

## بررسی ویژگی‌های اپتیکی و پارامتر سینتیک نانوفسفر $BaZrO_3:xCe^3+$

INC29-1354

احسان معصومی گودرزی\*، مرجانه جعفری فشارکی، محمدرضا جلالی، سعید محمدی

گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷، تهران-ایران.

### چکیده:

در این پژوهش نانوفسفر  $BaZrO_3:xCe^3+$  ( $x=0,0.02$ ) به روش سل-ژل خوداحتراقی با سوخت اسیدسیتریک در دمای  $350^\circ C$  ساخته شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد دمای بهینه جهت تشکیل نمونه تک فاز نانو فسفر  $BaZrO_3:xCe^3+$  با ساختار بلوری پروسکایت  $1350^\circ C$  می‌باشد. اندازه بلورک‌ها برای قله مشهود (۱۱۰) با استفاده از فرمول شرر، ۳۵ nm تخمین زده شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) انجام شد. جهت بررسی آنالیز کمی از میزان عناصر موجود از آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDAX) متصل به دستگاه SEM استفاده شد. به منظور بررسی خواص گرمالیانی (TL)، ابتدا نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای  $400^\circ C$  حرارت‌دهی شد و سپس در بازه زمانی ۱ تا ۵ دقیقه با پرتو X پرتو دهی شدند. منحنی گرمالیانی به ترتیب شامل یک قله منفرد و دو قله مجزا برای نانوفسفرهای  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  و  $BaZrO_3$  بود.

**کلیدواژه‌ها:** ویژگی‌های اپتیکی، پارامتر سینتیک، نانوفسفر،  $BaZrO_3:xCe^3+$

## Investigation of Optical Properties and Kinetic Parameters

### of $BaZrO_3:xCe^{3+}$ nanophosphors

E. Masomi Goudarzi\*, M. Jafari Fesharaki, M. R. Jalali, S. Mohammadi  
Department of Physics, Payame Noor University, P.O.BOX: 19395-3697, Tehran, Iran

### Abstract:

In this study,  $BaZrO_3:xCe^{3+}$  ( $x=0,0.02$ ) nanophosphor was synthesized by self-combustion method with citric acid as fuel at  $350^\circ C$ . The results of x-ray diffraction (XRD) indicated the optimum temperature to form a single-phase of  $BaZrO_3:xCe^3$  nanophosphor with perovskite crystal structure was  $1350^\circ C$ . The crystals size for the apparent peak (110) was estimated to be 35 nm using Scherer formula. Surface morphology of the samples were characterized by field emission electron microscopy (FE-SEM). In order to evaluate the quantitative analysis of available elements of the x-ray energy separation analysis (EDAX) connected to the SEM device was used. In order to investigate the thermoluminescence (TL) properties, at first the samples were heated at  $400^\circ C$  for 1 hour and then irradiated with x-ray over a period of 1 to 5 minutes. The thermoluminescence curve included one single peak and two peaks for  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  and  $BaZrO_3$  nanophosphors, respectively.

**Keywords:** Optical properties, Kinetic parameters, Nanophosphor,  $BaZrO_3:xCe^{3+}$ .



## ۱. مقدمه

عناصر کمیاب خاکی معمولاً برای کاربردهایی نظیر فسفرها، لیزرها و تقویت‌کننده‌ها استفاده می‌شوند. اکسیدهای فسفر به ویژه آنهایی که شامل عناصر کمیاب خاکی هستند، به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی که دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند، زیرا این مواد کاربردهای اپتیکی مختلفی نظیر صفحه نمایش تخت، اپتوالکترونیک، دستگاه‌های ساطع‌کننده نور، نمایشگرهای سه بعدی و از همه مهم‌تر مواد میزبان برای مواد فسفرسانس هستند که موجب کاربرد آن‌ها در دزیمرهای گرمالیانی<sup>۱</sup> می‌شود [۱-۴]. گرمالیانی گسیل نور با گرم کردن ماده لومینسانس است که از قبل در اثر پرتودهی انرژی تابشی جذب کرده باشد. عناصر کمیاب خاکی زیرمجموعه‌ای از خانواده‌ی اکسیدها با فرمول عمومی  $A^{2+}B^{4+}O_3$  هستند که در آن‌ها A و B به ترتیب می‌توانند  $B=Zr, Hf, Ti, Si$  و  $A=Ca, Ba, Sr, Pb, Sn, Fe$  باشند [۵-۸]. این اکسیدها دارای ساختار بلوری نوع پروسکایت هستند. پس از پرتودهی بلور، الکترون‌های ظرفیت تحریک‌شده به نوار رسانش رفته و سپس در تله‌های بلور به دام می‌افتند. با گرم کردن و یا تابش نور به بلور، الکترون‌ها آزاد می‌گردند و فوتون‌هایی با انرژی بین ۳-۵ eV تولید می‌شوند. فرآیند واقعی آزادسازی الکترون‌ها هنوز به طور قطعی مشخص نشده‌است. پیش‌بینی می‌گردد چون در دزیمرهای گرمالیانی، یون‌های دو ظرفیتی، سه ظرفیتی و یا چهار ظرفیتی به عنوان ناخالصی اضافه می‌شوند، حفره‌هایی مربوط به یون‌های مثبت ایجاد می‌شود. اگر این حفره‌ها در داخل بلور از نقطه‌ای به نقطه دیگر نفوذ کنند احتمال از هم پاشیدن تله بوجود می‌آید که باعث آزادسازی الکترون می‌شود. زیرکونات باریوم  $BaZrO_3$  در میان انواع اکسیدهای فلزی پروسکایت به دلیل خواص ایده‌آل نظیر: پایداری شیمیایی، ساختار بلوری تک فاز در طیف وسیعی از دماها (۱۶۰۰-۴۰۰ K)، دمای ذوب بالا در حدود  $2600^{\circ}C$  تا  $2700^{\circ}C$ ، پهنای باند گسترده (۵ eV - ۳/۸)، ضریب انبساط حرارتی کم و هدایت حرارتی ضعیف، به عنوان یک ماده برجسته شناخته شده‌است. چنین ویژگی‌هایی  $BaZrO_3$  را به عنوان یک ماده مفید در کاربردهای مختلف مانند: بوته‌های مورد استفاده در ساخت ابررساناها، قطعات در سیستم‌های ارتباطی بی‌سیم، صنعت هواپیمایی مافوق صوت، ماده میزبان برای تولید نور مرئی قرار می‌دهد [۹ و ۱۰]. در پژوهش حاضر نانوفسفر  $BaZrO_3$  افزوده شده با ناخالصی  $Ce^{3+}$  به روش سل-ژل خوداحتراقی دمای پایین با سوخت اسید سیتریک تهیه شد. بررسی ساختار بلوری و ریخت شناسی سطحی آن به ترتیب با آنالیز XRD و FE-SEM انجام شد. منحنی تابش گرمالیانی برای نمونه خالص  $BaZrO_3$  و نمونه با ناخالصی  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  در زمان‌های مختلف تابش پرتو X بررسی شد.

## ۲. روش کار:

مواد به کار گرفته شده جهت تهیه نانوفسفر  $BaZrO_3:xCe^{3+}$  ( $x=0, 0.02$ ) عبارتند از:  $Ba(NO_3)_2$ ،  $Zr(NO_3)_2$  و  $Ce(NO_3)_3$  با درجه خلوص بالا. جهت تهیه دوگرم از  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  و  $BaZrO_3$  با توزین مواد بر اساس استوکیومتری مشخص، درصدهای وزنی مشخصی از این مواد توزین و به طور جداگانه در آب دو بار یونیزه شده حل شد و به مدت بیست دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای  $50^{\circ}C$  قرار گرفت و سپس حجم مشخصی اسیدسیتریک به عنوان سوخت به آن اضافه شد. جهت تنظیم pH، محلول آمونیوم ۲۵٪ به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد تا pH آن به ۷ رسید [۱۱]. محلول به مدت ۵ دقیقه داخل کوره الکتريکی در دمای  $350^{\circ}C$  قرار گرفت تا عمل احتراق انجام شد. در نهایت پودر خاکستری نرمی به دست آمد. پودر حاصل جهت تشکیل فازهای نهایی و زدوده شدن کربن‌های موجود به مدت سه ساعت در دمای  $1350^{\circ}C$  داخل کوره الکتريکی برنامه‌ریزی شده قرار گرفت. پس از اتمام عملیات حرارت‌دهی، پودرهای حاصل به مدت ۱۰ دقیقه درون هاون دستی آسیاب شد. آنالیز عنصری نمونه‌ها نیز توسط طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDAX) انجام شد. خواص گرمالیانی نمونه‌ها پس از پرتودهی با پرتو ایکس، با استفاده از دستگاه TLD-reader مدل Xj 10-60N ساخت شرکت ASEWARE با نرخ حرارت‌دهی  $5^{\circ}C/s$  بررسی شد.

<sup>1</sup> Thermoluminescence Dosimeter (TLD)

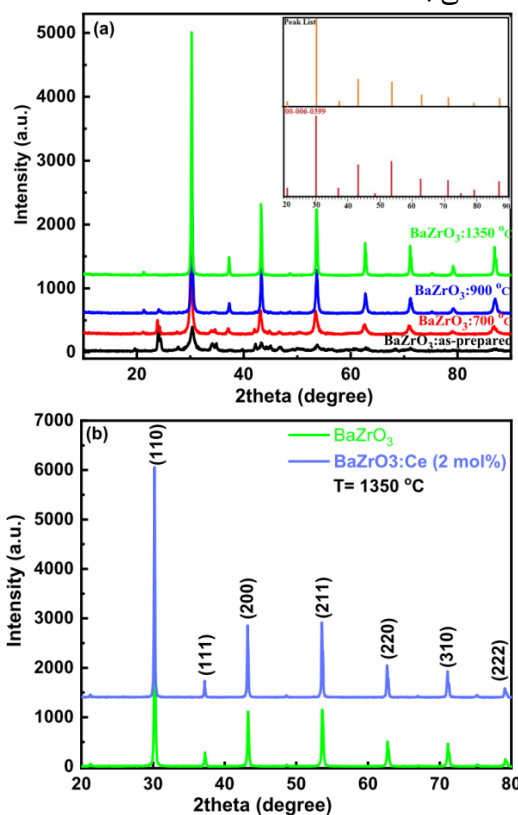
## ۳. بحث و نتایج:

### ۱.۳ بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی:

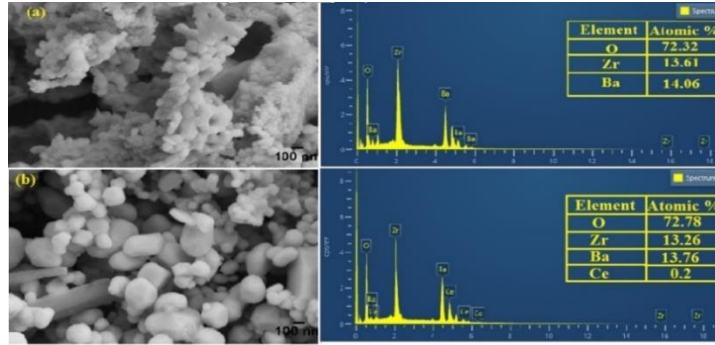
شکل ۱، الگوی XRD مقایسه‌ای نمونه  $BaZrO_3$  تهیه شده در دمای  $350^\circ C$  و کلسینه شده در دماهای  $700^\circ C$ ،  $900^\circ C$  و  $1350^\circ C$  را نشان می‌دهد. از آنجایی که شعاع یونی  $Ce^{3+}$ ،  $0.095 nm$  است که قابل قیاس با شعاع یونی  $Ba^{2+}$ ،  $0.13 nm$  است و شعاع یونی  $Zr^{4+}$ ،  $0.072 nm$  است، لذا  $Ce^{3+}$  جایگزین  $Ba^{2+}$  می‌شود. قله‌های مشخص شده متناظر با ساختار پروسکایت مکعبی  $BaZrO_3$  با PDF کارت شماره ۰۶-۰۳۹۹ و گروه فضایی  $Pm3m$  در دمای  $1350^\circ C$  می‌باشد. هیچ گونه پیک اضافی که دلالت بر وجود فازهای اضافی در ترکیب باشد در الگوی XRD مشاهده نشده است. اندازه بلورک‌ها نیز با استفاده از فرمول شرر [۱۲]:

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

محاسبه شده است که در آن  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس ( $0.154 nm$ )،  $\beta$  (FWHM) پهنا در نصف بیشینه و  $\theta$  زاویه پراش می‌باشد که با استفاده از داده‌های XRD قابل محاسبه است. متوسط اندازه بلورک‌ها برای قله مشهود (۱۱۰) با استفاده از فرمول شرر برای نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  به  $35 nm$  دست آمد. ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌ها نیز با استفاده از FE-SEM انجام شده است که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. در این تصویر متوسط اندازه ذرات با نتایج به دست آمده از نمودار XRD در توافق است و نانو ذرات از همگنی مناسبی برخوردار است. البته همان طور که در شکل هم مشهود است ذرات آگلومره شده‌اند که معمولاً در روش خوداحتراقی امری بدیهی است. همان طور که در شکل ۲ هم مشهود است تصویر EDAX نمونه  $BaZrO_3$  و  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  به ترتیب حاکی از ترکیبات Ba, Zr, O و Ce می‌باشد.



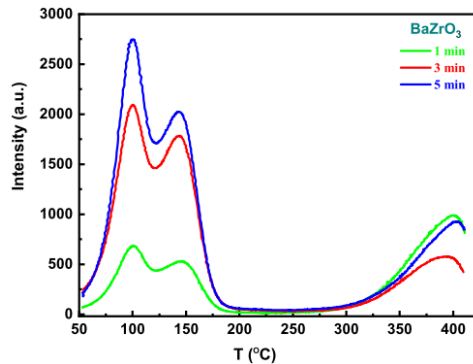
شکل ۱. (a) الگوی XRD مقایسه‌ای نمونه  $BaZrO_3$  کلسینه شده در دماهای مختلف و (b) الگوی XRD مقایسه‌ای نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  و  $BaZrO_3$  کلسینه شده در دمای  $1350^\circ C$ .



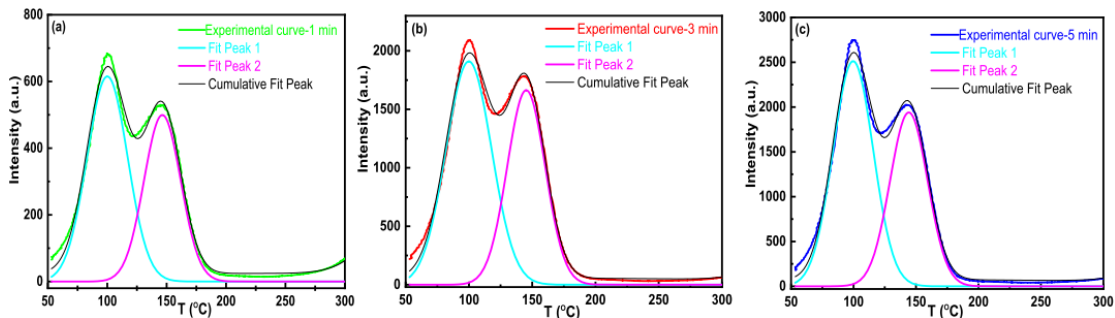
شکل ۲. تصویر FE-SEM و نمودار EDAX: (a) نمونه BaZrO<sub>3</sub> و (b) نمونه Ba<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>ZrO<sub>3</sub> کلسینه شده در دمای ۹۰۰ °C.

### ۲.۳ بررسی تابش گرمالیانی تحت پرتو دهی اشعه ایکس:

شکل ۳ منحنی تابش گرمالیانی نمونه خالص BaZrO<sub>3</sub> را برای زمان‌های مختلف پرتو دهی پرتو ایکس (۱ تا ۵ min) با نرخ حرارت دهی ۵ °C/s نشان می‌دهد. مطابق شکل نمونه BaZrO<sub>3</sub> به ترتیب دو قله در دماهای ۱۰۰ °C و ۱۴۳ °C نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری پارامترهای سینتیک با استفاده از روش شکل پیک، منحنی گرمالیانی نمونه BaZrO<sub>3</sub> با استفاده از نرم افزار origin تفکیک شد که برای زمان‌های ۱ تا ۵ دقیقه پرتو دهی به ترتیب در شکل ۴ (a-c) نشان داده شده‌است. پارامترهای سینتیک اندازه‌گیری شده در جدول ۱ گردآوری شده‌است.



شکل ۳. الگوی مقایسه‌ای منحنی تابش گرمالیانی نمونه BaZrO<sub>3</sub> در زمان‌های مختلف پرتو دهی پرتو X.



شکل ۴. منحنی تابش گرمالیانی نمونه BaZrO<sub>3</sub> در زمان‌های (a) ۱ دقیقه، (b) ۳ دقیقه و (c) ۵ دقیقه پرتو دهی پرتو X.

روش‌های مختلفی برای تحلیل منحنی‌های گرمالیانی وجود دارد که روش شکل پیک یکی از متداول‌ترین روش‌ها می‌باشد. در اینجا با استفاده از روش شکل پیک به بررسی منحنی گرمالیانی و محاسبه پارامترهای سینتیک مانند: فاکتور فرکانس S، انرژی فعال‌سازی

$E(eV)$  مرتبه سینتیک  $b$  و فاکتور تقارن  $\mu_g$  با استفاده از روابط زیر می‌پردازیم. این پارامترها با استفاده از روابط زیر [۱۳] به دست می‌آید.

$$\tau = T_M - T_1 \quad (2)$$

$$\omega = T_2 - T_1 \quad (3)$$

$$\delta = T_2 - T_M \quad (4)$$

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_M}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

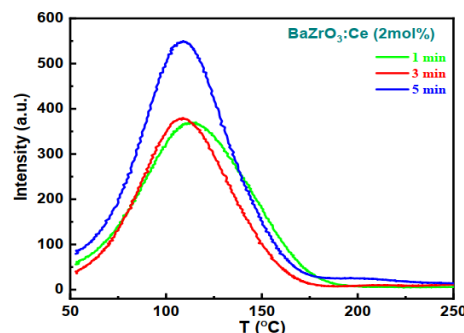
$$E = 2KT_M(1.76 \frac{T_M}{\omega} - 1) \quad (6)$$

$$s = \frac{\beta E}{KT_M^2} \cdot \frac{1}{1 + (b-1) \frac{2KT_M}{E}} \cdot \exp \frac{E}{KT_M} \quad (7)$$

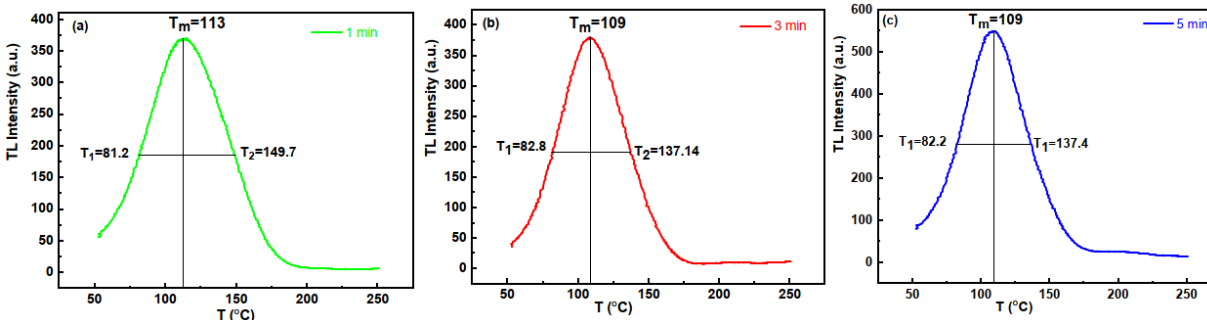
در اینجا  $K$  ثابت بولتزمن،  $\beta$  نرخ حرارت‌دهی ( $^{\circ}C/s$ ) و  $T_M$  دمای بیشینه است. مرتبه سینتیک با استفاده از مقادیر  $\mu_g$  برآورد می‌شود. ( $\mu_g = 0.39/42$ ) برای مرتبه اول ( $b=1$ )، ( $\mu_g = 0.42 - 0.48$ ) برای مرتبه دوم و ( $\mu_g = 0.49/52$ ) برای مرتبه دوم ( $b=2$ ). انرژی فعال‌سازی مقدار انرژی لازم برای خالی کردن الکترون‌های به دام افتاده از مراکز گیراندازی است و مقدار آن برای مراکز گیراندازی عمیق بالا و برای مراکز گیراندازی سطحی پایین است [۱۴].

جدول ۱. پارامترهای سینتیک اندازه‌گیری شده برای نمونه  $BaZrO_3$ .

زمان	قله	$T_1(K)$	$T_m(K)$	$T_2(K)$	$\mu_g$	$b$	$E(eV)$	$S^{-1}$
۱ min	۱	۳۵۴	۳۷۳	۳۹۱	۰/۴۸	۲	۱/۰۷	$6/7 \times 10^{15}$
۲	۲	۴۰۳	۴۲۰	۴۳۹	۰/۵۲	۲	۱/۴۱	$2/09 \times 10^{18}$
۳ min	۱	۳۵۲	۳۷۲	۳۸۹	۰/۴۵	۲	۱/۰۷	$7/4 \times 10^{15}$
۲	۲	۳۹۵	۴۱۶	۴۳۶	۰/۴۸	۲	۱/۰۹	$6/3 \times 10^{15}$
۵ min	۱	۳۵۳	۳۷۲	۳۸۹	۰/۴۷	۲	۱/۱۰	$1/92 \times 10^{16}$
۲	۲	۳۹۷	۴۱۶	۴۳۵	۰/۵	۲	۱/۳۰	$1/36 \times 10^{17}$



شکل ۵. الگوی مقایسه‌ای منحنی تابش گرمایی نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  در زمان‌های مختلف پرتو دهی پرتو X.



شکل ۶. منحنی تابش گرمایی نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  در زمان‌های (a) ۱ دقیقه، (b) ۳ دقیقه و (c) ۵ دقیقه پرتو دهی پرتو X.

جدول ۲. پارامترهای سینتیک اندازه‌گیری شده برای نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$

S <sup>-1</sup>	E(eV)	b	μ	T <sub>2</sub> (K)	T <sub>m</sub> (K)	T <sub>1</sub> (K)	زمان
$5/3 \times 10^{-9}$	۰/۵۸	۲	۰/۵۳	۴۲۳	۳۸۶	۳۵۴	۱ min
$1/2 \times 10^{-11}$	۰/۷۵	۲	۰/۵۱	۴۱۰	۳۸۲	۳۵۶	۳ min
$6/3 \times 10^{-10}$	۰/۷۳	۲	۰/۵۰	۴۱۰	۳۸۲	۳۵۵	۵ min

مقایسه مقادیر انرژی فعال‌سازی برای دو نانوسفر  $BaZrO_3$  و  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  در جدول ۱ و ۲، دلالت بر این دارد که با توجه به اینکه گستره انرژی فعال‌سازی برای نمونه  $BaZrO_3$  از  $1/41 - 1/07$  eV و برای نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  از  $0/75 - 0/57$  eV است، لذا با توجه به بالاتر بودن مقادیر انرژی فعال‌سازی برای نمونه  $BaZrO_3$ ، مراکز گیراندازی عمیق هستند در حالیکه پایین بودن مقادیر انرژی فعال‌سازی برای نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$ ، نیز دلالت بر سطحی بودن مراکز گیراندازی دارد، زیرا نمونه افزوده شده با ناخالصی نسبت به نمونه‌های بدون ناخالصی دارای سطوح پس تابشی بالاتر می‌باشد. در حقیقت سیگنال‌های TL نتیجه بازترکیبی حرارتی الکترون‌ها و حفره‌های به دام افتاده می‌باشند، اما از آنجایی که نانوسفر  $BaZrO_3$  بدون ناخالصی (مطابق شکل ۳) هیچ پیک TL مشهودی در دمای اتاق (۳۰۰ K) ندارد، تعداد کمی تله‌های کم عمق در  $BaZrO_3$  قادر به دام انداختن الکترون‌ها و حفره‌ها در دمای اتاق هستند اما در دماهای بالاتر (۳۵۰ K-۴۵۰ K) یک باند TL گسترده مربوط به تله‌های عمیق در  $BaZrO_3$  قابل رویت است. افزودن ناخالصی Ce به میزبان  $BaZrO_3$  موجب می‌شود تا تله‌های کم عمق تا حد معینی خالی شوند و بنابراین تله‌های عمیق‌تر غیرفعال می‌شوند [۱۵]. همچنین با توجه به مقادیر μ در جدول، هر دو نمونه سینتیک مرتبه دو هستند. از مقایسه منحنی تابش گرمایی در شکل‌های ۳ و ۵ نیز مشخص می‌شود که شدت گرمایی با افزایش زمان پرتو دهی از ۱ تا ۵ دقیقه افزایش می‌یابد زیرا با افزایش زمان پرتو دهی اشعه X، تعداد حامل‌های بار افزایش می‌یابد که افزایش چگالی گیراندازها و افزایش شدت گرمایی را نتیجه می‌دهد.

## ۵. نتیجه‌گیری:

در این پژوهش نانو فسفر  $BaZrO_3$  با افزودنی  $Ce^{3+}$  به روش خوداحتراقی در دمای  $1350^\circ C$  ساخته شد. الگوهای XRD نشان داد نمونه در دمای  $1350^\circ C$  کاملاً تک فاز می‌باشد. مطالعه ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از FE-SEM و EDXS نیز حاکی از سایز نانومتری نمونه‌ها و حضور ترکیبات مورد نظر در نمونه بود. نانو فسفر  $BaZrO_3:Ce$  در زمان‌های مختلف با پرتو X پرتو دهی شد. مقایسه مقادیر انرژی فعال‌سازی نشان داد برای نمونه  $BaZrO_3$ ، مراکز گیراندازی عمیق هستند در حالیکه پایین بودن مقادیر انرژی فعال‌سازی برای نمونه  $Ba_{0.98}Ce_{0.02}ZrO_3$  دلالت بر سطحی بودن مراکز گیراندازی دارد.

## ۶. مراجع:

1. J. Huang, L. Zhou, Z. Wang, Y. Lan, Z. Tong, F. Gong, J. Sun and L. Li, Photoluminescence properties of  $SrZrO_3:Eu^{3+}$  and  $BaZrO_3:Eu^{3+}$  phosphors with perovskite structure, J. Alloys Compd. 487 (2009) L5.



2. X. Liu and X. Wang, Preparation and luminescence properties of BaZrO<sub>3</sub>:Eu phosphor powders, *Opt. Mater.* 30 (2007) 626.
3. J. Lim, Y.-E. Na, Y. Lee and S.D. Bu, Conversion of the valence states of Eu ions in YVO<sub>4</sub> with the gamma-ray irradiation, *Current. Appl. Phys.* 18 (2018) 864.
4. D. Matsuura, Red, green and blue up conversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4526.
5. W. Y. Jia, W. L. Xu, I. Rivera, A. Perez and F. Fernandez, Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>. *Solid State Comm.* 126 (2003) 153.
6. Z. G. Lu, L. M. Chen, Y. G. Tang and Y. D. Li, Preparation and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped MSnO<sub>3</sub> (M=Ca, Sr, Ba) perovskite materials. *J. Alloys Compound*, 387 (2005) L1.
7. R. Parra, R. Savu, L. A. Ramajo, M. A. Ponce, J. A. Varela, M. S. Castro, R. Bueno and E. Joanni, Sol-gel synthesis of mesoporous CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films and their gas sensing response. *J. Solid State Chem*, 183 (2010) 1209.
8. N. Pal, M. Paul and A. Bhaumik, New mesoporous perovskite ZnTiO<sub>3</sub> and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations. *Appl. Catal., A*, 393 (2011) 153.
9. Y. Parganiha, J. Kayr, V. Dubey and R. Shirvastava, Synthesis and luminescence study of BaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor. *Superlattices and Microstructures*. 88 (2015) 262.
10. S. Katyayan and S. Agrawal, Effect of rare earth doping on optical and spectroscopic characteristics of BaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Tb perovskite. *Methods and Applications in Fluorescence*, 6 (2018) 035002.
11. B. Evangeline and P. Abdol Azeem, Temperature optimization of CaZrO<sub>3</sub> nanophosphors by structural and photoluminescence studies. *Materials Today: Proceeding*, 3 (2016) 3901.
12. N. Tiwari, V. Dubey and R. K. Kuraria, Mechano luminescence Study of Europium Doped CaZrO<sub>3</sub> Phosphor. *Fluorescence*, 26 (2016) 1309.
13. C. Zheng, C. P. Teng, D. P. Yang, M. Lin, K. Y. Win, Z. Li and E. Ye, Fabrication of luminescent TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> and ZrO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> encapsulated PLGA microparticles for bioimaging application with enhanced biocompatibility. *Materials Science and Engineering: C*, 92 (2018) 1117.
14. S. Katyayan and S. Agrawal, Thermoluminescent behavior of UV and  $\gamma$  rays irradiated Eu<sup>2+</sup> and Er<sup>3+</sup> doped silicate phosphors, *Materials Chemistry and Physics*, 2019.
15. H. Fukushima, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi and T. Yanagida, Scintillation and luminescence properties of undoped and europium-doped CaZrO<sub>3</sub> crystals. *J. Luminescence*, 223 (2020) 117231.