

ساخت نانوبلورهای کلسیم تنگستات و بررسی تاثیر آلایش لانتانیوم بر ساختار بلوری و گسیل نوری آن‌ها

زهره چمن زاده^{۱*}، محمد صادقی^۱
۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان
*z.chamanzadeh@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوبلورهای CaWO_4 خالص و آلاییده با مقادیر مختلف یون لانتانیوم با روش هیدروترمال ساخته و خواص ساختاری و نوری آن‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار تتراگونال با گروه فضایی $I4_1/a$ بوده و آلایش La^{3+} موجب تغییر فاز بلوری نشده است. آنالیزهای FESEM و EDS به ترتیب مورفولوژی کلوخه‌ای ذرات و ورود موفق یون لانتانیوم به ساختار CaWO_4 را تأیید کردند. بررسی طیف جذبی فرابنفش-مرئی بیانگر جذب قوی در ناحیه فرابنفش و گاف انرژی مستقیم وسیع حدود $5/32$ الکترون ولت بود. نتایج فوتولومینسانس نشان داد که آلایش لانتانیوم با ایجاد ترازهای نقص، موجب تعدیل گسیل ذاتی شبکه شده و بیشینه شدت تابش در غلظت ۴ درصد آلایش حاصل می‌شود.

کلیدواژه‌ها: فوتولومینسانس، هیدروترمال، آلایش، لانتانیوم

Synthesis of Calcium Tungstate Nanocrystals and Investigation of the Effect of Lanthanum Doping on Their Crystal Structure and Optical Emission

Zohreh Chamanzadeh^{1*}, Mohammad Sadeghi¹

¹ School of physics, Damghan university, Damghan
z.chamanzadeh@du.ac.ir

Abstract

In this study, pure and lanthanum-doped CaWO_4 nanocrystals with varying La^{3+} concentrations were synthesized via a hydrothermal method, and their structural and optical properties were investigated. XRD results indicated that all samples crystallized in a tetragonal structure with the $I4_1/a$ space group, and La^{3+} doping did not induce any phase transformation. FESEM and EDS analyses confirmed the agglomerated morphology of the particles and the successful incorporation of lanthanum ions into the CaWO_4 lattice, respectively. UV-Vis absorption spectra revealed strong absorption in the ultraviolet region and a wide direct band gap of approximately 5.32 eV. Photoluminescence studies demonstrated that lanthanum doping modulates the intrinsic lattice emission by introducing defect levels, with the maximum emission intensity observed at 4% doping concentration.

Keywords: Photoluminescence, Hydrothermal, Doping, Lanthanum

۱- مقدمه

نانوذرات از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی با مواد بلوری توده‌ای با ترکیب شیمیایی یکسان تفاوت دارند. به‌ویژه، خواص نوری نانوبلورها به اندازه و شکل آن‌ها وابسته است. همچنین، ویژگی‌های لومینسانس آن‌ها به مسیر سنتز نیز بستگی دارد [۱]. از این‌رو، اندازه نانوذرات دوپ شده با یون‌های لانتانیدی بر شدت طیف‌های لومینسانس و سینتیک واپاشی مواد تأثیرگذار است [۲]. ذرات در مقیاس نانومتری نه تنها خواص نوری نوینی از خود نشان می‌دهند [۳]، بلکه دارای ویژگی‌های مغناطیسی [۴]، الکترونیکی، کاتالیستی [۵] و مکانیکی متمایزی نیز هستند [۶]. بنابراین، این مواد می‌توانند در طیف گسترده‌ای از کاربردهای متنوع مورد استفاده قرار گیرند [۷]. در این میان، نانوساختارهای تنگستات کلسیم (CaWO_4) به عنوان یک ماده با ساختار شیلیت و پایداری حرارتی بالا، به عنوان میزبان جذابی برای بهینه‌سازی خواص نوری شناخته شده است. CaWO_4 از واحدهای WO_4^{2-} تشکیل شده که می‌تواند جذب نور فرابنفش و گسیل نور مرئی را تسهیل کند و لذا برای مواد فاسفوری و کاربردهای فوتوکاتالیز نیز مناسب است [۸]. از سوی دیگر، نانوذرات آلاینده با یون‌های خاکی کمیاب به دلیل خاصیت نوری شگفت انگیزشان توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. جانشانی با یون‌های لانتانید نظیر Dy^{3+} و Er^{3+} نه تنها شدت لومینسانس را افزایش می‌دهد، بلکه خواص اپتیکی و پایداری حرارتی را نیز بهبود می‌بخشد. به عنوان مثال، مطالعات اخیر روی $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ نشان داده‌اند که ویژگی‌های طیفی این سیستم برای کاربردهای نوری بهینه شده است.

در این پژوهش به منظور ساخت نانوبلورهای کلسیم تنگستات خالص و آلاینده با ناخالصی لانتانیوم از روش هیدروترمال استفاده شد. سپس به شناسایی ویژگی‌های ساختاری و نوری نانوبلورهای ساخته شده پرداخته شد و تاثیر تغییر میزان یون‌های لانتانیوم بر خواص ساختاری و فوتولومینسانس نانوبلورها مورد بررسی قرار گرفت.

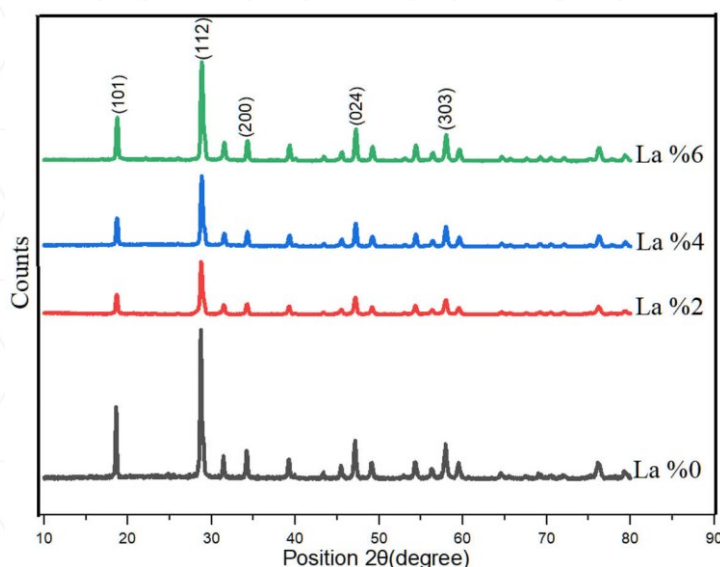
۲- مواد و روش‌ها

نانوذرات CaWO_4 خالص و $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{La}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) به روش هیدروترمال ساخته شدند. در یک آزمایش، ابتدا مقدار 0.3571 g سدیم سیترات در 20 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده حل شد. سپس مقدار 0.1150 g از کلسیم نیترات و 0.031 g از لانتانیوم استات، در یک بشر حاوی 10 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده در حال چرخش اضافه شد و پس از حل شدن به محلول اول اضافه گردید. در ادامه 0.1649 g از سدیم تنگستات در 10 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده حل می‌شود و به محلول قبلی اضافه گردید و در نهایت به مدت یک ساعت با سرعت 500 دور در دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفت. محلول نهایی درون اتوکلاو قرار گرفت و در دمای 160 درجه سانتی گراد و به مدت 120 دقیقه نکه داری 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 60 درجه سانتی گراد در هوا خشک شد. سرانجام نمونه‌ها به مدت دو ساعت در دمای 600 درجه سانتی گراد بازپخت شد. سپس به شناسایی ساختاری و نوری نانوبلورهای ساخته شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی و طیف‌سنج فوتولومینسانس پرداخته شد.

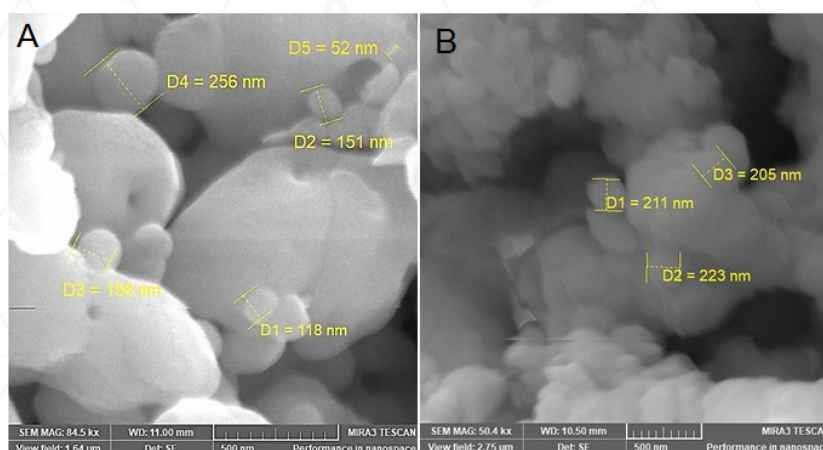
۳- بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوبلورهای CaWO_4 خالص و آلاینده با یون‌های لانتانیوم را نشان می‌دهد. الگوی XRD همه نمونه‌ها با کارت استاندارد JCPDS به شماره (۹۶۲۷-۹۰۰-۹۶) با ثابت شبکه $a=b=c=5.26$ آنگستروم مطابقت دارد که بیانگر ساختار تتراگونال CaWO_4 با گروه فضایی $I41/a$ می‌باشد. بازتاب‌های براگ دارای قله‌های تیزی در حدود زوایای (2θ) ۱۸، ۲۸، ۳۴، ۴۷ و ۵۷ درجه و به ترتیب مربوط به صفحات بلوری [۱۰۱]، [۱۱۲]، [۲۰۰]، [۰۲۴] و [۳۰۳] هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن ناخالصی La موقعیت قله‌ها تغییری پیدا نکرده ولی با افزایش میزان ناخالصی، شدت پیک‌ها

کاهش پیدا کرده است، که این امر نشان دهنده کاهش نظم شبکه بلوری می باشد در حضور مقادیر زیاد ناخالصی است. برای تعیین اندازه بلورک نانوبلورهای ساخته شده از رابطه دبای شرر استفاده شد. اندازه متوسط نانوبلورکها در نمونه CaWO_4 خالص و $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{La}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) به ترتیب ۴۶/۲۳، ۳۳/۵۴، ۲۹/۸۷، ۳۰/۵۳ نانومتر به دست آمد. ملاحظه می شود که در حضور ناخالصی لانتانیوم، اندازه دانه بلورکها کاهش یافته است.

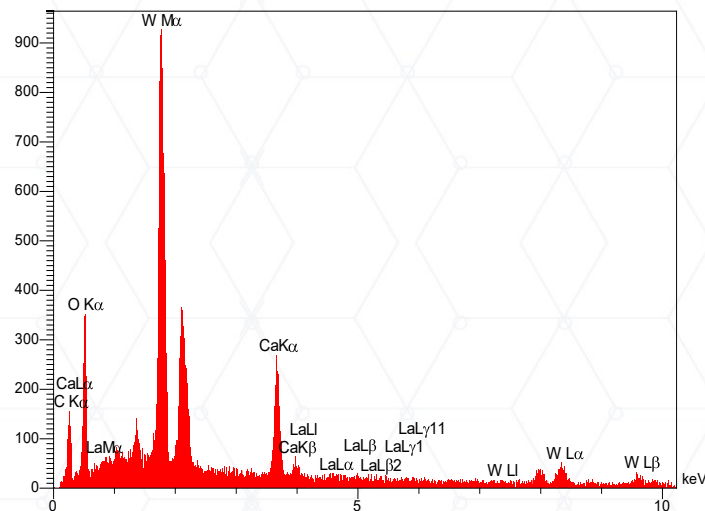


شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات CaWO_4 خالص و آلائیده با یون های لانتانیوم



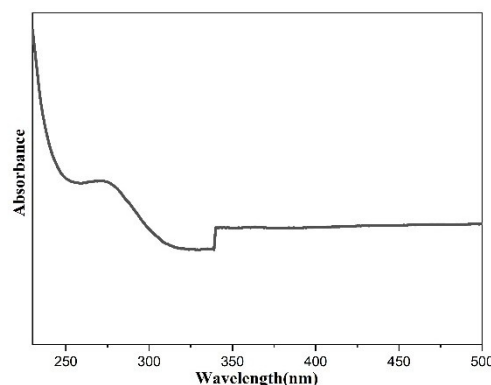
شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوبلورهای CaWO_4 (A : خالص و (B آلائیده با یون لانتانیوم

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوبلورهای CaWO_4 خالص و آلائیده با یون لانتانیوم را نشان می دهد. دیده می شود که ساختار کلوخه ای و با اندازه های بزرگ با قطر تقریبی ۱۵۰ الی ۲۰۰ نانومتر و احتمالا تشکیل شده از ذرات ریزتر است. برای بررسی موفقیت آمیز بودن فرآیند آلائش لانتانیوم در ساختار کلسیم تنگستات از طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد و در شکل ۳ نشان داده شده است. حضور قله های مشخص مربوط به عنصر لانتانیوم در کنار عناصر اصلی ترکیب (O، W، Ca) تاییدی بر ورود موفق عنصر La به ساختار CaWO_4 است.



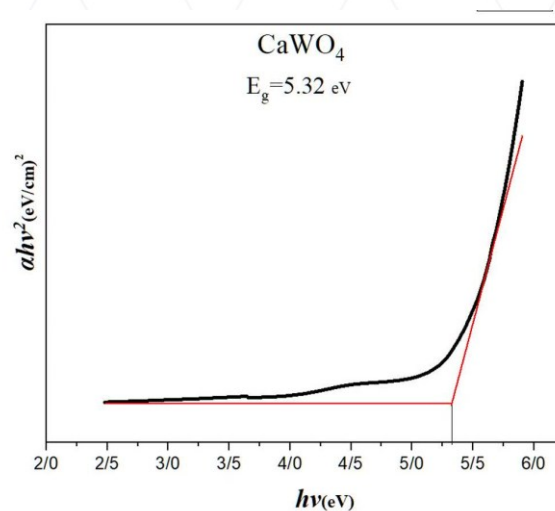
شکل ۳: طیف EDS نانوبلورهای CaWO_4 آلائیده با یون لانتانیم

طیف جذب فرابنفش - مرئی نانوبلورهای CaWO_4 در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، این نمونه قادر به جذب تابش فرابنفش بوده و بیشینه جذب آن در ناحیه ۲۷۰ الی ۲۸۰ نانومتر بیشینه جذب قوی مشاهده شده که مربوط به انتقال الکترونی درون مولکولی WO_4^{2-} می‌باشد در حالی که در ناحیه مرئی طیف شفافیت بالایی از خود نشان می‌دهد. کاهش جذب پس از پیک ۲۷۴ نانومتر تا حدود ۳۴۰ نانومتر به دلیل پایان یافتن انتقال بار لیگاند به فلز است. سپس، با رسیدن فوتون‌ها به انرژی متناظر با باندگپ CaWO_4 (حدود ۳۴۰ نانومتر)، جذب نوری ناشی از انتقال نوار به نوار آغاز می‌شود که به صورت یک «لبه جذب» یا پله در طیف مشاهده می‌گردد.



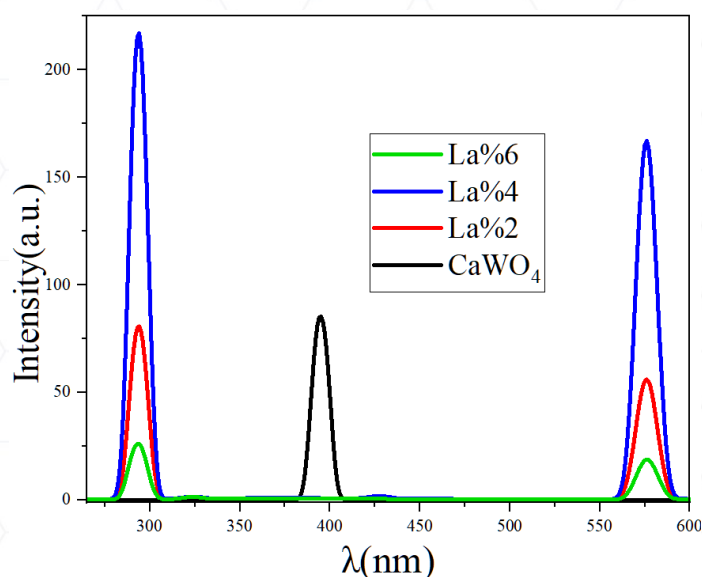
شکل ۴: طیف جذب نانوذرات CaWO_4

گاف انرژی نانوذرات از رابطه تاوک و برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ محاسبه شد و در شکل ۵ نشان داده شده است. گاف انرژی مستقیم وسیع ۵/۳۲ الکترون‌ولت بدست آمد.



شکل ۵: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای محاسبه گاف انرژی

به منظور بررسی بیشتر خواص نوری نانوبلورها، از طیف سنجی فوتولومینسانس استفاده شد و اثر تغییر میزان یون لانتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. طیف گسیلی نانوبلورهای CaWO₄ خالص و آلاییده با مقادیر مختلف لانتانیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نمونه خالص تنها دارای یک قله گسیلی پهن در ناحیه آبی-بنفش (حدود ۴۰۰ نانومتر) است که به انتقال بار درون گروه‌های $[WO_4]^{2-}$ نسبت داده می‌شود و بیانگر گسیل ذاتی شبکه‌ی میزبان است.



شکل ۶: طیف گسیلی نانوذرات CaWO₄ خالص و آلاییده با یون های لانتانیوم

با افزودن یون‌های La به ساختار کریستالی، شدت این گسیل شبکه‌ای به‌طور محسوسی کاهش یافته که این امر ناشی از ایجاد اعوجاج شبکه‌ای و افزایش مسیرهای واپاشی غیرتابشی است و همزمان قله‌های جدیدی در ناحیه‌ی فرابنفش (حدود ۳۰۰ نانومتر) و مرئی (حدود ۵۸۰ نانومتر) ظاهر می‌شوند که به ترازهای نقص، به‌ویژه جای‌خالی‌های اکسیژن القاشده توسط جانشانی La^{3+} نسبت داده می‌شوند. شدت فوتولومینسانس با افزایش درصد آلاینش La ابتدا افزایش یافته و در غلظت ۰.۴٪ به حداکثر خود رسید. این پدیده نشان‌دهنده‌ی بیشینه‌ی بهره‌کوانتومی در این درصد است. با افزایش بیشتر تا ۰.۶٪، کاهش در شدت تابش مشاهده شد که ناشی از پدیده‌ی خاموشی یا غیرفعال شدن تابش در اثر برهم‌کنش‌های غیرتابشی بین یون‌های نزدیک به هم می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که آلاینش لانتانیوم می‌تواند خواص فوتولومینسانس $CaWO_4$ را به‌طور مؤثری تغییر دهد و با بهینه‌سازی درصد آلاینش، می‌توان عملکرد نوری آن را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی، حسگرهای نوری یا فسفرهای نوری بهبود بخشید.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار، نانوبلورهای $CaWO_4$ خالص و آلاینده با یون لانتانیوم با موفقیت سنتز شدند. نتایج XRD نشان داد که آلاینش لانتانیوم موجب تغییر فاز بلوری نشده و ساختار اصلی $CaWO_4$ حفظ می‌شود. با افزایش میزان آلاینش، اندازه بلورک‌ها کاهش یافته و بی‌نظمی شبکه‌ای افزایش پیدا کرده است. بررسی‌های نوری بیانگر جذب قوی در ناحیه فرابنفش و گاف انرژی وسیع برای نانوبلورهای $CaWO_4$ می‌باشد. نتایج فوتولومینسانس نشان داد که آلاینش لانتانیوم می‌تواند شدت و موقعیت گسیل نوری را بهینه‌سازی کرده و بیشترین شدت تابش در غلظت ۴ درصد آلاینش حاصل می‌شود.

۵- تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه دامغان در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.

۶- مراجع

- [1] Li, G., Jiang, S., Liu, A., Ye, L., Ke, J., Liu, C., Chen, L., & Liu, Y. (2023). Proof of crystal-field-perturbation-enhanced luminescence of lanthanide-doped nanocrystals through interstitial H^+ doping. *Nature Communications*, 14, 5870.
- [2] Silva, J. V. M., Botelho, I. T. D., Almeida, M. L. da C., Ferreira, S. R. B., & Ferreira, W. S. (2025). Computational Study of Optical Properties of Calcium Tungstate ($CaWO_4$) Based on Density Functional Theory (DFT). *Physical Science International Journal*, 29(4), 133–142.
- [3] Abdullah, M., Obayedullah, M., Shuvo, M. S. I., Abul Khair, M., Hossain, D., & Nahidul Islam, M. (2025). A review on multifunctional applications of nanoparticles: Analyzing their multi-physical properties. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100635.
- [4] Suhas, K. S., Reddy, V. K., Reddy, T., & Pai, Y. (2026). A comprehensive review on nanoparticles: classification, properties, and mechanical effects. *Discover Materials*, 6, 4.
- [5] Dudchenko, N., Pawar, S., Perelshtein, I., & Fixler, D. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis and applications in optics and nanophotonics. *Materials*, 15(7), 2601.
- [6] Kiran, R., Kamath, N., Sayyed, M. I., Almuqrin, A. H., & Kamath, S. D. (2025). A review of recent developments in rare earth-doped nanophosphors for emerging technological applications. *RSC Advances*, 15, 20040–20060.
- [7] Kiran, R., Kamath, N., Sayyed, M. I., Almuqrin, A. H., & Kamath, S. D. (2025). A review of recent developments in rare earth-doped nanophosphors for emerging technological applications. *RSC Advances*, 15, 20040–20060.
- [8] Xu, D., Li, C., Li, W., Lin, B., & Lv, R. (2023). Recent advances in lanthanide-doped up-conversion probes for theranostics. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1036715.