تأثير الشوائب الانتقالية وغير الانتقالية على الخصائص البنيوية والتألقية لمركب فلوريد السترانسيوم

عمر العبوش[1]، مفيد دياب[2]، أحمد خضرو[3]

الملخص

تم اشابة SrF_2 بثلاثة عناصر مختلفة بشكل منفصل وهي: الأنتيموان Sb^{+3}، الكروم Cr^{+3}، والنيكل Ni^{+2}، بتراكيز متزايدة بدءاً من $x = (0.1)\ wt\%$ وحتى ظهور أطوار ثانوية باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة. تم توصيف العينات المحضرة باستخدام التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، انعراج الأشعة السينية (XRD)، والتألق الفوتوني (PL). أثبت XRD احتفاظ SrF_2 ببنيته المكعبة من نوع الفلوريت عند التراكيز المنخفضة، مع انزياحاً للقمم نحو قيم 2θ أكبر نتيجة لانكماش الشبكة البلورية. وعند تجاوز حدود الذوبان الصلب ظهرت قمم إضافية لأكاسيد ثانوية، مما يشير إلى تواجد ثنائي الطور معاً. كما ازداد حجم البلورات تدريجياً مع الإشابة حتى التركيز الأمثل. أما قياسات PL فقد أظهرت اصداراً ضعيفًا في SrF_2 النقي ناتجاً عن مراكز العيوب $(F - centers)$. بينما أدت الإشابة إلى تعزيز كبير في شدة التألق: إذ أظهر Sb^{+3} اصداراً أزرق – أخضر $(420 - 495\ nm)$ مرتبطًا بالانتقال $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$، كما أظهر Cr^{+3} اصداراً أحمراً ضيقاً (خطوط R حول $700\ nm \sim$) ناتج عن الانتقال $^2E \rightarrow {}^4A_2$ واصداراً آخر أزرق– أخضر، بينما أعطى Ni^{+2} اصداراً عريضاً في المجال الأخضر– الأحمر $(470 - 708\ nm)$ من الانتقال $^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2$. وقد ازدادت شدة التألق مع زيادة التركيز حتى بلوغ القيمة المثلى (0.25، 0.35، 0.45 %) للأنتموان، الكروم والنيكل على التوالي، ثم انخفضت بسبب ظاهرة الإخماد بالتراكيز الناتجة عن تأثر مراكز الإشابة وتكوّن الأطوار الثانوية غير المشعة.

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

[1]طالب دكتوراه: قسم الفيزياء– كلية العلوم – جامعة حمص– حمص– سوريا.

[2]أستاذ فيزياء في قسم الفيزياء – كلية العلوم–جامعة حمص.

[3] أستاذ فيزياء في قسم الفيزياء – كلية العلوم–جامعة اللاذقية.

Effect of Transition and Non- Transitionopants on the Structural and photoluminescent properties of Strontium Fluoride compound

O. Alaboush[1], M.Diab[2], A.Khoudro[3]

Abstract

The host SrF_2 was doped separately with three transition and main group elements: antimony Sb^{+3}, chromium Cr^{+3}, and nickel Ni^{+2}, at incremental concentrations starting from $x = (0.1)\ wt\%$ until the formation of secondary phases was detected prepared by the solid-state reaction method. The samples were systematically characterized using Differential Thermal Analysis (DTA), X-ray Diffraction (XRD), and Photoluminescence (PL) measurements. XRD confirmed the cubic fluorite structure of SrF_2 at low doping levels, with peak shifts to higher 2θ values indicating lattice contraction due to dopant incorporation. Beyond the solubility limit, additional diffraction peaks corresponding to secondary oxides appeared, confirming two-phase coexistence. Crystallite size increased gradually with doping until reaching an optimum concentration, while the dislocation density decreased, reflecting improved crystal ordering. PL measurements demonstrated weak intrinsic emission in pure SrF_2 attributed to F-centers. Doping enhanced luminescence significantly: Sb^{+3} showed blue – green emission $(420 - 495\ nm)$ from the

[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

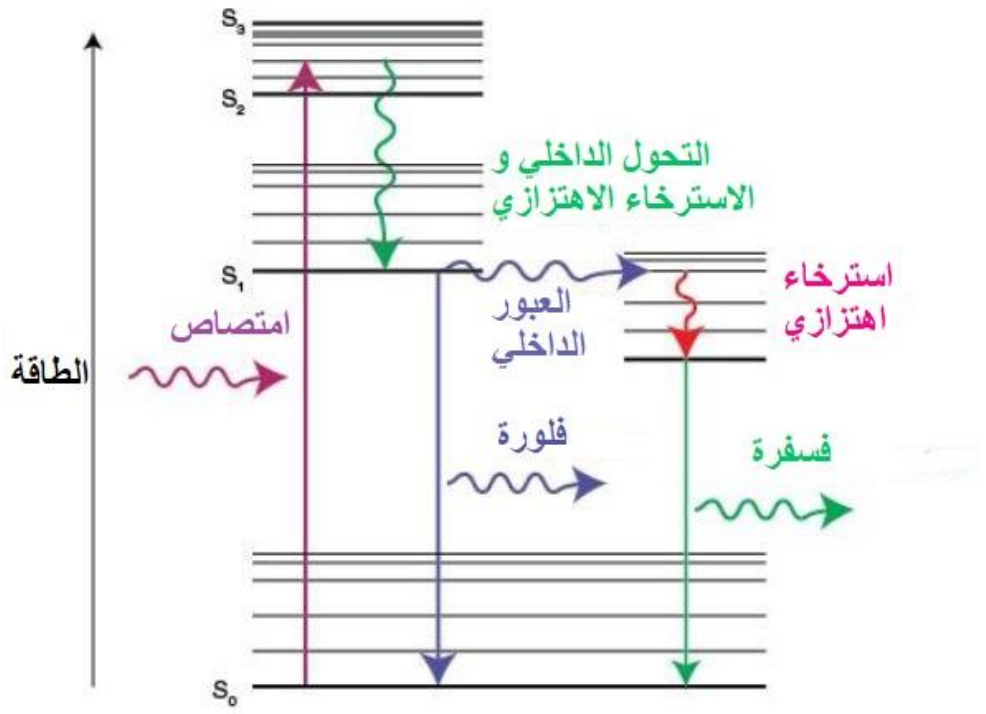
transition 3P1 → 1S0, Cr^{+3} also showed a narrow red emission (R lines around ~700 nm) from the and transitions 2E → 4A2transition and another blue-green emission, while Ni^{+2} produced a broad emission in the green-red range (470-708 nm) from the 3T1(F) → 3A2 transition . The PL intensity increased with doping until an optimum concentration until the optimum value was reached (0.25, 0.35, 0.45%) for antimony, chromium and nickel, respectively and then decreased due to concentration quenching resulting from the action of doping centers and the formation of non-radiating secondary phases.

Keywords*: powder, SrF2, solid state reaction, Structural properties, DTA, XRD, PL, Electronic transfers.*

1. مقدمة

يُعد فلوريد السترونسيوم (SrF_2) من المركبات الفلورية ذات البنية البلورية من نوع فلوريت–(CaF_2 type)، والتي تمتاز بخصائص بصرية متميزة تشمل شفافية واسعة في نطاق أطوال الموجة الممتد من الأشعة فوق البنفسجية إلى تحت الحمراء وفجوة طاقية كبيرة تُساهم في انخفاض الفقد الضوئي، إضافة إلى ثبات حراري وميكانيكي مناسب لمختلف التطبيقات البصرية [1]. تتميز هذه البنية البسيطة أيضاً بإمكانية إدماج أنواع متعددة من الذرات الشائبة داخل شبكة SrF_2 دون الإخلال بالتناظر البلوري الأساسي، مما يجعلها مادة مضيفة مناسبة لدراسة تأثير الإشابة على الخواص البنيوية والضوئية.

في الدراسات الحالية والمتقدمة لمواد الفلوريدات، لعبت الشوائب الانتقالية دورًا مهمًا في تعديل الخواص الضوئية للمضيفات، حيث أن وجود مستويات إلكترونية ناتجة عن مدارات d للعناصر الانتقالية مثل الكروم (Cr) يمكن أن يُحدث مستويات طاقية داخل فجوة الطاقة تؤثر على الامتصاص والانبعاث الضوئي [2]. كما أن العناصر ذات الطبيعة غير الانتقالية مثل الأنتيموان (Sb) تضيف تعقيدات إضافية إلى طيف الطاقة، نظرًا لاختلاف مستويات الطاقة المتاحة وتفاعلاتها مع الشبكة البلورية للمضيف. أما العناصر مثل النيكل (Ni) فتمثل حالة وسط بين الحالتين، حيث تمتلك مدارات d يمكن أن تتفاعل مع وسط البلورة وتؤثر في انتقالات إلكترونية داخل الفجوة[3].



الشكل (1) مخطط جبلونوسكي لأليات حدوث الفلورة والفسفرة.

تُظهر الأدبيات العلمية أن الإشابة في مركبات الفلوريدات مثل SrF_2 يمكن أن تؤدي إلى تكوين مستويات طاقية جديدة داخل الفجوة، ما ينتج عنه تغيُّرات في خواص التألق والتحفيز الضوئي للمادة المضيفة [1]، [2]. علاوة على ذلك، تبيّن دراسات متعددة أن اختيار نوع الشائبة وتركيزها يمكن أن يُحدث اختلافات ملحوظة في النتائج الضوئية حتى ضمن نفس المضيف، وهو ما يظهر أهمية إجراء تحليل مُقارن بين الشوائب المختلفة لتحديد طبيعة التغيرات البنيوية والضوئية التي تنتج عنها.

2. أهداف البحث

يهدف هذا البحث إلى:

1- تحضير مركب SrF_2 النقي والمشاب بعناصر انتقالية Cr و Ni ولا انتقالية Sb.

2- دراسة مقارنة لتأثير طبيعة الشائبة على السلوك البنيوي والتألق الفوتوني لمركب SrF_2 .

3. مواد وطرق البحث

3 – 1 – الأجهزة والمواد المستخدمة

1- ميزان حساس بدقة 0.0001gr.
2- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة حتى1200°C.
3- هاون عقيق لطحن العيّنات.
4- فرن لتلدين العيّنات من شركة (Carbolite) يصل أقصى درجة حرارة لـ 1100°C.
3- جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA وهو من نوع Shimadzu.
5- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD من طراز Philips-PW-1840 الذي يعمل على مصعد من الكوبالت Co-Kα بطول موجه $\lambda = 1.7889A^{\circ}$.
6- جهاز الفلورة photo-Luminance (PLFS20).
7- بودرة فلوريد السترانسيوم ذات حجم حبيبي أقل من 5 ميكرو بنقاوة 99.9% من إنتاج شركة: SIGMA ALDRICH الأميركية ومعادن الانتموان والكروم والنيكل ذات نقاوة 99.0% من إنتاج شركة TM MEDID و اسيتون نقي بنسبة 99% من إنتاج شركة: Eroulab.

3-2- تحضير العينات

تم العمل على الاشابة المنفردة لفلوريد السترانسيوم بكل من (Sb,Cr,Ni) بتراكيز متدرجة إلى أن تظهر قمماً جديدة في تحليل XRD دالة على تشكل طور ثانٍ جديد وإيقاف الاشابة عند هذا الحد لتحديد حدود الذوبانية وربط التغيرات البنيوية بالخصائص التألقية. حُضّرت العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. وفقاً لذلك، يتم خلط أوزان المساحيق المطلوبة لكل عينة للحصول على المركبات المطلوبة للدراسة، حيث تم ادخال الشائبة بنسب وزنية محددة من الوزن الكلي للعينة (3g).

SrF_2: D_x (x=0.1, 0.15, 0.2, ……) wt%

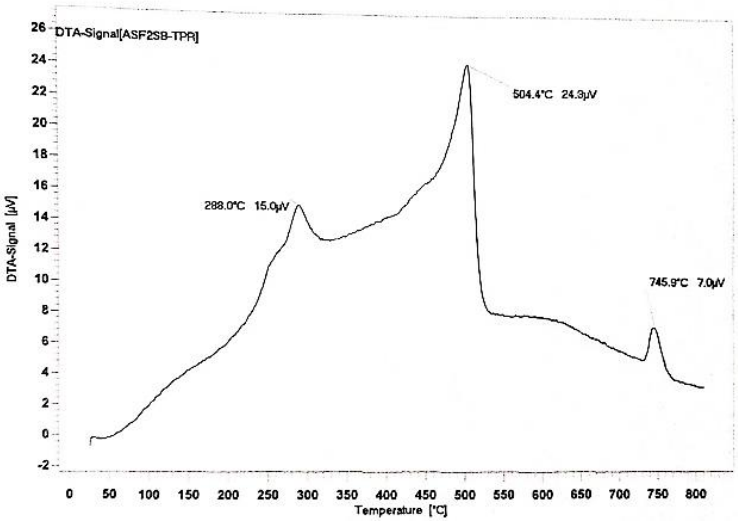
يتم طحن هذه المواد في هاون العقيق جيداً لتحويلها إلى مساحيق ناعمة جداً. تم استخدام الأسيتون للمساعدة في خلط المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينة بكميات صغيرة نسبيًا. تم طحن المواد السابقة وخلطها بهاون العقيق لضمان الحصول على خليط متجانس بعد إضافة كمية من الأسيتون لتحسين عملية الخلط المتجانسة له لمدة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

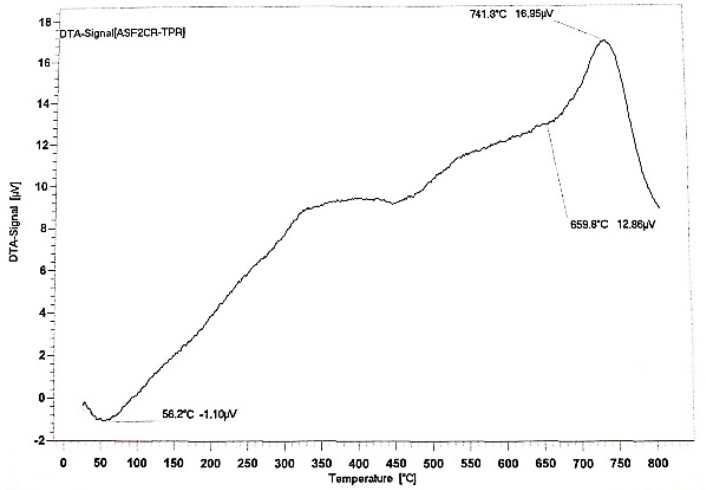
4 -1 -1 - دراسة منحني التحليل الحراري التفاضلي DTA

تم الحصول على منحنيات التحليل الحراري وذلك بتسخينها من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة 1000 ºC. حيث تم اختيار النسبة (0.25%) لدراسة التغيرات الحرارية.



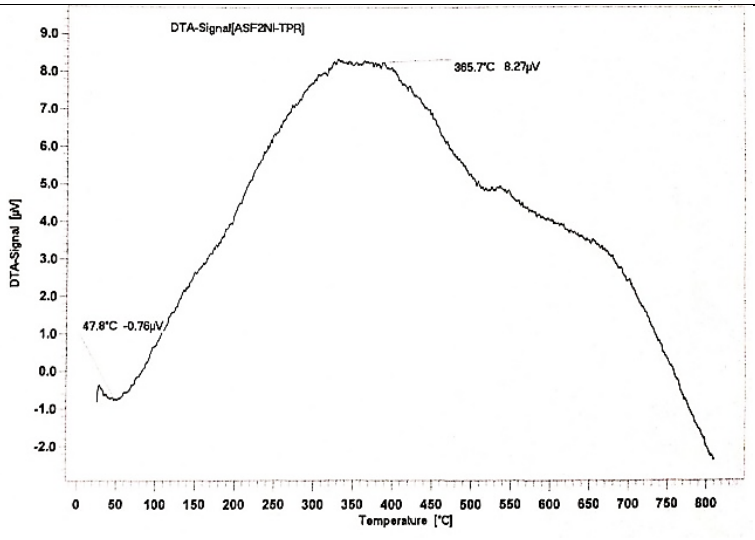
الشكل (2) منحني التحليل التفاضلي الحراري DTA للجملة $SrF_2:Sb$.

يظهر على مخطط التحليل الحراري (DTA) الشكل (2) للعينة المحضرة قمة ضيقة حتى الدرجة 50°C أي أنّ هناك فعل ماص للحرارة يعود إلى فقدان الماء السطحي الممتص من العينة، كما يبين المخطط تأثيرات ناشرة للحرارة، حيث يشير التأثير الحراري الأول الناشر للحرارة عند درجة الحرارة 288°C إلى بدء إعادة التبلور ودخول شائبة الانتموان ضمن شبكة فلوريد السترانسيوم وهو ما يتماشى مع دراسات سابقة أظهرت سلوكاً مشابهاً في الفلوريدات المشوبة [4]، ويستند التأثير الثاني الناشر للحرارة عند الدرجة 504.4 °C إلى إلى تشكُّل طورٍ أكسيدي للأنتموان في حالة خماسية التكافؤ Sb_2O_5 ؛ يدعم ذلك ما هو معروف حراريًا عن أكسدة Sb(III) إلى أطوار أعلى تكافؤًا في هذا المجال الحراري [5] بينما تشير القمة المتأخرة الناشرة للحرارة عند الدرجة 745.9°C الى تبلّور أو تكوّن طور ثانوي كتشكل أكسيد السترانسيوم؛ تأكيد الهوية البلورية النهائية يتطلب التحقق لاحقًا عبر XRD لنفس العينة في هذا المجال الحراري.



الشكل (3) منحني التحليل التفاضلي الحراري DTA للجملة $SrF_2:Cr$.

يظهر على مخطط التحليل الحراري (DTA) الشكل (3) للعينة المحضرة قمة ماصة للحرارة لإزالة الرطوبة عند درجة الحرارة 56.2°C كما يظهر المنحني تأثيرات ناشرة للحرارة، يشير التأثير الحراري الأول الناشر للحرارة عند درجة الحرارة 334.2°C إلى بدء تبلور أو إعادة ترتيب و دخول الكروم الى داخل الشبكة البلورية البلورية لفلوريد السترانسيوم، ويشير التأثير الثاني الناشر للحرارة عند الدرجة 521.6°C إلى تشكُّل طورٍ أكسيدي مستقر للكروم Cr_2O_3 وهو أكسيد معروف الاستقرار كبُرادة سطحية واقية في هذا المجال الحراري عند وجد أثر [6]، بينما يشير التأثير الحراري الثالث الناشر للحرارة عند الدرجة 741.3°C إلى تبلور أو إعادة ترتيب لأطوارٍ غنيّة بالـ Sr كتشكل أكسيد السترانسيوم ؛ حيث أنه في المجال الحراري 741.3°C – 521.6 تشكل على مايبدو أكاسيد لأن لون العينة بعد انتهاء العمل أصبحت ذات لون أخضر فاتح وإن تأكيد الهوية البلورية يُستكمل عبر XRD.

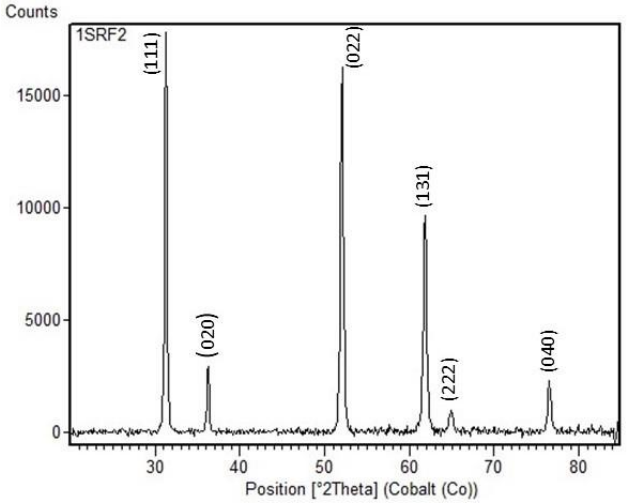


الشكل (4) منحني التحليل التفاضلي الحراري DTA للجملة $SrF_2:Ni$.

يظهر على مخطط التحليل الحراري (DTA) الشكل (4) للعينة المحضرة قمة ماصة عند درجة الحرارة 47.8℃ تعود إلى فقد الرطوبة، كما يبين المنحني تأثيرات ناشرة للحرارة، يشير التأثير الحراري الأول قمة عريضة ناشرة للحرارة عند درجة الحرارة 365.7℃ إلى (تبلور/إعادة ترتيب مع إدماج Ni) أي دخول النيكل الى داخل البنية البلورية لفلوريد السترانسيوم، ويشير التأثير الثاني الناشر للحرارة عند الدرجة 542.1℃ إلى تشكل أكسيد النيكل NiO، بينما يشير التأثير الحراري الثالث الناشر للحرارة عند الدرجة 677.3℃ الى تشكل أكسيد السترانسيوم.

4 -1 -2 – مخططات انعراج الأشعة السينية (XRD) للمركب النقي (SrF2) والمشاب بنسب مختلفة من الانتموان والكروم والنيكل.

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



الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية لمركب فلوريد السترانسيوم النقي

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لمركب فلوريد السترانسيوم النقي بالمقارنة مع بنك المعلومات **JCPDS** وتبين أن المخطط يتطابق مع البطاقة الرجعية (SrF_2: 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 [7]:

$$n\lambda = 2d.sin\theta \qquad (1)$$

تم حساب ثابت الشبكة البلورية (a) في حالة البنية البلورية المكعبية وبالاعتماد على العلاقة الآتية [8،9]:

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

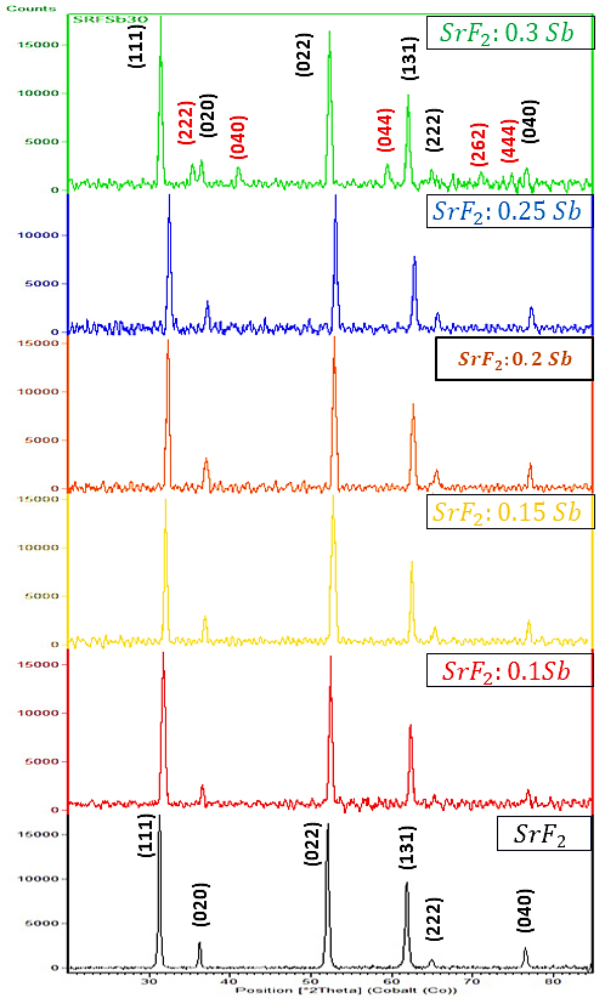
تم استنتاج حجم التبلور D للعينات بعد حساب العرض عند منتصف الشدة العظمى لقمم الانعراج باستخدام علاقة ديباي_شيرر[10،11]:

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

حيث أن:

β: عرض منتصف القمة ويؤخذ بواحدة الراديان عند منتصف الشدة العظمى.

θ: زاوية براغ.



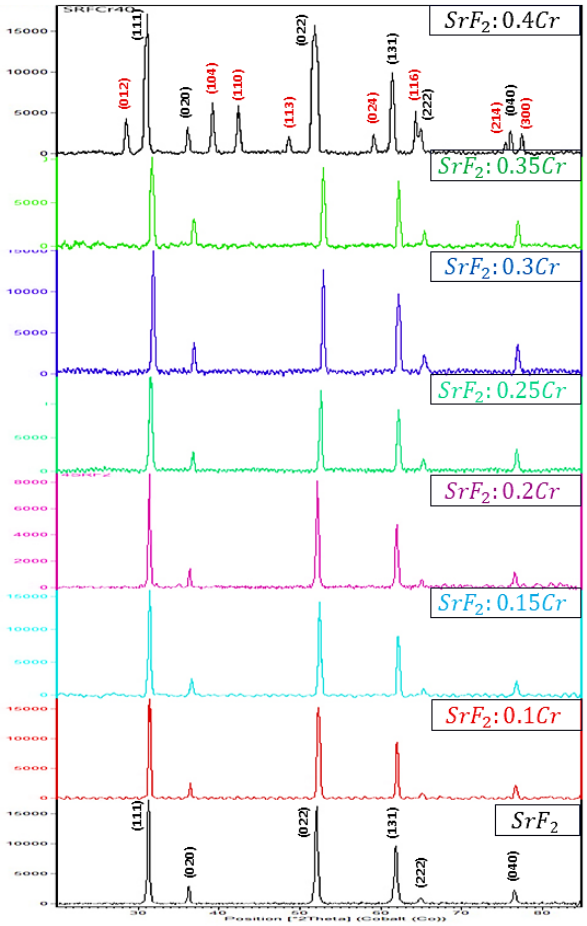
الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية لمركب SrF_2 المشاب بالانتموان بنسب مختلفة

يوضح الشكل (6) عند بدء الاشابة تبقى قمم SrF_2 مع انزياح طفيف لزوايا 2θ أعلى نتيجة لانكماش الشبكة، وعند بدء الاشابة بنسبة 0.3% ظهرت قمم جديدة تعود لأكسيد الانتموان الخماسي Sb_2O_5 المتبلور وفق الطور الرباعي مع بقاء القمم الأساسية لبنية فلوريد السترانسيوم بطوره المكعبي والنتيجة تشكل طور آخر وبالبحث ضمن المركبات المحتمل تشكلها تبين أن القمم الإضافية تعود لمركب

Sb_2O_5 بما يتطابق مع البطاقة المرجعية (Sb_2O_5: 96-101-0506) . تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وفق العلاقة التالية [12]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (5)$$

وجد أن حجم حبيبات الطور الجديد $\overline{D} = 27.9\ nm$ قريب من حجم حبيبات الطور المضيف $\overline{D} = 29.82\ nm$ مما يدل على تبلور جيد وليس طوراً غير متبلور.

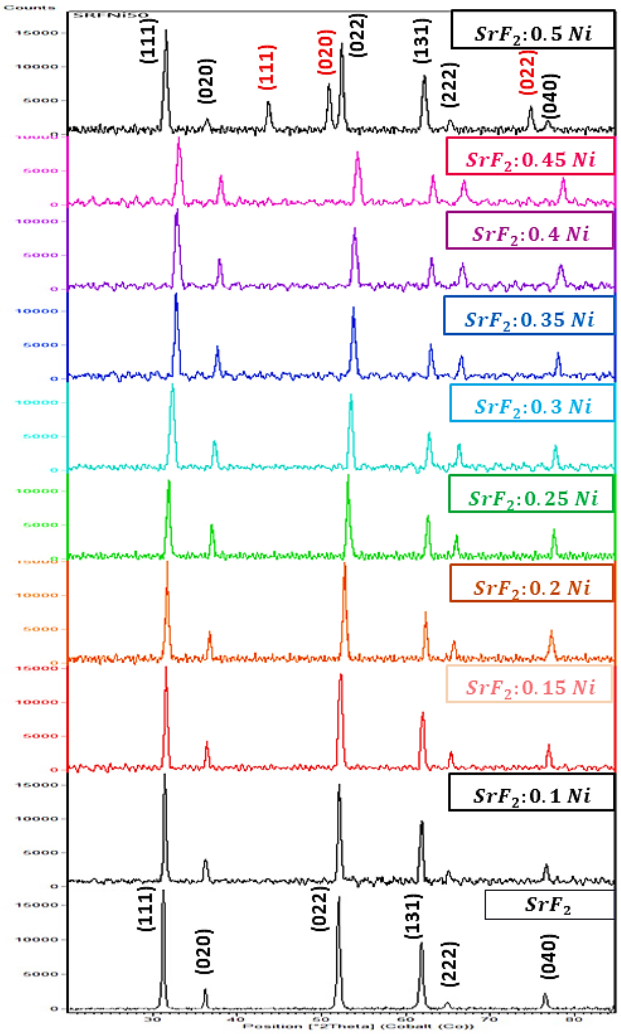


الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية لمركب SrF_2 المشاب بالكروم بنسب مختلفة

نلاحظ من الشكل (7) عند بدء الاشابة بالكروم تبقى القمم العائدة لفلوريد السترانسيوم مع انزياح طفيف نحو زوايا أعلى، وعند الاشابة بالكروم بنسبة 0.4% ظهور قمم تعود لأكسيد الكروم الثلاثي Cr_2O_3 المتبلور وفق بنية سداسية مع بقاء القمم الأساسية لبنية فلوريد السترانسيوم بطوره المكعبي والنتيجة تشكل طور آخر وبالبحث ضمن المركبات المحتمل تشكلها تبين أن القمم الإضافية تعود لمركب Cr_2O_3بما يتطابق مع البطاقة المرجعية (Cr_2O_3: 00-038-1479). ثوابت الشبكة لها $a \approx 4.95\text{Å}, c \approx 13.58\text{Å}$ ويحسب ثابت الشبكة البلورية a في النظام السداسي من المعادلة [12]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \times \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (6)$$

كما وجد أن الحجم الحبيبي لأكسيد الكروم $\overline{D} = 47.7\, nm$ أكبر من الحجم الحبيبي لفلوريد السترانسيوم $\overline{D} = 28.6\, nm$ أي أن الكروم يميل إلى الانفصال كطور بلوري مستقر أكثر من الانتموان عند تجاوز حد الذوبانية.



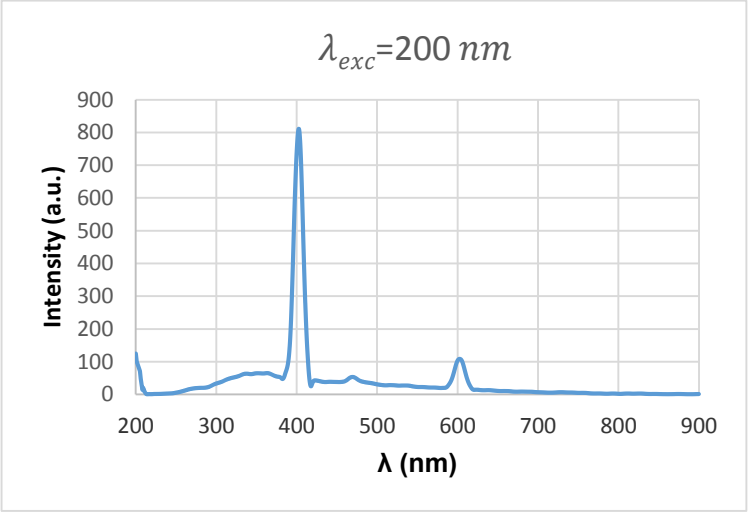
الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية لمركب SrF_2 المشاب بالنيكل بنسب مختلفة

يبين الشكل (8) عند بدء الاشابة بالنيكل تبقى قمم فلوريد السترانسيوم مع انزياح بسيط نحو زوايا أعلى، وعند الوصول لنسبة الاشابة بالنيكل بنسبة 0.5% تظهر قمم تعود لأكسيد النيكل NiO المتبلور وفق بنية مكعبية مع بقاء القمم الأساسية لبنية فلوريد السترانسيوم بطوره المكعبي والنتيجة تشكل طور آخرعند اشابة النيكل بنسبة 0.5% وبالبحث ضمن المركبات المحتمل تشكلها تبين أن القمم تعود لمركب NiO بما يتطابق مع البطاقة المرجعية (NiO: 96-101-0094). وجد أن حجم حبيبات أكسيد النيكل

$\overline{D} = 28.3\ nm$ قريب جداً من حجم حبيبات الطور المضيف $\overline{D} = 28.4\ nm$ وهذا يدل على نمو متزامن مع SrF_2 على عكس Cr_2O_3 الذي يظهر تبلوراً أقوى ونمواً أكبر للحبيبات.

4 -2 – دراسة التألق الضوئي(PL) لمركب فلوريد السترانسيوم النقي والمشاب بنسب مختلفة من الانتموان والكروم والنيكل

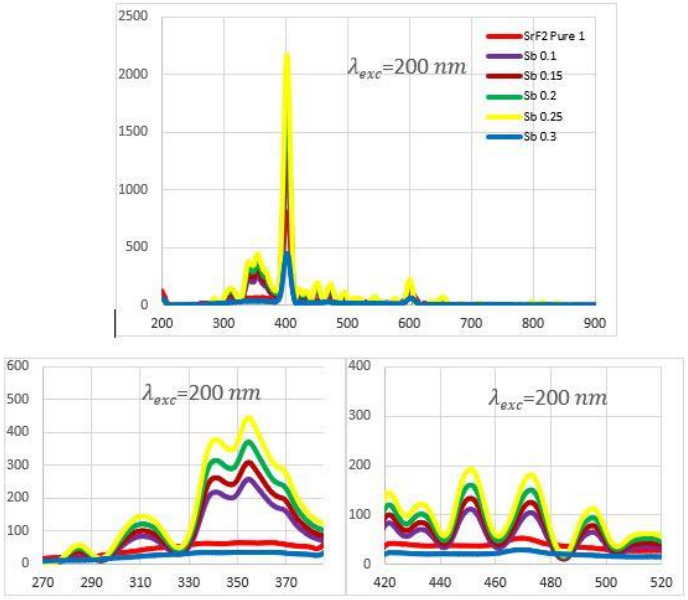
قيست طيوف الفلورة للعينات المحضرة باستخدام جهاز الفلورة الضوئية PL ضمن الأطوال الموجية 200-900nm. تم اثارة العينات بأطوال موجية مختلفة تتراوح ضمن المجال $\lambda_{exc} = 200 - 500\ nm$ بإضافة $50\ nm$ في كل إثارة وسجل طيف الإصدار لهذه العينات. يبين الشكل (9) التالي طيف التألق لمادة فلوريد السترانسيوم النقية والمثارة عند طول موجة $\lambda_{exc} = 200\ nm$.



الشكل (9) طيف الفلورة لمركب فلوريد السترانسيوم النقي

من أجل إثارة عند الطول الموجي $\lambda_{exc} = 200\ nm$ فنعلم أن المجال المحظور لفلوريد السترانسيوم كبير جداً (11 ev أي حافة قريبة من 110 nm) وبالتالي فإن الامتصاص يحدث عند أطوال موجية أقصر بكثير من 200 nm ، ويتضح من الشكل (9) الإصدار عند عدة أطوال موجية أهمها $\lambda_{em} = 358, 400, 600\ \text{nm}$ ؛ القمة الأولى للإصدار $\lambda_{em} = 358$ تعود لفلورة الزجاج الذي يمتص بقوة عند UV القصير أو من الممكن أن يعود هذا الإصدار إلى المراكز اللونية (F-centers) وهي (فجوات أيون الفلور F^- مع إلكترون محبوس) في الفلوريدات تعطي امتصاص أو

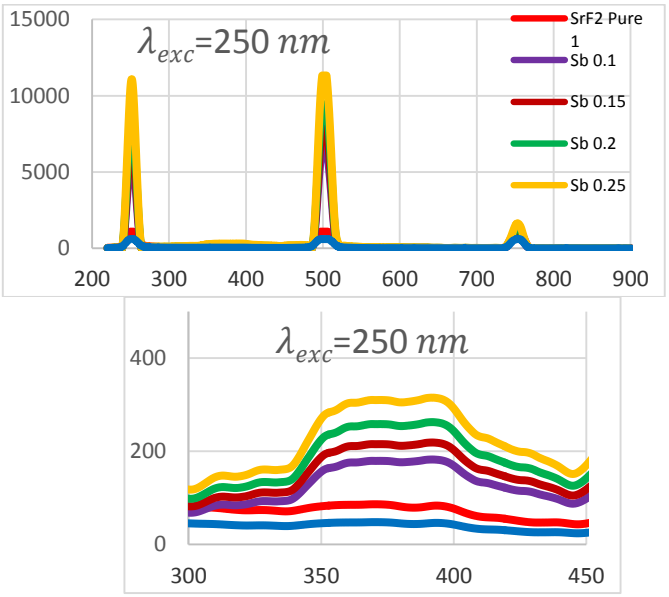
إصدار في المجال البنفسجي – الأزرق وهذا الشيء يحدث إذا تعرضت العينة تشعيع (أشعة، إلكترونات، حرارة) [13]، أما القمة الثانية $\lambda_{em} = 400$ nm فكثير من (المرايا أو العدسات أو الشبكات) تنتج طيفاً من الرتبة الثانية؛ حيث أن ضوء إثارة 200 nm يمكن أن يظهر كقمة عند $(200 \times 2 = 400\ nm)$ ، والقمة الثالثة فتعود للرتبة الثالثة أيضاً وهذا يفسر ظهور تلك القمتين رغم أن المادة نقية ولا تحتوي على شوائب باعثة عند تلك الاطوال الموجية[14]، حيث أن العينة وضعت ضمن خلية حاملة ذات نافذة زجاجية وهو توضيح منهجي مهم لفصل إسهام الحامل الزجاجي عن العيّنة نفسها[15]. غياب القمم المميزة القوية يؤكد أن SrF_2 بحد ذاته ليس مادة مضيئة فعالة، وإنما يُستخدم كمضيف للشوائب.



الشكل (10) طيف الفلورة لمركب فلوريد السترانسيوم المشاب بنسب مختلفة من الانتموان

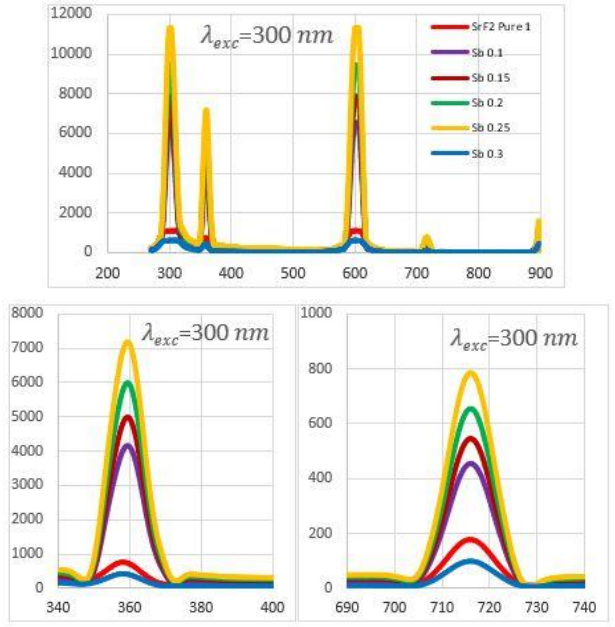
يُلاحظ ظهور قمم اصدار متعددة ضمن المجالين (270-400 nm) و(420-520 nm) وتم توضيحها بتكبير هذين المجالين. عند إشابة الإنتموان بالنسب (0.25% -0.2 -0.15 -0.1)، يظهر اصدارات أزرق– أخضر ضمن المجال $(420 - 520\ nm\sim)$ يُعزى إلى انتقالات أيون Sb^{+3} حيث تسمح مزاوجة السبين–المدار بانتقال إشعاعي فعّال نسبيًا، وهي انتقالات معروفة في الفلوريدات [16] أما الإصدارات ضمن المجال $(270 - 370\ nm)$ قد تكون إسهاماً من المستويات المثارة تحت البنية وذلك عند اقتراب الإثارة من حافة الامتصاص أو مساهمة من عيوب المضيف التي تقع في UV أوقريب–UV كما هو معروف في الفلوريدات القلوية الترابية، وإن اتساع الحزمة وتعدّد القمم يوحيان

بتراكب مساهمات Sb^{+3} والعيوب[16]. تزداد شدة الإصدار بوضوح عند 0.25%، وهو التركيز المثالي تقريبًا، حيث تتوافر مراكز إشابة فعالة دون حدوث تأثر زائد. عند زيادة الإشابة $0.25\% <$ ، تنخفض الشدة بسبب التخامد (التأثر بين أيونات Sb^{+3} وتشكيل مسارات لا إشعاعية)، إضافة إلى تكوّن طور Sb_2O_5 الذي يسحب جزءًا من الطاقة [17]. يتفق ذلك مع XRD (ظهور أطوار Sb_2O_5 عند التركيز العالي).



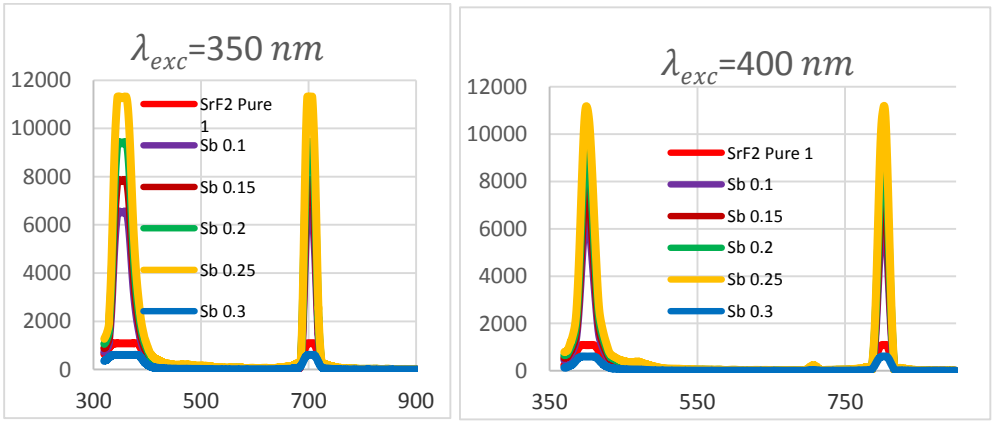
الشكل (11) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالانتموان بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=250 nm.

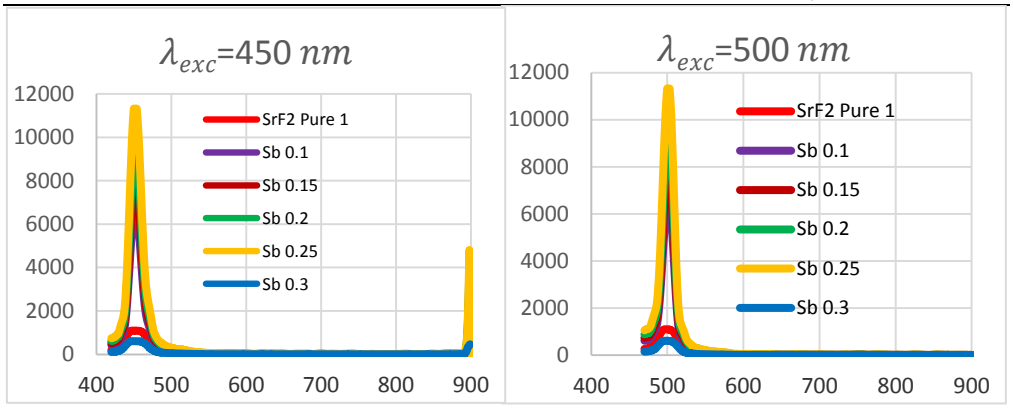
عند إثارة العينات بطول موجة λexc=250 nm لم يظهر أي إصدار مهم سوى إصدار ضعيف جداً ظهر عند التكبير في الشكل (11) λem=370 أما هذه القمم الحادة الواضحة في الشكل (11) فهي ناتجة عن انعكاس الزجاج عند $\lambda = 250\ nm$ ومضاعفاتها.



الشكل (12) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالانتموان بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=300 nm.

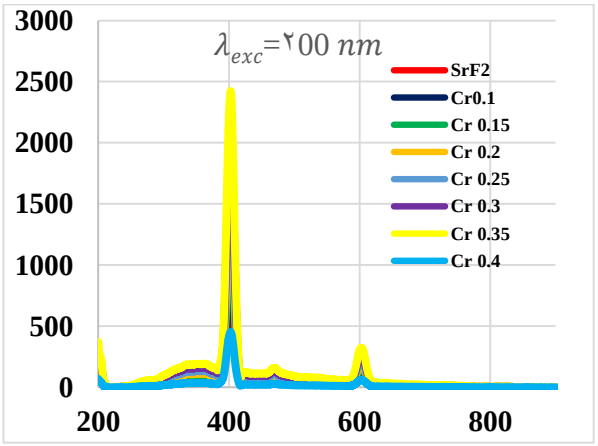
عند إثارة العينات بطول موجة λexc=300 nm في الشكل (12) ظهر اصدارين ,λem=360 720 nm موضحين بعد التكبير.

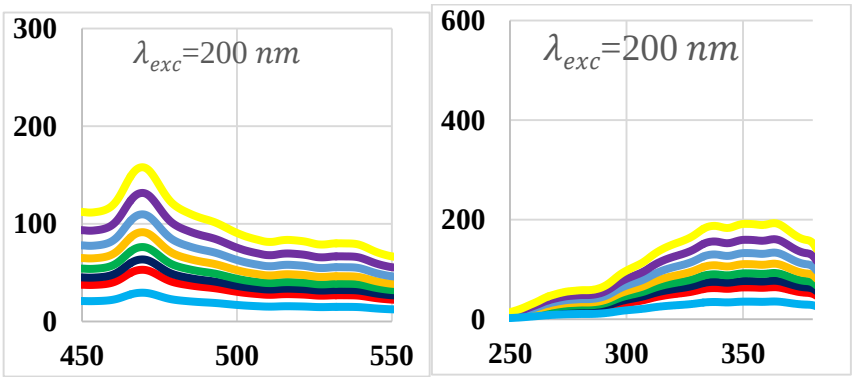




الشكل (13) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالانتموان بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=350, 400, 450, 500 nm.

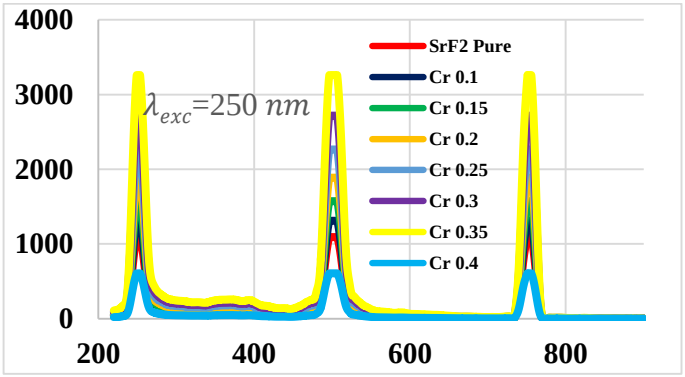
عند الإثارة بالأطوال الموجية λexc=350, 400, 450,500 nm في الشكل (13) لم يظهر أي إصدار.





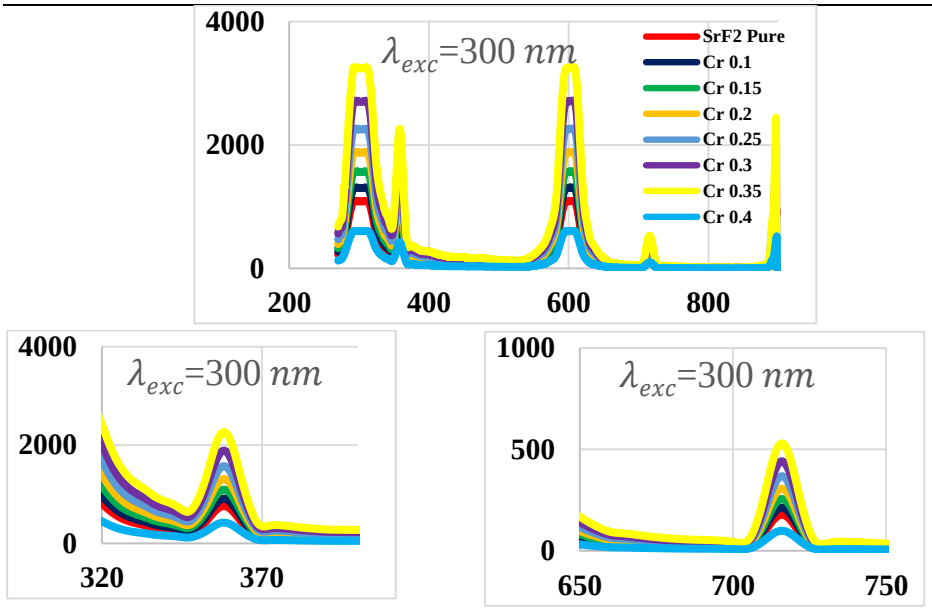
الشكل (14) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالكروم بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=200 nm.

في المضـيفات الفلوريدية تظهر الانتقالات $d-d$ لأيون Cr^{+3} تعطي اصـداراً في المجال الأزرق ($\sim$470 nm)، بلغت شدة الإصدار أقصاها عند التركيز 0.35%، الشكل (14) وهو تركيز أمثل يحقق أعلى كفاءة إشـعاعية، أما عند تراكيز أعلى $0.35\% <$ انخفضـت الشـدة نتيجة التخامد، وهذا ما توضـح لدينا بظهور أطوار (XRD) Cr_2O_3 ، مما يؤكد انتقال جزء من الطاقة إلى هذه الأطوار الثانوية غير المضيئة [18].



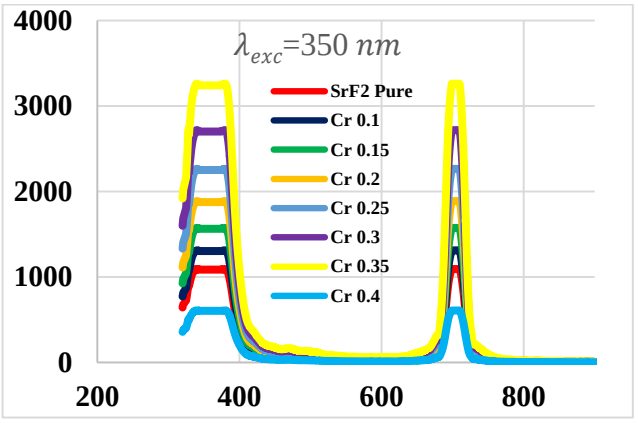
الشكل (15) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالكروم بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=250 nm.

يتضح من الشكل (15) أنه لا يوجد أي إصدارات عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 250\ nm$.



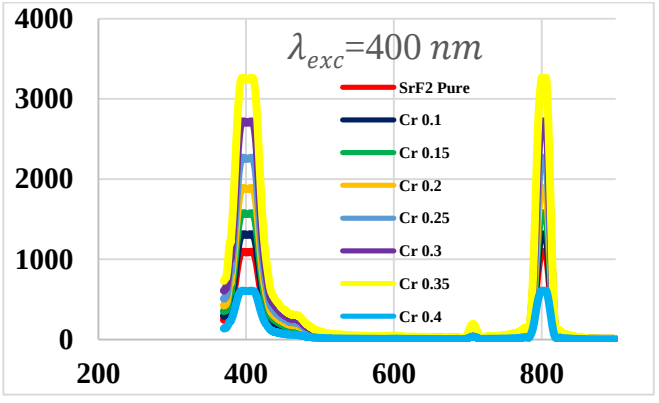
الشكل (16) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالكروم بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=300 nm.

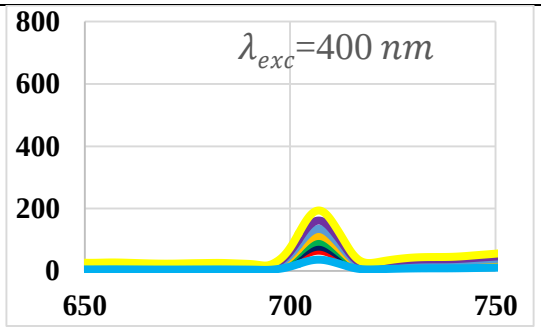
تظهر عادةً خطوط R في العينات المشابة بالكروم Cr^{+3} وهي قمم إصدار مميزة لأنها ضيقة وغير متأثرة بالاهتزازات في أطياف التألق الفوتوني PL تقع في المجال الأحمر حوالي $690 - 710\ nm$. هذا الانتقال يتميز بأنه انتقال محظور دورانياً–مغزلياً ولكنه يصبح مسموحًا بفضل تأثيرات السبين–المدار وحقل البلورة، لذلك يظهر كخطوط دقيقة وضيقة مقارنة بالحزم العريضة الأخرى (مثل انتقال). وهنا يبين الشكل (16) أن هناك إصدارات $\lambda_{em} = 360, 720\ nm$ عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 300\ nm$ [18]، وهنا يتضح ظهور خط R-Line، لكن ليس بالحدة الشديدة وقد يكون السبب من ضعف استطاعة جهاز PL وحساسية الجهاز المستخدم.



الشكل (17) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالكروم بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=350 nm.

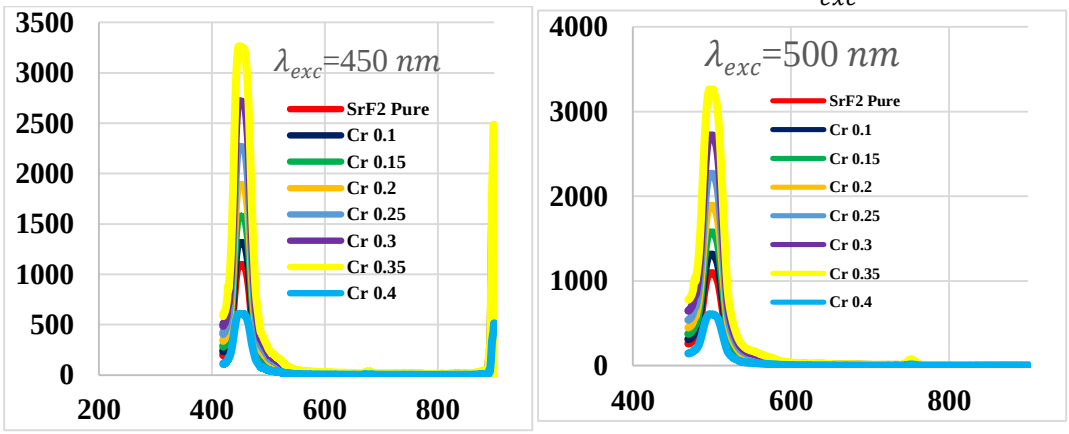
يتضح من الشكل (17) أنه لا يوجد أي إصدارات عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 350\ nm$.





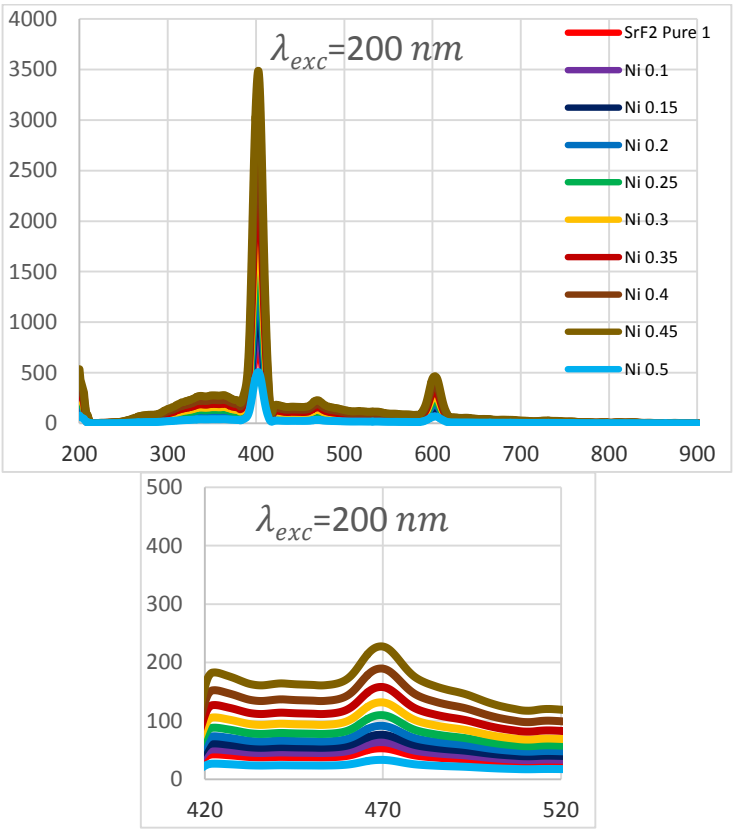
الشكل (18) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالكروم بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=400 nm.

يبين الشكل (18) أن هناك إصداراً شدته ضعيفة $\lambda_{em} = 710\ nm$ عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 400\ nm$.



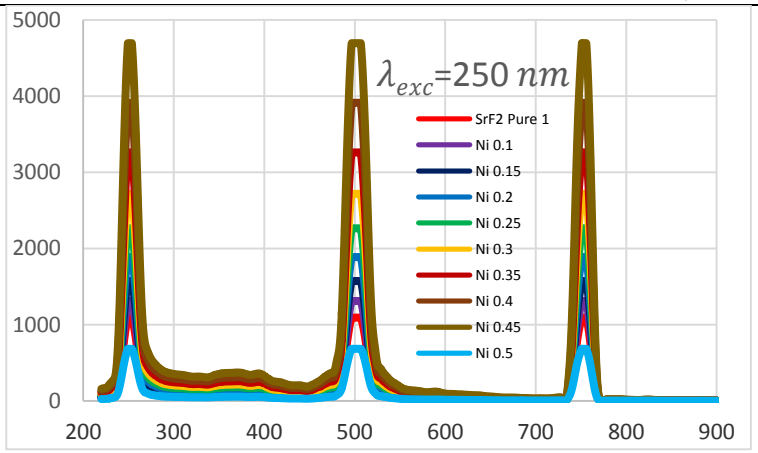
الشكل (19) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالكروم بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=450, 500 nm.

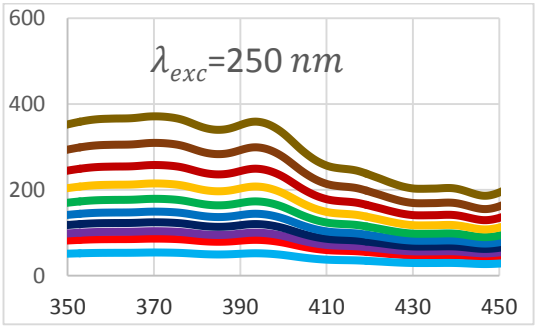
يتضح من الشكل (19) أنه لا يوجد أي إصدارات عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 450, 500\ nm$.



الشكل (20) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالنيكل بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=200 nm.

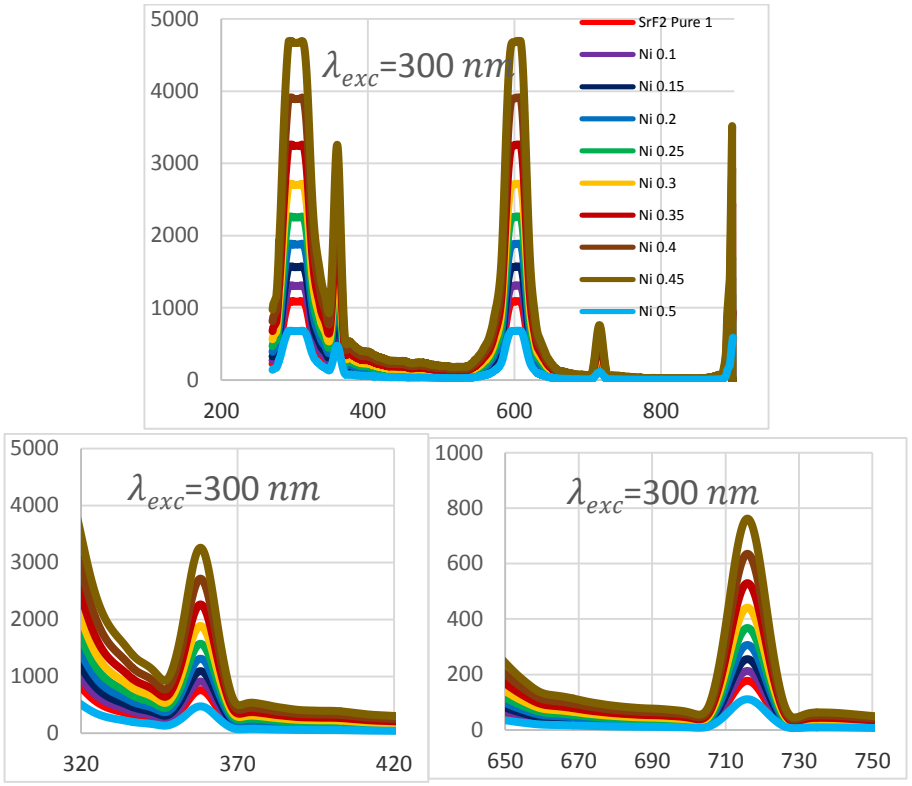
يظهر الشكل (20) وذلك بعد تكبير المجال (420-520 nm) لتوضيح تفاصيل قمة الفلورة فنلاحظ وجود قمة اصدار عند طول موجة $\lambda_{em} = 470\ nm$ حيث كان الإصدار الأقوى للتألق عند الاشابة بالنيكل بالنسبة (0.45 %) ثم هبوط بالشدة عند التركيز $0.45\% >$ أي تخامد يعود لتبادل الطاقة أو انتقال الطاقة بين مراكز Ni^{+2} وتكوين أطوار ثانوية مخمدة.





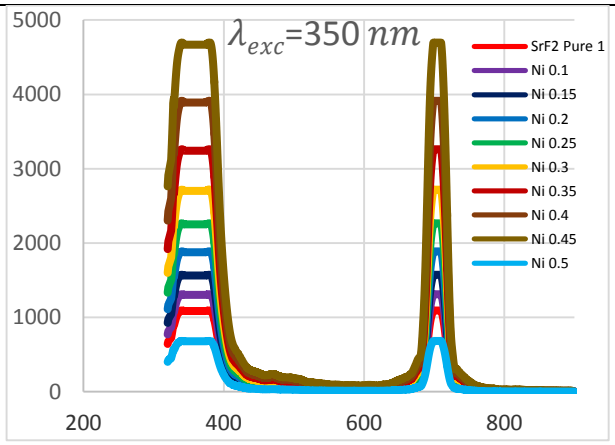
الشكل (21) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالنيكل بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=250 nm.

يبين الشكل (21) أن هناك إصدارات شدتها ضعيفة $\lambda_{em} = 375,395\ nm$ عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 250\ nm$ قد يُعزى إلى إسهامًا من المضيف SrF_2 أو العيوب—نظرًا لأن Ni^{+2} غالبًا ما يُظهر d–d أعرض وأطول موجيًا (أخضر–أحمر) [19].



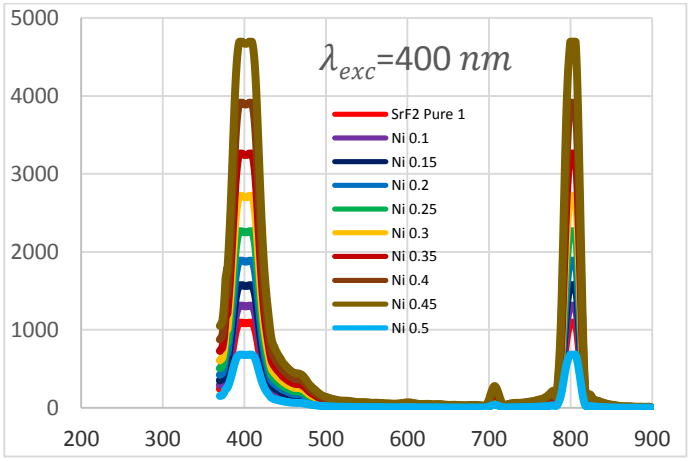
الشكل (22) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالنيكل بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=300 nm.

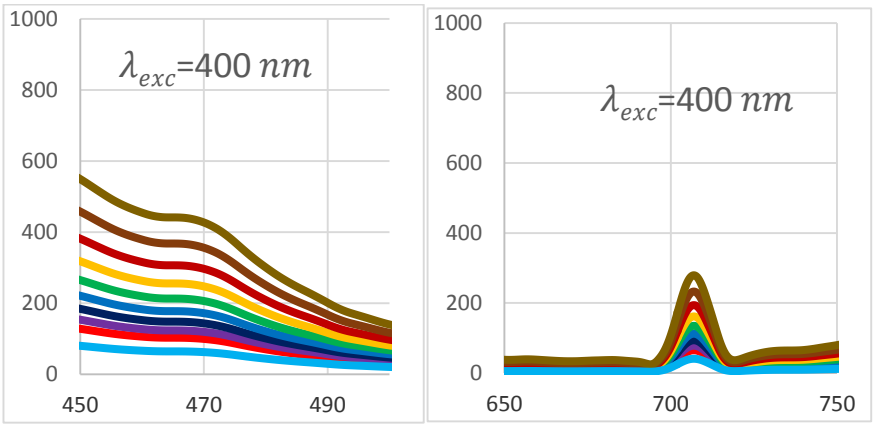
يبين الشكل (22) أن هناك إصدارات عند الأطوال الموجية $\lambda_{em} = 365,717\ nm$ وذلك عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 300\ nm$.



الشكل (23) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالنيكل بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=350 nm.

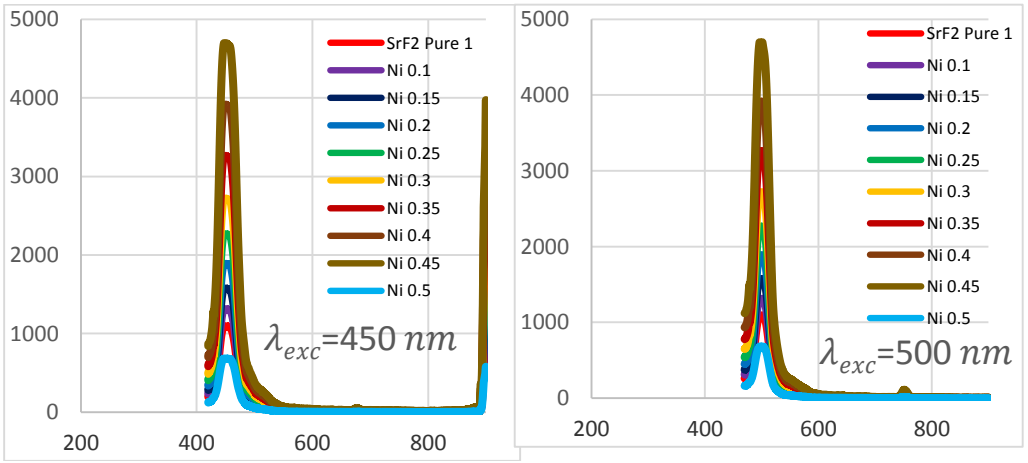
يتضح من الشكل (23) أنه لا يوجد أي إصدارات عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 350\ nm$.





الشكل (24) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالنيكل بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=400 nm.

يتضح من الشكل (24) أن هناك إصدارات عند الأطوال الموجية $\lambda_{em} = 470,708\ nm$ وذلك عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 400\ nm$.



الشكل (25) طيف الفلورة لمركب SrF_2 النقي والمشاب بالنيكل بنسب مختلفة وبإثارة λ_{exc}=450، 500 nm.

يتبين من الشكل (25) أنه لا يوجد أي إصدارات عند الإثارة بطول موجة $\lambda_{exc} = 450, 500\ nm$.

4 -3- التفسير الإلكتروني للانتقالات

برسم مخطط الإثارة والإصدار (الانبعاث) لأيونات $Sb^{+3}, Cr^{+3}, Ni^{+2}$ في المضيف SrF_2 ومقارنتها مع المراجع.

4 –3 –1– التفسير الإلكتروني للانتقالات $(Sb^{+3}): SrF_2$

يمكن أن يتواجد Sb الذي له التوزيع الالكتروني $sb: [Kr]4d^{10}5s^25p^3$ بحالتي أكسدة Sb^{+3} و Sb^{+5} حيث Sb^{+3} هو الأكثر فعالية ضوئياً لامتلاكه إلكترونات في الغلاف الخارجي $^5S_2$) $^5P_0$) مما يسمح بحدوث انتقالات إلكترونية داخلية $(s \rightarrow p)$ مسؤولة عن التألق الضوئي، فعندما يفقد Sb^{+3} (3 إلكترونات) من مدار $5p$ نحصل على الترتيب الإلكتروني $Sb^{+3}: [Kr]4d^{10}5s^2$ أما الانتموان الخماسي فيفقد (5 إلكترونات) من $5s^2, 5p^3$ نحصل على الترتيب الإلكتروني $Sb^{+5}: [Kr]4d^{10}$ مقارنةً بالانتموان الخماسي الذي يكون غلافه الخارجي فارغ ($^5S_0$ $^5P_0$)، أي لا توجد إلكترونات يمكن أن تنتقل داخل الذرة لإصدار الضوء، لذلك يكون غير فعال ضوئياً [,2019].

تعود الانتقالات الضوئية في Sb^{+3}أساساً إلى تهجين مداري $5s$ و $5p$، مما يؤدي إلى الحالة الأرضية 1S0 والمستويات المثارة 3P0، 3P1، 3P2، و1P1. الانتقال الأهم من حيث التألق هو 3P1 $\rightarrow$ $^1S_0$، الذي يعطي اصداراً أزرق–أخضر في المجال $420 - 495\ nm$ ، في حين يحدث الانتقال الممتص $1S0 \rightarrow 3P_1$ في منطقة الأشعة فوق البنفسجية $250 - 300\ nm$ تقريباً [19,18].

في فلوريد السترانسيوم، يؤدي المجال البلوري الضعيف إلى انزياح طفيف في هذه المستويات، مما يسمح بوقوع الانتقال 3P1 $\rightarrow$ $^1S_0$ ضمن المجال المرئي. ومع زيادة تركيز Sb^{+3} قد تتسع نطاقات الاصدار ويحدث خمود عند التراكيز العالية نتيجة نقل الطاقة بين الأيونات [,2019].

عند إشابة Sb^{+3} في بلورة SrF_2 يحدث تعويض الشحنة والتموضع حيث يحاولSb^{+3} أن يستبدل موقع Sr^{+2} الذي له شحنة وقطر أيوني مختلفان عن Sb^{+3} لكن يحتاج تعويض شحني (مثلاً عند الاستبدال خلق فجوة فلوريد أو وجود أيون إضافي أو تكوّن مركب مع نقص أيونات حوله) هذا الشيء يسبب تشوه موضعي في البنية.

أيون Sb^{+3} هو أيون $ns^2(5s^2)$ وله زوج وحيد نشط، هذا الزوج يجعل Sb^{+3} ينحرف عن مركز الموقع ويخلق انعدام تناظر محلي قوي.

عند التهجين والترابط مع أيونات F^- يكون في الحالة الأرضية: زوج $5s^2$ يكون غير مرتبط/ أو شبهّ مرتبط) يمثل الحالة الأرضية $^1S_0$. عند الإثارة ينتقل إلكترون من حالة ns^1np^1 إلى $\leftarrow 5p$ هذه الحالة تحمل طابعاً مضادة للارتباط Anti-bonding (أي عند تشكل رابطة بين أيونين عبر تداخل

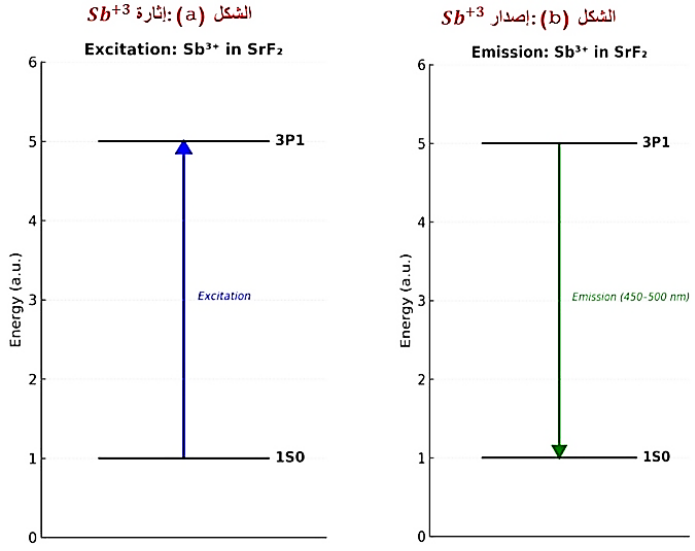
مداراتهما يمكن للإلكترونيات أن تشغل نوعين من المدارات الناتجة عن هذا التداخل: إما مدارات Bonding تكون الالكترونات بين النواتين مما يزيدان التجاذب وتساعد في بقاء الذرة مرتبطة او مدارات Anti-bonding يكون الالكترون خارج المنطقة بين النواتين مما يزيد التنافر وهذا يضعف الرابطة) مع مساهمة من مدارات الفلوريد $2p$ (أي يوجد تداخل وتنافر بين $Sb\ (5p)$ و$F(\ 2p)$). لذلك يمكن وصف الحالة المثارة بأنها مزيج من $Sb(5p)\ -\ F(2p)$(أي تهجين جزئي)، بينما الحالة الأرضية تبقى أكثر محلية على Sb بوجود زوج $5s^2$.

لأن الفلوريد هو لِيجَند (Ligand) ضعيف التساهمية (مستوى تساهمي منخفض ومعنى مصطلح ليجند هو الأيون الذي يرتبط بذرة مركزية عادة تكون معدن وهنا Sr^{+2} هو الأيون المركزي وأيونات F^- تعمل ليجندات تحيط به في الشبكة، حيث يوصف الليجند بأنه قوي أو ضعيف حسب قوة الحقل الكهربائي الذي يفرضه على الأيون المركزي، فالليجند القوي يسبب انقساماً كبيراً في الطاقة أما الليجند الضعيف يسبب انقساماً صغيراً في مستويات الطاقة مثل F^-, Cl^-, I^- والنتيجة قوة المجال البلوري في SrF_2 صغيرة وبالتالي اصدار أيون Sb^{+3} عند أطوال موجية أقصر ذات طاقة أعلى كالأزرق)، فإن حالات Sb^{+3} في مصفوفات الفلوريد تبقى شبه ذرية (atomic-like) لأن الروابط فيها أيونية (أي الإلكترونات في الشبكة تظل محلية Localized حول الأيونات وكل أيون مازال يحتفظ بصفاته الذرية الأصلية مما يؤدي إلى مستويات طاقية محلية وانتقالات إلكترونية شبيهة بالذرية، لكن تُزاح طاقياً (shift) بواسطة الحقل البلوري المحلي والتشوه الناتج عن تعويض الشحنة والدلالة الفيزيائية لصفة الشبه ذرية أن المدارات الذرية لاتتداخل كثيرا لذا عصابات الناقلية والتكافؤ ضيقة، والفجوة الطاقية لفلوريد السترانسيوم كبيرة جداً وبالتالي تكون الانتقالات الإلكترونية محلية جداً للشوائب داخل المضيف على عكس البلورات التساهمية مثل السيليكون التي تنتشر فيها الإلكترونات عبر البلورة أما في الفلوريدات فالإلكترونات محلية حول الأيونات وسلوكها الإلكتروني أشبه بذرة داخل شبكة أيونية لذا نقول إنها شبه ذرية. [,2019].

تحدث المستويات الطاقية ل Sb بناءً على السلوك العام لأيونات ns^2 ، فالحالة الأرضية: $^1S_0$ من تكوين $5s^2$ (غير مثار). والحالات المثارة من تكوين: $5s^15p^1$

$^1P_1$ حالة مفردة عالية الطاقة (مسموح كهربائياً: امتصاص قوي، انبعاث سريع).

^3P_j ($^3P_0$ $^3P_1$ $^3P2$) حالات ثلاثية أقل طاقة تنتج منها إصدارات أبطأ (أطول زمنياً) بعد حدوث تبديل الحالة من (intersystem crossing) 1P1.



الشكل (26) مخطط الإثارة والإصدار لأيون Sb^{+3} في المضيف SrF_2 .

حيث يوضح الشكل (26) انه عند امتصاص فوتون $\lambda_{exc} = 200 - 250\ nm$، يتم الانتقال إلى المستوى المثار $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$، ثم يعود الإلكترون من المستوى المثار إلى الأرضي. هذا الانتقال يُعطي اصداراً في المجال الأزرق–الأخضر $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0 (\sim 450 - 500\ nm)$ وفي أطيافنا ظهرت قمم عند $(420, 451, 473, 495\ nm)$ متوافقة مع هذا الانتقال [16].

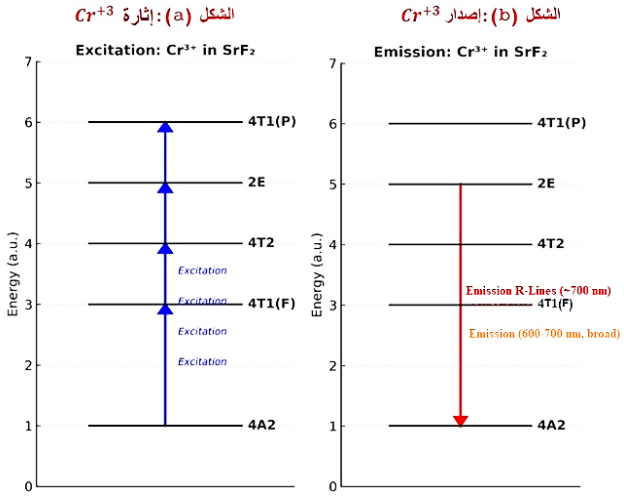
4 –3 –2– التفسير الإلكتروني للانتقالات (Cr^{+3}): SrF_2

التوزيع الإلكتروني في حالة الكروم الذي يملك العدد الذري 24 هو $Cr: [Ar]3d^5 4s^1$ نلاحظ أن الكروم له توزيع غير عادي، لأن نصف امتلاء المدار $3d$ يعطيه استقراراً إضافياً. الكروم الثنائي Cr^{+2} يفقد إلكترونين من (من $4s^1$ وواحد من $3d^5$) فتعطي التوزيع الإلكتروني $Cr^{+2}: [Ar]3d^4$، أما الكروم الثلاثي Cr^{+3} يفقد ثلاث إلكترونات (من $4s^1$ واثنين من $3d^5$) فيصبح التوزيع الإلكتروني $Cr^{+3}: [Ar]3d^3$ وهذه الحالة هي الأكثر استقراراً وهي المسؤولة عن الفعالية الضوئية في العديد من المواد الفسفورية، وفي حالة الكروم السداسي Cr^{+6} سوف يفقد ست إلكترونات فيصبح التوزيع الإلكتروني $Cr^{+6}: [Ar]$ وهنا لا يحتوي على إلكترونات d وبالتالي غير فعال ضوئياً.

عندما يحل Cr^{+3} محل Sr^{+2} في بلورة SrF_2 يحدث تعويض شحني (لأن Cr^{+3} يملك شحنة أعلى من Sr^{+2}) مثلاً بوجود فجوة فلوريد V_{F^-} قريبة أو أيون موجب مجاور. هذا العيب المحلي يؤدي إلى انحراف في التناظر البلوري من مكعب (Oh) إلى تناظر أقل [22,21].

بما أن أيون Cr^{+3} يملك الترتيب الإلكتروني $Cr^{+3}:[Ar]3d^3$ أي ثلاث إلكترونات في المدار 3d مما يعني أنه يتأثر كثيراً في الحقل البلوري ل SrF_2 ذو الثماني الأوجه. وفي تناظر أوكتاهيدري (Oh)، تنشطر المدارات 3d إلى مجموعتين هما طاقة منخفضة t2g وطاقة أعلى e-g يعتمد هذا الانقسام على شدة الحقل البلوري (في الفلوريد ضعيف نسبياً). التهجين هنا بين مدارات Cr (3d) ومدارات F (2p)، لكنه محدود لأن الروابط أيونية في SrF_2 [22,21].

المستويات الطاقية هي الحالة الأرضية 4A2 والحالات المثارة الرئيسية 2E, 4T1, 4T2، حيث تحدث انتقالات داخلية $d-d$ ضعيفة (ممنوعة من حيث الاصطفاء الكهربائي) لكنها تصبح ممكنة بفضل التشوه [22,21]. الانتقالان 4A2→4T2 و 4A2→4T1 يمثلان الامتصاص في المجالين الأخضر والبنفسجي على التوالي، في حين يحدث الاصدار عبر 2E→4A2 وهو انتقال ثلاثي ممنوع جزئياً أي بطيء وبالتالي يكون فسفرة (خطوط R الحادة قرب $700\ nm$) و 4T2→4A2 (نطاق اصدار عريض بين $600-700\ nm$) [22,21].



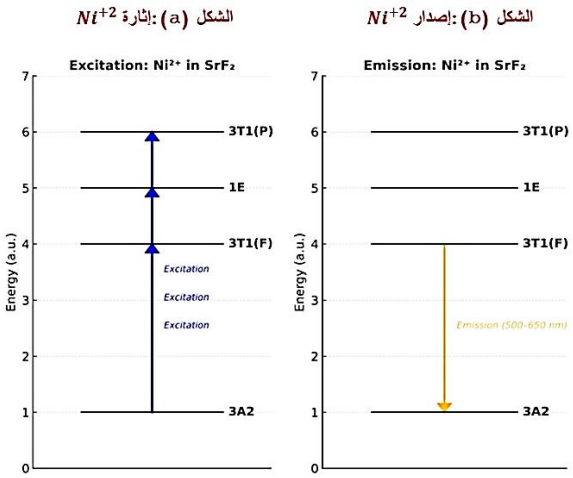
الشكل (27) مخطط الإثارة والإصدار لأيون Cr^{+3} في المضيف SrF_2 .

يوضح الشكل (27) انه عند امتصاص UV، يتم الإثارة إلى مستويات أعلى 4A2 → 4T1(P) → 2E → 4T2 → 4T1(F) ثم يعود الإلكترون للحالة الأرضية أما الإصدار فيشمل انتقال 2E → 4A2 (خطوط R الحمراء الضيقة ~700 nm)، وكذلك الانتقال 4T2 → 4A2 (حزمة عريضة الأحمر – الأخضر 600-700 nm)، وفي أطيافنا ظهر خط R بشكل بسيط وذلك عند الإثارة ($\lambda_{exc} = 400\ nm, \lambda_{em} = 710\ nm$) ولكن يتوافق مع المراجع [17،23،24] وظهر فقط اصدار الأزرق–

الأخضر $(360-470\,nm)$ عند الإثارة ($\lambda_{exc}=200\,nm$) لأن البيئة البلورية لمركب SrF_2 ليست مثالية لتثبيت المستوي شبه المستقر بسبب تكوّن أطوار Cr_2O_3 عند التراكيز المرتفعة.

4 -3 -3- التفسير الإلكتروني للانتقالات $(Ni^{+2}):SrF_2$

التوزيع الإلكتروني للنيكل الذي يملك العدد الذري 28 هو: $Ni:[Ar]3d^8 4s^2$. في حالة النيكل الثنائي Ni^{+2} الذي يعتبر أكثر حالات الاكسدة شيوعاً واستقراراً للنيكل يفقد إلكترونين (من $4s$) فينتج التوزيع الإلكتروني $Ni^{+2}:[Ar]3d^8$ وهذه الحالة هي المسؤولة عن الخصائص اللونية والضوئية حيث تظهر أيونات Ni^{+2} ألواناً مميزة (عادةً خضراء أو زرقاء)، لكنها ضعيفة التألق الضوئي مقارنةً ب Cr^{+3} لأن الانتقالات $d-d$ في Ni^{+2} تخضع لقواعد اختيار تمنع التألق القوي. في حالة النيكل الثلاثي Ni^{+3} يفقد ثلاث إلكترونات فيصبح التوزيع الإلكتروني $Ni^{+3}:[Ar]3d^7$ وهذه الحالة أقل استقراراً وليست فعالة ضوئياً لإن الإلكترونات في المدار d تسبب فقدان طاقة غير إشعاعي بدلاً من إصدار الضوء [25،19]. يمكن أن يحل Ni^{+2} محل Sr^{+2} في بلورة SrF_2 مباشرة دون الحاجة لتعويض شحني كبير، لذا يندمج بسهولة في البلورة. والتهجين يكون Ni(3d) و F(2p) أقوى قليلاً من Cr^{+3} لأن $3d^8$ أكثر قابلية للارتباط [25.19]. يملك أيون Ni^{+2} الترتيب الإلكتروني $Ni^{+2}:[Ar]3d^8$. في مجال بلوري ثماني الأوجه، تكون حالته الأرضية هي 3A2(F)، في حين المستويات المثارة هي 3T2(F) 3T1(F) 3T1(P). ينتج الاصدار الرئيسي من الانتقال 3T1(F)→3A2(F)، مما يعطي نطاقاً عريضاً في المجال الأخضر–الأحمر $500-650\,nm$. تظهر نطاقات الامتصاص3T1(P)←3A2 3T1(F)←3A2 عند حوالي $400\,nm$ و $600\,nm$على التوالي [25،19].



الشكل (28) مخطط الإثارة والإصدار لأيون Ni^{+2} في المضيف SrF_2 .

عند الإثارة من المستوي الأرضي إلى مستويات مثارة أعلى → 3A2 → 3T1(F) → 1E → 3T1(P)وعند الإصدار فإن الانتقال الأكثر أهمية 3T1(F) → 3A2، والذي يعطي اصداراً واسعاً في المجال (500 - 650 nm)، وفي أطيافنا ظهر الإصدار ضمن المجال (470 - 708 nm) مع إثارة $\lambda_{exc} = 400\ nm$ وهو يتفق مع المراجع [19،18].

وأخيراً ظهر التحليل الطيفي أن كل أيون إشابة يُدخل مستويات طاقية مميزة ضمن فجوة الطاقة في SrF_2. ينتج Sb^{+3} انتقالات مسموحة من نوع $s-p$ مسؤولة عن الاصدار الأزرق–الأخضر، بينما يُظهر Cr^{+3} انتقالات $d-d$ محظورة لفّياً تؤدي إلى خطوط حمراء حادة (R-lines)، أما Ni^{+2} فيولّد انتقالات داخلية $d-d$ عريضة مسؤولة عن الاصدار الأخضر–الأحمر.

الاستنتاجات

1. تمكّنت طريقة تفاعل الحالة الصلبة من تحضير مركب SrF_2 مشاب بكل من Sb^{+3}، Cr^{+3}، و Ni^{+2} بنجاح، مع المحافظة على البنية الفلورية المكعبة في التراكيز المنخفضة، وظهور أطوار ثانوية عند تجاوز حد الإذابة الصلبة.
2. أظهرت نتائج DTA أن جميع العينات مستقرة حرارياً حتى الدرجة 700 °C تقريباً.
3. أثبتت هذه النتائج أن الإشابة ترفع من النشاط الحراري للعينات وتزيد احتمالية تشكل الأطوار الثانوية عند التراكيز العالية.

4. أكدت نتائج XRD أن SrF_2 يحافظ على بنية الفلوريت المكعبة وإن الإشابة لم تحدث تغيراً جذرياً في البنية.
5. لوحظ انزياحات طفيفة للقمم إلى قيم 2θ أكبر، مما يشير إلى انكماش الشبكة نتيجة دخول أيونات الشوائب واختلاف أنصاف الأقطار الأيونية للشوائب.
6. أظهر SrF_2 النقي اصداراً ضعيفاً مرتبطاً بمراكز العيوب $(F-centers)$.
7. أعطت الإشابة ب Sb^{+3} اصداراً أزرق–أخضر $(420-495\,nm)$ عند الإثارة $(\lambda_{exc}=200\,nm)$ ناتجاً عن الانتقال 3P1 → 1S0، حيث سُجلت عند تلك الإثارة عدة قمم اصدار متراكبة ضمن المجالين (270-400 nm) و(420-520 nm).
8. أعطت الإشابة ب Cr^{+3} اصداراً أحمراً ضيقاً (خطوط R الحمراء الضيقة ~700 nm) ناتج عن الانتقال 2E → 4A2، وذلك عند الإثارة $(\lambda_{exc}=400\,nm, \lambda_{em}=710\,nm)$ وكذلك اصداراً آخر أزرق– أخضر $(360-470\,nm)$ عند الإثارة $(\lambda_{exc}=200\,nm)$.
9. أعطت الإشابة ب Ni^{+2} اصداراً الأكثر أهمية وهو اصداراً عريضاً في المجال الأخضر–الأحمر $(470-708\,nm)$ مرتبط بالانتقال 3T1(F) → 3A2 وذلك عند الإثارة $\lambda_{exc}=400\,nm$.

اتبع سلوك شدة التألق نمطاً متكرراً؛ حيث تزداد مع التركيز حتى القيمة الحرجة، ثم تنخفض بسبب ظاهرة الإخماد بالتراكيز (الناتجة عن الانتقالات الغير إشعاعية بين الأيونات المتقاربة وتكوّن الأطوار الثانوية غير المشعة.

التوصيات

1. قياسات زمن حياة الفوتونات (PL lifetime) لتوضيح آليات الإخماد بالتراكيز.
2. دراسة تأثير الإشابة المزدوجة أو الثلاثية.

المراجع:

[1] Crystran Ltd., Strontium Fluoride (SrF_2) Optical Materials Data Sheet, Crystran Materials Data 2023. [Online]. Available: https://www.crystran.com/media/wysiwyg/PDF/Handbook_2023_website.pdf (Accessed: Feb. 2026)

[2] L. Xu et al., "Effect of Cr^{3+} doping concentration on the microstructure, mechanical properties and optical properties of Cr^{3+} :SrF_2 transparent ceramics," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 45, issue 3, p. 116990, 2025.

[3] A. Myasnikova, R. Shendrik, and A. Bogdanov, "Optical properties of SrF_2 and SrF_2 :Ce^{3+} crystals codoped with In^{3+} ," RSC Adv., vol. 10, pp. 13992–13997, Apr. 2020.

[4] H. Yang, J. Li, and M. Zhou, "Thermal stability of doped fluoride compounds," J. Therm. Anal. Calorim., vol. 147, no. 3, pp. 2155–2164, 2022.

[5] M. Aspiala et al., "Determination of Standard Thermodynamic Properties of Sb Oxides," Thermochimica Acta, 589, 2014.

[6] A. S. Dorcheh et al., "Factors Affecting Isothermal Oxidation of Pure Chromium in Air," Corrosion Science, 130, 2018.

[7] Antonyak. O. T, Vistovskyy. V. V. Defect Luminescence in CaF2nanoparticles.Journalofluminescence.;167:249–253, 2015.

[8] Turgut. G, Keskenler. E. F, Aydin. S, Sonmez. E, Dogan. S,Duzgun. B & Ertugrul. M. Effect Of Nb Doping On Structural Electrical And Optical Properties Of Spray Deposited SnO_2 Thin Films. Super lattices and Microstructures. ; 56: 107-116, 2013.

[9]الصالح. محمود، اسماعيل. ابراهيم; ، تحضير الجملة Ag_2SnO_3 بطريقة Sol-gel، مجلة جامعة البعث، المجلد 43 العدد 8، 2019.

[10] Cullity B.D., Stock, S.R. Elements of X-Ray diffraction (3rd ed.), Prentice Hall, 2001.

[11] عبدالله. علي، العبدالله. رياض، كسيبي . أيمن; ، تحضير أفلام رقيقة من الجرمانيوم بسماكات مختلفة وتعيين بعض خصائصها البنيوية والضوئية، مجلة جامعة البعث، المجلد 44 العدد 4، 2022.

[12] West AR. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons; Mar 17, 2014.

[13] A. S. Aleksandrov and S. A. Vasilyev, "Electron and hole centers in CaF_2 and SrF_2 crystals," Radiation Measurements, vol. 33, no. 5, pp. 605–609, 2001.

[14] R. Richardson, Diffraction Grating Handbook, 7th ed., Rochester, NY: Newport Corporation / Richardson Gratings, Ch. 6. 2020.

[15] T. Kushida, "Defect luminescence in alkaline earth fluorides," Phys. Rev., vol. 145, no. 2, pp. 604–615, 1966.

[16] S. Y. Park et al., "Photoluminescence of Sb^{3+} in fluoride hosts," Opt. Mater., vol. 34, no. 8, pp. 1376–1382, 2012.

[17] X. Liu et al., "Sb-doped SrF_2 phosphors: luminescence properties," J. Alloy Compd., vol. 657, pp. 244–251, 2016.

[18] H. Yamaga et al., "Photoluminescence of Cr^{3+} ions in crystalline hosts," J. Phys. Chem. Solids, vol. 61, pp. 409–416, 2000.

[19] K. Nassau, The Physics and Chemistry of Color, Wiley, 2001.

[20] M. Gaft et al., Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer, 2005.

[21] B. Saha et al., "Optical transitions of Cr^{3+} ions in fluorides," J. Lumin., vol. 132, pp. 2764–2771, 2012.

[22] R. G. Burns, Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge Univ. Press, 1993.

[23] J. Ferguson et al., J. Lumin., vol. 45, pp. 341–345, 1990.

[24] R. Reisfeld and C. K. Jørgensen, Lasers and Excited States of Rare Earths, Springer, 1977.

[25] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, 1984.