دراسة خصائص فلوريد الكالسيوم كمادة ضوئية مشكلة للكريات المكروية.

عبد الرحمن بالق *، لمى الشب**

*****طالب دراسات عليا(ماجستير)، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب.

******قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب.

الملخص

تـم ترسـيب CaF_2 باسـتخدام طريقـة الترسـيب الكيميـائي، قسـمت الكميـة المحضرة إلى أربع عينات، أخذ طيف الأشعة السينية لثلاث منها، لوحظ من طيف الأشعة السينية وجود قمم انعراج تنزاح عن بعضها البعض نحو زوايا الانعراج الأقل وهذا يعود إلى تمدد في الشبكة البلورية العائد إلى زيادة في تشكل فراغات الذرة في البنيـة البلوريـة للمركـب CaF_2. أخذ طيف الامتصاص بوسط من الميثانول وحدد عرض المجال المحظور ووجد أنه مساوٍ إلىeV 3.7 للانتقال المباشر و 2.95 eV و 3.1eV للانتقالات غير المباشرة، وهذا دليل آخر على وجود فراغات الذرة علماً بأن عرض المجال المحظور يجب أن يكون مساوياً إلى 12,1 eV. أخذ طيف الإصدار عند طول إثارة 300 nm للعينتين الأولى والثالثة، وللعينة الثانية عند طول إثارة 400 nm ولوحظ أيضاً انزياح في قمم الإصدار مما يؤكد وجود تغير في كثافة فراغات الذرة وانزياحها.

الكلمات المفتاحية: فلوريد الكالسيوم، طيف الأشعة السينية، فراغات الذرة، طيف التألق.

ورد البحث للمجلة بتاريخ 2020/5/18

قبل للنشر بتاريخ 2020/7/27

Characteristics of Calcium Fluoride as Optical Material Forming Microspheres

Abd Alrahman BaleQ*, Lama Alchab**

*Postgraduate Student (MSc), Dept. of Physics, Faculty of Science, University of Aleppo

**Dept. of Physics, Faculty of Science, University of Aleppo

Abstract

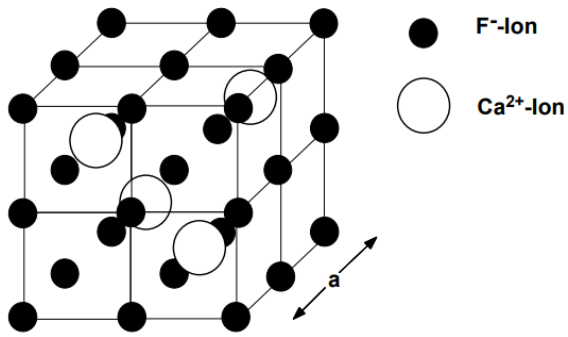
Chemical methods were used to precipitate CaF_2. The precipitated powder was divided to four samples. XRD of three samples were carried out. The XRD spectrum shows peaks shifted toward low angle and that means that the crystal structure was extended due to the increase in atom space sites in the crystal structure of CaF_2. Absorption spectrum of CaF_2 dispersed in Methanol solution was carried out, and the energy band gap was calculated, which was found to be 3.7eV related to direct transmission, and 2.95eV, 3.1eV related to indirect transmission. This is another evidence on the presence of atom spaces in CaF_2 crystal structure, as the energy band gap of CaF_2 material is 12.1eV. Emission spectrum was taken at the excitation length of 300 nm for the first and third samples, and of 400 nm for the second sample. A shift was also observed at the peaks of the emission which confirms a change in the density and displacement of the atomic spaces.

Keywords: calcium fluoride, XRD spectrum, atomic spaces, Photo-luminance spectrum.

Received 18/5/2020
Accepted 27 /7 /2020

1- مقدمة:

فلوريد الكالسيوم عبارة عن نصف ناقل ذي بنية مكعبة متمركزة الوجوه، مع ثلاث شبكات فرعية، يتم وصف الخلية الواحدة للمادة بسهولة على أنها شبكة مكعبة بسيطة لتكون أيونات الفلور، يتوضع أيون الكالسيوم في المكعب الثاني. المكعبات الفارغة المتبقية مهمة جداً لتشكيل العيوب والانتشار، ولاحتواء الشوائب غير المرغوب فيها مثل العناصر الترابية النادرة [1] كما هو موضح في الشكل (1)



الشكل (1): البنية المكعبة لـ CaF_2

يبين الشكل السابق خلية واحدة من CaF_2 ، ثابت الشبكة البلورية 5.45°A ، موضع أيونات الفلور محدد بالكريات السوداء، موضع أيونات الكالسيوم محدد بالكريات البيضاء، يحاط أيون الكالسيوم بثماني أيونات من الفلور، ويحاط أيون الفلور بأربع أيونات من الكالسيوم ، نصف القطر الأيوني للكالسيوم 0.99°A، نصف القطر الأيوني للفلور 1.36°A [2,3]. يستخدم فلوريد الكالسيوم في صناعة البلورات البصرية والمرايا المكروية [4] والكريات المكروية وهي كريات ذات بنية عازلة، وذات أبعاد من 1- 1000 µm، حيث يتم حصر الضوء داخل الكرية العازلة عن طريق الانعكاسات الداخلية الكلية المستمرة عند الحدود المنحنية للسطح، وتحصل أنماط التجاوب (الرنين) عند ترددات متميزة تعتمد على قرينة انكسار الكرية ونصف قطرها [5-13]. لفلوريد الكالسيوم تطبيقات واسعة أيضاً كمادة بصرية في عمليات الحفر الميكروي لإنتاج أنصاف النواقل، ويمكن اختيار فلوريد الكالسيوم كعدسة في ليزر الإكسيمر، وهو ذو نفوذية عالية ضمن المجال (130nm-7µm)، وله قرينة انكسار منخفضة

بالمقارنة مع العديد من المواد حيث إن قرينة انكساره 1.4338. يتميز فلوريد الكالسيوم بانخفاض التشتت الطيفي وفقاً لعدد آبي وهو مقياس لتشتت المادة ويستخدم لوصف ظاهرة التشتت حيث إنه كلما كان عدد آبي مرتفعا بالنسبة للمادة كان التشتت الطيفي منخفضا، حيث تصل قيمته في فلوريد الكالسيوم إلى 95,23. ويعتبر عنصراً كيميائياً ثابتاً لتغيرات الضغط ودرجة الحرارة، وتملك جزيئات فلوريد الكالسيوم أهمية تقنية عالية في مجال الفوتونات الضوئية المتقدمة، وشاشات العرض، والتصوير، والتضخيم الضوئي. ويمكن الحصول على فلوريد الكالسيوم ضمن الطور السائل بعدة طرق منها: الترسيب المشترك، التحلل المائي عند درجة حرارة عالية، البنى الهلامية، التوليد الكيميائي الإشعاعي [4].

1- أهمية البحث وأهدافه:

إيجاد مادة ضوئية ذات تألق في المجال البنفسجي من الطيف مستخدمة في تطبيقات متعددة من أهمها الكريات المكروية، ثم دراسة كثافة تغير فراغ ذرة الكالسيوم لدى تعرضها للأشعة السينية دراسة بنيوية وميكانيكية وضوئية.

2- الدراسة التجريبية:

3-1 الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطياف انعراج الأشعة السينية X-ray unit (PHYWE Systeme GmbH & Co. KG).
- مطياف UV-VIS (Scinco UV– 2550).
- جهاز الفلورة photo-Luminance (PLFS20)

3-2 طريقة تحضير مركب CaF_2:

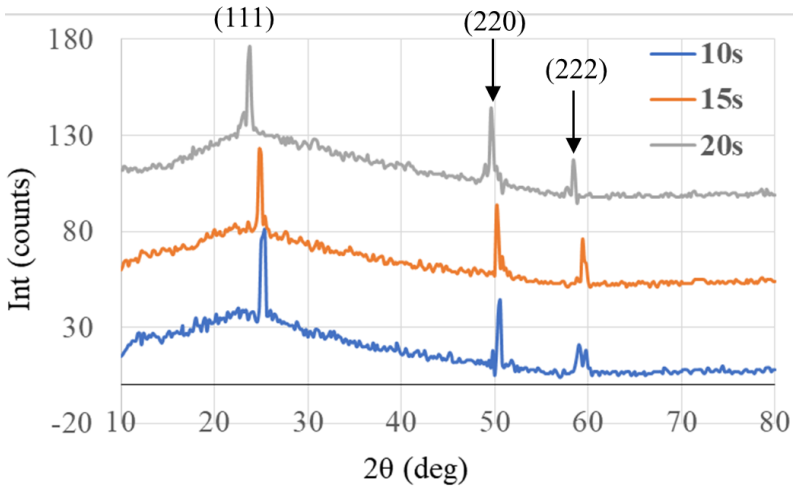
تم حل 5gr من فلوريد الكالسيوم في 30ml من الميثانول باستخدام خلاط تحريك مغناطيسي، تم تثفيل هذا المحلول لمرة واحدة خلال خمس دقائق عند 4000 دورة ومن ثم تم غسل هذه العينة بالماء المقطر أربع مرات وفي كل مرة يتم إجراء عملية التثفيل لمدة ثلاث دقائق عند 3000 دورة، ومن ثم تمت معالجة هذه العينة ضمن فرن حراري عند درجة 70° . قسمت الكمية إلى أربعة أقسام درست ثلاثة منها

على جهازي الأشعة السينية والتألق الضوئي على الترتيب، درست الرابعة فقط بواسطة جهاز التألق الضوئي.

3-3-القياسات والمناقشة:

3-3-1- طيف انعراج الأشعة السينية XRD:

تم دراسة طيف مركب فلوريد الكالسيوم باستخدام جهاز الأشعة السينية X-Ray ذو مصعد مصنوع من مادة النحاس طول موجة Kα له $\lambda = 1.5418°A$ ضمن مجال زاوي 2θ=10-80° للعينات الثلاث وذلك من أجل زمن (10, 15, 20sec) على التوالي فوجد أن البنية مكعبة (FCC) مطابقة للبطاقة -87 (JCPDS Card: No 0971) [14].



الشكل(2) طيف الأشعة السينية للمركب CaF_2

نلاحظ من الشكل وجود انزياح في قمم طيف الأشعة السينية المميز للمستويات البلورية، يظهر المستوي البلوري (111) عند (2θ=28°)، بينما يظهر المستوي البلوري (220) عند (2θ=50.6°)، ويظهر المستوي البلوري (222) عند (2θ=59.1°)، من الشكل نجد أن التوجيه المفضل (111) ذو شدة أعلى كما أن الانزياح عنده يكون أوضح.

كلما زاد زمن تعرض المادة للأشعة السينية ينتج عنها انزياح في قمم طيف الأشعة السينية (2θ) مما يعني أن الشبكة البلورية توسعت، ويعزى هذا إلى أن

فراغات الكالسيوم تزداد، وتنتقل ذرات الكالسيوم نحو سويات جديدة، وبالتالي سيكون هناك تنافر بين أيونات الفلور نتيجة للقوى الكهربائية التنافرية.

استناداً إلى طيف الأشعة السينية، وبالاعتماد على قانون براغ تم حساب المسافة بين المستويات البلورية من العلاقة (1):

$$n\lambda=2dsin\theta \qquad (1)$$

حيث λ هو الطول الموجي للأشعة السينية المستخدم ويساوي إلى (1.5418°A). وبالاعتماد على العلاقة (2) التالية تم حساب ثابت الشبكة البلورية [15]:

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

تم استنتاج حجم التبلور D للعينات الثلاث من معادلة ديباي– شيرر العلاقة (3) [15]:

$$D=\frac{K\lambda}{\beta Cos\theta} \qquad (3)$$

تم تقدير انفعال الشبكة البلورية ε وكثافة الانخلاعات δ من المعاملات البنيوية التي تم استخلاصها من طيف الانعراج السابق للعينات الثلاث باستخدام العلاقتين (4) و (5) [15]:

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

$$\delta=\frac{n}{D^2} \qquad (5)$$

حيث إن n عامل يعطي الحد الأدنى من الانخلاعات عندما يكون مساوياً للواحد، و β عرض منتصف القمة ويؤخذ بواحدة الراديان عند منتصف الشدة العظمى، و θ هي الزاوية عند أعلى شدة الانعراج.

يوضح الجدول (1) القيم المحسوبة آنفاً وفق ما يلي:

الجدول (1). حجم التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات للعينات الثلاث.

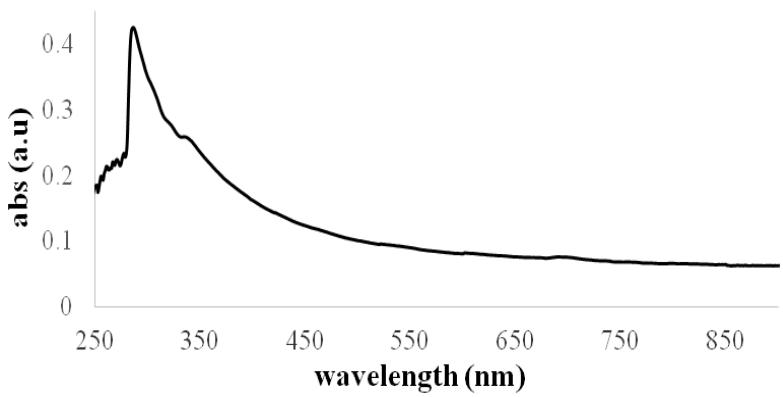
العينة	d(°A)	D(°A)	ε	δ(°A)2	a(°A)
10s	3.22	44.67	0.0046	0.161	5.41
15s	3.26	48.99	0,00696	0.37	5.47

20s	3.29	.51.21	0,0082	0.61	5.57

نلاحظ من الجدول أن حجم التبلور يتراوح بين 44 و 51°A، عند زيادة زمن التعريض يزداد حجم التبلور مما يدل على توسع للبلورات ويصل إلى قيمة عظمى 51°**A** وذلك عند زمن تعريض للأشعة السينية مقداره 20s، كما أن ثوابت الشبكة البلورية تزداد بزيادة زمن التعريض للأشعة السينية، ويزداد أيضاً انفعال الشبكة البلورية بزيادة زمن التعرض، وبالتالي زيادة عدد فراغات ذرة الكالسيوم يؤدي لزيادة كثافة الانخلاعات ويخلق سويات مصائد تقع في المجال المحظور للعينة.

3-3-2 طيف الامتصاص UV:

باستخدام مطياف UV-VIS أخذ طيف امتصاصية مركب CaF_2 المعلق في الميثانول ضمن المجال الموجي 1500 nm −200 كما موضح في الشكل (3)، لوحظ وجود قمتي امتصاص موافقتتن للطولين الموجيين λ_{CaF2} = 285 nm & λ_{CaF2} = 335 nm.



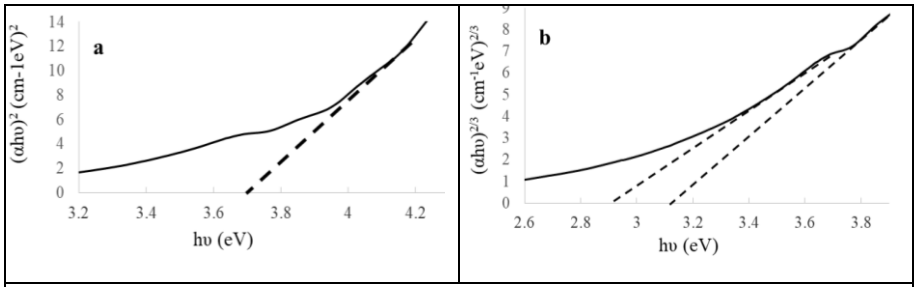
الشكل (3): طيف الامتصاص لمركب CaF2 المعلق في الميثانول.

يمكن استخدام علاقة Tauc من أجل حساب طاقة المجال المحظور، حيث وفقاً لهذه العلاقة يعطى معامل الامتصاص وفق الآتي [8]:

$$\alpha h\upsilon = A(h\upsilon - E_g)^n$$

حيث E_g طاقة المجال المحظور، $h\upsilon$ طاقة الفوتون، A ثابت، n مقدار يشير لطبيعة الانتقال الالكتروني وفي حالة CaF_2 يكون الانتقال الالكتروني مباشرا

من أجل $n=\frac{1}{2}$، فالانتقال المباشر يمكن تحديده من علاقة Tauc برسم العلاقة $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ كما في الشكل (4) ضمن المجال 300-600 nm ومن تقاطع مماس القسم الخطي مع محور طاقة الفوتون نحصل على $E_g=3.7eV$، أما الفجوة الطاقية غير المباشرة فتكون من أجل $n=\frac{3}{2}$ ووجد أن هناك سويتين طاقيتين نتجتا عن العيوب البلورية هما $E_g=2.95eV$ و $E_g=3.1eV$.

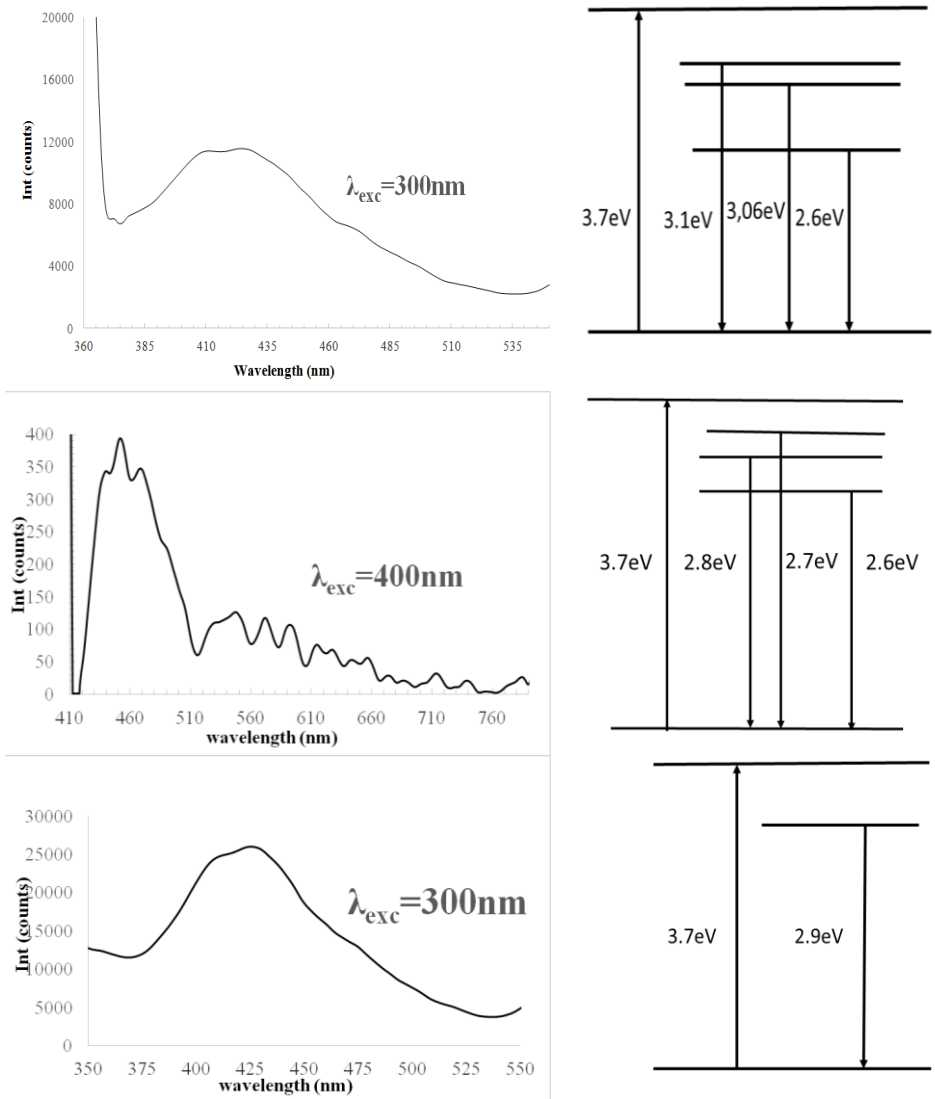


الشكل (4): (a) العلاقة $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ من أجل الفجوة الطاقية المباشرة، و (b) العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{2/3}$ بدلالة $(h\nu)$ من أجل الفجوة الطاقية غير المباشرة.

يملك CaF_2 فجوة طاقية عريضة تقريباً 12.1 eV، قيمتها في المراجع تتراوح بين 11.6 eV إلى 12.1 eV [1]، ولكن بسبب تعرض فلوريد الكالسيوم للأشعة السينية تنتج عيوب في الشبكة البلورية، تقتصر هذه العيوب على الشبكة الفرعية السالبة بينما لا تتأثر الشبكة الفرعية الموجبة، لأن الطاقة اللازمة لإثارة الشحنة السالبة أقل بكثير من الطاقة اللازمة لإثارة الشحنة الموجبة [17]. إن العيوب البنيوية وفراغات ذرات الكالسيوم تؤدي لتشكل سويات مصائد في الفجوة الطاقية وعند إثارة المادة فإن ذلك يؤدي إلى تشكل زوج الكترون – ثقب، وبوجود القوى التجاذبية بين الالكترون والثقب تتشكل إكسيتونات محصورة ذاتياً (STE) self-trapped excitons ، تحدث هذه العملية في زمن مقداره 10^{-12} sec ولها كفاءة تقارب 1. يطلق أحد أيونات الفلوريد إلكترونًا وينتقل إلى أحد سويات المصائد.

3-3-4-طيف الفلورة PL لعينات (CaF_2) :

قيست طيوف الفلورة للعينات المحضرة باستخدام جهاز الفلورة الضوئية PL ضمن الأطوال الموجية 200-900nm، وتم تكبير المجال كما موضح في الشكل (5) الذي يوضح التفاصيل المتعلقة بكل قمة فلورة لكل عينة.

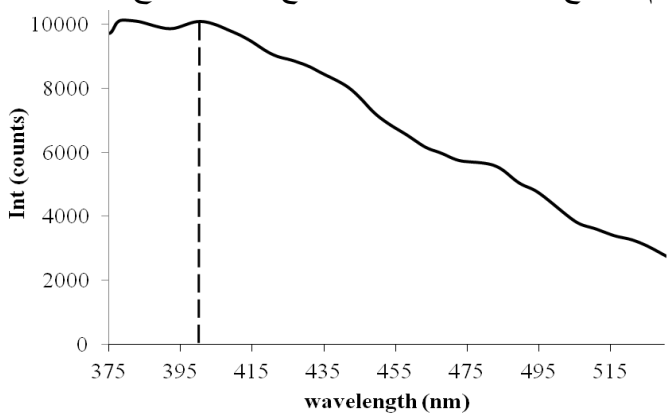


الشكل(5): السويات الطاقية وطيف الفلورة لعينات CaF_2 ذات زمن تعرض (a) 0sec!، و (b) 15sec و (c) 20sec للأشعة السينية.

نقدم في الشكل (5) رسم مبسط للسويات الطاقية وقمم الفلورة، ونلاحظ أن قمة الإصدار تنزاح نحو الأطوال الموجية الأكبر مع زيادة زمن التعرض.

كانت قمم الإصدار متعددة عند أطوال إثارة متعددة اخترنا أقوى الإصدارات، حيث إنه عند طول موجة إثارة 300nm للعينات الثلاث: العينة الأولى والتي توافق زمن تعرض 10sec كان الإصدار عند 405-420nm، أما من أجل العينة ذات زمن التعرض 15sec فلم يكن هناك إصدار (وإنما كان الإصدار الأقوى عند 460nm من أجل إثارة عند 400nm)، ومن أجل العينة ذات زمن التعرض 20sec فكان $\lambda_{em} = 420nm$ ، ويفسر ذلك بزيادة تشكل فراغات ذرات الكالسيوم.

من أجل إثارة عند الطول الموجي 300nm كان الإصدار عند عدة أطوال موجية أهمها 358nm و 400nm؛ القمة الأولى للإصدار تعود إلى تألق الزجاج حيث إن العينة وضعت ضمن خلية حاملة ذات نافذة زجاجية، أما القمة الثانية فتعود لفلورة فلوريد الكالسيوم الطبيعية، كما أن هناك. الشكل (6) يوضح طيف الفلورة للعينة الرابعة التي لم تخضع للأشعة السينية وقد اقتطع طيف الزجاج منها.



الشكل(6): طيف الفلورة لعينة CaF_2 بدون تعريضها للأشعة السينية.

3- الاستنتاجات:

تعتبر طريقة الترسيب الكيميائي سهلة وغير مكلفة للحصول على مركب CaF_2، تعتبر طريقة انعراج الأشعة السينية وسيلة جيدة لتشخيص المواد وخاصةً تحديد البنية البلورية، وكذلك تحديد الخصائص الميكانيكية لها مثل والانخلاعات،

لوحظ أن الشبكة البلورية تتوسع نتيجة زيادة فراغات الذرة وهذه الفراغات تزداد بزيادة زمن التعرض للأشعة السينية. وجد أن عرض المجال المحظور للمادة المحضرة هو 3.7 eV للانتقالات المباشرة و $2.95eV$ و $3.1eV$ غير المباشرة، كما أن طيف الفلورة ينزاح نحو الأطوال الموجية الأكبر مع زيادة زمن التعرض للأشعة السينية.

References

1. Faraji, S., Ghasemi, S. A., Parsaeifard, B., & Goedecker, S. (2019). **Surface reconstructions and premelting of the (100) CaF_2 surface**. Physical Chemistry Chemical Physics.
2. J. R. Nelson, R. J. Needs and C. J. Pickard,Phys. Rev. B, 2017,95, 054118.2 J. R.
3. Nelson, R. J. Needs and C. J. Pickard,Phys. Rev. B, 2018,98, 224105.
4. Hahn**,** D. (2014) **Calcium Fluoride and Barium Fluoride Crystals in Optics.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim**.**
5. Treussart F., **Etude expérimentale de l'effet laser dans des microsphères de silice dopées avec des ions néodyme**, Ph.D. thesis, Universitée Pierre et Marie Curie (1997).
6. Heebner J., Grover R. and Ibrahim T., **Optical Microresonators** (Springer) 2007.
7. Matsko A., **Practical Applications of Microresonators in Optics and Photonics** (CRC Press) 2009.
8. Hall D. and Jackson P**., The Physics and Technology of Laser Resonators** (Taylor and Francis) 1989.
9. Bykov V. and Silichev O., **Laser Resonators** (Cambridge Intl. Science Publ.) 1995.
10. Kudryashov A. and Weber H., **Laser Resonators**: Novel Design and Development (SPIE Press) 1999.
11. Hodgson N. and Weber H., **Laser Resonators and Beam Propagation**, 2nd edition (Springer) 2005.
12. Dixit S. K., **Filtering Resonators** (Nova Science Publishers) 2001.
13. Rabus D. G., **Integrated Ring Resonators**: The Compendium (Springer) 2007. [7] Rayleigh L., Philos. Mag., 20 (1910) 1001.
14. Tahvildari, K. Esmaeili pour, M. Ghammamy, Sh. Nabipour, H. (2011) **CaF2 nanoparticles: Synthesis and characterization**. Spring Int.J.Nano Dim. 2(4): 269-273.

15. Cullity B.D., Stock, S.R. (2001). **Elements of XRay diffraction** (3rd ed.), Prentice Hall.
16. Gopal, S., C. Viswanathan, B. Karunagaran, Sa. K. Narayandass, D. Mangalaraj, J. Yi, Cryst. Res. Technol., 40, 557 (2005).
17. T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, M. Itoh, S. Makanishi, H. Itoh, S. Asaka, and M. Kamada, (2000). **Two-photon excitation spectra of exciton luminescence in CaF2 obtained by using synchrotron radiation and laser Journal of Luminescence** 87-89, 254-256