

دراسة تألق البراسيوديميوم المشوب في مركبات الفلورايد المحرّضة بالأشعة السينية

الدكتور أحمد حميد خضرو *

الدكتور احمد عبد اللطيف بطيخ **

(تاريخ الإيداع 7 / 1 / 2007. قُبل للنشر في 12/8/2007)

□ الملخص □

يعدّ هذا العمل استمراراً لدراسة أطيف تألق الإصدار التعاقبي لإيون البراسيوديميوم Pr^{3+} في قوالب متنوعة، فقد قمنا بدراسة هذه الأطيف لبلورة فلور الباريوم النقية والمشوبة بإيون البراسيوديميوم Pr^{3+} بالمقدارين 0.3% و 3%. أظهرت الدراسة القمم الطيفية المميزة 300nm, 392nm, 480nm والمقابلة لزماني تلاشٍ، الأول سريع 39ns والثاني بطيء 690ns، تم التركيز على مراكز التألق الممتلئة بالانتقالين المشعين $^1S_0 \rightarrow ^1I_0$ كمرحلة أولى و $^3P_0 \rightarrow ^3F_j, ^3H_j$ كمرحلة ثانية. وأخيراً تم استعراض الكمون المتوقع للمغنيزيوم ودراسته كمعوض شحنة للبراسيوديميوم في المركب $SrAlF_5$. تستخدم هذه البلورات في الأجهزة الليزرية وفي العدادات الوميضية. أجريت القياسات في جامعة بطرس بورغ التكنولوجية الحكومية- روسيا الاتحادية عام 2006.

كلمات مفتاحية: 1- مراكز التألق. 2- خط إصدار. 3- مادة متفسرة.

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

** مدرس- قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.

Studying the Luminescence Spectral of Praseodymium Doped in Fluoride Compounds under X-Ray Excitation

Dr. Ahmad Hamed Khadro *

Dr. Ahmad Abdullatif Battikh **

(Received 7 / 1 / 2007. Accepted 12/8/2007)

□ ABSTRACT □

This work is a continuation of a study of the Pr^{3+} cascade emission in various matrices. The emission and excitation spectra of BaF_2 doped with 0.3 and 3% Pr^{3+} were obtained. All spectra contain a broad band peaking at about 300nm, 392nm, 480nm. The fast one with a decay constant of 39 ns, and the slow one with a decay constant of 690 ns. The effect of the environment of the luminescence center, consists of two consecutive radiative transitions $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_0$ (the first stage), and $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_j, ^3\text{H}_j$ (the second stage). The expecting potential of magnesium as a charge compensator for praseodymium in SrAlF_5 is demonstrated. These crystals could be used in LASER equipments and in Luminescence Counters.

The measurements were done in Tech-governmental University of Petersburg-Russia, in year 2006.

Keywords: 1-luminescence center, 2- emission line, 3- phosphor.

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

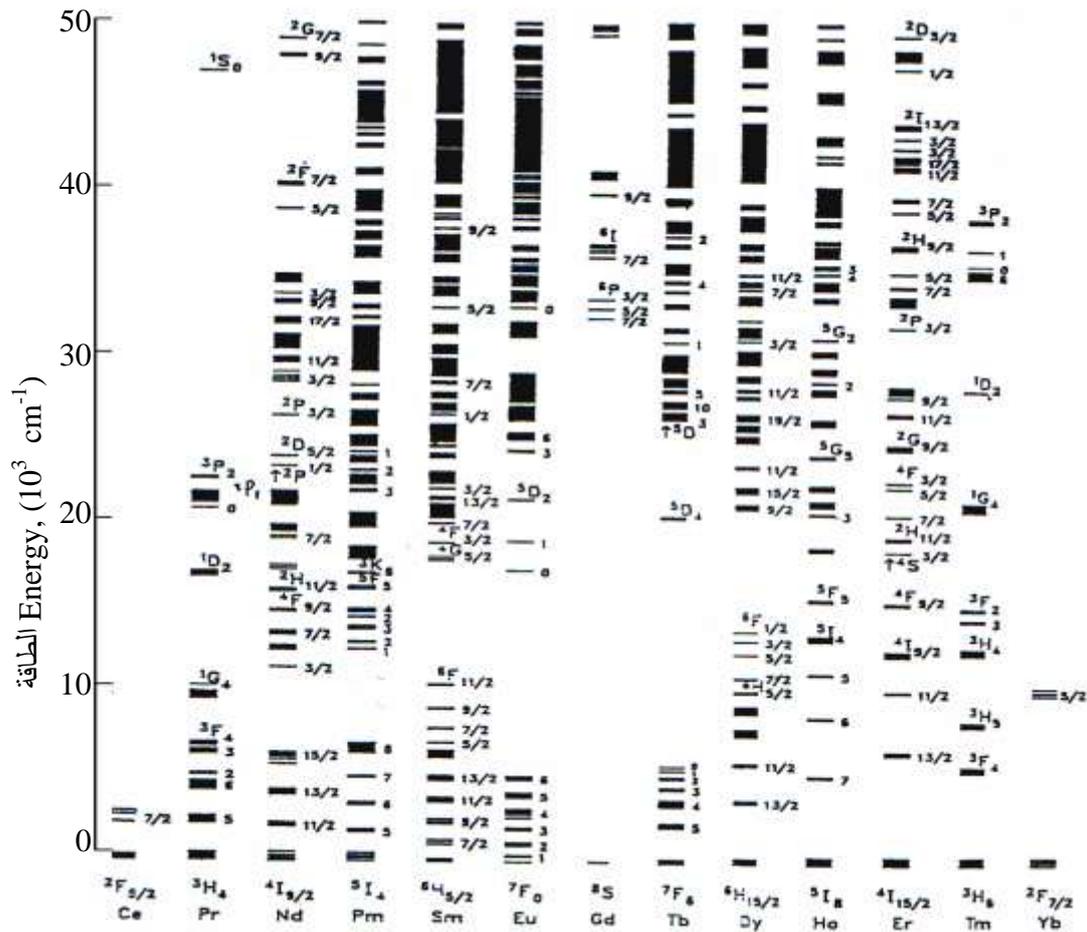
**Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

المقدمة:

ازداد الاهتمام مؤخراً بمجال البيئة وتقنيات ترشيد الطاقة بما فيها البحث الزائد في المعادن صديقة البيئة بغية التخفيف من استهلاك الطاقة في التطبيقات المنزلية. وينتج عن هذا الاهتمام البحث عن مركبات متفسرة. يتطلب ذلك دراسة التآلق الفوسفوري لها الذي يحرق الفوتونات ويعطي إصداراً فوتونياً تعاقبياً كبيراً (C.P.E.). ومن المعلوم أن المتألق الفوسفوري قادر على إنتاج فوتون واحد ثم فوتونين في المجال المرئي عند امتصاص إشعاع فوق البنفسجي (U.V.).

تمت دراسة مركبات مشوية بعناصر أرضية مثل اليوروبيوم (Eu) والتربيوم (Tb) حيث تبين أن زمن التلاشي لها يقع في المجال $10^4 - 10^2 \mu s$ ، وهو زمن تلاحش كبير جداً. كما تمت دراسة تأثير شاردة البراسيوديميوم Pr^{3+} في المركب Gd_2O_2S [1] وكذلك تأثير شاردة التيتانيوم (Ti) في المركب Al_2O_3 [2]، وجد أن أعظم قمة طيفية كانت عند الطول الموجي $\lambda_m=705nm$ وزمن تلاحش مقداره $T=3.4\mu s$ ، وأيضاً تأثير شاردة Eu في المركب La_2O_2S [3].

تعدّ سويات الطاقة لعنصر البراسيوديميوم Pr 'الشكل (1)، مناسبة جداً لإنتاج الإصدار الفوتوني التعاقبي (C.P.E.).



الشكل (1): مستويات طاقة مجموعة اللانثانات La^{3+}

يحتوي الشكل (2) على وحدات الأجهزة التالية:

- 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- معدل 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 PC IBM. 18- حجييرة Cryostat. 19- نافذة الحجييرة من البيريليوم.
- 20- نافذة كوارتزية. 21- العينة. 22- محلل الطيف.

تم قياس طيف الإشعاع بواسطة جهاز الأشعة السينية ذي التهيج المستمر تحت جهد $U=45\text{ kV}$ و تيار $I=14\text{ mA}$.

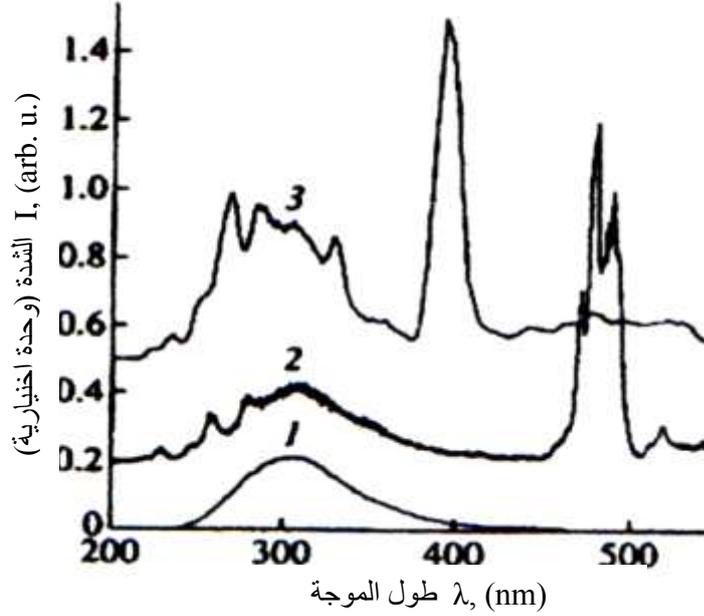
استخدم مضاعفان إلكترونيان ضوئيان PMT من أجل الأطوال الموجية المختلفة، في منطقة الأمواج القصيرة (200-680nm) استخدم المضاعف PMT-106، وفي منطقة الأمواج الطويلة (400-1100) استخدم المضاعف PMT-83، وفي بعض الحالات تم تفضيل PMT-106 أكثر من PMT-83 لأنه أكثر حساسية.

استخدم المحلل الطيفي MDR-2 بنسبة 1200 فتحة/مم من أجل المضاعف PMT-83، وبنسبة 600 فتحة/مم من أجل المضاعف PMT-106، وتم قياس طاقة منحنيات التألق بواسطة جهاز أشعة X ذي التهيج النبضي بزمن نبضي مقداره 1ns، وبجهد مقداره $U=30\text{ kV}$ [8].

تم تحضير البلورات $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ باستخدام طريقة ستوكبارغير Stocbarger في معهد فافيلوف للبصريات، حضرت بلورات أحادية من المركب BaF_2 والمشوبة بنسبتين 0.3% و 3% بعنصر البراسيوديميوم، أما العينات ذات الصيغة $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}$ فحضرت في أكاديمية العلوم الدولية في أوكرانيا باستخدام طريقة التحميص calcining بعناية ودقة من خليط من مركبي فلوريد السترونتيوم وفلوريد الألومينيوم.

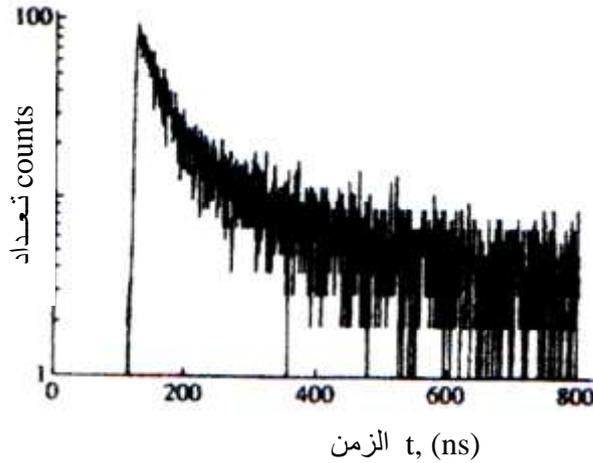
النتائج والمناقشة:

يمثل الشكل (3) طيف التألق لمركب فلوريد الباريوم، حيث يمثل المنحني (1) طيف بلورة الباريوم غير المشوب، والمنحني (2) المشوب بعنصر Pr^{3+} بنسبة 0.3%، والمنحني (3) المشوب بنفس العنصر ولكن بنسبة 3%. نلاحظ أن جميع الأطياف تحتوي على حزمة عريضة ذات قمة طيفية عند $\lambda=300\text{ nm}$ بينما يتميز طيف التألق للمركب $\text{BaF}_2:\text{Pr}(0.3\%)$ بقمة طيفية شديدة عند الطول الموجي $\lambda=480\text{ nm}$ الذي يقع في أعلى منطقة اللون الأزرق، أما طيف تألق المركب الثاني $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ فيتميز بقمة طيفية عند الطول الموجي $\lambda=392\text{ nm}$ ويقع في منطقة ما فوق البنفسجي.



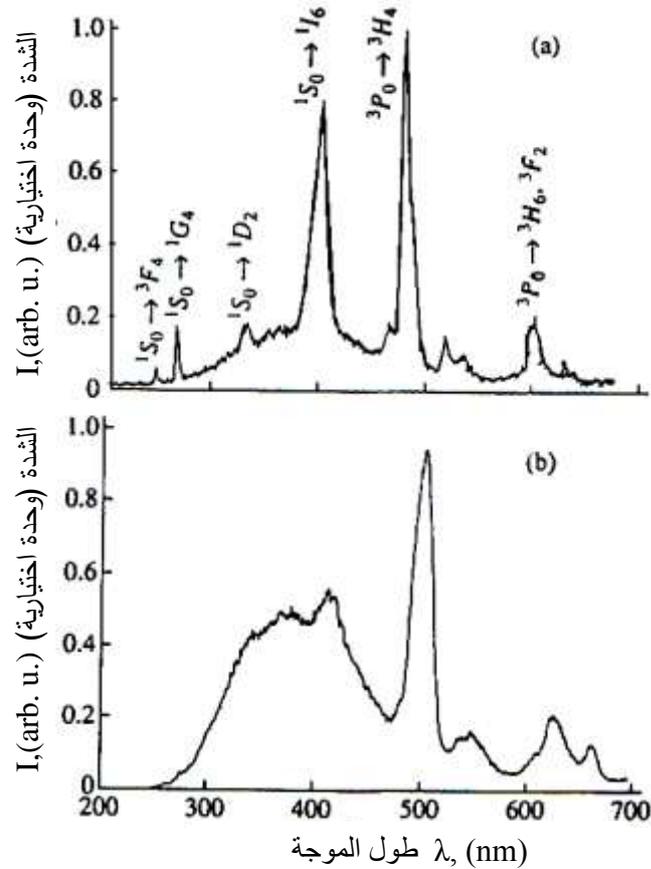
الشكل (3): طيف التألق لـ: 1- فلوريد الباريوم غير المشوب. 2- فلوريد الباريوم المشوب بالبراسيوديميوم بنسبة 0.3%. 3 - فلوريد الباريوم المشوب بالبراسيوديميوم بنسبة 3%.

أما الشكل (4) فيوضح طاقة التألق لعينة من المركب $\text{BaF}_2:\text{Pr}(3\%)$ خلال زمن قدره 800ns، ونلاحظ أنه يمكن تحديد مركبتين طاقيتين، الأولى بزمن تلاشٍ قدره 39ns، والثانية بزمن تلاشٍ قدره 690ns، تحسبان بواسطة برنامج حاسوبي يحددهما اعتماداً على الجزأين الخطي واللاخطي على الترتيب من المنحني المذكور.



الشكل (4): طاقة التألق لفلوريد الباريوم المشوب بالبراسيوديميوم بنسبة 3%.

كذلك يوضح الشكل (5) طيف التألق للمركب $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}(0.5\%)$ باستخدام معوضي شحنة مختلفين هما المغنيزيوم، الشكل (5,a)، والصوديوم، الشكل (5,b).



الشكل (5): طيف تألق المركب المشاب $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}(0.5\%)$

مع معوضي الشحنة: (a)- Mg^{2+} , (b)- Na^+

نلاحظ أن خط طيف الإصدار العائد للانتقال الإلكتروني $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ يبقى شديداً، الشكل (5)، وهو ذو كثافة كبيرة وظاهر في الحالتين كليهما، بينما تكون كفاءة التدفق الأيوني من المرحلة الأولى قليلة في حالة إضافة شاردة معوض، الشحنة الصوديوم، تتحول لتصبح أقوى في حالة إضافة شاردة المغنيزيوم كمعوض شحنة.

يمكننا تحليل النتائج باعتماد حزمة عريضة بقمة طيفية عند $\lambda=300\text{nm}$ في جميع أطيف مركب فلوريد الباريوم الثلاثة كما هو واضح في الشكل (3) ناتجة عن التألق الاكسيتوني الذاتي. ويكون زمن التألق (التلاشي) لهذا النوع من التألق يساوي 680ns بالنسبة للمركبة البطيئة، الشكل (4)، وهي التي تتطابق مع المعطيات النظرية في [9].

عند دراسة مواضع سويات الطاقة 4f, 5d لفلور الباريوم والسوية 1S_0 لإيون البراسيوديميوم Pr^{3+} تبين حصول تراكب للسويتين 1S_0 و 5d مما يؤدي إلى تخامد في تألق السوية 1S_0 لفلوريد الباريوم المنشط بالبراسيوديميوم، الأمر الذي يتأكد لنا من مظهر طيف التألق للمركب $\text{BaF}_2:\text{Pr}(0.3\%)$ ، المنحني (2) من الشكل (3)، وهو ما يتفق مع المنحني في [10].

ونلاحظ أن الخط الطيفي المرتبط بالانتقال $^1S_0 \rightarrow ^1I_0$ في طيف المركب (3%) $BaF_2:Pr$ ، الشكل (3) المنحني (2)، يشبه طيف المركب النقي PrF_3 [11]. أما الزمن التألقي الممثل لطيف تألق المركب (3%) $BaF_2:Pr$ فيعود إلى التركيب الجزئي للسويتين 5d و 1S_0 لإيونات عنصر Pr^{3+} [12].
وتتحول خطوط طيف التألق للمركب $SrAlF_5:Pr$ لتكون أعرض منها في المواد الأخرى المشوبة بعنصر البراسيوديميوم Pr والتي تدل على وجود أربعة أماكن غير متكافئة في هذا المركب من أجل البراسيوديميوم Pr الذي يشغل محل السترونتيوم Sr [13].

إضافة إلى ذلك فإن خطوط طيف التألق للمركب $SrAlF_5:Pr,Na$ هي أعرض من تلك التي للمركب $SrAlF_5:Pr,Mg$ كما في الشكل (5)، كما أن شدة الخط الطيفي 1S_0 تكون أقل في العينات الحاوية عنصر Na المعوض، وتعكس هذه المميزات التأثير القوي لتعويض الشحن على شكل طيف التألق، إذ يملك الإيون Na^+ نصف قطر أيوني مقداره 0.95 \AA يحل محل إيون Sr^{2+} الذي نصف قطره الإيوني يساوي 1.13 \AA ، بينما يحل الإيون Mg^{2+} ذو نصف القطر الإيوني 0.65 \AA محل إيون الألومينيوم Al^{3+} الذي نصف قطره الإيوني 0.50 \AA . ذلك أن نصف قطر إيون ما يتعلق بالعدد التساندي coordination number، ولهذا السبب يمكن لإيون ما أن يحل محل إيون آخر أصغر منه بنصف القطر وذلك بسبب تعادل حجم الشاردة بفعل العدد التساندي.

أما في بلورة $SrAlF_5$ فالمسافة بين (Sr-Al) تكون أقل من المسافة (Sr-Sr). وعليه يحدث تعويض الشحنة لدى استخدام Mg كمعوض عند المسافة الأصغر، ويحدث تعويض الشحنة الموضعي بتشويه أقل لمركز التألق ويعني ذلك توافر ظرف مناسب أكثر لتألق العنصر من أجل السوية 1S_0 . وفي حال استخدام إيون الصوديوم فإن تعويض الشحنة يحصل عند المسافة الأكبر، الأمر الذي يؤدي إلى حدوث تباين كبير في مراكز التألق، ونتيجة لذلك فإن شدة تألق المرحلة الأولى هي منخفضة في حالة المركب $SrAlF_5:Pr,Na$.

الاستنتاجات والتوصيات:

نلاحظ أنه في أغلب الإصدارات الفوتونية التعايقية (C.P.E.) للمتألقات المتفسفرة تكون مسافة الطاقة بين أدنى مستوى للترتيب 5d ومستويات 4f والسوية 1S_0 هي صغيرة وبتحودود (0.1-0.2) eV ولذلك فإن أي تغيير لمراكز التألق، مهما كان صغيراً، يؤثر في كفاءة المرحلة الأولى للتدفق الممثلة بالانتقال الإشعاعي $^1S_0 \rightarrow ^1I_0$. يتضح هذا من خلال زمن التألق (التلاشي) وكثافته لدى استخدام المغنيزيوم والصوديوم كمعوضي شحنة في المركب ($SrAlF_5:Pr(0.5\%)$) ومن خلال التغيير في عرض خطوط طيف التألق لدى استبدال العنصر الشائب، لذلك ننصح باختيار مراكز التألق بعناية كبيرة بهدف الحصول على كفاءة عالية.

Abbreviation and terms

اختصارات ومصطلحات

in English		ترجمة	تسلسل
V.F.G.	Variable Frequency Generator	مولد ترددات متغير	1
R.	Rheostat	معدلة	2
X-Ray P.G.	X-Ray Pulses Generator	منبع أشعة سينية نبضية	3
H.P.S.	High Power Supply	منبع تغذية الجهد العالي	4
C.U.	Control Unit	وحدة التحكم والنوجيه	5
M.P.S	Modulating Power Supply	منبع تغذية معدل	6
V.P.S.	Variable Power Supply	منبع جهد متغير	7
C.Un.	Cut Universal	محول فصل	8
START	Time Control Connected to channel START	جهاز تحكم زمني	9
V.T.M.	Variable Time Modulator	معدل زمني متغير	10
F.M.	Frequency Measuring	مقياس تردد	11
STOP	Time Control Connected to channel STOP	جهاز تحكم زمني يتصل بالقناة STOP	12
Am.	Amplifier	مضخم	13
O.E.G.	Optical Electron Generator	مولد إلكتروني ضوئي	14
P.S.	Power Supply for Power Supply	-منبع تغذية للمولد الإلكتروني الضوئي	15
V.D.A.	Variable Digital Analyzers	محلل رقمي متغير	16
IBM PC	IBM Personal computer	كومبيوتر	17
	Cryostat	حجيرة	18
	Windows for Cryostat of Beryllium	نافذة الحجيرة من البيريليوم	19
	Quarts Windows	نافذة كوارتزية	20
	Sample	العينة	21
An.	Analyzer	محلل الطيف	22
C.P.E.	cascade photon emission	إصدار فوتوني تعاقبي	23
U.V.	ultraviolet	فوق بنفسجي	24
	Decay	تلاشي (اضمحلال)	25
	Calcining	تحميص، إجماء	26
X-R.L	X-Ray luminescence	التألق السيني	27

المراجع:

- [1]. YAMADA, ET AL. *A scintillator Gd₂O₂S:Pr for X-ray computed tomography*, Jour. electrochem. Soc, Russian, vol.136, N. 9, 1989, 2713-2731.
- [2]. KHADRO A. *The wave length and spectral time measurement of the high light yield phospharite compounds*, Tishreen Univ. Journal, Syria, Lattakia, vol. 25, 2003, 230-237.
- [3]. HASE, T.; KANA T.; NAKAZOVA, E.; YAMAMOTO, H. *Scintillator Gd₂O₂S:Pr, Ce, F for X-Ray Computed Tomography*, Adv. Electron phys., France, vol. 79, 1990, 271.
- [4]. VAN, DERKOLK E.; DORENBOS, P.; VAN, EIJK E.; VINK, A. P.; FOUASSIR, C.; CUILLEN, F. *Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr³⁺ and Ce³⁺ in MSO₄ (M=Ba, Sr, and Ca) and predicting quantum splitting by Pr³⁺ in oxides and fluorides*, Jour. Lumin., U.S.A., vol. 97, 2002, 212.
- [5]. RODNY, P. A.; MISHIN, A. N.; POTAPOV, A. S. *The spectral and kinetic characteristics of Pr-activated oxides and fluorides*, Opt. spectrosc., Ykraina, vol. 93, N. 5, 2002, 714.
- [6]. RODNY, P. A.; MIKHRIN, S.B.; DORENBOS, P.; VAN, DERKOLK E.; VAN, EIJK E.; VINK, A. P.; AVANESOV, A. G. *The observation of photon cascade emission in Pr³⁺-doped compounds under X-ray excitation*, Opt. commun., Russia, vol. 204, 2002, 237.
- [7]. POTAPOV, A. S.; RODNY, P. A.; MIKHRIN, S.B. *Experimental set-up for measurement of luminescence characteristics at X-ray excitation*, Ykraina, Radiat. Meas. Vol. 38, 2004, 839.
- [8]. RODNY, P. A. *A source of X-ray pulses*, Instr. and Exp. Tech. Russian, vol. 43, N.5, 2000, 698-700.
- [9]. RODNY, P. A.; MIKHRIN, S.B.; POTAPOV, A. S. *Spectrokinetic characteristics of the emission of Gd₂O₂S-Tb(Ce) ceramics*, Scientific Tech. Ved. St. Petersburg Tech. Univ., Russia, 4, 2001, 95.
- [10]. SROZDOWSKI, W.; WOITOWICZ, A. J. *Radiative recombination in BaF₂:Pr*, Alloys Compd. Jour., U. S. A., 261, 2000, 300-301.
- [11]. SOBOLEV, B. P.; GOLUBEV, A. M.; HERRERO, P. *Fluorite M_{1-x}R_xF_{2+x} phases (M = Ca, Sr, Ba; R = rare earth elements) as nanostructured materials*, Crystallogr. Rep. v. 48, N. 1, 2003, 141.
- [12]. HUANG, S.; WANG, X. J.; MELTZER, R. S.; YEN, W. M. *The mixing of the 4f² ¹S₀ state with the 4f5d states in Pr³⁺ doped SrAl₁₂O₁₉*, Jour. Lumin.. U. S. A., v. 94, 2001, 119.
- [13]. KUBEL, F.; ANORG, Z. *The Crystal Structures of SrAlF₅ and Ba_{0.43(1)}Sr_{0.57(1)}AlF₅*, Chem., Russia, vol. 624, 1998, 1481.