

بررسی ویژگی‌های لومینسانس نانوکریستال باریم فلوراید آلائیده با سریم

طریقی احمدپور، مهدی^۱؛ زاهدی‌فر، مصطفی^{۲،۳}؛ محرابی، محسن^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر

^۲ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

^۳ گروه فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده

نانوکریستال نیمه‌رسانای باریم فلوراید آلائیده با سریم به روش میکروآمولسیون سنتز شد و خواص لومینسانس آن چنان‌که در ادامه خواهد آمد، مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) به ترتیب جهت تعیین توزیع اندازه و ساختار آن تهیه شدند. طیف فوتولومینسانس نانوکریستال بررسی و نسبت به نانوکریستالی با همان ساختار ولی در اندازه متفاوت با آن، مقایسه گشت. یک جابجایی آبی بزرگ در طیف فوتولومینسانس بیانگر یک کاهش در اندازه نسبت به نمونه پیشین است. علاوه براین، منحنی تابش ترمولومینسانس آن با برنامه محاسباتی برازش و پارامترهای گیراندازی آن به طور عددی محاسبه شد. در آخر تابش ترمولومینسانس نمونه قبل و بعد از تابکاری در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه آن گزارش شده است. پیک‌هایی پس از تابکاری اولیه در دماهای مختلف مشاهده شد که می‌توان آنرا به پدیده تونل‌زنی به کمک گرما نسبت داد.

Investigation of luminescence characterization of BaF₂: Ce nanocrystal

Tarighi Ahmadpour, Mahdi¹; Zahedifar, Mostafa^{2,3}; Mehrabi, Mohsen²

¹ Department of physics, Malek Ashtar University of Technology, Shahinshahr

² Institute of NanoScience and NanoTechnology, University of Kashan, Kashan

³ Department of physics, University of Kashan, Kashan

Abstract

The semiconductor nanocrystal, Ce – doped BaF₂, has been synthesized by revers microemulsion and its luminescence characteristics have been studied. Scanning electron microscope and X-ray diffraction pattern were also used to determine size distribution and structure of the sample respectively. Photoluminescence of the nanocrystal has been investigated and compared with a nanocrystal having same structure but differing in size. A great blue shift that had been observed in PL spectrum indicates a decreasing in size with respect to previous sample. Thermoluminescence (TL) glow curve has been also fitted with a computational program and trapping parameters calculated numerically. Finally TL glow curves of the sample have been recorded before and after annealing at different temperatures. There was some TL glow peaks after pre-annealing which can be attributed to thermal assistance tunneling.

PACS No. 81

غلظت‌های بالایی از نقص‌های بینابینی را بپذیرند و عناصر خاکی کمیاب به راحتی در شبکه آن‌ها وارد شوند. این‌ها تنها بخشی از محرک‌ها برای مطالعه بیشتر روی این مواد هستند. پس از کشف اینکه باریم فلوراید یکی از سریع‌ترین سوسوزن‌ها است، با

مقدمه

فلوراید‌های فلزات قلیایی از سال ۱۹۶۰ تاکنون به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند تا نقص‌های شبکه آن‌ها شناسایی گردد. ساختار نسبتاً ساده آن‌ها موجب می‌شود که

حل شدند. این محلول نیز به کمک هم‌زدن به محلول یکنواختی تبدیل شدند. سپس ۰/۱۸۵ گرم آمونیوم فلوراید وزن و در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده حل گردید و تا به دست آمدن محلول یکنواختی هم‌زده شد. سپس این محلول به مایسل تهیه شده در ابتدای کار اضافه و تحت امواج ماوراء صوت قرار گرفت. محلول باریم (ii) نیترات و سریم (iii) نیترات به آرامی و طی ۱۵ دقیقه به مایسل تهیه شده افزوده شد. محلول نهایی به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت تا محصول تشکیل شود. سپس برای خالص‌سازی اولیه ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به آن اضافه گردید. این محلول برای شست‌وشو به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک با شدت بیشینه قرار داده شد. سپس دوباره به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد و مدتی به حال سکون قرار گرفت تا رسوب ته‌نشین شود. سپس با آهنگ ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و رسوب نهایی با آب یون‌زدایی شده شسته شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد خشک و توسط هاون خرد گردید. رنگ رسوب شفاف و متمایل به سفید بود. زمان یک عامل مهم در اندازه ذرات است. هرچه زمان جمع‌آوری محصول کمتر باشد اندازه ذرات کوچکتر بوده و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر است [۱].

نتایج و بحث‌ها

بعد از به دست آمدن پودر محصول، الگوی XRD با دستگاه Rigaku D-max CIII، پراش‌کننده اشعه X با فیلتر Ni و تابش K_{α} مس، ضبط شد و ساختار آن مورد ارزیابی قرار گرفت که مطابق با کد مرجع به شماره ۰۳۹۴-۴۳ می‌باشد. نمودار پراش پرتوی ایکس در شکل ۱ مشاهده می‌شود. همان‌طور که دیده می‌شود، دسته‌ای از صفحات شرط بازتاب براگ را برای شبکه $BaF_2:Ce$ ارضا می‌نمایند.

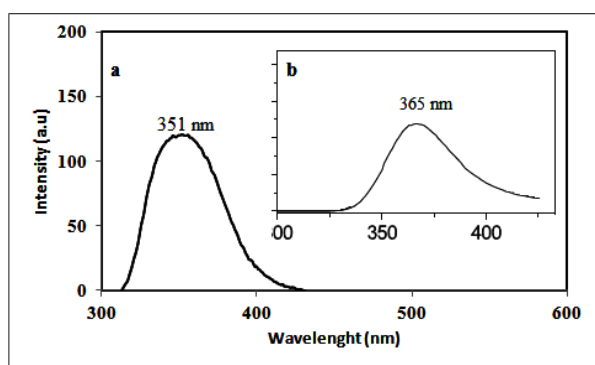
در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (تهیه شده با دستگاه Philips XL-30ESEM) مشاهده می‌شود. برای سنتز نانوذرات BaF_2 به روش میکرومولسیون از دو حلال سیکلوهاگزان و تتراهیدروفوران به طور جداگانه استفاده شد. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نتیجه می‌شود که استفاده از حلال تتراهیدروفوران متوسط اندازه ذرات کوچک‌تری را نتیجه داده

موفقیت در آشکارسازی پرتوی گاما مورد استفاده واقع شد [۱]. همچنین مطالعاتی نیز روی ترمولومینسانس این ماده در دماهای پایین صورت گرفته است [۱-۳]. از موادی که خاصیت ترمولومینسانس از خودشان بروز می‌دهند می‌توان برای اندازه‌گیری مقدار پرتو، به‌خصوص پرتوهای یونیزان استفاده نمود. پدیده ترمولومینسانس تقریباً روی ۳۰۰۰ نوع بلور، مورد مطالعه قرار گرفته و معلوم شده است که بیش از دوسوم آنها این خاصیت را از خود بروز می‌دهند. بنابراین استفاده از مواد ترمولومینسانس برای اندازه‌گیری مقدار پرتو به علت گسترش زیاد کانی‌هایی که این خاصیت را می‌توانند بروز دهند، گسترش قابل توجهی یافته است [۴]. در این پروژه $BaF_2:Ce$ با تکنیک میکرومولسیون معکوس سنتز شد. این تکنیک برای نخستین بار توسط باتونت و همکارانش برای ساخت نانوذرات کلوئیدی توسعه داده شده است [۵]. آنچه که در کار ما مشاهده شد این بود که نمونه‌ها بعد از فرآیند تابکاری با غلظت‌های مختلف ناخالصی و در دماهای مختلف دارای قله TL بودند. الکترونی که در تراز نزدیک به نوار رسانش از یک اتم به دام افتاده است، ممکن است به یک حفره در یک تراز نزدیک به نوار ظرفیت از اتم دیگر بدون دخالت نوارهای رسانش و ظرفیت، بازترکیب کند. به این پدیده در ترمولومینسانس تونل‌زنی گفته می‌شود. میخایلف مدلی برای پدیده تونل‌زنی در سال ۱۹۷۱ ارائه کرده است [۶].

روش آزمایشگاهی

برای سنتز نانوذرات $BaF_2:Ce$ روش میکرومولسیون معکوس به کار برده شد. در اینجا از حلال تتراهیدروفوران (در نمونه دیگر از سیکلوهاگزان استفاده شد) به عنوان حلال آلی استفاده شد. ابتدا ۴۰ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران (سیکلوهاگزان) داخل یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. برای تشکیل مایسل، ۴ گرم سورفکتانت بریج ۳۵ به بشر اضافه شد. این محلول به مدت ۱۵ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی با سرعت زیاد به هم خورد و محلول شفاف به دست آمد. ۰/۷۵ گرم باریم (ii) نیترات و ۰/۱۲۴۶ گرم سریم (iii) نیترات توزین و در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده

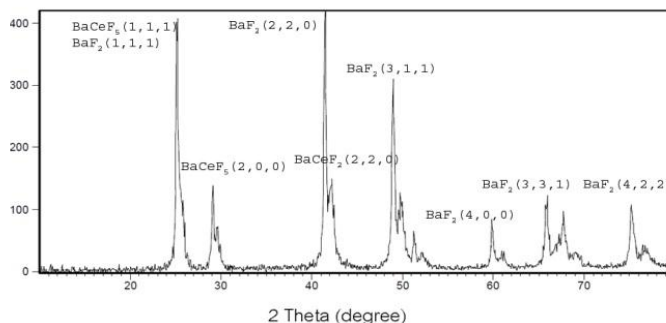
بررسی رفتار نوری ماده استفاده شد. این دستگاه قادر است تا نمونه‌ها را به صورت پودر جامد مورد آنالیز قرار دهد. طیف a مربوط به مطالعه حاضر است. طول موج تحریک در این دو نمونه تقریباً یکی است اما طیف a نسبت به طیف b که اندازه ذرات آن ۴۰ نانومتر گزارش شده است [۷]، جابجایی آبی چشمگیری از خود نشان می‌دهد. پیک گسیل نمونه a در طول موج ۳۵۱ نانومتر قرار دارد و پیک گسیل b در طول موج ۳۶۵ نانومتر می‌باشد که خود تأکیدی بر این مطلب است که اندازه ذرات حاصل باید از ۴۰ نانومتر کوچکتر باشند. گسیلی که مشاهده می‌شود منسوب به گذار d-f یون Ce^{3+} است [۵].



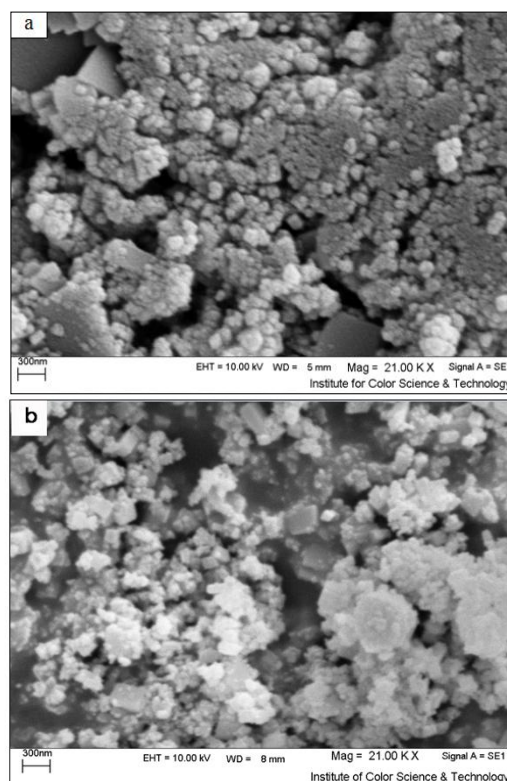
شکل ۳: طیف گسیل فوتولومینسانس $BaF_2:Ce$. نمودار a متعلق به نمونه‌های این تحقیق ($\lambda_{ex}=290\text{ nm}$) و نمودار b متعلق به نمونه با متوسط اندازه ذره ۴۰ نانومتر است ($\lambda_{ex}=291\text{ nm}$).

بررسی‌ها اخیر نشان داده است که قله‌های ترمولومینسانس این ماده در دمای اتاق دارای محوشدگی بالایی است. به همین خاطر نمونه‌ها یا در دماهای نیتروژن مایع پرتودهی و قرائت شدند یا اینکه پس از پرتودهی در دمای اتاق، در محفظه نیتروژن مایع نگه‌داری شدند [۱-۳]. برای توصیف پیک‌های ترمولومینسانس می‌توان از یکی از مدل‌های توصیف کننده این پدیده استفاده کرد. در واقع میزان انطباق پیک‌های تجربی و نظری را می‌توان با استفاده از یک برنامه کامپیوتری به دست آورد. این کار برای پیک‌های مربوط به نانوذرات BaF_2 انجام گرفت. برنامه به کار گرفته شده براساس مدل سینتیک مرتبه عام نوشته شده است [۸]. در شکل ۴ منحنی تجربی و برازش شده ترمولومینسانس که با استفاده از این

است و توزیع اندازه آن‌ها نیز یکنواخت‌تر است. حلال سیکلوهگزان باعث شده است که ذرات بیشتری کلوخه‌ای شوند.



شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات باریم فلوراید آلیپده (۱۰٪ امول $BaF_2:Ce$)

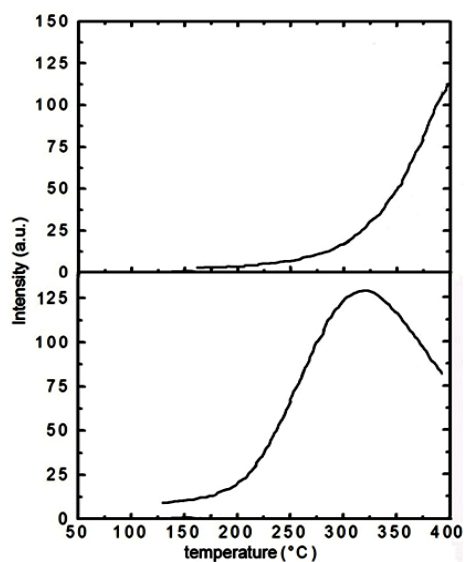


شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوذرات BaF_2 . تصویر a مربوط به حلال تراهایدروفروران و تصویر b مربوط به حلال سیکلوهگزان می‌باشد.

در شکل ۳ طیف‌های فوتولومینسانس باریم فلوراید آلیپده با سریم در دو اندازه مختلف ذره مشاهده می‌شود. در این پژوهش از دستگاه فوتولومینسانس مدل Cary Eclipse – Varian جهت

نتیجه گیری

با توجه به طیف پراش پرتوی ایکس نمونه که مربوط به باریم فلوراید است و نتیجه طیف فوتولومینسانس این ذرات که یک جابجایی آبی را نشان می دهد، می توان نتیجه گرفت که روش میکرومولسیون برای سنتز این ذره در ابعاد نانومتری روش مناسبی است، اما همان طور که ملاحظه می شود این کریستال برای دزیمتری در دمای اتاق زیاد مناسب نمی باشد. چرا که تشخیص پیک های حاصل از پیک های مربوط به فرایند پرتو دهی کار دشواری است.



شکل ۵: منحنی ترمولومینسانس BaF_2 خالص، بدون تابکاری (منحنی بالایی) و تابکاری شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه (منحنی پایینی).

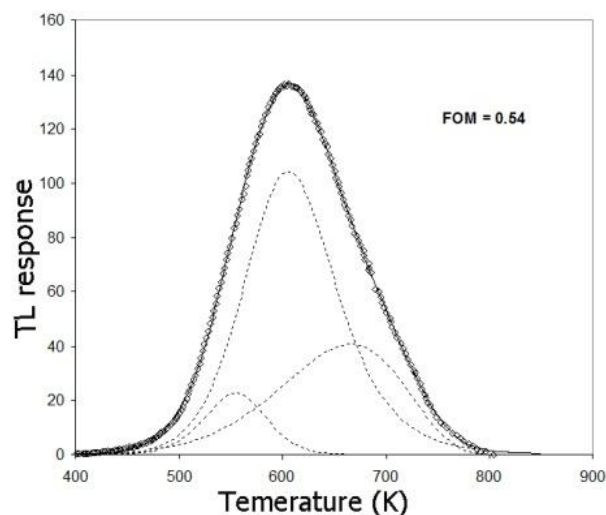
مرجع ها

- [1] M. Maghrabi, P. D. Townsend, *J. Phys.:Condens. Matter*, **13**, 5817, (2001)
 [2] A. J. Wojtowicz, *Nucl. Instrum. Meth, A* **486**, 201, (2002)
 [3] C. Shi, Z. Xie, J. Deng, Y. Dong, X. Yang, *j. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **89**, 87, (1996)
 [4] محرابی، محسن، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه کاشان، ۱۳۸۸
 [5] C. M. Bender, J. M. Burlitch, *Chem. Mater*, **12**, 1969, (2000)
 [6] C. Furetta, *Handbook of thermoluminescence*, World scientific, (2003)
 [7] R. Hua, C. Zang, C. Shao, Demin Xie, C. Shi, *Nanotechnology* **14**, 588, (2003)

[۸] کاویانی نیا، محمد جواد، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه کاشان،

۱۳۸۴.

برنامه کامپیوتری برازش شده است مشاهده می شود، همچنین پارامترهای گیراندازی مربوط به آن در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۴: منحنی تابش برازش شده $BaF_2:Ce$

جدول ۱ پارامترهای گیراندازی منحنی تابش ترمولومینسانس نانوذرات

$BaF_2:Ce$

peak	b	E (eV)	$T_m(K)$	$I_m(a.u.)$
۱	۱/۵	۱/۰۷	۵۵۴	۲۲
۲	۱/۸۸	۰/۹۴	۶۰۴	۱۰۴
۳	۰/۹۸	۰/۶۰	۶۶۲	۴۰

نمونه ها بعد از فرآیند تابکاری در دماهای مختلف دارای قله TL بودند. این پدیده را می توان به پر شدن ترازهای گیرانداز عمیق در اثر پدیده تونل زنی نسبت داد. زیرا این پیک ها در محدوده دما بالا قرار دارند. منحنی ای که در شکل ۵ مشاهده می شود مربوط به نمونه BaF_2 خالص قبل و بعد از تابکاری است که برای مقایسه در کنار یکدیگر قرار داده شده اند. عملیات تابکاری به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته است. همانگونه که مشاهده می شود، نمونه ای که قبل از تابکاری هیچ تابشی از خود ندارد، بعد از تابکاری یک پیک در دمای تقریبی ۳۹۰ درجه سانتیگراد از خود نشان می دهد.

Surf and download all data from SID.ir: www.SID.ir

Translate via STRS.ir: www.STRS.ir

Follow our scientific posts via our Blog: www.sid.ir/blog

Use our educational service (Courses, Workshops, Videos and etc.) via Workshop: www.sid.ir/workshop