

# بررسی خواص طیفی شیشه و نانو شیشه-سرامیکهای اکسی فلورایدی آلاییده به Eu<sup>3+</sup> تحت تابش باریکه الکترونی10MeV

هادي رحيميان'، محسن عسگربيوكي و يوسف هاتفي ج

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 آلاییده به <sup>+3</sup> *Eu*<sup>3+</sup> با ترکیب *Eu*<sup>3+</sup> 80.57<sub>2</sub>, 35CaF<sub>2</sub>, 0.1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> قبل و بعد از پرتودهی باریکهی الکترونی با انرژی *IOMev* مورد بررسی قرار گرفته است. طیف جذبی نمونهها در بازه ۲۰۰nm تا ۱۰۰۰nm اندازهگیری شده است. همچنین طیف برانگیختگی در طول موجهای ۵۹۰ ، ۶۱۵ نانومتر دیدهبانی شده است که به ترتیب مطابق با گذارهای آ-5<sub>0</sub>0<sup>-7</sup>7 و 5<sub>0</sub><sup>5</sup> از <sup>+3</sup>*D*3 میباشد. نتایج، طیفهای تیز و شدید تری را در نمونههای دز –خورده نشان میدهد. سپس از نمونهها در طولموجهای ۳۹۲ و ۳۹۲ نانومتر طیفهای گسیلی گرفته شد که بررسی شدت گذار دوقطبی کاهش تقارن وارون برای یون

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

# Investigation of spectrum properties of Eu<sup>3+</sup> doped nano oxyflouride glass and nano glass-ceramic under 10MeV electron beam irradiation

H. Rahimian<sup>1</sup>, M. Askarbioki<sup>2</sup>, and Y.Hatefi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran <sup>2</sup>AEOI, Yazd Radiation Processing Center, Yazd, Iran <sup>3</sup>Department of Physics, Imam Hussain University, Tehran, Iran.

Abstract- In this research, spectrum properties of  $Eu^{3+}$  doped glass and glass-ceramic with composition 64.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 35CaF<sub>2</sub>, 0.1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 200-1000nm and Excitation spectrums in wavelengths 590 and 615 nm that can be assigned to<sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>1</sub>and<sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>2</sub>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, oxyflouride 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 فيبر نورى و ديگر قطعات اپتيكى و ليزرى مورد استفاده قرار می گیرد. [۱-۴].

از آنجاییکه گذارهای دو قطبی الکتریکی 4f→4f عناصر خاکی کمیاب به لحاظ پاریته ممنوع هستند با افزایش عدم تقارن وارون در محیط میزبان، شدت گذارهای دو قطبى الكتريكي افزايش مىيابد. بنابراين ميزبانهاى مختلف می توانند شدتهای گذار فلورسانسی مختلفی را نتیجه بدهند در نتیجه توسعه میزبان شیشه، باعث ارتقاء خواص طيفي اين يونها مي شود [۵-۷].

پرتودهی یک جامد به وسیلهی پرتو الکترونی باعث تغییر در ساختار آن می شود. بسته به انرژی و نوع ذرات پرتو، تغییر ساختار می تواند از عیوب ساختاری تا گذار فاز صورت بگیرد[۸]. خواص شیشه تحت تابش پرتوهای الكتروني تغيير مي كند كه با توجه به نوع تركيب شيشه و انرژی ذره، این خواص می تواند 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 بیافتد[۹–۱۱].

در این مقاله اثر پرتودهی باریکهی الکترونی با انرژی 10MeV بر روی شیشه و شیشه-سرامیک آلاییده به Eu<sup>3+</sup> با استفاده از طیف جذبی و گسیلی آنها گزارش شده است.

## ۲- آزمایشها

تركيب 64.5P2O5, 35CaF2, 0.1Eu2O3 براى ساخت نمونهی شیشهی بکار رفته است. شیشهاولیه با استفاده از روش ذوب حرارتی در دمای ذوبC°۱۱۵۰ به مدت ۲ ساعت ساخته شدهو میلههای با ابعاد cm<sup>3</sup> ۱×۱×۲ تهیه شده است.سیس نمونههای شیشه-سرامیکی با استفاده از روش اصلاح حرارتی در دمای C° ۶۴۰ 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<sup>3+</sup> گرفته شد که در شیشه هیچگونه قلهای دیده نمی-شود اما در نمونه شیشه-سرامیک قلههای دیده می شود که وجود فاز بلوری 2.(Ca(PO) با اندازهای ذرات در حدود nm ۳۹ nm نشان میدهد. میلهها را تحت پرتودهی باریکه الكترونى با انرژى 10MeV قرار داده مى شود طيف جذبى و لومینسانسی نمونهها قبل و بعد از تابش با استفاده از دستگاه Cary Eclipse Varion اندازه گیری شد. همه این اندازه گیری ها 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-el GC، شیشه-سرامیک آلاییده به Eu<sup>3+</sup>، شیشه دز خورده(باریکه الکترونی-خورده) آلاییده به Eu<sup>3+</sup> و شیشه-سرامیک دز خورده (باریکه الکترونی-خورده) آلاییده به Eu<sup>3+</sup>ستفاده می شود.

#### 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 <sup>۲</sup>

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

شکلهای ۲و ۳ طیف برانگیختی میزبانهای آلاییده به Eu<sup>3+</sup>، که در طول موجهای ۶۱۵ ، ۵۹۰ دیدهبانی شده، را نشان میدهد. این طول موجها به ترتیب مربوط به

گذارهای  ${}^{7}F_{1}$  و  ${}^{7}F_{2} - {}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{1}$  میباشند. قلههای تیزی در این نمودار مشاهده میشوند که مربوط به ترازهای 4f از یون  ${}^{+1}E_{1}$  میباشند. گذارهای مربوط به این طول موجها در جدول شماره ۱ آورده شده است که با گزارشهای [۱, ۱–۱۲] مطابقت دارد. در نمونههای دز- خورده قلههای گسیل تیزتر و شدیدتر شده اند و همچنین جابجایی طول موج در حد چند نانومتر ایجاد شده است که به تغییر میزبان پیرامون یون های فعال ارتباط داده می شود[۱۲].



شکل ۲: طیف برانگیختی شیشه و شیشه- سرامیک(پایین) و شیشه و شیشه-سرامیک دز خورده آلاییده به <sup>+Eu3</sup> (دیدهبانی شده در ۵۹۰ (۵۹۰

جدول ۱: گذار مربوط به هر طول موج نمونه های آلاییده به Eu<sup>3+</sup>

گذار	طول موج(nm)	رديف
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{4}$	٣٦.	١
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}G_{3}$	rv9	۲
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}L_{6}$	341	٣
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{3}$	٤١٢	٤
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{2}$	٤٦٣	٥
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{1}$	٥٣١	٦



شکل ۳: طیف برانگیختی شیشه و شیشه- سرامیک(پایین) و شیشه و شیشه-سرامیک دز خورده آلاییده به <sup>+</sup>Eu<sup>3+</sup> (دیدهبانی شده در ۶۱۵). ۶۱۵).

Eu<sup>3+</sup> و ۵ طیف گسیلی نمونههای آلاییده به <sup>+</sup>Eu<sup>3+</sup> و ۵ طیف گسیلی نمونههای آلاییده به ترتیب در طول موجهای ۳۹۲nm و را نشان می دهد که به ترتیب در طول موجهای ۳۹۲mm و <sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>2</sub> کذار دو قطبی الکتریکی است و شدت آن به تقارن وارون در میزبانی که <sup>+2</sup>Eu<sup>3+</sup> در آن قرار شدت آن به تقارن وارون در میزبانی که <sup>+3</sup>D<sub>0</sub> در طول موج گرفته، بستگی دارد و با تقارن وارون کمتر شدت بیشتری حاصل می شود. ولی گذار تابشی  $^{7}F_{0}$  $\rightarrow$ <sup>7</sup>C<sub>1</sub> طول موج تقارن میزبان یون فعال نیست. از افزایش نسبت شدت تقارن میزبان یون فعال نیست. از افزایش نسبت شدت می توان پی برد که در دو نمودار ۳ و ۴ دیده می شود[۱, ۳, ۳۳, ۱۴]. تقارن وارون موضعی کمتری در نمونههای دز-خورده وجود دارد و افزایش شدت را در این نمونهها در گذارهای دیگر تایید می کند.

### ۴- نتیجهگیری

از بررسی طیف جذبی نمونههای Eu-GC ،Eu-GC ،Eu-GC و Eu-GC ،Eu-GC می شود که همه میزبانها از شفافیت نسبی برخوردارند. در ناحیه مرئی میزبانهای Eu-el G و Eu-GC جذب بیشتری نسبت بهEu-GC ،Eu-GC

## 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

- Hatefi, Y., et al., Frequency-conversion properties of Eu<sup>3+</sup> doped chlorophosphate glass ceramics containing CaCl<sub>2</sub> 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 LaPo<sub>4</sub> and LaAlO<sub>3</sub> 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, Eu<sup>2+</sup> ions and CaF<sub>2</sub> 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 Er<sup>3+</sup> 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 Nd<sup>3+</sup>-doped novel fluorophosphate glass. Journal of Luminescence, 2005. 114: p. 167.
- [7]. R.T. Génova, I.R.M., U.R. Rodr'guez-Mendoza, F. Lahoz, and P.N. A.D. Lozano-Gorr'in, J. González-Platas, V. Lav'in, Optical intensities of Pr<sup>3+</sup> 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]. Ehrt, 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*  $F_8$  *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 frequencyconversion 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 Eu<sup>3+</sup> doped oxyfluoroborate glass. Spectrochimica Acta Part A, 2004. 60.
- [14].Y. Dwivedi, S.B.R., Optical properties of Eu<sup>3+</sup> in oxyfluoroborate glasscand its nanocrystalline glass. Optical Materials, 2008. **31**: p. 7.



شکل۴: طیف گسیلی نمونههای آلاییده به <sup>ـ</sup>\*Eu (تحریک در طول موج ۳۹۲ m(۲۹۲)



شکل۵: طیف گسیلی نمونههای آلاییده به <sup>ـ</sup>\*Eu (تحریک در طول موج ۳۹۲ m(۲۹۲)

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.