

And the second s

خواص اپتیکی نانوپودرهای Gd2SiO5:Ce سنتز شده به روش سل- ژل پچینی

بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

۱۳۹۷ بهمن ۱۳۹۷

حسین محمدی^۱ ، محمدرضا عبدی^۱* ، محمدحسین حبیبی^۲ ۱ اصفهان – میدان آزادی – دانشگاه اصفهان – دانشکده علوم – گروه فیزیک ۲ اصفهان – میدان آزادی – دانشگاه اصفهان – دانشکده شیمی – گروه شیمی معدنی

mohammadihph@yahoo.com, r.abdi@sci.ui.ac.ir, habibi284@gmail.com

چکیده – در این مقاله، نانوپودرهای Gd₂SiO₅ آلاییده شده با عنصر سریم، با روش سل – ژل پچینی با موفقیت به صورت فاز خالص سنتز شده است. تشکیل و خلوص این نانوپودرها با آنالیزهای XRD و FTIR تایید شده و اندازه بلورک و کرنش شبکه کریستالی آن به ترتیب ۴۹ نانومتر و ۱۰٬۰۷ محاسبه شده است. مورفولوژی و غلظت عناصر آن با آنالیزهای FESEM و EDX بررسی شده است که نشان میدهد بیشتر نانوذرات دارای اندازه بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر هستند. سپس با روش DRS و با استفاده از معادله تاک، گاف انرژی غیرمستقیم آن در حدود ۴/۴ الکترون ولت بدست آمد. نتایج نشان میدهد که آلایش سریم با غلظت %mo باعث بیشترین شدت نور نشری در طول موج ۴۳۵ نانومتر تحت تحریک در طول موج ۳۴۵ نانومتر میشود.

كليد واژه- خواص اپتيكى ، سل- ژل پچينى ، فوتولومينسانس ، نانوپودر ، نانوذرات

Optical Properties of Gd₂SiO₅:Ce Nanopowders Synthesized by the Pechini Sol-Gel Method

Hossein Mohammadi¹, Mohammad Reza Abdi¹*, Mohammad Hossein Habibi²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan 81746-73441, Iran

² Department of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan 81746-73441, Iran

mohammadihph@yahoo.com, r.abdi@sci.ui.ac.ir, habibi284@gmail.com

Abstract- In this paper, pure phase Gd_2SiO_5 doped with cerium nanopowders were successfully synthesized by the Pechini sol-gel method. Formation and purity of nanopowders were confirmed by XRD and FTIR analyses and their crystallite size and crystal lattice strain were estimated to be 49 nm and 0.09% respectively. The morphology of the nanopowders and their elemental chemical composition were investigated by FESEM and EDX analyses. Studies have shown that most of nanoparticles have a size range between 100-400 nm. Then, the indirect band gap was estimated to be 4.4 eV using the DRS technique and the Tauc equation. The results have shown that doping with 2 mol% cerium concentration produces the highest photoluminescence intensity at 435 nm under excitation at 345 nm.

Keywords: Nanoparticle , Nanopowder , Optical Properties , Pechini sol-gel , Photoluminescence

مقدمه

سیلیکاتهای عناصر خاکی کمیاب کاربردهای گستردهای در تجهیزات اپتوالکترونیک، محیط فعال لیزرهای حالت جامد، تجهیزات تصویربرداری و سوسوزنها دارند، و این به دلیل بازده بالای لومینسانس، گاف انرژی بزرگ، چگالی بالا، پایداری شیمیایی عالی و رطوبت گیر نبودن آنها مىباشد[1و7]. بلورهاى اكسىاورتوسيليكات گادولينيم آلاییده شده با سریم (GSO:Ce یا Gd₂SiO₅:Ce) در سال ۱۹۸۳ برای اولین بار توسط تاکاجی و فوکازاوا با روش چوکرالسکی رشد داده شدند [۳]. به دلیل مواد شیمیایی گرانقیمت مورد نیاز و فرآیند رشد آهسته، رشد بلورهای کامل و بدون نقص GSO:Ce آسان نیست، زیرا در یک بازه زمانی طولانی به دمای بالا (حدود ۱۹۰۰ درجه سلسیوس) نیاز دارد که هزینهبر است. در فرآیند رشد نیز تنش پسماند بزرگی در بلور تشکیل می شود که باعث ترک خوردن بلور، مخصوصاً در مرحله سرد شدن، می شود [۴]. برای رهایی از این مشکلات، نانوپودرهای آن میتواند مورد استفاده قرار بگیرند. نانوپودر مواد لومینسانس دارای مزیتهایی نسبت به بلور آنها، از جمله جابجایی استوکس بزرگتر و بازده كوانتومى بيشتر، مىباشد[۵]. مهمترين مشكل سنتز نانوپودرهای GSO تشکیل فازهای ناخالص مانند Gd₂Si₂O₇ ، Gd2O3 ، Gd4.67(SiO4)3 ، اين SiO2 و SiO2 مىباشد [١]. در اين مقاله، نانوپودرهای Gd_{1-x}Ce_x)₂SiO₅ با مقادیر (x=0,0.0025,0.005,0.01,0.02,0.03) با روش سل- ژل پچینی سنتز و سپس خواص اپتیکی آن بررسی شده است.

روش تهیه نانوپودر

با توجه به ضرایب استوکیومتری، نمکهای نیترات گادولینیم و سریم ، همراه هم در مخلوط ۱۶ میلیلیتر اتانول و ۲ میلیلیتر آب دیونیزه حل شده و تحت شرایط رفلاکس در دمای ۲۰۰۰ به مدت یک ساعت به شدت هم

زده شد. سپس تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به آن اضافه کرده و در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. بعد مقدار ۸ میلیلیتر اسید سیتریک ۲/۰ مولار به آن اضافه کرده و تحت رفلاکس در دمای $^{\circ}$ ۰۱۰ به مدت دو ساعت به شدت هم زده شد. سل بدست آمده بدون هم زدن در دمای $^{\circ}$ ۴۵ حرارت داده شد تا به ژل تبدیل شود. این ژل پس از پیر شدن به مدت دو روز، با قرار دادن در آون در دمای $^{\circ}$ ۱۱۰ به مدت ۲۱ ساعت خشک شد. سپس این ژل خشک شده برای کلسینه شدن به مدت ۴ ساعت در یک کوره با دمای $^{\circ}$ ۱۲۵ قرار گرفت.

آنالیز و مشخصهیابی

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه سنتز شده، با الگوی مرجع ICDD PDF با شماره NO. 00-040-0287 انطباق بسیار خوبی دارد(شکل ۱). با استفاده از موقعیت و پهنای پیک صفحات (110-)، (200)، (201)، (202-)، (211)، (211) و (211-) در الگوی XRD ، اندازه بلورک و کرنش شبکه بلوری نانوپودر CRSO:2mol با روشهای شرر و شبکه بلوری نانوپودر ESO:2mol با روشهای شرر (۱) شبکه بلوری نانوپودر ICS) استفاده شد و با این روش، مقدار تنها از پیک صفحه (211) استفاده شد و با این روش، مقدار از معادله ویلیامسون – هال (۲)، مقادیر اندازه بلورک و کرنش شبکه بلوری به ترتیب در حدود ۴۹ نانومتر و /۰۹۰۰ بدست آمده است(شکل ۲).



شکل ۱: الگوی XRD نانوپودر GSO:2mol%Ce

در این معادلات، مقادیر D، β ، D، β به ترتیب اندازه بلورک بر حسب نانومتر، کرنش شبکه بلوری، نصف موقعیت پیک، پهنا در نیم ارتفاع پیک (FWHM) بر حسب رادیان، و طول موج خط تابش K_{α} اشعه ایکس آند مس با طول موج ۱۵۴۰۶ نانومتر میباشند.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \tag{(Y)}$$



شكل ۲: نمودار ويليامسون- هال براى نانوپودر GSO:2mol%Ce

در طیف FTIR نمونه %GSO:2mol در شکل ۳، نوارهای پرشدت در ۹۳۰،۸۶۷ و ^{۲-}GSO و ۱۰۰۷ به حضور گروه ²-SiO نسبت داده میشوند. نوارهای ۴۲۰ و ۴۵۳ cm به حالت ارتعاش خمشی Si-O-Si مربوط میشوند. نوارهای ۴۵۳ تا میباشند. نوار ¹⁻ ۵۶۴ cm میباشند. نوار جذب پهن ¹⁻۳۰ ۳۴۳۰ به ارتعاش کششی H-O در مولکول آب رطوبت نمونه نسبت داده میشود [۲].



شكل ٣: طيف FTIR نانوپودر GSO:2mol%Ce

با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با بزرگنمایی ۲۰kx برای نانوپودر سنتز شده GSO:2mol%Ce ، مشخص است که نانوذرات سنتز

شده دارای شکل منظم و مشخصی نیستند و ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر نیز در بین آنها موجود است. به کمک مقیاس تصویر، توزیع اندازه نانوذرات رسم شده است که نشان میدهد بیشتر ذرات دارای اندازه بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر میباشند(شکل ۴). در جدول ۱ مقدار اندازه گیری شده میباشند(شکل ۴). در جدول ۱ مقدار اندازه گیری شده درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در این نانوپودر با استفاده از آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) گزارش شده است.



شکل ۴: تصویر FESEM نانوپودر GSO:2mol%Ce با بزرگنمایی 20kx به همراه توزیع اندازه نانوذرات آن

جدول ۱: درصد وزنی و اتمی عناصر نانوپودر GSO:2mol%Ce اندازهگیری شده با روش EDX

No.	Element	Weight %	Atomic %	
1	Gd	77.43	28.18	
2	Si	4.44	9.04	
3	0	17.47	62.51	
4	Ce	0.67	0.27	
Total		100	100	

بررسی خواص اپتیکی

برای محاسبه گاف انرژی غیرمستقیم GSO از معادله تاک ((π_{∞})) استفاده شده است. در این معادله، ($F(R_{\infty})$ تابع کوبلکا-مانک (Kubelka-Munk) میباشد [۶] و از مقدار بازتابندگی اندازه گیری شده با روش طیف سنجی بازتابی پخشی (DRS) محاسبه می شود، hv انرژی فوتون نور، A مقدار ثابت و گاف انرژی است. مقدار گاف انرژی با این روش در حدود ۴/۴ الکترون ولت بدست می آید (شکل ۵).

$$[F(R_{\infty})hv]^{1/2} = A(hv - E_g)$$
(^(*))

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.



شکل ۵: نمودار تاک برای نانوپودر GSO:0mol%Ce برای محاسبه گاف انرژی غیرمستقیم آن



شکل ۶: ترازهای انرژی یون ^{+Ce³⁺ آلاییده شده در GSO}



شکل ۲: طیفهای PL و PLE نانوپودرهای GSO:Ce

ترازهای 5d و 4f یون ^{+Ce³} آلاییده شده، به عنوان مرکز لومینسانس، در گاف انرژی GSO قرار میگیرند(شکل ۶). طیفهای فوتولومینسانس نشری (PL) و فوتولومینسانس تحریکی (PLE) اندازه گیری شده برای نانوپودرهای با درصد آلایش مختلف ^{+Ce3}، در شکل ۷ نشان داده شده است که یک نشر آبی رنگ در طولموج ۴۳۵ نانومتر در اثر تحریک با نور فرابنفش در طولموج ۳۴۵ نانومتر را نشان میدهد. افزایش مقدار آلایش سریم باعث افزایش نشر نور میشود و با افزایش مقدار آلایش سریم به ۱۹۵۳ ۳ شدت نشر نور کاهش مییابد و این به دلیل اثر فرونشانی غلظت میباشد. بنابراین مقدار آلایش سریم بهینه برای بیشترین مقدار نشر،

تقریباً %mol ۲ است که با توجه به طیف نشری آن، در شکل ۸ مختصات کروماتیسیتی (CIE Chromaticity) آن محاسبه شده و نور آبی رنگ نشر شده از این نانوپودر مشخص شده است.



شکل ۸: مختصات کروماتیسیتی نور نشرشده از نانوپودر GSO:2mol%Ce در اثر تحریک با طولموج ۳۴۵ نانومتر

نتيجهگيرى

در کار ارائه شده، نانوپودرهای GSO:Ce به صورت فاز خالص با روش سل- ژل پچینی سنتز شده است. بررسی خواص اپتیکی نشان میدهد که نانوپودرهای GSO:Ce می توانند به عنوان ماده فو تولومینسانس در تجهیزات اپتوالکترونیک و تصویربرداری مورد استفاده قرار گیرند.

مرجعها

- [1] S. Shinde et al, "Structural and optical properties of Gd₂SiO₅ prepared from hydrothermally synthesized powder", J. Alloys Compd., Vol. 592, pp. 12-18, 2014.
- [2] Y. Parganiha et al, "Luminescence and structural properties of Gd₂SiO₅:Eu³⁺ phosphors synthesized from the modified solid state method", Ceram. Int., Vol. 43, pp. 9084-9091, 2017.
- [3] K. Takagi, T. Fukazawa, "Cerium-activated Gd₂SiO₅ single crystal scintillator", Appl. Phys. Lett., Vol. 42, pp. 43-45, 1983.
- [4] N. Miyazaki et al, "Thermal stress analysis of GSO bulk single crystal", J. Cryst. Growth, Vol. 182, pp. 73-80, 1997.
- [5] E. A. McKigney et al, "Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, Vol. 579, pp. 15-18, 2007.
- [6] A. Bagheri et al, "Synthesis and characterization of physical properties of Gd₂O₂S:Pr³⁺ semi-nanoflower phosphor", Appl. Phys. A, Vol. 122, pp. 553, 2016.