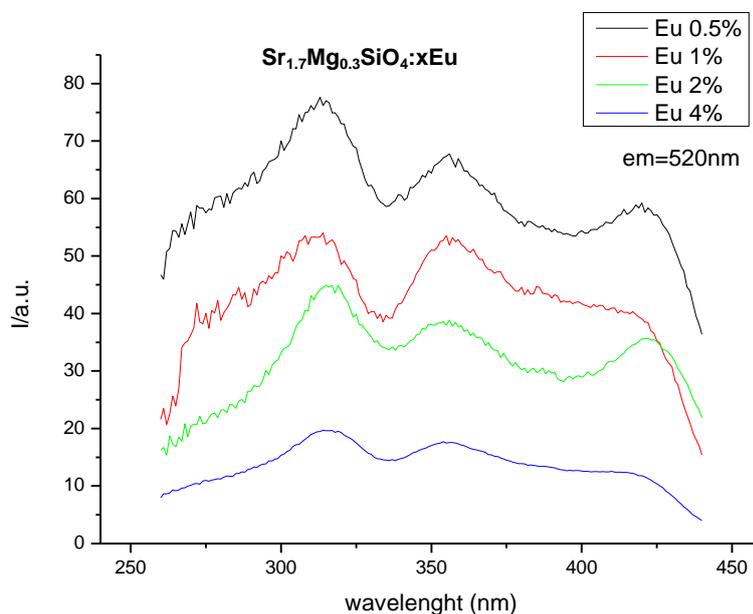


Figura 4.8: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 520$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($x=0,005;0,01;0,02;0,04$) ridotti per 2 ore.

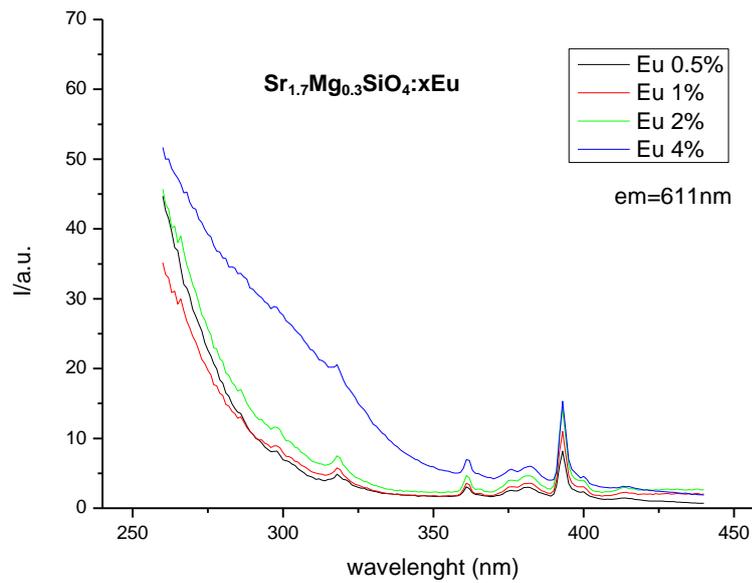


Figura 4.9: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$ dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($x=0,005;0,01;0,02;0,04$) ridotti per 2 ore.

Gli andamenti dello spettro di PLE a 520 nm sono simili a quelli osservati per il campione precedente.

Osservando invece lo spettro PLE a 611 nm si nota che in questo caso l'emissione dell' Eu^{3+} è dovuta all'eccitazione diretta del catione; in quanto si distingue molto bene il suo picco tipico a 397 nm. Tuttavia, soprattutto per il campione più concentrato è presente anche una banda di fondo legata al trasferimento di energia. Non si può affermare con certezza che tale trasferimento sia legato esclusivamente all' Eu^{2+} , infatti tale banda non rispecchia pienamente l'andamento della PLE a 520 nm anche se ne ricalca alcune caratteristiche. Quindi molto probabilmente al contributo dato al trasferimento di energia dell' Eu^{2+} si aggiunge un contributo dato dalla matrice.

4.1.3 PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti 1 ora

In figura 4.10 e 4.11 sono riportati gli spettri PL dei quattro campioni che sono stati trattati in atmosfera riducente per un'ora.

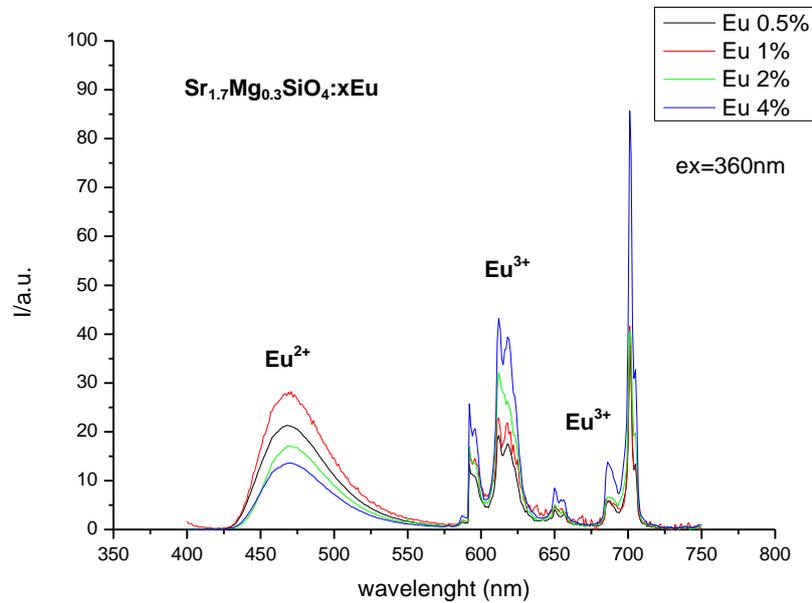


Figura 4.10: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 360$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti per 1 ora.

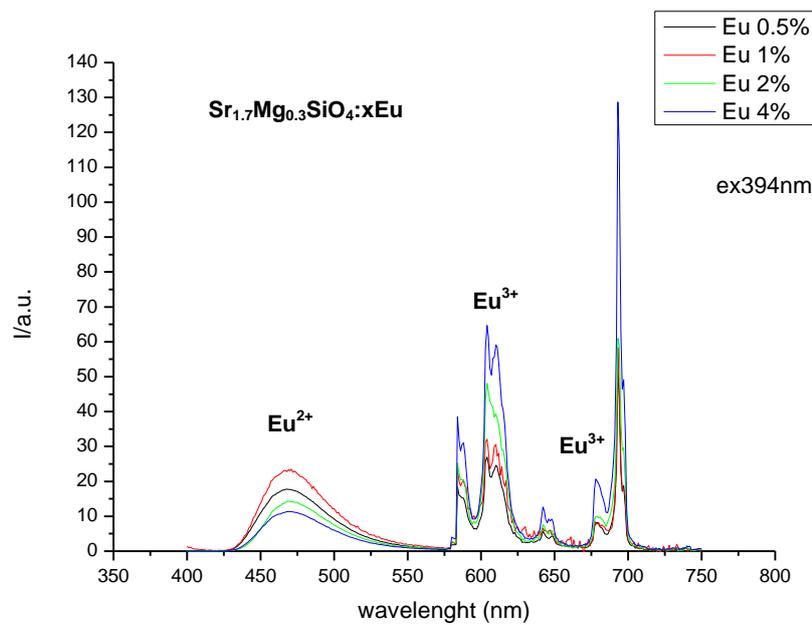


Figura 4.11: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 394$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti per 1 ora.

Gli spettri, se confrontati con quelli dei campioni precedentemente analizzati, mostrano una sensibile diminuzione dell'intensità della banda di emissione dell'Eu²⁺ mentre sono evidenti e molto intensi i picchi di emissione dell'Eu³⁺. Questa diminuzione di intensità della banda a 470 nm, e relativo aumento dei picchi di emissione del Eu³⁺ può essere legato a due fattori. Sia al fatto che la concentrazione dell'Eu²⁺ nella matrice diventa sempre minore al diminuire della durata del trattamento riducente, sia alla coesistenza nella matrice dei due cationi e quindi a fenomeni di trasferimento energetico dall'Eu²⁺ al Eu³⁺. In figura 4.12 e 4.13 sono riportati gli spettri di eccitazione dei campioni che ci permettono di chiarire questo punto.

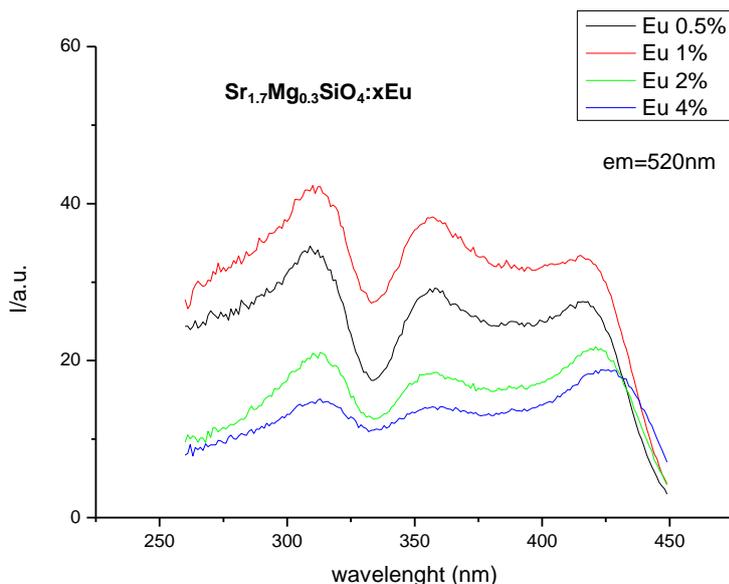


Figura 4.12: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 520$ nm dei campioni $Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO_4:xEu$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) ridotti per 1 ora.

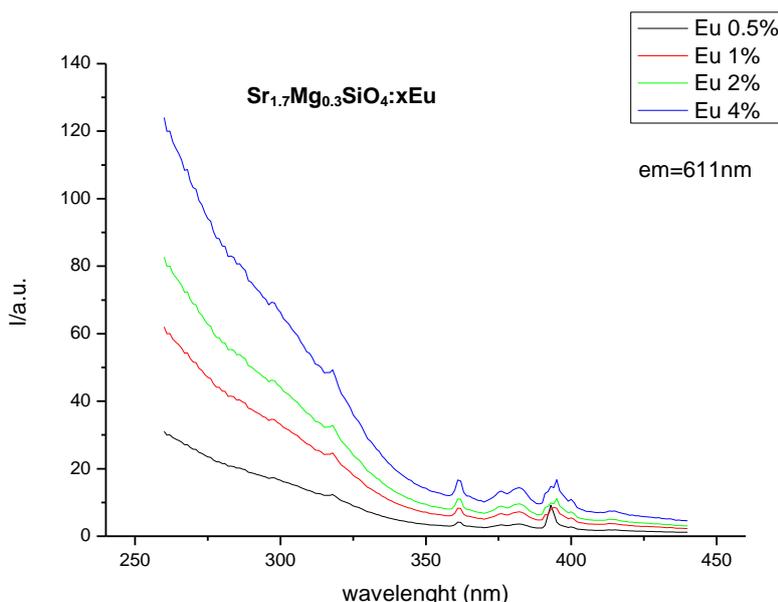


Figura 4.13: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 611$ nm dei campioni $Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO_4:xEu$ ($x=0,005;0,01;0,02;0,04$) ridotti per 1 ora.

Gli spettri di PL a 611 nm sono molto simili a quelli analizzati in precedenza per i campioni ridotti 2 ore. Infatti si nota che anche in questo caso l'emissione del' Eu^{3+} è legata sia alla sua eccitazione diretta che alla banda di fondo legata al trasferimento di carica. Per lo stesso motivo spiegato in precedenza non è possibile attribuire tale trasferimento esclusivamente all' Eu^{2+} poiché la banda non segue l'andamento della PLE registrata a 520nm.

4.1.4 PL e PLE $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) in aria

Di seguito, in figura 4.14 e 4.15 sono riportati gli spettri di emissione PL a $\lambda_{ex} = 360$ nm e $\lambda_{ex} = 394$ nm dei campioni che sono stati trattati termicamente in aria.

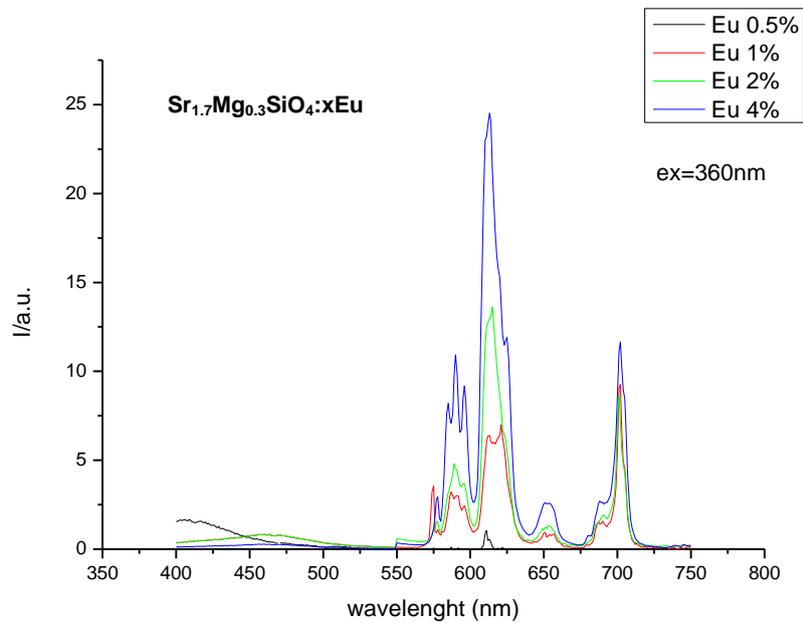


Figura 4.14: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 360$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) in aria.

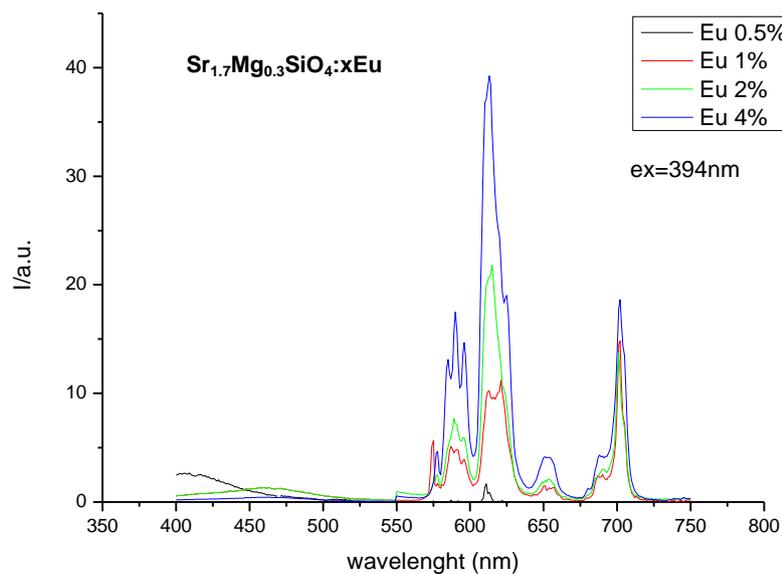


Figura 4.15: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 394$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$) in aria.

Gli spettri dimostrano che nella matrice del fosforo è presente esclusivamente lo ione Eu^{3+} ; infatti la banda a 470 nm è praticamente inesistente mentre i picchi caratteristici del Eu^{3+} sono perfettamente distinguibili e intensi. In figura 4.15 e 4.16 sono riportati gli spettri PLE $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$.

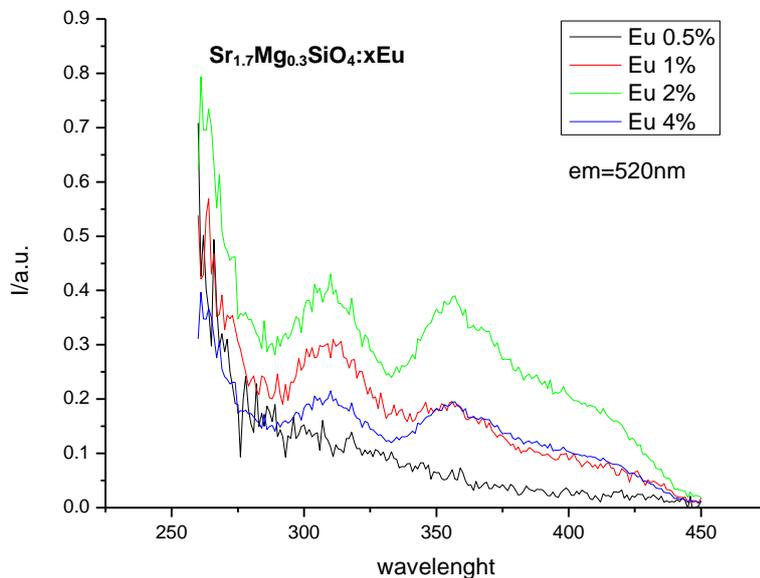


Figura 4.16: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$ dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) in aria.

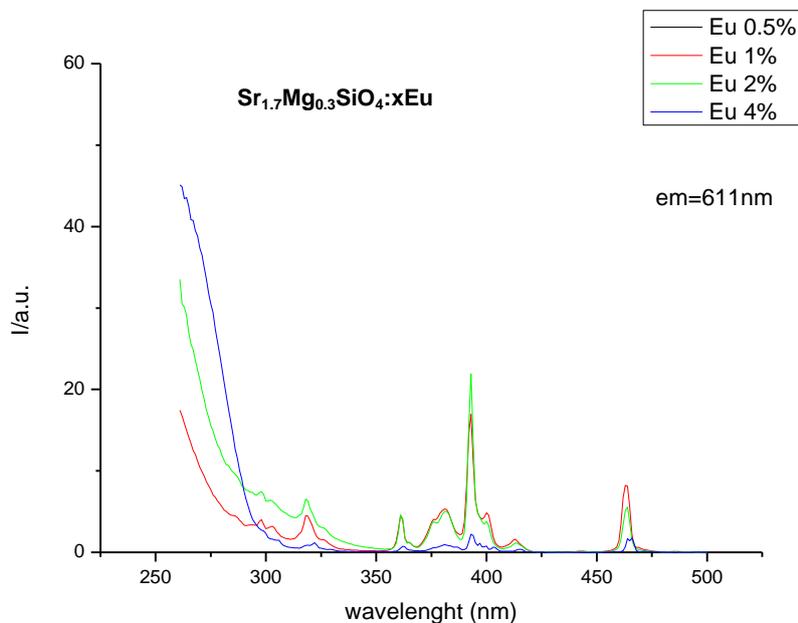


Figura 4.17: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$ dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($x=0.005;0.01;0.02;0.04$) in aria.

I grafici PLE con $\lambda_{em} = 520$ nm mostrano la presenza di un segnale molto debole che tuttavia ha un andamento del tutto simile a quello visto per la PLE dei sistemi precedenti. Tuttavia la sua intensità è così bassa da poterla trascurare rispetto all'eccitazione diretta degli ioni Eu^{3+} visibile.

Con $\lambda_{em} = 611$ sparisce inoltre il fondo legato al trasferimento di carica che invece era presente per i campioni ridotti rispettivamente 1 ora e 2 ore.

4.1.5 Confronti

Per capire meglio i fenomeni che avvengono all'interno dei fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$ risulta utile confrontare l'andamento dell'intensità dei picchi a 470 nm e a 611 nm al variare dei tempi di riduzione e delle diverse concentrazioni di drogante.

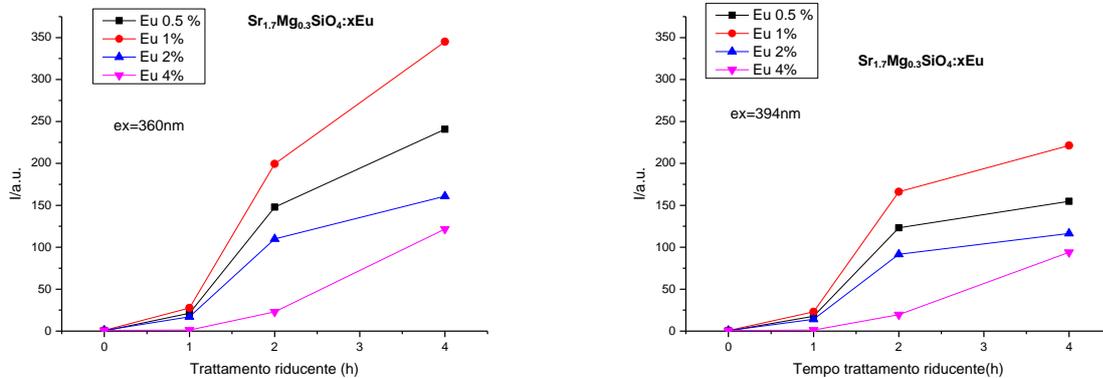


Figura 4.18: Intensità PL a 470 nm al variare del trattamento riducente con $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.

Dai grafici di figura 4.18 si nota che l'intensità del picco a 470 nm aumenta con l'aumentare del tempo di esposizione in atmosfera riducente; questo fatto risulta logico poiché la conversione dell'Europio dalla sua forma ossidata a quella ridotta sarà più completa.

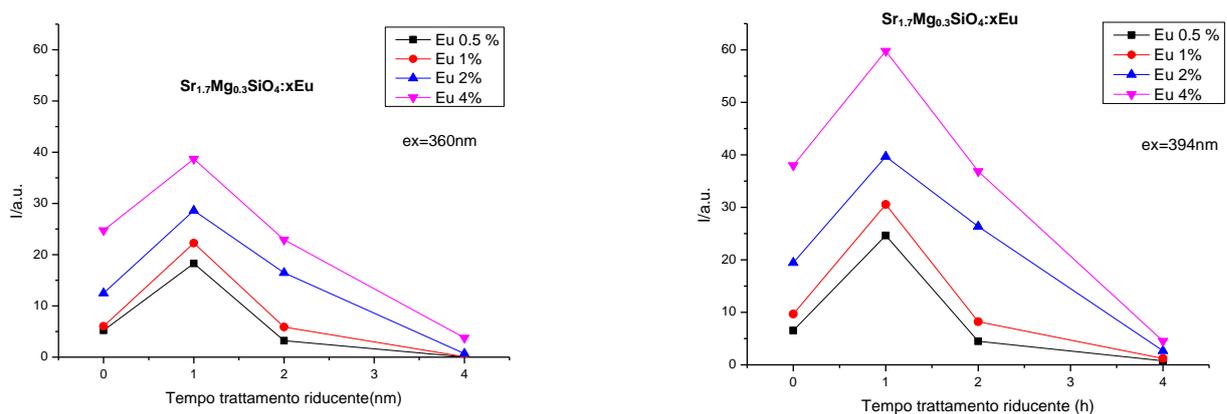


Figura 4.19: Intensità PL a 611 nm al variare del trattamento riducente con $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.

Per quanto riguarda invece l'andamento dell'intensità del picco a 611 nm ci si aspetterebbe l'andamento contrario ovvero, la diminuzione dell'intensità con l'aumento del tempo di riduzione. Invece il grafico di figura 4.19 mostra come l'intensità dei campioni trattati in aria è simile a quella dei campioni ridotti per due ore e addirittura minore rispetto a quella dei campioni ridotti per un'ora sola. Questo fatto è dovuto molto probabilmente al fondo di trasferimento energetico che si è notato in precedenza osservando le PLE a 611 nm dei campioni ridotti rispettivamente 1 ora e 2 ore, che non si riscontra invece per i campioni trattati in aria.

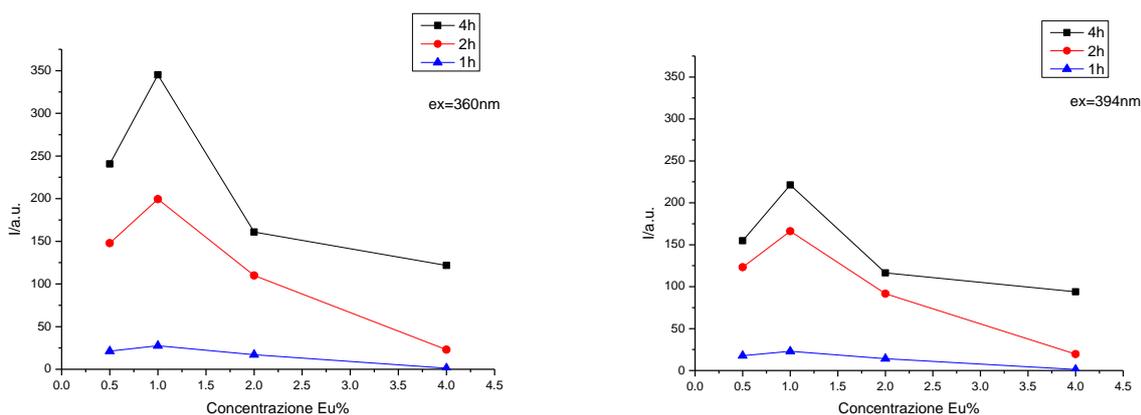


Figura 4.19: Intensità PL a 470 nm al variare della concentrazione di Europio con $\lambda_{ex} = 360$ nm e $\lambda_{ex} = 394$ nm.

Il grafico di figura 4.19 descrive il variare dell'intensità del picco a 470 nm al variare della concentrazioni di europio inserito nella matrice del fosforo. L'andamento dei quattro campioni che hanno subito il trattamento termico in aria non è stato riportato in quanto, come visto in precedenza dai grafici PL (figura 4.14;4.15) il picco a 470 nm non è riscontrabile. L'andamento dei grafici fa notare il fenomeno del quenching di concentrazione; infatti si vede che quando la concentrazione dell'Europio inserita nella matrice è pari al 1% abbiamo il massimo dell'efficienza di emissione del fosforo, dopo di che si ha un calo andando a concentrazioni più elevate. Tale fenomeno è evidente per i campioni ridotti per 4 ore e per 2 ore; per i quali, come visto in precedenza l' Eu^{3+} inserito nella matrice si riduce quasi completamente. Per quanto riguarda invece la serie dei campioni ridotti per 1 ora tale calo è associato alla compresenza nella matrice del Eu^{2+} e del Eu^{3+} e quindi al fenomeno dell'energy transfer. Infatti più la matrice è ricca di Eu^{3+} più sarà efficace il trasferimento energetico dal Eu^{2+} e del Eu^{3+} e maggiore sarà la diminuzione di intensità della banda a 470 nm.

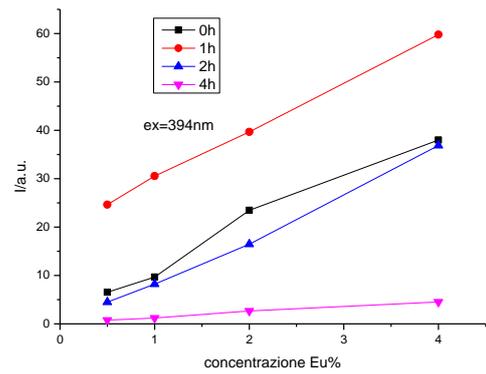
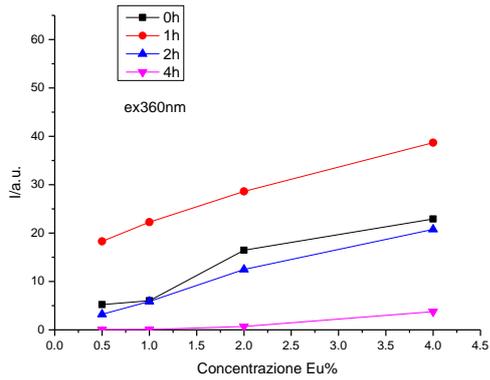


Figura 4.20: Intensità PL a 611 nm al variare della concentrazione di Europio con $\lambda_{ex} = 360$ nm e $\lambda_{ex} = 394$ nm.

L'andamento dell'intensità del picco a 611 nm di figura 4.20 invece aumenta con l'aumentare della concentrazione e raggiunge per ogni serie il massimo di efficienza al 4%.

4.1.6 Tempi di vita

Per le misure dei tempi di vita è stato scelto di misurare il tempo di decadimento dell'Eu²⁺ eccitando il campione con una $\lambda_{ex} = 373$ nm e raccogliendo l'emissione a $\lambda_{em} = 470$ nm.

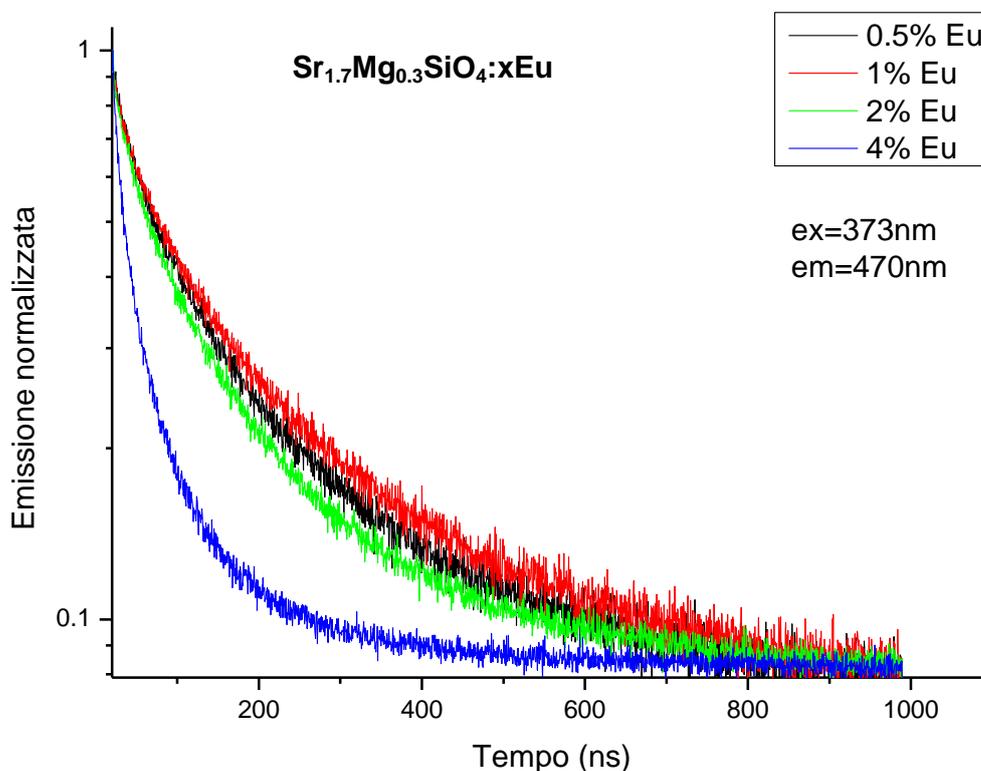


Figura 4.21: Curva di decadimento del Eu²⁺ $\lambda_{ex} = 373$ nm e $\lambda_{em} = 470$ nm.

Nella figura 4.14 sono presenti gli andamenti dei tempi di decadimento per la serie dei campioni ridotti per quattro ore; le stesse misure sono state effettuate anche per i campioni ridotti rispettivamente per due ore e per un'ora.

Utilizzando le formule presenti nel capitolo 3 si sono fittati i dati, ottenendo dei valori medi di tempo di vita riportati in tabella 4.1 e graficati in figura 4.15 e 4.16. Per il fitting dei dati sono stati utilizzati due esponenziali.

Campioni	Durata trattamento riducente		
	4 ore	2 ore	1 ora
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,005Eu	160ns	130ns	102ns
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,01Eu	190ns	150ns	111ns
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,02Eu	142ns	103ns	96ns
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,04Eu	90ns	84ns	75ns

Tabella 4.1: Tempi di decadimento a $\lambda_{ex} = 373$ nm e $\lambda_{em} = 470$ nm.

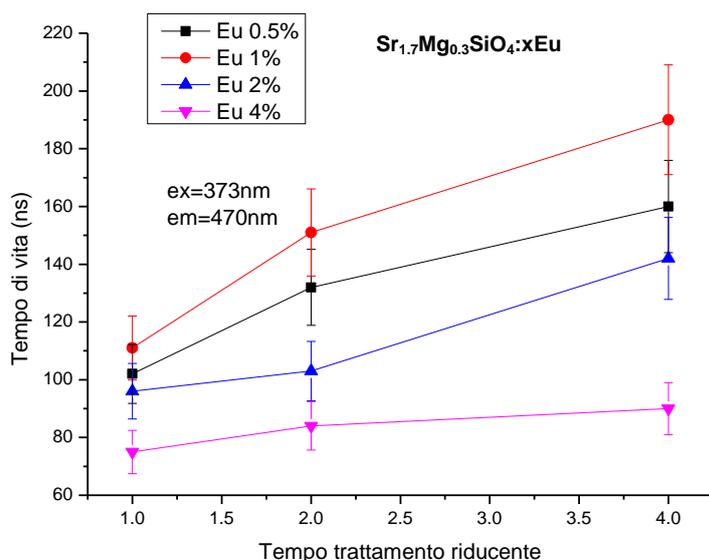


Figura 4.22: Variare dei tempi di decadimento al variare del trattamento riducente.

Dal grafico di figura 4.22 si nota che i tempi di decadimento dell' Eu^{2+} aumentano con l'aumento del tempo del trattamento riducente. Tale fenomeno risulta legato al fatto che maggiore è l'esposizione dei fosfori all'atmosfera riducente, più la riduzione dell'Europio sarà completa. Questo porta da un lato al miglioramento dell'intorno chimico del catione di Eu^{2+} , dall'altro alla diminuzione di possibili centri di trasferimento energetico Eu^{3+} e di conseguenza a tempi di vita più lunghi.

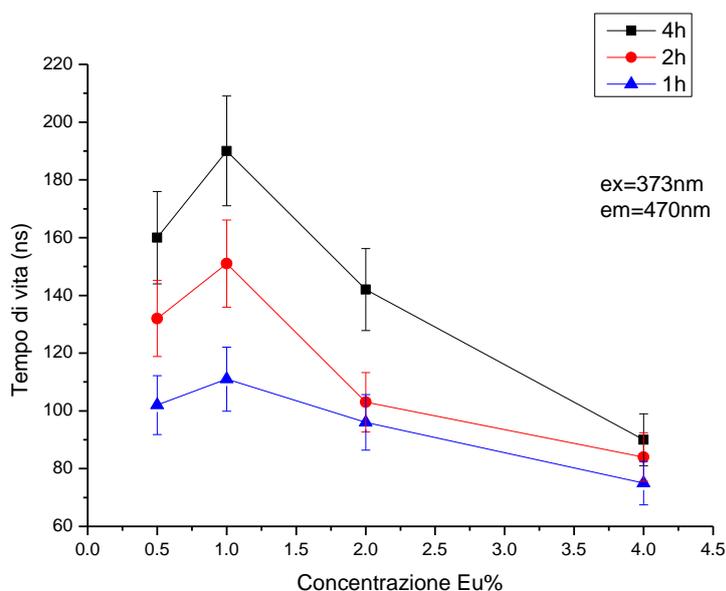


Figura 4.23: Variazione dei tempi di decadimento al variare della concentrazione del drogante

Il grafico di figura 4.23 illustra il variare del tempo di vita in funzione della concentrazione di Europio inserito nella matrice. Vediamo come ad un aumento iniziale del tempo di vita; che però non risulta significativo in quanto ricade nell'intervallo di errore della misura, segue una diminuzione passando dalla concentrazione pari al 1% a quelle più elevate al 2% e al 4%. Tale andamento è spiegato con il fenomeno del quenching di concentrazione, visto in precedenza analizzando gli spettri di emissione PL; secondo cui avvengono rilassamenti non radiativi tra i vari centri luminescenti (Eu^{2+}) che abbassano l'efficienza quantica della radiazione emessa.

4.1.7 XRD

In figura 4.24 dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$ per i quattro differenti trattamenti riducenti. Il diffrattogramma presenta numerosi picchi.

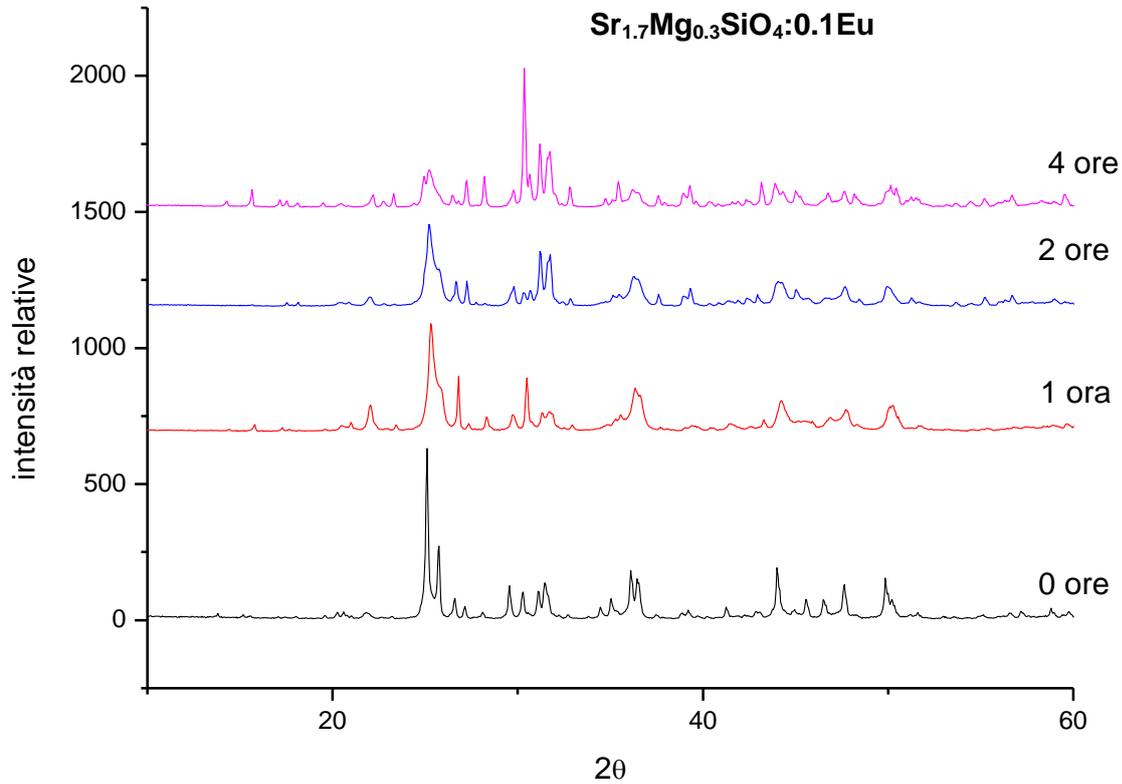


Figura 4.24: Diffrattogramma dei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$.

Grazie all'attribuzione dei picchi più intensi sono state ricercate le diverse fasi che compongono il fosforo; di più difficile attribuzione sono stati i riflessi più deboli che si andavano a sovrapporre parzialmente ai picchi principali. Dai diffrattogrammi la struttura risulta molto simile per tutti e quattro campioni analizzati. Di seguito in figura 4.25 sono riportate le possibili fasi presenti.

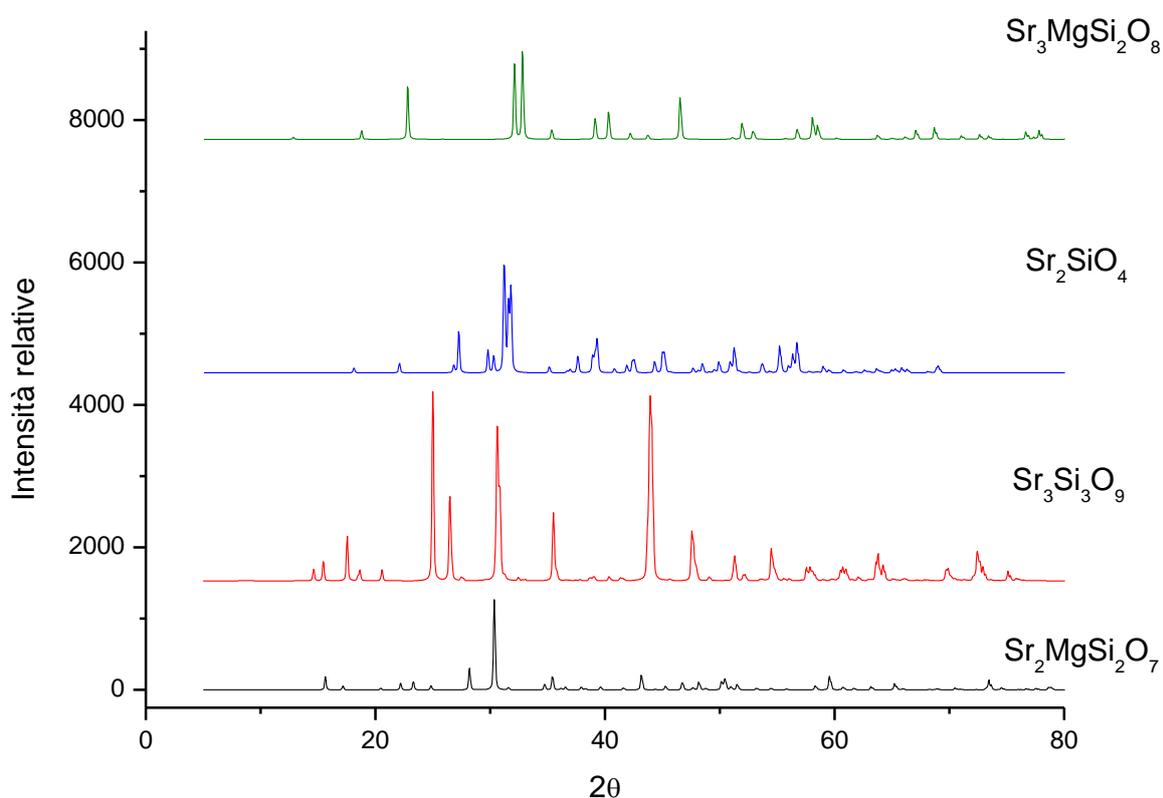


Figura 4.25: diffrattogrammi delle fasi presenti nei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$.

Le fasi che compongono il campione sono: $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ di-silicato di tri-Stronzio e Magnesio, Sr_2SiO_4 il di-Stronzio silicato, $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ tri-Stronzio tri-silicato alpha e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ il di-Stronzio Magnesio di-silicato.

Una volta individuate le fasi è stato fatto un FIT del diffrattogramma per capire la percentuale di queste nei campioni e il loro variare con la variazione del trattamento riducente.

Fasi	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$			
	0 ore	1 ora	2 ore	4 ore
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	15%	13%	19%	17%
$\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$	64%	58%	48%	31%
Sr_2SiO_4	14%	20%	25%	42%
$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	7%	9%	8%	10%

Tabella 4.2: Percentuale di composizione di fase del campione $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.1\text{Eu}$ al variare del tempo del trattamento riducente.

Nei campioni in analisi i centri luminescenti di Eu^{2+} e Eu^{3+} sostituiscono gli ioni di Sr^{2+} . Dalle analisi XRD non si riesce però a stabilire in quale fase essi vadano a sostituirsi. Si nota però un aumento della fase di di-silicato di Stronzio e Magnesio Sr_2SiO_4 con l'aumento della durata del trattamento riducente e quindi con l'aumento della concentrazione degli ioni Eu^{2+} . Al contrario la fase di tri-Stronzio silicato, $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ aumenta con l'aumentare della concentrazione degli ioni Eu^{3+} . Le altre due fasi; il di-silicato di Stronzio e Magnesio $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ e il di-Stronzio Magnesio di-silicato $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, rimangono pressoché costanti in tutti e quattro i campioni analizzati.

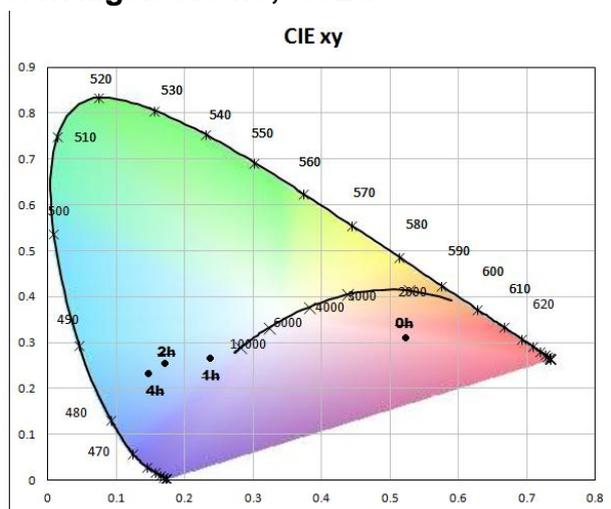
4.1.8 Punto di colore

Dato che questo tipo di materiali sono stati studiati per avere applicazioni o nell'illuminazione, o come marcatori UV luminescenti; risulta utile caratterizzarli anche dal punto di vista del colore. L'analisi è stata fatta utilizzando gli spettri di emissione PL eccitati con $\lambda_{ex} = 360$ nm lunghezza d'onda standard delle tradizionali lampade UV (lampada di Wood o Black light). Quindi dai valori registrati con le misure di PL; usando le formule riportate nel capitolo 1.5 sono state calcolate le coordinate CIE riportate in tabella 4.3.

Campioni	Durata trattamento riducente							
	4 ore		2 ore		1 ora		0 ore	
	x	y	x	y	x	y	x	y
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,005Eu	0.14	0.21	0.16	0.22	0.23	0.24	0.52	0.31
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,01Eu	0.14	0.21	0.15	0.23	0.24	0.28	0.54	0.32
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,02Eu	0.15	0.22	0.23	0.22	0.31	0.28	0.59	0.32
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0,04Eu	0.16	0.21	0.19	0.25	0.28	0.29	0.62	0.31

Tabella 4.3: Coordinate spazio di colore CIE

Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0,005Eu



Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0,01Eu

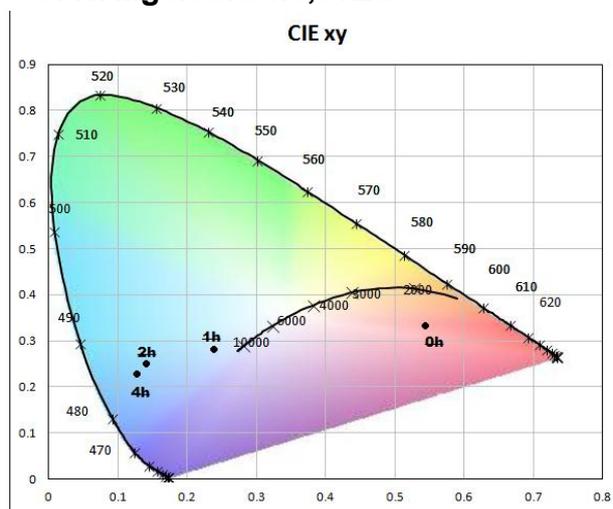
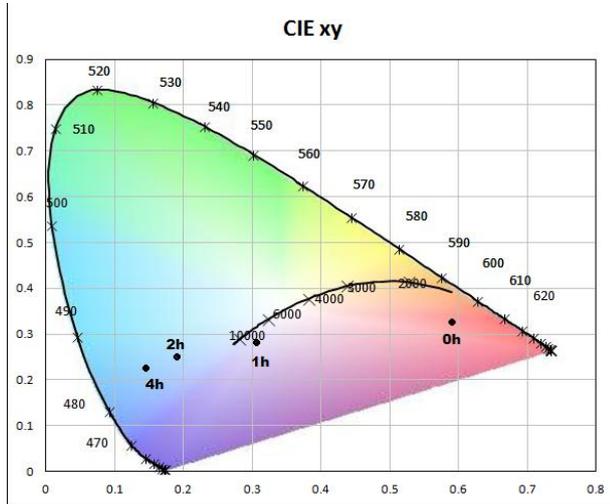


Figura 4.26a: Punto di colore dei fosfori di Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:xEu (x=0.005;0.01)

Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0,02Eu



Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0,04Eu

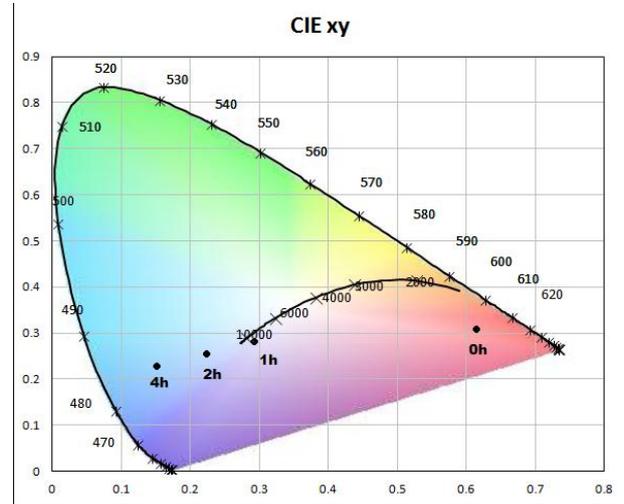


Figura 4.26b: Punto di colore dei fosfori di Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:xEu (x=0.02;0.04)

Le coordinate trovate sono state inserite nei diagrammi di cromaticità di figura 4.26. Essi sono molto interessanti perché mostrano come con questo tipo di fosforo eccitato da un Led near-Uv variando la concentrazione del drogante oppure i tempi di riduzione si possono ottenere diverse colorazioni della luce che vanno dal blu-azzurro per i campioni più ridotti fino al rosso per i campioni trattati in aria. Per i due campioni di Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0.02Eu e Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0.04Eu trattati in atmosfera riducente per un'ora si riesce a ottenere l'emissione nel bianco ottenuta tramite il bilanciamento dell'emissione nel blu e nel verde dell'Eu²⁺ e quella nel rosso dell'Eu³⁺. Il punto di bianco trovato però si trova ad una temperatura di colore molto alta (circa 10000K), poiché risulta carente il contributo della componente rossa. L'emissione rossa dell'Eu³⁺ infatti deriva principalmente dall'eccitazione diretta del catione e questo, osservando le PLE 611nm a $\lambda_{ex} = 360$ nm non risulta eccitabile molto efficacemente. Le PLE a 520nm invece mostrano che l'Eu²⁺ è eccitabile in un ampio range di lunghezze d'onda., che comprendono tutto lo spettro UV. Quindi visto che oggi sul mercato sono disponibili LED UV a diverse lunghezze d'onda di emissione è possibile avere un sistema di eccitazione a 2 LED in grado di aggiustare il punto di colore giocando sull'eccitazione dei due cationi presenti, in modo da aggiustare e migliorare il punto di colore.

4.2 Analisi dei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,1\text{Eu}y\text{Mn}$ sintetizzati per reazione allo stato solido

Con la stessa tecnica di sintesi è stato sintetizzato lo stesso tipo di fosforo ma questa volta codopato con Europio e Manganese secondo la formula $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}y\text{Mn}^{2+}$ dove la concentrazione dell'eurobio è stata tenuta fissa ($x=0.01$) mentre quella del manganese è stata fatta variare ($y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08$). Si è deciso di fissare la concentrazione dell'Europio al 1% poiché, come visto dai risultati precedenti, è la concentrazione con la quale il fosforo ha la massima efficienza di emissione. I quattro campioni ottenuti sono stati trattati termicamente a 1250°C in atmosfera riducente (5% H_2 e 95% N_2) per quattro ore che ha lo scopo di ridurre gli ioni di Eu^{3+} in Eu^{2+} .

4.2.1 Risultati PL e PLE campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,1\text{Eu}y\text{Mn}$

Di seguito in figura 4.27 e figura 4.28 sono riportati gli spettri di emissione PL $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$ dei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}y\text{Mn}$ ($y=0,01; 0,03; 0,05; 0,08$).

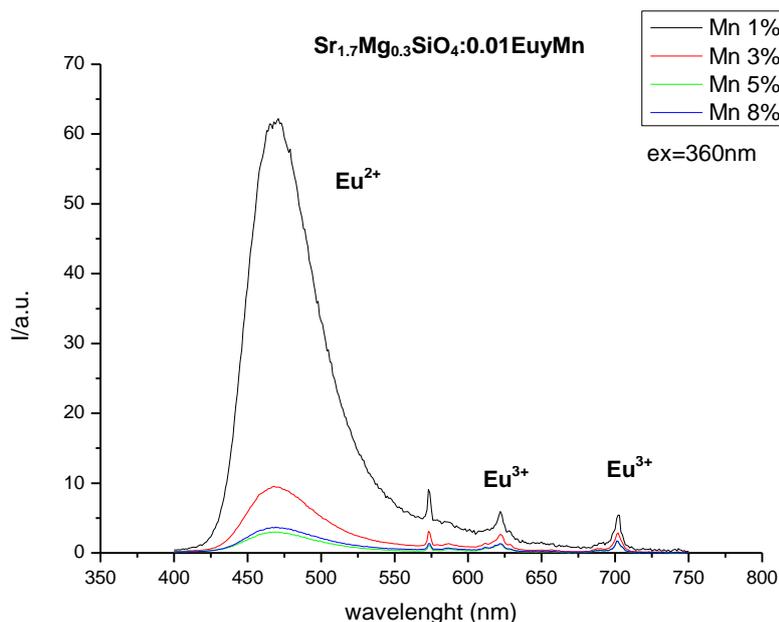


Figura 4.27: Spettri PL $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}y\text{Mn}$ ($y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08$)

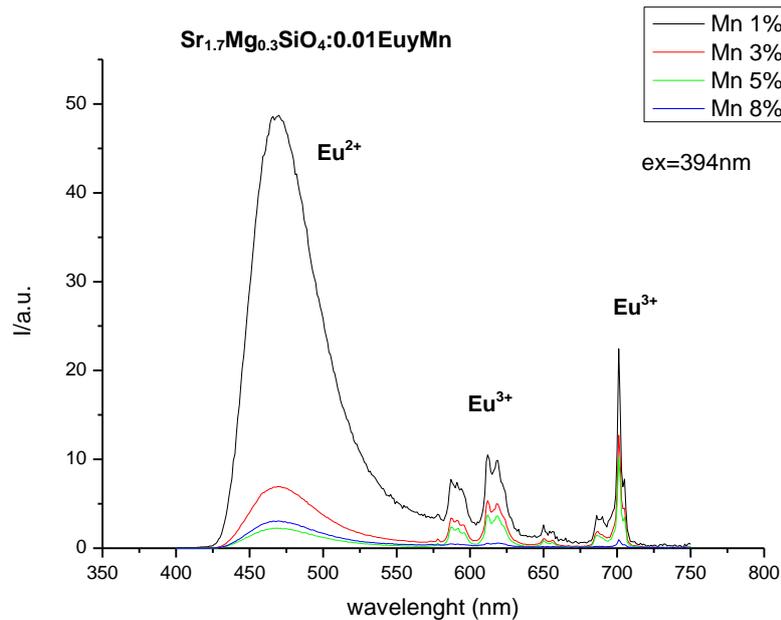


Figura 4.27: Spettri PL $\lambda_{ex} = 394$ nm dei campioni $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}_y\text{Mn}$ ($y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08$)

Osservando gli spettri di emissione appare ben evidente la banda centrata intorno ai 470 nm dell'Eu²⁺ che ha sostituito i cationi Sr²⁺ nel reticolo del fosforo. L'andamento di tale emissione diminuisce drasticamente con la crescita della concentrazione del Mn²⁺. Anch'esso infatti va a sostituire i siti di Sr²⁺ del reticolo; ciò provoca il fenomeno di Energy transfer dal Eu²⁺ al Mn²⁺ che causa appunto l'abbassamento dell'intensità di tale banda. Secondo quanto riportato nel lavoro di Guo e Huang^[19] tale trasferimento energetico dovrebbe consentire al Mn²⁺ che solitamente non è eccitabile nel campo UV di emettere nel rosso con una banda centrata attorno i 670 nm. Ciò però non si riscontra da queste misure ma invece risultano apprezzabili i picchi legati alle transizioni dell'Eu³⁺ che invece erano a malapena riconoscibili per lo stesso tipo di campioni ridotti per 4h ma privi del Mn²⁺. Questo lascia supporre che il Mn²⁺ a sua volta trasferisca la sua energia ai all'Eu³⁺. Sono stati registrati quindi gli spettri di emissione PLE con $\lambda_{em} = 520$ nm e $\lambda_{em} = 611$ nm riportati in figura 4.28 e 4.29.

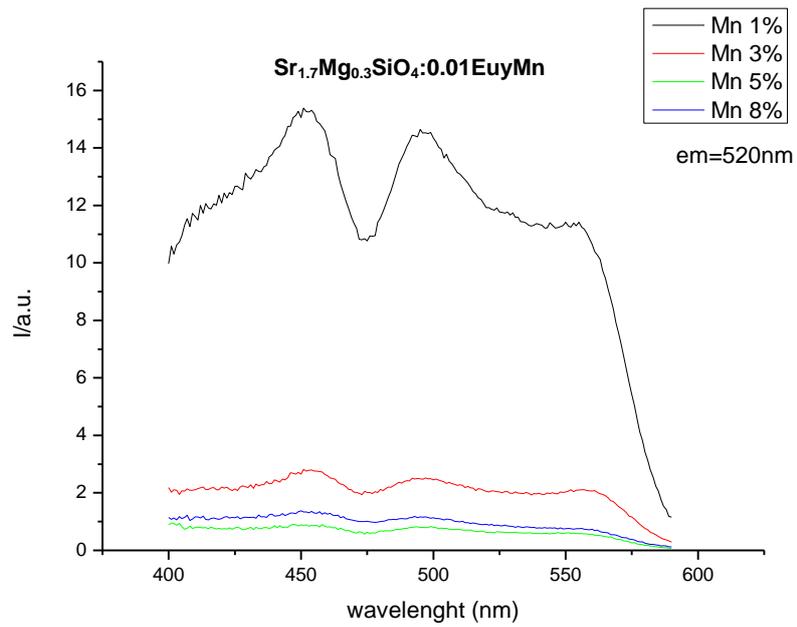


Figura 4.28: Spettri PLE $\lambda_{em} = 520$ nm dei campioni Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0.01EuyMn ($y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08$) .

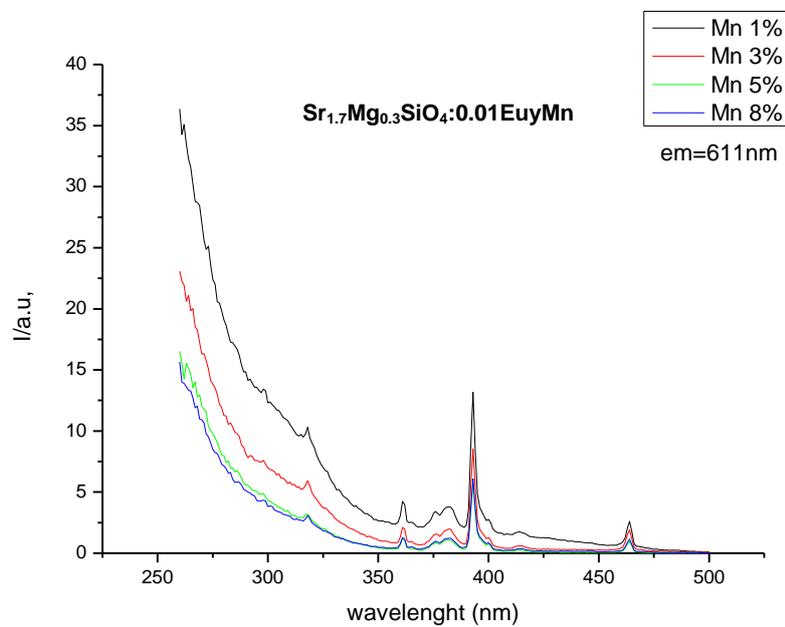


Figura 4.29: Spettri PLE $\lambda_{em} = 520$ nm dei campioni Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0.01EuyMn ($y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08$) .

Lo spettro di eccitazione a 520 nm mostra anche in questo caso l'abbassamento dell'intensità della banda di eccitazione con l'aumento della concentrazione del Mn^{2+} . L'andamento dello spettro inoltre è simile a quello dei fosfori già analizzati nel capitolo 4.1 e risulta perfettamente eccitabile dalla radiazione UV.

Analizzando invece lo spettro di eccitazione a 611 nm si nota che oltre al contributo dovuto all'eccitazione diretta dell' Eu^{3+} compare, soprattutto per il campione al 1% di Manganese una banda di fondo dovuto al trasferimento energetico. Tale banda, per lo stesso tipo di campioni ridotti per quattro ore ma senza il Manganese non compariva e andrebbe a sostegno del possibile ruolo di ponte nel trasferimento di energia dall' Eu^{2+} al Eu^{3+} . Resta comunque difficile stabilire con certezza se tale banda sia dovuta esclusivamente alla presenza del Mn^{2+} , oppure alla compresenza dei due cationi Eu^{2+} e Eu^{3+} o ancora dovuta ad un trasferimento energetico da parte della matrice stessa.

4.2.2 Confronti

Per meglio comprendere l'effetto del Manganese sono stati confrontate le misure di PL dei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}\text{yMn}$ ($y=0,.; 0.03; 0.05; 0.08$) con il campione di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,1\text{Eu}$ che è stato ridotto per quattro ore. In figura 4.30 sono riportati gli andamenti delle intensità dei picchi a 470 nm e a 611 nm dei diversi fosfori.

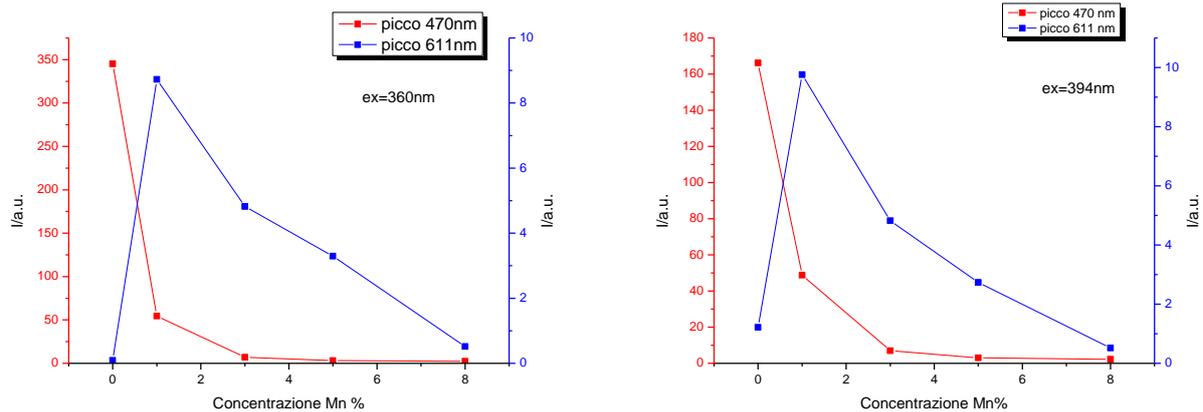


Figura 4.30: Confronto tra le intensità di PL a 470nm e a 611 nm con $\lambda_{ex} = 360\text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394\text{ nm}$ al variare della concentrazione del Manganese con

L'intensità del picco a 470 nm diminuisce con l'aumento della concentrazione del Mn^{2+} nel reticolo del fosforo; tale diminuzione è legata al fenomeno dell'energy transfer che avviene dal catione del Eu^{2+} al Mn^{2+} . Il grafico in blu descrive invece la variazione dell'intensità del picco a 611. Come accennato prima si può notare che tale picco non sia percepibile nel campione dopato esclusivamente con l'Europio mentre risulta ben visibile per i campioni codopati. Questo potrebbe derivare dal fatto che avviene un ulteriore trasferimento energetico tra il Mn^{2+} e l' Eu^{3+} . L'intensità massima inoltre si ha quando il Mn^{2+} è al 1% nella matrice dopo di che cala con le concentrazioni al 3% al 5% e al 8%. Tale diminuzione molto probabilmente è associata ad un quenching di concentrazione del Mn che rende meno efficiente il trasferimento energetico tra i due cationi.

4.2.3 Tempi di vita

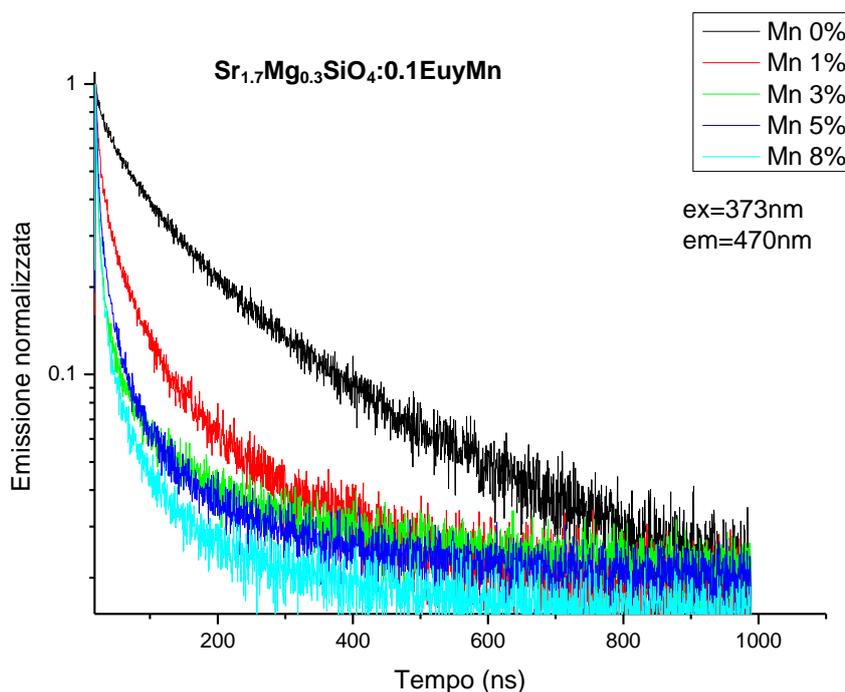


Figura 4.31: Curva di decadimento del Eu^{2+} $\lambda_{ex} = 373 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$

In figura è illustrata la curva di decadimento dell'emissione a 470 nm dell' Eu^{2+} nei campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}y\text{Mn}$ ($y=0,01; 0,03; 0,05; 0,08$). I tempi di vita riportati in tabella 4.3 sono stati calcolati fittando la curva con due esponenziale. Quindi è stato calcolato l'efficienza di tale trasferimento energetico tramite la seguente formula^[19].

$$\eta = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_0}$$

Dove: τ_s = tempo di decadimento dell' Eu^{2+} in presenza del Mn^{2+} ; τ_0 = tempo di decadimento Eu^{2+} .

I risultati ottenuti sono stati quindi graficati e riportati in figura 4.23.

Campioni	Tempi di vita	η
Sr1.7Mg0.3SiO4:0,01Eu	190 ns	0
Sr1.7Mg0.3SiO4:0,01Eu0,01Mn	103 ns	0,454
Sr1.7Mg0.3SiO4:0,01Eu0,03Mn	77 ns	0,593
Sr1.7Mg0.3SiO4:0,01Eu0,05Mn	71 ns	0,621
Sr1.7Mg0.3SiO4:0,01Eu0,08Mn	65 ns	0,655

Tabella 4.4: Tempi di decadimento a $\lambda_{ex} = 373 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$ e efficienza dell'energy transfer.

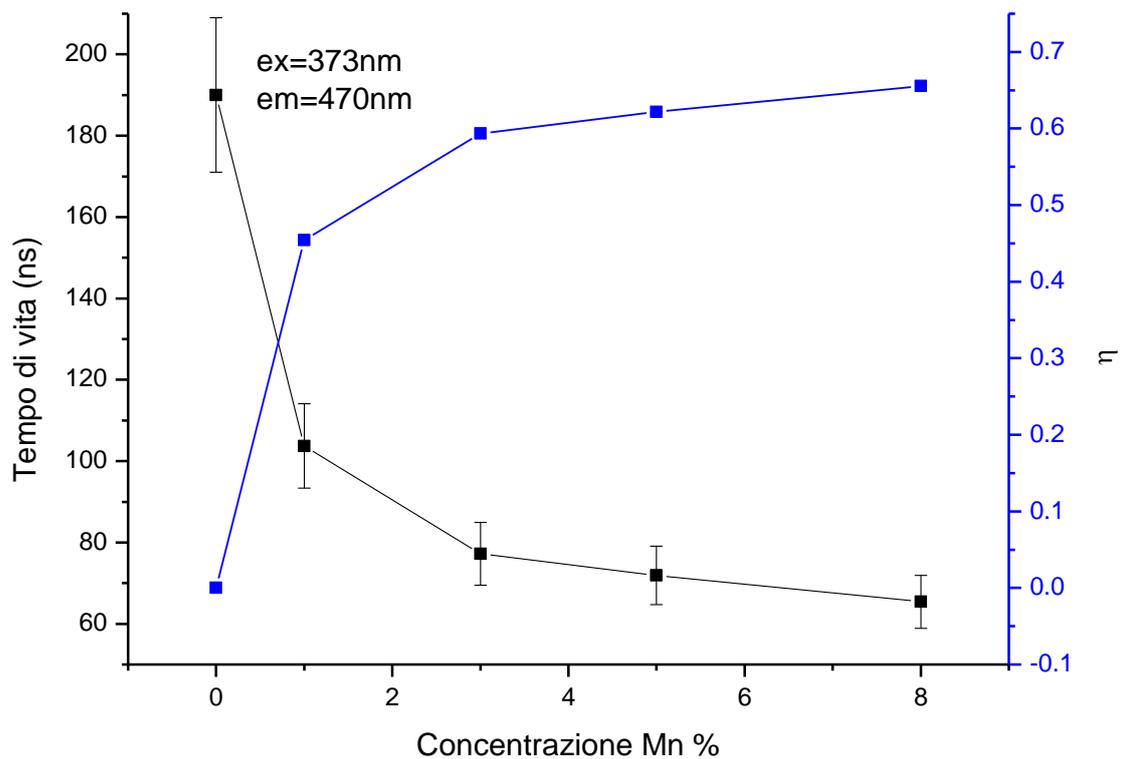


Figura 4.32: Variare dei tempi di decadimento (grafico nero) e dell'efficienza dell'energy transfer (grafico blu).

Come ci si attende, il grafico di figura 4.32 riporta un andamento crescente dell'efficienza di trasferimento di energia con la concentrazione di Manganese che causa l'abbassamento dei tempi di decadimento.

4.2.4 XRD

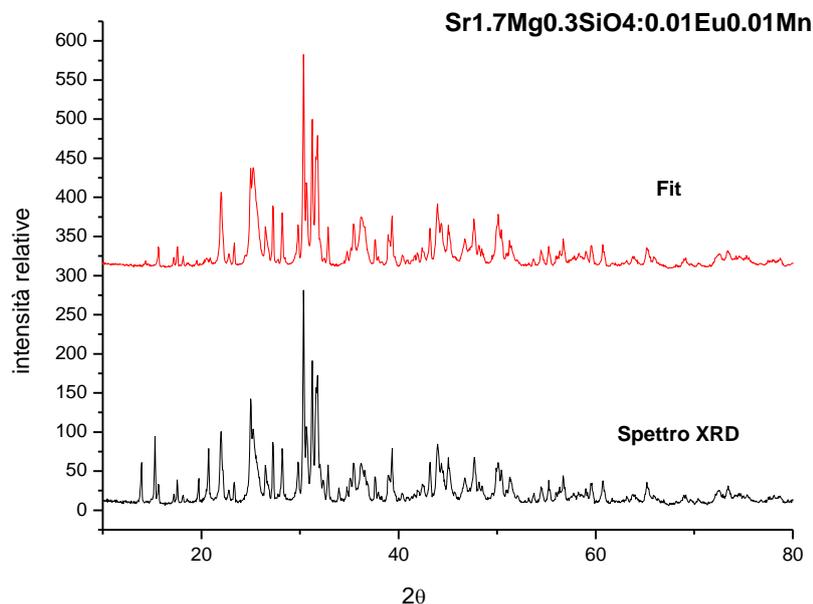


Figura 4.33: diffrattogramma e Fit del campione $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}0.01\text{Mn}$

Dall'analisi dello spettro è emerso che le fasi che costituiscono il campione sono le stesse di quelle dei campioni analizzati in precedenza. Quindi l'inserimento del Mn^{2+} non provoca differenze nella struttura del fosforo. Infatti proprio come l'Europio, il Manganese va a sostituire i siti di Sr^{2+} del reticolo; questo fa sì che la sua introduzione nella matrice non comporti la presenza di alcuna nuova fase. Variano però le percentuali delle fasi che costituiscono il fosforo.

Fasi	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$	
	0% Mn	1% Mn
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	17%	15%
$\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$	32%	36%
Sr_2SiO_4	43%	38%
$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	12%	11%

Tabella 4.5: Percentuale di composizione di fase del campione $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.1\text{Eu}$ ridotto per 4 ore con e senza Manganese.

Come visto per i campioni precedenti le variazioni più significative riguardano le fasi di di-silicato di Stronzio e Magnesio Sr_2SiO_4 e quella fase di di-Stronzio silicato $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$; in particolare la prima diminuisce e la seconda aumenta passando dal campione senza Mn^{2+} a quello drogato con il Mn^{2+} . Tale variazione non risulta però significativa in quanto rientra nell'errore strumentale di misura. Le fasi di di-silicato di tri-Stronzio e Magnesio $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ e di di-Stronzio Magnesio di-silicato $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ anche in questo caso mantengono un andamento costante.

4.2.5 Punto di colore

In tabella 4.6 sono riportate le coordinate CIE calcolate per i fosfori $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}y\text{Mn}$ ($y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08$) che poi sono state inserite nel diagramma di cromaticità di figura 4.34.

Campioni	Coordinate CIE	
	x	y
$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}$	0.14	0.21
$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}0,01\text{Mn}$	0.15	0.22
$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}0,03\text{Mn}$	0.27	0.32
$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}0,05\text{Mn}$	0.29	0.32
$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}0,08\text{Mn}$	0.29	0.33

Tabella 4.6: Coordinate spazio di colore CIE

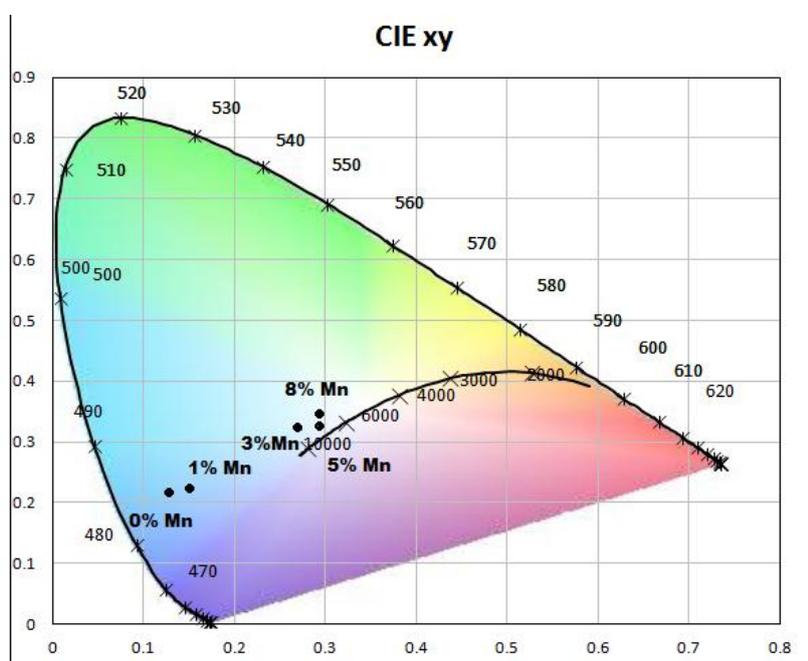


Figura 4.34: Punto di colore dei fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0,01\text{Eu}y\text{Mn}$ ($y=0.01; 0.03; 0.05; 0.08$).

Il diagramma mostra uno spostamento del punto di colore verso la zona del bianco con l'aumento della concentrazione del Mn. Infatti a causa del fenomeno dell'energy transfer il Mn^{2+} diminuisce l'intensità dell'emissione nel blu verde del Eu^{2+} bilanciandola con l'emissione nel rosso dell' Eu^{3+} . Con i campioni al 1%, 3% e 8% di Manganese si riesce a ottenere un buon punto di bianco a discapito però dell'efficienza. Infatti il Manganese che dovrebbe migliorare la temperatura del colore con la sua emissione nel rosso, abbassa sì l'intensità della banda a 470 nm a causa del fenomeno dell'energy transfer senza però emettere a sua volta.

4.3 Analisi dei nano fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$ ottenuti con la sintesi Sol-gel/Pechini

In questa sezione sono riportate le misure di luminescenza, le analisi XRD, del punto di colore e le immagini SEM dei nano fosfori di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$ ($\text{x}=0.005;0.01;0.02;0.04$). Questi campioni sono stati ottenuti facendo reagire le particella di nano silice; ottenute tramite la sintesi Stober, con i nitrati di Stronzio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), Magnesio(MgNO_3) e Europio($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) secondo il metodo di sintesi ideato da Pechini. Il Gel ottenuto a reazione conclusa è stato messo in muffola a $800\text{ }^\circ\text{C}$ per 3 ore al fine di essicarlo e ottenere il fosforo in polvere. Anche in questo caso la polvere sintetizzata è stata trattata in atmosfera riducente (5% H_2 e 95% N_2) a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ in forno tubolare per 4 ore con lo scopo di ridurre i cationi di Eu^{3+} in Eu^{2+} .

4.3.1 Misure SEM

I cristalli dei due campioni di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.1\text{Eu}$ ottenuti sia con la sintesi allo stato solido sia con la tecnica Sol-Gel sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione per poterne confrontare la morfologia e le dimensioni dei grani.

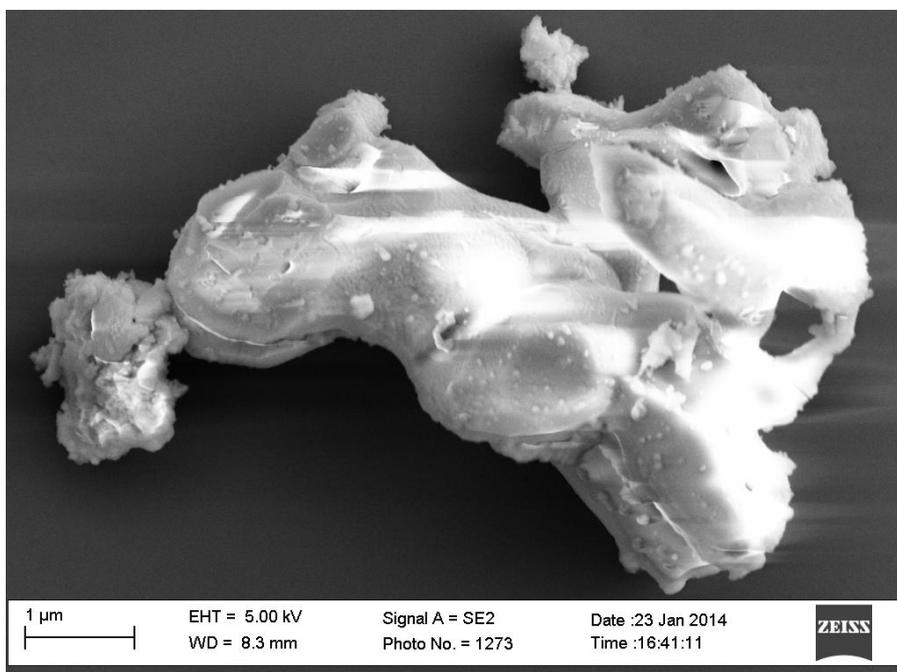
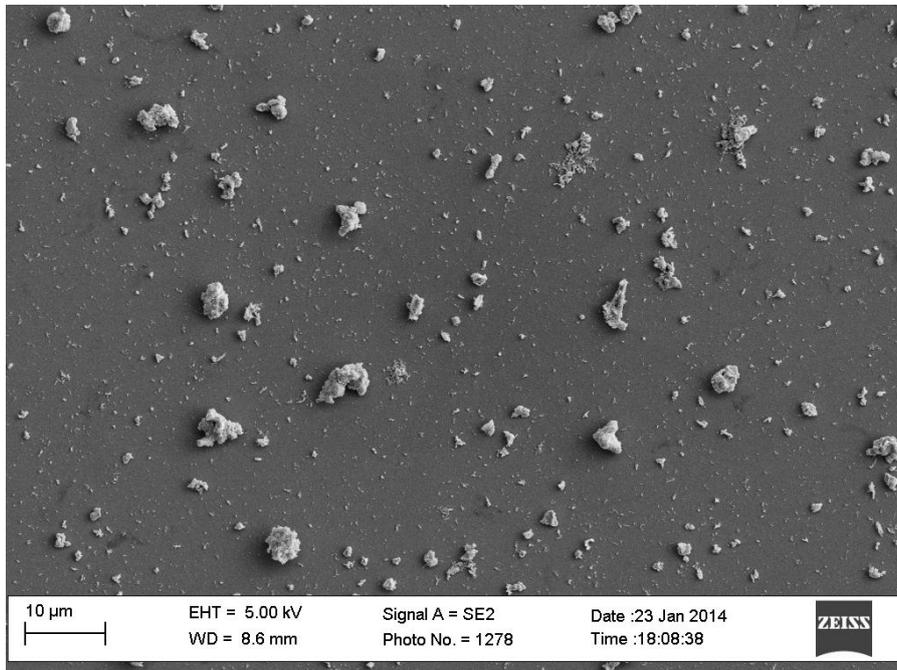


Figura 4.35: Immagine SEM del campione di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$ ottenuto con la sintesi allo stato solido ad alta temperatura.

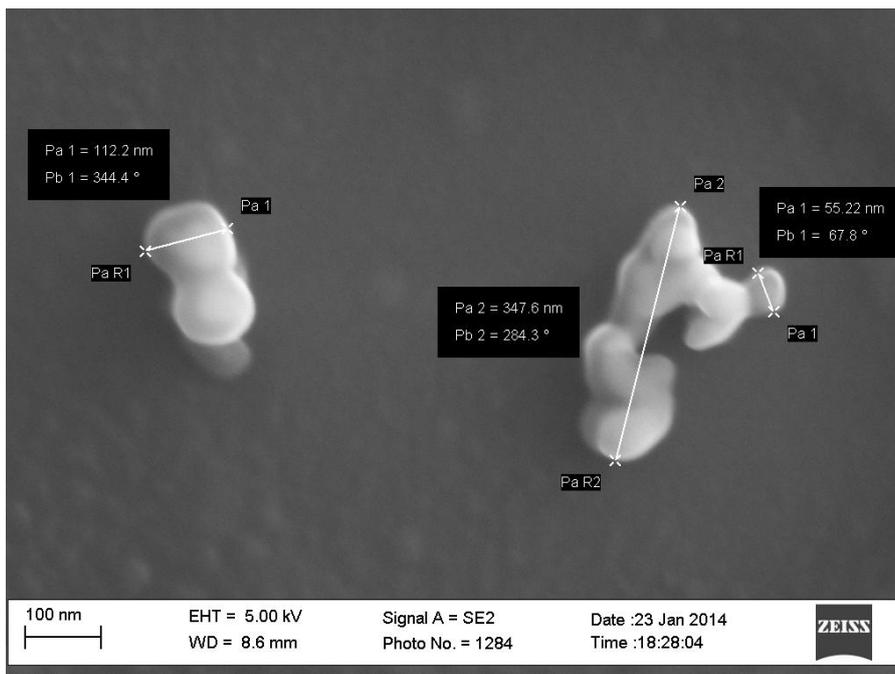
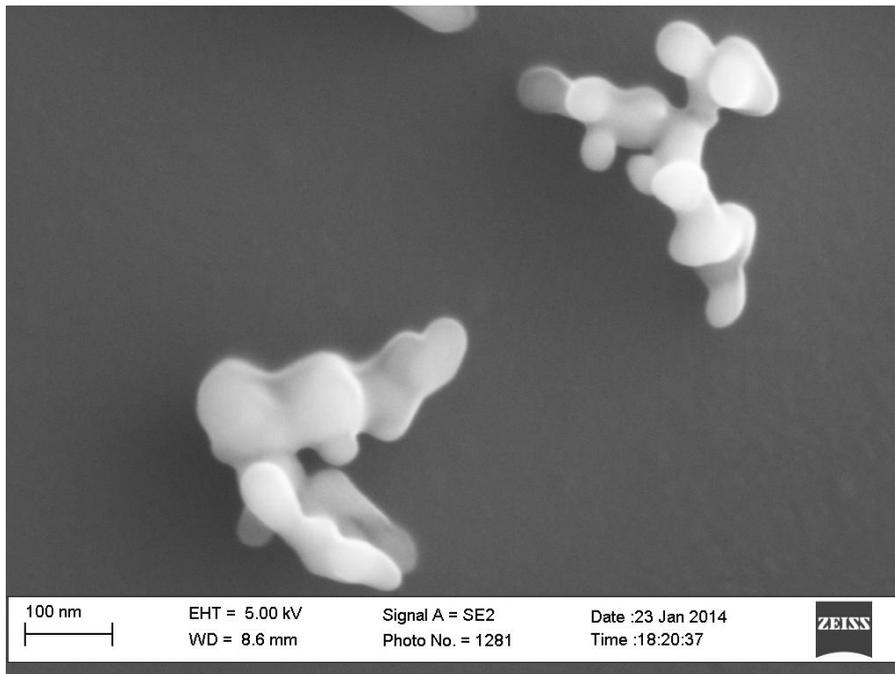


Figura 4.36: Immagini SEM del campione di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$ ottenuto con il metodo Sol-Gel.

Le differenze morfologiche tra i campioni ottenuti con le due tipologie di sintesi sono molto evidenti.

Il campione ottenuto con la sintesi allo stato solido (figura 4.35) presenta dei cristalli irregolari e dalle dimensioni variabili che variano da 1 a 5 micrometri.

I cristalli ottenuti invece con la sintesi Sol-Gel/Pechini (figura 4.36) invece hanno una dimensione che va dai 100 ai 200 nm e sembrano formati a loro volta da aggregati di nano particelle delle dimensioni che si aggirano intorno ai 50-60 nm.

4.3.2 Risultati PL e PLE dei $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{xEu}$

Di seguito in figura 4.37 e 4.38 sono riportati i grafici di emissione PL a $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ e con $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.

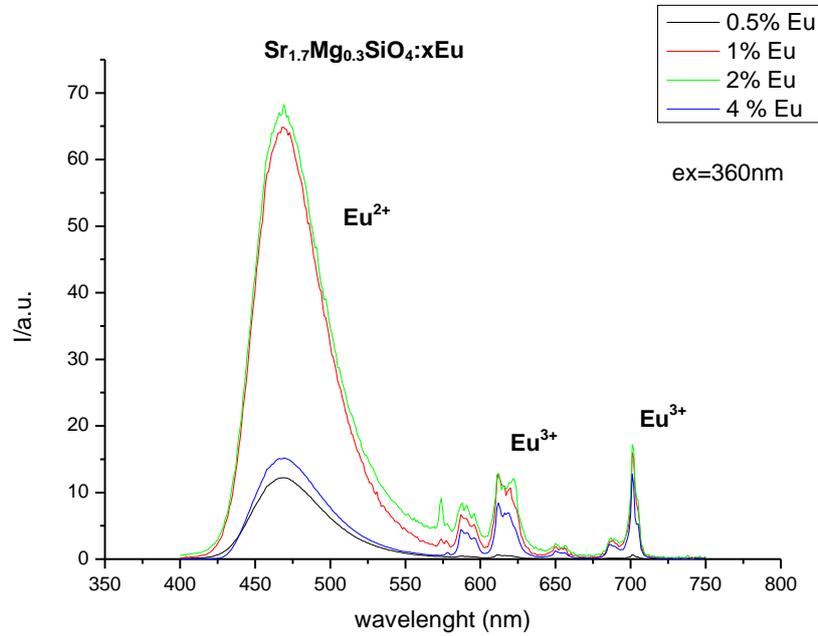


Figura 4.37: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$.

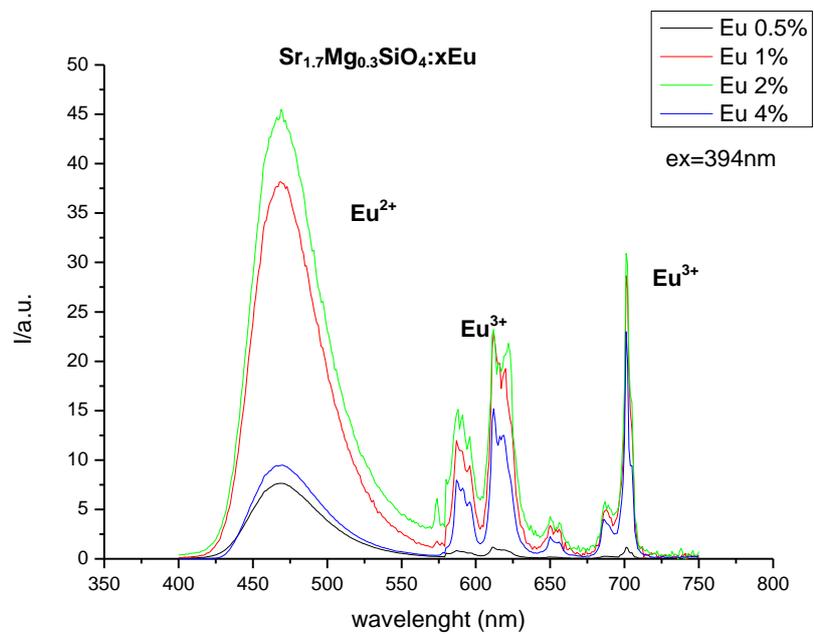


Figura 4.38: Spettri di PL $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.

Osservando gli spettri di emissione sono immediatamente riscontrabili sia la banda molto ampia che va dai 425 nm ai 550 nm attribuibile alle transizioni del Eu^{2+} ; sia nella zona dello spettro tra i 580 e i 650 nm i picchi attribuibili alle transizioni ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J (J=1,2,4)$ caratteristici del Eu^{3+} . L'intensità della banda a 470 nm aumenta con l'aumentare della concentrazione di Europio fino a che essa raggiunge il 2% dopo di che si ha un calo con l'aumento della concentrazione pari al 4%. Anche l'intensità del picco a 611 nm presenta lo stesso andamento. Tale calo può essere collegato sia al fenomeno del quenching di concentrazione sia all'energy transfer. Per verificare a quale dei due sia attribuibile sono stati registrati gli spettri di eccitazione PLE a $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$.

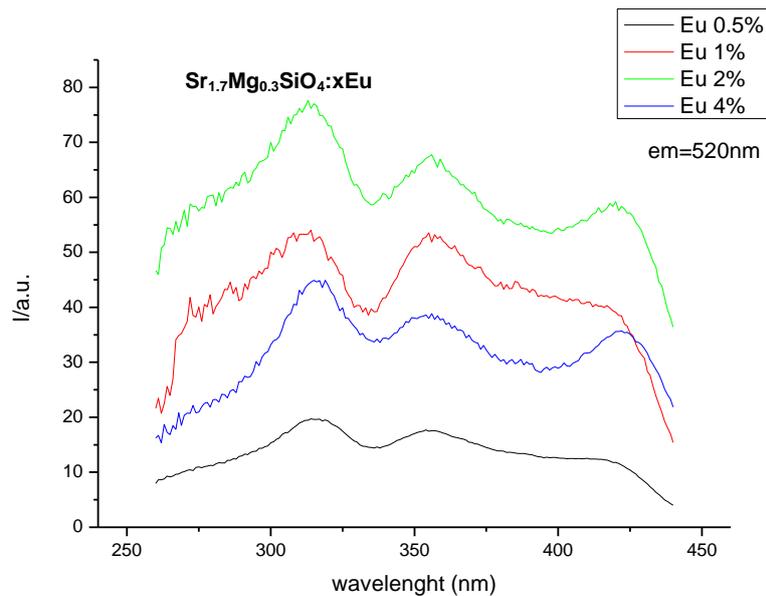


Figura 4.39: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$.

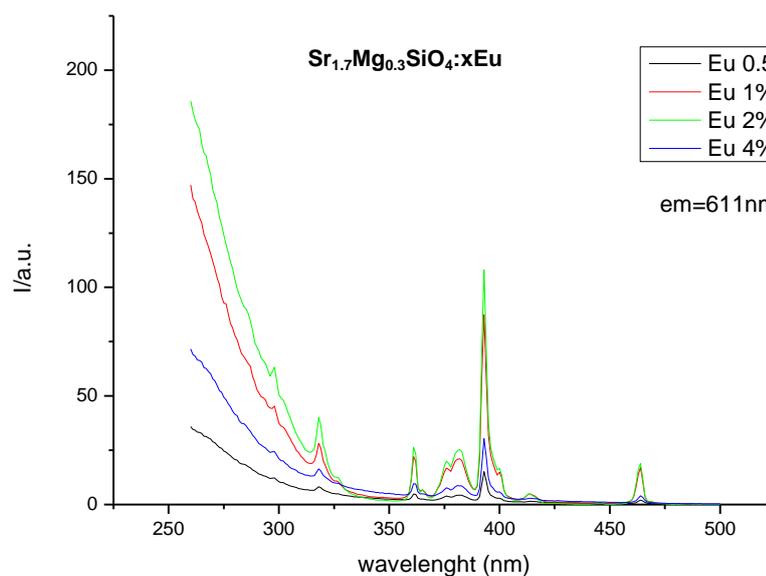


Figura 4.40: Spettri di PLE $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$.

Dall'analisi degli spettri di figura 4.39 e 4.40 appare evidente come in questo caso non vi sia il fenomeno dell'energy transfer. Infatti la PLE a 611 nm mostra chiaramente i picchi che descrivono tutte le transizioni attraverso le quali avviene la promozione degli elettroni dal livello elettronico fondamentale verso i livelli eccitati tipici dell' Eu^{3+} . Questo significa che l'emissione dell' Eu^{3+} è dovuta esclusivamente alla sua eccitazione diretta. Si può quindi concludere che i cali di intensità della banda a 470 nm e del picco a 611nm che si verificano con l'aumento della concentrazione dell'Europio dal 2% al 4% sono associati esclusivamente al fenomeno del quenching di concentrazione.

4.3.3 Confronti

Per capire le differenze nelle proprietà di luminescenza collegate alle dimensioni delle particelle, gli spettri dei nano-fosfori sono stati confrontati con quelli degli stessi tipi di fosfori (trattati in atmosfera riducente per 4 ore) ottenuti però con la sintesi allo stato solido.

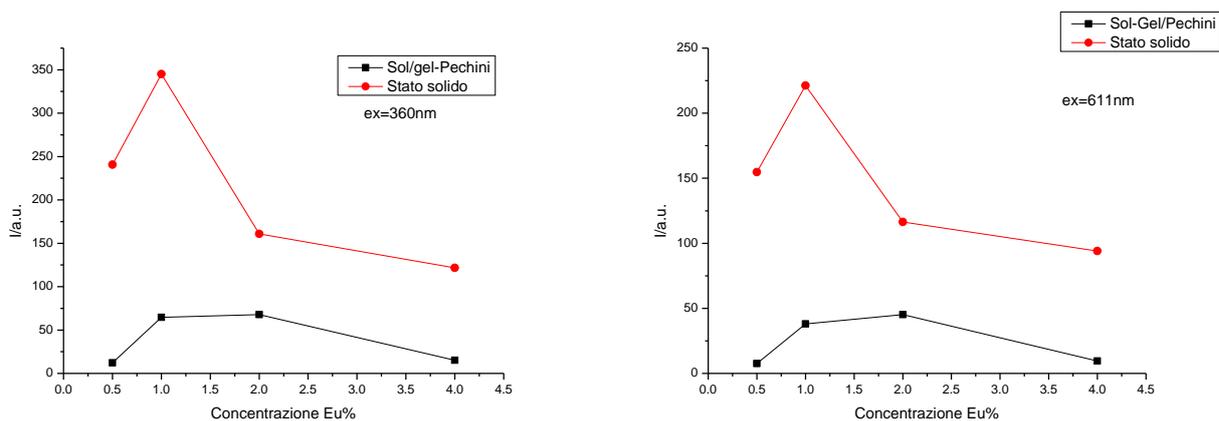


Figura 4.41: Intensità PL a 470 nm al variare della concentrazione di Europio con $\lambda_{ex} = 360\text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394\text{ nm}$.

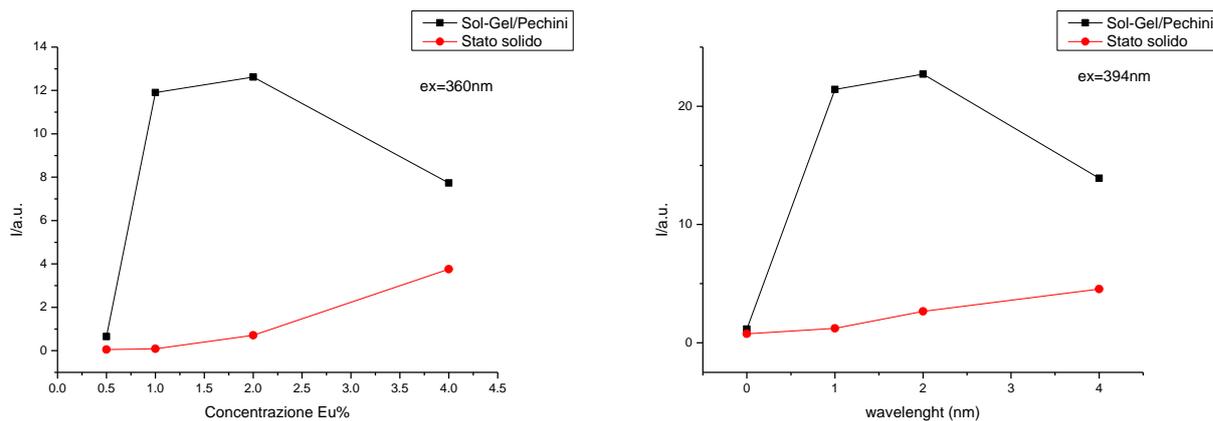


Figura 4.42: Intensità PL a 611 nm al variare della concentrazione di Europio con $\lambda_{ex} = 360\text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394\text{ nm}$.

Osservando gli andamenti delle intensità dei picchi a 470 nm (Eu^{2+}) e a 611 nm (Eu^{3+}) riportati nelle figure 4.41 e 4.42 si nota subito come a differenza dei fosfori ottenuti con la reazione allo stato solido i picchi dovuti all'emissione dell' Eu^{3+} siano riconoscibili e molto più intensi. Questo fatto molto probabilmente è attribuibile ad una maggior difficoltà nella reazione di riduzione. Infatti mentre per la sintesi allo stato solido la reazione di riduzione avviene contemporaneamente alla reazione di sintesi del fosforo; con la sintesi Sol-Gel/Pechini la riduzione avviene una volta che la sintesi del fosforo è stata completata. Perciò la reazione di riduzione si svolge una volta che i cationi di Eu^{3+} si trovano già intrappolati all'interno della matrice del fosforo rendendola così più difficoltosa.

L'intensità dei picchi a 470 nm invece è sensibilmente diminuita rispetto a quello dei fosfori allo stato solido. Questo calo è dovuto in primo luogo al fatto che; come appena detto, la reazione di riduzione non è andata a completamento e la presenza di Eu^{3+} può fare da accettore per l'eccitazione del Eu^{2+} . Dall'altro va rilevato che l'emissione dell' Eu^{2+} è molto sensibile alla struttura della matrice cristallina che lo ospita; in particolare (come visto nel capitolo 2.5) alla forza del campo cristallino. In particolare in un materiale nano strutturato, avendo un rapporto superficie volume maggiore rispetto ad un materiale micro strutturato; una buona parte dell' Eu^{2+} inserito nella matrice si troverà in prossimità delle interfacce. Queste sono zone di accumulo di difetti, perché è una zona di interruzione della continuità cristallografica e quindi possono avvenire più facilmente fenomeni di ricombinazione non radiativa che abbassano fortemente l'intensità della banda^[21]. Dall'altro lato le particelle nanometriche sono più aggredibili da parte dell'umidità atmosferica e questo fatto ha sicuramente degli effetti negativi sull'emissione totale.

Per i nano-fosfori inoltre, la massima efficienza di emissione della banda a 470 nm avviene quando la concentrazione iniziale di Europio è pari al 2%; a differenza degli altri che hanno il massimo di emissione a concentrazione di Europio pari al 1%. Il fenomeno di quenching di concentrazione dell' Eu^{2+} quindi si presenta a concentrazioni più elevate per i nano fosfori.

4.3.4 Tempi di vita

Anche in questo è stato scelto di misurare il tempo di decadimento dell'Eu²⁺ eccitando il campione con una $\lambda_{ex} = 373 \text{ nm}$ e raccogliendo l'emissione a $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$.

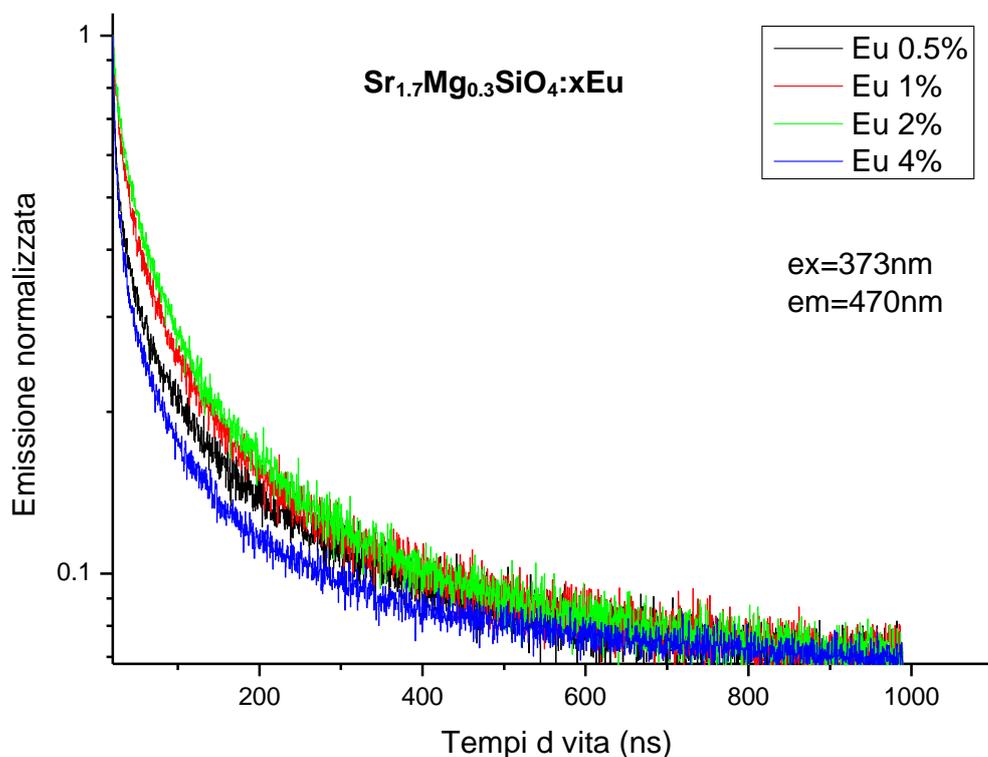


Figura 4.43: Curva di decadimento del Eu²⁺ $\lambda_{ex} = 373 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$.

I dati ottenuti sono stati fittati e si sono ricavati i valori medi di tempo di vita riportati in tabella 4.7. Questi sono stati confrontati con i tempi di vita dei campioni di Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:xEu (x=0.005;0.01;0.02;0.04), ridotti anch'essi per quattro ore, ottenuti con la sintesi allo stato solido.

Campioni	Sintesi stato solido	Sintesi Sol-Gel Pechini.
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.005Eu	160ns	101ns
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu	190ns	108ns
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.02Eu	142ns	111ns
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.04Eu	90ns	76ns

Tabella 4.7: Tempi di decadimento

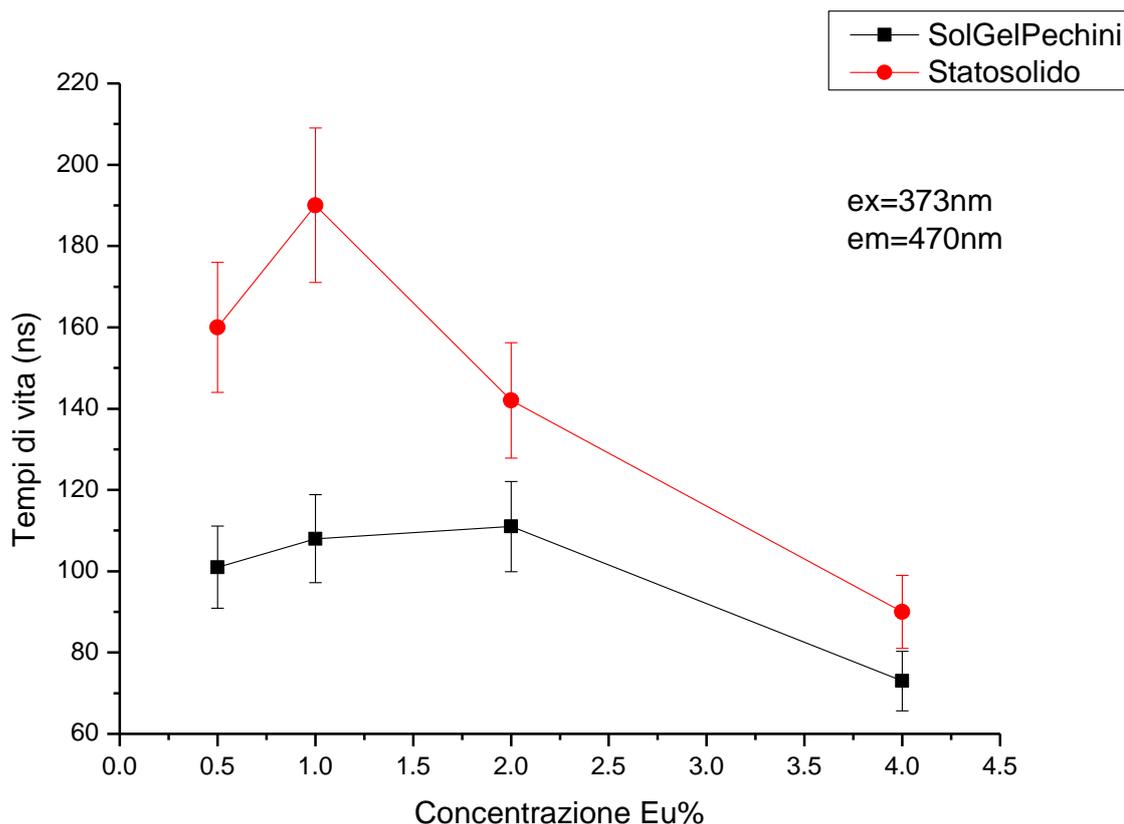


Figura 4.44: Variare dei tempi di decadimento al variare della concentrazione del drogante.

Per quanto riguarda l'andamento dei tempi di vita dei nano-fosfori si nota che si ha un aumento iniziale molto lieve del tempo di decadimento fino alla concentrazione di Europio pari al 1%; tale incremento però non risulta significativo in quanto come si può vedere rientra nella barra di errore della misura. Passando invece alla concentrazione di Europio al 2% si ha un calo netto del tempo di decadimento, dovuto al fenomeno del quenching di concentrazione visto in precedenza.

Confrontando i tempi di vita dei fosfori ottenuti con le due tecniche di sintesi differenti si nota che i tempi di decadimento dei nano fosfori sono minori. Questo; come notato precedentemente risulta legato al fatto che la reazione di riduzione nei nano fosfori non è avvenuta completamente e che il numero di difetti non radiativi dovuti alle interfacce è presumibilmente maggiore. Invece nei fosfori ottenuti per macinazione la reazione di riduzione del Eu^{3+} va quasi a completamento garantendo come si vede tempi di vita più maggiori.

4.3.5 XRD

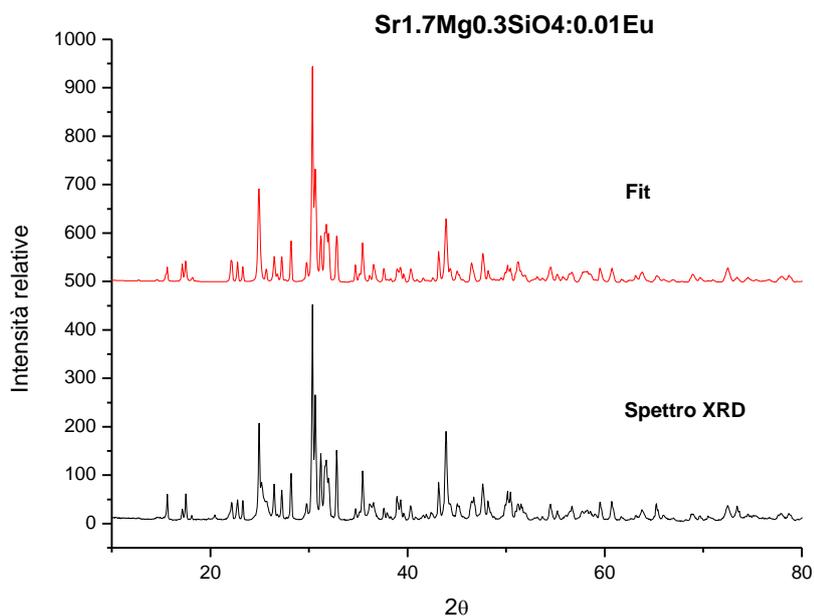


Figura 4.45: Difrattogramma e Fit del campione di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$

Il risultato delle analisi XRD del campione di $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$ è riportato in figura 4.45. Le fasi individuate nel nano-fosforo sono le stesse che sono state individuate per i fosfori sintetizzati con la reazione allo stato solido. Quindi è stato fittato il diffrattogramma per vedere come variano le percentuali delle fasi che compongono il campione a seconda dei due metodi di sintesi utilizzati.

Fasi	$\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$	
	Sol-gel Pechini	Stato solido
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	16 %	17%
$\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$	39%	32%
Sr_2SiO_4	32%	43%
$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	13%	12%

Tabella 4.8: Percentuale di composizione di fase del campione $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}$ ottenuto mediante le due differenti tipologie di sintesi.

Il risultato del Fit, in accordo con la tendenza trovata con le analisi dei campioni precedenti, indica che le fasi di $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ sono rimaste più o meno costanti. Invece la fase di $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ aumenta e quella di Sr_2SiO_4 diminuisce passando dalla struttura microscopica a quella nanoscopica. Infatti per i campioni nanoscopici la riduzione risulta più difficoltosa e la concentrazione degli Eu^{2+} nella matrice sarà minore rispetto a quella presente nei fosfori microscopici.

4.3.6 Punto di colore

Anche per i campioni sintetizzati con il metodo sol-gel Pechini sono state calcolate le coordinate CIE riportate in tabella 4.9 da inserire nel diagramma di cromaticità riportato in figura 4.46.

Campioni	Coordinate CIE	
	x	y
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.005Eu	0.14	0.20
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.01Eu	0.19	0.23
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.02Eu	0.23	0.26
Sr _{1.7} Mg _{0.3} SiO ₄ :0.04	0.33	0.29

Tabella 4.9: Coordinate spazio di colore CIE

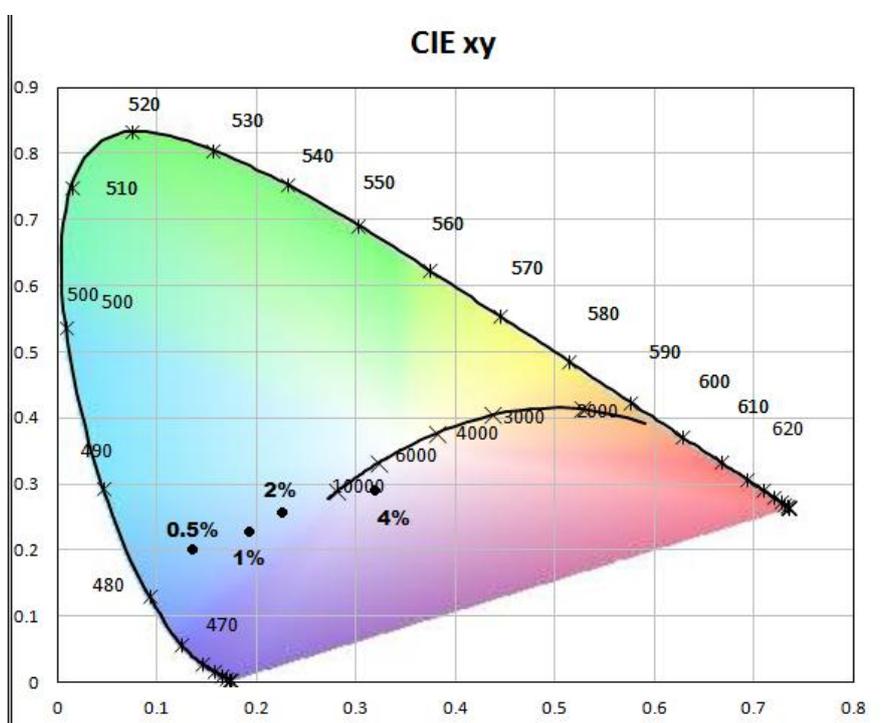


Figura 4.46: Punto di colore dei nano- fosfori di Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:xEu (x=0.005;0.01;0.02;0.04)

Il diagramma indica uno spostamento del punto di colore verso la zona del bianco con l'aumento della concentrazione dell'Europio. Infatti come visto dagli spettri PL l'aumento della concentrazione dell'Europio porta ad un maggiore equilibrio nell'emissione del Eu²⁺ e dell'Eu³⁺ e con il campione Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄:0.4Eu si riesce ad arrivare all'emissione nel bianco. Anche in questo caso è possibile migliorare il punto di bianco giocando sulle diverse lunghezze d'onda di eccitazione dei due cationi eccitando il fosforo con un sistema a due LEDs invece che a LED singolo.

Capitolo 5

Conclusioni

Questo lavoro di tesi si è proposto di studiare le proprietà di luminescenza di fosfori $\text{Sr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4:\text{Eu}$ per LED bianchi per applicazioni nel campo dell'illuminazione. Questi materiali infatti, sotto eccitazione UV, presentano un'ampia emissione nel visibile. I fosfori sono stati sintetizzati attraverso due strade: la prima che prevede una tradizionale sintesi allo stato solido ad alta temperatura; la seconda invece risulta dalla combinazione di due sintesi solgel note come Stober e Pechini. La prima consente di ottenere materiali di taglia micrometrica, mentre la seconda, che è stata messa a punto durante questo lavoro di tesi e non trova riscontro in letteratura per questo tipo di materiale, permette la preparazione degli stessi materiali in forma nanometrica. La sintesi Stober è stata utilizzata per ottenere delle nanoparticelle di silice le quali sono state fatte reagire insieme ai nitrati di Stronzio, Magnesio, Europio, acido citrico e Etilenglicole secondo la reazione ideata da Pechini. Durante la sintesi allo stato solido è stata fatta variare la concentrazione dell'Europio inserito nella matrice ($\text{Eu}=0.5\%;1\%,2\%,4\%$) e successivamente i campioni ottenuti sono stati trattati in atmosfera riducente con lo scopo di ridurre i cationi di Eu^{3+} in Eu^{2+} . Anche la durata di tale trattamento è stata fatta variare (0,1,2,4 ore) per cercare di avere coesistenza nella matrice dei due cationi e riuscire così a bilanciare l'emissione molto ampia nel blu-verde del Eu^{2+} e quella nel rosso del Eu^{3+} con lo scopo di ottenere luce bianca.

I risultati di luminescenza ottenuti su questi campioni mostrano una banda di emissione molto intensa centrata intorno ai 470 nm dovuta alle transizioni dei $4f \rightarrow 5d$ del Eu^{2+} . Tale emissione ha un massimo con il trattamento riducente a 4 ore poiché in questo arco di tempo la reazione di riduzione dell' Eu^{3+} riesce ad andare a completamento. Inoltre la massima efficienza si ottiene per concentrazione di Europio inserito nella matrice pari al 1%. Per concentrazioni più alte si verifica invece un fenomeno di quenching da concentrazione. Tale fosforo potrebbe risultare molto utile per applicazioni di produzione di luce blu a partire da LED-UV.

Utilizzando un trattamento riducente di 1 ora si riesce a ottenere l'emissione nel bianco. La temperatura di colore risulta piuttosto alta, di circa 10000 K, che suggerisce di ridurre ulteriormente i tempi di riduzione a frazioni di ore, anche se una certa carenza di componente gialla mantiene i punti al di sotto della Plankiana. Nel fosforo utilizzato in questo lavoro la componente rossa dovrebbe essere data dalla presenza nella matrice dell' Eu^{3+} . Tuttavia si è visto che in questi materiali la sua eccitazione avviene principalmente per via diretta in quanto il trasferimento energetico dal Eu^{2+} al Eu^{3+} non risulta così favorito. Pertanto mentre a $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ l' Eu^{2+} risulta perfettamente eccitabile; l'eccitazione dell' Eu^{3+} non risulta così efficace rendendo difficile il bilanciamento delle due emissioni e perciò ottenendo una emissione di luce bianca carente della componente rossa. Il fatto che i due centri luminescenti (Eu^{2+} e Eu^{3+}) abbiano lunghezze d'onda di eccitazioni differenti può essere comunque utilizzato come vantaggio utilizzando un sistema di

eccitazione a due LED che permette, giocando sulla diversa lunghezza d'onda di eccitazione dei due cationi di aggiustare e migliorare il punto di colore ottenuto.

Una strada alternativa richiederebbe invece l'utilizzo di un'altra terra rara che sia magari in grado di fare da accettore per l' Eu^{2+} consentendo una migliore emissione nel rosso o nel verde da riuscire ad avvicinarsi alla Plankiana nella regione di massimo interesse (3000-5000 K).

In questo studio un diverso tentativo di miglioramento dell'emissione nel rosso è stato fatto drogando la stessa matrice del fosforo oltre che con l'Europio anche con il Manganese. La concentrazione dell'Europio è stata fissata al 1% (concentrazione di massima efficienza di emissione) mentre è stata fatta variare la concentrazione del Manganese (1%, 3%, 5%, 8%). Anche in questo caso il trattamento riducente è stato di 4 ore. La presenza del Mn^{2+} nella matrice avrebbe dovuto emettere nel rosso con una banda centrata intorno ai 670 nm. In realtà questo comportamento non è stato osservato e l'aggiunta del Manganese pur evidenziando un suo ruolo come accettore per l'emissione dell' Eu^{2+} non ha dato luogo all'emissione voluta. Il risultato finale è un miglioramento del punto di colore, soprattutto per il campione al 8% di Mn^{2+} , a discapito però dell'efficienza complessiva di emissione che si abbassa notevolmente rispetto a quella dei fosfori drogati esclusivamente con l'Europio.

Inoltre è stato misurato il tempo di decadimento dell' Eu^{2+} . I tempi vanno da un massimo di 190 ns a un minimo di 75 ns; in generale si nota un aumento dei tempi di decadimento con l'aumento del tempo del trattamento riducente. Tale fenomeno risulta legato al fatto che maggiore è l'esposizione dei fosfori all'atmosfera riducente, più la riduzione dell'Europio sarà completa. Questo porta da un lato al miglioramento dell'ambiente chimico del catione di Eu^{2+} , dall'altro alla diminuzione di possibili centri di trasferimento energetico Eu^{3+} e di conseguenza a tempi di vita più lunghi. L'introduzione del Manganese nella matrice provoca un'ulteriore diminuzione dei tempi di vita a causa dell'energy transfer non radiativo che avviene tra l' Eu^{2+} e il Mn^{2+} .

Sono state effettuate le analisi XRD che hanno evidenziato che le fasi che compongono tutti i campioni sono: $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ di-silicato di tri-stronzio e magnesio, Sr_2SiO_4 il di-stronzio silicato, $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ tri-Stronzio tri-silicato alpha e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ il di-Stronzio Magnesio di-silicato. Si nota però un aumento della fase di di-silicato di Stronzio e Magnesio Sr_2SiO_4 con l'aumento della durata del trattamento riducente a cui segue un calo della fase di $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$. Le altre due fasi; il di-silicato di tri-stronzio e magnesio $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ e il di-stronzio magnesio di-silicato $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, rimangono pressoché costanti in tutti i campioni analizzati.

La sintesi dei nano-fosfori, ottenuta combinando una sintesi Stober seguita da una procedura tipo Pechini ha permesso di ottenere lo stesso tipo di materiale preparato con la sintesi allo stato solido. Questa sintesi ha alcuni elementi di originalità rispetto a quanto presente in letteratura ed è stata sviluppata e messa a punto durante il lavoro di tesi.

Le immagini SEM hanno confermato il passaggio da cristalli molto irregolari su scala micrometrica ottenuti con la sintesi allo stato solido, ad aggregati di nano particelle delle dimensioni di circa 100 nm con questa sintesi che permette di avere un maggior controllo dimensionale sulle particelle ottenute, cosa che non era possibile con la tecnica di sintesi

allo stato solido, con la differenza che rimane una quantità residua di Eu^{3+} anche dopo le quattro ore di trattamento.

Anche per questi campioni sono stati misurati i tempi di decadimento del Eu^{2+} , i quali sono minori rispetto a quelli misurati per i micro fosfori. Questo risulta legato al fatto che la reazione di riduzione non è andata a completamento e che la struttura nanometrica aumenta il numero di difetti non radiativi dovuti alle interfacce che fanno calare i tempi di decadimento.

Le analisi XRD invece, confermano che anche nel campione sintetizzato con la tecnica Sol-Gel le fasi che lo compongono sono le stesse dei campioni ottenuti con la sintesi allo stato solido.

In prospettiva, ottimizzando gli aspetti di preparativa ed il codrogaggio con altri elementi per un controllo fine del punto di colore, i materiali così preparati potranno avere interessanti applicazioni nel settore illuminazione e non solo.

Bibliografia

- 1) R. Haitz, F. Kish, J. Tsao, and J. Nelson, *Compound Semiconductors*, 6, 34 (2000)
- 2) E.F. Schubert, *Light Emitting Diodes*, Cambridge University Press, (2006).
- 3) S. Nakamura and S.F. Chichibu, *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*, CRC PRESS, (2000).
- 4) S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, *Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties*, Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 71, Issue 1, (2010).
- 5) OIDA, AN, *Light emitting diodes (LEDS) for general illumination.* (2001).
- 6) Chen, Lei, et al. "Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes." *Materials* 3.3 (2010).
- 7) Color Temperature e Color Rendering Index DeMystified <http://www.lowel.com/edu/color_temperature_and_rendering_demystified_1.html>(2010)
- 8) Color Rendering Index Color and LEDS <http://apps1.eere.energy.gov/building/publications/pdfs/ssl/color_rendering_index.pdf> (2008).
- 9) Nassau, K. *The Physics and Chemistry of Color 2nd Edition* (Wiley,2001).
- 10)Yen, William M., and Hajime Yamamoto, eds. *Phosphor handbook*. Vol. 21. CRC press, 2010.
- 11)Cotton, Simon. *Lanthanide and actinide chemistry*. Vol. 27. John Wiley & Sons, 2007.
- 12)Hu, Yunsheng, et al. "Preparation and luminescent properties of (Ca_{1-x}Sr_x)₂SiO₄: Eu²⁺ red-emitting phosphor for white LED." *Journal of luminescence* 111.3 (2005): 139-145.
- 13)Han, J. K., et al. "Structure dependent luminescence characterization of green–yellow emitting Sr₂SiO₄: Eu²⁺ phosphors for near UV LEDs." *Journal of Luminescence* 132.1 (2012): 106-109.
- 14)W.Stoeber, A.Fink, E.Bohn; *J.Colloid Interface Sci.*, 26,62-69 (1968)
- 15)Guo, Hai, et al. "Effect of heat-treatment temperature on the luminescent properties of Lu₂O₃: Eu film prepared by Pechini sol–gel method." *Applied surface science* 243.1 (2005): 245-250.
- 16)Lin, Jun, et al. "Multiform oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: synthesis and characteristics." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.16 (2007): 5835-5845.
- 17)Lin, J., Yu, M., Lin, C. & Liu, X. *Journal of Physical Chemistry C* 111,5835 (2007)
- 18)Lakowicz, Joseph R., ed. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, (2009).
- 19)Guo, Meiquan, et al. "Luminescence properties of Eu²⁺ and Mn²⁺ doped Sr_{1.7}Mg_{0.3}SiO₄ phosphors." *Ceramics International* 38.7 (2012): 5571-5574.
- 20)Chen, Xi, et al. "A white light emitting phosphor Sr_{1.5}Ca_{0.5}SiO₄: Eu³⁺, Tb³⁺, Eu²⁺ for LED-based near-UV chip: preparation, characterization and luminescent mechanism." *Journal of luminescence* 131.12 (2011): 2697-2702.

21) Wang, Wei-Ning, et al. "Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors." *Chemistry of Materials* 19.7 (2007): 1723-1730.