



بررسی خواص طیفی شیشه و نانو شیشه-سرامیک‌های اکسی فلورایدی آلائیده به Eu^{3+} تحت تابش باریکه الکترونی 10MeV

هادی رحیمیان^۱، محسن عسگریوکی^۲ و یوسف هاتفی^۳

۱ یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فیزیک، گروه فیزیک حالت جامد

۲ یزد، تفت، مجتمع کاربرد پرتوهای یزد

۳ تهران، بزرگراه شهید بابایی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، گروه فیزیک

چکیده- در این پژوهش خواص طیفی شیشه و نانو شیشه-سرامیک‌های آلائیده به Eu^{3+} با ترکیب $64.5\text{P}_2\text{O}_5$, 35CaF_2 , $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$ قبل و بعد از پرتودهی باریکه‌ی الکترونی با انرژی 10MeV مورد بررسی قرار گرفته است. طیف جذبی نمونه‌ها در بازه 200nm تا 1000nm اندازه‌گیری شده است. همچنین طیف برانگیختگی در طول موج‌های 590 ، 615 ، 645 نانومتر دیده‌بانی شده است که به ترتیب مطابق با گذارهای $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ و $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ از Eu^{3+} می‌باشد. نتایج، طیف‌های تیز و شدید تری را در نمونه‌های دز-خورده نشان می‌دهد. سپس از نمونه‌ها در طول موج‌های 392 و 463 نانومتر طیف‌های گسیلی گرفته شد که بررسی شدت گذار دوقطبی کاهش تقارن وارون برای یون لانتانید در نمونه‌های دز-خورده را نشان می‌دهد.

کلید واژه- تابش باریکه‌ی الکترونی، شیشه‌های اکسی فلوراید، طیف جذب و گسیل، عناصر خاکی کمیاب، نانوشیشه-سرامیک.

Investigation of spectrum properties of Eu^{3+} doped nano oxyfluoride glass and nano glass-ceramic under 10MeV electron beam irradiation

H. Rahimian¹, M. Askarbioki², and Y. Hatefi³

¹ Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

² AEOI, Yazd Radiation Processing Center, Yazd, Iran

³ Department of Physics, Imam Hussain University, Tehran, Iran.

Abstract- In this research, spectrum properties of Eu^{3+} doped glass and glass-ceramic with composition $64.5\text{P}_2\text{O}_5$, 35CaF_2 , $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$ before and after irradiation of 10MeV electron beam have been investigated. Absorption spectrum of Eu^{3+} doped samples were taken in the wavelength region at $200\text{--}1000\text{nm}$ and Excitation spectrums in wavelengths 590 and 615 nm that can be assigned to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions respectively have been monitored. It indicates that in irradiated samples have sharp peaks rather than non-irradiated samples. Emission spectrums in wavelength 392 and 463 nm have been taken, the results show local asymmetry of lanthanide will be reduced by electron-beam radiation.

Keywords: Absorption and emission spectrum, irradiation of electron beam, nano glass-ceramic, oxyfluoride glass, rare earth elements

۱- مقدمه

در دهه گذشته تحقیقات گسترده‌ای بر روی ترکیبات آلاییده به یونهای خاکی کمیاب انجام شده است. یکی از این ترکیبات شیشه (G) و شیشه-سرامیک‌های (GC) شفاف آلاییده به یونهای خاکی کمیاب می‌باشند که به عنوان ماده فعال لیزرهای حالت جامد و تقویت کننده‌های فیبر نوری و دیگر قطعات اپتیکی و لیزری مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۱-۴].

از آنجائیکه گذارهای دو قطبی الکتریکی $4f \rightarrow 4f$ عناصر خاکی کمیاب به لحاظ پاریمت ممنوع هستند با افزایش عدم تقارن وارون در محیط میزبان، شدت گذارهای دو قطبی الکتریکی افزایش می‌یابد. بنابراین میزبان‌های مختلف می‌توانند شدت‌های گذار فلورسانسی مختلفی را نتیجه بدهند در نتیجه توسعه میزبان شیشه، باعث ارتقاء خواص طیفی این یون‌ها می‌شود [۵-۷].

پرتو دهی یک جامد به وسیله‌ی پرتو الکترونی باعث تغییر در ساختار آن می‌شود. بسته به انرژی و نوع ذرات پرتو، تغییر ساختار می‌تواند از عیوب ساختاری تا گذار فاز صورت بگیرد [۸]. خواص شیشه تحت تابش پرتوهای الکترونی تغییر می‌کند که با توجه به نوع ترکیب شیشه و انرژی ذره، این خواص می‌تواند شامل تغییرات ضریب شکست، شفافیت شیشه و تشکیل نقاط رنگینه در شیشه باشد و همچنین گذار آمورف به بلور یا بلور به آمورف در شیشه ممکن است اتفاق بیفتد [۹-۱۱].

در این مقاله اثر پرتو دهی باریکه‌ی الکترونی با انرژی 10MeV بر روی شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به Eu^{3+} با استفاده از طیف جذبی و گسیلی آنها گزارش شده است.

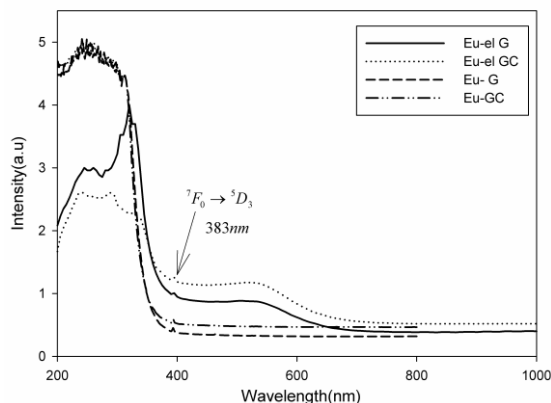
۲- آزمایش‌ها

ترکیب $64.5\text{P}_2\text{O}_5$, 35CaF_2 , $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$ برای ساخت نمونه‌ی شیشه‌ی بکار رفته است. شیشه‌اولیه با استفاده از روش ذوب حرارتی در دمای ذوب 1150°C به مدت ۲ ساعت ساخته شده و میله‌های با ابعاد $1 \times 1 \times 6\text{cm}^3$ تهیه شده است. سپس نمونه‌های شیشه-سرامیکی با استفاده از روش اصلاح حرارتی در دمای 640°C به مدت ۴ ساعت از شیشه اولیه ساخته شده است که جزئیات کار در گزارش‌های قبلی [۱، ۱۲] آمده است. الگوهای پراش اشعه ایکس از هر دو نمونه شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به

Eu^{3+} گرفته شد که در شیشه هیچ گونه قله‌ای دیده نمی‌شود اما در نمونه شیشه-سرامیک قله‌های دیده می‌شود که وجود فاز بلوری $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ با اندازه‌ای ذرات در حدود ۳۹ nm را نشان می‌دهد. میله‌ها را تحت پرتو دهی باریکه الکترونی با انرژی 10MeV قرار داده می‌شود طیف جذبی و لومینسانسی نمونه‌ها قبل و بعد از تابش با استفاده از دستگاه Cary Eclipse Varion اندازه‌گیری شد. همه این اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام شد. در ادامه به علت تنوع نمونه‌ها از نام‌های اختصار Eu-el G, Eu-GC, Eu-G و Eu-el GC به ترتیب برای شیشه آلاییده به Eu^{3+} ، شیشه-سرامیک آلاییده به Eu^{3+} ، شیشه دز خورده (باریکه الکترونی-خورده) آلاییده به Eu^{3+} و شیشه-سرامیک دز خورده (باریکه الکترونی-خورده) آلاییده به Eu^{3+} استفاده می‌شود.

۳- داده‌ها و نتایج

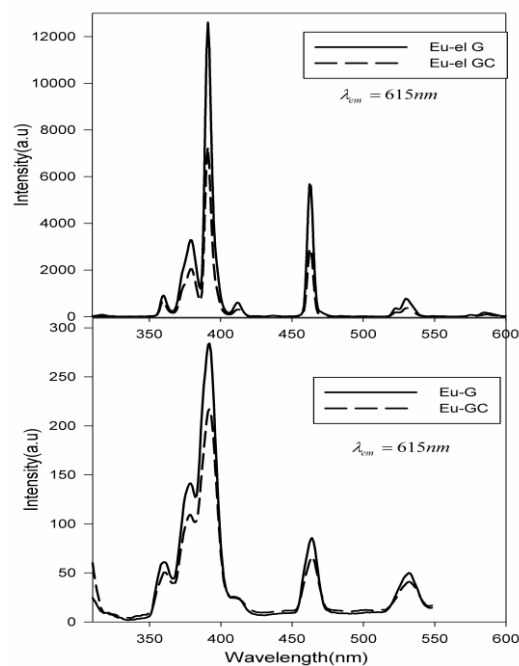
شکل ۱ طیف جذبی چهار نمونه را در بازه ۲۰۰nm تا ۱۰۰۰nm را نشان می‌دهد. این ناحیه شامل فرابنفش نزدیک و مرئی و مادون قرمز نزدیک می‌باشد.



شکل ۱: طیف جذبی نمونه‌ها آلاییده به یون Eu^{3+}

در ناحیه فرابنفش، همه نمونه‌ها جذب دارند، اما همانطور که در نمودار دیده می‌شود در ناحیه‌ی فرابنفش جذب نمونه‌های دز-خورده کاهش یافته است. قله‌ی جذبی در طول موج ۳۸۳ nm مربوط به گذار $7F_0 \rightarrow 5G_3$ از یون Eu^{3+} به طور محسوسی دیده می‌شود [1].

شکل‌های ۲ و ۳ طیف برانگیختگی میزبان‌های آلاییده به Eu^{3+} ، که در طول موج‌های ۵۹۰nm، ۶۱۵، دیده‌بانی شده، را نشان می‌دهد. این طول موج‌ها به ترتیب مربوط به



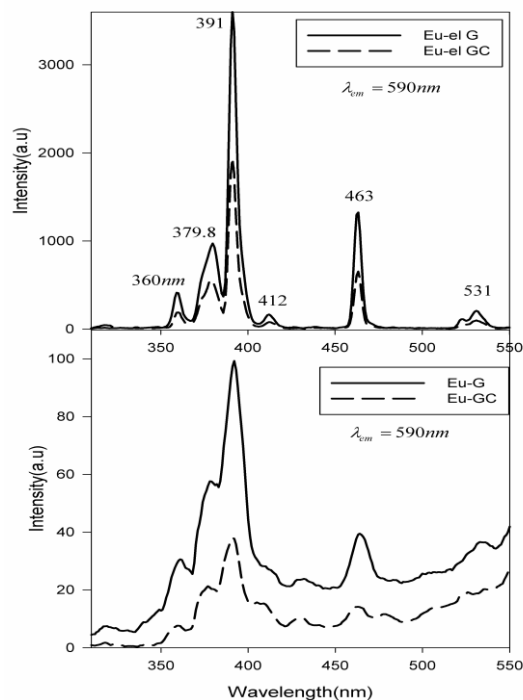
شکل ۳: طیف برانگیختگی شیشه و شیشه-سرامیک (پایین) و شیشه و شیشه-سرامیک دز خورده آلاینده به Eu^{3+} (دیدهبانی شده در ۶۱۵ nm).

شکل‌های ۴ و ۵ طیف گسیلی نمونه‌های آلاینده به Eu^{3+} را نشان می‌دهد که به ترتیب در طول موج‌های ۳۹۲ nm و ۴۶۳ nm نانومتر تحریک شده‌اند. گذار تابشی $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ در طول موج ۶۱۳ nm یک گذار دو قطبی الکتریکی است و شدت آن به تقارن وارون در میزبانی که Eu^{3+} در آن قرار گرفته، بستگی دارد و با تقارن وارون کمتر شدت بیشتری حاصل می‌شود. ولی گذار تابشی $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ در طول موج ۵۹۰ nm یک گذار دو قطبی مغناطیسی است و حساس به تقارن میزبان یون فعال نیست. از افزایش نسبت شدت گذار $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ به $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ، به تقارن موضعی یون Eu^{3+} می‌توان پی برد که در دو نمودار ۳ و ۴ دیده می‌شود [۱۴، ۱۳، ۳]. تقارن وارون موضعی کمتری در نمونه‌های دز-خورده وجود دارد و افزایش شدت را در این نمونه‌ها در گذارهای دیگر تایید می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

از بررسی طیف جذبی نمونه‌های Eu-G، Eu-GC، Eu-el G و Eu-el GC دیده می‌شود که همه میزبان‌ها از شفافیت نسبی برخوردارند. در ناحیه مرئی میزبان‌های Eu-el G و Eu-el GC جذب بیشتری نسبت به Eu-G، Eu-GC و Eu-el G دارند اما در ناحیه فرابنفش جذب

گذارهای $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ و $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ می‌باشند. قله‌های تیزی در این نمودار مشاهده می‌شوند که مربوط به ترازهای 4f از یون Eu^{3+} می‌باشند. گذارهای مربوط به این طول‌موج‌ها در جدول شماره ۱ آورده شده است که با گزارش‌های [۱۴-۱۲] مطابقت دارد. در نمونه‌های دز-خورده قله‌های گسیل تیزتر و شدیدتر شده‌اند و همچنین جابجایی طول‌موج در حد چند نانومتر ایجاد شده است که به تغییر میزبان پیرامون یون‌های فعال ارتباط داده می‌شود [۱۲].



شکل ۴: طیف برانگیختگی شیشه و شیشه-سرامیک (پایین) و شیشه و شیشه-سرامیک دز خورده آلاینده به Eu^{3+} (دیدهبانی شده در ۵۹۰ nm).

جدول ۱: گذار مربوط به هر طول‌موج نمونه‌های آلاینده به Eu^{3+}

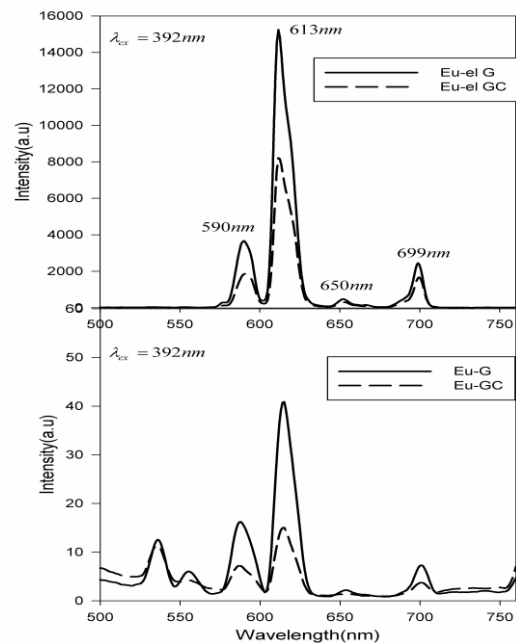
ردیف	طول موج (nm)	گذار
۱	۳۶۰	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$
۲	۳۷۹	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$
۳	۳۹۱	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$
۴	۴۱۲	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$
۵	۴۶۳	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$
۶	۵۳۱	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$

سپاسگزاری

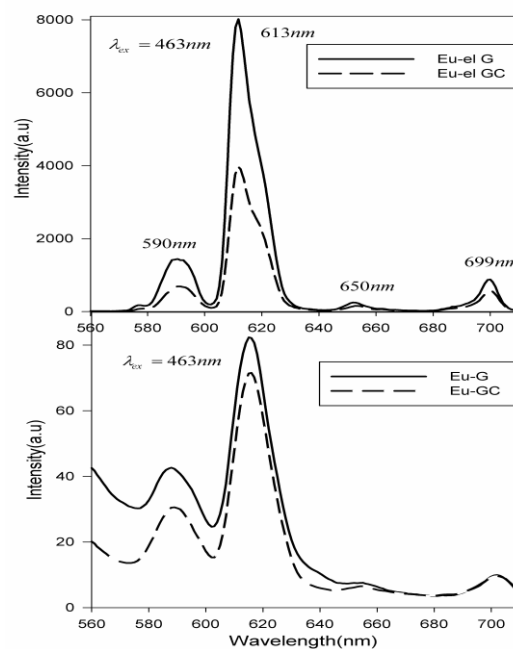
از همکاری مرکز تحقیقات فیزیک دانشگاه جامع امام حسین(ع)، مجتمع پژوهشی کاربرد پرتوهای یزد و مرکز تحقیقات نانوی دانشگاه پیام نور یزد صمیمانه تشکر می‌کنیم. که اینکار با پشتیبانی این مراکز انجام شد.

مراجع

- [1]. Hatefi, Y., et al., *Frequency-conversion properties of Eu³⁺ doped chlorophosphate glass ceramics containing CaCl₂ nanocrystals*. Journal of Luminescence, 2011. **131**(1): p. 114-118.
- [2]. Yu, Y., et al., *A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence*. Journal of non-crystalline solids, 2007. **353**(4): p. 405-409.
- [3]. WAN Qiang, H.Y., DAI Ning & ZOU BingSuo, *Eu-doped LaPo₄ and LaAlO₃ nanosystems and their luminescence properties*. Science in China Series B: Chemistry, 2009. **52**(8): p. 9.
- [4]. I.Fu, J.M.P., P.S Flower, R.M. Brown, *Eu²⁺ ions and CaF₂ containing transparent glass ceramics*. material research bulletin, 2002. **37**: p. 7.
- [5]. H. Ebendorff-Heidepriem, D.E., M. Bettinelli, A. Speghini, *Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ in fluoride phosphate and phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **240**(0022-3093): p. 13.
- [6]. J.H. Choi, A.M., Ashot Margaryan, F.G. Shi, *Judd-Ofelt analysis of spectroscopic properties of Nd³⁺-doped novel fluorophosphate glass*. Journal of Luminescence, 2005. **114**: p. 167.
- [7]. R.T. Génova, I.R.M., U.R. Rodríguez-Mendoza, F. Lahoz, and P.N. A.D. Lozano-Gorrín, J. González-Platas, V. Lavín, *Optical intensities of Pr³⁺ ions in transparent oxyfluoride glass and glass-ceramic. Applications of the standard and modified Judd-Ofelt theories*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **380**(0925-8388): p. 6.
- [8]. Gedeon, O., K. Jurek, and I. Drbohlav, *Changes in surface morphology of silicate glass induced by fast electron irradiation*. Journal of non-crystalline solids, 2007. **353**(18): p. 1946-1950.
- [9]. Ehrhart, D. and W. Vogel, *Radiation effects in glasses*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1992. **65**(1): p. 1-8.
- [10]. Nagase, T., et al., *MeV electron irradiation induced crystallization in metallic glasses: Atomic structure, crystallization mechanism and stability of an amorphous phase under the irradiation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(3): p. 502-518.
- [11]. Schaefer, B., et al., *Radiation damage of F₈ lead glass with 20MeV electrons*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012. **274**: p. 111-114.
- [12]. Hatefi, Y., et al., *Ultraviolet to visible frequency-conversion properties of rare earths doped glass ceramics*. Journal of Rare Earths, 2011. **29**(5): p. 484-488.
- [13]. K.K. Mahato, S.B.R., Anita Rai, *Optical studies of Eu³⁺ doped oxyfluoroborate glass*. Spectrochimica Acta Part A, 2004. **60**.
- [14]. Y. Dwivedi, S.B.R., *Optical properties of Eu³⁺ in oxyfluoroborate glass and its nanocrystalline glass*. Optical Materials, 2008. **31**: p. 7.



شکل ۴: طیف گسیلی نمونه‌های آلاینده به Eu³⁺ (تحریک در طول موج ۳۹۲ nm)



شکل ۵: طیف گسیلی نمونه‌های آلاینده به Eu³⁺ (تحریک در طول موج ۳۹۲ nm)

آن‌ها کاهش می‌یابد و به اصطلاح شفاف‌تر می‌باشند. در مورد طیف‌های برانگیخته همچنین نمونه‌های Eu-el G و Eu-el GC قله‌های شدیدتر و تیزتری را نشان می‌دهند که به نظر می‌آید بتوان از این میزبان‌ها نیز در کاربردهای اپتیکی بتوان استفاده کرد.