دوفصلنامه علمی ـ ترویجی کارافن
شماره چهل‌وچهارم، پاییز و زمستان 1397 (صص 126-119)
شاپای چاپی: 2382-9796 شاپای الکترونیکی: 2538-4430
http://:karafan.tvu.ac.ir

مواد فسفری (پرزیستانت) و نقش آن‌ها در فناوری‌های نوین

حجیه بسطامی*
استادیار، دانشکده فنی‌وحرفه‌ای دکتر شریعتی، دانشگاه فنی‌وحرفه‌ای، تهران، ایران

سیمین جانی‌تبار درزی
استادیار، شیمی، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: 1397/04/11 تاریخ پذیرش نهایی: 1397/07/30

چکیده

فسفرها یا مواد پرزیستانت جزئی عموماً معدنی هستند که در اثر برخورد عامل برانگیزنده، از خود نور مرئی منتشر می‌کنند. عامل برانگیزنده می‌تواند نور، بار مکانیکی، گرما وغیره باشد. مهم‌ترین کاربرد مواد فسفری، در صفحات نمایش‌گر است. امروزه شرکت‌های بزرگ دنیا سرمایه‌گذاری وسیعی درزمینهٔ صفحات نمایش‌گر انجام داده‌اند و دانشمندان و پژوهش‌گران به طور گسترده‌ای در این زمینه فعالیت دارند. تولید رنگ سفید همواره دغدغهٔ پژوهشگران بوده است. در مقالهٔ حاضر به طور اجمالی، به مواد فسفری و نقش آن‌ها در تأمین روشنایی، تاریخچه، مزایا و محدودیت‌های این دسته از مواد هوشمند پرداخته شده است.

واژگان کلیدی:

پرزیستانت، تصویربرداری *in vivo*، لومینسانس، مواد فسفری، نمایش‌گرها، LED.

* نویسنده مسئول مکاتبات: bastami@shariaty.ac.ir

1. مقدمه

مصرف روزافزون لامپ‌های LED[1] بر پایه دیودهای نشر نور و مصرف انواع مختلف نمایشگرها که فسفرهای مختلف را مصرف می‌کنند، کشور را به فناوری ساخت این لوازم نیازمند می‌کند.[1-5] به‌تازگی پژوهش‌هایی درزمینهٔ تصویربرداری *in vivo* با استفاده از مواد فسفری (پرزیستانت) صورت گرفته است. این نوع تصویربرداری می‌تواند جایگزین تصویربرداری‌های مبتنی‌بر اشعه ایکس شود و این امر احساس نیاز به فناوری ساخت مواد فسفری را دوچندان خواهد کرد.[3] آشنایی با اهمیت مواد فسفری می‌تواند زمینه‌ساز سرمایه‌گذاری روی این مواد از سوی ارگان‌ها، نهادها، دانشگاه‌ها و شرکت‌های دانش‌بنیان شود. ناآشنایی با فرایند ساخت و اهمیت و کاربرد مواد هوشمند سبب شده است کشور ما به یکی از واردکنندگان مواد مصرف در صنعت روشنایی و مواد اپتوالکترونیک تبدیل شود. امروزه در بسیاری از کشورهای جهان، سرمایه‌گذاری کلانی روی مواد پیشرفته انجام شده است. در کشور ما نیز اهمیت مواد پیشرفته به گونه‌ای است که ستادی در معاونت فناوری ریاست‌جمهوری با عنوان «مواد پیشرفته» تأسیس شده است.

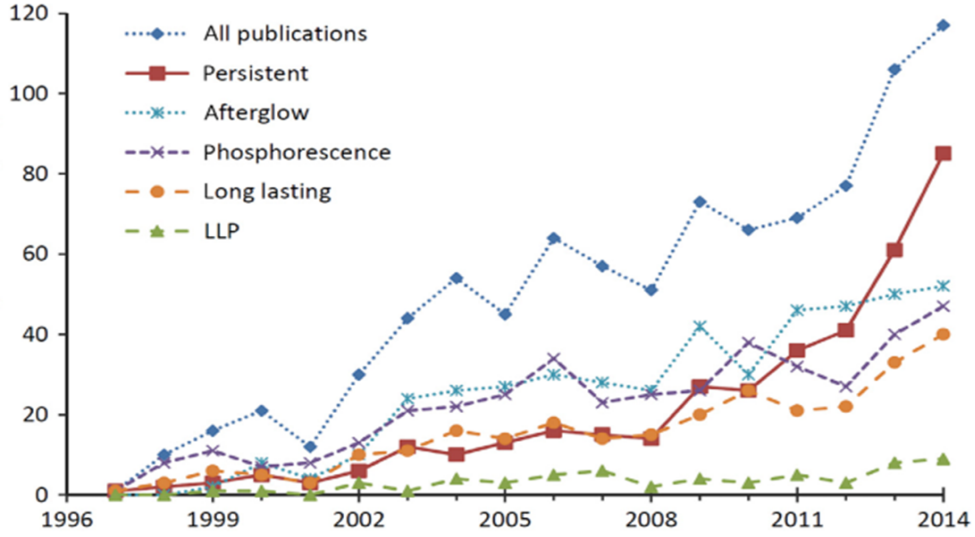
در مقالهٔ حاضر به‌صورت اجمالی به معرفی این مواد، مزیّت‌ها، محدودیت‌ها و انواع تجاری آن اشاره خواهد شد.

2. تاریخچه و اطلاعات آماری

شاید کشف مواد پرزیستانت به 1000 سال پیش بازگردد. بشر با مشاهدهٔ برخی از انواع صدف‌های دریایی و سنگ‌های آتشفشانی به وجود مواد پرزیستانت پی برده بود، اما در غرب، کشف این مواد به اوایل قرن هفدهم و هم‌زمان با کشف سنگ بولونیا در ایتالیا نسبت داده می‌شود. اگر این سنگ در معرض نور مرئی خورشید قرار گیرد، برانگیخته شده و نور زرد و نارنجی پایایی از خود در تاریکی منتشر خواهد کرد. نخستین گزارش‌های علمی درزمینهٔ مواد لومینسانس به سال 1603 میلادی برمی‌گردد. زمانی که *کاسیاوالوس*[2] حین احیای سنگ معدنی حاوی سولفات باریم، به طور اتفاقی متوجه انتشار نور از آن شد. این مواد تا قرون هفدهم و هجدهم بیشتر از جنبه‌های تزئینی مورد توجه بودند.[6-8]

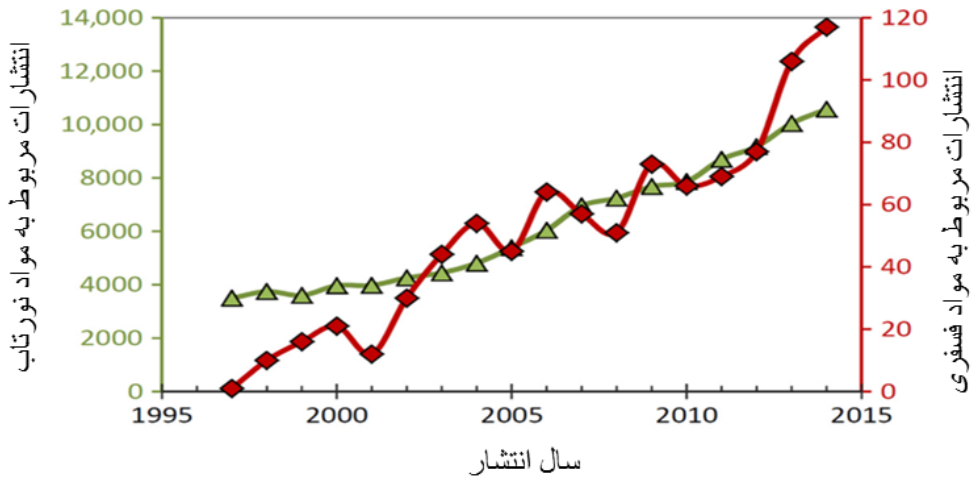
در سال 1994 نخستین ثبت اختراع درزمینهٔ مواد پرزیستانت بر پایه آلومینات استرانسیوم توسط *ماتسوزاوا*، *موریام* و *اوکی*[3] صورت گرفت. در سال 1996 با چاپ مقاله‌ای توسط *ماتسوزاوا* توجه گسترده‌ای به سوی این مواد معطوف شد. وی برای نخستین‌بار مکانیزم مربوط به نشر در تاریکی این مواد را تشریح کرد. از سال 1996 تا 2014، بیش از 1000 مقاله درزمینهٔ مواد پرزیستانت به چاپ

رسیده است که نشان از اهمیت این مواد هوشمند دارد. در شکل 1، نمودار چاپ مقاله‌هایی که توسط web of science به عنوان‌های مختلفی دربارهٔ این مواد انتشار یافته‌اند، ارائه شده است.



شکل 1. میزان انتشار آثار مربوط به مواد پرزیستانت 1996-2014[1]

همچنین میزان مقاله‌های چاپ‌شده درزمینهٔ مواد پرزیستانت در مقایسه با کل مقاله‌های چاپ‌شده دربارهٔ مواد لومینسانس در شکل 2 ارائه شده است. آمار گزارش‌شده قابل‌توجه است و نشان از اهمیت این دسته از مواد هوشمند دارد.

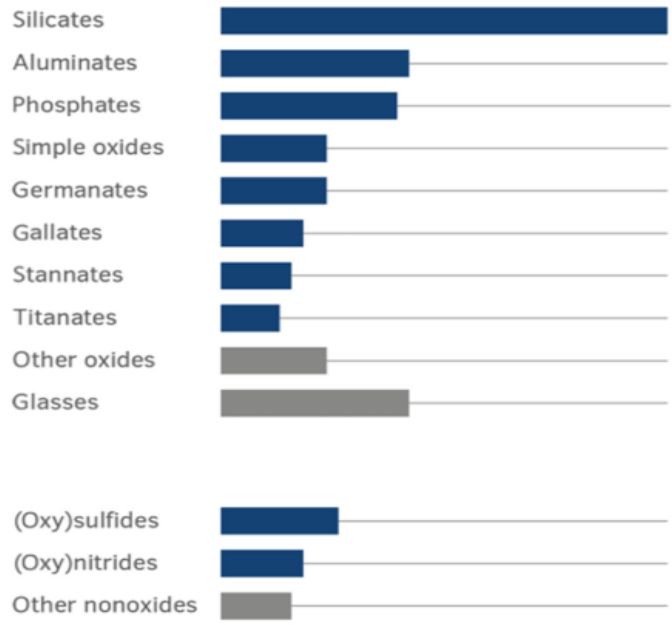


شکل 2. میزان مقاله‌های چاپ‌شده درزمینهٔ مواد پرزیستانت در مقایسه با کل مقاله‌های چاپ‌شده درزمینهٔ مواد لومینسانس[1]

3. اهمیت مواد پرزیستانت

فناوری روشنایی بر پایه حالت جامد[4] یا SSL بر پایه دیودهای نشر نور استوار است و مواد نویدبخشی را در حوزه‌های روشنایی، نمایشگرها و تصویربرداری پیشنهاد می‌دهد.[9 و 1] مواد پرزیستانت شاخه‌ای از مواد لومینسانس هستند که پس از قطع عامل برانگیزنده می‌توانند نوری را در حد چند دقیقه از خود منتشر کنند. البته میزان زمان در منابع مختلف یکسان نیست و این تعریف، آخرین تعریفی است که توسط بریتو، *اسمت* و *پولمن* از دانشمندان مطرح در این حوزه ارائه شده است. این فرایند اغلب وابسته به دما بوده و با عنوان after glow و یا Long last phosphorescence نیز نام‌گذاری می‌شود. اگرچه کشف مواد فسفری به چهار قرن پیش بازمی‌گردد، اما اغلبِ تحقیقات روی آلومینات استرانسیوم آلاییده‌شده با پوروپیوم و دیسپرزیوم، به بیست سال پیش برمی‌گردد. پس از معرفی این ماده، پژوهش‌هایی روی دیگر مواد نیز صورت گرفت. این مواد خود به دو دسته تقسیم می‌شوند: گروه نخست شامل یوروپیوم دوظرفیتی با یک عنصر کمیاب خاکی دیگر است که به co-dopant موسوم است. از این گروه می‌توان به Ca_2AlO_4: Eu,Dy، $Sr_2Mg_2Si_2O_7$: Eu, DY، $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Eu,Dy و $SrAl_2O_4$: Eu,Dy اشاره کرد. گروه دوم دارای عناصر کمیاب خاکی به‌عنوان دوپانت نیستند. این گروه معمولاً شامل Mn^{2+} یا Cr^{3+} به‌عنوان مرکز نورتابی[5] است. به‌طورکلی، نخستین مرحله در فرایند پرزیستانت، آزادشدن حامل‌های بار در اثر تحریک‌شدن با یک طول موج خاص است؛ سپس در عیوبی که به‌صورت ذاتی در ماده هستند یا عیوبی که به‌صورت عمدی ایجاد شده‌اند، به دام می‌افتند. فرایند آزادسازی دوباره به وسیله حرارت یا اثرات تونل‌زنی کوانتومی سبب می‌شود بارها از نو بازآرایی شده و به تأخیر در نشر می‌انجامد. مکانیزم دقیق فرایند تأخیر در نشر و ایجاد نشر پایا هنوز به‌صورت قاطع روشن نشده است و اغلب به طبیعتِ فرایند به‌دام‌افتادن و از دام رهاشدنِ بارها و ماهیت فسفر بستگی دارد؛ بنابراین تهیهٔ فسفر بهینه معمولاً با کوشش و خطا انجام می‌شود.[1]

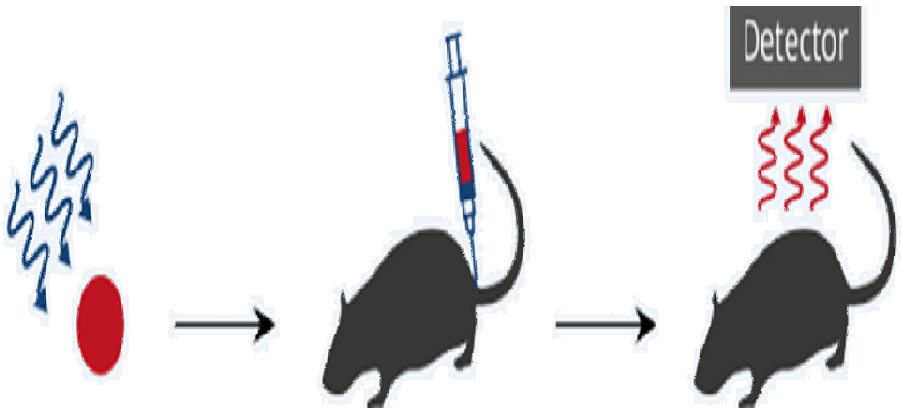
در تهیهٔ مواد پرزیستانت معمولاً ماده اصلی که میزبان است، ترکیبی معدنی است و می‌تواند اکسید، سیلیکات، نیترید یا اکسی نیترید باشد (شکل 3).[1-5 و 12]



شکل 3. مواد مورد مصرف به‌عنوان میزبان مواد پرزیستانت و میزان مصرف آن‌ها[1]

4. کاربرد نانوفناوری در مواد پرزیستانت

امروزه مواد نورتاب کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند که شامل نمایشگرهای تلویزیون و رایانه، صفحات رادار و نمایشگرهای میکروسکوپ الکترونی می‌شود. همچنین کاربردهای روشنایی خاصی به‌ویژه به‌عنوان لامپ‌های فلورسنت پیدا کرده‌اند. کاربرد دیگر این لامپ‌ها در مونیتورهای آشکارسازی اشعه X پزشکی است. همان‌طور که اشاره شد، مواد پرزیستانت به‌عنوان شاخه‌ای از مواد نورتاب در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شوند که از جمله می‌توان به کاربرد تصویربرداری *in vivo* اشاره کرد. در این کاربرد، مواد پرزیستانت با استفاده از تزریق، به ارگان آسیب‌دیده انتقال داده می‌شوند. گفتنی است پیش از تزریق، مواد موجود در سرنگ در معرض تابش نور UV یا هر طول موج تهییج مربوط به مادهٔ پرزیستانتِ مورد استفاده در تصویربرداری، قرار می‌گیرند. در این صورت، ارگان آسیب‌دیده از تشعشع امواج مضر در امان خواهد بود. پس از تهییج مواد پرزیستانت و ترزیق آن‌ها به ارگان مورد نظر، پزشک معالج امکان مشاهدهٔ جزئیات قسمت‌های شکسته‌شده را در تاریکی خواهد داشت (شکل 10).[3] استفاده از مواد با اندازهٔ نانو و دارای تابش در تاریکی بلندمدت، بی‌نیازی به تصویربرداری با اشعه ایکس را سبب خواهد شد. در بسیاری از سوانح، استفاده از اشعه ایکس تهدیدی جدی برای شخص به شمار می‌رود و از سویی محدودیت‌هایی در استفاده از این نوع تصویربرداری اِعمال شده



شکل 4. اساس کار تصویربرداری in vivo با استفاده از مواد پرزیستانت با نشر NIR (به‌ترتیب از چپ به راست)[3]

از دیگر کاربردهای مواد پرزیستانت می‌توان به استفاده از آن‌ها در سلول‌های خورشیدی در شب و در غیاب نور خورشید اشاره کرد.[13] در این کاربرد، از ویژگی نشر در تاریکی مواد پرزیستانت استفاده شده و در واقع از ماده پرزیستانت به‌عنوان عامل تهییج سلول خورشیدی در تاریکی استفاده می‌شود. معمولاً مواد پرزیستانت با ضخامتی حدود 100 میکرون، می‌توانند روی سلول خورشیدی استفاده شوند. از همین مکانیزم برای مواد فوتوکاتالیستی نیز استفاده می‌شود.

یکی از موارد دفاع غیرعامل، علائم و تابلوهای خروج اضطراری است که در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی در مورد آنها انجام شده و محصولات نوینی با عملکرد نورتابی در تاریکی، وارد صنعت ایمنی شده است. در مبحث بیستم مقررات ملی ساختمان ایران، مواردی به‌صورت پراکنده در این زمینه آورده شده است. با توجه به اینکه تابلوهای نورتاب، فناوری سال‌های اخیر دنیاست و کارایی مطلوب آن در کشور ما نیز در حال توسعه است، ضروری است فناوری و مواد مورد مصرف در این صنعت شناسایی و معرفی شوند. به‌تازگی توجه فراوانی به استفاده از مواد پرزیستانت برای علائم خروج اضطراری یا علائم هشدار در ساختمان‌ها و منازل مسکونی، بیمارستان‌ها و اماکن عمومی می‌شود. از دیگر کاربردهای سنتی این مواد می‌توان به استفاده از آن‌ها در ساعت یا اسکناس و اسباب‌بازی‌ها اشاره کرد. با توجه به اینکه انواع تجاری مواد پرزیستانت اغلب دارای نشر آبی و سبز هستند، تلاش زیادی برای گسترش مواد با نشر قرمز صورت می‌گیرد. این امر بدان علت است که چشم انسان زودتر به رنگ قرمز واکنش نشان می‌دهد. این ضرورت به‌ویژه زمانی که نور کافی برای تهییج وجود نداشته باشد، بیشتر احساس می‌شود.

از انواع مواد فسفری که در حال حاضر به‌صورت تجاری تولید می‌شوند، می‌توان به آلومینات استرانسیونم دوپ‌شده با یوروپیوم و دیسپرزیوم اشاره کرد. حلّالیت در آب و مقاومت بسیار ضعیف این ماده سبب شده است تا دانشمندان تلاش زیادی را جهت پیداکردنِ جایگزین مناسبی برای آن به کار گیرند. ترکیبات زیادی از جمله نیتریدها و سیلیکات‌ها می‌توانند به‌عنوان کاندید در این زمینه معرفی شوند.[12,5,51] در جدول 1، برخی از مواد پرزیستانت که به‌صورت تجاری تولید می‌شود، ارائه شده است:

جدول 1. لیست برخی از مواد پرزیستانت و کد تجاری مربوطه[1]

GloTech Code	Color	Peak λ (nm)	*S/P*	PLE	Host
GTP3000A	Violet	438	14.1	46	$CaAl_2O_4$
GTBL3500A	Blue	470	7.8	153	$Sr_2MgSi_2O_7$
GTG3000A	Green	520	2.4	423	$SrAl_2O_4$
GTE3000A	Red	626	0.37	201	Y_2O_2S

5. نتیجه‌گیری

در مقالهٔ حاضر به معرفی مواد پرزیستانت، مکانیزم، کاربرد، مزایا، محدودیت‌ها و فرصت‌هایی که می‌توانند در آینده برای کشور عزیزمان ایجاد کنند، پرداخته شد. نانوفناوری در این حوزه، همانند دیگر مواد پیشرفته دارای جایگاه ویژه‌ای است.

پی‌نوشت‌ها

1. Light Emitting Diod
2. Cassiavolous
3. Matsuzawa, Murayam & Aoki
4. Solid State Lighting
5. Luminescence Center

منابع

1. Ph. F. Smet, Koen V. D. Eeckhout, O. Q. De Clercq, D. Poelman, (2015), “Chapter 274: Persistent Phosphors”, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 48, pp. 1-108.
2. P. Liu, Y. Liu, C. Cui, L. Wang, J. Jiang, (2018), “Enhanced luminescence and afterglow by heat-treatment in reducing atmosphere to synthesize the Gd3Al2Ga3O12: Ce3+ persistent phosphor for AC-LEDs”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 731, pp. 389-396.
3. Ph. F. Smet, J. Botterman, K. V. D. Eeckhout, K. Korthout, D. Poelman, (2014), “Persistent luminescence in nitride and oxynitride phosphors: A review”, Optical Materials, Vol. 36, pp. 1913-1919.
4. J. Du, O. Q. D. Clercq, D. Poelman, (2018), “Thermoluminescence and near-infrared persistent luminescence in LaAlO3: Mn4+, R (R= Na+, Ca2+, Sr2+, Ba2+) ceramics”, Ceramics International, Vol. 44, pp. 21613-21620.
5. H. Bastami, Ph. F. Smet, Dirk Poelman, “Preparation of persistent materials driven from naturally resources”, NB-Phottonic Annual Meeting, Sep 2013, Gent University, Gent, Belgium.
6. E. N. Harvey, (1957), “A History of luminescence from the earliest time until 1900”, American Philosophical Society Philadelphia, PA, USA.
7. W. M. Yen, M. J. Weber, (2004), “Inorganic phosphors: composition, preparation and optical properties”, CRC, Press, Boca Raton, FL, USA.
8. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, (2007), Phosphors Handbook (2nd ed.), CRSC Press: Press, Boca Raton, FL, USA.
9. B. Viana, S. K. Sharma, D. Gourier, T. Maldiney, E. Teston, D. Scherman, C. Richard, (2007), “Long term in vivo imaging with Cr3+ doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence”, Journal of Luminescence, Vol. 170, No. 3, pp. 879-887.
10. B. Viana, S. K. Sharma, D. Gourier, T. Maldiney, C. Richard, (2016), “Long term in vivo imaging with Cr3+ doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence”, Journal of Luminescence, Vol. 170, pp. 879-887.
11. A. Roda, M. Mirasoli, E. Michelini, M. D. Fusco, P. Simoni, (2016), “Progress in chemical luminescence-based biosensors: A critical review”, Biosensors and Bioelectronics, Vol. 76, pp. 164-179.
12. A. B. Parmentier, J. J. Joos, Ph. F. Smet, D. Poelman, (2014), “Luminescence of ytterbium in CaS and SrS”, Journal of Luminescence, Vol. 154, pp. 445-451
13. A. Jain, A. Kumar, S. J. Dhoble, D. R. Peshwe, (2016), “Persistent luminescence: An insight”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 65, pp. 135-153.