



أثر الحجز على منطقة الانبعاث ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ لبايون Eu في سيراميك الزجاج نانوي المطعم ببايون Eu.

Effect of confinement on the Eu^{3+} emission band ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ in Eu^{3+} -doped nano-glass-ceramics

D. Saurel, V.K.Tikhomirov, V.V.Moshchalkov, C.Gorller-Walrand, K.Driesen

الملخص

لقد أوردنا أن إزاحة زرقاء غير خطية على خط انبعاث الفونون الصفري ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ عند تطعيم بايون Eu في سيراميك زجاج نانوي المطعم ببايون Eu في سيراميك الزجاج نانوي مطعم ببايون Eu في مجال مغناطيسي يصل إلى 50T. وأن هذه الإزاحة كبيرة جداً عند مقارنتها بالزجاج القديم، وهذا يفسر أن عملية إضافة السيراميك النانوي للزجاج القديم يقلل تأثير الكتلة في نطاق الكترونات f لبايون Eu نتيجة الحجز المغناطيسي. كذلك فإن الخصائص الغير خطية للمجال المغناطيسي المعتمدة على إزاحة الطاقة الزرقاء تشير إلى حجز مكاني للدوال الموجية للإلكترونات f لبايون Eu المطعم في PbF_2 المستندة على البلورات النانوية في سيراميك الزجاج نانوي عند زيادة نسبة التطعيم إلى 90%. ويبدو الحجز المكاني كأنه ناتج من مزيج من حالات f (f-states) لبايون Eu من المستويات الواقعة في الأعلى للزوج المعاكس الذي يقع في حيز الكم ويضم بايون Eu المطعم في جسيمات النانو لبلورات PbF_2 والتي تعتبر جزءاً لا يتجزأ ضمن شبكة الزجاج المحيطة بها.



المقدمة :

إن سراميك الزجاج نانوي (NGC) الشفاف
 $32(\text{SiO}_2)9(\text{AlO}_{1.5})18.5:(\text{PbF}_2)5.5(\text{ZnF}_2)3.5(\text{ReF}_3)$
أرضية نادرة مثل بايونات Er، Dy، Tm، Ho والتي تتوزع في PbF_2 المستندة على جسيمات
النانو البلورية، تعتبر وسطاً مناسباً لانبعث الأشعة تحت الحمراء [1] والتي يمكن أن تستخدم
كتطبيق في ليزر الأشعة تحت الحمراء، وأجهزة المضخات البصرية [2]. على سبيل المثال فقد
شوهد حديثاً أن المجال المغناطيسي الخارجي بواسطة الحث على انقسام Zeeman وتحويل
الطاقة الزرقاء $4\text{I}_{15/2} \rightarrow 1.55\mu\text{m} \rightarrow 4\text{I}_{13/2}$ في منطقة الانبعث لبايون Eu المطعم في NGC،
والتي تعطي مجالاً واسعاً في توسيع نطاق الأدوات البصرية المستخدمة للأشعة تحت الحمراء
والمعتمدة على بايون Er المطعم في NGC [3]. $4\text{I}_{13/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ، فسر على أنه ناتج من خلال
الحجز المغناطيسي والذي يشير إلى وجود تأثير للحجز المكاني على الدالة الموجية للإلكترون f
لبايون Er المطعم في PbF_2 المستندة على جسيمات النانو البلورية [3]. ومن هنا بدأنا دراسة
حجز المجال المغناطيسي على منطقة الانبعث $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_0$ لبايون Eu المطعم في NGC، عند
مجال مغناطيسي يصل إلى 50T. إن الأيونات الأرضية النادرة مثل بايون EU (لاحظ تخطيط
مستوى الطاقة في الشكل (1))، عرف ليكون المجس الأكثر حساسية لبيئة تطعيم العناصر
النادرة من خلال منطقة الانبعث الضيقة $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_0$ ، والتي إما تعرض انشطار Zeeman أو
Stark عند الحالة المثارة 5D_0 والحالة الأساسية 7F_0 والتي تعطي انشطارات غير منحلة
[4-8] (J=0).

التجربة

لقد تم وصف تركيب NGC المطعم ببايون Eu النادر في مكان آخر [1]. بدايةً يتم تركيب
الزجاج القديم PG، ثم يتم تسخينه بحيث ينتج في الراسب PbF_2 المستندة على جسيمات النانو
البلورية الكروية، المطعم ببايون Eu، كما وجد باستخدام الحجز الطيفي للطاقة المشتتة عند
لاننتقال الإلكترون مجهرياً (EDS TEM) [1] والمرجع therein]. ووجد أن قطر بايون Eu
المطعم في بلورات PbF_2 النانوية في NGC يساوي حوالي 8 ± 1 نانومتر من خلال التصوير



العالي التحليل TEM. إن دراسة EDS أشارت أن PbF_2 المستندة على خط جسيمات النانو البلورية أن يكون تركيبها الكيميائي تقريباً $Eu_{10}Pb_{25}F_{65}$.

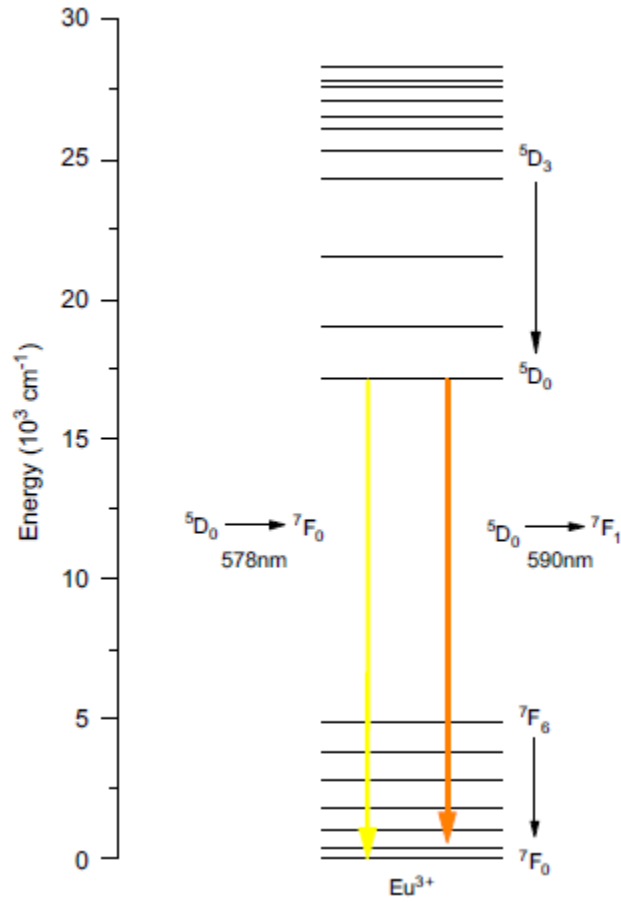
في قياسات PI تم تحضير عينات NGC و PG بسمك 0.3mm ومساحة سطح $3 \times 3 \text{ mm}^2$.

وقد تم تسليط المجال المغناطيسي بشكل عمودي على سطح العينة، مع مراقبة موازية بواسطة PI للمجال المغناطيسي المسلط ليصل إلى 50T. وأمكن قياس PL باستخدام مطياف Andor Shamrock 3031 مع كاميرا IXON UV-vis em-CCD.

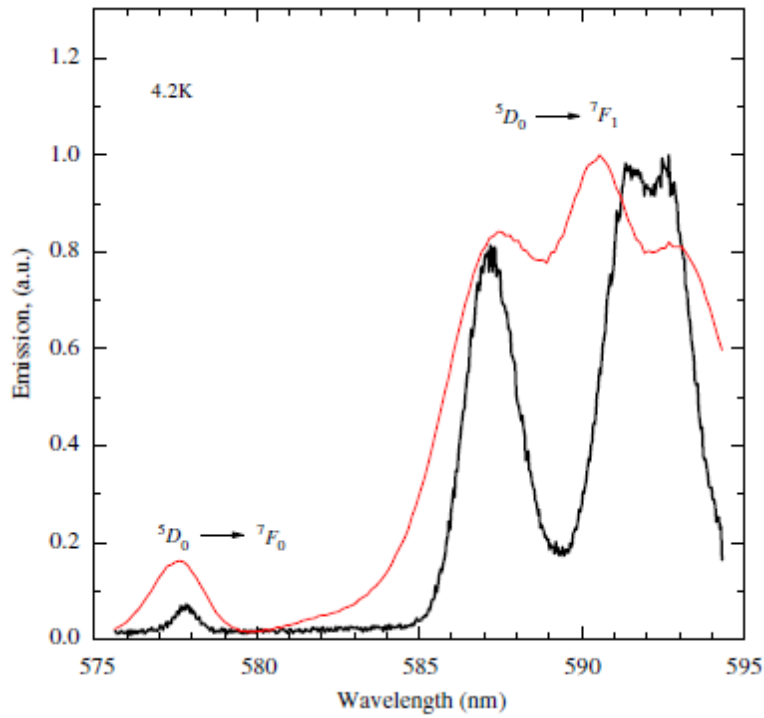
النتائج والمناقشة

يوضح الشكل (2) طيف اللعان الضوئي 4.2K الموافقة للانتقالات $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ و $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ لبايون Eu المطعم في NGC (الخط الداكن السميك) و PG (الخط الأحمر الرفيع) عند مجال مغناطيسي يساوي صفر.

إن الانتقال ثنائي القطب الكهربائي $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ يختفي تماماً من خلال القواعد المختارة في نظرية الانتقالات f-f في الأيونات الأرضية النادرة لكل من الحالة الساكنة والاضطرابات المستحثة للأزواج في المستويات المشمولة بمجال ليجند [7,8].

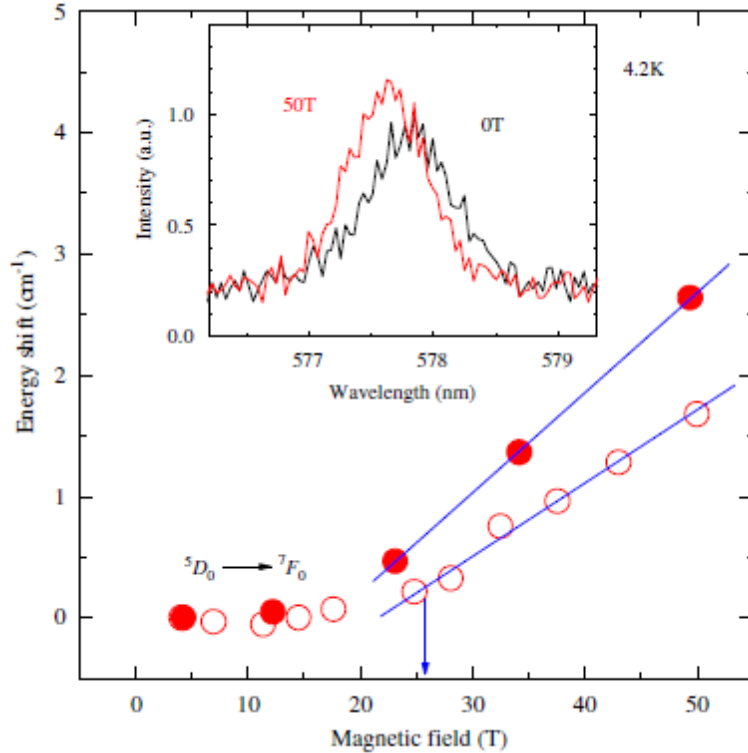


شكل (1) مخطط مستويات الطاقة لبايون Eu . الانتقالات المدروسة يشار لها بأسهم رأسها للأسفل أصفر وبرتقالي. الإثارة عند 457nm لليزر بايون Ar للمستوى 5D_3 .



شكل(2) الطيف المنبعث عند 4.2K لبايون عند تطعيم بايون GC Eu (الخط الأسود السميك) والزجاج القديم (الخط الأحمر الرفيع).

ويمكن لهذا الانتقال أن يعطي كثافة قليلة عن طريق مزيج J-J. كما هو موجود بين مستويات الطاقة الغير منحلة ($J=0$) فإن انشطارهم يخدم كمجس متعدد الجوانب في تطعيم بايون Eu. في حين أنه تم ملاحظة انقسام ملموس لمنطقة الانبعاث $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (الشكل 2)، ومنه نستنتج أن وجود بايون Eu مفرد في NGC، بالإضافة إلى ذلك فإن انقسام Stark أقوى في منطقة الانبعاث $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ في NGC بالمقارنة مع PG، والتي ترينا أن منطقة بايون Eu في NGC بلورية [7].



الشكل (3) اعتماد المجال المغناطيسي على مركز الكتلة لمنطقة الانبعاث ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ في NGC (الدوائر الممتلئة) و PG (الدوائر الفارغة). الشكل الداخلي يوضح منطقة الانبعاث ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ في NGC عند 0T (المنحنى الأسود السميك) وعند 50T (المنحنى الأحمر الرفيع).

ويوضح الشكل (3) تأثير مجال مغناطيسي عالٍ يصل إلى 50T على منطقة الانبعاث ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ في NGC و PG، وكما نرى فإن منطقة الانبعاث ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ في NGC قد انزاحت بشكل واضح إلى طاقة أعلى عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي. وسلوك مشابه لوحظ في حالة PG. حيث وضع موقع مركز الكتلة لهذه المنطقة بالنسبة للمجال المغناطيسي الخارجي في شكل (3) NGC (الدوائر الممتلئة) PG (الدوائر الفارغة)، حيث يوجد بشكل واضح إزاحة خطية لقمة الطاقة الأعلى بالنسبة للمجال المغناطيسي الخارجي بالنسبة لكل من NGC و PG عند 20T. وتمثل هذه الإزاحة الخطية نموذجاً لتأثير الحجز المغناطيسي [9,10]، عندما يضغط مجال مغناطيسي قوي الدوال الموجية الالكترونية في المستوى العمودي على اتجاهها. ومن هنا تعطى

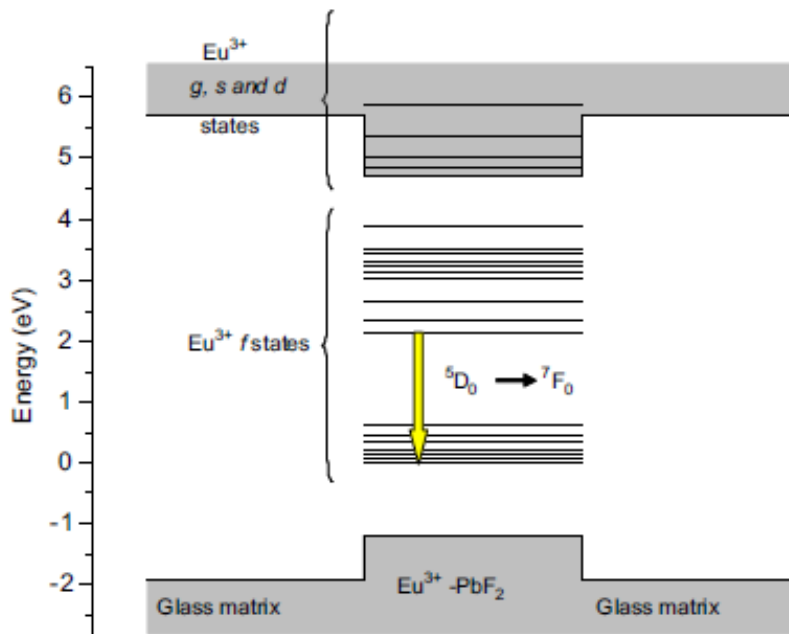


المحصلة المرتبطة بهذه التأثير بالمعادلة رقم (1)، والتي تتناسب عكسياً مع الكتلة المؤثرة μ والتي تحمل الإلكترونات/ فجوات.

$$\Delta E = \frac{\hbar e}{2\mu} B \quad (1)$$

ومن الشكل (3) فإن الميل $\hbar e/2\mu$ ، بالنسبة للمعادلة رقم (1) في الجزء الخطي الذي يعتمد على أكثر من 25T أصغر في PG منه في NGC. وهذا يوحي بأن الترتيب الأعلى لموقع بايون Eu في NGC ينتج من تأثير للكتلة أصغر للإلكترونات المشاركة في الانتقال ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$.

وعلاوة على ذلك يبدو من الشكل (3) أنه في المدى من 0-25T فإن الاعتماد على مركز الكتلة مع المجال المغناطيسي الخارجي ليس خطأ طويلاً، وهذا يشير إلى أن الحجز المغناطيسي لا يلعب دوراً هاماً في مثل هذه القيم للمجال المغناطيسي، مع ذلك فغن مثل هذا اعتماد مثل هذا المجال المغناطيسي هو إشارة لتأثير الحجز المكاني. وبوجود عندما تكون الدوال الموجية الإلكترونية للإلكترونات المشاركة في الانتقال ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ محصورة في المكان عند غياب المجال المغناطيسي [9,10].



الشكل (4) تصور تخطي لمستويات الطاقة عند تطعيم بايون Eu في حيز الكم للمركب PbF_2 مفصول بحاجز من شبكة الزجاج المحيطة.



ويطابق المجال المغناطيسي الحرج B_c عند حوالي $25 \pm 5T$ (المشار لها بسهم في شكل (3)) الانتقال من الاعتماد على الخطية إلى الغير خطية (القطع المكافئ)، ويتناسب B_c مع متوسط القطر D من حيز الكم عند وجود حيز مكاني كما وصف بالأسفل [9,10].

$$B_c = 2\hbar / eD^2 \quad (2)$$

من المعادلة رقم (2)، يمكننا أن نخمن القطر D من حيز الكم لحجز الدوال الموجية الالكترونية ليكون $6 \pm 1 \text{ nm}$. وهذا يتقارب في نسبة الخطأ، للحجم $8 \pm 1 \text{ nm}$ في PbF_2 المستندة على البلورات النانوية والتي تشمل بايون Eu المطعم في NGC (ارجع الجزء التجريبي). وهذه النتيجة رائعة، حيث أن الدالة الموجية للإلكترونات في المستوى f للأيونات الأرضية النادرة من المعروف أنها لا تتوسع في المكان والذي هو أصغر من حجم تلك في بلورات PbF_2 النانوية. مع ذلك فإن الحيز المكاني للإلكترونات f يجب أن يحدث من مزيج من مستويات طاقة أعلى للبايون Eu ، والتي لها توسع أعلى بما فيه الكفاية لتجريب الحجز.

إن الفجوة البصرية في البلورات النانوية و المستندة على PbF_2 [1] تنتهي عند $E_g = 5.9 \text{ eV}$ [11] وتكون أصغر منها في شبكة الزجاج المحيطة $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2$ ، وذلك لأنها أصغر لكل من مكونات شبكة الزجاج ($\text{SiO}_2(E_g = 8.9 \text{ eV}$ [12]), $\text{Al}_2\text{O}_3(E_g = 6.24 \text{ eV}$ [13]), $\text{CdF}_2(E_g = 7.6 \text{ eV}$ [14])).

حيث أن المستويات الأعلى g ، s أو d لبايون Eu ربما تجرب حيز كمي عند أعلى من 50000 cm^{-1} ، على سبيل المثال أعلى من 6 eV (لذلك تسمى مناطق نقل الشحنة لللانثانيدات [15])، والتي من الممكن أن تقع في الحيز الكمي لبلورات PbF_2 المنفصلة بحاجز من شبكة الزجاج المحيطة، كما هو موضح في الشكل (4)، من خلال مزج مراحل g ، s و d لبايون Eu يمكن أن ينتقل بعض الدرجة من حيز الكم إلى المراحل f لبايون Er .

إن اعتماد مركز الكتلة لمنطقة $^5D_0 - ^7F_0$ لبايون Eu في Pg بالنسبة للمجال المغناطيسي الخارجي ثابت في NGC مع قيمة مشابهة للمجال المغناطيسي الحرج B_c عند $25 \pm 5T$.

وهذا يشير إلى أن إضافة السيراميك النانوي للزجاج القديم، على سبيل المثال ترسب جسيمات النانو عند تطعيم بايون Eu توجد بترتيب في المكان في مقياس مشابه شبه بلوري "أجنة" للزجاج السابق.



الاستنتاج

إن إزاحة المجال المغناطيسي للطاقة الزرقاء أمكن كشفه في منطقة الانبعاث ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ لبايون Eu في سيراميك الزجاج النانوي والزجاج القديم. وإن اعتماد المجال المغناطيسي على هذا الانزياح الأزرق تغير من القطع المكافئ إلى الخطي عند حوالي 25T، مما يشير إلى حجز مكاني للدوال الموجية للإلكترونات f لبايون Eu المختلط مع الدوال الموجية للمراحل الأعلى. إن حجم الدالة الموجية المحصورة يمكن حسابها من التقاطع عند اعتماد المجال ومساواته مع قطر البلورة النانوية المضيفة لبايون Eu في الزجاج القديم، واعتماد المجال المغناطيسي على إزاحة الطاقة يبقى في سيراميك الزجاج النانوي، مما يشير إلى أنه من خلال عملية إضافة السيراميك النانوي للزجاج القديم، فإن تركيب PbF_2 المستندة على جسيمات النانو المطعمة لبايون Eu يوجد بترتيب مكاني لقياس مشابه شبه بلوري " أجنة" للزجاج القديم. والمجال المغناطيسي يصل إلى 25T يشير إلى أن الإزاحة للطاقة الزرقاء مع ميل أكبر في سيراميك الزجاج النانوي. هذا يقترح أن نتائج عملية إضافة السيراميك تقلل تأثير الكتلة للإلكترونات f لبايون Eu.