

بررسی اثر افزودن باریم بر ریزساختار و خواص نورتابی تنگستات کلسیم

فاطمه رشیدی^۱، رحیم نقی‌زاده^۱، حمیدرضا رضایی^۱، مهدی قهاری^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،^۲ موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه نانو مواد و نانو پوشش

maghizadeh@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، ذرات تنگستات کلسیم (CaWO_4) و تنگستات کلسیم حاوی باریم ($\text{CaWO}_4 \cdot \text{Ba}^{2+}$) به روش رسوبی و با استفاده از مواد اولیه CaCl_2 ، Na_2WO_4 ، BaCl_2 سنتز گردید. برای بررسی نمونه‌های سنتز شده، آنالیزهای مختلف فاز (XRD)، ریزساختاری (SEM)، و نورتابی انجام شد. نتایج نشان داد که کلسینه کردن رسوب تنگستات کلسیم در دمای 500°C و به مدت ۳ ساعت، منجر به بهبود بلورینگی و افزایش اندازه بلورک‌های ذرات سنتز شده می‌گردد و با ورود باریم به شبکه تنگستات کلسیم، گاف انرژی ذرات تنگستات کلسیم افزایش و همچنین شدت نشر نورتابی ذرات CaWO_4 کاهش می‌یابد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ خرداد ۱۳۹۴

پذیرش: ۱ بهمن ۱۳۹۴

کلید واژه:

CaWO_4 ، $\text{CaWO}_4 \cdot \text{Ba}^{2+}$

نورتابی، روش رسوبی

۱- مقدمه و مروری بر منابع

تنگستات‌های فلزات دو ظرفیتی $(\text{MWO}_4)\text{M}$ ، براساس اندازه کاتیون، می‌توانند در ساختارهای شلایت^۱ و یا ولفرامیت^۲ متبلور شوند. در صورتی که شعاع یونی کاتیون M^{2+} بزرگتر از 0.77\AA باشد، مثل Ca ، Ba ، Pb و Sr فرم ساختاری تتراگونال که آن را شلایت می‌نامند، را تشکیل می‌دهند که در آن‌ها تنگستن در مرکز یک تتراهدرال و یون‌های دو ظرفیتی ذکر شده، در هشت وجهی‌های تشکیل شده از یون‌های اکسیژن، قرار دارند در حالی که اگر شعاع

یونی کاتیون در آن‌ها کوچکتر از 0.77\AA است مثل Fe ، Co ، NiZn و Mg در ساختار مونوکلینیک که آن را ولفرامیت می‌نامند، متبلور می‌شوند. در این ساختمان، اتم‌های تنگستن و کاتیون‌های دو ظرفیتی، هر دو درون هشت وجهی‌های اکسیژنی قرار دارند. در واقع تفاوت بین دو ساختار ولفرامیت و شلایت در این است که در ساختار شلایت، هر اتم تنگستن توسط ۴ اتم اکسیژن احاطه شده در حالی که در ساختار ولفرامیت، ۶ اتم اکسیژن، اتم تنگستن را احاطه می‌کنند [۱-۴].

از تنگستات کلسیم در زمینه‌هایی چون نورتابی، ترمولومینسانس و به عنوان میزبان لیزر استفاده می‌شود و از طرفی به دلیل خاصیت فسفرسانس آبی برتر آن (433 nm)،

^۱ Scheelite

^۲ Wolframite



در اسیلوسکوپها و همچنین به عنوان مواد سینتیلاتوری برای تشخیص پرتوهای x و γ از آن استفاده می‌شود [۵]. بلورهای CaWO_4 زمانی که با یون‌های دیگری چون لاتانیدها و فلزات انتقالی دوپ شوند، می‌توانند از طریق تحریک با نور با یک طول موج، تابش‌های چند رنگی^۱ نشر کند که به این ترتیب دارای قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلفی چون دستگاه‌های روشنایی حالت جامد و همچنین برجسب‌های نورتاب^۲ خواهد بود [۶] برای مثال ادغام یون‌های یورویوم (Eu^{3+}) یا تربیم (Tb^{3+}) در شبکه بلوری CaWO_4 به دلیل ایجاد مراکز نشری که نور سبز و قرمز را تولید می‌کنند، منجر به اصلاح طیف نورتابی CaWO_4 می‌گردد [۷]. هو^۳ و همکارانش [۸] به منظور بهبود خواص نوری تنگستات کلسیم، از دوپ روی در آن استفاده کردند. این محققین، نانو بلورهای $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$ را که x برابر با ۰، ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵، ۰/۲۰، ۰/۳۰، ۰/۳۳، ۰/۴۰ و ۰/۴۰ با روش محلول شیمیایی سنتز کردند و نتایج پژوهش‌های آن‌ها نشان می‌دهد که با افزایش درصد روی دوپ شده در ساختار تنگستات کلسیم، مقادیر گاف انرژی از ۴/۹۹ eV تا ۳/۹۸ eV کاهش یافته و همچنین میزان نشر نورتابی کاهش می‌یابد.

هدف از این پژوهش سنتز ذرات تنگستات کلسیم با روش رسوبی و بررسی اثر افزودن باریم، بر روی ریزساختار و خواص نورتابی تنگستات کلسیم بود.

۱-۱- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، برای سنتز کلسیم تنگستات از سدیم

تنگستات دو آبه ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، کلرید کلسیم بدون آب (CaCl_2) و باریم کلرید چهارآبه ($\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) تهیه شده از شرکت مرک و با خلوص بالای ۹۹٪ استفاده شد. ابتدا ۰/۰۶ مول تنگستات سدیم و ۰/۰۶ مول کلرید کلسیم به طور مجزا در ۵۰ ml آب مقطر حل شد. در ادامه محلول کلرید کلسیم (با $\text{pH}=11$) به محلول تنگستات سدیم (با $\text{pH}=10$) به صورت قطره قطره و همراه با همزدن پیوسته به وسیله همزن مغناطیسی، اضافه شد و پس از آن به منظور همگن سازی بیشتر، به مدت یک ساعت همزدن ادامه یافت. به منظور تکمیل واکنش مواد اولیه با هم، این رسوب و محلول بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شده و سپس چهار بار با تعداد دور ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد تا رسوب بدست آمده، از یون‌هایی چون کلر و سدیم جدا گردد و در ادامه رسوب بدست آمده، در دمای ۱۰۰ درجه و در اتمسفر هوا، به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس رسوب بدست آمده، در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شد.

برای سنتز تنگستات کلسیم دوپ شده با باریم با درصدهای مختلف باریم (۳، ۵ و ۱۵ درصد مولی) نیز، ابتدا براساس استوکیومتری کلسیم در ساختار تنگستات کلسیم (CaWO_4) و جایگزینی کلسیم با باریم ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$)، مقادیر مورد نیاز از مواد اولیه تعیین گردید و پس از انحلال کلرید کلسیم در ۵۰ ml آب مقطر، کلرید باریم در آن حل شد و سپس این محلول به صورت قطره قطره و همزمان با همزدن پیوسته با همزن مغناطیسی، به محلول سدیم تنگستات اضافه شد و پس از

¹ Multi-color

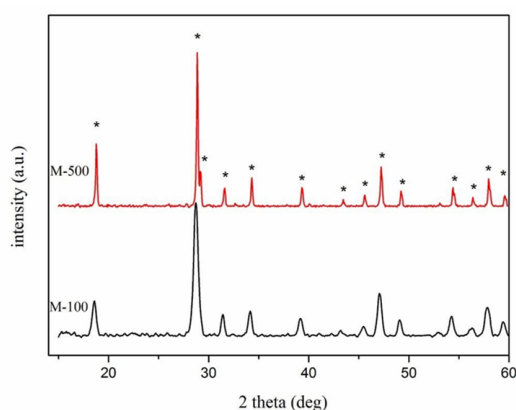
² Luminescent labels

³ Wanbiao Hu



۲- نتایج و بحث

الگوی XRD نمونه‌های M-100 و M-500 (شکل ۱)، با الگوی XRD مربوط به تنگستات کلسیم با کارت با شماره ۰۰۰۴۱۱۴۳۱ مطابقت دارد و همانطور که مشاهده می‌شود این دو نمونه تک فاز و خالص بوده و در یک ساختار شلایت (تتراگونال) با پارامترهای شبکه $a=b=5/2429 \text{ \AA}$ و $c=11/3730 \text{ \AA}$ متبلور شده‌اند. با کلسینه کردن در دمای 500°C شدت پیک‌ها افزایش یافته و پیک‌ها تیزتر شده‌اند و پهنای آن‌ها کاهش یافته است و از طرفی، پیک‌های جدیدی در الگوی XRD ظاهر شده است که این امر ناشی از افزایش بلورینگی ایجاد شده به واسطه عملیات حرارتی است و شایان ذکر است که پیک‌های تفرق تیز و قوی نشان دهنده نظم ساختاری در محدوده زیاد^۱ است [۶]. علاوه بر این، کاهش پهنای پیک‌های الگوی XRD نیز نشان دهنده رشد بلورک‌ها است که با استفاده از رابطه شرر و محاسبه شده از روی پیک صفحه (112)، اندازه بلورک نمونه M-100 برابر با $21/8 \text{ nm}$ و برای نمونه M-500 برابر با $47/9 \text{ nm}$ محاسبه می‌گردد.



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های M-500 و M-100.

آن، یک ساعت هم‌زدن ادامه یافت. و پس از پیرسازی به مدت ۲۴ ساعت، چهار بار با تعداد دور ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و پس از خشک شدن در دمای 100°C درجه، در اتمسفر هوا و به مدت ۲۴ ساعت، در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شد. در جدول ۱ کد گذاری نمونه‌های سنتز شده توضیح داده شده است.

جدول ۱- نام‌گذاری نمونه‌های سنتز شده با روش رسوبی

کد نمونه	دما	نوع و درصد مولی عنصر دوپ شده
M-100	۱۰۰	-
M-500	۵۰۰	-
MB3-500	۵۰۰	۳ درصد باریم
MB5-500	۵۰۰	۵ درصد باریم
MB15-500	۵۰۰	۱۵ درصد باریم

۱-۲- آزمون‌ها

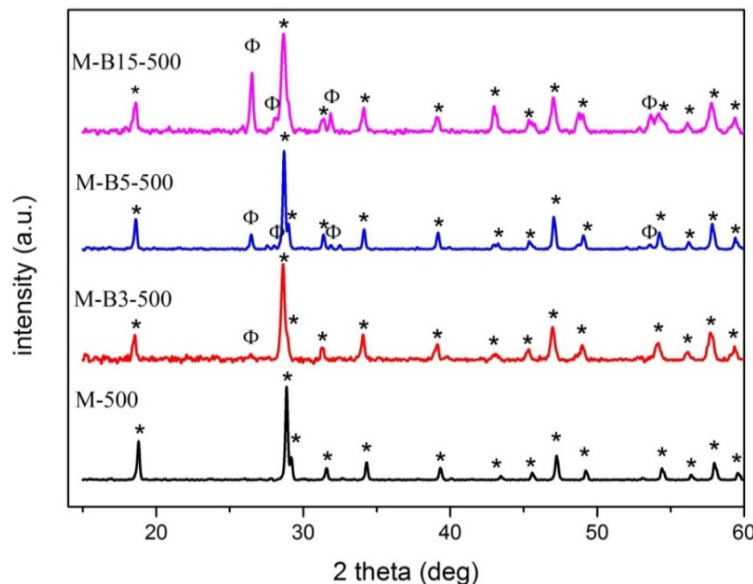
برای بررسی فازی نمونه‌های سنتز شده آنالیز XRD توسط دستگاه XPert Pro MPD ساخت شرکت PANalytical مدل ۲۰۰۹، برای بررسی ریز ساختاری آنالیز SEM توسط میکروسکوپ مدل TESCAN VEGA/XMU و ساخت کشور آلمان، برای بررسی خواص نوری، میانکشی نمونه‌ها با نور فرابنفش و همچنین تعیین گاف انرژی نمونه‌های سنتز شده، آنالیز DRS در محدوده طول موج فرابنفش - مرئی ($200-700 \text{ nm}$) و با دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (MPC-2200) و آنالیز نورتایی نیز با دستگاه PerkinElmer-LS55 و طول موج برانگیختگی 325 nm انجام شد.

¹ Long-range



تنگستات کلسیم کمتر می‌شود که این مشاهدات حاکی از این است که در نمونه با ۳ درصد باریم، بخشی از کلسیم توسط باریم دوپ و جایگزین شده و البته بخش دیگری از باریم، تبدیل به تنگستات باریم شده است و با افزایش درصد باریم، درصد بیشتری از باریم تبدیل به تنگستات می‌گردد. شایان ذکر است که پیک اصلی مربوط به فاز تنگستات باریم در زاویه 2θ برابر با $26/45^\circ$ و مربوط به صفحه بلوری (112) قرار دارد.

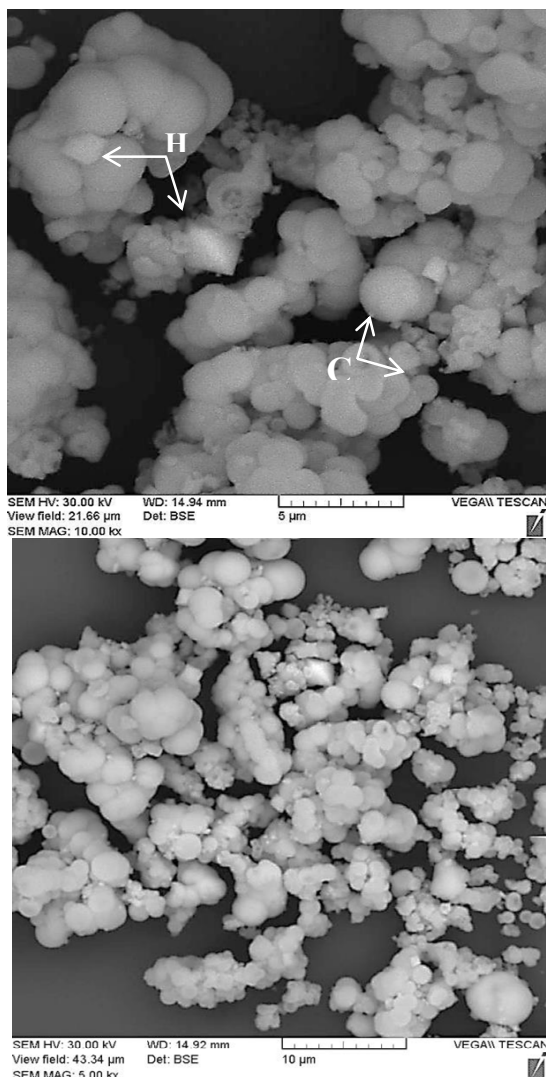
نتایج آنالیز XRD نمونه‌های CaWO_4 دوپ شده با باریم کلسینه شده در 500°C ، در شکل ۲ آورده شده است. در این شکل، نمونه‌های دوپ شده با باریم نسبت به پیک‌های تنگستات کلسیم با مقداری جابجایی دیده می‌شوند. البته پیک‌هایی مربوط به تنگستات باریم با ساختار تتراگونال و مطابق با کارتهای JCPDS با شماره ۰۰۰۴۳۰۶۴۶ نیز مشاهده می‌شود. علاوه بر این، ملاحظه می‌شود که با افزایش درصد باریم، به تدریج شدت پیک‌های مربوط به تنگستات باریم بیشتر می‌شود و در مقابل شدت پیک‌های



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های CaWO_4 دوپ شده با باریم و کلسینه شده در 500°C (پیک‌های با علامت * مربوط به فاز CaWO_4 و پیک‌های با علامت Φ مربوط به فاز BaWO_4 است).

توجیه است. همچنین، با توجه به اینکه شعاع یونی باریم ($1/42\text{\AA}$) بزرگ‌تر از شعاع یونی کلسیم ($1/12\text{\AA}$) می‌باشد [۹]، جایگزینی کلسیم توسط باریم، منجر به افزایش حجم سلول واحد، تغییر طول پیوندها و فاصله بین صفحات و بنابراین جابجایی پیک‌های الگوی XRD تنگستات کلسیم به سمت‌های کوچکتر می‌گردد. علاوه بر این،

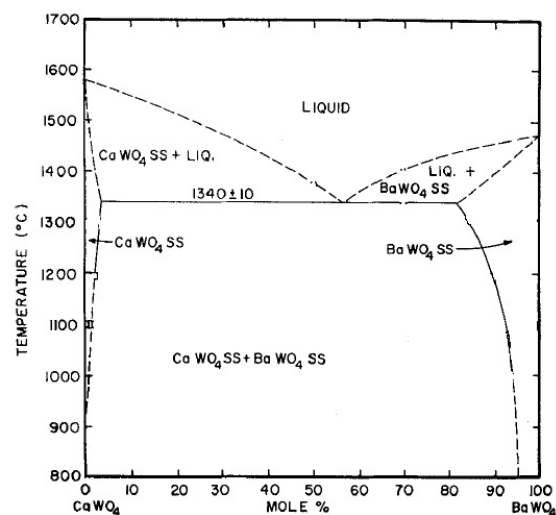
براساس دیگرام فازی $\text{CaWO}_4\text{-BaWO}_4$ (شکل ۳) و همچنین با توجه به اینکه حجم سلول واحد تنگستات باریم $400/21\text{\AA}$ و حجم سلول واحد تنگستات کلسیم برابر با $321/63\text{\AA}$ است، می‌توان گفت که با وجود ساختار بلوری یکسان، حلالیت تنگستات باریم در تنگستات کلسیم بسیار محدود است و بنابراین تشکیل فاز ثانویه BaWO_4 قابل



شکل ۴- تصاویر SEM (حاصل از الکترون برگشتی) نمونه M-B5-500.

با توجه به نمودار DRS نمونه‌ی M-500 و نمونه‌های دوپ شده با باریم (شکل ۵)، بالاترین میزان جذب نور نمونه M-500، در محدوده ۲۴۰-۳۵۰ nm است، در حالی که برای نمونه‌های دوپ شده با باریم، بالاترین میزان جذب در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ nm قرار دارد و همچنین مشاهده می‌شود که با دوپ باریم در تنگستات کلسیم پیک نمودار به سمت طول موج‌های کمتر جابجا شده و از طرفی شیب

حلالیت محدود باریم در تنگستات کلسیم، براساس قوانین تشکیل محلول جامد جانشینی نیز قابل توجیه است، زیرا اختلاف شعاع کاتیونی نسبی باریم نسبت به کلسیم حدود ۲۶٪ است.



شکل ۳- دیاگرام فازی $CaWO_4$ - $BaWO_4$ [۱۰].

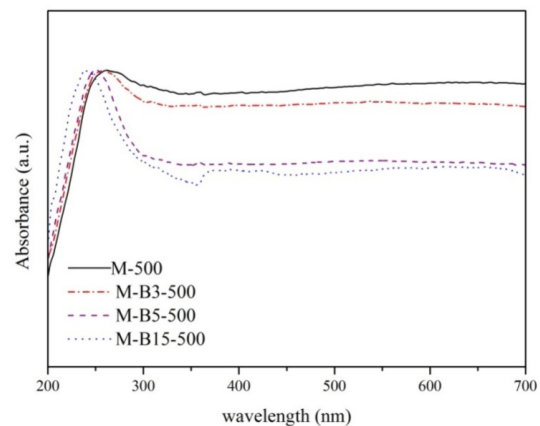
براساس تصویر SEM (حاصل از الکترون برگشتی) نمونه M-B5-500 (شکل ۴) در ریز ساختار این نمونه، احتمالاً، ذرات هرمی شکل (H) قطر بزرگ $2/8 - 1/5 \mu m$ و قطر کوچک $1/9 - 1/5 \mu m$ که روشن‌تر هستند مربوط به فاز تنگستات باریم و ذرات کروی شکل (C) با قطر $2/5 - 0/8 \mu m$ مربوط به فاز تنگستات کلسیم دوپ شده با باریم مشاهده می‌شود. علاوه بر این مشاهده می‌شود که با وجود انجام عملیات هم زدن مکانیکی و اعمال آلتراسونیک و استفاده از اتانول برای پراکنده کردن ذرات، باز هم ذرات به هم چسبیده‌اند و آگلومره‌هایی را تشکیل داده‌اند که این امر را می‌توان ناشی از بالا بودن انرژی سطحی ذرات دانست که با چسبیدن به هم تمایل به کاهش انرژی سیستم دارند [۶].



که در این رابطه، α ضریب جذب^۲، h ثابت پلانک^۳، ν فرکانس فوتون^۴، E_g گاف انرژی^۵، B عددی ثابت است که به طبیعت ماده بستگی دارد و n نیز، عددی ثابت و وابسته به انتقالات الکترونی است بطوریکه برای انتقالات مستقیم مجاز^۶ $n=1/2$ در حالی که برای انتقالات غیر مستقیم مجاز^۷ $n=2$ است و در مورد تنگستات‌های با ساختار شلایت که دارای انتقالات الکترونی مستقیم مجاز هستند، برابر با 0.5 در نظر گرفته می‌شود. بنابراین با استفاده از نتایج آنالیز DRS و رسم نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ و با رسم مماس بر این منحنی و محاسبه محل تقاطع آن با محور افقی، می‌توان گاف انرژی هر نمونه را بدست آورد [۱۳].

شایان ذکر است که به واسطه افزایش عیوب موجود در شبکه و اعوجاج^۸ چند وجهی‌های موجود در ساختار تتراگونال تنگستات کلسیم، گاف انرژی نمونه‌های دوپ شده با باریم بیشتر از تنگستات کلسیم می‌باشد (جدول ۲) [۶]، از طرفی حضور ذرات $BaWO_4$ ، با گاف انرژی $(5/26\text{ eV})$ [۹] بزرگتر از گاف انرژی تنگستات کلسیم $(4/9-4/5\text{ eV})$ [۱۵] [۱۶] نیز می‌تواند دلیلی بر افزایش گاف انرژی، با افزایش درصد باریم دوپ شده باشد. مقدار گاف انرژی بدست آمده برای $CaWO_4$ خالص نیز کمتر از مقادیر گزارش شده در مراجع $(4/9-4/5\text{ eV})$ [۱۵] [۱۶] و برابر با گاف انرژی TiO_2 $(3/2\text{ eV})$ [۱۶] است که این امر می‌تواند ناشی از بی‌نظمی‌ها و عیوب موجود در شبکه تنگستات کلسیم سنتز شده باشد [۱۷].

نمودار بیشتر می‌شود و همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش درصد باریم، میزان افزایش شیب نیز بیشتر می‌شود. جذب مشاهده شده در طیف مربوط به تنگستات کلسیم و نمونه‌های دوپ شده مربوط به انتقال بار (الکترون) از اکسیژن به فلز تنگستن ($O \rightarrow W$) درون گروه‌های $(WO_4)^{2-}$ است [۱۱] و با دوپ باریم در ساختار $CaWO_4$ ، یون‌های Ba^{2+} دوپ شده در ساختار، وارد شبکه بلوری شده و باعث افزایش گاف انرژی شده و الکترون‌های آزاد در تراز ظرفیت مقید می‌شوند و بنابراین این الکترون‌ها به سختی می‌توانند حرکت کنند و به تراز هدایت برانگیخته شوند و در نتیجه پیک جذب نمونه‌های دوپ شده با باریم به سمت طول موج‌های کمتر، جابجا می‌شود و شیب نمودار بیشتر می‌شود [۱۲].



شکل ۵- منحنی‌های DRS نمونه‌های دوپ شده با درصد‌های مختلف باریم.

برای بدست آوردن گاف انرژی نمونه‌های سنتز شده نیز، از رابطه وود-تاوک^۱ (رابطه زیر) استفاده می‌شود.

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

¹ Wood and Tauc

² Absorbance Coefficient

³ Planck constant

⁴ Photon frequency

⁵ Energy gap

⁶ Allowed direct transitions

⁷ Allowed indirect transitions

⁸ Distortion

جدول ۲- مقادیر E_g نمونه‌های تنگستات کلسیم سنتز شده

نمونه	E_g (ev)
M-500	۳/۲۸
M-B3-500	۳/۶۰
M-B5-500	۴/۰۵
M-B15-500	۴/۱۲

الکترون‌های برانگیخته شده، در حین فروپاشی و برگشت به حالت پایه، باعث کاهش نقل و انتقالات الکترون‌های برانگیخته شده، بین باند هدایت و ظرفیت تنگستات کلسیم و در نتیجه کاهش شدت پیک اصلی نورتایی نمونه‌های دوپ شده با باریم نسبت به نمونه M-500 می‌گردد. به علاوه، تفاوت رفتار نمونه M-B3-500 با سایر نمونه‌ها را می‌توان به میزان عیوب، محدوده و میزان بی‌نظمی ایجاد شده در آن و میدان الکتریکی موضعی ایجاد شده در ساختار به واسطه دوپ باریم در شبکه تنگستات، نسبت داد زیرا در حالت کلی، یون‌های دوپ شده در ساختار، به طور تصادفی در جایگاه‌های کاتیونی میزبان توزیع شده و کاتیون‌های با شعاع‌های متفاوت در ترکیب میزبان، منجر به اعوجاج‌هایی در ساختار زیر شبکه^۲ در اطراف یون‌های مرکزی نورتایی می‌شود که میدان بلور را تحت تاثیر قرار داده و بنابراین خواص نورتایی متفاوتی ایجاد می‌شود [۲۳]. در مورد نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش نیز، حضور یون‌های باریم و تغییر درصد باریم اضافه شده منجر به تغییر طول پیوندهای W-O و Ba-O و در نتیجه ایجاد اعوجاج در ساختار می‌شود که در نهایت باعث تغییر ساختار نواری و شدت نسبی طیف نشری این نمونه‌ها نسبت به نمونه $CaWO_4$ خالص و نمونه‌های با درصدهای مختلف باریم می‌گردد.

علاوه بر این، به دلیل اینکه تنگستات باریم مانند تنگستات کلسیم دارای ساختار شلایت بوده و طیف نشری آن در ناحیه طول موج نور آبی قرار دارد و از طرفی به دلیل اینکه سطح انرژی سطوح ایجاد شده در ناحیه گاف انرژی به واسطه جایگزینی Ba^{2+} به جای Ca^{2+} ، به گونه‌ای است که

در طیف نورتایی نمونه M-500 (شکل ۶)، پیک مشاهده شده در محدوده ۴۰۸ nm کاملاً نزدیک به نتایج گزارش شده [۱۸] برای تنگستات کلسیم است و در طیف مربوط به نمونه M-B3-500 نیز پیک نورتایی در محدوده ۴۰۷ nm، برای نمونه M-B5-500 پیک در محدوده ۴۰۶ nm و برای نمونه M-B15-500 این پیک در محدوده ۴۰۶ nm مشاهده می‌شود (مشابه با داده‌های گزارش شده توسط هیان هی^۱ و همکارانش [۱۹]) و همانطور که ملاحظه می‌شود، با دوپ باریم در شبکه تنگستات کلسیم، شدت نشر پرتو کاهش می‌یابد و از طرفی، با تغییر درصد باریم، شدت پرتوهای نشر شده تغییر چندانی نمی‌کند. با افزودن باریم مکان پیک اصلی به سمت طول موج آبی منتقل می‌شود. پیک‌های مشاهده شده در منحنی‌های نورتایی تنگستات کلسیم، ناشی از انتقال بار (الکترون) از اکسیژن به فلز تنگستن در گروه‌های $(WO_4)^{2-}$ و همچنین جاهای خالی ایجاد شده در ساختار است [۲۰]. در واقع طیف نشری تنگستات کلسیم ناشی از انتقال بار از حالت 5d مربوط به W^{6+} به حالت 2p مربوط به O^{2-} می‌باشد [۲۱] و حضور باریم در ساختار و بی‌نظمی ناشی از آن باعث ایجاد سطوح جدیدی در ناحیه شکاف انرژی می‌شود [۲۲] که حضور این باندهای فرعی در ناحیه شکاف انرژی و به دام افتادن

²substructure¹ Haiyan He



۳- نتیجه گیری

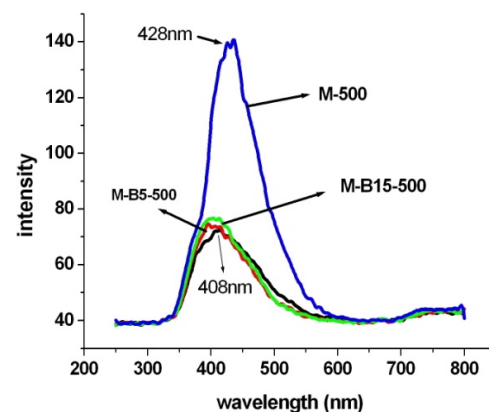
بررسی‌های انجام شده در این پژوهش نشان داد که کلسینه کردن رسوب تنگستات کلسیم در دمای 500°C و به مدت ۳ ساعت، منجر به بهبود بلورینگی و افزایش اندازه بلورک-های ذرات سنتز شده می‌گردد و ورود باریم به شبکه تنگستات کلسیم و افزایش درصد آن تا ۱۵ درصد مولی، افزایش گاف انرژی تنگستات کلسیم را در پی خواهد داشت و همچنین، دوپ باریم، باعث کاهش نشر نورتابی تنگستات کلسیم گردید و افزایش درصد باریم دوپ شده اثر چندانی بر نشر نورتابی تنگستات کلسیم نداشت.

مراجع

- [1] J. T. Klopogge, M. L. Weier, L. V. Duong, and R. L. Frost, "Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: Ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 2-3, pp. 438-443, Dec. (2004).
- [2] S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, and D. Mangalaraj, "Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO_4 and CoWO_4 nanostructures," *J. Alloys Compd.*, vol. 493, no. 1-2, pp. 340-345, Mar. (2010).
- [3] P. Parhi, T. N. Karthik, and V. Manivannan, "Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid-state metathetic approach," *J. Alloys Compd.*, vol. 465, no. 1-2, pp. 380-386, Oct. (2008).
- [4] A. Kuzmin and J. Purans, "Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO_4 crystals of scheelite and wolframite types," vol. 33, pp. 583-586, (2001).
- [5] A. Phuruangrat, T. Thongtem, and S.

طیف نشری ناشی از نقل و انتقالات الکترونی به این سطوح نیز در ناحیه نورآبی قرار می‌گیرد، بنابراین مشاهده می‌شود که دوپ باریم در شبکه تنگستات کلسیم تاثیر چندانی بر طول موج طیف نشری نمونه‌های تنگستات کلسیم دوپ شده با باریم ندارد و از طرفی چون مقدار فاز تنگستات باریم تشکیل شده به عنوان فاز ثانویه ناچیز است و براساس اینکه میزان نشر فاز تنگستات باریم تشکیل شده در نمونه‌ها بسیار اندک و در ناحیه طول موج نور آبی است [۲۴]، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که طول موج و شدت طیف نشری مشاهده شده در نمونه‌های دوپ شده با باریم، عمدتاً ناشی از تنگستات کلسیم دوپ شده با باریم است.

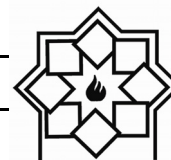
قابل ذکر است که طیف نورتابی تک بلوره‌های BaWO_4 برانگیخته شده با نور با طول موج 270nm یا 305nm ، محدوده گسترده‌ای از طول موج‌های تابشی از 350nm تا 570nm و یک پیک در محدوده 425nm (تابش آبی) را شامل می‌شود و همچنین میزان این نشر در دمای محیط بسیار پایین بوده و با افزایش دما، میزان نشر نورتابی آن افزایش می‌یابد [۲۴].



شکل ۶- طیف فلوئورسانس نمونه‌های دوپ شده با باریم و سنتز شده با روش رسوبی.



- Thongtem, "Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature," *J. Alloys Compd.*, vol. 506, no. 1, pp. 475–481, Sep. (2010).
- [14] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, and P. Fornasiero, "Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 498, no. 1–3, pp. 113–119, (2010).
- [15] J. H. Ryu, J.-W. Yoon, K. B. Shim, and N. Koshizaki, "Room-temperature deposition of nanocrystalline CaWO_4 films by pulsed laser and their optical properties," *Appl. Phys. A*, vol. 99, pp. 181–185, (2006).
- [16] H. Farsi, Z. Barzgari, and S. Z. Askari, "Sunlight-induced photocatalytic activity of nanostructured calcium tungstate for methylene blue degradation," *Res. Chem. Intermed.*, (2014).
- [17] L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, J. W. M. Espinosa, J. a. Varela, P. S. Pizani, and E. Longo, "Photoluminescent behavior of BaWO_4 powders processed in microwave-hydrothermal," *J. Alloys Compd.*, vol. 474, pp. 195–200, (2009).
- [18] S. J. Chen, J. Li, X. T. Chen, J. M. Hong, Z. Xue, and X. Z. You, "Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO_4 nanoparticles," *J. Cryst. Growth*, vol. 253, pp. 361–365, (2003).
- [19] H. He, J. Huang, L. Cao, and X. Ao, "ORIGINAL ARTICLE Luminescent Property of CaWO_4 Powders Prepared with Aqueous Reactions," vol. 3, no. 2, pp. 204–210, (2009).
- [20] K. V Dabre, S. J. Dhoble, and J. Lochab, "Synthesis and luminescence properties of Ce^{3+} doped MWO_4 ($M = \frac{1}{4}\text{Ca}$, Sr and Ba) microcrystalline phosphors," *J. Lumin.*, vol. 149, pp. 348–352, (2014).
- [21] H. Wu, Y. Hu, F. Kang, and N. Li, "Enhancement on afterglow properties of Thongtem, "Synthesis, characterisation and photoluminescence of nanocrystalline calcium tungstate," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 5, no. December 2014, pp. 263–270, (2010).
- [6] M. A. P. Almeida, J. R. O. Lima, P. N. L. Filho, M. S. Li, E. Longo, and L. S. Cavalcante, "Effect of Zn^{2+} ions on the structure, morphology and optical properties of CaWO_4 microcrystals," pp. 648–654, (2014).
- [7] M. V. Nazarov, B. S. Tsukerblat, E. J. Popovici, and D. Y. Jeon, "Optical lines in europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 330, pp. 291–298, (2004).
- [8] W. Hu, W. Tong, L. Li, J. Zheng, and G. Li, "Cation non-stoichiometry in multi-component oxide nanoparticles by solution chemistry: a case study on CaWO_4 for tailored structural properties.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 207890, pp. 11634–11643, (2011).
- [9] F. W. Kang, Y. H. Hu, L. Chen, X. J. Wang, H. Y. Wu, and Z. F. Mu, "Luminescent properties of Eu^{3+} in MWO_4 ($M = \text{Ca}$, Sr, Ba) matrix," *J. Lumin.*, vol. 135, pp. 113–119, (2013).
- [10] E. R. Kreidler, "Phase Equilibria in the System CaO-BaO-WO_3 ," *Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 10, pp. 514–519, (1972).
- [11] B. Grobelna, B. Lipowska, and A. M. Kłonkowski, "Energy transfer in calcium tungstate doped with $\text{Eu}(\text{III})$ or $\text{Tb}(\text{III})$ ions incorporated into silica xerogel," *J. Alloys Compd.*, vol. 419, pp. 191–196, (2006).
- [12] L. Yuan, J. Yu, S. Wang, K. Huang, X. Ren, Y. Sun, X. Wu, and S. Feng, "UV-vis absorption shift of mixed valance state tungstate oxide: $\text{Ca}_{0.72}\text{La}_{0.28}\text{WO}_4$," *Mater. Lett.*, vol. 143, pp. 212–214, (2015).
- [13] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, and S.



- Eu³⁺ by Ti⁴⁺, Mg²⁺ incorporation in CaWO₄ matrix,” pp. 959–964, (2012).
- [22] E. Orhan, M. Anicete-santos, M. A. M. A. Maurera, A. Beltra, F. M. Pontes, A. G. Souza, and J. Andre, “Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO₄ from a joint experimental and theoretical analysis,” vol. 178, pp. 1284–1291, (2005).
- [23] S. Shi, J. Gao, and J. Zhou, “Effects of charge compensation on the luminescence behavior of Eu³⁺ activated CaWO₄ phosphor,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 30, pp. 1616–1620, (2008).
- [24] M. Tyagi, Sangeeta, and S. C. Sabharwal, “Luminescence properties of BaWO₄ single crystal,” *J. Lumin.*, vol. 128, no. 9, pp. 1528–1532, Sep. (2008).