



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران. ۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷



## خواص اپتیکی نانوپودرهای $Gd_2SiO_5:Ce$ سنتز شده به روش سل - ژل پچینی

حسین محمدی<sup>۱</sup>، محمدرضا عبدی<sup>۱\*</sup>، محمدحسین حبیبی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> اصفهان - میدان آزادی - دانشگاه اصفهان - دانشکده علوم - گروه فیزیک

<sup>۲</sup> 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  $Gd_2SiO_5$  آلاینده 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 ۰/۰۹٪ 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 آلاینش سریم با غلظت ۲ mol% باعث بیشترین شدت نور نشری در طول موج ۴۳۵ نانومتر تحت تحریک در طول موج ۳۴۵ نانومتر می‌شود.

کلید واژه - خواص اپتیکی، سل - ژل پچینی، فوتولومینسانس، نانوپودر، نانوذرات

## Optical Properties of $Gd_2SiO_5:Ce$ Nanopowders Synthesized by the Pechini Sol-Gel Method

Hossein Mohammadi<sup>1</sup>, Mohammad Reza Abdi<sup>1\*</sup>, Mohammad Hossein Habibi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan 81746-73441, Iran

<sup>2</sup> 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.

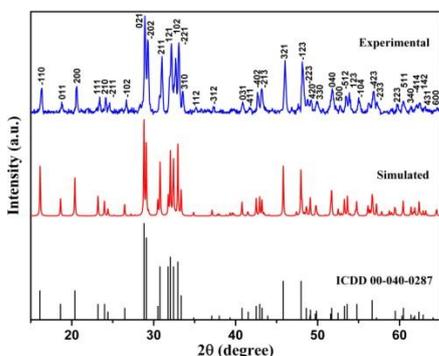
Keywords: Nanoparticle , Nanopowder , Optical Properties , Pechini sol-gel , Photoluminescence

## مقدمه

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 میلی لیتر اسید سیتریک ۰/۲ مولار به آن اضافه کرده و تحت رفلکس در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت به شدت هم زده شد. سل بدست آمده بدون هم زدن در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد تا به ژل تبدیل شود. این ژل پس از پیر شدن به مدت دو روز، با قرار دادن در آن در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سپس این ژل خشک شده برای کلسینه شدن به مدت ۴ ساعت در یک کوره با دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت.

## آنالیز و مشخصه یابی

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)، (021)، (-202)، (211)، (321) و (-123) در الگوی XRD، اندازه بلورک و کرنش شبکه بلوری نانوپودر  $\text{GSO:2mol\%Ce}$  با روش های شرر و ویلیامسون - هال بدست آمده است [۶]. در معادله شرر (۱) تنها از پیک صفحه (021) استفاده شد و با این روش، مقدار ۳۸ نانومتر برای اندازه بلورک محاسبه شده است. با استفاده از معادله ویلیامسون - هال (۲)، مقادیر اندازه بلورک و کرنش شبکه بلوری به ترتیب در حدود ۴۹ نانومتر و ۰/۰۹٪ بدست آمده است (شکل ۲).



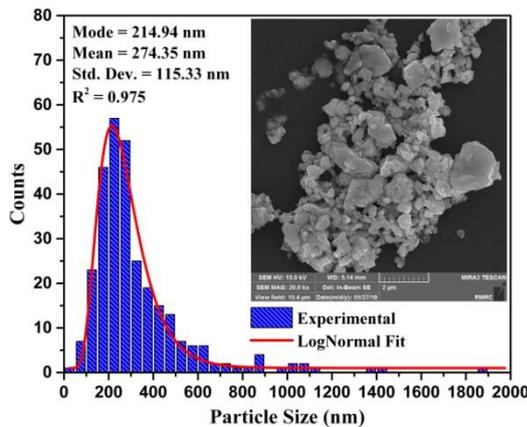
شکل ۱: الگوی XRD نانوپودر  $\text{GSO:2mol\%Ce}$

سیلیکات های عناصر خاکی کمیاب کاربردهای گسترده ای در تجهیزات اپتوالکترونیک، محیط فعال لیزرهای حالت جامد، تجهیزات تصویربرداری و سوسوزن ها دارند، و این به دلیل بازده بالای لومینسانس، گاف انرژی بزرگ، چگالی بالا، پایداری شیمیایی عالی و رطوبت گیر نبودن آن ها می باشد [۲۱]. بلورهای اکسی اورتوسیلیکات گادولینیم آلیایده شده با سریم ( $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  یا  $\text{GSO:Ce}$ ) در سال ۱۹۸۳ برای اولین بار توسط تاکاجی و فوکازاوا با روش چوکرالسکی رشد داده شدند [۳]. به دلیل مواد شیمیایی گران قیمت مورد نیاز و فرآیند رشد آهسته، رشد بلورهای کامل و بدون نقص  $\text{GSO:Ce}$  آسان نیست، زیرا در یک بازه زمانی طولانی به دمای بالا (حدود ۱۹۰۰ درجه سلسیوس) نیاز دارد که هزینه بر 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 می تواند مورد استفاده قرار بگیرند. نانوپودر مواد لومینسانس دارای مزیت هایی نسبت به بلور آن ها، از جمله جایجایی استوکس بزرگتر و بازده کوانتومی بیشتر، می باشد [۵]. مهمترین مشکل سنتز نانوپودرهای  $\text{GSO}$  تشکیل فازهای ناخالص مانند  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ،  $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3$ ،  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  می باشد [۱]. در این مقاله، نانوپودرهای  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SiO}_5$  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، نمک های نیترات گادولینیم و سریم، همراه هم در مخلوط ۱۶ میلی لیتر اتانول و ۲ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و تحت شرایط رفلکس در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت به شدت هم

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 اندازه‌گیری 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	O	17.47	62.51
4	Ce	0.67	0.27
Total		100	100

### بررسی خواص اپتیکی

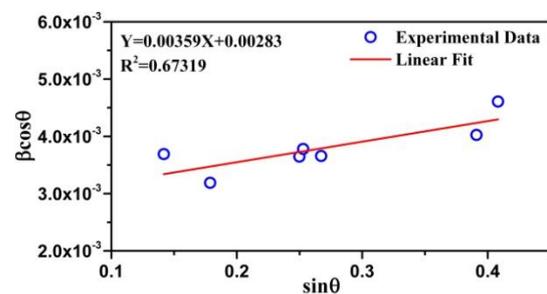
برای محاسبه گاف انرژی غیرمستقیم GSO از معادله تاک (۳) استفاده شده است. در این معادله، تابع  $F(R_{\infty})$  تابع کوبلکا-مانک (Kubelka-Munk) می‌باشد [۶] و از مقدار بازتابندگی اندازه‌گیری شده با روش طیف‌سنجی بازتابی پخش (DRS) محاسبه می‌شود،  $h\nu$  انرژی فوتون نور،  $A$  مقدار ثابت و  $E_g$  گاف انرژی است. مقدار گاف انرژی با این روش در حدود ۴/۴ الکترون ولت بدست می‌آید (شکل ۵).

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

در این معادلات، مقادیر  $D$ ،  $\beta$ ،  $\theta$ ،  $\varepsilon$  و  $\lambda$  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  $K\alpha$  اشعه ایکس آند مس با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر می‌باشند.

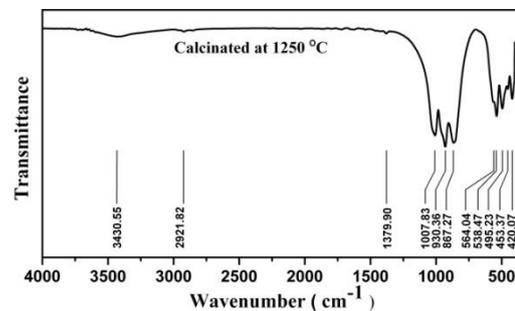
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2)$$



شکل ۲: نمودار ویلیامسون-هال برای نانوپودر GSO:2mol%Ce

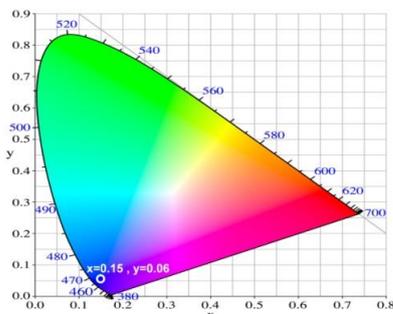
در طیف FTIR نمونه GSO:2mol% در شکل ۳، نوارهای پرشدت در ۹۳۰، ۸۶۷ و ۱۰۰۷  $\text{cm}^{-1}$  به حضور گروه  $\text{SiO}_4^{2-}$  نسبت داده می‌شوند. نوارهای ۴۲۰ و ۴۵۳  $\text{cm}^{-1}$  به حالت ارتعاش خمشی Si-O-Si مربوط می‌شوند. نوارهای ۴۵۳ تا ۵۶۴  $\text{cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاش پیوند Gd-O می‌باشند. نوار جذب پهن ۳۴۳۰  $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی O-H در مولکول آب رطوبت نمونه نسبت داده می‌شود [۲].



شکل ۳: طیف 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

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



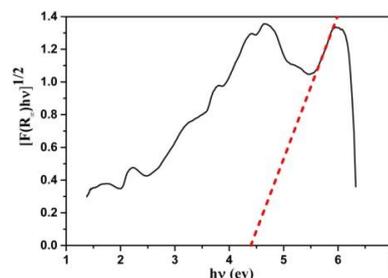
شکل ۸: مختصات کروماتیسیته نور نشر شده از نانوپودر GSO:2mol%Ce در اثر تحریک با طول موج ۳۴۵ نانومتر

### نتیجه گیری

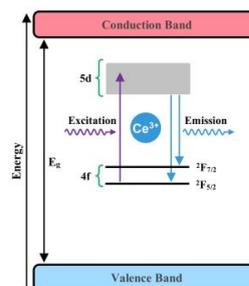
در کار ارائه شده، نانوپودرهای GSO:Ce به صورت فاز خالص با روش سل-ژل پچینی سنتز شده است. بررسی خواص اپتیکی نشان می‌دهد که نانوپودرهای GSO:Ce می‌توانند به عنوان ماده فوتولومینسانس در تجهیزات اپتوالکترونیک و تصویربرداری مورد استفاده قرار گیرند.

### مرجع ها

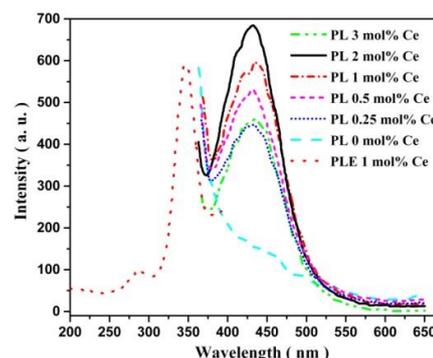
- [1] S. Shinde et al, "Structural and optical properties of  $Gd_2SiO_5$  prepared from hydrothermally synthesized powder", J. Alloys Compd., Vol. 592, pp. 12-18, 2014.
- [2] Y. Parganiha et al, "Luminescence and structural properties of  $Gd_2SiO_5:Eu^{3+}$  phosphors synthesized from the modified solid state method", Ceram. Int., Vol. 43, pp. 9084-9091, 2017.
- [3] K. Takagi, T. Fukazawa, "Cerium-activated  $Gd_2SiO_5$  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  $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$  semi-nanoflower phosphor", Appl. Phys. A, Vol. 122, pp. 553, 2016.



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



شکل ۶: ترازهای انرژی یون  $Ce^{3+}$  آلییده شده در GSO



شکل ۷: طیف‌های PL و PLE نانوپودرهای GSO:Ce

ترازهای 5d و 4f یون  $Ce^{3+}$  آلییده شده، به عنوان مرکز لومینسانس، در گاف انرژی GSO قرار می‌گیرند (شکل ۶). طیف‌های فوتولومینسانس نشری (PL) و فوتولومینسانس تحریکی (PLE) اندازه‌گیری شده برای نانوپودرهای با درصد آرایش مختلف  $Ce^{3+}$ ، در شکل ۷ نشان داده شده است که یک نشر آبی رنگ در طول موج ۴۳۵ نانومتر در اثر تحریک با نور فرابنفش در طول موج ۳۴۵ نانومتر را نشان می‌دهد. افزایش مقدار آرایش سریم باعث افزایش نشر نور می‌شود و با افزایش مقدار آرایش سریم به ۳ mol% شدت نشر نور کاهش می‌یابد و این به دلیل اثر فرونشانی غلظت می‌باشد. بنابراین مقدار آرایش سریم بهینه برای بیشترین مقدار نشر،