

ساخت دزیمر نانو ساختار CaZrO_3 با افزودنی Eu^{3+} به روش سل-ژل احتراقی و مطالعه خواص ترمولومینسانس آن

لیلا کریمی^۱، مرجانه جعفری فشارکی^{۱*}، محمدرضا جلالی^۱ و احسان صادقی^{۲و۳}

^۱گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

^۲گروه فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

^۳پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

*تهران، دانشگاه پیام نور، گروه فیزیک، کدپستی: ۱۹۵۳۶۳۳۵۱۱

پست الکترونیکی: M.Jafari.Fesharaki@pnu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوفسفر $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:\text{Eu}_x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5 \text{ mol}\%$) به روش سل-ژل احتراقی با سوخت اسیدسیتریک در دمای پایین تولید شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) حاکی از تشکیل فاز نمونه در دمای 350°C با ساختار پروسکایت بود. همچنین نتایج XRD نشان داد دمای بهینه جهت تشکیل نمونه تکفاز و بلوری نانوفسفر $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 700°C بود. برای مطالعه ساختار و تخمین اندازه نمونه‌های تولید شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین جهت بررسی آنالیز کمی میزان عناصر موجود از آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDAX) متصل به دستگاه SEM استفاده شد. مطالعه خصوصیات ترمولومینسانس (TL) نمونه‌های ساخته شده تحت پرتو دهی UV در مدت زمان ثابت با تغییر غلظت ناخالصی یوروپیم و همچنین تغییر مدت زمان پرتو دهی UV در غلظت ثابت برای نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ انجام شد. نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ تکرارپذیر است و محوشدگی گرمایی بسیار ناچیزی دارد.

کلیدواژگان: دزیمر، نانو ساختار، CaZrO_3 ، سل-ژل احتراقی، ترمولومینسانس.

۱. مقدمه

حساسیت بالا، محوشدگی پایین، پایداری بالا (استفاده مکرر بدون تغییر در حساسیت ترمولومینسانس) و خطی بودن پاسخ دزیمر نسبت به دز [۱-۳]. زیرکنات‌های قلیایی خاکی زیرمجموعه‌ای از خانواده‌ی اکسیدها با فرمول عمومی $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ هستند که A و B به ترتیب می‌توانند $\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Fe}$ و $\text{B}=\text{Zr}, \text{HF}, \text{Ti}, \text{Si}$ باشند [۴-۷].

استفاده از دزیمرهای ترمولومینسانس برای دزیمتری در زمینه‌های پزشکی، فردی و محیطی در حال حاضر بسیار گسترش یافته است. ترمولومینسانس عبارت است از گسیل نور با گرم کردن ماده لومینسانس که از قبل در اثر پرتوگیری انرژی تابشی جذب نموده باشد. از جمله مهم‌ترین خصوصیات که برای یک دزیمر ایده‌آل می‌توان در نظر گرفت عبارتند از:

این اکسیدها دارای ساختار بلوری نوع پروسکایت هستند که به دلیل کاربرد در سلول‌های خورشیدی، ماده‌ی آند در سلول سوخت اکسید جامد، فوتوکاتالیست‌ها، مواد دی‌الکتریک در میکروموج‌ها، کاتالیزور، حسگرهای هیدروکربن (به دلیل داشتن رسانایی پروتون در دمای بالا) و ماده‌ی میزبان برای مواد فسفرسانس، از اهمیت خاصی برخوردار هستند [۸-۹].

میزبان‌های حاکی نظیر CaZrO_3 به دلیل ویژگی‌های برجسته مانند پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، ساختار بلوری تک‌فاز، ضریب شکست بالا و باندهای گسترده دارای کاربردهایی در صنعت سرامیک‌های الکترونیکی، حسگرهای گازی، پوشش‌های اپتیکی، فیلترها و غیره می‌باشند [۱۰]. CaZrO_3 با دمای ذوب 2340°C به عنوان یک ترکیب نسوز شناخته شده است. ساختار بلوری آن هشت‌وجهی است که در دمای 1750°C به ساختار بلوری مکعبی تغییر می‌کند [۱۱]. خواص فیزیکی و شیمیایی مراکز لومینسانس علاوه بر میزبان، نوع و غلظت ناخالصی‌های اضافه شده به روش ساخت نمونه‌ها نیز وابسته می‌باشد [۱۲].

بررسی مقالات و گزارشات علمی حاکی از آن است که بیش‌تر کارهای تحقیقاتی صورت‌گرفته بر خواص لومینسانس CaZrO_3 با تکیه بر روش حالت جامد متمرکز شده است [۱۳-۱۶]، این در حالی است که خواص لومینسانس به شدت متأثر از اندازه ذرات (یک اندازه مناسب نه بسیار بزرگ) می‌باشد.

در سال‌های اخیر استفاده از نانومواد در رشته‌های مختلف علوم بسیار گسترش یافته است. با کاهش اندازه‌ی ذرات، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد. این امر موجب تفاوت در خصوصیات نظیر خواص نوری و دزیمتری نانومواد نسبت به حالت توده‌ای آنها می‌شود، زیرا نانومواد با دارا بودن مراکز سطحی بالا قابلیت زیادی در ایجاد مراکز گیراندازی خواهند داشت که تأثیر ویژه‌ای در خواص لومینسانس و

فوتولومینسانس دارد. امروزه روش‌های متعددی برای تولید نانویودرها استفاده می‌شود. این روش‌ها عبارتند از: روش حالت جامد، روش هم‌رسوبی، روش هیدروترمال و روش سل-ژل [۱۵-۱۸]. روش حالت جامد به دلیل دمای بالا دارای اشکالاتی اساسی (افزایش اندازه ذرات، توزیع گسترده اندازه ذرات، آلوده شدن بالا و فقدان همگنی شیمیایی) می‌باشد.

در پژوهش حاضر نانوفسفر CaZrO_3 آلاینده شده با Eu^{3+} به روش سل-ژل احتراقی با دمای پائین با سوخت اسیدسیتریک به عنوان روشی جدید تهیه شد و ساختار بلوری و مورفولوژی سطحی آن به ترتیب با آنالیز XRD و FE-SEM مطالعه شد. منحنی درخشندگی ترمولومینسانس با غلظت‌های مختلف Eu^{3+} اضافه شده در زمان ثابت پرتو دهی UV و همچنین دزهای مختلف تابش UV در غلظت ثابت Eu^{3+} بررسی شد. افزودن ناخالصی یورویوم (Eu) به CaZrO_3 موجب اندرکنش قوی بین میزبان و یون افزوده می‌شود که به دنبال آن خواص ترمولومینسانس و فوتولومینسانس جالبی را ایجاد می‌کند [۱۲-۱۴].

۲. روش کار

۲.۱. ساخت ذرات

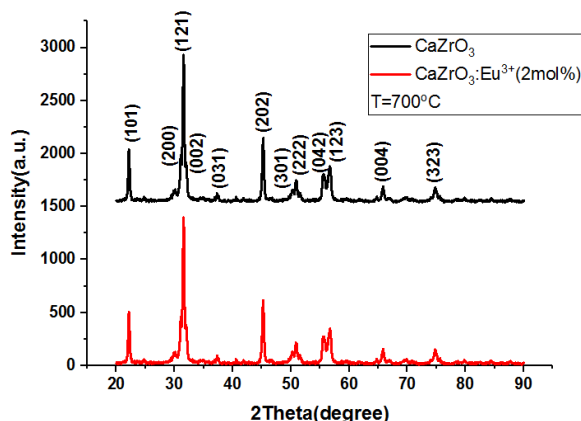
مواد مورد استفاده جهت تهیه نانوفسفر $\text{CaZrO}_3:\text{xEu}$ عبارتند از: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ و $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ با درجه خلوص بالا. جهت تهیه ۲g از $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:\text{Eu}_x$ برای (۵، ۴، ۳، ۲، ۱) پس از توزین مواد براساس استوکیومتری مشخص، مواد به‌طور جداگانه در آب دو بار یونیزه شده حل شد و به مدت بیست دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای 50°C قرار گرفت، سپس حجم مشخصی اسیدسیتریک به عنوان سوخت به محلول اضافه شد. ترکیب حاصل به آرامی همزده شد تا محلول یکنواختی به دست آمد. جهت تنظیم pH، محلول آمونیوم به صورت قطره‌قطره به محلول اضافه شد تا pH آن به

فازهای اضافی در ترکیب باشد در الگوی XRD مشاهده نشد.

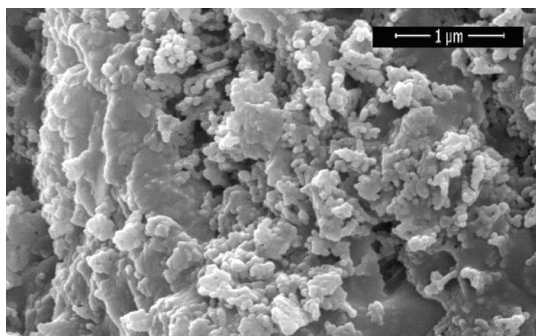
اندازه‌ی بلورک‌ها نیز با استفاده از فرمول شرر [۲۰]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

محاسبه شد که λ طول‌موج اشعه ایکس (۰/۱۵۴ nm)، β (FWHM) پهنا در نصف بیشینه و θ زاویه پراش می‌باشد که با استفاده از داده‌های XRD قابل محاسبه است. مورفولوژی سطحی نمونه‌ها و هم‌چنین تخمین اندازه ذرات نیز با استفاده از FE-SEM انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شد. در این تصویر متوسط اندازه ذرات با نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD در توافق خوبی بود، هم‌چنین نانوذرات از همگنی مناسبی برخوردار بود. البته همان‌طور که در شکل هم مشهود است ذرات تا اندازه‌ای آگومره شدند که معمولاً در روش خوداحتراقی امری بدیهی است [۲۱]. همان‌طور که در شکل ۳ هم مشخص است تصویر EDAX نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ حاکی از ترکیبات Ca, Zr, O و Eu در نمونه می‌باشد.



شکل (۱): الگوی XRD نمونه CaZrO_3 و $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ کلسینه شده در دمای 700°C .



شکل (۲): تصویر FE-SEM نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ کلسینه شده در دمای 700°C .

۷ رسید [۱۹]. محلول به مدت ۵ دقیقه داخل کوره‌الکتریکی برنامه‌ریزی شده در دمای 350°C قرار گرفت تا عمل احتراق انجام شد. در نهایت پودر خاکستری نرمی به‌دست آمد. پودر حاصل جهت تشکیل فازهای نهایی و زدوده‌شدن کربن‌های موجود به مدت سه ساعت در دمای 700°C داخل کوره الکتریکی برنامه‌ریزی شده قرار گرفت. پس از اتمام عملیات حرارت‌دهی پودرهای حاصل به مدت ۱۰ دقیقه درون هواون دستی آسیاب شدند.

۲.۲. بررسی ساختار بلوری و مورفولوژی ذرات

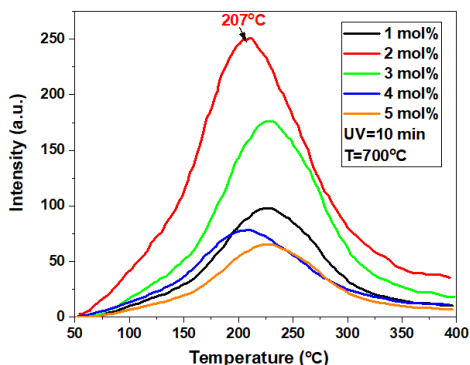
بررسی ساختاری و تشکیل فاز نمونه‌ها توسط الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) با پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ انجام شد. مورفولوژی نمونه‌ها نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل-میدانی (FE-SEM) صورت گرفت. آنالیز عنصری نمونه‌ها توسط طیف‌سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDAX) بررسی شد. منحنی ترمولومینسانس نمونه‌ها نیز توسط خوانشگر TLD مدل Harsha 4500 در دمای اتاق مطالعه شد. پرتودهی نمونه‌ها با استفاده از یک لامپ فرابنفش با طول‌موج ۲۹۰-۳۲۰ نانومتر و شار $1/2 \text{ mW/cm}^2$ انجام گرفت. لامپ مذکور در یک محفظه تاریک در آزمایشگاه نانوفوتونیک دانشگاه کاشان قرار دارد که نمونه‌ها در فاصله ۳۰ سانتی‌متری آن قرار می‌گرفتند.

الگوی XRD نمونه CaZrO_3 و $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ تهیه شده در دمای 350°C و کلسینه شده در 700°C در شکل ۱ نشان داده شده است. از آن‌جایی که شعاع یونی Eu^{3+} 0.095 nm قابل مقایسه با شعاع یونی Ca^{2+} 0.099 nm می‌باشد و شعاع یونی Zr^{4+} 0.072 nm است، لذا یون‌های Eu^{3+} جایگزین یون‌های Ca^{2+} شد. قله‌های مشخص شده با اندیس‌های میلر در شکل ۱ متناظر با ساختار پروسکایت اورتورومبیک CaZrO_3 با PDF کارت شماره ۰۷۹۰-۳۵ و گروه فضایی Pnma بود. هیچ‌گونه قله‌ی اضافی که دلالت بر وجود

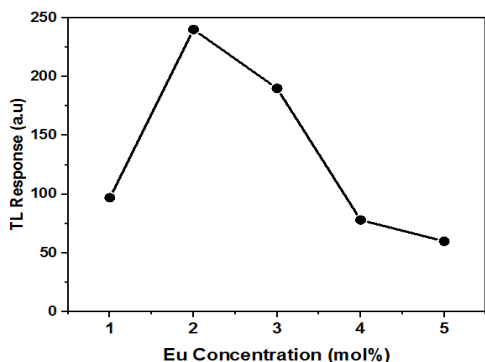
۳. نتایج و بحث

۱،۳. منحنی درخشندگی ترمولومینسانس

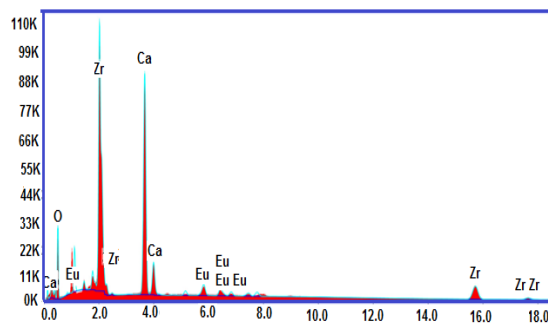
شکل ۵ منحنی درخشندگی ترمولومینسانس برای نمونه‌های $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:\text{Eu}_x$ ($x=1, 2, 3, 4, 5 \text{ mol \%}$) با نرخ 2°C/s را نشان داد. منحنی TL یک قله‌ی تابشی منفرد در دمای 207°C دارد. حساسیت مواد ترمولومینسانس به شدت به نوع و غلظت ناخالصی‌های اضافه شده به ماده‌ی میزبان بستگی دارد. برای یافتن بهینه‌ی تابش ترمولومینسانس برحسب غلظت ناخالصی، با ثابت نگه‌داشتن میزان دز تابشی UV، میزان آلاینده‌ی به یورویوم تغییر کرد تا مقدار بهینه آن مشخص شد. نتایج در شکل ۶ نشان داد بیش‌ترین شدت تابش در مقدار غلظت 2 mol\% بود. با تغییر غلظت ناخالصی در شبکه‌ی میزبان، در شکل منحنی تغییری ایجاد نشد و تنها شدت آن تغییر کرد.



شکل (۵): منحنی تابش ترمولومینسانس برای $\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3:\text{Eu}_x$ در غلظت‌های مختلف.



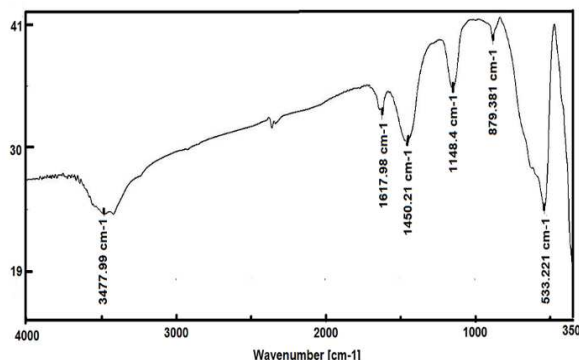
شکل (۶): تغییرات پاسخ برحسب غلظت ناخالصی یورویوم.



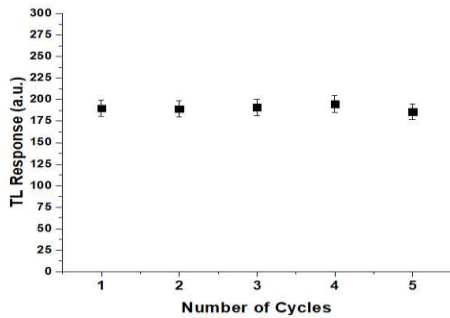
شکل (۳): نمودار EDAX نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز یک ابزار آنالیز قوی است که اساساً برای مطالعه‌ی ساختار مولکولی سنتز شده به کار می‌رود. اساس FTIR شامل بازتابش مواد سنتز شده با تابش مادون قرمز است. جذب تابش IR نتیجه‌ی برانگیختگی مولکول‌ها به یک حالت ارتعاشی بالاتر است. اختلاف انرژی بین حالت‌های پایه و برانگیخته ارتعاشی مطابق با طول‌موج جذب شده تابش است [۲۲]. طیف FTIR در شکل ۴ قله‌های جذب نمونه که مربوط به بسامد ارتعاشات بین پیوندهای اتم‌های سازنده و کشش پیوند اتم‌ها نسبت به کشش و خمش متقارن و پادمقارن آن‌ها است، را نشان می‌دهد [۲۳].

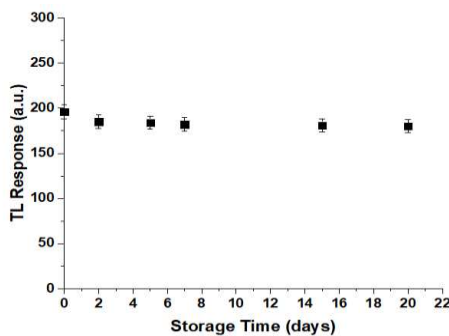
طیف FTIR عدم وجود واسطه‌های آلی در نمونه را با توجه به محدوده طول موج‌های مشخص شده در شکل تأیید کرد. طیف IR با یک محدوده‌ی پهن از 1617 cm^{-1} - 350 cm^{-1} مطابق با ارتعاشات اکسیژن-زیرکونیوم بود. حضور قله‌ی جذب در 3478 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات اکسیژن-یورویوم بود [۲۴].



شکل (۴): طیف FTIR نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$.

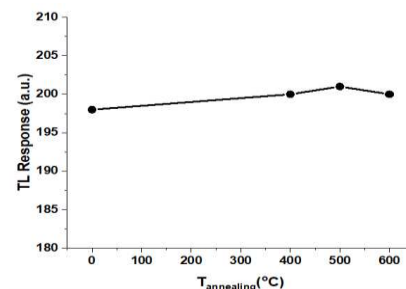


شکل (۸): تغییرات پاسخ ترمولومینسانس در استفاده مکرر از دزیتر $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$.



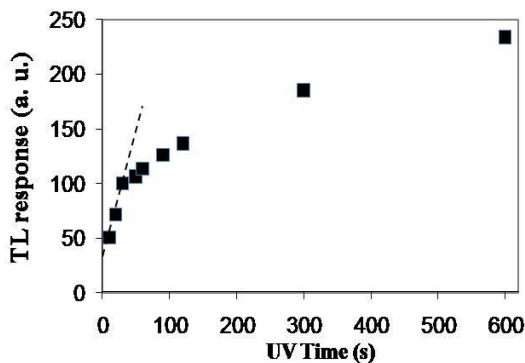
شکل (۹): تغییرات پاسخ ترمولومینسانس نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ در قرائت بعد از زمان‌های مختلف بعد از پرتو دهی.

در شکل ۷ تأثیر دمای تابکاری روی حساسیت ترمولومینسانس آورده شد؛ یافتن رژیم گرمایی مناسب جهت انجام فرآیند تابکاری پیش از پرتو دهی از اهمیت بالایی برخوردار است، لذا نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دماهای مختلف حرارت دهی شدند. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، این نمونه به دلیل این که به مدت سه ساعت در دمای 700°C کلسینه شده بود دمای تابکاری تأثیری روی حساسیت آن نداشت.



شکل (۷): پاسخ ترمولومینسانس $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ مربوط به دماهای مختلف تابکاری در زمان ۱۵ دقیقه در پرتو دهی UVC.

نمونه $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ در زمان‌های مختلف با UVC پرتو دهی شد و نتایج آن در شکل ۱۰ آورده شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشهود است، با تغییر زمان پرتو دهی، از زمان ۱۰ تا ۳۰ ثانیه پرتو دهی UV پاسخ ترمولومینسانس تقریباً به‌طور خطی افزایش یافته و پس از آن پاسخ زیرخطی می‌شود. علت زمان نسبتاً پایین شروع حالت زیرخطی می‌تواند شدت بالای لامپ فرابنفش به کار رفته باشد.



شکل (۱۰): تغییرات شدت ترمولومینسانس بر حسب زمان پرتو دهی UV.

یکی از شاخصه‌های مهم برای دزیتر ترمولومینسانس، قابلیت استفاده‌ی مجدد بدون تغییر قابل ملاحظه در ساختار منحنی، درخشش و حساسیت آن می‌باشد. برای بررسی تکرارپذیری، نمونه ساخته شده با غلظت بهینه؛ $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_3$ پرتو دهی شد و منحنی آن ثبت شد. این فرآیند پنج مرتبه برای هر نمونه انجام شد و پاسخ ترمولومینسانس در انتهای هر مرحله از گرمادهی، پرتو دهی و خوانش در شکل ۸ آورده شد که البته حساسیت نمونه در حدود سه درصد تغییر کرد. محوشدگی پایین نمونه در دمای اتاق، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های یک دزیتر خوب است. برای بررسی این ویژگی نمونه در محیطی تاریک در دمای اتاق در زمان‌های مختلف بعد از پرتو دهی نگهداری شد و سپس خوانش شد که نتایج آن در شکل ۹ مشهود است و مشاهده شد کاهش پاسخ TL نسبت به روز اول در حدود چهار درصد تغییر کرد.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوفسفر کربنات زیرکونیوم با ناخالصی یوروپیم به روش سل-ژل احتراقی برای اولین بار در دمای پایین تهیه شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) حاکی از تشکیل فاز نمونه در دمای 350°C با ساختار پروسکایت بود. همچنین این نتایج نشان دادند که دمای بهینه جهت تشکیل نمونه تک‌فاز و بلوری نانوفسفر $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ، 700°C می‌باشد. منحنی درخشش ترمولومینسانس این ماده در پرتو دهی UVC شامل یک قله پهن در دمای 207°C می‌باشد.

طبق نتایج به دست آمده این پاسخ در ۵ مرتبه استفاده مکرر تغییرات چندانی نداشته که حاکی از تکرارپذیر بودن پاسخ ترمولومینسانس نمونه ساخته شده است. در بررسی به عمل آمده مشخص شد که محوشدگی پاسخ ترمولومینسانس نانوفسفر $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ در دوره ۲۰ روزه پس از پرتو دهی بسیار کم بوده و این می‌تواند به خاطر دمای مناسب قله در منحنی درخشش باشد. طبق نتایج به دست آمده نانوفسفر $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ می‌تواند در دزیمتری پرتو فرابنفش UVC به روش ترمولومینسانس به کار گرفته شود.

۵. مراجع

- [1] M. Zahedifar and E. Sadeghi. Thermoluminescence dosimetry properties of new Cu doped CaF_2 nanoparticles, *Radiation Protection Dosimetry*, 157(2013) 303–309.
- [2] N.Salah, N.D. Alharbi, S.S. Habib and S.P. Lochab. Thermoluminescence properties of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ nanoparticles irradiated by gamma rays and 85 MeV C^{6+} ion beam, *Journal of Luminescence*, 167(2015) 59–64.
- [3] M. Zahedifar, F. Almasifard, E. Sadeghi, S. Harooni and M. K. Biroon. Thermoluminescence dosimetry properties and kinetic analysis of $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ microcrystalline prepared by solid state method, *Radiation Measurements*, 103(2017) 26–32.
- [4] H. Fukushima, D. Nakauchi, M. Koshimizu, N. Kawaguchi and T. Yanagida. Synthesis and scintillation properties of Ce-doped CaZrO_3 single crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 59.SC (2019) SCCB15.
- [5] Z.G. Lu, L.M. Chen, Y.G. Tang and Y. D. Li. Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} -doped MSnO_3 (M=Ca, Sr and Ba) perovskite materials, *Journal of Alloys and Compound*, 387(2005) L1–L4.
- [6] R. Parra, R. Savu, L.A. Ramajo, M.A. Ponce, J.A.Varela, M.S. Castro, P.R. Bueno and E. Joanni. Sol-gel synthesis of mesoporous $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films and their gas sensing response, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 1209.
- [7] N. Pal, M. Paul and A. Bhaumik. New mesoporous perovskite ZnTiO_3 and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations, *Applied Catalysis A*, 15(2011) 153–160.
- [8] M. Noh and Y.S. Lee. Optical characterization on perovskite zirconate nanocrystals, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2015) 8267–8270.
- [9] Q. Guo, L. Liaon, L. Mei, H. Liu and Y. Hai. Color-tunable photoluminescence phosphors of Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ for UV w-LEDs, *Journal of Solid State Chemistry*, 225(2015) 149–154.
- [10] N. Tiwari, R.K. Kuraria and S.R. Kuraria. Thermoluminescence (TL) glow curve and kinetic of $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor, *Advance Physics Letters*, 1(2014) 15–18.
- [11] E.V. Galuskin, V.M. Gazeev, T. Armbruster, A.E. Zaov, I.O. Galuskina, N.N. Pertsev, P.Dzierzanowski, M. Kadiyski, A.G. Gyrbanov, R. Wrzalik, A. Winiarski. Lakargiite CaZrO_3 : A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia, *American Mineralogist*, 93(2008) 1903–1910.
- [12] H. Fukushima, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi and T. Yanagida. Scintillation and luminescence properties of undoped and europium-doped CaZrO_3 crystals, *Journal of Luminescence*, 223(2020) 117231.
- [13] Z. He, X.Y. Sun and X. Gu. Enhancements of luminescent properties of $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ by A^+ (A = Li, Na, K), *Chemical Physics*, 513(2018) 94–98.
- [14] H. Zhang, X. Fu, S. Niu and Q. Xin. Synthesis photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped AZrO_3 (A= Ca, Sr, Ba) perovskite, *Journal of Alloys and Compound*, 459(2008) 103–106.
- [15] S.C. Hwang and G.M. Choi. The mixed ionic and electronic conductivity of CaZrO_3 with cation nonstoichiometry and oxygen partial pressure, *Solid state Ion*, 179(2008) 1042–1045.
- [16] C.S. Prasanth, H. Pamda Kumar, R. Pazhani, S. Solomon and J.K. Thomas. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO_3 ceramics, *Journal of Alloys and Compound*, 464(2008) 306–309.
- [17] W. Costa Macedo, A. Germano Bispo Junior, K. de Oliveira Rocha, A.E. de Souza Albas, A.M. Pires, S. Rainho Teixeira and E. Longo. Photoluminescence of Eu^{3+} doped CaZrO_3 red-emitting phosphors synthesized via microwave-assisted hydrothermal method, *Material Today Commun*, 24(2020) 10966.
- [18] V. Jayaraman, T. Gnanasekaran and G. Periaswami. Low-temperature synthesis of β -alumina by a sol-gel technique, *Materials Letters*, 30(1997) 157–162.
- [19] B. Evangeline and P. Abdol Azeem. Temperature optimization of CaZrO_3 nanophosphors by structural and photoluminescence studies, *Materials Today: Proceeding*, 3(2016) 3901–3907.
- [20] N. Tiwari, V. Dubey and R.K. Kuraria. Mechano luminescence Study of Europium Doped CaZrO_3 Phosphor, *Journal of Fluorescence*, 26(2016) 1309–1315.
- [21] N. Tiwari, R.K. Kuraria and S.R. Kuraria. Optical studies of Eu^{3+} doped CaZrO_3 phosphor for display device applications, *Optik*, 26(2015) 3488–3491.
- [22] S.D. Meetei and S.D. Singh. Hydrothermal synthesis and white light emission of cubic $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals, *Journal of Alloys and Compound*, 587(2014) 143–147.

- [23] D. Prakashbabu, R. Hari Krishna, H. Nagabhushana, C. Shivakumara, R.P.S. Chakradar, H.B. Ramalingam, S.C. Sharma and R. Chandramohan. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122(2014) 216–222.
- [24] S.D. Meetei and S.D. Singh. Effects of crystal size, structure and quenching on the photoluminescence emission intensity lifetime and quantum yield of $ZrO_2: Eu^{3+}$ nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 147(2014) 328–335.