



2<sup>nd</sup> International Conference on  
Modern Technologies in Sciences  
13<sup>th</sup> March 2019



دومین کنفرانس بین المللی  
فناوری های نوین در علوم  
۲۲ اسفند ماه ۱۳۹۷

## ساختارشناسی و بررسی خواص نوری نانوذرات BaF<sub>2</sub>:Eu

فائزه ترابزاده\*<sup>۱</sup>، احسان صادقی<sup>۲،۳</sup>، مصطفی زاهدی فر<sup>۴،۵</sup>

۱- دانشجوی نانوفیزیک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲- استادیار گروه علوم پایه، دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

۳- استادیار پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

۴- استادیار گروه علوم پایه، دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

۵- استادیار پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

نویسنده مسئول: tz.ph72@gmail.com

## Structural and investigation of luminescence properties of BaF<sub>2</sub>:Eu nanoparticles

Faezeh Torabzadeh<sup>1\*</sup>, Ehsan Sadeghi<sup>2,3</sup>, Mostafa Zahedifar<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Student of nano-physics, Institute of Nanoscience and nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran.

<sup>2</sup>Assistant Professor, Department of Basic Sciences, Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran.

<sup>3</sup>Assistant Professor, Institute of Nanoscience and nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran.

<sup>4</sup>Professor, Department of Basic Sciences, Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran.

<sup>5</sup>Professor Institute of Nanoscience and nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran.

### ABSTRACT

*In this research nanoparticle of barium fluoride doped with europium impurities was synthesized by co-precipitation method. The structure and shape of prepared nanoparticles were examined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy diffraction X-ray spectrum (EDS) analysis. Photoluminescence properties of BaF<sub>2</sub>:Eu nanoparticles were investigated and two emission peaks at wavelengths of ۳۹۳ and ۶۷۷ nm were observed. Also absorption spectrum in the UV-vis region of synthesized nanoparticles was studied.*

**Keywords :** Barium fluoride, nanoparticle, co-precipitation, photoluminescence.

### خلاصه

در این پژوهش نانوذرات باریم فلوراید آلائیده شده با ناخالصی یوروپیم به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. برای بررسی ماهیت و ساختارشناسی نانوذرات ساخته شده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. خواص فوتولومینسانس آن‌ها مورد بررسی قرار



2<sup>nd</sup> International Conference on  
Modern Technologies in Sciences  
13<sup>th</sup> March 2019



دومین کنفرانس بین المللی  
فناوری های نوین در علوم  
۲۲ اسفند ماه ۱۳۹۷

گرفت و دو قله در طول موج های ۳۹۳ و ۶۷۷ نانومتر مشاهده شد. همچنین طیف جذبی نمونه های ساخته شده در ناحیه UV-vis مورد مطالعه قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** نانوذرات، باریم فلوراید، فوتولومینسانس، هم‌رسوبی

## ۱. مقدمه

فلوراید‌ها به عنوان عناصر قلیایی زمین، خواص کاربردی جالب و مفیدی دارد [1]. فلوراید‌ها در سراسر یک طول موج وسیع به دلیل داشتن فونون‌های کم‌انرژی و شفافیت نوری، میزبان مؤثری برای مراکز لومینسانس هستند [۲]. کریستال‌های باریم فلوراید در دستگاه های اپتیکی به مدت طولانی و در سیستم‌های فرابنفش با خلأ بالا به‌عنوان لنز نوری کاربرد دارد [۳]. نانوبلورهای باریم فلوراید، لومینسانس منحصر به فردی دارند و در تشخیص اشعه گاما و ذرات باردار در فیزیک هسته‌ای به عنوان یکی از سریع‌ترین سوسوزن‌ها به کار می‌روند [4]. از آنجایی که شبکه فلوراید‌های قلیایی زمین همانند  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  با بسیاری از نیمه‌هادی‌های مهم مشابه است، این ذرات به‌منظور اتصال دو نیمه‌هادی با ثابت شبکه‌های متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد [4]. همچنین بلورهای فلوراید در اندازه نانو قابلیت رسانایی زیادی دارند [۴]. خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی این نانوذرات به عواملی مانند اندازه نانوبلور، شکل و بلورینگی آن‌ها وابسته است [۵].

لانتانیدها همانند (Dy, Er, Eu) به عنوان ترکیبات نادر خاک شناخته می‌شوند که خواص لومینسانس و مغناطیسی دارند [۲] و به خاطر خواص بی‌نظیر لومینسانس است که شناخته شده‌اند. یکی از کاربردهای لانتانیدها، تقویت سیگنال در ارتباطات نوری به دلیل جبران نور ازدست‌رفته در طول انتقال است، این مورد هنگامی رخ می‌دهد که لومینسانس آن‌ها در ناحیه فرورسرخ رخ دهد [۶].

هنگامی که بلور باریم فلوراید با یکی از لانتانیدها همانند یوروپیم آلاینده شود عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد و می‌توان از آن به‌عنوان سوسوزن استفاده کرد [۳]. این ذرات در زیست‌شناسی نانومقیاس، سلول‌های خورشیدی، تکنولوژی صفحه نمایش سه بعدی، الکترونیک و حمل و نقل و فناوری اطلاعات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. برای تولید نانوبلورهای باریم فلوراید از روش‌هایی همانند هم‌رسوبی، میکروامولسیون، فرآیند شعله [۴] و هیدروترمال [۲] استفاده شده است. در مطالعات پیشین، فوتولومینسانس این نانوذرات، به عواملی مانند، تاثیر سطح، اندازه نانوذرات، مسیر آزاد متوسط الکترون‌ها و مدت حرارت دادن الکترون‌ها وابسته است [۷].

در این کار نانوذرات باریم فلوراید به روش هم‌رسوبی ساخته شده و خواص نوری آنها بررسی شده است. همچنین مراحل ساخت و ساختارشناسی آن‌ها به طور کامل بیان شده است.

## ۲. مواد و وسایل

در این تحقیق از باریم نیترات ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) ستیل تری متیل آمونیوم برمید ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ )، آمونیوم فلوراید ( $\text{NH}_4\text{F}$ )، یوروپیم نیترات ( $\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3$ )، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) با خلوص ۹۸٪ و آب دیونیزه برای ساخت نانوذرات استفاده شد. در این روش ابتدا ۰.۵ گرم باریم نیترات را داخل ۱۵ میلی لیتر اتانول و ۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه ریخته



2<sup>nd</sup> International Conference on  
Modern Technologies in Sciences  
13<sup>th</sup> March 2019



دومین کنفرانس بین المللی  
فناوری های نوین در علوم  
۲۲ اسفند ماه ۱۳۹۷

و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد، سپس CTAB در داخل ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد و به محلول قبلی اضافه گردید. ۰/۵ مول درصد یوروپیم نیترات به عنوان ناخالصی نیز به محلول افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه دیگر روی همزن قرار گرفت. بعد از این مدت آمونیوم فلوراید آرام آرام به محلول اضافه گردید و مجدداً محلول نهایی به مدت یک ساعت همزده شد. سپس محلول به منظور شست و شو سانتریفیوژ گردید و در ادامه محلول در آن به مدت یک ساعت و سی دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد و به منظور بازپخت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت نیم ساعت در آن قرار داده شد. در این مرحله نانوذرات باریم فلوراید آلائیده با یوروپیم تهیه گردید.

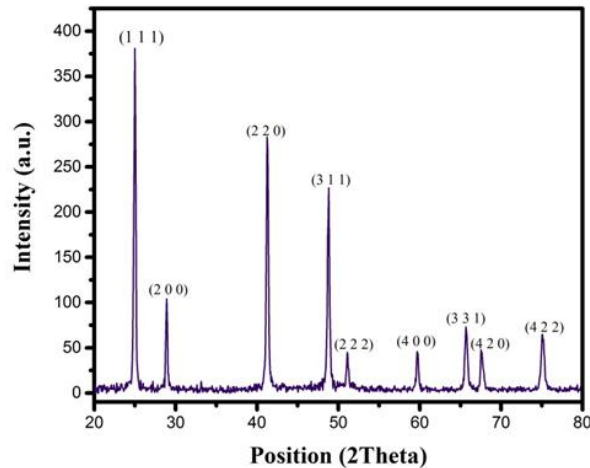
تصویر میکروسکوپی ذرات برای تعیین اندازه و ریخت شناسی نانوذرات توسط دستگاه SEM مدل MIRA3 Perkinelmer FEG-SEM-TESCAN گردید. خواص نوری نانوذرات با استفاده از طیف سنج فوتولومینسانس مدل LS55 و قوس زنون به عنوان منبع تحریک کننده در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت شد. جهت انجام آنالیز طیف جذبی و گاف نواری انرژی از طیف نگاری فرابنفش-مرئی مدل UVS-2500 استفاده شد. الگوی پراش نمونه ها توسط دستگاه Philips X Port با استفاده از پرتونگاری  $CuK\alpha$  فیلتر شده با نیکل اندازه گیری شد.

## ۶- نتایج

طرح پراش پرتو ایکس نانوذرات باریم فلوراید در شکل (۱) نشان شده است. قله های اصلی آن با شماره صفحات (۱ ۱ ۱)، (۲ ۰ ۰)، (۲ ۲ ۰) و (۳ ۱ ۱) به طور کامل با شماره کارت مرجع ساختار بلوری باریم فلوراید (۱۳۴۲-۰۸۵-۰۱) مطابقت دارد. شبکه کریستالی این نانوذرات نیز مکعبی است. همان طور که مشاهده می کنید هیچ قله اضافی در آن وجود ندارد که خود بیانگر روش صحیح ساخت نمونه می باشد. برای محاسبه اندازه بلورک های ساخته شده از معادله دبی شرر استفاده شد که اندازه به دست آمده متناظر با قله اصلی (۱ ۱ ۱) حدود ۳۴ نانومتر تخمین زده شد.

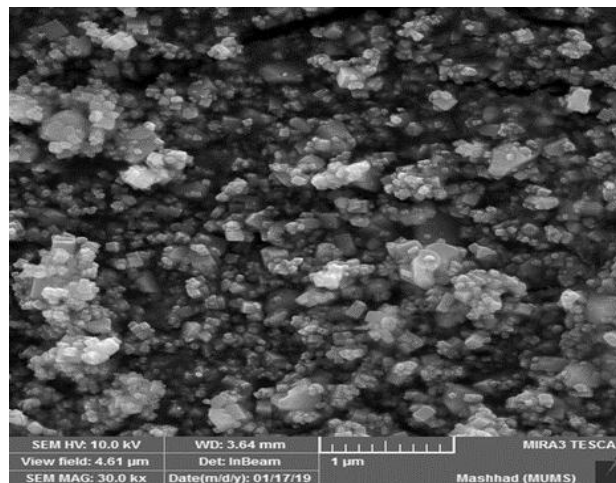
$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

در این رابطه  $D_{hkl}$  اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta_{hkl}$  نیم پهنای قله ها برای دسته صفحات hkl و  $\theta_{hkl}$  زاویه براگ است.



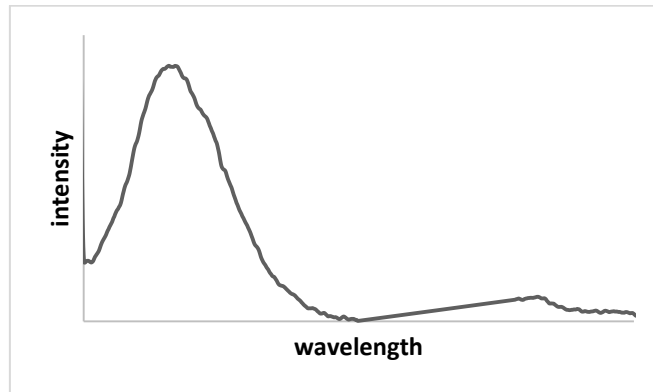
شکل (۱) - الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات باریم فلوراید با ناخالصی یوروپیم.

برای بررسی شکل و توزیع نانوذرات ساخته شده از آنالیز میکروسکوپ الکترون روبشی استفاده شد. شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی نمونه را نشان می‌دهد، که در آن نانوذرات از همگنی و یکنواختی خوبی برخوردار هستند. اندازه مشاهده شده برای نانوذرات با اندازه به دست آمده از آنالیز XRD تقریباً مطابقت دارد.



شکل (۲) - تصویر SEM نانوذرات باریم فلوراید با ناخالصی یوروپیم.

برای بررسی خواص نوری نانوذرات ساخته شده از طیف نگار فوتولومینسانس استفاده شد. طیف نشر نانوذرات باریم فلوراید با ناخالصی یوروپیم در دمای اتاق و با طول موج تحریک ۳۰۰ نانومتر در شکل (۴) نشان داده شده است. مطابق با این شکل دو قله نشر در طول موج های ۳۹۳ و ۶۷۷ نانومتر مشاهده می شود. خواص فوتولومینسانس این ذرات نشان دهنده مشخصه انتقال  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1-4$ ) است [1].

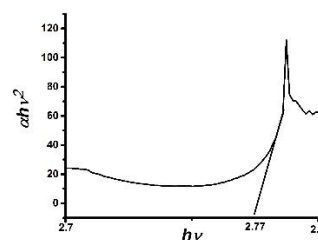
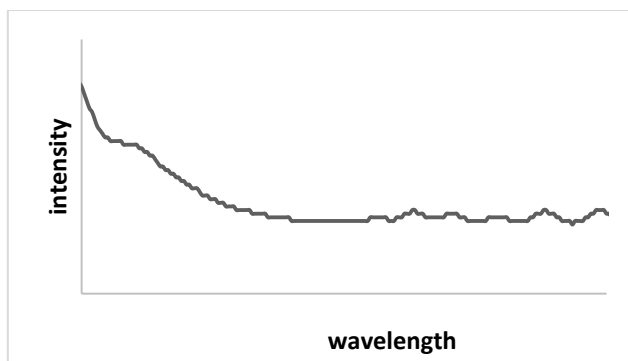


شکل (۴) - طیف فوتولومینسانس نانوذرات باریم فلوراید با ناخالصی یوروپیم.

طیف جذب نانوذرات باریم فلوراید آلائیده با یوروپیم در شکل (۵) نشان داده شده است. طول موج تحریکی از ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بود. قله جذب در ۲۶۰ نانومتر مشاهده شد. باندگپ این ماده با استفاده از این طیف و معادله زیر بدست آمد.

$$(ah\nu) = B(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

این معادله تائوک نام دارد که  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون جذبی،  $E_g$  گاف نواری است و  $B$  ثابت تائوک است. با استفاده از معادله (۲) باندگپ این ماده ۲/۷۷ الکترون ولت به دست آمد.



شکل (۵) - طیف جذب نانوذرات باریم فلوراید با ناخالصی یوروپیم.

### ۳- نتیجه گیری و بحث

در این پژوهش نانوذرات باریم فلوراید با ناخالصی یوروپیم به روش همرسوبی ساخته شد. ساختار و ماهیت آن‌های به وسیله آنالیزهای XRD، SEM و EDS مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به آنالیز SEM و یکنواختی و همگنی و اندازه مناسب نانوذرات ساخته شده می توان صحت روش به کار رفته در دست یابی به نانوذراتی همگن و مناسب را



2<sup>nd</sup> International Conference on  
Modern Technologies in Sciences  
13<sup>th</sup> March 2019



دومین کنفرانس بین المللی  
فناوری های نوین در علوم  
۲۲ اسفند ماه ۱۳۹۷

نتیجه گرفت. از آنالیز XRD ساختار مکعبی این نانوذرات به دست آمد. با بررسی طیف نشر فوتولومینسانس نانوذرات ساخته شده قله های نشر در طول موج های ۳۹۳ و ۶۷۷ نانومتر مشاهده شد و مقدار باند گپ نمونه های ساخته شده با استفاده از طیف جذب ۲/۷۷ تعیین شد.

#### ۴- مراجع

- [۱]. Sathyamurthy, S., et al., *Colloidal synthesis of BaF<sub>2</sub> nanoparticles and their application as fillers in polymer nanocomposites*. Applied Physics A, 2012. **106**(3): p. 661-667.
- [۲]. De, G., et al., *Synthesis and photoluminescence of single crystals europium ion-doped BaF<sub>2</sub> cubic nanorods*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(3): p. 955-958.
- [۳]. Andrade, A.B., N.S. Ferreira, and M.E. Valerio, *Particle size effects on structural and optical properties of BaF<sub>2</sub> nanoparticles*. RSC Advances, 2017. **7**(43): p. ۲۶۸۴۸-۲۶۸۳۹.
- [4]. Lv, Y., et al., *Synthesis of barium fluoride nanoparticles by precipitation in ethanol-aqueous mixed solvents*. Powder technology, 2007. **173**(3): p. 174-178.
- [۵]. Wang, X., et al., *Size and shape modifications, phase transition, and enhanced luminescence of fluoride nanocrystals induced by doping*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(18): p. 3158-3166.
- [6]. Lian, H., et al., *Synthesis and photoluminescence properties of erbium-doped BaF<sub>2</sub> nanoparticles*. Chemical physics letters, 2004. **386**(4): p. 291-294.
- [7]. Vistovsky, V., et al., *The luminescence of BaF<sub>2</sub> nanoparticles upon high-energy excitation*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(5): p. 054308.