

## ساخت و مشخصه یابی نانوصفحات $GdVO_4$ جانشانی شده با لانتانیم

زهره چمن زاده\*

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان  
\*z.chamanzadeh@du.ac.ir

### چکیده

نانوصفحات  $GdVO_4:La$  با ساختار تتراگونال با روش هیدروترمال ساده در دمای  $160^\circ C$  در مدت زمان ۱۲ ساعت ساخته شدند. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) و طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند. نتایج طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق نشان داد که نانوبلورهای صفحه مانند  $GdVO_4:La$  قابلیت جذب تابش فرابنفش و تبدیل آن به تابش مرئی را دارند که بیانگر رفتار مبدل پایین فرکانس این ماده است.

کلیدواژه‌ها: هیدروترمال، نانوصفحه، مبدل فرکانس،  $GdVO_4:La$

## Synthesis and Characterization of La-Doped $GdVO_4$ Nanosheets

Zohreh Chamanzadeh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of physics, Damghan university, Damghan  
z.chamanzadeh@du.ac.ir

### Abstract

$GdVO_4:La$  nanosheets with tetragonal (t-) structure have been synthesised using a simple hydrothermal method at  $160^\circ C$  for 12 h. The produced samples were characterized using powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-visible) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The room temperature photoluminescence spectrum illustrated that sheet-like  $GdVO_4:La$  nanocrystals (NCs) could absorb UV light and down convert it to visible light.

**Keywords:** Hydrothermal, nanosheet, down-conversion,  $GdVO_4:La$

## ۱- مقدمه

نانوبلورهای لومینسانس به دلیل نسبت بسیار بالای سطح به حجم و نقش حیاتی حالت‌های سطحی در بهبود ویژگی‌های نوری و لومینسانسی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱]. به سبب تنوع گسترده کاربردها، تلاش‌های قابل توجهی برای ساخت نانو ساختارهای لومینسانس دوپ شده با عناصر خاکی نادر، از جمله فسفرها [۲]، مواد میزبان لیزری [۳]، کاتالیست‌ها و مواد مبدل فرکانس انجام شده است [۴].

نانوبلورهای لومینسانس گادولینیوم اورتوانادات ( $GdVO_4$ ) دوپ شده با عناصر خاکی نادر، از مهم‌ترین موادی به شمار می‌روند که می‌توانند به عنوان فیلتر فرابنفش عمل کنند. پیش‌تر، سنتز پودرهای  $GdVO_4$  از طریق واکنش حالت جامد در دماهای بالا بین  $Gd_2O_3$  و  $NH_4VO_3$  انجام شده است [۵]. روش هیدروترمال یکی از امیدبخش‌ترین روش‌های شیمی محلولی به شمار می‌آید که در آن امکان کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات، یکنواختی فازی و مورفولوژی فراهم است [۶]. تاکنون، نانوذرات  $GdVO_4$  با اشکال مختلفی نظیر سیم، میله و مکعب با موفقیت به روش هیدروترمال ساخته شده‌اند [۷].

در این مقاله، نانوبلورهای صفحه مانند  $GdVO_4:La$  با موفقیت و به وسیله روش هیدروترمال ساده ساخته شدند. نمونه‌های تهیه شده به کمک پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) و طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند.

## ۲- مواد و روش‌ها

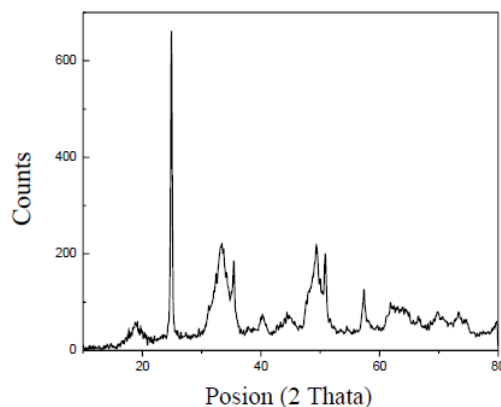
مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش شامل نیترات گادولینیوم هگزاهیدرات، نیترات لانتانیوم هگزاهیدرات، آمونیوم متاوانادات، اتانول، اسید اولئیک، سدیم هیدروکسید و آب دی‌یونیزه بودند. تمامی مواد شیمیایی با خلوص بالا بوده و بدون انجام تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

نانوذرات  $GdVO_4:La$  به روش هیدروترمال ساده ساخته شدند. در ابتدا محلولی شامل ۵/۵ میلی لیتر آب دی‌یونیزه حاوی  $0.03$  گرم  $NH_4VO_3$  و  $0.3$  گرم  $NaOH$  تهیه شد که منجر به تشکیل محلول آبی  $Na_3VO_4$  گردید. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول سورفکتانت شامل اسید اولئیک و اتانول با نسبت حجمی ۱:۱ به آرامی به محلول اولیه افزوده شد. در ادامه، محلولی شامل  $0.02$  گرم از پیش‌ماده‌های  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  و  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $0.02$  میلی مول از مجموع ۱ میلی مول) که در ۱ میلی لیتر آب دی‌یونیزه حل شده بود، به آرامی و در دمای اتاق به محلول اول اضافه شد و هم‌زمان به مدت ۱۵ دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفت. محلول نهایی به یک اتوکلاو ۵۰ میلی لیتری منتقل شده و در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شد. پس از سرد شدن طبیعی اتوکلاو تا دمای اتاق، رسوب سفیدرنگی به دست آمد. رسوب حاصل با اتانول شست‌وشو داده شد، سانتریفیوژ گردید و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در هوا خشک شد. سرانجام شناسایی نانوبلورهای ساخته شده توسط الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی و طیف‌سنج فوتولومینسانس انجام شد.

## ۳- بحث

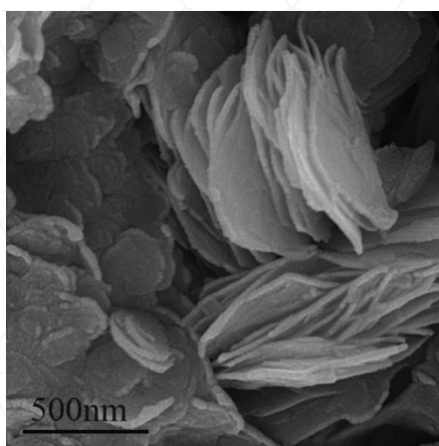
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات  $GdVO_4:La$  را در دمای اتاق نشان می‌دهد. قله‌های تیز مشاهده شده در زوایای  $2\theta$  ۲۴، ۳۳، ۳۵، ۴۹ و ۵۰ درجه به خوبی به صفحات بلوری [۱۰۱]، [۲۰۲]، [۱۱۲]، [۲۲۰]، [۳۱۲] و [۲۱۳] مربوط به فاز تتراگونال  $GdVO_4$  نسبت داده می‌شوند که پارامترهای شبکه آن با مقادیر ارائه شده در کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۲۷۷-۰۲۷۷-۰۲۷۷.

۷۲ تطابق دارد. تیزی قله‌های الگوی XRD بیانگر بلورینگی مناسب نمونه است و پارامترهای شبکه محاسبه شده برابر با  $a = b = 7.19 \text{ \AA}$  و  $c = 6.33 \text{ \AA}$  می‌باشند.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات GdVO4:La.

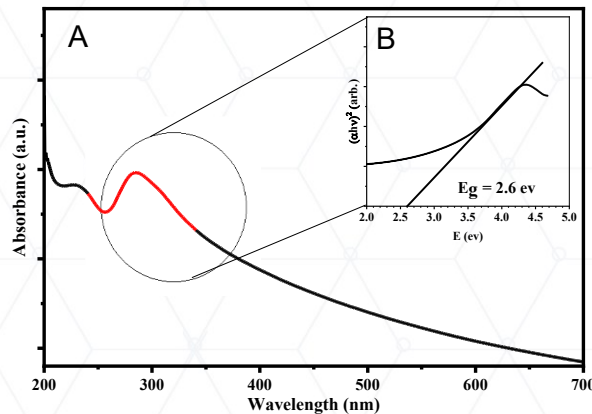
شکل ۲ مورفولوژی و جزئیات ساختاری نانوذرات GdVO4:La را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتز شده از نانوصفحات با شکل مربعی تشکیل شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ضخامت این نانوصفحات حدود ۳۰ نانومتر است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات GdVO4:La.

طیف جذب فرابنفش - مرئی نانوبلورهای GdVO4:La در شکل A-۳ ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، این نمونه قادر به جذب تابش فرابنفش بوده و بیشینه جذب آن در طول موج ۲۸۵ نانومتر رخ می‌دهد، در حالی که در ناحیه مرئی طیف شفافیت بالایی از خود نشان می‌دهد.

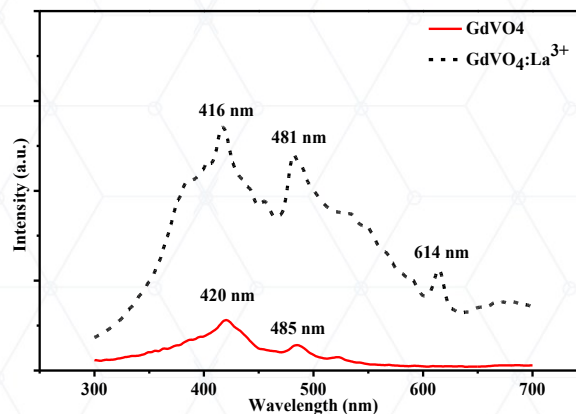
طیف جذب نوری برای تعیین گاف انرژی نانوبلورها مورد استفاده قرار گرفت. با این حال، برآورد دقیق‌تر مقدار گاف انرژی با فرض گذار مستقیم بین نوار ظرفیت و نوار رسانش انجام شد [۸]. برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات از رابطه تاوک و برون‌یابی قسمت خطی نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  برحسب  $h\nu$  استفاده شد. همان‌طور که در شکل B-۳ مشاهده می‌شود گاف انرژی ۲/۶ الکترون‌ولت بدست آمد.



شکل ۳: (A) طیف جذب نانوذرات GdVO<sub>4</sub>:La و (B) منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$

طیف‌سنجی فوتولومینسانس یکی از روش‌های مهم برای بررسی ویژگی‌های نوری مواد به‌شمار می‌رود. طیف‌های گسیلی مربوط به نانوبلورهای GdVO<sub>4</sub> و GdVO<sub>4</sub>:La که در سیکلوهگزان پراکنده شده‌اند و تحت طول موج برانگیزش ۲۸۵ نانومتر ثبت شده‌اند، در شکل ۴ ارائه شده است.

همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، طیف PL نانوبلورهای GdVO<sub>4</sub> گسیل ضعیفی را در بازه طول موج ۴۰۰ تا ۵۵۰ نانومتر نشان می‌دهد، در حالی که طیف PL نانوصفحات GdVO<sub>4</sub>:La دارای قله‌های گسیلی قوی در طول موج‌های ۴۱۶، ۴۸۱ و ۶۱۴ نانومتر است. بنابراین، حضور یون‌های لانتانیم به‌عنوان ناخالصی در جایگاه‌های شبکه‌ای نانوبلورهای GdVO<sub>4</sub> منجر به تغییر در موقعیت قله‌ها و رفتار طیف فوتولومینسانس می‌شود.



شکل ۴: طیف گسیلی نانوذرات GdVO<sub>4</sub> و GdVO<sub>4</sub>:La.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوبلورهای صفحه مانند GdVO<sub>4</sub>:La با موفقیت به روش هیدروترمال ساده سنتز شدند. نتایج ساختاری و مورفولوژیکی تشکیل فاز تتراگونال خالص با مورفولوژی یکنواخت را تأیید کرد. بررسی‌های نوری نشان داد که این نانوکریستال‌ها تابش فرابنفش را جذب کرده و نور مرئی گسیل می‌کنند که بیانگر رفتار مبدل پایین آن‌هاست. از این رو، GdVO<sub>4</sub>:La گزینه‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای نوری و اپتوالکترونیکی محسوب می‌شود.



۵- مراجع

- [1] Fan, W.L., Song, X.Y., Sun, S.X., Zhao, X. 2007. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of zircon-type  $\text{LaVO}_4$  nanowires, *J. Solid State Chem.* 180, 284.
- [2] Higuchi, T., Hotta, Y., Hikita, Y., Maruyama, S., Hayamizu, Y., Akiyama, H., Wadati, H., Hawthorn, D.G., Regier, T.Z., Blyth, R.I.R., Sawatzky, G.A., Hwang, H.Y., 2011.  $\text{LaVO}_4$ : Eu Phosphor films with enhanced Eu solubility, *Appl. Phys. Lett.* 98, 071902.
- [3] Seddon, A.B., Tang, Z., Furniss, D., Sujecki, S., Benson, T.M., 2011. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers, *Opt. Express* 18, 26704.
- [4] Chai, R., Lian, H., Hou, Z., Zhang, C., Peng, C., 2010. Preparation and Characterization of Upconversion Luminescent  $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er (Tm)/PMMA}$  Bulk Transparent Nanocomposites Through in Situ Photopolymerization, *J. Phys. Chem. C* 114, 610.
- [5] Yu, D.C., Ye, S., Peng, M.Y., Zhang, Q.Y., Qiu, J.R., Wang, J., Wondraczek, L., 2011, Efficient near-infrared downconversion in  $\text{GdVO}_4\text{:Dy}$  phosphors for enhancing the photo-response of solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1590.
- [6] Feng, C., Zhang, J., Lang, R., Jin, Z., Wu, Z., Zhang, Z., 2011, Unusual photo-induced adsorption-desorption behaviour of propylene on  $\text{Ag/TiO}_2$  nanotube under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 257, 1864.
- [7] Gavrilovic', T., Jovanovic, D.J., Lujpur, V., Dramicanin, M.D., 2014, Multifunctional Eu and Er/Yb-doped  $\text{GdVO}_4$  nanoparticles synthesized by reverse micelle method. *Sci. Rep.* 4, 4290.
- [8] Callaway, J., 2013, Quantum theory of the solid state, Academic Press, London.