

دراسة تألق البراسيوديميوم Pr في البلورات $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$, LaF_3 بتهييجها بالأشعة السينية X-ray

الدكتور أحمد عبد اللطيف بطيخ*

الدكتور أحمد حميد خضرو**

(تاريخ الإيداع 27 / 8 / 2013. قُبِلَ للنشر في 12 / 2 / 2014)

□ ملخص □

يعدّ هذا العمل متابعة لدراسة أطيف تألق الإصدار الفوتوني التدفقي لإيون البراسيوديميوم Pr^{3+} . قمنا بدراسة تأثير إيون البراسيوديميوم بنسبة 1% على البلوريتين $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$, LaF_3 فأظهرت البلورة $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$ قمماً طيفية عدة أهمها عند الطولين الموجيين 300nm, 272nm، وكان الزمن التألقي الموافق للقيمة الأولى هو $\tau=10.6\text{ns}$. وأظهرت البلورة LaF_3 خطين طيفيين حادين عند الطولين الموجيين 478.6nm, 485.5nm المتعلقين بالانتقالات الطاقية $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$. أما زمن التألق لها فكان مساوياً $\tau=1.8\text{ns}$. يتبين من هذه الدراسة أن المركبين $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$, LaF_3 يتمتعان بخصائص تألقية جيدة وهي تعدّ من المركبات الواعدة من أجل تطوير الأجهزة الطبية وخاصة الليزر، وفي المقاييس الإشعاعية وفي مجالات علمية أخرى.

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

الكلمات المفتاحية: 1- التألق السيني، 2- مراكز التألق، 3- إصدار فوتوني تدفقي.

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

Studying the luminescence of Praseodymium doped in Crystals $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$, LaF_3 under X-ray Excitation

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

(Received 27 / 8 / 2013. Accepted 12 / 2 / 2014)

□ ABSTRACT □

This research could be considered as a continuous study of luminescence spectrum of praseodymium cascade photon emission Pr^{3+} of 1% ions effect on $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$ and LaF_3 crystals. The $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$ crystal shows many spectrum peaks, mainly of 272nm and 300nm wavelengths of luminescence decay $\tau=10.6$ ns. The other crystal LaF_3 shows two sharp spectrums of 478.6nm and 485.5nm wavelengths, which are due to the energetic transitions of ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ of luminescence decay $\tau=1.8$ ns. This study proves that these two crystals exhibit good luminescence properties as promising compounds for laser and medical equipments to be used in radiation detectors and other research domains.

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

Keywords: 1-X-ray luminescence, luminescence center 3-cascade photon emission (CPE).

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

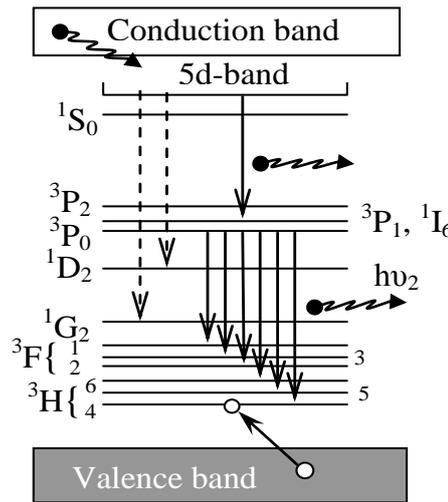
** Associate professor, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University Lattakia, Syria.

مقدمة:

يزداد الاهتمام بدراسة التألق من الناحيتين النظرية والتجريبية لتحسين مواصفات الأجهزة التألقية، لذلك كان الاهتمام بالمركبات المتفسرة والبحث عنها يشغلان موقع الصدارة بين البحوث العلمية، ومن الأهمية بمكان دراسة التألق الفوسفوري لهذه المركبات والاهتمام بتحرير الفوتونات على شكل إصدار فوتوني تدفقي.

درس العديد من المركبات المشابة بعناصر أرضية مثل اليوروبيوم Eu^{3+} والتيريبيوم Tb^{3+} وغيرهما، وتبين أن زمن التألق لها من مرتبة $10^3 \mu s$ وهو زمن تألق كبير جداً. درس تأثير أيون البراسيوديميوم Pr^{3+} في المركب Gd_2O_2S [1]، وكذلك تأثير أيون التيتانيوم Ti في المركب Al_2O_3 ووجد أن أفضل قمة طيفية كانت عند الطول الموجي $705nm$ بزمن تألق مقداره $\tau=3.4ns$ [2]، ودرس أيضاً تأثير أيون Eu^{3+} على $GdVO_4$ وتبين وجود القمم الطيفية $585nm$ ، $619nm$ ، $650nm$ الموافقة للانتقالات $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ، $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ، $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ على الترتيب [3].

يعبر الشكل (1) عن سويات طاقة البراسيوديميوم Pr^{3+} التي تعد مناسبة جداً لإنتاج الإصدار الفوتوني التدفقي (CPE) لدى التألق السيني لمركبات الأكاسيد والفلوريدات. نقوم في هذا البحث بدراسة أطيف تألق البلورات $Li_2YB_5O_{10}$ ، LaF_3 المشابة بأيون البراسيوديميوم Pr^{3+} بنسبة 1% وذلك ضمن المجال الطيفي $[200-800]nm$.



الشكل (1): مخطط ومستويات الطاقة والانتقالات الإلكترونية المسموحة للمواد المتفسرة المنشطة بالبراسيوديميوم Pr^{3+} .

أهمية البحث وأهدافه:

تطوير وتحسين الخصائص التألقية للضوء المنبعث من المركبات المتفسرة من خلال دراسة شدة الخطوط الطيفية وأطوالها الموجية في طيوف تألق هذه المواد إضافة لزمن التألق. وهذه المركبات ذات أهمية كبيرة في تطوير الأجهزة المعتمدة على ظاهرة التألق السريع وفي أجهزة الليزر وفي فيزياء أنصاف النواقل، وفي مجالات علمية أخرى.

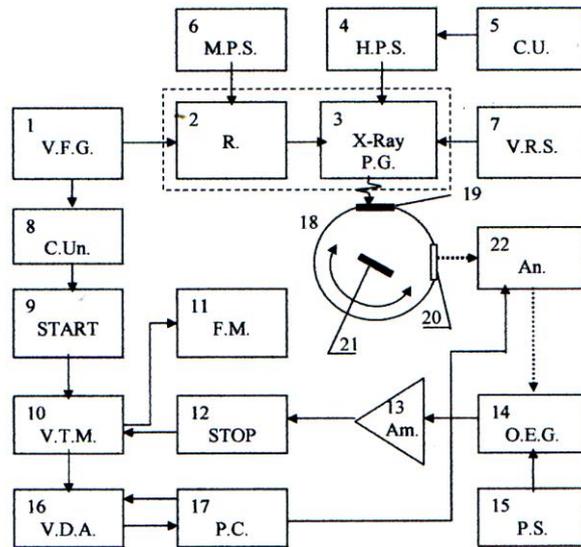
طرائق البحث ومواده:

حضرت المواد الفوسفورية موضوع البحث في الحالة الصلبة بتسخين خلاط مناسبة محضرة من الأكاسيد والفلوريدات أو الأملاح غير المستقرة حرارياً، وحضرت العينات الحاوية على المواد الفوسفورية كيميائياً من مواد نقية أو عالية النقاوة، أجريت 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 و تيار 15mA وكانت قدرة الفصل الطيفي مساوية لـ 1nm. واستخدم التهييج النبضي بتطبيق جهد 30kV و تيار 0.5mA وزمن نبضي 1ns وقدرة فصل زمني تساوي 0.1ns لقياس منحنيات طاقة التألق.

بينت القياسات الأولية [4] أن نسبة وجود البراسيوديميوم Pr^{3+} المثالية تساوي 1% . نعرض فيما يلي المميزات الطيفية ومنحنيات طاقة التألق للمركبات التي تبدي الانتقالات $5d \rightarrow 4f$ لإيونات البراسيوديميوم Pr^{3+} . قيست جميع المنحنيات التجريبية في هذه الدراسة في درجة حرارة الغرفة.

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

يبين الشكل (2) وصفاً لمخطط الأجهزة المستخدمة في القياس وشرح رودني عملها في نمط العد الفوتوني [5,6] وهي تتمثل في الوحدات 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- نتع 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 IBM PC. 18- حجيرة Cryostat. 19- نافذة الحجيرة من البيريليوم. 20- نافذة كوارتزية. 21- العينة. 22- محلل الطيف.

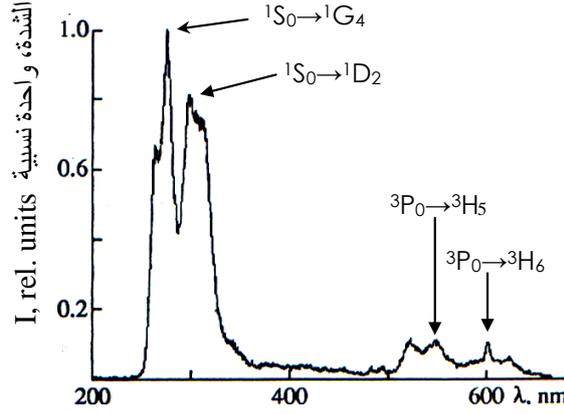


الشكل (2): مخطط يبين الأجهزة المستخدمة لقياس التألق السيني

.X-ray luminescence

النتائج والمناقشة:

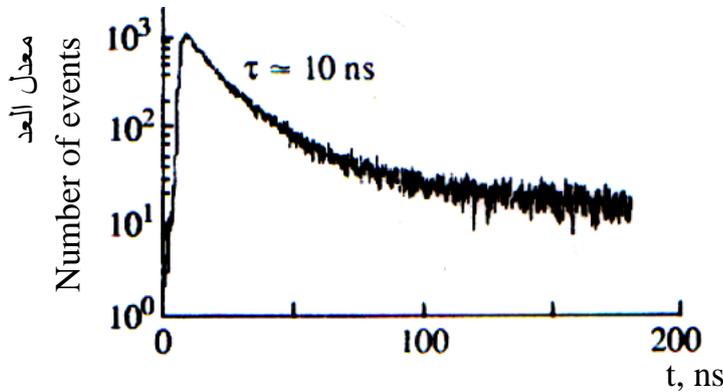
يبين الشكل (3) طيف تألق للمركب $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (1%) يظهر فيه أن الحزمة العريضة المركبة الممتدة من 250nm إلى 350nm تغلب على طيف التألق. تتعلق هذه الحزمة بانتقالات التشكيلية الداخلية $5d \rightarrow 4f$ لإيونات البراسيديميوم Pr^{3+} ، وسجلت قمة طيفية عند الطول الموجي $\lambda=272\text{nm}$ وموافقة للانتقال $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ وقمة طيفية عند الطول الموجي $\lambda=300\text{nm}$ وموافقة للانتقال $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$.



الشكل (3): طيف التألق للمركب $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (1%)

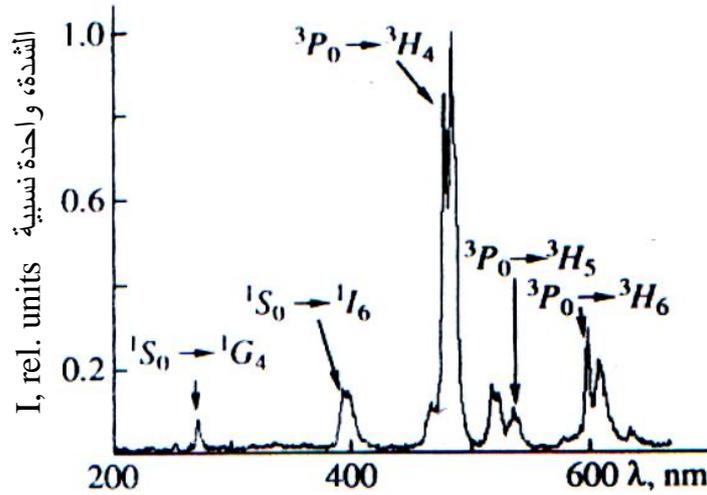
أما عصابات الأمواج الطويلة الضعيفة $\lambda > 500\text{nm}$ فإنها تنسب إلى الانتقالات من المستوى $^3\text{P}_0$ لإيونات البراسيديميوم Pr^{3+} ، وسجلت قمة طيفية عند الطول الموجي $\lambda=549\text{nm}$ وموافقة للانتقال $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ وقمة طيفية عند الطول الموجي $\lambda=600\text{nm}$ وموافقة للانتقال $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$.

يبين الشكل (4) منحنى طاقة التألق للمركب $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (1%) ويظهر منه وجود المركبة السريعة لتلاشي التألق $\tau=10.6 \pm 0.1\text{ns}$ عند القمة الموافقة للطول الموجي $\lambda=272\text{nm}$ في الحزمة المذكورة التي حددت من الشكل (3) كونها ذات شدة نسبية عظمى وموافقة للانتقال $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$.



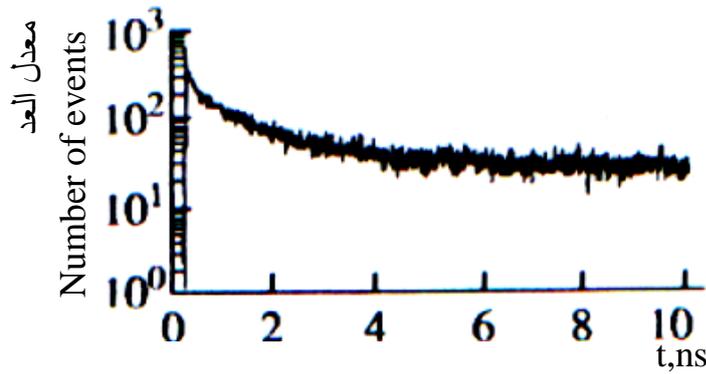
الشكل (4): منحنى طاقة التألق للمركب $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (1%)

تملك بلورة ثلاثي فلور اللانثانيوم LaF_3 بنية ذات عدد تنسيقي لللانثانيوم La^{3+} مساوٍ لـ $K=11$. إن متوسط المسافة بين الكاتيون والأنيون في المركب LaF_3 يكون بين المقدارين 2.42\AA , 3.04\AA وهو يزيد عنه في المركب YF_3 . يمكن تحديد موقع المستوى 1S_0 لإيونات البراسيوديوميوم Pr^{3+} في المركب LaF_3 بدقة [7] وهو موافق للطاقة 46896cm^{-1} أو للطول الموجي $\sim 213\text{nm}$ ، في حين أن حافة الامتصاص $4f \rightarrow 5d$ تقع قرب $\lambda=300\text{nm}$ وبالتالي فإن البلورة $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ تكون مناسبة لرصد الإصدار الفوتوني التدفقي. يُظهر طيف تألق المركب $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ (1%) خطأً عند الطول الموجي 398nm وفقاً للمرحلة الأولى للإصدار الفوتوني التدفقي $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ ، وخطين شديدين عند الطولين الموجيين 478.6nm , 484.5nm يتعلقان بالانتقالات $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ لمرحلة للإصدار الفوتوني التدفقي الثانية، الشكل (5). تنتج عصابات الأطوال الموجية الطويلة في المنطقة $\lambda > 500\text{nm}$ عن الانتقالات من المستوى 3P_0 إلى مستويات حافة 3H العليا. يعود الخط الطيفي 270nm في مجال الأطوال الموجية القصيرة إلى التألق الفوتوني $^1S_0 \rightarrow ^1G_4$ المنفرد.



الشكل (5): طيف التألق للمركب $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ (1%)

يبين الشكل (6) منحنى طاقة التألق وأن زمن تلاشي التألق الرئيسي في المركب $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ يساوي القيمة $\tau=1.8\text{ns}$ التي حددت باستخدام برنامج حاسوبي spectrum analysis [6] يعتمد على مقدار العد الفوتوني السريع بعلاقة لوغاريتمية بعد تحديد القمة الطيفية المراد تحديد زمن التلاشي لها. تكون مركبة تلاشي التألق منخفضة الشدة في المرحلة السريعة ويمكن إرجاعها إلى تداخل السويات $5d$, 1S_0 كما هو مشار إليه في [8].



الشكل (6): منحنى تلاشي التألق للمركب $\text{LaF}_3: \text{Pr}^{3+}$ (1%)

الاستنتاجات والتوصيات:

تبين أن لإيون البراسيوديميوم Pr^{3+} في المركبين LaF_3 , $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10}$ دوراً مهماً في تحسين الخصائص التألقية للمركبات المفسفرة. لقد أبدى المركب $\text{Li}_2\text{YB}_5\text{O}_{10} : \text{Pr}^{3+}$ تألقاً في منطقة الأطوال الموجية القصيرة وكان زمن تألقه مساوياً $10,6\text{ns}$ ، وأبدى المركب $\text{LaF}_3 : \text{Pr}^{3+}$ تألقاً في منطقة الأطوال الموجية الطويلة وكان زمن تألقه مساوياً $1,8\text{ns}$.

يمكن عدّ هذين المركبين مهمين وإضافتهما إلى سياق البلورات الواعدة في تطوير الأجهزة المعتمدة في عملها على سرعة العد، وفي الكواشف الضوئية وتطبيقات أخرى في فيزياء أنصاف النواقل، الأمر الذي يستدعي تعميق الدراسة باستخدام شائبة أخرى وتراكيز أخرى.

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

المراجع:

- [1]. YAMADA ET AL. *A scintillator $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ for X-ray computed tomography*, Jour. Electrochem. Soc, Russian, vol. 136, N. 9, 1989, p.p. 2713-2731.
- [2]. KHADRO A., *The wave length and spectral time measurement of the high yield phospharite compounds*, Tishreen Univ. Journal, Syria, Lattakia, vol. 25, 2003, p.p. 230-237.
- [3]. KYOO SHIM., HYUN YANG, YE JEONG , *Enhanced luminescent characteristics of laser-ablated $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thin films by Li doping*, Applied Surface Science, V. 235, 2007, p.p. 8146-8150.
- [4]. RODNYI P. A., C. W. E. van EIJK, MISHIN A. N., et al., *in Abstracts of XI Feofilov symposium on spectroscopy of crystal activated by rare earth and transitions metal ions*, Kazan, 2001, p.47.
- [5]. RODNY P. A., *A Source of X-ray pulses*, Institute Exp. Tech., Russian, V. 43, N. 5, 2000, p.p. 698- 700.
- [6]. PATAPOV A. S., RODNYI P. A., MIKHRIN S. B., *Experimental set-up for measurement of radiant. Meas*, V. 38, 2004, p. 839.
- [7]. ELIAS L. R., HEAPS WM. S., and YEN W. M., *The energy levels for some crystals*, Phys. Rev. B8, 1973, p. 4989.
- [8]. HUANGE S., WANG X., MELTZER R. S., et al., *The praseodymium Luminescence in phosphoric compounds*, Luminescence 94-95, 2001, p.119.