



## بررسی ویژگی نوری نانوفسفر $\text{CaZrO}_3$ تحت تابش فرابنفش و پرتو ایکس

مرحانه جعفری فشارکی<sup>۱\*</sup>، لایلا کریمی<sup>۱</sup> و مژگان نادری<sup>۲</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، نانو فسفر  $\text{CaZrO}_3$  با ساختار پروسکایت به روش خوداحتراقی با سوخت اسید سیتریک در دمای  $350^\circ\text{C}$  ساخته شد و طیف XRD در دماهای متفاوت جهت بررسی دمای بهینه نمونه تک فاز و بلوری  $\text{CaZrO}_3$  انجام شد. متوسط اندازه بلورکها نیز برای قله مشهود (۱۲۱) با استفاده از فرمول شرر،  $44\text{ nm}$  تخمین زده شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از FESEM و EDXS حاکی از سایز نانومتری نمونه‌ها و تشکیل فازهای مورد نظر در نمونه بود. طیف نشر فوتولومینسانس (PL) نمونه تحت طول موج برانگیختگی  $256\text{ nm}$  دارای یک نوار پهن در اطراف  $435\text{ nm}$  (ناحیه مرئی) در ناحیه آبی طیف الکترومغناطیسی است. نتایج آنالیز ترمولومینسانس (TL) نیز نشان داد نمونه  $\text{CaZrO}_3$  ساخته شده با این روش حتی در غیاب ناخالصی هم خواص ترمولومینسانس از خود نشان می‌دهد. نانوفسفر با پرتو فرابنفش با طول موج  $254\text{ nm}$  در زمان‌های متفاوت پرتودهی شد و قله‌ی تابشی آن در منحنی ترمولومینسانس در  $204^\circ\text{C}$  کامل مشهود بود. همچنین، نانوفسفر  $\text{CaZrO}_3$  با پرتو ایکس در زمان‌های متفاوت پرتودهی شد و منحنی ترمولومینسانس آن شامل یک قله منفرد در دمای  $209^\circ\text{C}$  بود. خطی بودن، تکرار پذیری و محوشدگی  $\text{CaZrO}_3$  تحت پرتو فرابنفش و پرتو ایکس بررسی شد.

واژگان کلیدی: ویژگی نوری، نانو فسفر، تابش فرابنفش، پرتو ایکس.

\*[m.jafari.fesharaki@pnu.ac.ir](mailto:m.jafari.fesharaki@pnu.ac.ir)

بالای هدایت پروتونی [۵ و ۶]، افت دی الکتریکی پایین و ثابت دی الکتریک بالا [۷ و ۸] از ویژگی‌های برجسته آن است. افزون بر آن، کاربردهای دیگری مانند سلول‌های سوختی اکسید جامد، کاتالیزوری، تشدید کننده‌های دی الکتریک، کاربردهای میکروویو، حسگر اکسیژن، رطوبت و هیدروژن نیز دارد [۹-۱۳]. ویژگی فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و نوری مواد به اندازه و شکل ذرات وابسته است و ذرات در مقیاس نانو به دلیل دارا بودن مراکز سطحی بالا قابلیت زیادی در ایجاد مراکز گیراندازی و تأثیر ویژه روی ویژگی لومینسانس (فوتولومینسانس و ترمولومینسانس) دارند. بررسی ویژگی لومینسانس این نمونه از سال‌های گذشته تاکنون مورد توجه بوده است [۱۴-۱۷] و هنوز هم ادامه دارد.

### ۱- مقدمه

ترکیبات اکسیدهای فلزی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردی که از خود نشان می‌دهند به شدت توجه جامعه علمی را به خود جلب کرده است. از جمله‌ی این اکسیدهای فلزی می‌توان به گروه  $\text{ABO}_6$  (فریت‌های شش ضلعی) و  $\text{ABO}_3$  ساختارهای پروسکایت اشاره کرد [۱]. یک از مهمترین اکسیدهای پروسکایت  $\text{CaZrO}_3$  است که ویژگی مهمی مانند دمای ذوب بالا ( $2400^\circ\text{C}$ )، گاف نواری حدود  $5\text{ eV}$  و ساختار بلوری منظم [۲-۴] آن را برای ماده میزبان فسفرسانس مناسب می‌کند؛ افزون بر خصوصیات ذکر شده، هدایت یونی خوب و وجود سهم

## ۲- مراحل آزمایش

برای تهیه ۲ g از ماده  $\text{CaZrO}_3$  به روش سل-ژل احتراقی، ابتدا درصدهای وزنی مشخصی از نیترات کلسیم  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک، نیترات زیرکونیوم  $(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  با خلوص ۹۹/۸٪ ساخت شرکت سیگما آلدريج و اسیدسیتریک  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$  به عنوان سوخت بر اساس استوکیومتری مشخص توزین و به طور جداگانه در آب مقطر یون زدایی شده حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه بر همزن مغناطیسی در دمای  $50^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا محلول یکنواختی به دست آمد. برای تنظیم pH، محلول نیترات آمونیوم  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  قطره قطره به محلول افزوده شد تا pH محلول به ۷ رسید [۲۶]. محلول به مدت ۵ دقیقه داخل کوره الکتریکی در دمای  $350^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا فرایند خود احتراقی انجام شد. در پایان پودر خاکستری نرم حجیمی به دست آمد. سپس، پودر حاصل برای تشکیل فازهای نهایی و زدوده شدن کربن‌های موجود به مدت سه ساعت در دماهای ۷۰۰، ۵۵۰، و  $900^\circ\text{C}$  داخل کوره الکتریکی برنامه‌ریزی شده قرار گرفت.

بررسی ساختاری و تشکیل فاز نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با پرتو  $\text{Cu-K}\alpha$  انجام شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل-میدانی (FE-SEM) انجام شد. آنالیز عنصری نمونه‌ها نیز با طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDXS) انجام شد. طیف فوتولومینسانس با طیف-سنجی Perkin-Elmer مدل LS55 و لامپ زنون در دمای اتاق انجام شد. ویژگی ترمولومینسانس نمونه‌ها پس از پرتودهی با پرتو فرابنفش و پرتو ایکس، با استفاده از دستگاه TLD-reader مدل Harshaw 4500 با آهنگ گرمادهی  $2^\circ\text{C/s}$  بررسی شد.

## ۳- بحث و نتایج

### ۳-۱ مطالعه ساختاری

در شکل ۱، الگوی XRD نمونه تهیه شده  $\text{CaZrO}_3$  در دمای  $350^\circ\text{C}$  و کلسینه شده در دماهای متفاوت نشان داده شده است.

ترمولومینسانس عبارت است از گسیل نور با گرم کردن ماده لومینسانس که از قبل در اثر پرتوگیری انرژی تابشی جذب کرده باشد. از مزیت‌های یک ماده گرمالیانی کاربری ساده، حساسیت بالا، تکرار پذیری، عدم محوشدگی و خطی بودن نسبت به میزان دز دریافتی است که باعث می‌شود در دزیمتری فردی و محیطی مورد توجه واقع شود. پیدا کردن یک ماده ترمولومینسانس ایده آل که این ویژگی را داشته باشد، کار پر اهمیتی است. زیرا امروزه کاربرد دزیمتری‌های پزشکی، فردی و محیطی بسیار گسترش یافته است [۱۸ و ۱۹].

نانوفسفر  $\text{CaZrO}_3$  در سالهای اخیر با روش‌های متفاوتی مانند: روش حالت جامد [۲۰]، سل-ژل [۲۱]، ذوب نمک به کمک ماکروویو [۸]، روش هیدروترمال [۲۲] تهیه شده است که این روش‌ها دارای معایبی مانند آلودگی، افزودن عوامل شیمیایی، زمان بر بودن و هزینه بالا هستند. روش سل-ژل خود احتراقی روشی است که مشکلات روش‌های گفته شده را ندارد و به همین دلیل در این مقاله از این روش با سوخت اسید سیتریک استفاده شد.

زیرکات کلسیم ( $\text{CaZrO}_3$ ) با توجه به ویژگی فیزیکی و شیمیایی جالبی که برای کاربردهای متفاوت تکنولوژیکی از جمله حسگرهای هیدروژن و مواد نسوز از خود نشان می‌دهد به شدت توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است به گونه ای که بررسی‌های زیادی روی آن صورت گرفته است. بیشتر پژوهش‌های صورت گرفته روی نانو فسفر  $\text{CaZrO}_3$  با هدف افزودن ناخالصی به منظور بررسی ویژگی فوتولومینسانس است [۲۳ و ۲۴] و پژوهش‌های صورت گرفته روی نانو فسفر  $\text{CaZrO}_3$  در غیاب ناخالصی و بررسی ویژگی ترمولومینسانس آن بسیار نادر است [۲۵]. در این پژوهش، نانوفسفر  $\text{CaZrO}_3$  با روش سل-ژل خود احتراقی که روشی آسان و کم هزینه است، در دمای پایین تهیه شد. بررسی ساختار بلوری و ریخت‌شناسی سطحی به ترتیب با آنالیز XRD و FE-SEM انجام شد. ویژگی فوتولومینسانس در دماهای متفاوت کلسینه بررسی شد. منحنی درخشندگی ترمولومینسانس تحت پرتو فرابنفش و پرتو ایکس در میزان دزهای متفاوت دریافتی برای اولین بار بررسی شد و ویژگی تکرارپذیری و محوشدگی نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

و متوسط تنش ایجاد شده در نانوبلورکها برای دماهای متفاوت کلسینه در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱: اطلاعات ساختاری و اندازه ذرات نمونه  $\text{CaZrO}_3$  کلسینه شده در دمای  $700^\circ\text{C}$

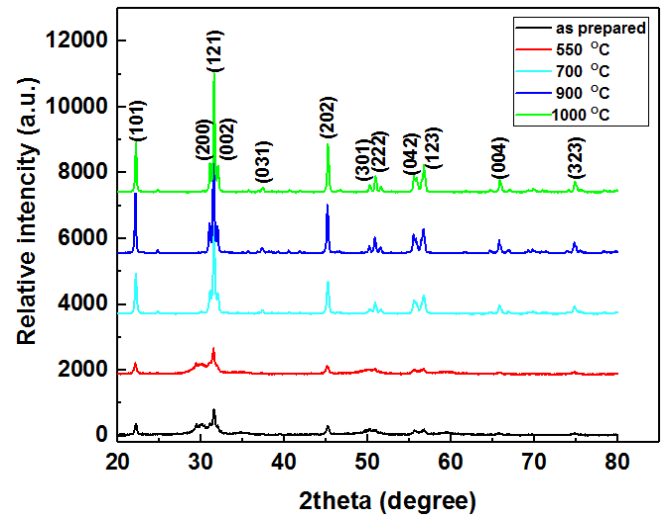
S.no	hkl	2θ	FWHM	D(nm)	$\varepsilon(\times 10^{-3})$
۱	(۱۰۱)	۲۲/۱۲۵۱	۰/۱۹۶۸	۴۲	۴/۳
۲	(۲۰۰)	۳۰/۹۹۹۴	۰/۱۴۷۶	۵۸	۲/۳
۳	(۱۲۱)	۳۱/۴۹۶۹	۰/۱۹۶۸	۴۴	۳/۰۴
۴	(۰۰۲)	۳۱/۹۷۰۱	۰/۱۴۷۶	۵۸	۲/۲
۵	(۲۰۲)	۴۵/۱۴۵۲	۰/۲۴۶۰	۳۷	۲/۵
۶	(۰۴۲)	۵۵/۴۶۹۹	۰/۳۴۴۴	۲۷	۲/۸
۷	(۱۲۳)	۵۶/۷۳۴۴	۰/۲۴۶۰	۳۸	۱/۹
۸	(۰۰۴)	۶۶/۸۷۹۳	۰/۳۹۳۶	۲۵	۲/۶
۹	(۲۰۳)	۷۴/۷۳۷۶	۰/۲۴۶۰	۴۲	۱/۳

جدول ۲: متوسط اندازه و تنش نانوبلورکها برای نمونه  $\text{CaZrO}_3$  کلسینه شده در دماهای متفاوت

دمای کلسینه	$D_{\text{mean}}(\text{nm})$	$\varepsilon_{\text{mean}}(\times 10^{-3})$
$T=700^\circ\text{C}$	۴۱	۲/۵
$T=900^\circ\text{C}$	۴۳	۲/۳
$T=1000^\circ\text{C}$	۴۸	۱/۸

همان طور که از داده‌های جدول ۲ هم قابل استنباط است، با افزایش دمای کلسینه متوسط اندازه نانوبلورکها افزایش می‌یابد و به همراه آن تنش وارد بر نانوبلورکها کاهش می‌یابد. در حقیقت افزایش اندازه بلورکها با افزایش دما، موجب اعوجاج و تغییر شکل شدید شبکه بلوری می‌شود که با افزایش حجم سلول واحد همراه است. فضای خالی ناشی از اکسیژن‌ها افزایش می‌یابد که به دنبال آن موجب گسترش شبکه می‌شود. کاهش تنش با افزایش ارتفاع و کاهش پهنای قله‌ها در نمودار XRD مشهود است.

ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌ها و همچنین، پیش‌بینی اندازه ذرات نیز با استفاده از FE-SEM انجام شده است که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. در این تصویر متوسط اندازه ذرات با نتایج به دست آمده از XRD در توافق است و نانو ذرات از همگنی مناسبی برخوردار است. البته همان طور که در شکل هم مشهود است ذرات کلوخه شده‌اند که معمولاً در روش خوداحتراقی



شکل ۱: الگوی XRD مقایسه‌ای نمونه‌های  $\text{CaZrO}_3$  کلسینه شده در دماهای متفاوت

همان طور که در شکل ۱ هم مشهود است، در دمای  $350^\circ\text{C}$  قله‌های پهن مشهود است که دلالت بر ساختار بلوری ضعیف دارد. با افزایش دمای کلسینه، قله‌های اصلی پراش به آرامی آشکار می‌شوند به گونه‌ای که دمای بهینه برای تهیه  $\text{CaZrO}_3$  تک فاز با مقایسه الگوهای XRD در شکل ۱،  $700^\circ\text{C}$  است که همان طور که در شکل هم مشهود است نمونه کامل تک فاز است و ساختار بلوری مشهود است. قله‌های مشخص شده با اندیس‌های میلر در شکل ۱ متناظر با ساختار پروسکایت اورتورومبیک  $\text{CaZrO}_3$  با JCPDS شماره: ۰۷۹۰-۳۵ و گروه فضایی Pnma بود. پس از آن با افزایش دما، پهنای قله‌ها کاهش و ارتفاع قله‌ها افزایش می‌یابد که حاکی از افزایش اندازه ذرات در حین فرایند کلسینه شدن است. اندازه بلورکها نیز با استفاده از فرمول شرر [۲۷]:

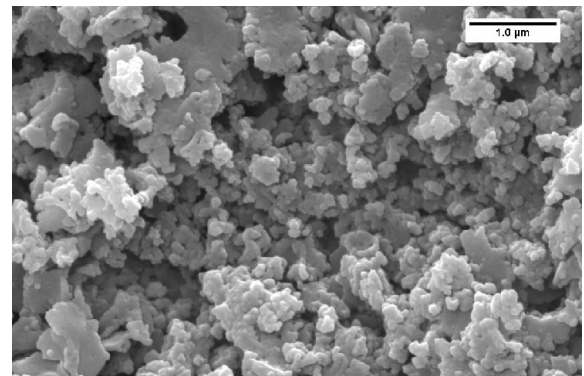
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

محاسبه شده است که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (nm)  $(0.154)$ ،  $\beta$  (FWHM) پهنای در نصف بیشینه و  $\theta$  زاویه پراش است. تنش ایجاد شده در نانوبلورکها نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است [۲۸].

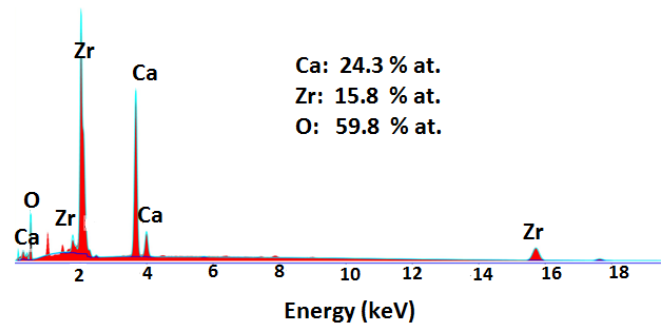
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad (2)$$

که با استفاده از داده‌های XRD قابل محاسبه است و نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. همچنین، متوسط اندازه نانوبلورکها

امری بدیهی است. در شکل ۳، تصویر EDXS نمونه  $\text{CaZrO}_3$  دیده می‌شود که حاکی از حضور ترکیبات  $\text{Ca}$ ،  $\text{Zr}$  و  $\text{O}$  است.



شکل ۲: تصویر FESEM نمونه  $\text{CaZrO}_3$

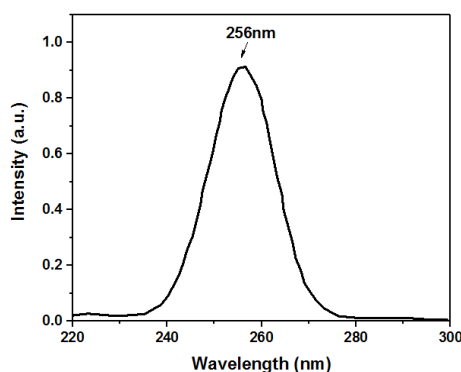


شکل ۳: نمودار EDAX نمونه  $\text{CaZrO}_3$

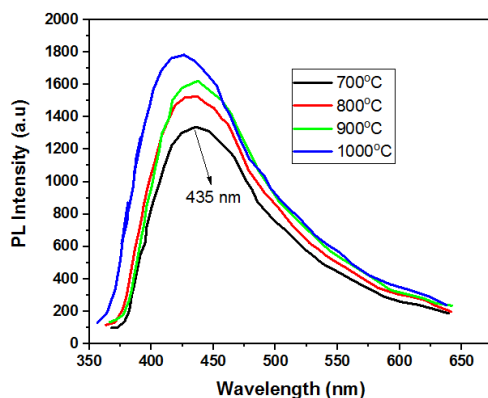
## ۲-۳ نتایج فوتولومینسانس

شکل ۴، طیف برانگیختگی  $\text{CaZrO}_3$  کلسینه شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد که شامل یک قله‌ی تیز در حدود  $256\text{ nm}$  است و مربوط به انتقال الکترون از تراز  $2p$  اکسیژن به لایه خالی  $4d$  زیرکونیوم است که اصولاً نوار جذب میزبان نام‌گذاری می‌شود. شکل ۵ طیف انتشار  $\text{CaZrO}_3$  در طول موج برانگیختگی  $256\text{ nm}$  را نشان می‌دهد که دارای یک نوار پهن در اطراف  $435\text{ nm}$  (ناحیه مرئی) در ناحیه آبی طیف الکترومغناطیسی است. این خصلت مهمی است زیرا پیدا کردن ماده‌ای که فسفر آبی با نوار پهن داشته باشد، کار سختی است. این نتایج مشابه با نتایجی است که گوپتا و همکارانش در سال  $2015$  روی  $\text{CaZrO}_3$  گزارش کردند. آنها نیز مشاهده کردند که در طول موج برانگیختگی  $246\text{ nm}$  یک نوار پهن در اطراف  $427\text{ nm}$  در ناحیه آبی طیف الکترومغناطیسی قابل رویت است [۴]. برخی از انتشارهای فوتولومینسانس نور مرئی در ماده تحت برانگیختگی پرتو فرابنفش در پایه فسفر بدون هیچ یون فعال

کننده مانند  $\text{CaZrO}_3$ ، می‌تواند به نقص شبکه وابسته باشد که این نقص در مواد با ساختار پروسکایت مانند  $\text{CaZrO}_3$  دیده می‌شود [۲۹]. فوتولومینسانس در ناحیه آبی در فسفر  $\text{CaZrO}_3$  به واسطه اکسیژن‌های خالی است که این فضاهای خالی، به عنوان مراکز تابش انتشار آبی است. نقص شبکه می‌تواند خود دلیلی بر وجود انتشار فوتولومینسانس باشد که به وضوح در موادی با ساختار پروسکایت دیده می‌شود. حرارت دهی در دمای بالا موجب ایجاد نقایص شبکه‌ای می‌شود که این نقایص شبکه ناشی از فضای خالی اکسیژن‌ها و زمان واهلش طیف انتشار است که قویاً تحت تأثیر اعوجاجات شبکه محلی در  $\text{CaZrO}_3$  است که با توجه به افزایش اندازه نانوبلورک‌ها و کاهش تنش در نانوبلورک‌ها با توجه به داده‌های جدول ۲ قابل استنباط است و همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است شدت انتشار در این حالت بیشتر می‌شود، بدون اینکه تغییری در شکل طیف ایجاد شود [۳۰].



شکل ۴: طیف برانگیختگی  $\text{CaZrO}_3$  در دمای کلسینه  $700^\circ\text{C}$

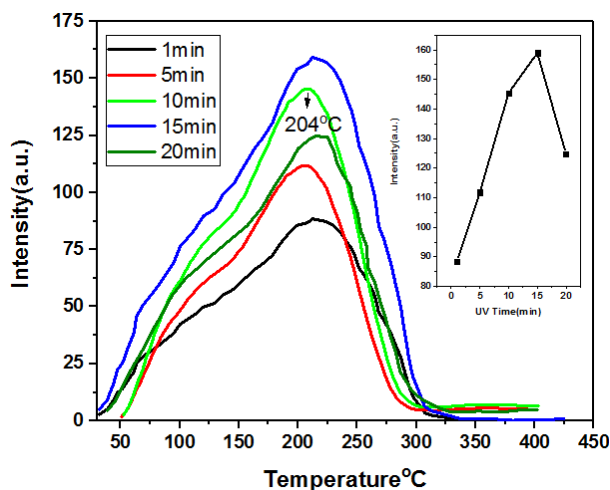


شکل ۵: طیف انتشار  $\text{CaZrO}_3$  در دماهای متفاوت تحت طول موج برانگیختگی  $256\text{ nm}$

## ۳-۳ ترمولومینسانس

نانوبلور خالص  $\text{CaZrO}_3$  گزارش شده در مقالات تاکنون هیچ گونه رفتار ترمولومینسانس از خود نشان نداده است، اما

پرتودهی تغییر نمی‌کند. از منحنی تابش ترمولومینسانس مشخص می‌شود که شدت ترمولومینسانس با افزایش زمان پرتودهی از ۱ تا ۱۵ دقیقه افزایش می‌یابد و پس از آن شدت با افزایش زمان پرتودهی، کاهش می‌یابد. نمونه  $\text{CaZrO}_3$  نسبت به زمان تابش فرابنفش در این بازه زیرخطی است. این گونه پیش‌بینی می‌شود که با افزایش زمان پرتودهی فرابنفش، تعداد حامل‌های بار افزایش می‌یابد که افزایش چگالی گیرانداها، افزایش شدت ترمولومینسانس را نتیجه می‌دهد، اما بعد از زمان ویژه پرتودهی (۱۵ min) چگالی گیرانداها شروع به کم شدن می‌کند و نتیجه آن کاهش شدت ترمولومینسانس است.



شکل ۶: منحنی ترمولومینسانس  $\text{CaZrO}_3$  پرتودهی شده با لامپ فرابنفش در زمان‌های متفاوت پرتودهی

یک نمونه ترمولومینسانس باید تکرار پذیر باشد، به این معنا که پس از خواندن نمونه توسط دستگاه ترمولومینسانس، اگر پرتودهی مجدد شود در شدت و حساسیت منحنی ترمولومینسانس نباید تغییر زیادی ایجاد شود. برای بررسی این ویژگی، نمونه به مدت یک ساعت در دمای  $500^\circ\text{C}$  حرارت دهی شد و سپس به مدت ۱۰ min در معرض تابش فرابنفش قرار گرفت و منحنی آن ثبت شد. این فرایند پنج مرتبه برای نمونه‌ی  $\text{CaZrO}_3$  انتخاب شده، انجام شد و پاسخ ترمولومینسانس در انتهای هر مرحله از گرمادهی، پرتودهی و قرائت در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که حساسیت نمونه تغییری نکرده است.

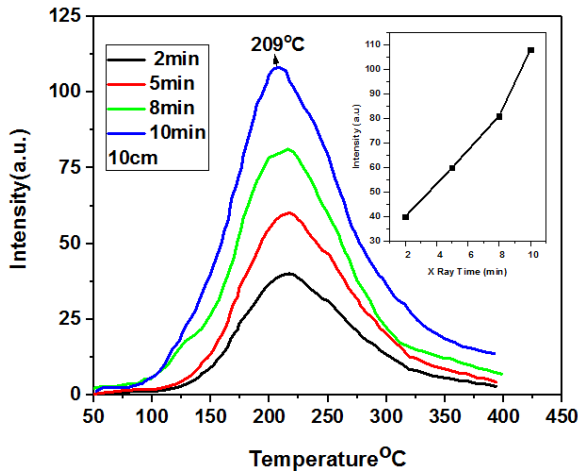
نمونه  $\text{CaZrO}_3$  تهیه شده به روش خوداحتراقی با اینکه هیچ ناخالصی به آن افزوده نشده به دلیل بعضی فازهای ناخالص و نقص شبکه که به واسطه روش خوداحتراقی ایجاد می‌شود، مسبب خاصیت ترمولومینسانس است که در دیگر روش‌ها مشاهده نشده است [۳۱]. نمونه به مدت یک ساعت در دمای  $500^\circ\text{C}$  حرارت دهی شد؛ سپس تحت تابش فرابنفش با طول موج ۲۹۰ nm و پرتو ایکس قرار گرفت و ویژگی ترمولومینسانس آن با سرعت گرمایی ثابت  $2^\circ\text{C/s}$  از دمای اتاق تا دمای  $400^\circ\text{C}$  بررسی شد.

با توجه به این که گاف نواری گزارش شده برای نمونه‌ی  $\text{CaZrO}_3$  در حدود  $5/2 - 3/6 \text{ eV}$  است [۳۲] و نمونه مورد نظر با پرتوهای فرابنفش و پرتو ایکس پرتودهی شده است، لذا با توجه به طول موج این پرتوها، انرژی لازم جهت تحریک مستقیم نمونه‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت فراهم می‌شود؛ پس به نظر می‌رسد که فرایند ترمولومینسانس ناشی از تحریک مستقیم الکترون‌ها به نوار رسانش خواهد بود. از طرفی برای اطمینان از مستقیم بودن این انتقال، با مقایسه پاسخ ترمولومینسانس این نمونه تحت گرمادهی در دمای بالا  $700^\circ\text{C}$  با پاسخ نمونه‌ها در دماهای پایین‌تر ( $500^\circ\text{C}$ )، مشاهده شد که پاسخ‌ها یکسان هستند که این نشان دهنده مستقیم بودن گذار ترمولومینسانس است، زیرا در انتقال غیرمستقیم مشاهده می‌شود در گرمادهی با دمای بالاتر، گیرانداهای عمیق که انتقال الکترون از آنها صورت می‌گیرد، تخلیه شده و پاسخ ترمولومینسانس نمونه کاهش می‌یابد که چنین پدیده‌ای مشاهده نشد و در نهایت، پاسخ ترمولومینسانس ناشی از گذار مستقیم ترمولومینسانس است نه یک گذار غیرمستقیم ترمولومینسانس.

### ۳-۳-۱ بررسی رفتار ترمولومینسانس $\text{CaZrO}_3$ تحت تابش پرتو فرابنفش

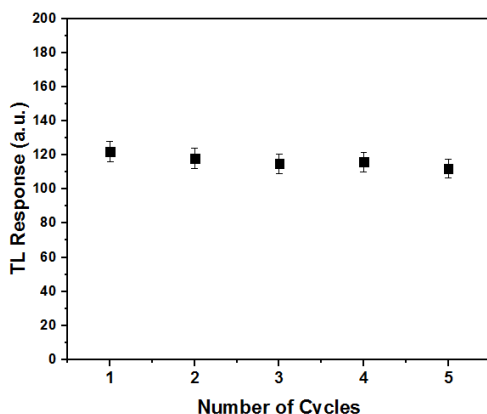
نمونه تهیه شده با پرتو فرابنفش با طول موج ۲۹۰ nm در زمان‌های متفاوت پرتودهی شد. با توجه به شکل ۶ ابتدا شدت ترمولومینسانس با دما افزایش می‌یابد، تا اینکه در یک دمای خاص به مقدار بیشینه می‌رسد و سپس، با افزایش دما، کاهش می‌یابد. این نمونه یک قله تابشی منفرد در دمای  $204^\circ\text{C}$  در زمان پرتودهی ۱۰ min دارد که شکل و مکان قله با زمان

نسبت به میزان تابش پرتو، یکی از مشخصات مهم دزیمتر است که همان طور که در شکل ۹ مشخص شده است نمونه  $\text{CaZrO}_3$  نسبت به زمان تابش پرتو ایکس از ۲ تا ۱۰ دقیقه خطی (شیب خط حدود یک) است.

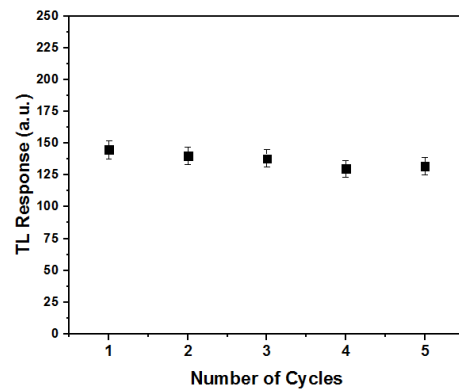


شکل ۹: منحنی تابش TL نمونه  $\text{CaZrO}_3$  در زمان‌های متفاوت پرتو دهی پرتو ایکس

خاصیت تکرارپذیری نمونه  $\text{CaZrO}_3$  تحت تابش پرتو ایکس پس از ۵ مرتبه در شکل ۱۰ بررسی شده است که حساسیت نمونه تغییری نکرده است. محوشدگی ناچیز این نمونه نیز پس از نگهداری آن در دمای اتاق طی ۲۰ روز در شکل ۱۱ قابل مشاهده است.

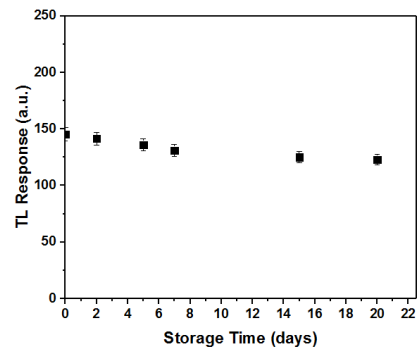


شکل ۱۰: تغییرات پاسخ ترمولومینسانس در استفاده مکرر از دزیمتر  $\text{CaZrO}_3$



شکل ۷: تغییرات پاسخ ترمولومینسانس در استفاده مکرر دزیمتر  $\text{CaZrO}_3$

عدم محوشدگی گرمایی نمونه در دمای اتاق، یکی از ویژگی‌های یک دزیمتر ایده‌آل است. برای بررسی این ویژگی، مقداری از نمونه در محیطی تاریک و در دمای اتاق در زمان‌های متفاوت پس از پرتو دهی نگهداری و سپس قرائت شد که نتایج آن در شکل ۸ مشهود است. مشاهده می‌شود که کاهش پاسخ شدت ترمولومینسانس در روزهای بعدی، نسبت به روز اول تغییر چندانی نکرده است.

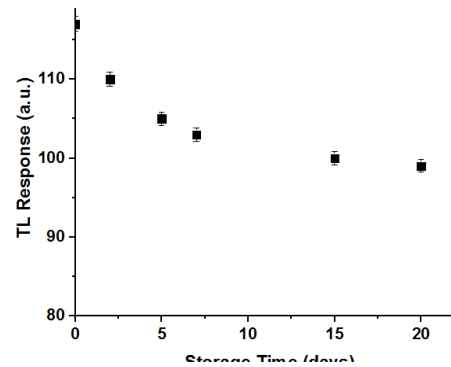


شکل ۸: تغییرات پاسخ ترمولومینسانس نمونه  $\text{CaZrO}_3$  در قرائت بعد از روزهای متفاوت بعد از پرتو دهی

### ۳-۳-۲ بررسی رفتار ترمولومینسانس $\text{CaZrO}_3$ تحت تابش پرتو ایکس

برای بررسی ویژگی ترمولومینسانس نانوفسفر  $\text{CaZrO}_3$  تحت تابش پرتو ایکس مدل xj10-60N با طول موج پیوسته بین نیم تا دو و نیم انگستروم در فاصله ثابت ۱۰ cm قرار گرفت و در زمان‌های متفاوت پرتو دهی شد. منحنی ترمولومینسانس این نمونه شامل یک قله‌ی منفرد در دمای  $209^\circ\text{C}$  است. همان‌طور که در شکل ۹ مشهود است مکان قله‌ی ترمولومینسانس با زمان پرتو دهی تغییر نکرد و تنها شدت ترمولومینسانس با افزایش زمان پرتو دهی از ۱ تا ۱۰ دقیقه افزایش یافته است. خطی بودن شدت

- [3] R. Ianos, and P. Barvinschi, "Solution combustion synthesis of calcium zirconate,  $\text{CaZrO}_3$ , powders", *Solid state chemistry*, 183, 491-496, 2010.
- [4] S. K. Gupta, P. Ghosh, N. Pathak, R. Tewari, "Nature of defects in blue light emitting  $\text{CaZrO}_3$ : spectroscopic and theoretical study", *RSC Advances*, 5, 56526-56533, 2015.
- [5] X. Wang, T. Liu, J. Yu, L. Li, "The effect of Fe doping on the electrical conductivities of  $\text{CaZrO}_3$  and its sensing performance in limiting current oxygen sensor", *Alloys Compd.* 768, 838, 2018.
- [6] R. S. André, S. M. Zanetti, J.A. Varela, E. Longo, "Synthesis by a chemical method and characterization of  $\text{CaZrO}_3$  powders: Potential application as humidity sensors", *Ceramics international*, 40 (10), 16627-16634, 2014.
- [7] C. S. Prasanth, H. P. Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, J. K. Thomas, "Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nano crystalline  $\text{CaZrO}_3$  ceramics", *Alloys Compd.* 464, 306-309, 2008.
- [8] Z. Huang, X. Deng, J. Liu, C. Jiao, L. Lu, H. Zhang, S. Zhang, "Preparation of  $\text{CaZrO}_3$  powders by a microwave-assisted molten salt method", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124, 593, 2016.
- [9] M. Noh and Y. Lee, "Optical Characterization on Perovskite Zirconate Nanocrystals", *Nanoscience and nanotechnology*, 15, 8267, 2015.
- [10] A. K. Kunti, N. Patra, R. A. Harris, S. K. Sharma, D. Bhattacharyya, S. N. Jha, and H. C. Swart, "Structural properties and luminescence dynamics of  $\text{CaZrO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors", *Inorganic Chemistry Frontiers* 8, 821-836, 2021.
- [11] H. Tang and X. Zhang, "Luminescence Properties by  $\text{Li}^+$ -ion Modified  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ :  $\text{Dy}^{3+}$  Phosphors", in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 639, 012025, 2021.
- [12] H. Fukushima, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, "Scintillation and dosimetric properties of Ce-doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  single crystals", *Journal of Luminescence*, 223, 117231, 2020.
- [13] H. Fukushima, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, "Scintillation and luminescence properties of un doped and



شکل ۱۱: تغییرات پاسخ ترمولومینسانس نمونه  $\text{CaZrO}_3$  در خواندن پس از روزهای متفاوت پس از پرتو دهی پرتو ایکس

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوفسفر  $\text{CaZrO}_3$  به روش خوداحتراقی در دمای  $350^\circ\text{C}$  ساخته شد و از طیف XRD مشخص شد که در دمای  $700^\circ\text{C}$  تک فاز است. مطالعه مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از FESEM و EDAX هم حاکی از سایز نانومتری نمونه‌ها و تشکیل فازهای مورد نظر در نمونه بود. طیف نشر فوتولومینسانس نمونه تحت طول موج برانگیختگی  $256\text{ nm}$  دارای یک نوار پهن در اطراف  $435\text{ nm}$  (ناحیه مرئی) در ناحیه آبی طیف الکترومغناطیسی است. نانو فسفر با پرتو فرابنفش در زمان‌های متفاوت پرتو دهی شد و قله‌ی منفرد ترمولومینسانس آن در  $204^\circ\text{C}$  دیده شد و تکرار پذیری و عدم محوشدگی آن قابل ملاحظه است. قله تابشی این نمونه تحت تابش پرتو ایکس هم خاصیت خطی بودن، تکرار پذیری و محوشدگی دارد.

#### ۵- مراجع

- [1] K. Hkiri, H. E. A. Mohamed, M. Ben Salem, A. Kouki, M. Maaza, M. Zouaoui, "Biosynthesis and characterization of  $\text{CaZrO}_3$  nanoparticles via hyphaene thebaica: effect of preparation method on morphology, electrical, and dielectric properties", *Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 13, 2020.
- [2] P. Stoch, J. Szczerba, J. Lis, D. Madej, Z. Pdzich, "Crystal structure and ab initio calculations of  $\text{CaZrO}_3$ ", *European ceramic society*, 32, 665-670, 2012.

- [23] Y. Shimizu, S. Sakagami, K. Goto, Y. Nakachi, K. Ueda, "Tricolor luminescence in rare earth doped CaZrO<sub>3</sub> perovskite oxides". Mater. Sci. Eng. B Adv. 161, 100, 2009.
- [24] P. Stoch, J. Szczerba, J. Lis, D. Madej, Z. Pedzich, "Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO<sub>3</sub>". J. Eur. Ceram. Soc. 32, 665, 2012.
- [25] C.A. Huerta-Rivera, R. Bernal, C. Cruz-Vazquez, L. J. Castillo-García, C. Cortez-Galaz, A. Mendoza-Cordova, "Beta particle excited thermoluminescence of CaZrO<sub>3</sub> phosphors synthesized by solid state reaction". Appl. Radiat. Isot. 168, 109519, 2021.
- [26] B. Evangeline, P. Abdol Azeem, "Temperature optimization of CaZrO<sub>3</sub> nanophosphors by structural and photoluminescence studies", Materials Today: Proceeding, 3, 3901-3907, 2016. [27] N. Tiwari, V. Dubey, RK Kuraria, "Mechano luminescence Study of Europium Doped CaZrO<sub>3</sub> Phosphor", Fluorescence, 26, 1309-1315, 2016.
- [28] R. Ianos, P. Barvinschi, "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO<sub>3</sub>, powders". J. Solid State Chem, 183, 491, 2010.
- [29] N. F. Smet, A. B. Parmentier, D. Poelman, "Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes, J. Electrochem. Soc, 158, R37, 2011.
- [30] M. Noh, S. Choi, D. Lee, M. Cho, C. Jeon, Y. S. Lee, "Structural and Optical Properties of AZrO<sub>3</sub> and AHfO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, and Ba)", New Physics, 60 (8), 939- 944, 2013.
- [31] N. Tiwari, R. K Kuraria, S. R Kuraria, "Thermo luminescence (TL) glow curve and kinetic of CaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor", Adv. Phys. Lett, 1, 15-17, 2014.
- [32] S. K. Gupta, P. S. Ghosh, B N. Pathaka, R. Tewari, "Nature of defects in blue light emitting CaZrO<sub>3</sub>: spectroscopic and theoretical study", RSC Adv, 70, 56526, 2015.
- europium-doped CaZrO<sub>3</sub> crystals", Journal of Luminescence, 223, 117231, 2020.
- [14] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, Q. Xin, "Synthesis, photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped AZrO<sub>3</sub> (A= Ca, Sr, Ba) perovskite", Alloys and compound, 459, 103-106, 2008.
- [15] S. C. Hwang and G. M. Choi, "The mixed ionic and electronic conductivity of CaZrO<sub>3</sub> with cation", Solid State Ion, 179, 1042-1045, 2008.
- [16] X. Liu, J. Zhang, X. Ma, H. Sheng, P. Feng, Li. Shi, "Violet-blue up conversion photostimulated luminescence properties and first principles calculations of a novel un-doped CaZrO<sub>3</sub> phosphor for application in optical storage", Alloys and Compounds, 550, 451-458, 2013.
- [17] W. Costa Macedo, A. Germano Bispo Junior, K. de Oliveira Rocha, A. E. de Souza Ibas, A. M. Pires, S. Rainho Teixeira, E. Longo, "Photo luminescence of Eu<sup>3+</sup> doped CaZrO<sub>3</sub> red-mitting phosphors synthesized via microwave-assisted hydrothermal method", Material Today Commun, 24, 10966, 2020.
- [18] N. Salah, N. D. Alharbi, S. S. Habib, S. P. Lochab, "Thermoluminescence properties of I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb nanoparticles irradiated by gamma rays and 85 MeV C<sup>6+</sup> ion beam", Journal of Luminescence. 167, 59-64, 2015.
- [19] M. Zahedifar, F. Almasifard, E. Sadeghi, S. Harooni, M. K. Biron, "Thermoluminescence dosimetry properties and kinetic analysis of MgSO<sub>4</sub>: Dy microcrystalline prepared by solid state method", Radiation Measurements, 103, 26-32, 2017.
- [20] I. P. Sahu, D. Bisen, R. K. Tamrakar, K. Murthy, and M. Mohapatra, "Studies on the prepared by the solid state reaction method", Science: Advanced Materials and Devices, 2, 69, 2017.
- [21] J. Han, Z. Wen, J. Zhang, X. Xu, Z. Gu, Y. Liu, "Synthesis and characterization of proton conductive CaZr<sub>0.90</sub>In<sub>0.10</sub>O<sub>3-δ</sub> by a citric acid complexation method", Fusion Eng. Des. 85, 2100, 2010.
- [22] W.D. Macedo Jr, A. E. Souzaa, G. T. A. Santosa, S. R. Teixeiraa, E. Longo, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis followed by heat treatment: A new route to obtain CaZrO<sub>3</sub>", Ceram. Int. 44, 953, 2018.





# Investigation of optical properties of $\text{CaZrO}_3$ nanophosphor under UV and X-ray irradiation

M. Jafari Fesharaki<sup>\*,1</sup>, L. Karimi<sup>1</sup>, M. Naderi<sup>2</sup>

1-Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran

2-Department of Physics, Kashan University, Kashan, Iran

**Abstract:** In this study,  $\text{CaZrO}_3$  nanophosphors with perovskite structure was synthesized by self-combustion method with citric acid as fuel at 350 °C and XRD pattern were performed at different temperatures to evaluate the optimum temperature of single-phase and crystalline  $\text{CaZrO}_3$  samples. The average size of crystals for the apparent peak (121) was estimated to be 44 nm using Scherer formula. The morphology of the samples using FE-SEM and EDXS indicated the nanometer size of the samples and the formation of desired phases in the sample. The photoluminescence (PL) emission spectrum of a sample under the excitation wavelength of 256 nm has a broad band around 435 nm (visible region) in the blue region of the electromagnetic spectrum. The results of thermoluminescence (TL) analysis also showed that the  $\text{CaZrO}_3$  sample made by this method shows TL properties even in the absence of impurities. Nanophosphors was irradiated with UV light at 254 nm at different times and its radiative peak was quite visible in the thermoluminescence curve at 204 °C. Also,  $\text{CaZrO}_3$  nanophosphors was irradiated with X-ray at different times and its thermoluminescence curve included a single peak at 209 °C. The linearity, reproducibility and fading of  $\text{CaZrO}_3$  were investigated under UV and X-ray irradiation.

**Keywords:** optical properties, nanophosphor, UV irradiation, X-ray.