



بررسی خواص ساختاری و لومینسانس نانوفسفر $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:x\text{Ce}^{3+}$

احسان معصومی گودرزی، مرجانه جعفری فشارکی*، محمدرضا جلالی و سعید محمدی

گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

چکیده: در این پژوهش، مطالعات ساختاری و خواص ترمولومینسانس و فوتولومینسانس نانوذرات CaZrO_3 جانشانی شده با Ce^{3+} در غلظت‌های مختلف ($x=0.1-0.6 \text{ mol\%}$) بررسی شد. مطالعه ساختاری نمونه‌ها با طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FE-SEM) انجام شد. الگوی XRD دلالت بر تشکیل ساختار پروسکایت در دمای 700°C داشت. خواص ترمولومینسانس نانوفسفرهای $\text{CaZrO}_3:x\text{Ce}^{3+}$ در دمای اتاق تحت پرتو دهی پرتو ایکس در زمان‌های مختلف بررسی شد. بیشینه شدت ترمولومینسانس برای نمونه $\text{CaZrO}_3:x\text{Ce}^{3+}$ با ناخالصی $x=0.2 \text{ mol\%}$ به دست آمد. نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ در بازه‌های زمانی ۱ تا ۱۵ min تحت پرتو دهی پرتو ایکس قرار گرفت. با افزایش زمان پرتو دهی، تعداد حامل‌های بار افزایش می‌یابد که افزایش شدت ترمولومینسانس را نتیجه می‌دهد. خطی بودن، تکرارپذیری و محوشدگی نیز برای این نمونه بررسی شد که با توجه به پایداری قابل توجه، محوشدگی پایین و خطی بودن پاسخ ترمولومینسانس، می‌تواند گزینه مناسبی برای دزیتمتری باشد. مطالعه رفتار فوتولومینسانس در دمای اتاق نشان داد هنگامی که نانوفسفرها با نور با طول موج nm ۲۵۳ برانگیخته می‌شوند، به ترتیب سه قله انتشار در ۴۰۴، ۴۲۵ و ۴۸۸ nm مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت یون Ce^{3+} ، قله‌های انتشار در طیف فوتولومینسانس از ناحیه بنفش به آبی جابه‌جا می‌شود.

واژگان کلیدی: خواص ساختاری، لومینسانس، نانوفسفر، $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:x\text{Ce}^{3+}$ ، پرتو ایکس.

*m.jafari.fesharaki@pnu.ac.ir

SrZrO_3 و BaZrO_3 از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. زیرا عناصر دو ظرفیتی و سه ظرفیتی خاکی کمیاب مانند: Er, Ce, Pb, Tm و Eu به سادگی می‌توانند در این مواد جانشانی شوند و به عنوان مواد میزبان برای فسفرسانس خواص ویژه‌ای از خود نشان دهند [۵]. یکی از مهم‌ترین این ترکیبات، CaZrO_3 با نام تجاری زیرکات کلسیم است که دارای نقطه‌ی ذوب بالا، پهنای نواری گسترده ۵/۶eV [۸-۶]، هدایت یونی خوب با سهم بالایی از هدایت پروتون [۹ و ۱۰]، افت دی‌الکتریک پایین و ثابت دی‌الکتریک بالا است [۱۱ و ۱۲]. از جمله ویژگی‌های مهم آن کاربرد در فیلترهای مکانیکی، پوشش‌ها، فروالکتربک‌ها، ماده‌ی میزبان برای مواد فسفرسانس، پیل‌های سوختی اکسید جامد، کاتالیست، حسگرهای اکسیژنی، رطوبتی و هیدروژنی است [۱۳ و ۱۴].

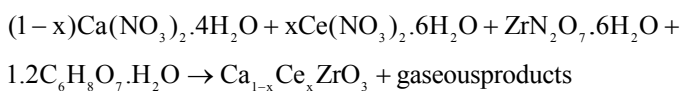
۱- مقدمه

زیرکات‌ها و تیتانیت‌های قلیایی خاکی با فرمول عمومی $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ متعلق به خانواده‌ای از اکسیدهای پروسکایت هستند که در آن‌ها A و B به ترتیب عناصر $\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Sn}$ و $\text{B}=\text{Zr}, \text{HF}, \text{Ti}, \text{Si}$ هستند. این ترکیبات دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوبی مانند پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و پهنای نواری گسترده هستند که موجب کاربردی شدن آنها در صنایع سرامیک‌های الکترونیکی، حسگرهای گازی، پوشش‌های نوری و غیره می‌شود. افزون بر این، به دلیل خواص دی‌الکتریک بالا به عنوان ماده اصلی در تهیه سرامیک‌ها در علم مواد شناخته شده‌اند [۴-۱]. بعضی از این ترکیبات مانند CaTiO_3 ، CaZrO_3

ترمولومینسانس این ترکیب بسیار اندک است، لذا در این پژوهش سعی شد تا توصیف جامعتری از خواص اپتیکی نانوفسفر $\text{CaZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$ اعم از خواص ترمولومینسانس و فوتولومینسانس با درصدهای مختلفی از جانشانی یون Ce^{3+} مورد بررسی قرار گیرد. در این پژوهش نمونه CaZrO_3 با جانشانی Ce به روش سل-ژل خوداحتراقی دمای پایین با سوخت اسید سیتریک تهیه شد و ساختار بلوری و ریخت‌شناسی سطحی آن به ترتیب با آنالیز XRD و FE-SEM بررسی شد. خواص ترمولومینسانس و فوتولومینسانس نانوفسفر $\text{CaZrO}_3:\text{xCe}^{3+}$ با درصدهای مختلفی از جانشانی یون Ce^{3+} تحت تابش پرتو ایکس در بازه زمانی مختلف بررسی شد. در نهایت پایداری، محوشدگی و خطی بودن نمونه جهت معرفی آن به عنوان انتخاب برای یک دزیمر ایده‌آل مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مراحل آزمایش

مواد مورد استفاده برای تهیه نانوفسفر $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:\text{xCe}^{3+}$ عبارتند از: $4\text{H}_2\text{OCa}(\text{NO}_3)_2$ (با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان)، $6\text{H}_2\text{OZrO}(\text{NO}_3)_2$ (با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان)، $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان) و $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (اسید سیتریک با خلوص ۲۵٪ ساخت شرکت مرک آلمان). برای تهیه دو گرم از $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:\text{xCe}^{3+}$ ($x=0.12 \text{ mol}/\%$) مطابق استوکیومتری زیر:

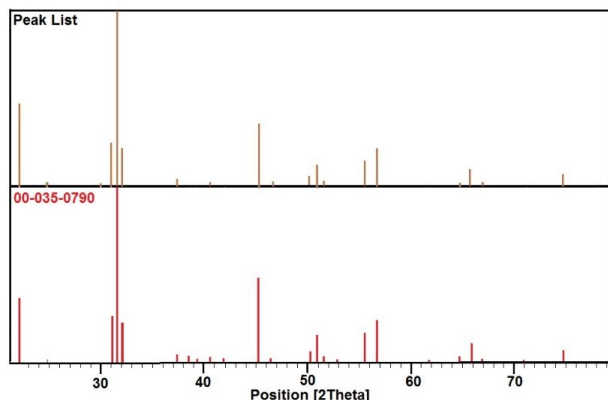
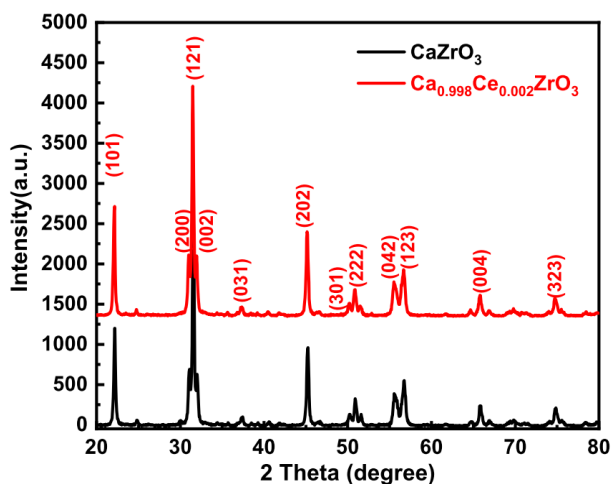


ابتدا مقادیر 2.652 g از $4\text{H}_2\text{OCa}(\text{NO}_3)_2$ ، 3.787 g از $6\text{H}_2\text{OZrO}(\text{NO}_3)_2$ و 0.0977 g از $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با ترازوی دیجیتالی با دقت 0.001 g توزین و به طور جداگانه در آب دو بار یون‌زدایی شده حل شد و به مدت بیست دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای 50°C قرار گرفت و سپس، 2.823 g از اسید سیتریک به عنوان سوخت به محلول افزوده شد. برای تنظیم pH، محلول آمونیوم به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد تا pH آن به ۷ رسید [۲۸]. محلول به مدت 5 min داخل کوره

محققان یون‌های مختلف جانشانی شده در میزبان CaZrO_3 را مورد مطالعه قرار دادند و انتشارهای فوتولومینسانس مختلفی برای آنها گزارش کردند. به عنوان مثال، $\text{CaZrO}_3:\text{Tm}$ با انتشار آبی [۱۵]، $\text{CaZrO}_3:\text{Pr}$ با انتشار سبز [۱۶]، $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}$ با انتشار قرمز [۱۷]، $\text{CaZrO}_3:\text{Sm},\text{Gd}$ با انتشار زرد-نارنجی [۱۸] نمونه‌هایی از انتشار فوتولومینسانس در این ترکیبات است. از آنجایی که یون Ce^{3+} گذار $5d-4f$ را نشان می‌دهد که با سایر یون‌های خاکی کمیاب که شامل گذارهای لایه $4f$ هستند متفاوت است، پس، خواص لومینسانس ویژه‌ای در اکسیدهای مختلف ایجاد می‌کند و قادر است در ترکیبات مختلف زیرکات، فوتولومینسانس ماوراء بنفش تا زرد ایجاد کند [۱۹]. به عنوان مثال وانگ و همکارانش انتشار زرد را در $\text{SrZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$ گزارش کردند [۲۰]. انتشار بنفش و آبی در $\text{CaZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$ که به روش سل-ژل تهیه شده گزارش شده است [۲۱]. بورجا و همکارانش نیز ترکیب $\text{BaZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$ را با فرآیند هیدروترمال ساختند و انتشار سبز را در آن گزارش کردند [۲۲]. در سال‌های اخیر استفاده از نانومواد در رشته‌های مختلف بسیار گسترش یافته است. امروزه روش‌های متعددی برای تولید پودرها با ابعاد نانومتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش‌ها عبارتند از: روش حالت جامد، هم‌رسوبی، آب‌گرمایی (همدما) و سل-ژل [۲۳-۲۵]. با کاهش اندازه‌ی ذرات، نسبت سطح به حجم این مواد افزایش می‌یابد. این امر باعث ایجاد تفاوت در خصوصیات نانومواد مانند خواص نوری و دزیمتری نسبت به همتای حجمی خود می‌شود. زیرا نانومواد با دارا بودن مراکز سطحی بالا قابلیت زیادی در ایجاد مراکز گیراندازی دارند. استفاده از دزیمرهای ترمولومینسانس اعم از دزیمرهای پزشکی، فردی و محیطی در حال حاضر بسیار گسترش یافته است. ترمولومینسانس گسیل نور با گرم کردن ماده لومینسانس است که پیش از آن با پرتودهی انرژی تابشی جذب کرده باشد. از جمله مهم‌ترین خصوصیات که برای یک دزیمر ایده‌آل می‌توان در نظر گرفت عبارتند از: پایداری بالا، محوشدگی پایین، خطی بودن دزیمر در بازه تابش و قابلیت استفاده مکرر بدون تغییر در حساسیت ترمولومینسانس [۲۶ و ۲۷]. از آنجایی که گزارش‌های ارائه شده از خواص نوری $\text{CaZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$ بیشتر محدود به خواص فوتولومینسانس این ترکیب است و تحقیقات انجام شده در رابطه با خواص

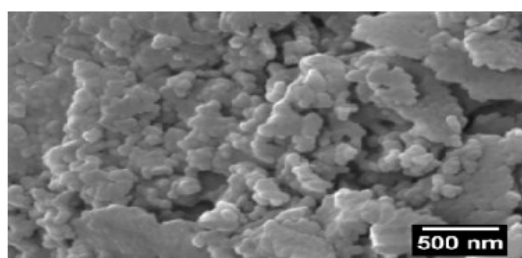
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

محاسبه شد، که در آن λ طول موج پرتو ایکس (0.154 nm)، β (FWHM) پهنا در نیم بیشینه و θ زاویه پراش است که از داده‌های XRD به دست آمده است. میانگین اندازه بلورک‌ها از قله (۱۲۱) با بیشینه شدت ۵۶ nm برآورد شد.



شکل ۱: الگوی XRD نمونه CaZrO_3 و $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ کلسینه شده در دمای 700°C

ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌ها با استفاده از FE-SEM انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: تصویر FE-SEM نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$

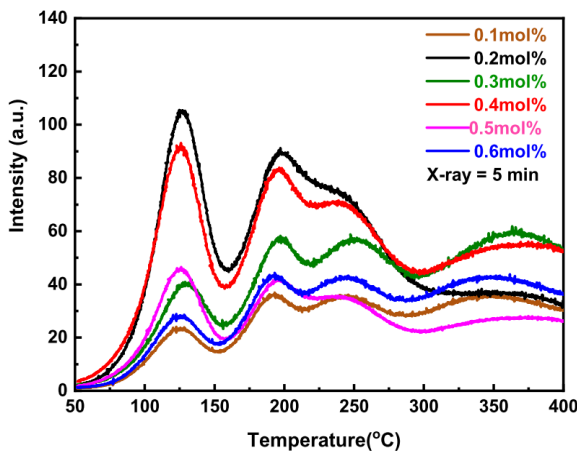
الکتریکی در دمای 350°C قرار گرفت تا عمل احتراق انجام شد. در نهایت پودر خاکستری نرمی به دست آمد. پودر حاصل جهت تشکیل فازهای نهایی و زدوده شدن کربن‌های موجود به مدت ۳ h در دمای 700°C داخل کوره الکتریکی برنامه‌ریزی شده قرار گرفت. بررسی ساختاری و تشکیل فاز نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips Expert با استفاده از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($1/54.06 \text{ \AA}$) انجام شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل-میدانی (FE-SEM) مدل models-4160 انجام شد. آنالیز عنصری نمونه‌ها با طیف‌سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) متصل به دستگاه SEM انجام شد. بررسی خواص ترمولومینسانس نمونه‌ها به صورت پودری به جرم 0.05 g با استفاده از دستگاه TLD-reader مدل TLD 7101 ساخت ایران در نمودار دمایی 50°C تا 400°C با شیب دمایی 2°C/s در یک کوره الکتریکی قابل برنامه‌ریزی انجام شد. تابش‌دهی نمونه‌ها با لامپ پرتو ایکس ساخت شرکت ASENWARE کشور چین، مدل Xj 10-60 با طول موج پیوسته بین 0.5 تا 2.5 آنگستروم در فاصله ثابت 5 cm از نمونه بررسی شد. طیف فوتولومینسانس با طیف‌سنج Perkin-Elmer مدل LS55 و لامپ زنون در دمای اتاق انجام شد.

۳- بحث و نتایج

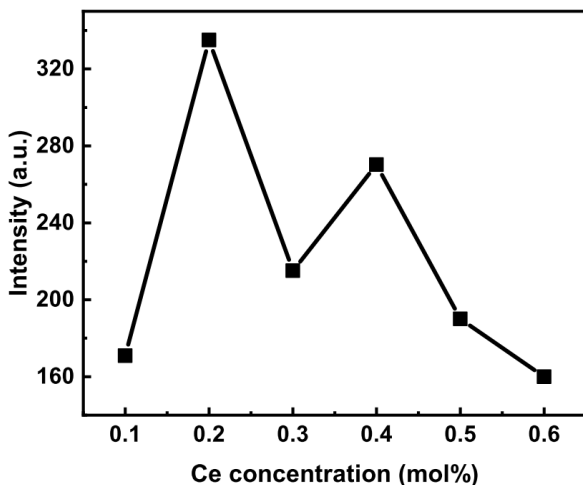
۳-۱- ساختار بلوری و مورفولوژی ذرات

الگوی XRD نمونه CaZrO_3 و نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ تهیه شده در دمای 350°C و کلسینه شده در دمای 700°C در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل هم مشخص است، نمونه کاملاً تک فاز است و هیچ فاز ناخالصی در نمونه وجود ندارد. قله‌های مشخص شده متناظر با ساختار پروسکایت اورتورومبیک CaZrO_3 و گروه فضایی Pnma در دمای 700°C است. با جانشانی Ce به میزان CaZrO_3 مطابق شکل، همه قله‌های اصلی با طیف مرجع $35-0790$ همخوانی دارد. اندازه بلورک‌ها نیز از فرمول شرر [۲۹]:

همه اطلاعات پیشین در نمونه صورت می‌گیرد. البته یافتن یک رژیم گرمایی مناسب برای انجام فرایند تابکاری پیش از پرتودهی از اهمیت بالایی برخوردار است، ولی با توجه به این که تمامی نمونه‌ها در دمای 700°C کلسینه شده‌اند، پس، دمای تابکاری تأثیری روی شدت ترمولومینسانس آن‌ها ندارد و طبق گزارشات ارائه شده [۳۱] دمای 500°C دمای مناسب جهت فرایند تابکاری است. به این منظور نمونه‌ها به مدت ۱ h در دمای 500°C حرارت‌دهی شدند و پس از آن با سرعت 2°C/s سرد شدند. تابش‌دهی نمونه‌ها در جریان ۳۵ mA و ولتاژ ۴۰ kV در فاصله ۵ cm از چشمه پرتو ایکس به مدت ۵ min انجام شد و منحنی-های ترمولومینسانس آن‌ها با سرعت گرمایی 2°C/s از دمای اتاق تا دمای 300°C ثبت شد.

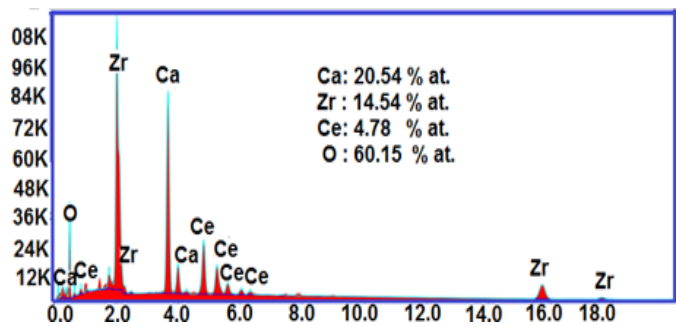


شکل ۴: منحنی تابش ترمولومینسانس $\text{CaZrO}_3:\text{xCe}^{3+}$ برای مقادیر مختلف Ce ($x=0.1-0.6 \text{ mol}\%$) در فاصله ۵ cm و زمان ۵ min.



شکل ۵: پاسخ منحنی ترمولومینسانس بر حسب تغییر مقدار Ce جانشانی شده

همان طور که در شکل نیز مشهود است، نانوذرات به صورت چسبنده و دارای اشکال بی‌قاعده با ماهیت آگومره هستند، بنابراین تخمین دقیق اندازه ذرات با استفاده از تصویر SEM ممکن نیست. همچنین، وجود حفره‌ها و منافذ در شکل کامل مشهود است که ناشی از فوران گاز حین فرایند احتراق است. همان طور که در شکل ۳ هم مشخص است، تصویر EDS نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ حاکی از حضور ترکیبات Ca، Zr، O و Ce در نمونه است که نسبت عناصر در آنالیز EDS استوکیومتری ساختاری را تأیید می‌کند.

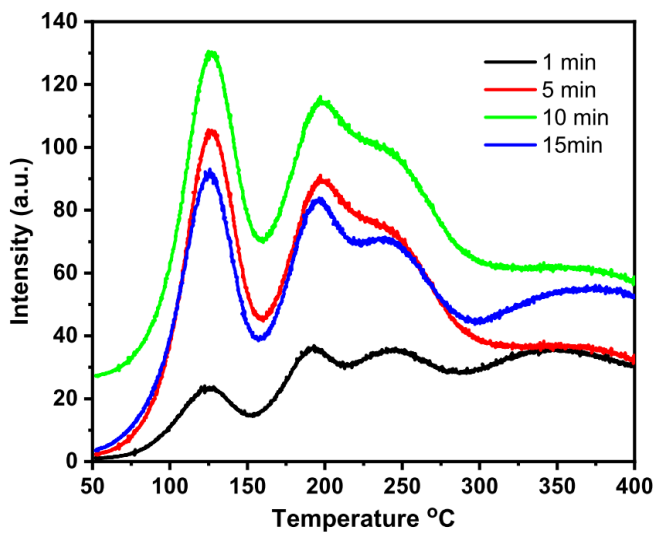


شکل ۳: تصویر EDS نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$

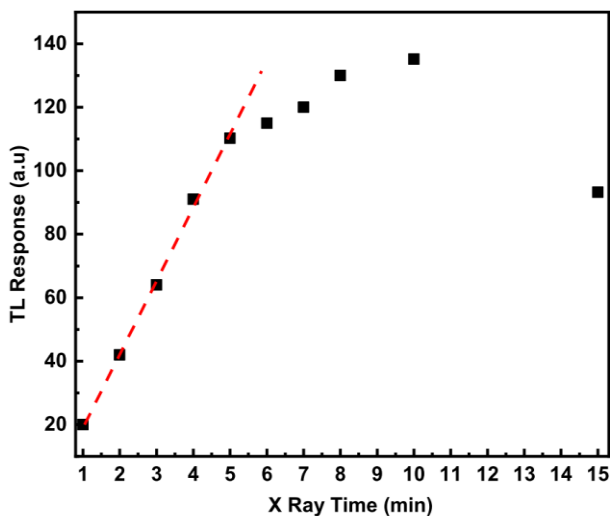
۲-۳- خواص ترمولومینسانس

رفتار ترمولومینسانس یک ماده لومینسانس حتماً به نقایص شیمیایی و مشخصه تله‌های موجود در آن ماده بستگی دارد. درباره ترکیبات قلیایی خاکی بدون افزودنی مانند CaZrO_3 ، تله-ها به نقایص و حفره‌های موجود در نمونه وابسته است که اساساً به روش ساخت نمونه مربوط می‌شود. اما با افزودن ناخالصی به نمونه، جانشانی یون‌های خاکی کمیاب در شبکه میزبان موجب تشکیل حفره‌ها و نقایص بیشتری می‌شود که تشکیل تله‌های عمیق‌تر را در پی دارد و در نتیجه تعداد الکترون‌های بیشتری به دام می‌افتد. از آن‌جا که حساسیت مواد لومینسانس اساساً به نوع و مقدار ناخالصی افزوده شده به ماده میزبان بستگی دارد، پاسخ ترمولومینسانس برای مقادیر مختلف Ce ($x=0.1-0.6 \text{ mol}\%$) افزوده شده به نمونه $\text{CaZrO}_3:\text{xCe}^{3+}$ بررسی شد. ابتدا به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای بررسی خواص ترمولومینسانس، همه نمونه‌ها در دمای 500°C حرارت‌دهی شدند. این دما که موسوم به دمای تابکاری است به منظور زدودن عیوب ایجاد شده در نمونه با خالی کردن مراکز گیرانداز (تله‌ها)، باز ترکیب و حذف

دارد، زیرا تعداد حامل‌های بار افزایش می‌یابد که افزایش چگالی گیراندازها (ترپ‌ها) را در پی دارد. اما پس از آن، افزایش زمان پرتودهی (۱۵ min تابش) موجب تخریب ترپ‌ها و کاهش چگالی گیراندازها می‌شود که کاهش شدت ترمولومینسانس را به دنبال دارد. بررسی دقیق‌تر رفتار ترمولومینسانس در بازه‌های زمانی کوچکتر (از ۱ تا ۱۰ min) در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق شکل از زمان ۱ تا ۵ min پاسخ ترمولومینسانس به طور خطی افزایش یافته ولی پس از آن از خود رفتار زیرخطی نشان می‌دهد که ناشی از افزایش شدت پرتو ایکس است. این رفتار مشابه کارهای گزارش شده در مرجع [۳۳ و ۳۴] است.

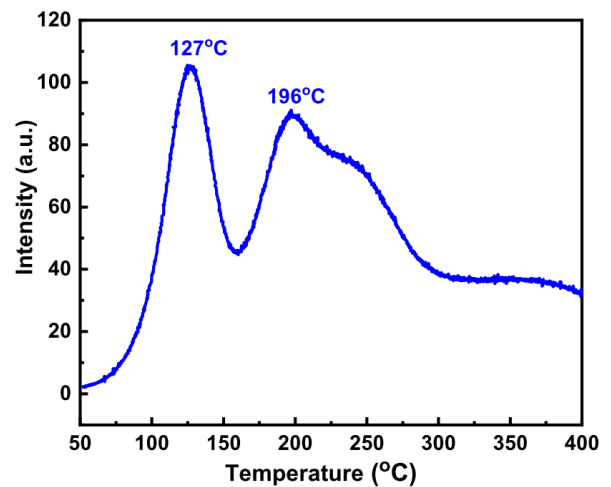


شکل ۷: منحنی تابش ترمولومینسانس نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ در زمان‌های مختلف پرتودهی پرتو ایکس



شکل ۸: تغییرات شدت ترمولومینسانس نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ بر حسب زمان پرتودهی پرتو ایکس

همان طور که در شکل ۴ هم مشهود است، مکان قله‌ها و شکل منحنی با تغییر مقدار ناخالصی تغییر نکرده است و تنها شدت منحنی‌ها تغییر کرده است. بیشترین شدت برای نمونه $(x=0.2 \text{ mol}\%)$ نمایان شده است و پس از آن با افزایش مقدار ناخالصی، شدت منحنی ترمولومینسانس مطابق شکل ۵ اساساً روند کاهشی دارد. این ویژگی که به اثر خاموش‌شدگی^۱ معروف است، بیانگر این مطلب است که با افزایش غلظت یون لانتانید در شبکه میزبان تا غلظت آستانه موسوم به غلظت بحرانی، با افزایش شدت نور ساطع شده مواجه هستیم پس از آن؛ بالاتر از غلظت بحرانی، شدت ترمولومینسانس کاهش می‌یابد [۳۲]. همان طور که در شکل ۶ هم مشخص است، نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ با بیشینه شدت ترمولومینسانس، دارای دو قله تابشی در دماهای 127°C و 196°C است. از آنجا که این قله‌ها در بازه دمایی ۱۰۰ تا 200°C نمایان شده‌اند، لذا برای مشخصه ترمولومینسانس بسیار حائز اهمیت هستند و با توجه به اینکه در بازه دمایی به نسبت پائین هستند به ترپ‌های کم عمق مربوط می‌شوند.



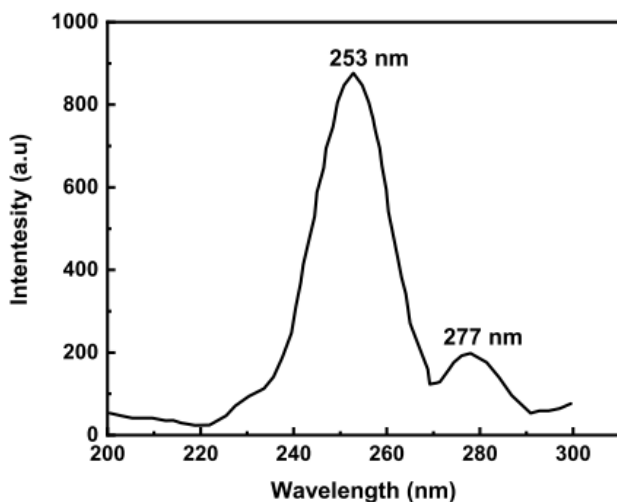
شکل ۶: منحنی تابش ترمولومینسانس نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ تحت تابش پرتو ایکس

نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ (با بیشینه شدت ترمولومینسانس) در بازه‌های زمانی متفاوت از ۱ تا ۱۵ min تحت پرتودهی با پرتو ایکس قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۷ مشهود است، با افزایش زمان پرتودهی از ۱ تا ۱۰ min، شدت ترمولومینسانس روند افزایشی

^۱ Quenching

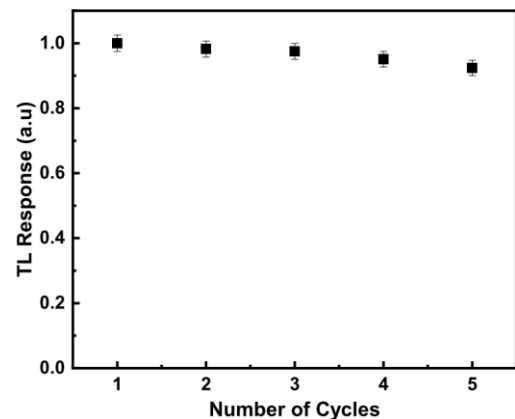
۳-۳- خواص فوتولومینسانس

با توجه به این که مطابق شکل ۴، بیشینه شدت ترمولومینسانس برای نمونه $x=0.2 \text{ mol\%}$ حاصل شد، لذا بررسی خواص فوتولومینسانس اعم از طیف برانگیختگی و انتشار برای نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ انجام شد. شکل ۱۱، طیف برانگیختگی اندازه‌گیری شده در دمای اتاق در بازه طول موج ۲۰۰ تا ۳۰۰ nm با دو قله که بیشینه‌ی شدت آن در ۲۵۳ nm و کمینه‌ی شدت آن در ۲۷۸ nm است را نشان می‌دهد. شکل ۱۲، طیف انتشار در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۶۰۰ nm تحت طول موج برانگیختگی ۲۵۳ nm را برای مقادیر مختلف Ce^{3+} جانشانی شده ($x=0.2, 0.4, 0.6 \text{ mol\%}$) نشان می‌دهد. طیف فوتولومینسانس سه قله انتشار را در ناحیه‌ی مرئی در ۴۰۲، ۴۲۵ و ۴۸۸ nm با شدت‌های متفاوت نشان می‌دهد. قله‌ی ۴۰۲ nm به دلیل گذارهای $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ است، در حالی که قله‌ی ۴۲۵ nm که بیشینه شدت فوتولومینسانس را دارد به واسطه گذار $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ است. قله در ۴۸۸ nm به واسطه‌ی فضا‌های خالی اکسیژن ایجاد شده با CeO_2 است [۳۰]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شکل منحنی فوتولومینسانس با افزودن یون Ce^{3+} تغییر نمی‌کند و تنها شدت قله تغییر می‌کند. با افزایش غلظت Ce^{3+} قله‌ی انتشار به آهستگی از ناحیه بنفش به ناحیه آبی جابه‌جا می‌شود [۱۹].

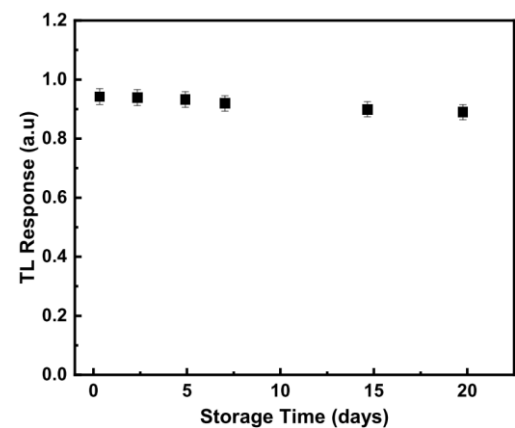


شکل ۱۱: طیف برانگیختگی نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$

یکی از شاخصه‌های مهم برای یک دزیتر قابلیت استفاده مجدد بدون تغییر قابل ملاحظه در ساختار منحنی و درخشش و حساسیت آن است. برای بررسی خاصیت تکرارپذیری، نمونه ساخته شده با غلظت بهینه ($\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$) پرتو دهی شد و سپس منحنی آن ثبت شد. این فرآیند پنج مرتبه انجام شد و پاسخ ترمولومینسانس آن در انتهای هر مرحله از گرمادهی، پرتو دهی و قرائت در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که حساسیت نمونه نسبت به روز اول تنها ۸٪ تغییر کرده است. پایداری حساسیت نمونه در دمای اتاق نیز، یکی دیگر از ویژگی‌های یک دزیتر خوب است. برای بررسی این ویژگی، نمونه در محیطی تاریک و در دمای اتاق در زمان‌های مختلف بعد از پرتو دهی، نگهداری و سپس قرائت شد که نتایج آن در شکل ۱۰ مشهود است. پاسخ نسبت به روز اول تنها ۶٪ تغییر کرده است.



شکل ۹: تغییرات پاسخ ترمولومینسانس در استفاده مکرر از دزیتر $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$



شکل ۱۰: تغییرات پاسخ ترمولومینسانس نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ در قرائت بعد از زمان‌های مختلف پس از پرتو دهی با پرتو ایکس

(M=Ca, Sr and Ba) perovskite materials. *Alloys and Compound*.2005; 387:1-4.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.036>

[3] Parra R, Savu R, Ramajo LA, Ponce MA, Varela JA, Castro MS, Bueno PR, Joanni E. Sol-gel synthesis of mesoporous $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films and their gas sensing response. *Solid State Chemistry*.2010; 183: 1209-1214.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.033>

[4] Pal N, Paul M, Bhaumik A. New mesoporous perovskite ZnTiO_3 and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations. *Applied Catalyst*.2011; 393:153-160.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.037>

[5] Gupta SK, Yadav AK, Bhattacharya D, Jha SN, Natarajan V. Visible light emitting Ln^{3+} ion ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$ and Dy) as a structural probe: A case study with SrZrO_3 . *Luminescence*.2015; 164: 1-22. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.055>

[6] Khaliullin ShM, Zhuravlev VD, Bamburov VG, Ermakova LV. Synthesis of submicron CaZrO_3 in combustion reactions. *Phys. Atom. Nuclei*.2015; 78:1382-1388.

<https://doi.org/10.1134/S1063778815120066>

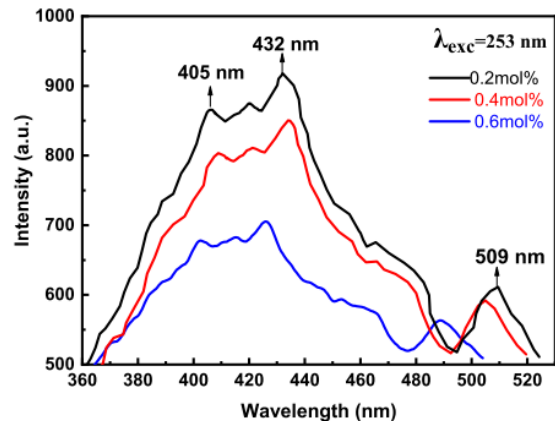
[7] Ianos R, Barvinschi P. Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO_3 powders. *Solid State Chemistry*.2010; 183:491-496. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.12.015>

[8] Gupta SK, Ghosh PS, Pathak N, Tewari R. Nature of defects in blue light emitting CaZrO_3 : spectroscopic and theoretical study. *RSC Advances*.2015; 5: 56526-56533. <https://doi.org/10.1039/C5RA09637E>

[9] Wang X, Liu T, Yu J, Li L. The effect of Fe doping on the electrical conductivities of CaZrO_3 and its sensing performance in limiting current oxygen sensor. *Alloys and Compound*.2018; 768:838-846.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.281>

[10] Andre R, Zanetti SM, Varela JA, Longo E. Synthesis by a chemical method and characterization of CaZrO_3 powders: potential



شکل ۱۲: طیف برانگیختگی نمونه $\text{CaZrO}_3:\text{Ce}^{3+}$ برای غلظت‌های مختلف Ce^{3+}

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوفسفر $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:x\text{Ce}$ برای غلظت‌های مختلف سربیم ($x=0.1-0.6 \text{ mol}\%$) توسط روش سل-ژل خود سوختن با سوخت اسید سیتریک در دمای پایین تهیه شد. منحنی درخشش ترمولومینسانس با پرتو ایکس دلالت بر این دارد که بیشینه شدت ترمولومینسانس مربوط به نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ برای $x=0.2 \text{ mol}\%$ است. طبق نتایج به دست آمده، پاسخ ترمولومینسانس در ۵ مرتبه استفاده مکرر تنها ۸٪ نسبت به روز اول تغییر کرده است که حاکی از تکرارپذیری نمونه $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ است. همچنین، محوشدگی پاسخ ترمولومینسانس در دوره ۲۰ روزه پس از پرتودهی تنها ۶٪ بوده که دلالت بر پایداری این نمونه دارد. افزون بر این با توجه به رفتار خطی در باز زمانی ۱ تا ۵ min، نانوفسفر $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ می‌تواند در دزیمتری پرتو ایکس به روش ترمولومینسانس به کار گرفته شود.

مراجع

[1] Jia W, Xu W, Rivera I, Perez A, Fernandez F. Effects of compositional phase transitions on luminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. *Solid State Communication*.2003; 126:153-157. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00879-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00879-7)

[2] Lu Z, Chen L, Tang Y, Li Y. Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} doped MSnO_3

- [18] Du Q, Zhou G, Zhou J, Zhou H, Zhan J. Enhances photoluminescence of $\text{CaZrO}_3:\text{Er}^{3+}$ by efficient energy transfer from Ce^{3+} . *Materials Research Bulletin*.2012; 47:3774-3777. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.022>
- [19] Wang B, Yang WD. Light emission properties and internal energy transfer phenomenon of calcium zirconate phosphor doped with Mn^{2+} . *Solid State Chemistry*.2015; 27:1265-1268. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2015.17477>
- [20] Evangeline B, Azeem P, Rao RP, Swati G, Haranath D. Structural and luminescent features of cerium doped CaZrO_3 blue nanophosphors. *Alloys Compound*.2017; 705: 618-623. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.115>
- [21] Borja R, Diaz LA, Salas P, Angeles C, Meza O. Strong broad green UV-excited photoluminescence in rare earth (RE= Ce, Eu, Dy, Er, Yb) doped barium zirconate. *Material Science Engineering B*.2011; 176:1388-1392. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.03.008>
- [22] Prasanth CS, Kumar HP, Zazhani R, Solomon S, Thomas JK. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO_3 ceramics. *Alloys and Compound*. 2008; 464:306-309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.098>
- [23] Zhang H, Fu X, Niu S, Xin Q. Blue luminescence of nanocrystalline $\text{CaZrO}_3:\text{Tm}$ phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method. *Alloys and Compound*.2008; 459:1348-1352. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.007>
- [24] Ogino H, Yoshikawa A, Nikl M, Krasnikov A, Kamada K, Fukuda T. Growth and scintillation properties of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals. *Crystal Growth*.2006; 287: 335-338, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.023>
- [25] Zahedifar M, Sadeghi E. Thermoluminescence dosimetry properties of new Cu Doped CaF_2 Nanoparticles. *Radiation protection application as humidity sensor*. *Ceramic International*.2014; 40:16627-16634. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.023>
- [11] Prasanth C, PadmaKumar H, Pazhani R, Thomas JK. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO_3 ceramics. *Alloys Compound*.2008; 464:306-309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.098>
- [12] Huang Z, Deng X, Liou J, Jiao C. Preparation of CaZrO_3 powders by a microwave - assisted molten salt method. *Ceramic Society of Japan*.2016; 124: 593-596. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15309>
- [13] Kunti AK, Patra N, Harris RA, Sharma SK, Bhattacharyya D, Jha SN, Swart HC. Structural properties and luminescence dynamics of $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. *Inorganic Chemistry Frontiers* 02121; 8: 821-836. <https://doi.org/10.1039/D0QI01178A>
- [14] Hongwu Z, Xiaoyan F, Niu S, Xin Q. Blue luminescence of nanocrystalline $\text{CaZrO}_3:\text{Tm}$ phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method. *Luminescence*.2008; 128:1348-1352. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.007>
- [15] Pinel E, Boutinaud P, Mahiou R. What makes the luminescence of Pr^{3+} different in CaTiO_3 and CaZrO_3 . *Alloys and Compound*.2004; 380:225-229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.048>
- [16] Sahu IP, Bisen ZP, Tamrakar RK, Murthy K, Mohapatra M. Studies on the Luminescence Properties of $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphors Prepared by the Solid State Reaction Method. *Science Advanced Materials and Devices*.2017;2: 69-78. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.01.002>
- [17] Qingqing D, Zhou G, Zhou J, Zhan J. Facile sol-gel combustion synthesis and photoluminescence enhancement of $\text{CaZrO}_3:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphors via Gd^{3+} doping. *Rare Earths*.2012; 30: 1000-1004. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60168-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60168-9)

[33] Rivera C, Bernal R, Vázquez C, García L, Córdova A. Beta particle excited thermoluminescence of CaZrO₃ phosphors synthesized by solid state reaction. Applied Radiation Isotopes.2021; 168:109519-109523. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109519>

dosimetry.2013;157:303-309. <https://doi.org/10.1093/rpd/nct151>

[26] Salah N, Alharbi ND, Habib S, Lochab S. Thermoluminescence properties of Al₂O₃:Tb nanoparticles irradiated by gamma rays and 85 MeV C⁶⁺ ion beam. Luminescence.2015; 167:59-64. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.004>

[27] Evangeline B, Abdol Azeem P. Temperature optimization of CaZrO₃ nanophosphors by structural and photoluminescence studies. Materials Today.2016; 3: 3901-3907. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.11.047>

[28] Zeng XQ, H, GuangYan Y. Luminescent Properties of Gd₃PO₇:Eu in UV/VUV Region. Luminescence. 2001; 22: 690-691. <https://cpl.iphy.ac.cn/Y2001/V18/I5/690>

[29] Prakashbabu D, Krishna R, Nagabhushana H, Shivakumara C, Chakradar R, Ramalingam H, Sharma S. Low temperature synthesis of pure cubic ZrO₂ nanopowder: Structural and luminescence studies, Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy.2014; 122:216-222. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.043>

[30] Tiwari N, Kuraria R. Optical properties of Eu³⁺ doped CaZrO₃ phosphor for display device applications. Optik.2015; 126:3488-3491. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.08.201>

[31] Sahu IP, Bisen DP, Tamrakar RK, Murthy K, MohapatraM. Studies on the luminescence properties of CaZrO₃:Eu³⁺ phosphors prepared by the solid state reaction method.Advanced Materials and Devices.2017; 2: 69-78. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.002>

[32] Fesharaki MJ, Jalai MR, Karimi L, Sadeghi E. Studies on the photoluminescence and thermoluminescence properties of CaZrO₃:xEu³⁺ phosphor for dosimetric applications.Optical and Quantum Electronic.2022;54: 1-12. <https://doi.org/10.1007/7-03820-022-11082s>



Investigation of structural and luminescent properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:x\text{Ce}^{3+}$ nanophosphors

E.Masoomi Goudarzi, M. Jafari Fesharaki*, M.Jalali and S.Mohamadi

Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran

Abstract: In this study, structural studies, photoluminescence and thermoluminescence properties of CaZrO_3 nanoparticles added with Ce^{3+} ion at different concentrations ($x = 0.1-0.6$ mol%) were investigated. Structural analysis of the samples was performed by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The XRD pattern indicated the formation of a perovskite structure at 700°C . The thermoluminescence (TL) properties of $\text{CaZrO}_3:x\text{Ce}^{3+}$ nanophosphors were investigated at room temperature under X-ray at different times. Maximum TL intensity was obtained for $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ samples. The sample of $\text{Ca}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{ZrO}_3$ was exposed to X-ray at different time intervals from one to 15 minutes. As the irradiation time increases, the number of charge carrier increases, which results in an increase in the intensity of TL. Linearity, reproducibility and fading were also investigated for this sample, which is suitable for TL dosimetry due to its significant stability, low fading and linearity of the TL response. Study of photoluminescence (PL) behavior at room temperature showed when the phosphors were excited by light with a wavelength of 253 nm, three emission peaks at 404, 425 and 488 nm were obtained, respectively. By increasing Ce concentration, the emission peaks in PL spectra slightly shift from violet region to blue region.

Keywords: structural properties, luminescent, nanophosphors, $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:x\text{Ce}^{3+}$, X-ray