بررسی خواص نوری سرامیک‌های CaF_2 آلاییده به یون نادر خاکی Eu^{3+}

اشکان جعفریان دهکردی[۱]، یوسف هاتفی[۲]، ناصر هاتفی کرگان[۱]، وحید امیرزاده فتوت[۲]

دانشگاه سیستان و بلوچستان[۱]-دانشگاه جامع امام حسین(ع) تهران[۲]

چکیده- سنتز نانوبلورهای CaF_2 آلاییده به یون Eu^{3+} با استفاده از روش اندرکنش حالت جامد انجام شده است. تحلیل طیف پراش اشعه X از نمونه پودری و نمونه سرامیکی نشان داده است که این سرامیک ساختاری مکعب شکل داشته و میانگین اندازه نانوذرات پودری برابر با ۴۰ نانومتر می‌باشد. طیف میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که مورفولوژی نانوپودرها تقریبا کروی است. سرامیک‌های $CaF_2:Eu^{3+}$ توسط روش پخت جرقه ای پلاسما (SPS) در شرایط دمایی و فشاری مشخصی صورت گرفته است. چگالی مربوط به سرامیک و اندازه دانه بندی میانگین نیز مورد محاسبه و بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق سعی شده تا میزان نوری که سرامیک مورد نظر در محدوده نوری فرابنفش تا فروسرخ گسیل می‌کند بررسی و مشاهده شود.

CaF_2 کلید واژه- سرامیک – یون‌های خاکی کمیاب – خواص نوری سرامیک‌ها- سرامیک‌های

Optical properties investigation of Eu-doped CaF_2 ceramics

1Ashkan Ja'farian Dehkordy, 2Yosof Hatefi, 1Naser Hatefi Kargan, 2Vahid Amirzadeh Fotovat

[1]University of Sistan and Balouchestan-[2]University of Imam Hossein in Tehran

Abstract- The synthesis of CaF_2 doped with Eu^{3+} nanocrystals has been done by solid state interaction. XRD analysis of powder and ceramic samples showed that these ceramics has cubical structure and average grain size of the nanopowder particles is 40 nm. SEM spectrum of nanopowders showed that the morphology of them is approximately spherical. $CaF_2:Eu^{3+}$ ceramics were fabricated by spark plasma sintering (SPS) method at different P-T conditions. Related density of the ceramics and average grain size also has been investigated. In this paper it is tried to show the amount of light emitted in UV to IR region.

Keywords: CaF_2 ceramics- Ceramics optical properties- Rare earth ions-Doped ceramics.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]

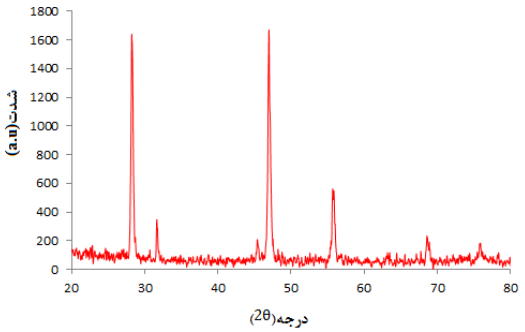
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱- مقدمه

ترکیبات فلورایدی موادی بسیار جالب برای کاربرد های لیزری است[۱]. بلورهای کلسیم فلوراید خواص عالی از قبیل انرژی فونونی، نقطه ذوب[۱] و ضریب شکست پایین، مقاومت شیمیایی بالا، میزان بالایی از انتقال نور در محدوده فرابنفش دور تا نیمه های فروسرخ و آستانه تخریب لیزری بالا از خود نشان می‌دهند. خواصی اینچنین بلور را از نظر نوری به یک محیط مادی مهم تبدیل می‌کند. اخیرا فناوری سرامیک لیزری فواید بسیاری نسبت به تک‌بلورها از خود نشان می‌دهد و در عمل سرامیک‌ها می‌توانند در اندازه های بزرگ با آلایندگی همگن یون‌های فعال لیزری در مواد میزبان تولید شوند. CaF_2 های چند بلوری برای اولین بار با عنصر دیسپروزیوم به عنوان یک یون فعال لیزری سنتز شدند. اخیرا رسانایی گرمایی سرامیک‌های کلسیم فلوراید طبیعی بررسی و با تکبلورهای CaF_2 مقایسه شده است، همچنین این سرامیک‌ها خواص مکانیکی بهتری نسبت به تک بلورها از خود نشان می‌دهند[۲]. فلوریدها به دلیل انرژی فونونی مناسب و خصلت یونی بالا برای تولید فلورسانس قوی میزبان‌های موثری هستند که منجر به جذب کمتر نسبت به مواد دیگر می‌شوند. برای مثال CaF_2 یک میزبان جالب و خوب برای فسفرها با خواص جالب لومیسانت تبدیل بالا و تبدیل پایین است[۳]. ترکیبات فلورایدی بخصوص کلسیم فلوراید دمای سینترینگ پایین‌تری در مقایسه با ترکیبات اکسیدی از خود نشان می‌دهند. همچنین است که این ترکیبات محدوده طول‌موج گسترده‌ای از ۰/۱۲۵ میکرومتر تا ۱۰ میکرومتر از خود ارائه می‌دهند[۴]. تحلیل پراش اشعه X از ترکیب کلسیم فلوراید (CaF_2) نشان داده است که این ترکیب آرایش بلوری به شکل مکعب از فلوریت دارد. یون‌های Ca^{2+} در یک شکبه مکعبی مرکز حجمی و یون‌های F^- در یک شبکه مکعبی قرار گرفته‌اند. هر یون فلورین توسط چهار یون کلسیم و هر یون کلسیم با ۸ یون فلورین احاطه شده است[۵]. فلورین‌ها ساختار مکعبی ساده دارند اما کلسیم‌ها تنها مراکز مکعب‌ها را به صورت یک در میان اشغال می‌کنند. در هر راس مکعب یک یون فلورین وجود دارد که هشت مکعب دیگر را شامل می‌شود. نیمی از مکعب‌ها یون‌های کلسیم در مرکز خود دارند. نهایتا با توجه به توضیحات ارائه شده با یک ساختار مکعبی مرکز حجمی از یون های F^- حول Ca^{2+} مواجه خواهیم بود. در بلورهای آلاییده ساختار یکسان باقی می‌ماند[۲].

۲- روش تجربی

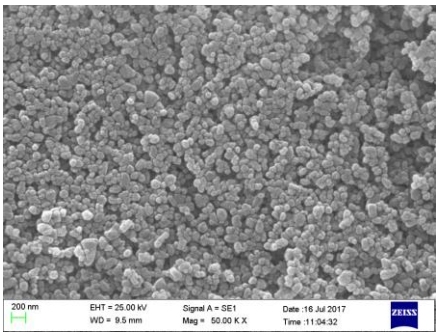
ماده NaF را در یک بشر حاوی آب مقطر ریخته و ماده با همزن برقی در آب مقطر حل شد، سپس کم کم مخلوط $CaCl_2$ به NaF اضافه شد تا جایی که کاملا رسوب کرده بود، از طرفی در اثر حرارت زیاد نمک حاصل از واکنش تبخیر شده است. سپس محلول درون بشر را از یک صافی عبور داده تا ماده CaF_2 ته‌نشین شده در انتهای بشر بدست آمد. سپس این ماده حاصله را در آون تحت دمای ۸۰°C قرار داده تا کاملا خشک شد. پس از خشک شدن در هاون کوبیده شد و به مدت ۲۰ ساعت، بال میل شده است، سپس ۰/۵٪ مولی از عنصر EuF_3 با ۹۹/۵٪ مولی از CaF_2 مخلوط شده است. مخلوط پودری حاصله از صافی با مش ۲۰۰ که ذرات پودری را به اندازه ۴۰ میکرومتر تبدیل می‌کرد عبور داده شد. به همین منوال ۵ نمونه پودری مهیا شد. با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی XRD و SEM و نمودار حاصل از این طیف‌سنجی‌ها، بهترین نمونه پودری که در این میان نمونه شماره ۵ بوده، نمونه پودری مورد نظر برای پخت در نظر گرفته شد که طیف XRD و SEM آن به ترتیب مطابق با شکل‌های ۱ و ۲ می‌باشد. قله های مشخص شده در شکل ۱ مطابق با فایل کتابخانه ای مربوط به پودر CaF_2 می‌باشد.



شکل۱- تصویر XRD از نمونه پودری شماره ۵.

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]

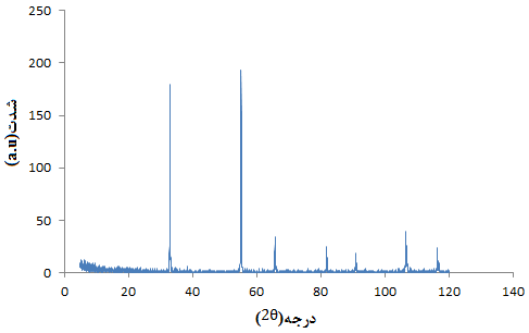


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه شماره ۵.

پس از مشخص شدن نمونه مورد نظر برای پخت، میزان آلایندگی را از ۰/۵٪ مولی به ۲٪ مولی تغییر داده و میزان ۲/۵ گرم از نمونه پودری برای تهیه نمونه A و میزان ۴/۵ گرم برای تهیه نمونه B آماده شد. فرآیند پخت با دستگاه SPS (Spark Plasma Sintering) صورت گرفته است. این دستگاه شامل دو بازوی گرافیتی بوده که نمونه پودری را فشرده کرده و همچنین از طریق جرقه های پلاسمایی درون نمونه را هم گرم می‌کند. آهنگ پخت نمونه‌های A و B در این دستگاه به این شرح می‌باشد: برای نمونه A ابتدا ماده پودری را به مدت ۲۰ ساعت بال‌میل کرده و پس از آن درون قالب با قطر ۱۳ میلی‌متر ریخته و شرایط برای پخت مهیا شد. ابتدای کار دما را از ۰°C تا ۷۵۰°C در مدت زمان ۳۰ دقیقه در دستگاه SPS افزایش داده و سپس در این دما تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال نگهداشته شد تا نمونه شکل بگیرد، سپس نمونه را پولیش داده تا به جهت شفاف شدن مقداری از ضخامت آن کم شده است. نمونه بدست آمده کاملا مسطح بوده و قطر آن ۱۳ میلی‌متر بوده است، اما برای ساخت نمونه B همان مراحل طی شده اما این بار ماده پودری درون قالب با قطر ۳۰ میلی‌متر ریخته شد، پس از آن در شروع کار دما را در ابتدا از ۰°C تا ۸۰۰°C در مدت زمان ۱۰ دقیقه افزایش داده و پس از آن نمونه تحت فشار ۱۰ مگاپاسکال در دمای ۸۰۰°C نگهداشته شد، پس از آن دما را طی مدت زمان ۳ دقیقه از ۸۰۰°C تا ۱۰۷۰°C رسانده و به مدت ۱۵ دقیقه تحت فشار ۷۰ مگاپاسکال در همین دما نگهداشته شد تا نمونه فرم و شکل بگیرد. قطر این نمونه متفاوت از نمونه قبلی بوده و برابر با ۳۰ میلی‌متر بوده است. دستگاه XRD برای بررسی طیف نمونه‌های پودری و سرامیک‌ها جهت بررسی فاز بلوری و ساختار نمونه‌های پودری و سرامیک‌ها استفاده گردید. همچنین از دستگاه فوتولومینسانس جهت اندازه گیری شدت و میزان گسیل نور از نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه SEM نیز جهت بررسی مورفولوژی نانوذرات پودری و دانه-بندی‌های موجود در نمونه‌های سرامیکی استفاده گردیده است.

۳-نتایج و بحث

از نمونه B طیف XRD گرفته شده و مطابق با شکل ۳ قله‌های مشاهده شده مطابق با قله های ذکر شده در شکل ۱ بوده و هم پوشانی داشته است و با فایل کتابخانه ای مطابقت دارد.

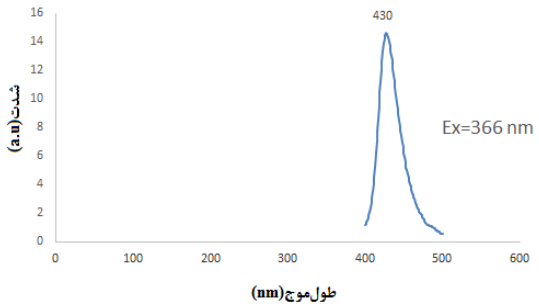


شکل ۳- الگوی پراش اشعه X نمونه B.

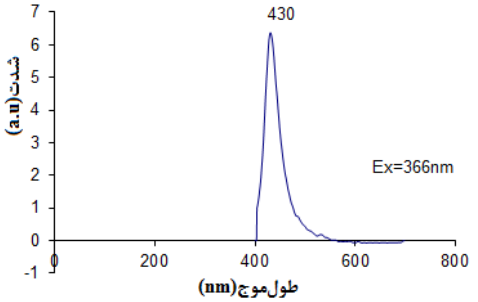
شکل ۴ طیف نشر نمونه A را نشان می‌دهد. نمونه مورد نظر درون دستگاه تحت تابش و تحریک طول‌موج ۳۶۶ نانومتر قرار گرفت و در طول‌موج ۴۳۰ نانومتر از خود گسیلی با شدت ۱۴(a.u) نشان داد. لازم به ذکر است که این گسیل در اثر گذارهای الکترون‌ها در ترازهای الکترونی یون فعال Eu^{3+} می‌باشد. شکل ۵ طیف نشر نمونه B را نشان می‌دهد. نمونه B نیز تحت تحریک طول‌موج ۳۶۶ نانومتر قرار گرفت و مشابه نمونه A از خود گسیلی در طول‌موج ۴۳۰ نانومتر به نمایش گذاشت اما با این تفاوت که میزان شدت در این نمونه برابر با ۶(a.u) بود. نکته حائز اهمیت در آن است که دمای کمتر در پخت نمونه و همچنین میزان فشار کمتر در نمونه A نسبت به نمونه B در میزان شدت نشر نقش داشته و اثرگذار است. شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه A را نشان می‌دهد. با توجه به محاسبات انجام شده اندازه میانگین دانه‌بندی برابر با ۸۶ نانومتر می-باشد. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه B را نشان می‌دهدکه مقدار میانگین اندازه دانه‌بندی برای نمونه B برابر با ۵۵ نانومتر می‌باشد.

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

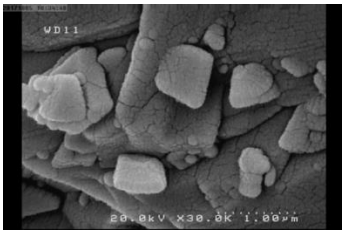
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]



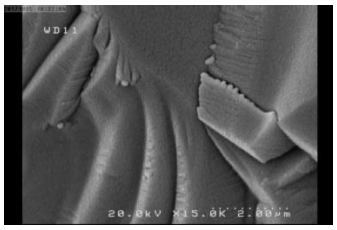
شکل ۴- طیف نشر نمونه A که با طول‌موج ۳۶۶ نانومتر برانگیخته شد.



شکل ۵- طیف نشری نمونه B که با طول‌موج ۳۶۶ نانومتر برانگیخته شد.

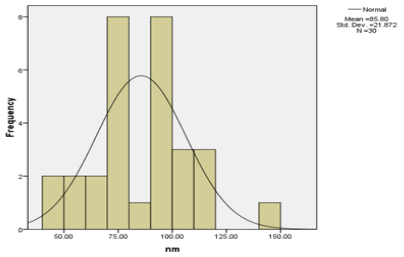


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه A.

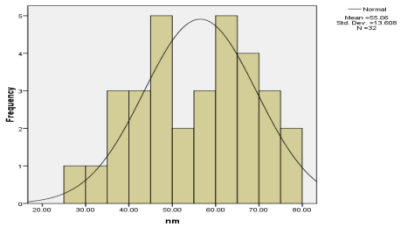


شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه B.

همچنین توزیع اندازه ذرات نمونه‌های A و B در شکل های ۸ و ۹ آمده و میانگین اندازه ذرات مشخص شده است. میزان چگالی نمونه‌های A و B با استفاده از فرمول ارشمیدس بدست آمده است. میزان چگالی ماده سرامیکی $CaF_2:Eu^{3+}$ برابر با $3/18\ g/cm^3$ می‌باشد. بنابر محاسبات صورت گرفته میزان چگالی نمونه A برابر $3/15\ gr/cm^3$ می‌باشد که برابر با ۹۹/۰۶٪ چگالی تئوری می‌باشد. میزان چگالی محاسبه شده برای نمونه B برابر با $3/17\ g/cm^3$ که برابر با ۹۹/۶۹٪ چگالی تئوری می‌باشد.



شکل ۸- نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه A.



شکل ۹- نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه B.

۴- نتیجه‌گیری

الگوی پراش اشعه X از نمونه B نشان داد که ترکیب CaF_2 آلاییده به ۲٪ یون EuF_3 دارای ساختاری مکعب شکل می‌باشد. شدت نشر نمونه A نسبت به نمونه B بیشتر است. نمونه‌ها نشری در ناحیه مرئی با طول‌موج ۴۳۰ نانومتر داشتند. اندازه دانه‌بندی میانگین برای نمونه A برابر ۸۶ نانومتر و نمونه B برابر ۵۵ نانومتر می‌باشد. چگالی اندازه‌گیری شده از نمونه‌ها به ترتیب برابر با $3/15 g/cm^3$ معادل ۹۹/۰۶٪ چگالی تئوری و $3/17 g/cm^3$ معادل ۹۹/۶۹٪ چگالی تئوری بوده که نزدیکترین میزان چگالی به چگالی تئوری می‌باشد.

مراجع

[1] Lu, G., Mei, B., Song, J., Li, W. and Xing, R.,.Fabrication and properties of highly transparent Nd-doped CaF_2 ceramics, *Materials Letters*, *115*, pp.162-164, 2014.

[2] Samuel, P., Ishizawa, H., Ezura, Y., Ueda, K.I. and Babu, S.M., Spectroscopic analysis of Eu doped transparent CaF_2 ceramics at different concentration, *Optical Materials*, *33*(5), pp.735-737, 2011.

[3] Ye, W., Huang, Q., Liu, X. and Hu, G. A facile synthesis of $CaF_2:Eu^{2+}$ nanoparticles using citrate-stabilized Au catalysts. *ActaMaterialia*, *122*, pp.420-430, 2017.

[4] Zhou, W.B., Cai, F.F., Zhi, G.L. and Mei, B.C., Fabrication of highly-transparent Er:CaF_2 ceramics by hot-pressing technique, *Materials Science-Poland*, *32*(3), pp.358-363, 2014.

[5] Somiya, S., Aldinger, F., Spriggs, R.M., Uchino, K., Koumoto, K. and Kaneno, M. eds., *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*, Academic Press, pp 199-24, 2003.

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]