

تأثير إشابة النيكل في الخصائص البنيوية لمركب فلوريد السترانسيومعمر العبوش¹، مفيد دياب²، أحمد خضرو³**الملخص**

حضرت عينات من مسحوق فلوريد السترانسيوم مشابة بتركيز مختلفة من النيكل باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة. وصفت العينات باستخدام جهاز التفاضل الحراري (DTA)، جهاز الانعراج بالأشعة السينية (XRD)، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، التألق الضوئي (PL). تم تلدين العينات عند درجة الحرارة 400°C لمدة 6 ساعات. درست الخصائص البنيوية لعينات فلوريد السترانسيوم النقية والمشابة. أظهرت تبلور وفق بنية بلورية مكعبية متمركزة الوجوه (FCC) تنتمي إلى المجموعة الفراغية (Fd3m). تم حساب ثابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية في مركب SrF_2 النقي والتوجه المفضل له هو (111). تم حساب حجم الحبيبات للعينات مختلفة باستخدام علاقة ديبي-شرر. وجد أن حجم الحبيبات البلورية يزداد مع زيادة نسبة اشابة النيكل. ظهور قمم إضافية عند اشابة النيكل بنسبة (0.5 wt%) تعود لمركب (NiO). أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء عصابات امتصاص جديدة عند الاشابة بالنيكل بمختلف النسب، لوحظ عند اشابة النيكل بنسبة (0.5 wt%) اختفاء عصابات الامتصاص الدالة على ارتباط النيكل بفلوريد السترانسيوم وظهور عصابة جديدة تدل على تشكل أكسيد النيكل. وجود قمة اصدار عند طول موجة $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$ حيث كان الإصدار الأقوى للتألق عند الاشابة بالنيكل بالنسبة 0.45 (wt % من أجل إثارة عند الطول الموجي $\lambda_{exc} = 200 \text{ nm}$)

¹طالب دكتوراه: قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة حمص - حمص - سوريا.²أستاذ فيزياء في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة حمص.³أستاذ فيزياء في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة اللاذقية.

الكلمات المفتاحية: بودرة، فلوريد السترانسيوم، تفاعل الحالة الصلبة، الخصائص البنيوية، جهاز التفاضلي الحراري، جهاز الانعراج بالأشعة السينية، التألق الضوئي.

Effect of chromium doping on the structural properties of strontium fluoride compound

O. Alaboush¹, M.Diab², A.Khoudro³

Abstract

Strontium fluoride powder samples doped with different concentrations of nickel were prepared using a solid-state reaction method. Strontium fluoride powder samples doped with different concentrations of Ni were prepared by solid-state reaction method. The samples were characterized by differential temperature analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), and photoluminescence (PL). The samples were annealed at 400°C for 6 h. The structural properties of pure and doped strontium fluoride samples were studied. They showed face-centered cubic (FCC) crystal structure belonging to the (Fd3m) space group. The crystal lattice constant and unit cell volume of pure SrF₂ were calculated and its preferred orientation was (111). The grain size of different samples was calculated using Debye-Scherrer relation. It was found that the crystal grain size increased with

¹ PhD student: Department of physics: Faculty of Science-Al-Baath university, Syria

² Prof the physics: Department of physics -Faculty of Science-Al-Baath University, Syria

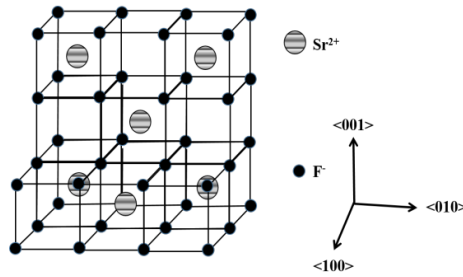
³ Prof the physics: Department of physics -Faculty of Science- Tishreen University, Syria

increasing Ni doping ratio. The appearance of additional peaks at (0.5 wt%) Ni doping was attributed to (NiO) compound. The infrared spectra showed new absorption bands when doped with nickel at different ratios. When doped with nickel at a ratio of (0.5 wt%), the absorption bands indicating the association of nickel with strontium fluoride disappeared and a new band appeared indicating the formation of nickel oxide. The presence of an emission peak at a wavelength of $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$, where the strongest emission of fluorescence was when doped with nickel at a ratio of (0.45 wt%) for excitation at a wavelength of $\lambda_{exc} = 200 \text{ nm}$.

Keywords: powder, SrF₂, solid state reaction, Structural properties, DTA, XRD

1. مقدمة

تعتبر الفلوريدات القلوية الأرضية من المواد المهمة التي تشكل أساساً مهماً في تطبيقات فيزياء المواد الكثيفة وعلوم المواد [1,2]. لقد جذبت الفلوريدات الأرضية القلوية اهتماماً كبيراً من الباحثين نظراً لخصائصها المميزة مثل الأيونات العالية والفوتونات منخفضة الطاقة والمقاومة العالية والتوصيل الأنيوني بالإضافة إلى سلوك مقبل الإلكترون [3,4]. يتبلور فلور السترانسيوم (SrF_2) في بنية الفلوريت المكعبة مع مجموعة فضاء $\text{Fm}3m$ مكعبة متقاربة من الكاتيونات مع الأنيونات التي تحتل مواقع رباعية السطوح [5]. تتكون البلورة من شبكة مكعبة بسيطة من أنيون F^- مع كاتيونات Sr^{+2} تشغل كل مكعب شبكة F^- ثانية. ينتج عن ذلك ستة مواقع بينية أو مكعبات فارغة تحيط بكل منها أيون Sr^{+2} (الشكل 1). يوجد مواقع مكعبة شاغرة مساوية لعدد المواقع الكاتيونية المشغولة، يمكن لبلورة SrF_2 استضافة عدد كبير من أنيون F^- البيني. يملك SrF_2 مجال محظور واسع (11eV)، فهو عازل وشفاف ضوئياً، له فوتون منخفض الطاقة، ومعامل انكسار منخفض، ومقاومة عالية للإشعاع وقوة ميكانيكية جيدة. وله بنية مكعبة مركزية الوجوه (Fcc)، وكثافته 34.277g/cm^3 . ووزنه الجزيئي 152.62g/mol ، ودرجة انصهاره 1477°C ، وثابت الشبكة البلورية 5.798\AA [6]. المكعبات الفارغة المتبقية مهمة جداً لتشكيل العيوب والانتشار، ولاحتماء الشوائب غير المرغوب فيها مثل العناصر الترابية النادرة [7] كما هو موضح في الشكل (1)



الشكل (1) رسم تخطيطي لبنية SrF_2 النقي، والذي يوضح أن كل مكعب بسيط من الشكل الفرعي F^- يحتوي على أيون Sr^{+2} (الآخر فارغ).

يعتبر SrF_2 أسرع الوماضات المعروفة اليوم وله معدل انبعاث إشعاعي أقل من جزء من النانو ثانية ويصدر عدة أشعة ضوئية والأسرع في مجال الأشعة فوق البنفسجية في المجال (200-220 نانومتر) وله زمن اضمحلال لأسرع المكونات 600-800 Ps. يلعب تعديل خصائص فلورة البلورات المشابة بعناصر منشطة دورًا مهمًا في تطوير أجهزة الكشف الضوئية المعتمدة على الفلوريدات. ولهذا السبب، تم توجيه الأبحاث منذ سنوات على مركبات الفلوريدات الفلورية، وخاصة تلك التي لها فسفرة وتعطي انبعاث فوتون متدفق [8,9].

2. أهداف البحث

يهدف هذا البحث إلى:

- 1- إشابة مركب فلوريد السترانسيوم بعنصر النيكل بنسب مختلفة
- 2- دراسة خصائص العينات بنيويًا وضوئيًا.

3. مواد وطرق البحث

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة

- 1- ميزان حساس بدقة 0.0001gr.
- 2- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة حتى 1200°C .
- 3- هاون عقيق لطحن العينات.
- 4- فرن لتلدين العينات من شركة (Carbolite) يصل أقصى درجة حرارة لـ 1100°C .
- 5- جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA وهو من نوع Shimadzu.
- 6- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD من طراز Philips-PW-1840 الذي يعمل على مصعد من الكوبالت $\text{Co-K}\alpha$ بطول موجه $\lambda = 1.7889\text{\AA}$.
- 7- جهاز الأشعة ما تحت الحمراء نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco.
- 8- جهاز الفلورة photo-Luminance (PLFS20).
- 9- بودرة فلوريد السترانسيوم ذات حجم حبيبي أقل من 5 ميكرو بنقاوة 99.9% من إنتاج شركة: SIGMA ALDRICH الأميركية و بودرة معدن النيكل ذات نقاوة 99.0% من إنتاج شركة TM MEDID و اسيتون نقي بنسبة 99% من إنتاج شركة: Eroulab.

3-2- تحضير العينات

تم تحضير العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. وفقاً لذلك، يتم خلط أوزان المساحيق المطلوبة لكل عينة للحصول على المركبات المطلوبة للدراسة، حيث تم ادخال شائبة النيكل بنسب وزنية محددة من الوزن الكلي للعينة (3g).

$\text{SrF}_2: \text{Ni}_x$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) wt%

وبين ذلك وفق الجدول (1).

الجدول (1) كتل المواد المستخدمة في تحضير العينات من أجل النسب الوزنية

| X wt% | Ni | SrF ₂ |
|-------|--------|------------------|
| 0.1 | 0.003 | 2.997 |
| 0.15 | 0.0045 | 2.9955 |
| 0.2 | 0.006 | 2.994 |
| 0.25 | 0.0075 | 2.9925 |
| 0.3 | 0.009 | 2.991 |
| 0.35 | 0.0105 | 2.9895 |
| 0.4 | 0.012 | 2.988 |
| 0.45 | 0.0135 | 2.9865 |
| 0.5 | 0.015 | 2.985 |

يتم طحن هذه المواد في هاون العقيق جيداً لتحويلها إلى مساحيق ناعمة جداً. تم استخدام الأسيتون للمساعدة في خلط المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينة بكميات صغيرة نسبياً. تم طحن المواد السابقة وخلطها بهاون العقيق لضمان الحصول على خليط متجانس بعد إضافة كمية من الأسيتون لتحسين عملية الخلط المتجانسة له لمدة 15 دقيقة تقريباً حتى يجف الأسيتون. تكررت هذه العملية ثلاث مرات متتالية لكل عينة. بعد ذلك، يجفف الخليط الناتج بتسخينه إلى درجة حرارة 100°C لمدة كافية لضمان إزالة الرطوبة.

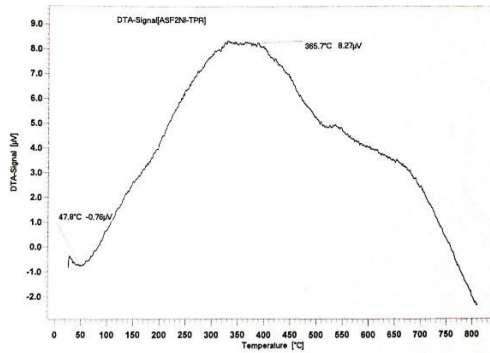
تم تلدين العينات عند درجة حرارة 400 درجة مئوية لمدة 6 ساعات، وبعد ذلك تم تبريد العينات تدريجياً في فرن التسخين إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل 1 درجة مئوية / دقيقة.

4 - النتائج والمناقشة

4-1 - الخصائص البنيوية للعينات المحضرة

4-1-1 - دراسة منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA

يبين المنحنى المبين في الشكل التالي السلوك الحراري للجلمة حيث تم المسح ضمن مجال لدرجات الحرارة (0-1000 °C). حيث تم اختيار النسبة (0.25) لدراسة التغيرات الحرارية.



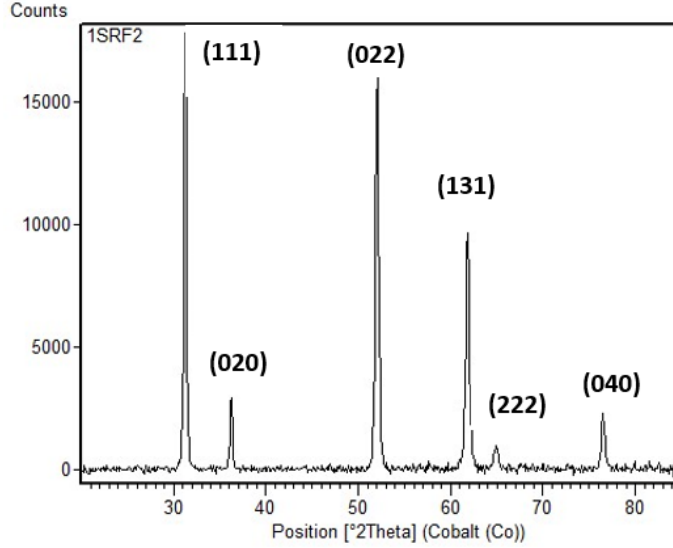
الشكل (1) مخطط (DTA) لجلمة فلوريد السترانسيوم المشاب بالنيكل بنسبة (0.25)

يظهر على مخطط التحليل الحراري (DTA) للعينة المحضرة تأثيرات ناشرة للحرارة، يشير التأثير الحراري الأول الناشر للحرارة عند درجة الحرارة (365.7 °C) إلى دخول النيكل الى داخل البنية البلورية لفلوريد السترانسيوم، ويشير التأثير الثاني الناشر للحرارة عند الدرجة (542.1 °C) إلى تشكل أكسيد النيكل (NiO)، بينما يشير التأثير الحراري الثالث الناشر للحرارة عند الدرجة (677.3 °C) الى تشكل أكسيد السترانسيوم.

4-1-2 - مخططات انعراج الأشعة السينية (XRD) للمركب النقي (SrF₂) والمشاب بنسب

مختلفة من النيكل.

تمت دراسة البنية البلورية لمركب فلوريد السترانسيوم النقي والمزود عند الدرجة (400 °C) ولمدة (6h) وذلك ليطابق العينات المعالجة لاحقاً عند إضافة النيكل.



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لمركب فلوريد السترانسيوم النقي

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لمركب فلوريد السترانسيوم النقي بالمقارنة مع بنك المعلومات JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) وتبين أن المخطط يتطابق مع البطاقة الرجعية (SrF₂: 96-900-9044).

يتبلور فلوريد السترانسيوم النقي وفق بنية بلورية مكعبية متمركزة الوجوه (FCC). بالاستفادة من قياسات انعراج الأشعة السينية لمركب فلوريد السترانسيوم النقي تم تعيين القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a بعد حساب قيم d (المسافة بين المستويات البلورية) من قانون براغ [10]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

تم حساب ثابت اسبب سبرية (a) في حالة البنية البلورية المكعبية وبالاكتفاء على العلاقة الآتية [11] [12]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [13]:

$$V = a^3 \quad (3)$$

تم استنتاج حجم التبلور D للعينات بعد حساب العرض عند منتصف الشدة العظمى لقمم الانعراج باستخدام علاقة ديبي-شيرر:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

تم تقدير انفعال الشبكة البلورية ε وكثافة الانخلاعات δ من المعاملات البنيوية التي تم استخلاصها من طيف الانعراج السابق باستخدام العلاقتين (5) و (6) [14]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (5)$$

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (6)$$

حيث أن:

n : عامل يعطي الحد الأدنى من الانخلاعات عندما يكون مساوياً للواحد.
 β : عرض منتصف القمة ويؤخذ بوحدة الراديان عند منتصف الشدة العظمى.
 θ : زاوية براغ.

يبين الجدول (2) القيم التي تم حسابها.

الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a و V لمركب SrF2 النقي.

| $a(A^\circ)$ | $d_{hkl} (A^\circ)$ | $2\theta(^\circ)$ | (hkl) |
|--------------|---------------------|-------------------|---------|
| 5.753 | 3.32134 | 31.248 | (111) |
| 5.757 | 2.87869 | 36.207 | (020) |
| 5.769 | 2.03979 | 52.020 | (022) |

تأثير إشابة النيكل في الخصائص البنيوية لمركب فلوريد السترانسيوم

| | | | |
|--|---------|--------|-------|
| 5.774 | 1.74107 | 61.830 | (131) |
| 5.775 | 1.66715 | 64.898 | (222) |
| 5.779 | 1.44474 | 76.507 | (040) |
| $a = 5.768(A^\circ)$ $V = 191.904(A^\circ)^3$ | | | |

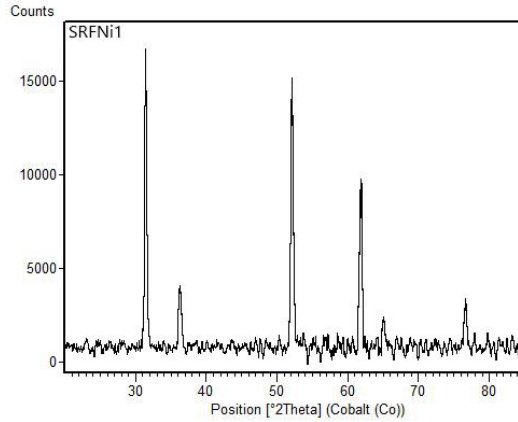
يوضح الجدول (3) قيم كل من $D, \beta, \varepsilon, \delta$ لمركب فلوريد السترانسيوم النقي:

الجدول (3) قيم كل من $D, \beta, \varepsilon, \delta$ لمركب فلوريد السترانسيوم النقي

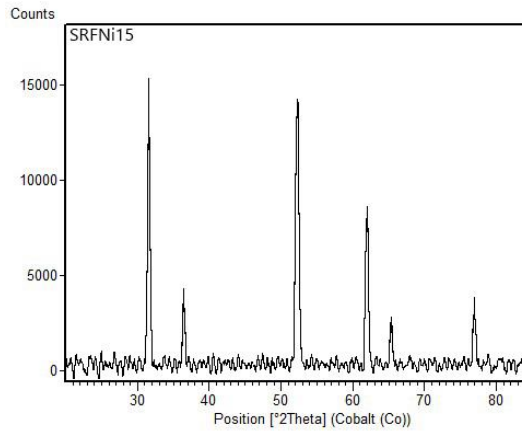
| $\delta \times 10^{15}$ | $\varepsilon \times 10^{-3}$ | $D(nm)$ | $\beta(^{\circ})$ | 2θ |
|--|------------------------------|---------|-------------------|-----------|
| 50.807 | 94.764 | 4.436 | 0.3936 | 31.248 |
| 27.839 | 70.147 | 5.993 | 0.2952 | 36.207 |
| 24.888 | 66.325 | 6.339 | 0.2952 | 52.020 |
| 40.321 | 84.420 | 4.980 | 0.3936 | 61.830 |
| 60.954 | 103.796 | 4.050 | 0.492 | 64.898 |
| 33.781 | 77.271 | 5.441 | 0.3936 | 76.507 |
| $\bar{D} = 5.207nm, \delta = 39.765, \varepsilon = 82.787$ | | | | |

يبين الشكل (2) مخطط انعراج الأشعة السينة لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بالنيكل

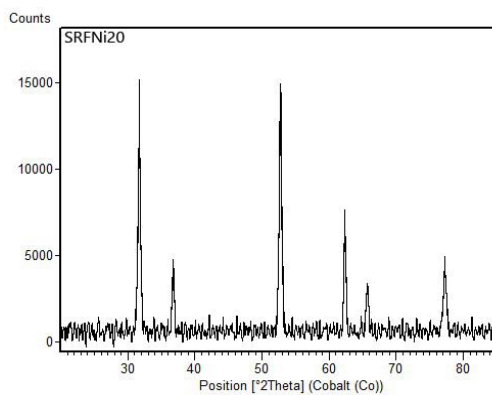
بنسبة (0.1 %) والمرد عند الدرجة (400 °C) ولمدة (4h).



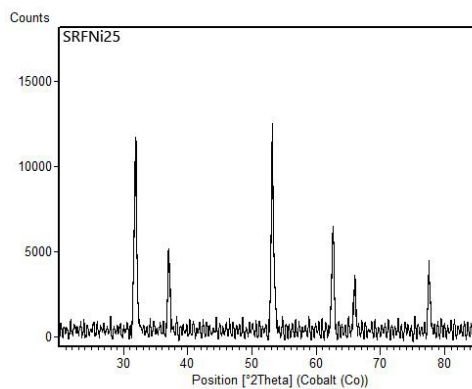
الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.1\text{Ni})$



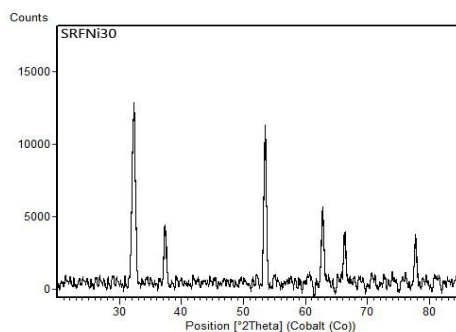
الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.15\text{Ni})$



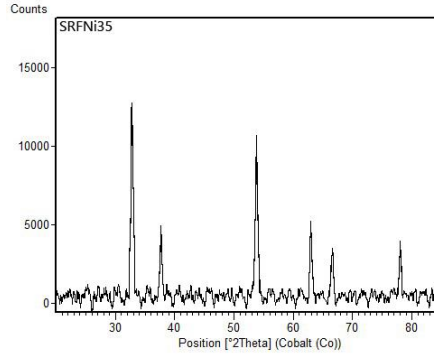
الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.2\text{Ni})$



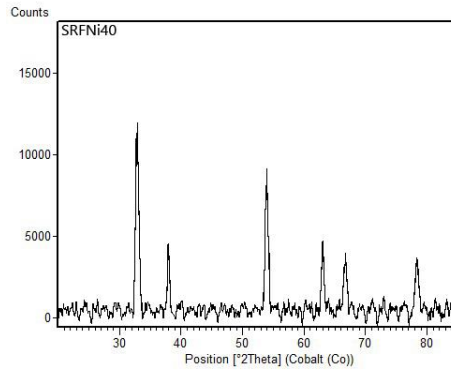
الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.25\text{Ni})$



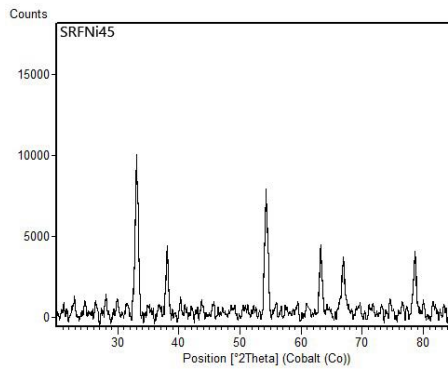
الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.3\text{Ni})$



الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.35\text{Ni})$



الشكل (9) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.4\text{Ni})$



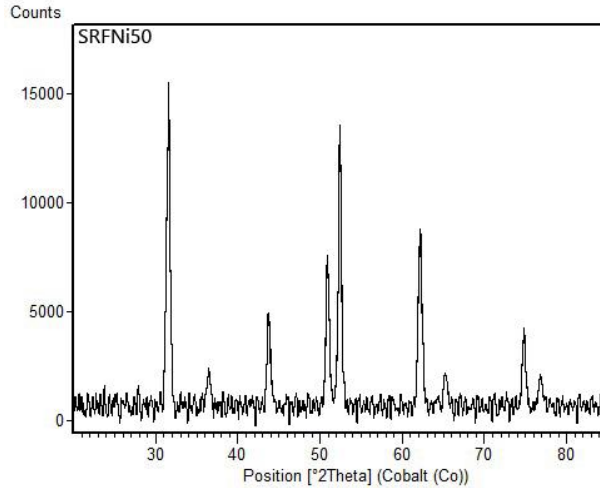
الشكل (10) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة $(\text{SrF}_2:0.45\text{Ni})$

لم يُلاحظ في الاشكال السابقة تغيير واضح في القمم سوى انزياحات طفيفة في مواقع القمم نحو زوايا الانعراج الأعلى مما يدل على توسع البلورات، كما أن جميع القمم تعود لمركب فلوريد السترانسيوم النقي[15].

يبين الجدول (4) قيم حجم التبلور وثابت الشبكة لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بنسب مختلفة من النيكل.

الجدول (4) قيم حجم التبلور وثابت الشبكة لمركب فلوريد السترانسيوم

| X wt% | $a(A^\circ)$ | $V(A^\circ)^3$ | $\bar{D}(nm)$ |
|-------|--------------|----------------|---------------|
| 0.1 | 5.765 | 191.559 | 6.374 |
| 0.15 | 5.744 | 189.498 | 6.999 |
| 0.2 | 5.716 | 186.764 | 7.767 |
| 0.25 | 5.690 | 184.265 | 7.776 |
| 0.3 | 5.655 | 180.928 | 8.381 |
| 0.35 | 5.630 | 178.492 | 8.644 |
| 0.4 | 5.612 | 176.810 | 9.074 |
| 0.45 | 5.584 | 174.244 | 9.672 |



الشكل (11) طيف انعراج الأشعة السينية لجملة ($\text{SrF}_2:0.5\text{Ni}$)

يلاحظ من المخطط الناتج ظهور قمم إضافية وذلك عند اشابة النيكل بنسبة 0.5% مما يدل على وجود طور آخر وبالبحث ضمن المركبات المحتمل تشكلها تبين أن قرائن ميلر للقمم (022) (020) (111) المقابلة للزوايا (74.748), (50.837), (43.643) على التوالي الإضافية تعود لمركب (NiO) بما يتطابق مع البطاقة المرجعية (96-101-0094) (NiO) مع بقاء القمم الأساسية العائدة لفلوريد السترانسيوم بما يتوافق مع البطاقة المرجعية -96 (SrF_2 : 900-9044). وبناء عليه تم دراسة كل طور لوحده

يبين الجدول (5) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a و V لجملة ($\text{SrF}_2:0.5\text{Ni}$).

الجدول (5) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a و V لجملة ($\text{SrF}_2:0.5\text{Ni}$)

| $a(A^\circ)$ | $d_{hkl} (A^\circ)$ | $2\theta(^\circ)$ | (hkl) |
|--------------|---------------------|-------------------|---------|
| 5.717 | 3.301 | 31.447 | (111) |
| 5.739 | 2.869 | 36.328 | (020) |
| 5.740 | 2.029 | 52.311 | (022) |
| 5.750 | 1.734 | 62.117 | (131) |

| | | | |
|--|-------|--------|-------|
| 5.756 | 1.662 | 65.140 | (222) |
| 5.766 | 1.441 | 76.717 | (040) |
| $a = 5.745(A^\circ)$ $V = 189.578(A^\circ)^3$ | | | |

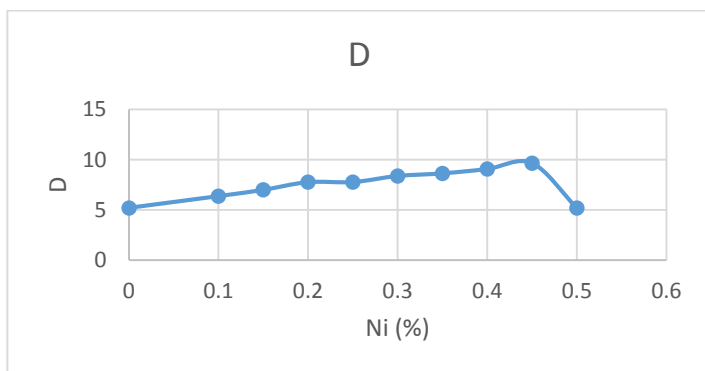
يوضح الجدول (6) قيم كل من $D, \beta, \varepsilon, \delta$ لجملة $(SrF_2:0.5Ni)$.

الجدول (6) قيم كل من $D, \beta, \varepsilon, \delta$ لجملة $(SrF_2:0.5Ni)$

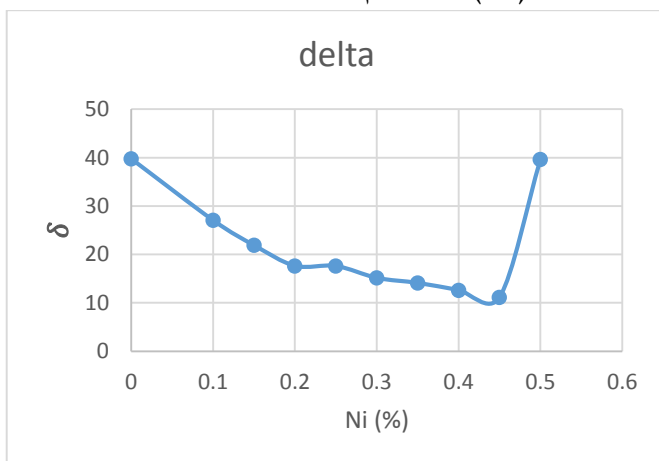
| $\delta \times 10^{15}$ | $\varepsilon \times 10^{-3}$ | $D(nm)$ | $\beta(^{\circ})$ | 2θ |
|--|------------------------------|---------|-------------------|-----------|
| 50.758 | 94.718 | 4.439 | 0.394 | 31.447 |
| 27.820 | 70.122 | 5.995 | 0.295 | 36.328 |
| 24.827 | 66.243 | 6.347 | 0.295 | 52.311 |
| 40.200 | 84.294 | 4.988 | 0.394 | 62.117 |
| 60.789 | 103.656 | 4.056 | 0.492 | 65.140 |
| 33.684 | 77.160 | 5.449 | 0.394 | 76.717 |
| $\bar{D} = 5.212nm$, $\delta = 39.680$, $\varepsilon = 82.699$ | | | | |

وبرسم تغير كل من حجم التبلور وكثافة الالتخلعات والانفعال الداخلي بدلالة نسبة الاشابة تظهر

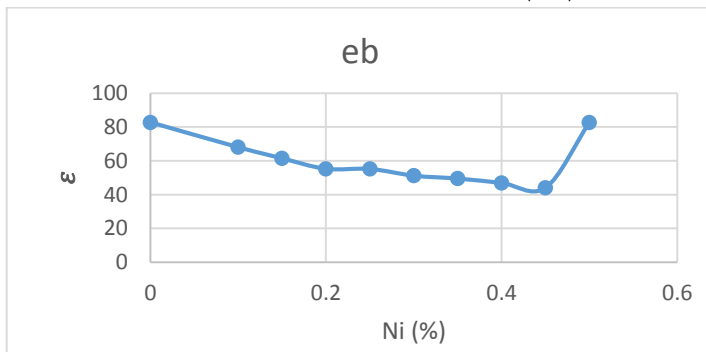
لدينا المخططات التالية:



الشكل (12) تغير حجم التبلور بدلالة نسبة الاشابة



الشكل (13) تغير كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة الاشابة



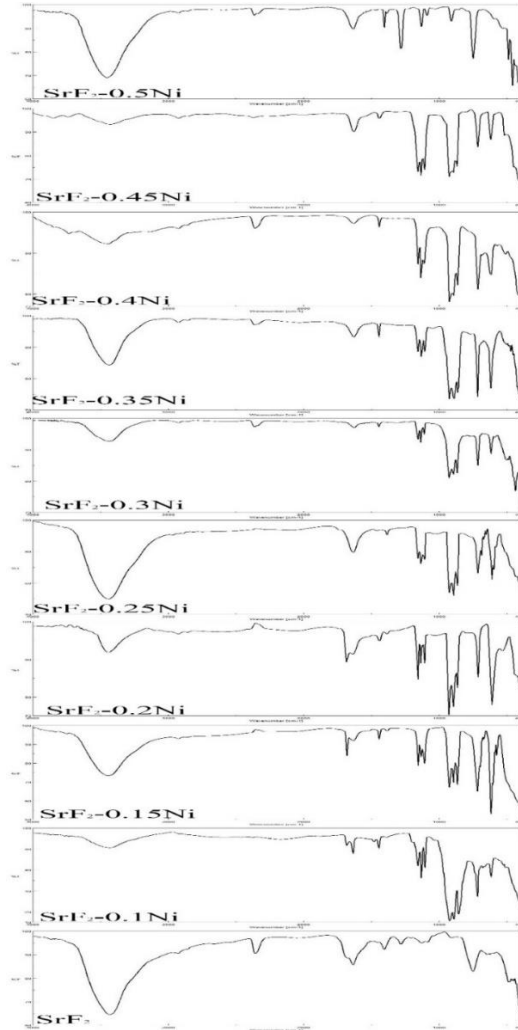
الشكل (14) تغير الانفعال الداخلي بدلالة نسبة الاشابة

يلاحظ من المخططات السابقة تزايد في حجم التبلور بزيادة نسبة الاشابة بسبب حدوث انزياحات طفيفة في قيم (2θ) نحو القيم الأعلى مما يؤدي الى تناقص قيمة المقدار $(\cos\theta)$ وبالتالي ازدياد قيمة حجم التبلور، حتى الوصول الى النسبة (0.45%) لتوافق أعلى نسبة ممكنة للإشابة وبعدها عند زيادة نسبة النيكل يتشكل طور جديد لأكسيد النيكل. إضافة لطور نقي من فلوريد السترانسيوم. كذلك يلاحظ انخفاض في قيمة (كثافة الانخلاعات) بما يتناسب مع نسبة الاشابة ويعود السبب في ذلك إلى وجود العلاقة العكسية بين حجم التبلور وكثافة الانخلاعات.

أما بالنسبة للإجهاد الداخلي فيلاحظ انخفاضه أيضاً بزيادة نسبة الاشابة حتى القيمة (0.45%) بسبب انخفاض قيمة المقدار $(\cos\theta)$ بزيادة نسبة الاشابة كما وضحنا سابقاً.

4- 2 - دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمركب فلوريد السترانسيوم النقي والمشاب بنسب مختلفة من النيكل

يبين الشكل التالي أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة وبنسب اشابة مختلفة.



الشكل (12) أطياف الأشعة تحت الحمراء لمركب فلوريد السترانسيوم النقي والمشاب بالنيكل بنسب مختلفة

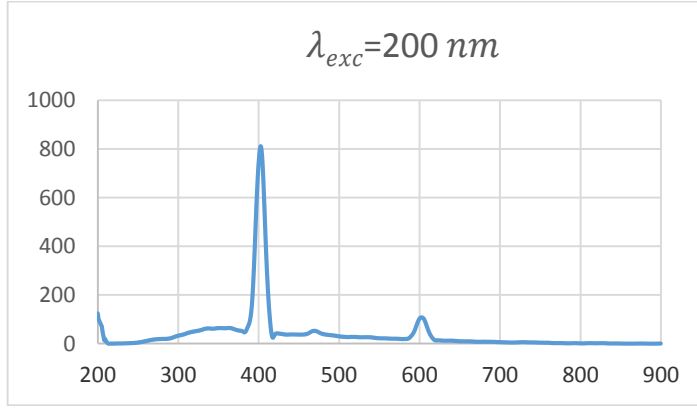
بمقارنة هذه الأطياف مع بعضها يتبين لدينا ظهور عصابات امتصاص جديدة عند الاشابة بالنيكل بمختلف النسب وهذه العصابات تدل على تشكل روابط جديدة بين النيكل وفلوريد السترانسيوم، حيث تعتمد مواقع الحزم والقمم الامتصاصية على البنية البلورية للمادة والتركيب الكيميائي وأيضاً

على مورفولوجيا المادة [16]. وعند الاشابة بالنسبة (0.5) يلاحظ تغير الطيف واختفاء عصابات الامتصاص الدالة على ارتباط النيكل بفلوريد السترانسيوم وظهور عصابة جديدة تدل على تشكل أكسيد النيكل وهذا ما تطابق مع نتائج انعراج الأشعة السينية السابقة الذكر [15].

4-3 - دراسة التألق الضوئي (PL) لمركب فلوريد السترانسيوم النقي والمشاب بنسب مختلفة من النيكل

قيست طيوف الفلورة للعينات المحضرة باستخدام جهاز الفلورة الضوئية PL ضمن الأطوال الموجية 200-900nm.

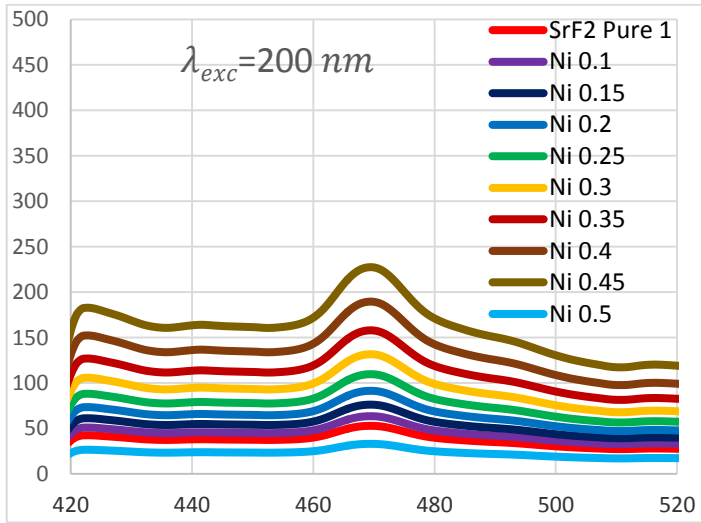
حيث تم إثارة العينات بأطوال موجية مختلفة تتراوح ضمن المجال $\lambda_{exc} = 200$ - 500 nm بإضافة 50 nm في كل إثارة وسجل طيف الإصدار لهذه العينات. يبين الشكل التالي طيف التألق لمادة فلوريد السترانسيوم النقية والمثارة عند طول موجة $\lambda_{exc} = 200$ nm.



الشكل (13) طيف الفلورة لمركب فلوريد السترانسيوم النقي

من أجل إثارة عند الطول الموجي $\lambda_{exc} = 200$ nm كان الإصدار عند عدة أطوال موجية أهمها 358nm و 400nm؛ القمة الأولى للإصدار تعود إلى تألق الزجاج حيث أن العينة وضعت ضمن خلية حاملة ذات نافذة زجاجية، أما القمة الثانية فتعود لفلورة فلوريد السترانسيوم الطبيعية.

بينما يظهر الشكل التالي أطياف التآلق للعينات المحضرة بنسب اشابة مختلفة من النيكل وذلك عند تكبير المجال (420–520 nm) لتوضيح تفاصيل قمة الفلورة لكل عينة فنلاحظ وجود قمة اصدار عند طول موجة $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$ حيث كان الإصدار الأقوى للتآلق عند الاشابة بالنيكل بالنسبة (0.45 wt %).

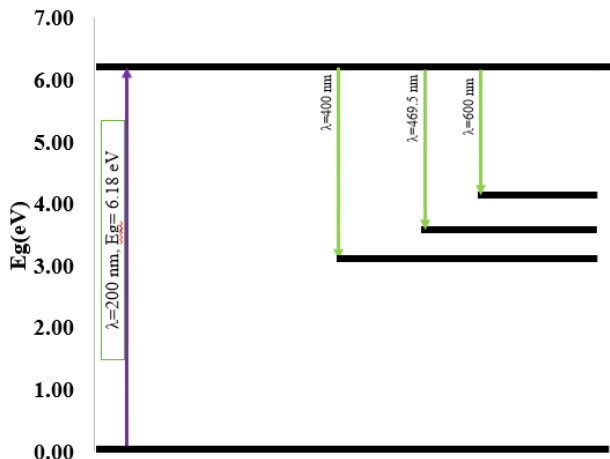


الشكل (14) طيف الفلورة لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بنسب مختلفة من النيكل ولحساب الفجوة الطاقية يتم تحديد طول موجة الامتصاص والاصدار كما يلي:

الجدول (7) قيم الفجوة الطاقية

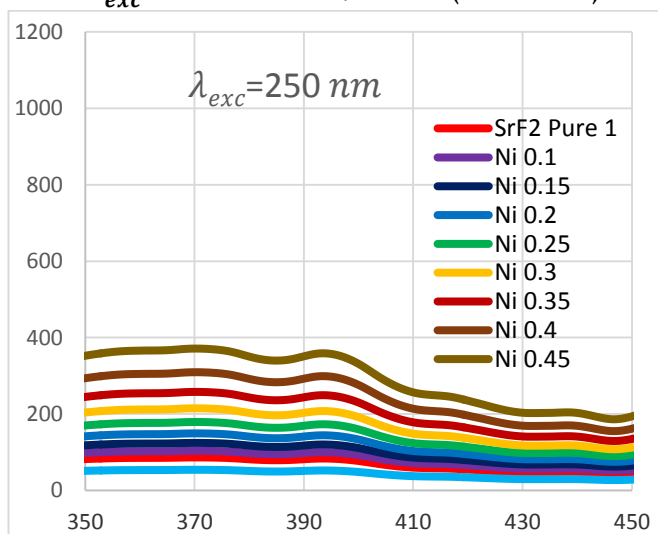
| الفجوة الطاقية (ev) | طول الموجة (nm) | |
|---------------------|-----------------|-------|
| 6.18 | 200 | اثارة |
| 3.10 | 400 | اصدار |
| 2.63 | 469.5 | اصدار |
| 2.06 | 600 | اصدار |

يمكن تمثيل هذه الانتقالات الالكترونية بالمخطط التالي:



الشكل (15) مخطط الانتقالات الالكترونية لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بالنيكل

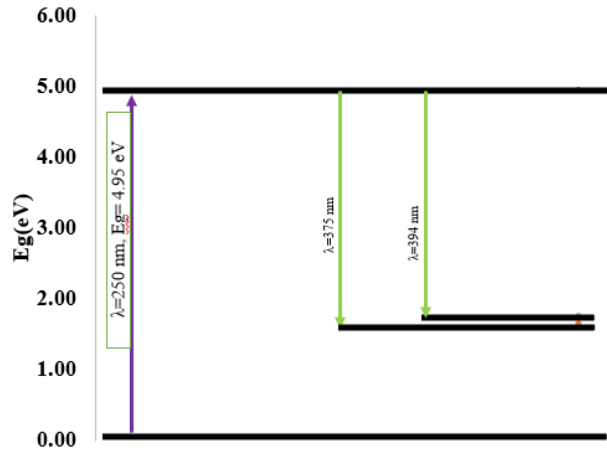
$\lambda_{exc} = 200 \text{ nm}$ من أجل إثارة (0.45 wt%)



الشكل (16) طيف الفلورة لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بنسب مختلفة من النيكل

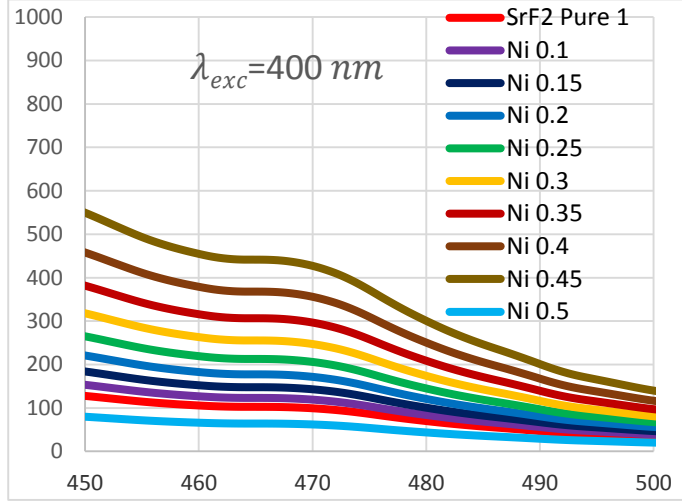
الجدول (8) قيم الفجوة الطاقية

| الفجوة الطاقية (ev) | طول الموجة (nm) | |
|---------------------|-----------------|-------|
| 4.95 | 250 | اثارة |
| 3.31 | 375 | اصدار |
| 3.19 | 394 | اصدار |



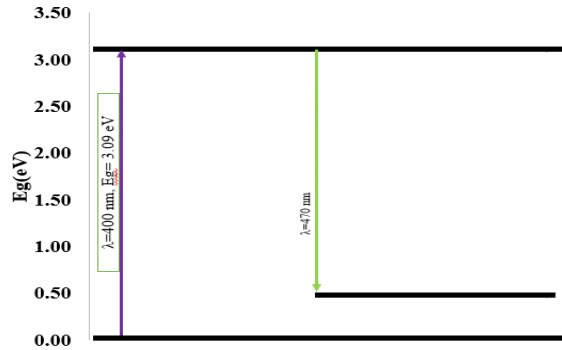
الشكل (17) مخطط الانتقالات الالكترونية لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بالنيكل

$$\lambda_{exc} = 250 \text{ nm} \text{ من أجل إثارة } (0.45 \text{ wt\%})$$



الشكل (18) طيف الفلورة لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بنسب مختلفة من النيكل
الجدول (9) قيم الفجوة الطاقية

| الفجوة الطاقية (ev) | طول الموجة (nm) | |
|---------------------|-----------------|-------|
| 3.10 | 400 | اثارة |
| 2.64 | 470 | اصدار |



الشكل (19) مخطط الانتقالات الالكترونية لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بالنيكل

$\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$ من أجل إثارة (0.45 wt%)

الاستنتاجات

1. تم تلدين العينات عند درجة حرارة 400 درجة مئوية اعتماداً على مخطط التحليل الحراري (DTA) لمدة 6 ساعات.
2. يشير التأثير الحراري من مخطط (DTA) الناشر للحرارة عند درجة الحرارة (365.7 °C) إلى دخول النيكل الى داخل البنية البلورية لفلوريد السترانسيوم.
3. يشير التأثير الثاني الناشر للحرارة عند الدرجة (542.1 °C) إلى تشكل أكسيد النيكل (NiO)، بينما يشير التأثير الحراري الثالث الناشر للحرارة عند الدرجة (677.3 °C) الى تشكل أكسيد السترانسيوم.
4. أظهرت نتائج XRD أن فلوريد السترانسيوم النقي يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية متمركزة الوجوه (FCC).
5. لم يُلاحظ من نتائج XRD تغيير واضح في القمم عند جميع الاشابات بالنيكل (0.1- 0.45 wt%) سوى انزياحات طفيفة في مواقع القمم نحو زوايا الانعراج الأعلى مما يدل على توسع البلورات.
6. ظهور قمم إضافية وذلك عند اشابة النيكل بنسبة (0.5 wt%) مما يدل على وجود طور آخر تعود لمركب (NiO).
7. انخفاض في قيمة (كثافة الانخلاعات) بما يتناسب مع نسبة الاشابة.
8. انخفاض الإجهاد الداخلي بزيادة نسبة الاشابة حتى القيمة (0.45 wt%).
9. تبين من مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ظهور عصابات امتصاص جديدة عند الاشابة بالنيكل بمختلف النسب وهذه العصابات تدل على تشكل روابط جديدة بين النيكل وفلوريد السترانسيوم.
10. يلاحظ من مطيافية (FT-IR) تغير الطيف واختفاء عصابات الامتصاص الدالة على ارتباط النيكل بفلوريد السترانسيوم وظهور عصابة جديدة عند الاشابة بالنسبة (0.5 wt%).

11. أظهر طيف التآلق الضوئي (PL) لمركب SrF_2 النقي من أجل إثارة $\lambda_{exc} = 200\text{ nm}$ إصدار عند عدة أطوال موجية أهمها 358 nm و 400 nm ؛ القمة الأولى للإصدار تعود إلى تآلق الزجاج أما القمة الثانية فتعود لفلورة فلوريد السترانسيوم الطبيعية.
12. بين طيف التآلق من أجل إثارة $\lambda_{exc} = 200\text{ nm}$ وجود قمة اصدار عند طول موجة $\lambda_{em} = 470\text{ nm}$ حيث كان الإصدار الأقوى للتآلق عند الاشابة بالنيكل بالنسبة (0.45 wt %)

التوصيات

1. استبدال الشائبة بأحد العناصر الأرضية النادرة.
2. دراسة التآلق بجهاز ذو طاقة أعلى.

المراجع:

- [1] S.M. Dorfman, F. Jiang, Z. Mao, A. Kubo, Y. Meng, V.B. Prakapenka, T.S. Duffy, (2010) Phys. Rev. B 81 174121.
- [2] A. Bensalaha, M. Mortiera, G. Patriarcheb, P. Gredinc, D. Vivien, J. (2006) Solid. State. Chem. 179 2636–2644.
- [3] C. Feldmann, M. Roming, K. Trampert, (2006) Small 2 1248–1250.
- [4] Z.W. Quan, D.M. Yang, P.P. Yang, X.M. Zhang, H.Z. Lian, X.M. Liu, J.Lin, (2008) Inorg.Chem. 47 9509–9517.
- [5] X. Wu, S. Qin, Z.Y. Wu, (2006) Phys. Rev. B 73 134103.

- [6] Thomas, M. E. (1997) Strontium Fluoride (SrF_2). Handbook of Optical Constants of Solids, 883–897. doi:10.1016/b978-012544415-.50138-2.
- [7] Faraji, S., Ghasemi, S. A., Parsaeifard, B., & Goedecker, S. (2019). Surface reconstructions and premelting of the (100) CaF_2 surface. Physical Chemistry Chemical Physics.
- [8] Zahedifar, M., Sadeghi, E., Kashefi biroon, M., Harooni, S., & Almasifard, F. (2015) Thermoluminescence dosimetry features of DY and Cu doped SrF_2 nanoparticles under gamma irradiation. Applied Radiation and Isotopes, 105, 176–181.
- [9] Sh.Karabasannavar; et al, (2014) Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of some Metal Complexes Derived from Thiazole Schiff Bases with In-vitro Cytotoxicity and DNA Cleavage Studies, *Asian Journal of Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 2(4), 214–229.
- [10] Antonyak. O. T, Vistovskyy. V. V. (2015) Defect Luminescence in CaF_2 nanoparticles. *Journal of luminescence*.; 167:249–253.
- [11] Turgut. G, Keskenler. E. F, Aydin. S, Sonmez. E, Dogan. S, Duzgun. B & Ertugrul. M. (2013) Effect Of Nb Doping On Structural Electrical And Optical Properties Of Spray Deposited SnO_2 Thin Films. *Super lattices and Microstructures*. ; 56: 107–116.
- [12] الصالح. محمود، اسماعيل. ابراهيم; (2019)، تحضير الجملة Ag_2SnO_3 بطريقة Sol-gel، مجلة جامعة البعث، المجلد 43 العدد 8.

- [13] Cullity B.D., Stock, S.R. (2001). Elements of XRay diffraction (3rd ed.), Prentice Hall.
- [14] Mariappan. R., Ponnuswamy. V, & Suresh. P.(2012) Effect Of Doping Concentration On The Structural And Optical Properties Of PureAndTinDopedZincOxideThinFilmsByNebulizerSprayPyrolysis(NSP)Technique.SuperlatticesandMicrostructures.;52:500–513.
- [15] Cuimiao Zhang, Zhiyao Hou. (2010). Mesoporous SrF_2 and $\text{SrF}_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Er}$) Hierarchical Microspheres: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties. J.Phys.Chem, 114, 6928–6936.
- [16] خسرو. أحمد، نجار. عبير؛ (2019)، دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمركبات أوكسيد القصدير النقي والمشاب بالحديد، مجلة جامعة البعث، المجلد 43 العدد 8.