مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (36) العدد (3) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (36) No. (3) 2014

دراسة تأثير شاردة اليوروبيوم على تألق بلورة فلوريد الكالسيوم

الدكتور أحمد عبد اللطيف بطيخ*
الدكتور أحمد حميد خضرو**

(تاريخ الإيداع 30 / 12 / 2013. قُبِل للنشر في 14 / 5 /2014)

□ ملخّص □

يعدُّ هذا العمل استمراراً لدراسة أطياف تألق الأشعة السينية X-ray luminescence لبلورات تحتوي في تركيبها على الأكاسيد والفلوريدات. قمنا بدراسة أطياف التألق لبلورة فلوريد الكالسيوم المشابة بشوارد اليوروبيوم Eu^{3+} بنسب مولية مختلفة %(0.01, 0.05, 0.3)، وقد أظهرت الدراسة قمماً طيفية تألقية عند الأطوال الموجية nm(288, 425, 550)، وبزمن تألق مميز τ=11ns. كما تم تحليل التغير في الشدات التألقية للأطوال الموجية الناتجة عن نسب إشابة مختلفة في بلورة فلوريد الكالسيوم، وتبين بأنها تعود إلى الانتقالات الإلكترونية 4f→5d.

أجريت القياسات في جامعة بطرس بورغ التكنولوجية الحكومية، روسيا الاتحادية، 2008.

الكلمات المفتاحية: 1- التألق السيني، 2- المنشطات 3- تضاؤل التألق.

* **مدرس- قسم الفزياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.**
** **أستاذ مساعد- قسم الفزياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (36) العدد (3) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (36) No. (3) 2014

Studying of the Europium-ion Effect on the Luminescence Calcium Fluoride Crystal

Dr. Ahmad Abdullatif Battikh*
Dr. Ahmad Hameed Khadro**

(Received 30 / 12 / 2013. Accepted 14 / 5 /2014)

□ ABSTRACT □

This work , could be considered as a continuous study of the X-ray luminescence spectrum crystals, which contain oxides and fluorides.

We studied the X-ray luminescence spectrum of the CaF_2 mixed with Eu^{3+}-ion of different molar percents (0.01, 0.05 and 0.3)%.

The studying show luminescence- peaks- spectrum at wavelengths (288, 425 and 550) nm and specific luminescence- time τ=11ns. Also we analyzed the variation in luminosity intensities in the wavelengths formed due to that variation in molar percents of the crystals, this could be attributed due to the electronics transition 4f→5d.

The measurements were done in Tech-governmental University of Peterburg, Russia, 2008.

Keywords: 1- X-ray luminescence, 2- activators 3- luminescence decay.

* **Assistant Professor, Physics Department, Faculty of Sciences, Tishreen University Lattakia, Syria.**
** **Assistant professor, Physics Department, Faculty of Sciences, Tishreen University Lattakia, Syria.**

مقدمة:

تعدُّ إيونات العناصر الأرضية ذات تأثير كبير على أطياف البلورات النقية وخواصها التألقية، كما أنّ تعديل المميزات التألقية للبلورات المشابة بعناصر منشِّطة يلعب دوراً مهماً في تطوير الكواشف والأجهزة المعتمدة في صناعتها وتصميمها على المتألقات، ولهذا السبب توجه البحث منذ سنين عن مركبات متألقة من الأكاسيد والفلوريدات، وخاصة التي تتمتع بتألق الفسفرة وتعطي إصداراً فوتونياً تدفقياً CPE. واكتشف حديثاً الكثير من المواد القادرة على هذا النوع من الإصدار الفوتوني.

إن تألق اليوروبيوم Eu في المركب CaF_2: Eu يحظى باهتمام بالغ من الباحثين، لأن هذا المركب عبارة عن متألق جديد يمكن استخدامه في العدادات التألقية والكواشف، وفي تجارب الفيزياء الفلكية الهادفة للبحث عن المادة المظلمة.

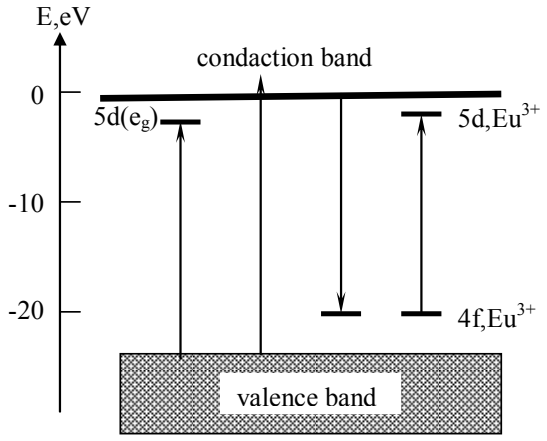
لقد دُرس تأثير شاردة اليوروبيوم Eu^{3+}(1%) في طيف التألق لأكسيد التوتياء ZnO وأظهرت الدراسة خطوطاً تألقية أبرزها عند الطول الموجي 380nm الموافق للانتقال f–f، [1].

درست المميزات التألقية للبلورة ZnO:Zn التي أبدت قمماً طيفية عند الطولين الموجيين 380nm, 500nm بزمن تألق τ=10.4±0.1ns، [2].

تمت إشابة البلورة ZnO:Zn بعنصر اليوروبيوم الثلاثي التكافؤ Eu^{3+} وأبدى طيفها التألقي قمتين عند الطولين الموجيين 500nm, 615nm وأجريت الدراسة التحليلية للانتقالات الإلكترونية الموافقة لسويات الطاقة لشاردة اليوروبيوم Eu^{3+} ، [3].

أظهرت دراسة المركب الكيميائي $GdVO_4$: Eu^{3+} المرسب على أفلام رقيقة طيوف التألق فأبدت عدة قمم طيفية أهمها القمة التي عند الطول الموجي 594nm وهي ضعيفة وحادة وموافقة للانتقال $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$، والقمة التي عند الطول الموجي 619nm وهي شديدة وحادة وموافقة للانتقال $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$، [4].

تم توضيح آلية التألق للبلورة CaF_2 المشابة بإيونات اليوروبيوم ثنائية التكافؤ Eu^{2+} وثلاثية التكافؤ Eu^{3+}، وقيس طيف التهيج التألقي للمركب CaF_2: Eu في المجالين الطيفيين UV– Vis. لقد درست عينة من البلورة CaF_2 الحاوية على تركيز 0.05% من الشاردة Eu^{2+}، وعينة حاوية على التركيز 0.03% من الشاردة Eu^{3+}، وأبدت العينة الأولى قمة طيفية تألقية عند الطول الموجي 427nm، والثانية قمة عند الطول 594nm، وقمة ضعيفة عند الطول 430nm الموافقة للانتقالات 4f→5d، [5].



الشكل (1): سويات الطاقة والانتقالات الإلكترونية المسموحة في CaF_2 والمنشطة بشوارد الـ Eu^{3+}

أهمية البحث وأهدافه:

يبين الشكل (1) سويات الطاقة لشاردة اليوروبيوم Eu^{3+} التي تعتبر مناسبة لإنتاج الإصدار الفوتوني photon emission لدى التألق السيني لمركبات الأكاسيد والفلوريدات، ولهذا جاء عملنا مساهمةً جديدة في دراسة تأثير شاردة اليوروبيوم ثلاثي التكافؤ Eu^{3+} بالنسبة للتراكيز المختلفة %(0.01, 0.05, 0.3) في المميزات التألقية لبلورة فلوريد الكالسيوم CaF_2.

يهدف البحث إلى دراسة مركبات متألقة والعمل على تحسين الخواص التألقية للضوء المنبعث من هذه المركبات، وذلك بدراسة تأثير الشوائب فيها وتحليل الطيوف الصادرة للتألق التي تتمتع بأهمية علمية كبيرة من أجل تطوير الأجهزة التألقية والكواشف الضوئية، والأجهزة الطبية والعلمية من مثل الليزرات وغيرها.

طرائق البحث ومواده:

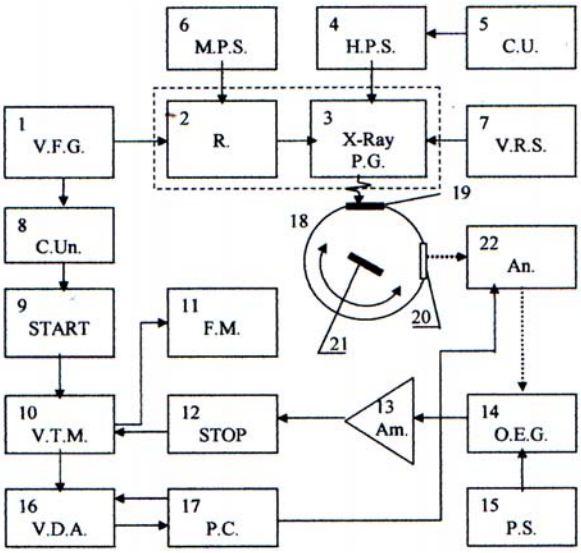
حضرت العينات موضوع البحث في الحالة الصلبة بتسخين خلائط مناسبة محضرة من فلوريد الكالسيوم واليوروبيوم، واستعملت مواد كيميائية عالية النقاوة، وأجريت القياسات المطلوبة في مختبر الفيزياء التجريبية* في إطار بروتوكول تعاون علمي بين جامعتي تشرين وبطرس بورغ.

قيس طيف التألق باستخدام التهييج المستمر بالأشعة السينية X-ray بتطبيق جهد 35kV وتيار 15mA، وكانت قدرة الفصل الطيفي مساوية لـ 1nm. استخدم التهييج النبضي بتطبيق جهد 30kV، وتيار 0.5mA، وزمن نبضي 1ns، وقدرة فصل زمني تساوي 0.1ns لقياس منحنيات طاقة التألق.

استخدم المضاعف الإلكتروني الضوئي PMT-106 في منطقة الأطوال الموجية القصيرة nm(680-200)، والمحلل الطيفي MDR-2 بنسبة 1200 فتحة/مم، في حين استخدم المضاعف الإلكتروني الضوئي PMT-83 في منطقة الأطوال الموجية الطويلة nm(1100-400)، والمحلل الطيفي MDR-2 بنسبة 600 فتحة/مم.

*Petersburg state polytechnic university, polytechnicheckaya 29, 195251, San Petersburg, Russia.

يبين الشكل (2) وصف لمخطط الأجهزة المستخدمة في القياس وشرح البروفسور رودني عملها في نمط العد الفوتوني [6,7] وهي تتمثل في الوحدات الآتية: 1- مولد ترددات متغير. 2- معدلة. 3- منبع أشعة سينية نبضية. 4- منبع تغذية الجهد العالي. 5- وحدة التحكم والتوجيه. 6- منبع تغذية معدل. 7- منبع جهد متغير. 8- محول فصل. 9- جهاز تحكم زمني يتصل بالقناة START. 10- معدِّل زمني متغير. 11- مقياس تردد. 12- جهاز تحكم زمني يتصل بالقناة STOP. 13- مضخم. 14- مولد إلكتروني ضوئي. 15- منبع تغذية للمولد الإلكتروني الضوئي. 16- محلل رقمي متغير. 17- كومبيوتر IBM PC. 18- حجيرة Cryostat. 19- نافذة الحجيرة من البيريليوم. 20- نافذة كوارتزية. 21- العينة. 22- محلل الطيف.

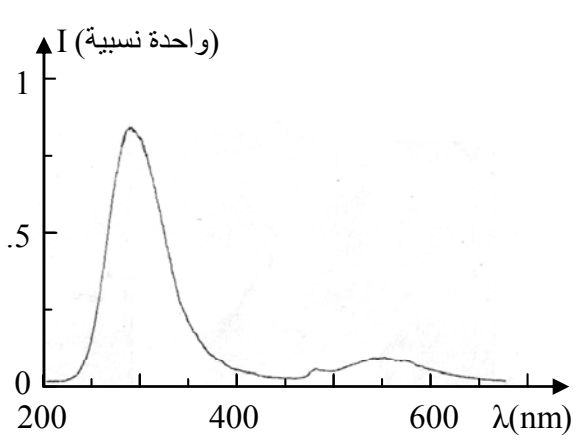


الشكل (2): مخطط يبين الأجهزة المستخدمة لقياس التألق السيني X-ray luminescence.

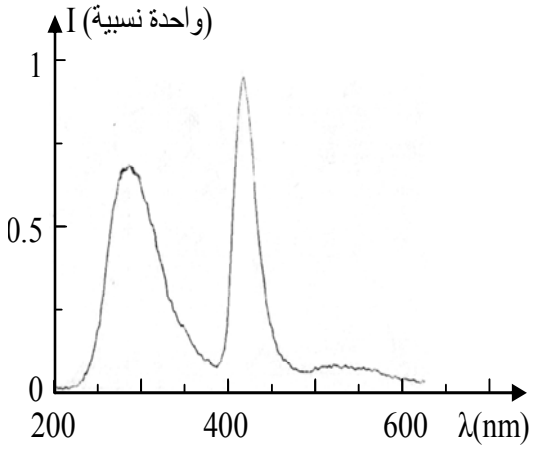
النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (3) طيف تألق مركب فلوريد الكالسيوم النقي (pure) CaF_2. يظهر فيه قمة طيفية تألقية شديدة وعريضة عند الطول الموجي 288nm، وقمة أخرى ضعيفة جداً عند الطول الموجي 550nm.

يبين الشكل (4) طيف تألق العينة المشابة (0.01%) $CaF_2: Eu^{3+}$. تظهر فيه القمة الطيفية العريضة عند الطول الموجي من 288nm ولكنها أقل شدة بشكل واضح مما هي عليه في الشكل (3)، وقمة أخرى شديدة وحادة عند الطول الموجي 425nm، والقمة الضعيفة جداً عند الطول الموجي 550nm التي تكون أقل شدة مما هي عليه في الشكل (3).



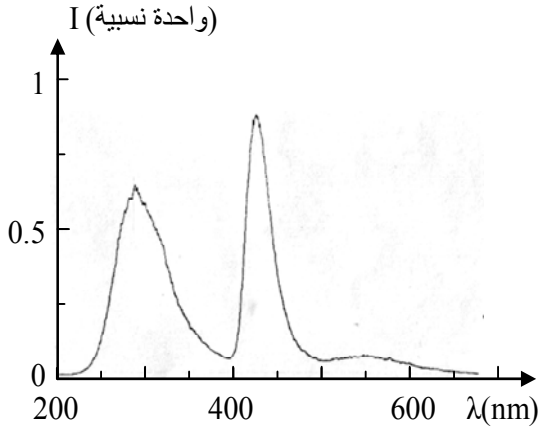
الشكل (3): طيف تألق فلوريد الكالسيوم النقي (CaF_2 (pure)



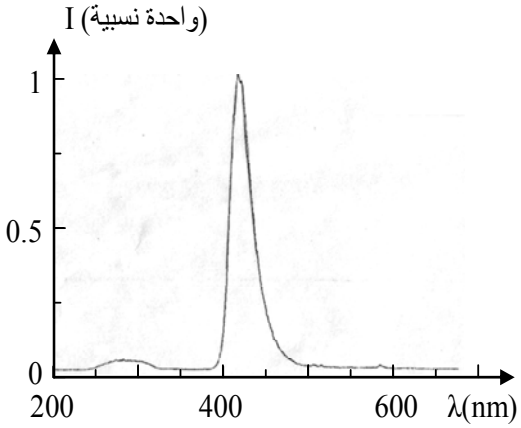
الشكل (4): طيف تألق فلوريد الكالسيوم المشاب $CaF_2:Eu^{3+}(0.01)$

يبين الشكل (5) طيف تألق العينة المشابة (0.05%) $CaF_2: Eu^{3+}$ ويظهر فيه القمة الطيفية العريضة عند الطول الموجي من 288nm، والقمة الأخرى الشديدة والحادة عند الطول الموجي 425nm التي ظهرت في الشكل (4)، ولهاتين القمتين تقريباً الشدة نفسها كما في الشكل (4). والقمة الضعيفة جداً عند الطول الموجي 550nm التي تكون أقل شدة أيضاً مما هي عليه في الشكل (4).

يبين الشكل (6) طيف تألق العينة المشابة (0.3%) $CaF_2: Eu^{3+}$ ويظهر فيه القمة الطيفية العريضة عند الطول الموجي من 288nm، وتصبح ذات شدة ضعيفة جداً، والقمة الأخرى الشديدة والحادة عند الطول الموجي 425nm التي ظهرت في الشكل (4)، وتصبح شدتها أكبر مما هي عليه في الشكلين (4,5). أما القمة الضعيفة جداً عند الطول الموجي 550nm الظاهرة في الأشكال (3,4,5) فإنها تختفي كلياً.

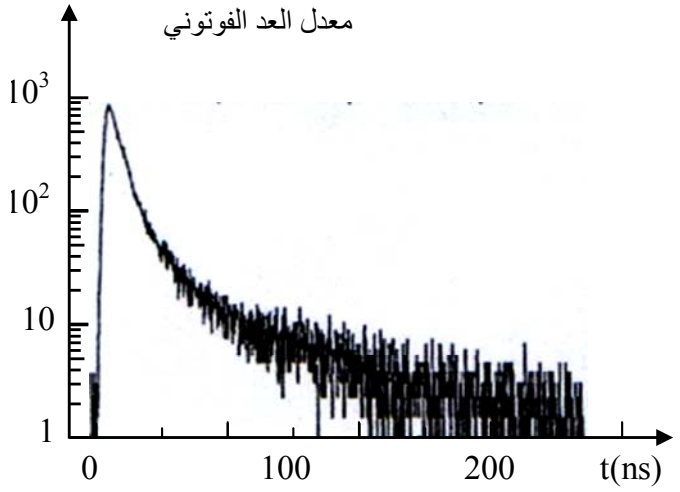


الشكل (5): طيف تألق فلوريد الكالسيوم المشاب $CaF_2:Eu^{3+}(0.05)$



الشكل (6): طيف تألق فلوريد الكالسيوم المشاب $CaF_2:Eu^{3+}(0.3\%)$

يبين الشكل (7) منحني التلاشي لطاقة التألق لفلوريد الكالسيوم المشاب $CaF_2: Eu^{3+}(0.3\%)$. قِيسَ هذه المنحني بعد تعريض المركب للأشعة السينية X–ray في درجة حرارة الغرفة، ويظهر منه أن زمن التلاشي لتألق هذا المركب يساوي τ=11 ns.



الشكل (7): طيف تألق فلوريد الكالسيوم المشاب $CaF_2:Eu^{3+}(0.3\%)$

تبين الأشكال (3,4,5,6) الآتية:

1–إن القمة الضعيفة جداً عند الطول الموجي من 550nm ليست ذات أهمية في عملية التألق لا سيما أنها تتلاشى نهائياً عند التركيز العالي لليوروبيوم في المركب $CaF_2: Eu^{3+}$ (0.3%) .

2–يتألق المركب النقي CaF_2 لدى تهييجه بالأشعة السينية X–ray عند الطول الموجي 288nm، الشكل (3)، ويصبح أقل تألقاً لدى إشابته باليوروبيوم كما في الشكلين (4,5) المتعلقين بتركيزيه %(0.05 ;0.01) في المركب $CaF_2: Eu^{3+}$ ، ويضعف جداً تألقه عند التركيز 0.3%، الشكل (6).

3–يتألق عنصر اليوروبيوم في المركب $CaF_2: Eu^{3+}$ لدى تهييجه بالأشعة السينية X–ray عند الطول الموجي 425nm وعند مختلف التراكيز %(0.3 ,0.05 ;0.01) ويكون على أشده عند التركيز الأعلى.

يفسَّر تألق المركب CaF_2 عند الطول الموجي 288nm وتألق المركب$CaF_2: Eu^{3+}$ عند الطول 425nm بتألق المراكز V_K العائدة إلى التشكل التلقائي للإكسيتونات، وتتعلق هاتان القمتان الطيفيتان بالانتقالات الإلكترونية 4f→5d.

يعود سبب اختفاء القمة الطيفية عند الطول الموجي 288nm عند التركيز الكبير لإيون اليوروبيوم Eu^{3+} في المركب $CaF_2: Eu^{3+}$ (0.3%) إلى كون إيونات اليوروبيوم تتغلب على المركب CaF_2 في تفاعلها مع الأشعة السينية المهيِّجة فهي تقوم بعملية حجب لجزيئاته تجاه الأشعة السينية المهيِّجة فينخفض تفاعله معها إلى حد متدنٍ جداً.

الاستنتاجات والتوصيات:

تبين أن مركب فلوريد الكالسيوم النقي CaF_2 يتألق بشكل جيد بقمة طيفية شديدة وعريضة عند الطول الموجي 288nm الواقعة في المجال فوق البنفسجي ultra violet ray، وتنحسر شدتها قليلاً عند إشابة المركب بتراكيز منخفضة بإيون اليوروبيوم Eu^{3+} في المركبين CaF_2: Eu^{3+} (0.05%), CaF_2: Eu^{3+} (0.01%) وتختفي عند إشابته بتركيز مرتفع في المركب CaF_2: Eu^{3+} (0.3%). تبين أن مركب فلوريد الكالسيوم المشاب CaF_2: Eu^{3+} يتألق بشكل جيد بقمة طيفية شديدة عند الطول الموجي 425nm الواقعة في المجال المرئي، عند إشابته بالتراكيز المنخفضة، وتزداد شدتها عند إشابته بالتركيز المرتفع في المركب CaF_2: Eu^{3+} (0.3%). نستنتج بأن للإشابة بإيون اليوروبيوم Eu^{3+} دوراً كبيراً في التأثير في خصائص بلورة فوريد الكالسيوم النقي CaF_2 التألقية، ويمكن تعديل هذه الخواص بحسب الحاجة لتألق المركب عند الطول الموجي 288nm أو الطول 425nm أو كليهما معاً. لذلك من المهم التوسع في دراسة هذا التأثير عند تراكيز أخرى.

كلمة شكر: نتقدم بالشكر إلى البروفسور بيوتر ألكساندروفيتش رئيس قسم الفيزياء التجريبية على التسهيلات المقدمة للقيام بالقياسات والمناقشات حول موضوع البحث.

المراجع:

[1]. JIA W., MANGE K., FERNANDZ F., *Energy transfer from host to Eu^{3+} in ZnO*, Opt. Mater. 23, 2003, p.p.27-32.

[2]. DEMIDENKO VLADIMIR A., GOROKHVA ELENA I., KHODYUK IVAN V., KHRISTICH OLGA A., MIKHRINi SERGEY B., RODNYI PIOTER A., *Scintillation properties of ceramics based on Zinc oxide,* J.Radiation Measurements, vol. 42, 2007, p.p. 549-552.

[3]. CHEN Li, ZHANG JIAHUA, Zhang XIANMIN, FENG lIU, and WANG XIAOJUN, *Optical properties of trivalent europium doped ZnO:Zn phosphor under excitation of near UV light,* J. Optics Express, vol. 16,N. 16, 2008, p.p. 11795- 11801.

[4]. KYOO SUNG SHIM, HYUN KYUNG YANG, OUNGS SOO Yi, JUNG HWAN KIM, *Enhanced luminescent characteristics of laser-ablated $GdVO_4$:Eu^{3+} thin by Li-doping,* J. Applied Surface Science, N.253, 2007, p.p. 8146-8150.

[5]. RODNYI P. A., KHADRO A., Kh., V 0L0SHINOVSKI A. S., and STRYGANYUK B., *luminescence in Fluorite upon high-energy excitation,* Optics and Spectroscopy, vol. 103, 2007, N.4, p.p. 568-572.

[6]. RODNY P. A., *A Source of X-ray pulses*, Institute Exp. Tech., Russian, V. 43, N. 5, 2000, p.p. 698- 700.

[7]. PATAPOV A. S., RODNYI P. A., MIKHRIN S. B., *Experimental set-up for measurement of radiant.* Meas, V. 38, 2004, p. 839.